

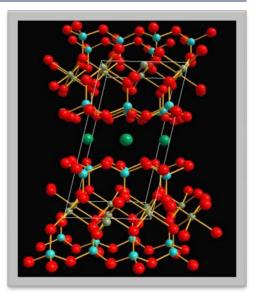
2011 Jornada Científica de la Sociedad Española de Arcillas

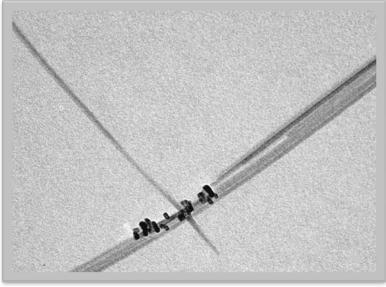
14 de Noviembre de 2011 Madrid

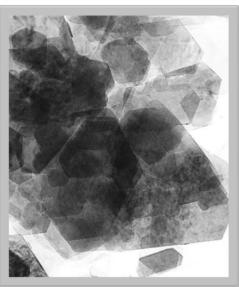
Centro de Investigaciones Medioambientales Energéticas y Tecnológicas (CIEMAT)

Libro de resúmenes











2011 Jornada Científica de la Sociedad Española de Arcillas

14 de Noviembre de 2011 Madrid

Centro de Investigaciones Medioambientales Energéticas y Tecnológicas (CIEMAT)

Libro de resúmenes



Depósito Legal: M-11.838-2012

ISBN: 978-84-695-1804-5

Editores: C. Belver, J. Cuevas y J. Luque

2011 Jornada Científica de la Sociedad Española de Arcillas



Comité organizador: Junta Directiva de la SEA

Con la colaboración de la Unidad de Geología Ambiental del CIEMAT

Junta Directiva:

Dra. Mercedes Suárez Barrios (Presidenta). Universidad de Salamanca.

Dr. Eduardo Ruiz Hitzky (Presidente Anterior). CSIC.

Dr. Francisco Javier Huertas Puerta. CSIC.

Dra. Blanca Bauluz Lázaro (Secretaria). Universidad de Zaragoza.

Dr. Jaime Cuevas Rodríguez (Tesorero). Universidad Autónoma de Madrid.

Dr. Juan Carlos Fernández Caliani (Vocal). Universidad de Huelva.

Dr. Claro Ignacio Sainz Díaz (Vocal). Universidad de Granada.

Dr. Miguel Angel Vicente Rodríguez (Vocal). Universidad de Salamanca.

Dra. Patricia Aparicio Fernández (Vocal). Universidad de Sevilla.

Dra. Carolina Belver Coldeira (Vocal). Universidad Autónoma de Madrid.

Dr. Francisco Ignacio Franco Duro (Vocal). Universidad de Málaga.

Dra. M. Carmen Hermosín Gaviño (Vocal). CSIC.

Dr. Francisco Javier Luque del Villar (Vocal). Universidad Complutense.

Dr. Saverio Fiore (Vocal). CNR (Italia)

Dr. Giora Rytwo (Vocal). Tel Hai Academic College (Israel)

Agradecimientos: A Jacinto Alonso, Valentín González y María Victoria Villar por haber aceptado amablemente ser conferenciantes en esta jornada. Nuestro más sincero agradecimiento a todos ellos.

Índice

PROGRAMA DE ACTIVIDADES	
CONFERENCIAS INVITADAS	3
COMUNICACIONES CIENTÍFICAS	1′
ÍNDICE DE AUTORES	89

PROGRAMA DE ACTIVIDADES

Programa

Recepción: 10:00-10:30 Acto de Apertura: 10:30-10:35

Conferencia Invitada: 10:35-11:05

Jacinto Alonso

(Facultad de Ciencias Ambientales de la UCLM) Fabricación de áridos ligeros a partir de residuos mineros e industriales

Conferencia invitada: 11:05-11:35

Valentín González

(Área de Ingeniería Química de La Facultad de Ciencias de la UAM)

La Energía Nuclear y su Gestión

Descanso y café: 11:40-12:00 Conferencia Invitada: 12:00-12:30

María Victoria Villar

(Unidad de Geología Ambiental, CIEMAT)

Bentonita compactada como pieza clave de las barreras de ingeniería para el aislamiento de residuos radiactivos

Asamblea de la SEA: 12:30-14:00 Comida: 14:00-15:00

 Sesión de Pósteres (1)
 15:00-15:45

 Visita laboratorios (1)
 15:00-15:45

Descanso y café 15:45-16:00

Sesión de Pósteres (2) 16:00-16:45 Visita laboratorios (2) 16:00-16:45

Entrega de premios pósteres jóvenes investigadores y clausura:

16:45-17:00

CONFERENCIAS INVITADAS

FABRICACIÓN DE ÁRIDOS LIGEROS A PARTIR DE RESIDUOS MINEROS E INDUSTRIALES

B. González-Corrochano*, J. Alonso-Azcárate*, M. Rodas**

*Facultad de Ciencias Ambientales y Bioquímica. Universidad de Castilla-La Mancha, 45071, Toledo

**Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid

El objetivo general del trabajo de investigación realizado consistió en reciclar diferentes tipos de residuos mineros e industriales para obtener un material aprovechable y altamente valorado, como son los áridos ligeros artificiales (*ALAs*), intentando conseguir que, además, éstos fueran de buena calidad para su aplicación en diferentes sectores, especialmente en el de la construcción.

Para ello se llevó a cabo una caracterización física, química y mineralógica de los siguientes materiales y/o residuos a partir de los cuales se fabricaron los áridos:

- *i)* lodos resultantes del lavado de áridos naturales en diferentes graveras de la cuenca media de río Tajo;
- *ii)* productos de la combustión de carbón (o *CCPs*: mezcla de cenizas volantes, cenizas de fondo y escorias) de la antigua central termoeléctrica de Aliaga (Teruel);
- iii) fangos de la estación depuradora de aguas residuales localizada en el campus tecnológico *Antigua Fábrica de Armas*, de Toledo (Universidad de Castilla-La Mancha);
- *iv)* material natural arcilloso recogido en la zona de la Sagra (Toledo), en las proximidades del municipio de Pantoja;
- v) aceite usado de automóviles;
- vi) suelo minero altamente contaminado procedente del complejo minero de San Quintín (Ciudad Real).

Se realizaron varios tipos de mezclas entre ellos y en diferentes proporciones. Dichas mezclas fueron caracterizadas, molidas, humedecidas, amasadas y extruidas para fabricar con ellas los gránulos o pellets. Éstos se secaron a temperatura ambiente y en estufa, se precalentaron durante 5 min y se sinterizaron en un horno tubular rotatorio a 1150 °C, 1175 °C, 1200 °C y 1225

°C, durante 4 min, 10 min y 15 min (dependiendo de la mezcla), a cada una de las temperaturas de cocción.

Se determinó el efecto de las características de las materias primas, las temperaturas de cocción y los tiempos de permanencia sobre las siguientes propiedades de los áridos artificiales obtenidos:

- i) pérdida de masa por ignición;
- ii) índice de expansión;
- iii) densidad aparente suelta;
- iv) densidad de partícula seca o presecada;
- v) densidad de partícula aparente;
- vi) absorción de agua tras 24 h;
- vii) resistencia a la compresión.

De entre todos los áridos artificiales obtenidos, se llevó a cabo una selección de ellos para realizarles un estudio microestructural, mineralógico y composicional detallado.

También se seleccionaron algunos de los *ALAs* obtenidos para someterles al procedimiento de extracción química secuencial *BCR* y al ensayo de extracción simple establecido mediante la norma UNE-EN 1744-3 (2003). A las materias primas/residuos y a las mezclas a partir de las cuales se fabricaron los áridos también se les sometió a la extracción secuencial. A partir de los resultados obtenidos se determinó el ratio de extracción (*ER*) haciendo posible evaluar el efecto del tratamiento térmico en la retención de diferentes elementos químicos (metales pesados, tierras raras y otros elementos) en la estructura de los áridos.

Tras realizar el ensayo de reactividad álcali-sílice a tres de los *ALAs* obtenidos y siendo negativos los resultados, se seleccionó uno de ellos para su utilización en la fabricación de hormigón ligero estructural.

Todas las mezclas de residuos preparadas presentaban potencial de expansión desde el punto de vista de la liberación de gases a las temperaturas de cocción, localizándose seis de ellas dentro o muy próximas al *área de expansión de Riley*. Las posibles fuentes de gases en los áridos podrían haber sido las siguientes: *i)* los minerales de la arcilla por sí mismos (moléculas de agua adsorbidas o químicamente unidas); *ii)* materia orgánica; *iii)* carbonato cálcico; *iv)* óxido férrico; *v)* sulfato de calcio hidratado; y/o *vi)* aire atrapado.

Todos los productos obtenidos eran *áridos ligeros* de acuerdo con la norma UNE-EN 13055-1 (2003), es decir, presentaban una densidad aparente suelta ≤ 1.20 g/cm³ y/o una densidad de partícula seca ≤ 2.00 g/cm³. Los áridos ligeros fabricados con las proporciones 75%:25% y 50%:50% de lodo de gravera:productos de la combustión de carbón, con la proporción 50%:50% de lodo de gravera:material arcilloso y con la proporción 75%:25% de suelo minero: productos de la combustión de carbón, cocidos a diferentes temperaturas y durante diferentes tiempos de permanencia, eran *áridos ligeros* expandidos (índice de expansión > 0).

Fue posible el establecimiento de tres grupos de áridos ligeros artificiales dependiendo de sus propiedades y en comparación con las de *Arlita*[®], un árido ligero que se ha comercializado en España. Nuestros áridos ligeros artificiales podrían tener las mismas o similares aplicaciones que las de las variedades *Arlita G3*[®], *Arlita F3*[®] y *Arlita F5*[®] tales como: *i)* aislamiento, aplicaciones geotécnicas, jardinería y horticultura; *ii)* prefabricados, recrecidos y hormigones aislantes y; *iii)* capas de compresión y estructuras en edificación.

A partir del estudio de la microestructura y mineralogía de los áridos ligeros artificiales seleccionados fue posible el establecimiento de, entre otras, las siguientes relaciones: *i)* la presencia de una mayor cantidad de poros de tamaño más grande se encuentra relacionada con una disminución de la densidad de partícula seca de los áridos; *ii)* cuando los *ALAs* no presentaban una capa exterior sinterizada/vitrificada, los valores de sus absorciones de agua eran dependientes del tamaño, cantidad y/o tipo de poros en los áridos; *iii)* la neo-formación de plagioclasas y el consumo de cuarzo para la formación de una fase vítrea mejoraron los valores de la resistencia a la compresión de los *ALAs*.

El tratamiento térmico redujo la disponibilidad de todos los elementos químicos estudiados puesto que las concentraciones no residuales eran inferiores en los *ALAs* estudiados que en las materias primas a partir de las cuales se habían fabricado, con las excepciones del As, Mo, Sb y Th, que presentaban un incremento en dichas concentraciones en algunos de los tipos de *ALAs* estudiados. De todos los elementos analizados, Cd, Pb, Ce, Er, Yb, Y y Mn fueron los que presentaron el mejor de los comportamientos posibles frente al tratamiento térmico ya que su concentraciones asociadas tanto a la *F1* (adsorbida, intercambiable y soluble en agua y ácidos), como a la *F2*

(reducible), como a la *F*3 (oxidable) disminuyeron, mientras que la asociada a la *F*4 (residual) se incrementó en todos los tipos de áridos estudiados.

Todos los *ALAs* estudiados podrían ser usados para la fabricación de hormigón ligero desde el punto de vista del lixiviado de los metales pesados.

La dosificación final alcanzada para la obtención de hormigones ligeros estructurales cumplía con todos los requisitos reglamentarios exigidos en la legislación nacional para hormigones ligeros, es decir:

- i) La densidad del hormigón dosificado en seco era inferior a 2000 kg/m³.
- *ii)* En el caso de hormigones ligeros estructurales, la resistencia mínima se establece en 15 ó 20 N/mm². Los resultados alcanzados superaron muy ampliamente esta resistencia requerida, alcanzándose el máximo recomendado de resistencia de 50 N/mm².
- *iii*) La consistencia alcanzada por el hormigón (cono 9 y 8, consistencia blanda, para la dosificación inicial y de uso, respectivamente), era la adecuada para su puesta en obra, sin necesidad del empleo de aditivos fluidificantes y respetando las relaciones agua/cemento (≤ 0.60) y cont enido mínimo en cemento (> 275) requeridos en la Instrucción de Hormigón Estructural (EHE-08).

LA ENERGÍA NUCLEAR ¿UNA ALTERNATIVA ENERGÉTICA?

V. González García

Área de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias de la UAM. Universidad Autónoma de Madrid. Cantoblanco, 28049 Madrid.

La radiactividad se descubrió a finales del siglo XIX y, casi de forma inmediata, se iniciaron un conjunto de aplicaciones, algunas de ellas con bases científicas erróneas, que intentaban introducir en la vida cotidiana la nueva tecnología.

Treinta años después, el descubrimiento de la fisión nuclear, permitió el desarrollo de las armas atómicas pocos años después. Cuando finalizó la segunda guerra mundial, se inició un proceso de introducción y difusión de esta nueva forma de energía, para desarrollar aplicaciones pacíficas basadas en la fisión de los átomos de uranio. Se inició también un gran número de aplicaciones a la medicina, la industria y la investigación.

Este procedimiento de producción de energía ha recorrido un periplo en el que ha pasado de tener un cenit de aplicación, durante los años 1960 a 1980, particularmente a partir de la primera crisis del petróleo de 1973, hasta sufrir un parón después de los accidentes de la isla de las tres millas (Three Mile Island) en Estados Unidos, Chernóbil en Ucrania y, cuando parecía que su imagen se recuperaba, por ser una fuente de energía que apenas emite gases de efecto invernadero, el accidente de Fukushima en Japón ha venido a enturbiar su resurgimiento como fuente de suministro energético a la humanidad. Aun así, hoy día produce el 15% de la energía eléctrica que se consume en el mundo y en algunos países, como Francia, es el principal suministrador de energía eléctrica, con un 76% del total.

Una razón que siempre se ha esgrimido en contra de la energía nuclear es que produce unos residuos, radiactivos, de una larga duración, sin considerar que otros tipos de residuos, no radiactivos, no decaen nunca. También se ha argumentado que su gestión no estaba resuelta cuando conceptualmente su almacenamiento geológico definitivo, ha sido una opción a la que se han dedicado grandes recursos de I+D y que, algunos países como Suecia y Finlandia se encuentran extraordinariamente avanzados en la aplicación de esos almacenamientos en formaciones graníticas y Estados Unidos tiene la

instalación WIPP (Waste Isolation Pilot Plant) en Carlsbab, Nuevo Méjico, en operación desde 1999 para residuos de alta radiactividad procedentes de defensa, almacenados en una formación salina.

Por otra parte, el volumen de residuos radiactivos que se han de manejar es muy reducido, comparado con el de los procedentes, por ejemplo, de la combustión de los combustibles fósiles pues, la generación de residuos está en razón directa a la cantidad de materia prima utilizada para la producción energética. Mientras que la fisión de un átomo de uranio desprende una energía de unos 200 MeV, la combustión de un átomo de carbono produce 4 eV, es decir, se han de manejar cincuenta millones de veces menos, además de tratarse de residuos que se generan muy controlados frente a la dispersión que suponen, por ejemplo, los gases de combustión.

La necesidad de demostrar al público la aproximación al riesgo cero en la gestión de los residuos radiactivos, riesgo imposible de alcanzar en las actividades humanas, ha llevado a desarrollar nuevos procedimientos de tratamiento, como la transmutación de los residuos a elementos no radiactivos o de periodos de desintegración más cortos, a través del bombardeo neutrónico de los residuos, lo que lleva a la necesidad de aplicar nuevos procedimientos de reproceso, más complejos. También se han propuesto nuevos procedimientos de fisión, como el del ciclo del torio, vía uranio 233 con lo que no se generarían apenas residuos transuránidos.

El futuro de esta tecnología está en cuestión por lo que no es fácilmente predecible cuál será su desarrollo futuro aunque, cualquiera que sea esa evolución, no hay duda de que será necesario dar una solución tecnológica aceptable a los residuos radiactivos ya generados.

BENTONITA COMPACTADA COMO PIEZA CLAVE DE LAS BARRERAS DE INGENIERÍA PARA EL AISLAMIENTO DE RESIDUOS RADIACTIVOS

M.V. Villar

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

El sistema de barreras de un almacenamiento geológico profundo (AGP) de residuos radiactivos de alta actividad tiene como principal función evitar las vías de escape de radionucleidos al medio ambiente, de las que el agua subterránea es la más importante. Dos elementos de este sistema de barreras son el material de sellado y el material de relleno (Figura 1), ambos constituidos en la mayoría de conceptos de almacenamiento por materiales arcillosos expansivos o sus mezclas con otros materiales. Mientras que el material de sellado estará en contacto con los contenedores, el material de relleno se utilizará en aperturas donde no se almacenan residuos, como las galerías de acceso o los túneles de conexión. Las funciones básicas del material de sellado son evitar o limitar la entrada de agua a los residuos y contribuir a la retención de los radionucleidos. Otras funciones adicionales son contribuir a la disipación de calor y dar protección mecánica a los contenedores. Por otra parte, el material de relleno debe tener una permeabilidad similar a la de la roca almacén, mantenerse en contacto y soportar las paredes de las galerías y túneles, y tener una compresibilidad baja que limite la expansión del material de sellado.

Desde los años 70 se ha considerado la bentonita como el principal candidato a constituir el material de sellado, dado que es un material de muy baja permeabilidad, elevada capacidad de intercambio, apropiada conductividad térmica, suficiente resistencia mecánica para soportar el peso del contenedor, comportamiento plástico, capacidad de hinchamiento, buena compresibilidad, baja retracción al secar y estabilidad física y química. Con el objeto de incrementar la conductividad térmica, mejorar la resistencia mecánica o reducir costes, algunos conceptos consideran el uso de bentonitas mezcladas con otros materiales geológicos más inertes (granito, basalto, cuarzo, zeolitas, grafito) en proporción mayor o menor según se trate del material de relleno o el material de sellado, respectivamente. El material de sellado se emplazará en forma de bloques compactados a elevada densidad o de pequeños pellets de

muy alta densidad que pueden ir mezclados con el material en polvo. En el primer caso el material se utilizará con su humedad higroscópica y en el segundo ligeramente desecado. Para el material de relleno no es necesario alcanzar densidades tan altas.

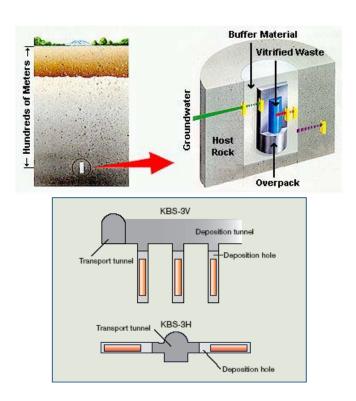


Figura 1: Esquema conceptual del sistema de barreras del AGP y sección transversal de dos diseños de AGP (SKB), con material de sellado alrededor de los contenedores (deposition holes) y material de relleno en el resto de galerías (deposition and transport tunnels)

En España, los estudios para la selección y caracterización de arcillas aptas como material de sellado y relleno en almacenamientos de residuos radiactivos comenzaron en los años 80 bajo el patrocinio de ENRESA, la agencia española para la gestión de residuos nucleares, con la búsqueda de yacimientos de arcilla apropiados. El tipo de caracterización realizado y los criterios seguidos para la selección estaban ya aceptados por la comunidad internacional: pureza mineralógica, propiedades de retención, plasticidad, baja permeabilidad, elevada presión de hinchamiento y conductividad térmica. Estos estudios iniciales dieron lugar a la selección de yacimientos de la región de Cabo de Gata (Almería) y de la Cuenca Terciaria de Madrid (Toledo), cuya caracterización detallada fue realizada por varios laboratorios. Finalmente se seleccionó el yacimiento de Cortijo de Archidona (Almería), y la bentonita

procedente de él ha sido objeto de varios proyectos de investigación que han hecho que esta bentonita sea una de las más intensamente caracterizadas en sus aspectos mineralógico, térmico, hidráulico, mecánico, geoquímico y de alterabilidad. Además, posteriormente se ha estudiado el comportamiento de esta bentonita en condiciones similares a las de un almacenamiento a escala de laboratorio y natural, y la posible evolución a largo plazo de la barrera se ha analizado mediante estudios de análogos naturales en la región de Cabo de Gata.

Propiedades térmicas de la barrera

El diseño del almacenamiento en lo que se refiere a separación entre contenedores y galerías está en parte condicionado por la capacidad de disipación del calor generado por los residuos a través de las barreras de ingeniería. Las propiedades térmicas de la bentonita que determinan esta capacidad son el calor específico, la conductividad térmica y el coeficiente de expansión térmica. Todas ellas dependen de la composición de la barrera, especialmente de la humedad, y en menor medida de la densidad. La conductividad térmica también tiene cierta dependencia de la temperatura.

Propiedades mecánicas de la barrera: cambio de volumen

La resistencia y deformabilidad de la barrera están determinadas por las propiedades mecánicas de la bentonita, por lo que éstas tienen importantes implicaciones en el diseño de la barrera. Su característica mecánica más sobresaliente es la capacidad de cambiar de volumen, que está condicionada tanto por las propiedades intrínsecas del material (tipo de mineral y proporción, densidad seca, humedad, cationes adsorbidos), como por las propiedades del agua de saturación y las condiciones de contorno (historia de tensiones, temperatura, disponibilidad de agua). Cuando un material expansivo se satura a volumen constante, es decir, impidiendo su deformación, las partículas ejercen una presión sobre la estructura confinante que se denomina presión de hinchamiento, y que también hay que tener en cuenta al diseñar el almacenamiento.

Propiedades hidráulicas de la barrera

El movimiento de agua dentro de la barrera está condicionado por su permeabilidad y su capacidad de retención de agua, parámetros que deben conocerse para predecir la velocidad de saturación del sistema de barreras. La conductividad hidráulica (permeabilidad al agua líquida) aumenta con el índice

de poros, la temperatura y la salinidad del permeante. El hecho de que la microestructura de la bentonita evolucione durante su hidratación hace que su permeabilidad intrínseca varíe también según la barrera se va saturando, y ésta es la característica hidráulica más distintiva del material. Por otra parte, la capacidad de retención de agua queda establecida por la determinación de su curva de retención (equivalente a una isoterma de adsorción), que fija la evolución de la humedad del material cuando se ve sometido a trayectorias de humectación o secado (es decir, de cambio de succión o actividad de agua). En materiales expansivos la capacidad de retención se ve modificada fundamentalmente por el estado de deformación, siendo mayor para muestras que pueden hinchar libremente que para aquellas que están confinadas. La densidad del material, la temperatura y la salinidad del fluido también modifican la capacidad de retención.

Evidencias experimentales del comportamiento de la barrera

El funcionamiento de un almacenamiento estará condicionado por los cambios que se produzcan en las propiedades mecánicas, físico-químicas y geoquímicas del sistema de barreras y de la roca almacén como consecuencia de los procesos que tienen lugar: la generación de un gradiente térmico debido a la elevada temperatura del residuo, y el movimiento de agua subterránea de diferente composición. La información sobre estos procesos se obtiene, además de por consideraciones teóricas, de los resultados de ensayos de laboratorio e in situ a diferentes escalas. Los ensayos de laboratorio consisten básicamente en someter la arcilla compactada a condiciones similares a las que tendrá en el almacenamiento, es decir, a gradientes térmicos e hidráulicos, y se realizan en celdas cilíndricas. Durante el ensayo se puede medir la evolución de parámetros como la temperatura y succión dentro de la bentonita y la velocidad de entrada de agua. Al final de los ensayos -cuya duración puede ser de días a años- se realiza un muestreo exhaustivo de la bentonita. para determinar los cambios habidos en su mineralogía, geoquímica y propiedades térmicas, hidráulicas y mecánicas (THM). En los ensayos in situ la barrera es instalada en profundidad en contacto con la roca almacén, las dimensiones son análogas a las reales y los contenedores de residuos son simulados mediante calentadores de las mismas dimensiones que los reales. Hasta el momento, no existen ensayos in situ en los que también se haya simulado la tasa de radiación.

Después del emplazamiento de la barrera, los poros de ésta estarán sólo parcialmente llenos de agua, puesto que el material de barrera se preparará

probablemente con su humedad higroscópica. Esto hace que la succión inicial de la bentonita sea muy alta y por tanto su avidez por el agua subterránea. Esta será absorbida en primer lugar por los poros más grandes que, actuando como capilares, la distribuirán a poros más pequeños, siguiendo un mecanismo de doble porosidad. Debido a la baja permeabilidad de la bentonita este proceso será muy lento, y se calcula que la saturación completa de la barrera no se producirá hasta pasadas decenas o centenas de años, dependiendo de las permeabilidades concretas de la bentonita y la roca almacén, la temperatura del residuo y el espesor y geometría de la barrera. En cualquier caso, la hidratación de la barrera conlleva por una parte su expansión, con lo que se sellan todos los posibles huecos del sistema de barrera, y por otra, la modificación de su microestructura. En las partes más hidratadas se producirá un aumento de la porosidad de la barrera acompañado de una modificación de su distribución, con una disminución del porcentaje de poros grandes y un aumento del porcentaje de poros pequeños y del espaciado interlaminar. En las partes más secas se producirá por el contrario una disminución de porosidad debida, por una parte a la presión ejercida por la expansión de las áreas más hidratadas de la barrera, y por otra a la retracción causada por la evaporación de agua cerca del contenedor y su transporte hacia zonas de la barrera más externas y frías donde se condensa. De esta manera se formarán en la barrera gradientes transitorios de humedad y porosidad (Figura 2) que condicionarán las propiedades THM de las diferentes partes de la barrera, puesto que, como hemos visto, estas propiedades dependen de la humedad y la porosidad de la bentonita.

El fenómeno del aumento de la densidad del agua al entrar en la interlámina, especialmente en las primeras capas y en las esmectitas divalentes, tiene gran importancia a la hora de predecir el tiempo de saturación de la barrera, puesto que dependiendo de la densidad que el agua llegue a alcanzar, el volumen necesario para saturar la barrera será diferente.

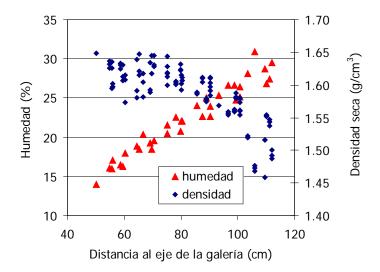


Figura 2: Distribución de humedad y densidad a lo largo del radio de la barrera de bentonita (material de sellado) después de 5 años de operación (ensayo *in situ* FEBEX)

Finalmente, todos estos procesos producen cambios en la geoquímica del agua y del sólido, que a su vez tienen repercusión sobre las propiedades THM de la bentonita. La hidratación conlleva la dilución de especies solubles y el transporte advectivo de cloruros, sulfatos, carbonatos y cationes, controlado a su vez por la solubilidad de otras especies minerales. Cerca del contenedor se puede producir también la formación de anhidrita y otras fases, el transporte de CO₂, la disolución de dolomita y silicatos, la precipitación de calcita y aumentos locales de salinidad. Todos estos procesos dan lugar a la modificación de la composición del agua de poro de la barrera. Se producen también modificaciones en el complejo de cambio, como por ejemplo el aumento de sodio y potasio intercambiables en las zonas externas de la barrera y de magnesio en las zonas más calientes. El tipo de esmectita condiciona los procesos concretos que tienen lugar. Sin embargo, no se han observado modificaciones mineralógicas significativas de la bentonita sometida a las condiciones del almacenamiento durante periodos de tiempo de hasta 8 años.

COMUNICACIONES CIENTÍFICAS

BIONANOMATERIALES ARCILLOSOS COMO ADSORBENTES PARA LA ELIMINACIÓN DE PESTICIDAS ANIÓNICOS EN AGUA Y SUELO

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

Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (IRNASE-CSIC). P.O. Box 1052, 41080 Sevilla

Los materiales nanohíbridos y bionanocomposites basados en arcillas están despertando un interés cada vez mayor por las posibles aplicaciones que presentan las propiedades funcionales y estructurales asociadas a su escala nanométrica. El quitosano es un polisacárido catiónico de origen natural que se ha utilizado recientemente para la preparación de bionanomateriales arcillosos, sugiriéndose que las propiedades físicas y funcionales de este biopolímero pueden verse mejoradas por su asociación a ciertos minerales de la arcilla [1]. La adsorción de quitosano a minerales de la arcilla esmectíticos da lugar a complejos interlaminares que pueden presentar buenas propiedades adsorbentes para especies aniónicas, ya que los grupos –NH₃⁺ del biopolímero que no participan directamente en la interacción con el mineral de la arcilla pueden actuar como centros de cambio aniónico o enlace polar. Estas interacciones ya se demostraron, a nivel molecular, con el herbicida 2,4-D 2,4-diclorofenoxiacético) en esmectitas saturadas hexadeciltrimetilamonio [2]. En consecuencia, estos complejos pueden ser útiles en diferentes aplicaciones relacionadas con la adsorción de aniones, tales como el desarrollo de sensores potenciométricos o la depuración de aguas contaminadas con elementos traza en sus formas aniónicas [3,4].

Los pesticidas con características ácidas, que se presentan a menudo en sus formas aniónicas al pH de los diferentes compartimentos medioambientales, constituyen un problema de contaminación de aguas superficiales y subterráneas porque normalmente son retenidos muy débilmente por los componentes sólidos de suelos y sedimentos. Por este motivo, el desarrollo de adsorbentes dirigidos a reducir la elevada movilidad que presentan estos pesticidas en el medio tiene un indudable interés desde el punto de vista de la prevención y remediación de la contaminación de aguas y suelos. En este trabajo, se han preparado y caracterizado diferentes sistemas organoarcillosos (SW-CH) basados en quitosano (CH) y una montmorillonita de Wyoming (SW), para posteriormente evaluar las propiedades de los mismos como adsorbentes

del herbicida ácido clopiralida tanto en agua como en suspensiones suelo:agua. En medio acuoso, los sistemas SW-CH presentaron buenas propiedades adsorbentes para el herbicida clopiralida a niveles de pH donde predominaban la forma aniónica del herbicida (p K_a = 2.3) y la forma catiónica del quitosano (p K_a = 6.3). El proceso de adsorción del herbicida fue rápido, lineal y reversible por tratamiento con disoluciones concentradas de sales inorgánicas (NaCl 0.1 M). Estos resultados son compatibles con la adsorción del herbicida por un mecanismo de cambio aniónico sobre los sitios con carga positiva del biopolímero. En suspensiones suelo:agua, la adición de los sistemas SW-CH en proporciones del 5 y 10% a un suelo con pH= 4.5 dio lugar a un importante aumento en la adsorción de clopiralida, mientras que la adición a un suelo alcalino (pH= 8.0) provocó un aumento insignificante en la adsorción del herbicida. Los resultados indican que los bionanomateriales ensayados podrían ser útiles como adsorbentes para eliminar pesticidas ácidos de aguas contaminadas así como para la inmovilización de los mismos en suelos y sedimentos bajo condiciones de pH ligeramente ácidas.

Agradecimientos. Este trabajo ha sido financiado por el MICINN a través del proyecto AGL2008-04031-C02-01 y la Junta de Andalucía a través del proyecto P07-AGR-0307 y el grupo de investigación AGR-264, cofinanciados con fondos europeos FEDER del programa operativo 2007-13. M.A. Adelino agradece al MCINN la concesión de su beca FPI y la cofinanciación FSE a través del Programa Operativo 2007-13.

Referencias

- [1] Darder, M., Colilla, M., Ruiz-Hitzky, E. (2003) Chemistry of Materials, **15**, 3774-3780.
- [2] Hermosin, M.C., Cornejo, J. (2001) Journal of the Environmental Quality, **22**, 325-331.
- [3] Darder, M., Colilla, M., Ruiz-Hitzky, E. (2005) Applied Clay Science, 28, 199-208.
- [4] Bleiman, N., Mishael, Y.G. (2007) Journal of Hazardous Materials, **183**, 590-595.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANORRELLENOS BASADOS EN MATERIALES DE ARCILLA MODIFICADOS

S. Albeniz*, M.A. Vicente**, R. Trujillano**, S.A. Korili*, A. Gil*

*Dpto. de Química Aplicada, Edificio Los Acebos, Universidad Pública de Navarra, Campus Arrosadía 31006 Pamplona **Dpto. de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Plaza de la Merced, Universidad de Salamanca, 37008 Salamanca

El desarrollo de la nanociencia y la nanotecnología ha provocado un renovado interés por los materiales arcillosos. Este interés está basado en el tamaño de las capas de las arcillas, así como en el tamaño del espaciado interlaminar, pudiendo actuar como nanomateriales. Además, tienen la capacidad de incorporar en sus espacios interlaminares otras moléculas, dando lugar a un gran número de materiales nuevos con variedad de aplicaciones [1].

El principal objetivo de este trabajo es sintetizar materiales basados en arcilla que puedan ser utilizados como nanorrellenos de matrices plásticas. Se pretende que la presencia de la nanoarcilla en la matriz plástica mejore las propiedades del nuevo material, tales como las propiedades mecánicas, la resistencia al fuego, y la permeabilidad a los gases, y actúen con un efecto pantalla frente a las radicaciones UV.

Los materiales arcillosos y los polímeros más habituales que constituyen las matrices plásticas no son miscibles. Por tanto, es necesario buscar moléculas orgánicas, así como las condiciones y relaciones, que permitan compatibilizar los dos materiales. Para realizar este trabajo se han empleado dos arcillas suministradas por The Clay Science Society of Japan. Las moléculas orgánicas utilizadas como compatibilizantes han sido: Arquad 2HT-75 (Fluka), octadecilamina 3-aminopropiltrietoxisilano (Aldrich), (Aldrich), trimetiloctadecilamonio (Aldrich) y tetraetoxisilano (Alfa Aesar). Con la presencia de las moléculas orgánicas se consigue reducir la energía superficial de las arcillas y aumentar su espaciado inter-laminar. De esta forma se logra que las láminas de silicatos se dispersen adecuadamente en la matriz plástica [2,3].

La difracción de rayos X y el análisis termogravimétrico han sido las técnicas utilizadas en la caracterización de los materiales sintetizados. En este trabajo se presentarán y se discutirán los resultados más importantes obtenidos.

Referencias

- [1] Zhang, D., Zhou, C.-H., Lin, C.-X., Tong, D.-S., Yu, W.-H. (2010) Applied Clay Science, **50**, 1-11.
- [2] Shimpi, N.G., Mishra, S. (2011) Journal of Applied Polymer Science, **119**, 148-154.
- [3] Moghri, M., Akbarian, M. (2009) Journal of Vinyl and Additive Technology, **15**, 92-98.

BIONANOCOMPOSITES COMO SISTEMAS DE LIBERACIÓN CONTROLADA DE PESTICIDAS

A.C.S. Alcântara, S. López-Capdevila, M. Darder, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, Cantoblanco, 28049 Madrid

El uso generalizado de pesticidas en la agricultura y otras actividades provoca una grave acumulación de estas sustancias químicas en suelos y aguas, convirtiéndose así en un problema ambiental importante. En general, los pesticidas se aplican en cantidades más altas de las necesarias para el control de plagas y muchas veces son esparcidos debido a procesos de lixiviación, escorrentía, etc. [1]. Todo esto puede acarrear diversos efectos adversos para la salud humana y animal, tales como la oncogénesis, así como problemas hemotóxicos y neurotóxicos, entre otras consecuencias no deseadas [2]. En este ámbito, se han explorado diversas aproximaciones en búsqueda de una estabilización y liberación controlada de agentes pesticidas, incluyendo la incorporación del mismo en micelas o el uso de arcillas de distinta naturaleza (esmectitas, arcillas fibrosas, hidróxidos dobles laminares (HDL)) como soportes [1-3].

Recientemente nuestro grupo de trabajo ha explorado la utilidad de materiales bionanocomposites que combinan HDL y biopolímeros como agentes para la liberación controlada de fármacos [4]. Estos sistemas tratan de aprovechar la versatilidad, biodegradabilidad y biocompatibilidad tanto de los biopolímeros como de los HDL, que pueden actuar como sistemas de dosificación controlada, para su aplicación en diversos campos, como la biomedicina y la agricultura. En este contexto los HDL han sido utilizados como soporte para la liberación controlada de pesticidas permitiendo suavizar e incluso prevenir el impacto ambiental causado por los mismos [5]. Por otro lado, es conocido que los biopolímeros pueden actuar como sistemas protectores de principios activos, lo que permite conseguir su liberación controlada [4]. Sin embargo, los sistemas basados únicamente en biopolímeros pueden presentar ciertos inconvenientes debido a su gran solubilidad y capacidad de hinchamiento en diversas condiciones, limitando su utilidad al presentar una liberación de corta duración del principio activo [6]. Dentro de esta perspectiva, pueden resultar útiles las aproximaciones que combinen las ventajas del uso de matrices

inorgánicas y biopoliméricas, tanto para la liberación controlada de fármacos como en la dispensación controlada de otros componentes activos.

En este trabajo hemos estudiado la viabilidad de preparar sistemas para la liberación controlada de pesticidas basados en bionanocomposites. Para ello, primeramente se ha seleccionado el pesticida MCPA (ácido 2-metil-4clorofenolacético) У se ha intercalado en un HDL $([Mg_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2]Cl_{0.33}\cdot nH_2O);$ a partir éstos se han de preparado posteriormente bionanocomposites que contienen mezclas de distinta composición del polisacárido alginato y la proteína hidrofóbica zeína. Los resultados hasta ahora obtenidos indican que los bionanocomposites que incorporan el compuesto de intercalación HDL-MCPA son más homogéneos y estables en medios acuosos comparados con sistemas dispensadores preparados por incorporación directa del MCPA en las mezclas zeína-alginato. Además se ha evidenciado que la concentración de la proteína zeína en el bionanocomposite juega un papel muy importante en el control de la hidrofilicidad/hidrofobicidad del sistema, lo cual resulta en diferentes cinéticas de liberación del pesticida en medios acuosos.

Referencias

- [1] Bruna, F., Celis, R., Pavlovic, I., Barriga, C., Cornejo, J., Ulibarri, M.A. (2009) Journal of Hazardous Materials, **168**, 1476-1482.
- [2] Cardoso, L.P., Celis, R., Cornejo, J., Valim, J.B. (2006) Journal of Agricultural Chemistry and Food Chemistry, **54**, 5968-5975.
- [3] Undabeytia, T., Nir, S., Sánchez-Verdejo, T., Villaverde, J., Maqueda, C., Morillo, E. (2008) Water Research, 42, 1211-1219.
- [4] Alcântara, A.C.S., Aranda, P., Darder M., Ruiz-Hitzky, E. (2010) Journal of Materials Chemistry, **20**, 9495-9505.
- [5] Ignacio, J., Taviot-Guého, C., Forano, C., Besse, J.P. (2001) Applied Clay Science, 18, 255-264.
- [6] Singh, B., Sharma, D.K., Kumar, R., Gupta, A. (2009) Applied Clay Science, **45**, 76-82.

LOS MINERALES DE LA ARCILLA, COMO INDICADORES PALEOCLIMÁTICOS DEL CRETÁCICO-PALEOCENO MEDIO, EN LA CUENCA DE TREMP-GRAUS (S PIRINEOS)

J. Arostegi*, J.I. Baceta**, V. Pujalte**, M. Carracedo*

*Dpto. Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco UPV/EHU, 48080 Bilbao

**Dpto. Estratigrafía y Paleontología. Universidad del País Vasco UPV/EHU, 48080 Bilbao

Se ha determinado la distribución de los minerales de la arcilla en una sucesión constituida por materiales transicionales, continentales y marinos someros, de edad Maastrichtiense superior-Paleoceno inferior-medio, en la cuenca de Tremp-Graus (zona de Serraduy y Rin, S de Pirineos). El objetivo ha sido evaluar la evolución paleoclimática de esta cuenca durante dicho periodo. Además de la DRX, se han efectuado análisis de SEM-EDX y TEM-AEM al objeto de inferir en primer término el origen de los minerales de la arcilla, detrítico o autigénico. La illita y la esmectita son los componentes mayoritarios aunque la caolinita, la clorita y los interestratificados illita-esmectita también están presentes, irregularmente distribuidos. Todos ellos muestran una morfología laminar con bordes irregulares, indicativa de su origen heredado. La señal climática original en los minerales heredados ha sido preservada, ya que la sucesión estudiada ha sido sometida a una moderada tectónica y a un enterramiento superficial (<2km). La paligorskita, abundante en el Daniense superior y Selandiense, está asociada a facies carbonatadas de shabka y presenta delicadas microtexturas fibrosas que denotan un origen autigénico inequívoco. Como indicadores paleoclimáticos indirectos a lo largo de la serie, se han considerado las variaciones relativas de algunos minerales de la arcilla: illita+clorita vs esmectita+caolinita en relación al tipo de meteorización, esmectita vs caolinita aproximativo de la estacionalidad y la variación de la paligorskita, en relación con la aridez relativa.

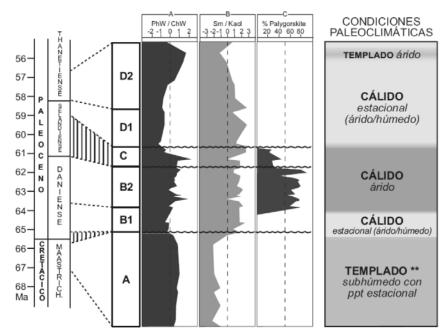


Figura 1. Relaciones relevantes entre minerales de la arcilla, para la interpretación paleoclimática durante el Cretácico-Paleoceno medio, en la cuenca de Tremp-Graus (S Pirineos)

Los resultados obtenidos (Fig. 1) sugieren una evolución desde un clima templado subhúmedo durante finales del Maastrichtiense, hasta otro cálido estacional durante el Paleoceno. No obstante esta tendencia fue interrumpida durante finales del Daniense y principios del Selandiense por un intervalo de marcada aridez.

Agradecimientos: Este trabajo ha sido financiado por los Proyectos: CGL 2008-00009/BTE, CGL 2008-01780/BTE del Ministerio de Ciencia e Innovación de España y del Grupo de Investigación Consolidado IT431- 10 Gobierno Vasco.

FORMACION DE CAOLINITA SEDIMENTARIA EN LA FACIES WEALD DE LA CORDILLERA IBÉRICA: IMPLICACIONES PALEOCLIMÁTICAS

B. Bauluz, M.J. Mayayo, A. Yuste, J.M. González

Facultad de Ciencias. Dpto. de Ciencias de la Tierra, Universidad de Zaragoza, Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza.

Las facies Weald, en la Cordillera Ibérica, son facies sedimentarias continentales que contienen habitualmente altas proporciones en minerales del grupo de la caolinita. De hecho, son facies que se explotan actualmente para la industria cerámica. El objetivo del trabajo ha sido caracterizar dichas facies y especialmente el caolín para determinar sus características minerales y texturales, inferir su origen y determinar si la presencia de estos filosilicatos puede utilizarse como indicador del medio sedimentario en el que se encuentra. Los depósitos estudiados se sitúan en la cuenca del Maestrazgo (Teruel, NE España). Constituyen la formación Camarillas (~180 m. de potencia), de edad Barremiense inferior, y representan un sistema fluvial. Está formada por arcillas y limos rojos y de modo ocasional niveles verdosos y amarillentos, junto con niveles de areniscas poco consolidadas de coloraciones blancas y amarillentas. En el campo, estos materiales presentan similitud a materiales alterados por procesos de edafización. Se han estudiado 45 rocas, que se han muestreado en dos secciones en la Subcuenca de Galve y se han analizado con DRX, SEM y TEM.

El análisis de RX muestra que, además de cuarzo y filosilicatos, las rocas contienen fases accesorias tales como feldespato potásico, calcita, dolomita, siderita, hematites, hidróxidos de hierro y gibbsita. Los principales filosilicatos son caolinita e ilita, con predominio de la caolinita. La gibbsita está presente fundamentalmente en limos y arcillas rojos. La cristalinidad de la caolinita (medida en las reflexiones 001 y 002 en agregados orientados secados al aire y glicolados) es más alta en las areniscas (\sim 0.19 \pm 0.02) que en limos (0.27 \pm 0.05) y arcillas (\sim 0.34 \pm 0.04). No se

ha detectado que la caolinita presente componentes expandibles ni que sus reflexiones características, en los difractogramas de RX, presenten interferencias con otras fases.

A pesar de la diferencia de la cristalinidad en las distintas litologías, las caolinitas muestran similitudes en las tres litologías: 1) en todos los casos, las matrices de grano fino de las rocas están formadas por placas hexagonales de caolinita, que se caracterizan además por presentar un alto grado de orden, determinado por DRX; 2) en todas las litologías se observan abanicos de partículas euhedrales y hexagonales de caolinita, si bien están más desarrollados en las areniscas; 3) Es frecuente observar intercrecimientos caolinita/moscovita en las rocas, donde se observa, a partir de las imágenes de SEM, que la caolinita ha desplazado al crecer a la moscovita detrítica. Las imágenes de SEM muestran, además, que las fases detríticas presentan evidencias de haber sufrido procesos de disolución. Esto es especialmente evidente en los fragmentos de feldespato potásico y en menor medida en los de cuarzo.

Las características de estos depósitos los hacen comparables a perfiles lateríticos. Las reconstrucciones paleogeográficas indican que la cuenca estaba situada en áreas de latitud media (~26-27 °N), lo que está de acuerdo con un clima subtropical. La abundancia de caolinita y oxi-hidróxidos de hierro indicaría, además, largos periodos húmedos. La caolinización fue un proceso de meteorización óxica en condiciones no saturadas a expensas de minerales primarios. Para conseguir estas condiciones la subcuenca estaría posiblemente emergida. Otras zonas en la cuenca y otras cuencas deben ser analizadas para inferir posibles variaciones climáticas en el Barremiense.

ADSORCIÓN DE GALIO EN COLOIDES DE ARCILLA Y EVALUACIÓN DE SU USO PARA EL MARCAJE DE LAS PARTÍCULAS EN ESTUDIOS DE TRANSPORTE

A. Benedicto*, T. Missana*, C. Degueldre**

*Dpto. de Medio Ambiente, CIEMAT. 28040 Madrid, España. **Nuclear and safety division, Paul Scherrer Institute. 5232 Villigen, Suiza.

La importancia de las arcillas en el confinamiento y/o la migración de contaminantes en escenarios naturales y en el marco del almacenamiento de residuos es ampliamente conocida. Los minerales de la arcilla son constituyentes mayoritarios en la gran mayoría de los suelos. Además, debido a su impermeabilidad y alta capacidad de adsorción, estos materiales son utilizados en barreras geoquímicas para almacenamiento de residuos convencionales y radiactivos así como en escenarios contaminados con el fin de evitar la dispersión del contaminante. Sin embargo, precisamente su alta capacidad de adsorción sumada a sus características coloidales hace que en ciertas condiciones geoquímicas puedan contribuir a la migración de determinados elementos adsorbidos en los coloides de arcilla.

El estudio *in situ*, en escenarios naturales, de la posible formación y movimiento de coloides es complicado debido a que la mayoría de los coloides naturales están formados por minerales ubicuos en el medio ambiente. Por eso, en estos escenarios, se plantea la monitorización de los coloides por medio del empleo de marcadores adecuados. El galio (concretamente el isótopo ⁶⁸Ga) es uno de los elementos propuesto como marcador PET (positron emission tomography) de coloides de arcilla. Sin embargo, su aptitud como marcador está supeditada a que su adsorción en las superficies coloidales sea de carácter fuerte e irreversible.

Por ello, el objetivo de este estudio es el análisis y la modelización de la adsorción de Ga(III) en coloides de montmorillonita en distintas condiciones ambientales. Se desarrollaron estudios experimentales de adsorción de Ga en condiciones estáticas (batch) en función del pH (de 2 a 12) y a distintas fuerzas iónicas (0.2M y 0.01M en NaClO₄). La modelización se llevó a cabo mediante la predicción de los coeficientes de distribución (K_d) del Ga entre la fase coloidal y

la fase acuosa y la determinación de las constantes de complejación superficial e intercambio catiónico.

La adsorción fue modelizada en base a tres supuestos: 1. La complejación superficial de Ga por medio de enlaces de esfera interna (adsorción fuerte) estaría dominada por la presencia de sitios superficiales de baja capacidad y de naturaleza alumínica. 2. La complejación superficial de Ga (Ga(OH₄)) por medio de enlaces de esfera externa (adsorción débil) estaría dominada por la presencia de sitios superficiales protonados de baja selectividad y alta capacidad. 3. La especie Ga³⁺ podría ser adsorbida además mediante el mecanismo de intercambio catiónico.

Las constantes de complejación en los sitios de naturaleza alumínica se calcularon sistemáticamente por correlación con las constantes de hidrólisis de Ga, debido al paralelismo entre las correspondientes reacciones. Las constantes de complejación en los sitios débiles y la constante de intercambio catiónico se obtuvieron mediante ajuste de los datos experimentales.

Los resultados indicaron un pico de adsorción de Ga alrededor de pH 4 que podría explicarse por procesos de intercambio catiónico y complejación superficial a través de enlaces de esfera externa. A pH más elevado el valor de K_d cae hasta alcanzar un plató entre pH 7 y 11, rango en el que la adsorción estaría asociada en su totalidad a la formación de complejos de esfera interna.

Dado que la adsorción útil de Ga en su empleo como marcador de coloides de montmorillonita es la adsorción de carácter fuerte e irreversible, la aptitud de Ga para este uso se limitaría a condiciones de pH neutro-básico.

Son necesarios nuevos estudios, con técnicas espectroscópicas, que corroboren la formación de las especies superficiales postuladas en el modelo así como la (ir)-reversibilidad de la adsorción en función del pH.

BIOADSORBENTES COMO BARRERAS DE REDUCCIÓN DEL LAVADO DE HERBICIDAS (FLUOMETURON Y MCPA) EN SUELO

A. Cabrera*, L. Cox**, K. Spokas***, R. Celis**, M.C. Hermosín**, J. Cornejo**, W.C. Koskinen***

- *Department of Soil, Water, and Climate, University of Minnesota, 1991 Upper Buford Circle, 439 Borlaug Hall, MN 55108, Saint Paul, EE.UU.
 - **Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (IRNASE-CSIC).

 P.O. Box 1052, 41080 Sevilla, España
- ***U.S. Department of Agriculture-Agricultural Research Service, 1991 Upper Buford Circle, 439 Borlaug Hall, MN 55108, St. Paul, EE.UU.

El impacto ambiental de los herbicidas, sobre todo su presencia en aguas superficiales y subterráneas, puede ser minimizado, tanto de forma preventiva mediante formulaciones de liberación controlada, como de forma correctiva, mediante barreras o filtros que permitan su inmovilización. Para ambas aplicaciones, se ha demostrado la utilidad de materiales como las arcillas naturales, aniónicas y modificadas y otros bioadsorbentes procedentes de residuos naturales, muchos de ellos ahora incluidos bajo el término de nanomateriales. Entre los bioadsorbentes ha adquirido un gran interés el carbón biológico o *biochar* (residuo procedente de pirolisis de restos vegetales) como enmendante de suelos, por ser fuente estable de nutrientes y por su aportación al secuestro de carbono. Ya que los componentes sólidos del suelo o los que se añaden al mismo tienen un papel muy relevante en los procesos que determinan su presencia en aguas, resulta de interés establecer el efecto de este nuevo enmendante, carbón biológico, y su comparación con organoarcillas.

En este trabajo se presentan los resultados comparativos de la aplicación de una organoarcilla (SAz saturada en hexadeciltrimetilamonio SAz-HDTM) y varios bioadsorbentes (3 *biochars*: BC2, BC5 and BC6) como emmendantes (2%) a un suelo, sobre la adsorción y movilidad de los herbicidas fluometurón [3-(3-trifluorometil-febil)1,1-dimetilurea] y MCPA (ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético). Los resultados muestran que todos los adsorbentes aumentan la adsorción de ambos herbicidas en el suelo y consecuentemente disminuyen las pérdidas por percolación o lixiviado de los mismos, a excepción de uno de los biochar (BC2). La menor adsorción y mayor lixiviación de ambos herbicidas

en el suelo enmendado con BC2 es debido al alto contenido en materia orgánica soluble (MOS) del biochar que probablemente compita con ellos por los centros de adsorción o retención en el suelo y/o forme un complejo MOSherbicida más soluble en agua, que facilita su movilidad con ésta [1]. Los otros biochars estudiados muestran eficacia en la reducción de la percolación con diferente grado entre sí en el caso del fluometurón (BC5: 70% y BC6: 50%) y algo diferente para el MCPA. La organoarcilla difiere en eficacia relativa para ambos herbicidas: en el caso del fluometurón la reducción en percolado es del orden del 35% y en el caso del MCPA es del 45%. El grado de reducción es directamente proporcional a la capacidad de adsorción de esta organoarcilla para los respectivos herbicidas [2,3] y está relacionada con las interacciones a nivel molecular organoarcilla-herbicida, al ser uno neutro (fluometurón) y otro ácido (MCPA). Los distintos desplazamientos del pico de concentración máxima de la curva de lixiviado del suelo enmendado con los diversos adsorbentes, con respecto al suelo sin enmendar, evidencian también este tipo de interacciones.

Referencias

- [1] Celis, R., de Jonge, H., de Jonge, L.W., Real, M., Hermosín, M.C., Cornejo, J (2006) European Journal of Soil Science, **57**, 308-319.
- [2] Celis, R., Trigo, C., Facenda, G., Hermosín, M.C., Cornejo, J. (2007) Journal of Agricultural and Food Chemistry, **55**, 6650-6658.
- [3] Gámiz, B., Celis, R., Hermosín, M.C., Cornejo, J. (2010) Journal of Agricultural and Food Chemistry, **58**, 7893-7901.

Agradecimientos: La financiación parcial de este trabajo por parte del PAIDI-Junta de Andalucía mediante las acciones cofinanciadas con fondos FEDER-FSE a través del Programa operativo 2007-13: P07-AGR-03077 y Grupo de Investigación AGR-264, por parte del MCINN a través del Proyecto AGL2010-21421 y la beca postdoctoral de la Dra. A. Cabrera y el CSIC a través del proyecto i-LINK0025.

ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE DISOLUCIÓN DE BIOTITA EN AMBIENTE ACIDO MEDIANTE VSI Y LCM-DIM

C. Cappelli*, J. Cama**, F.J. Huertas*

*Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, CSIC-Universidad de Granada, 18100 Armilla, Granada **Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua, CSIC, 08034 Barcelona

Los mecanismos de disolución de filosilicatos han sido objeto de estudio durante los últimos treinta años. En la mayor parte de los experimentos, tanto en sistema cerrado como abierto (reactores batch y celdas de flujo, respectivamente) se ha empleado el mineral finamente molido. La velocidad de disolución, calculada a partir de la variación de concentración de Si, Al, Mg, etc. en la solución, se normaliza al área superficial. Sin embargo, las diferencias entre los distintos tipos de áreas superficiales en los filosilicatos (e.g. geométrica, área de bordes, externa, total) y los métodos empleados para su medida (adsorción de gases, microscopía) plantean una serie de dificultades a la hora de comparar los resultados. El origen de esta controversia se encuentra en la definición del área superficial reactiva. Aunque los modelos conceptuales y algunos experimentos apuntan a que el proceso de disolución tiene lugar desde los bordes de las láminas hacia el interior, no existe unanimidad en la normalización de las velocidades de disolución, necesitándose evidencias experimentales adicionales que permitan definir claramente cuál es el área superficial reactiva.

Las técnicas de microscopia óptica de alta resolución como la interferometría permiten explorar la superficie mineral y observar los cambios topográficos experimentados por la superficie durante el proceso de disolución. En este estudio se han realizado dos tipos de observaciones. Por una parte se ha empleado interferometría de barrido vertical (vertical scanning interferometry, VSI), que ofrece además la posibilidad de cuantificar las variaciones topográficas a lo largo de la vertical. De esta manera es posible calcular una velocidad de disolución sin la necesidad de normalizar a un área superficial (velocidad absoluta). Mediante VSI se han determinado las velocidades de disolución de cristales de biotita a pH 1, 2 y 3, a temperaturas de 25, 40 y 50°C en experimentos ex-situ. Para ello un fragmento de biotita de ~100 mm²,

parcialmente recubierto con silicona, se dejó en contacto con 250 mL de una solución de HNO₃ 0.1, 0.01 y 0.001 M (pH 1, 2 y 3, respectivamente) durante un tiempo mínimo de dos semanas. Periódicamente se observó la superficie mediante VSI, interpretando los cambios topográficos y calculando la velocidad de disolución a partir de la diferencia de altura entre la superficie alterada y la superficie de referencia preservada por la silicona. El análisis de los resultados en las diferentes condiciones ha permitido evaluar el efecto del pH y calcular la energía de activación del proceso.

Por otra parte se usó un microscopio confocal a contraste de fase de interferencia diferencial (Laser Confocal Microscopy-Differential Interference contrast Microscopy, LCM-DIM) para explorar los cambios topográficos de un cristal de biotita durante el proceso de disolución en condiciones de pH ácido y temperaturas de 25, 50 y 80 °C. A diferencia de la VSI, la LCM-DIM permite seguir *in-situ* los cambios topogáficos inducidos por la disolución. Para ello se alteró un fragmento de biotita de ~15 mm² con una solución de 0.1 M en HNO₃ (pH~1) y un flujo de 0.01 mL min⁻¹, dentro de un reactor de Teflon de flujo continuo acoplado a un LCM-DIM.

Se obtuvieron velocidades de disolución de biotita calculadas por VSI que variaban entre 8.85×10^{-10} mol m⁻² s⁻¹ a pH 3 y 25 °C y 3.60×10^{-8} mol m⁻² s⁻¹ a pH 1 y 25 °C. Estos valores son mayores que los encontrados en la literatura correspondientes a velocidades de disolución normalizadas a área superficial. Por otro lado, la variación de la velocidad de disolución con el pH es consistente con otros estudios. Muestra una tendencia creciente al disminuir el pH y un orden de reacción n=0.15 a 50 °C. La energía aparente de activación para la disolución de biotita a pH 1 es de 23.5 kcal mol⁻¹. Este valor es similar a aquellos encontrados en condiciones experimentales análogas en literatura e indica que la reacción de disolución está controlada por la superficie.

Por otra parte, la evolución de la topografía derivada de las observaciones por VSI y LCM-DIM muestra un retroceso del frente de reacción desde el borde del cristal paralelo a (001) hacia adentro, paralelamente al plano basal, e indica que la disolución de biotita está controlada por la disolución preferente de los bordes de las láminas, que constituyen el área superficial reactiva.

CAOLINITA FUNCIONALIZADA CON PICOLINATO Y DIPICOLINATO DE HIERRO COMO CATALIZADORES PARA LA REACCIÓN DE BAEYER-VILLIGER

E.H. de Faria*, L. Marçal*, K.J. Ciuffi*, E.J. Nassar*, P.S. Calefi*, M.A. Vicente**, R. Trujillano**, A. Gil***, S.A. Korili***

*Laboratorio Sol-Gel. Universidade de Franca. 14404-600 Franca, Brasil
**Dpto. de Química Inorgánica. Universidad de Salamanca. 37008 Salamanca
***Dpto. de Química Aplicada. Universidad Pública de Navarra. 31006
Pamplona

La modificación de arcillas naturales para la obtención de materiales híbridos, catalizadores o soportes de catalizadores, es bastante habitual. Estos materiales, tras la incorporación de cationes de metales de transición, pueden dar lugar a catalizadores heterogéneos eficaces y selectivos para la oxidación de sustratos orgánicos. Gracias a su versatilidad, la reacción de Baeyer-Villiger es una de las más aplicadas actualmente, pues permite la obtención de un buen número de productos de interés para las industrias química, agroquímica y farmacéutica [1]. Diversos sistemas han sido utilizados como catalizadores para esta reacción de oxidación, tales como alúmina, zeolitas, montmorillonita [2], el sistema enzimático ciclohexanona-oxigenasa [3], metaloporfirinas [4] o caolinita funcionalizada con metaloporfirinas [5]. En el presente trabajo, se evaluó la actividad y selectividad en esta reacción de los catalizadores picolinato de hierro y dipicolinato de hierro funcionalizados en caolinita ((Kapa)Fe y (Ka-dpa)Fe, respectivamente), a 60°C y usando como oxidante H₂O₂ del 60%.

Para la obtención de los catalizadores, los precursores Ka-pa y Ka-dpa fueron suspendidos en una disolución 0,1 M de Fe³⁺ en proporción Fe/ligandos de 1/3. Los sólidos resultantes fueron lavados en etanol y secados en estufa a 80°C durante 24 h. Los materiales resultantes fueron caracterizados por difracción de rayos X, espectroscopia FT-IR y microscopia electrónica de transmisión. Los difractogramas de rayos X evidenciaron la inserción de las moléculas orgánicas, los espaciados basales de (Ka-pa)Fe y (Ka-dpa)Fe fueron 13,5 y 11,9 Å, respectivamente. El espectro FTIR de los precursores mostró las vibraciones características de los grupos piridino-carboxílicos a 1689, 1566 y 1478 cm⁻¹, que demuestran la funcionalización de la caolinita; estas bandas se

desplazaron a 1678, 1642, 1604 y 1480-1499 cm⁻¹ tras la complejación de los cationes Fe3+, indicando la interacción del Fe3+ con los grupos carboxílicos y con el nitrógeno del anillo piridínico [6]. Las micrografías revelaron la formación de fases tubulares en los sólidos finales, con Fe³⁺, de la serie basada en el precursor Ka-pa. Al llevar a cabo la oxidación Baeyer-Villiger de la ciclohexanona, se obtuvieron conversiones de 60% y 45% para los sólidos Fe(Ka-pa) y Fe(Ka-dpa), respectivamente, con 100% de selectividad a ξcaprolactona. El aumento de temperatura y el uso de benzonitrilo como disolvente produjeron una mejora del comportamiento de ambos catalizadores; a temperatura ambiente la conversión fue inferior al 2% tras 24h de reacción, mientras que el benzonitrilo actuó ayudando en la transferencia de oxigeno. Los ensayos realizados en ausencia de catalizador, o en presencia de los ácidos picolínicos precursores, mostraron conversión nula, indicando que la formación de complejos de hierro es fundamental para la actividad catalítica. Los catalizadores preparados presentan resultados comparables a los mejores sistemas descritos en la bibliografía.

Referencias

- [1] Ten Brink, G.-J., Arends, I.W.C.E., Sheldon, R. A. (2004) Chemical Reviews, **104**, 4105-4123.
- [2] Lei, Z., Wei, L., Wang, R., Ma, G. (2008) Catalysis Communications, **9**, 2467-2469.
- [3] Lei, Z., Ma, G., Jia, C. (2007) Catalysis Communications, 8, 305-309.
- [4] Zhou, X., Ji, H., Yuan, Q. (2008) Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, **12**, 94-100.
- [5] Bizaia, N., de Faria, E.H., Ricci, G.P., Calefi, P.S., Nassar, E.J., Castro, K.A.D.F., Nakagaki, S., Ciuffi, K.J., Trujillano, R., Vicente, M.A., Gil, A., Korili, S.A. (2009) ACS Applied Materials & Interfaces, 11, 2667-2678.
- [6] de Faria, E.H., Lima, O.J., Ciuffi, K.J., Nassar, E.J., Vicente, M.A., Trujillano, R., Calefi, P.S. (2009) Journal of Colloid and Interface Science, **335**, 210-215.

Agradecimientos. Autores brasileños: FAPESP, CAPES y CNPq. Autores españoles: MICINN y FEDER (MAT2010-21177-C02), y Junta de Castilla y León (SA009A11-2).

LECCIONES APRENDIDAS DEL ENSAYO FEBEX *IN SITU*: PROCESOS GEOQUIMICOS ASOCIADOS A LA DEGRADACIÓN MICROBIANA Y GENERACIÓN DE GASES

A. M. Fernández*, A. Melón*, D.M. Sánchez Ledesma*, M. Mingarro*, K. Wieczorek**

*CIEMAT, Dpto. Medio Ambiente, 28040 Madrid (España)
** GRS⁴GRS, Theodor-Heuss-Str. 4,. D 38 122 Braunschweig, Alemania

Las bentonitas se consideran el material más idóneo como relleno y sellado en un almacenamiento de residuos radiactivos debido a sus propiedades. Aunque son muy estables en su ambiente natural, cualquier cambio en las condiciones físico-químicas, geoquímicas y mineralógicas pueden influir en sus funciones. Por ello durante años se han realizado multitud de estudios para evaluar el comportamiento de la barrera de bentonita afectada por procesos termo-hidromecánicos y geoquímicos. Uno de los parámetros clave en la seguridad del almacenamiento de residuos son las condiciones redox del agua intersticial en el campo cercano, ya que afectan a la movilidad y sorción de muchos radionucleidos. Entre los factores que influyen en el Eh del agua están: a) la cantidad de oxigeno en la barrera y la roca hospedante, b) el tipo de minerales existentes sensibles al potencial redox, c) la producción de oxidantes y reductores radiolíticos, d) el tipo y velocidad de la corrosión de metales, y e) la presencia y viabilidad de microorganismos.

Los procesos microbiológicos no han sido tenidos en cuenta durante muchos años, debido a que se pensaba que el crecimiento y la actividad microbiana en las condiciones del almacenamiento eran improbables por la baja actividad de agua a consecuencia del calor, la salinidad del agua intersticial, el espacio reducido para su crecimiento debido al grado de compactación de la bentonita e hinchamiento, etc. No obstante, durante la fase transitoria de saturación de la barrera se producen unas modificaciones en la salinidad del agua y en las densidades iniciales debido a la hidratación, las presiones de hinchamiento y existencia de gaps entre los materiales, propiciando el desarrollo y crecimiento de células durmientes o esporas inactivas propias de la bentonita.

En este trabajo se describen los procesos geoquímicos influenciados por microorganismos observados en el ensayo FEBEX *in situ* (Grimsel, Suiza). Se

han analizado muestras de agua, gases y bentonita (SHSDI-01: arcilla en contacto con metal AISI 316L; S29 y BSBI-26: arcilla en contacto con acero al carbono), las cuales se obtuvieron en el desmantelamiento del calentador Nº 1 tras seis años de ensayo. Las muestras sólidas se analizaron por XRD, SEM, XPS, FTIR, ATD-TG y análisis químico; las líquidas por IC e ICP-OES, y los gases por cromatografía.

Se han observado diferentes procesos geoquímicos en función de la temperatura y el contenido en agua de las muestras (Figura 1). Cuando la humedad es alta existen procesos de respiración aeróbica y fermentación; de respiración anaeróbica con SO₄²⁻ como aceptor de electrones; y de producción anaeróbica de metano con CO₂ como aceptor de electrones. En una primera fase, la consumición de oxigeno va acompañada de un crecimiento de CH₄ y CO₂ (aunque el CO₂ también proviene de la disolución de carbonatos). Después, existe una reducción de sulfatos por bacterias SRB, que originan procesos de corrosión, con la consiguiente precipitación de sulfuros, oxihidróxidos de hierro y carbonatos; así como la generación de H₂. Hay aumento de Fe en la esmectita y formación de zeolitas, aunque la alteración es puntual y muy localizada. El Eh del agua medido fue de -284 mV.

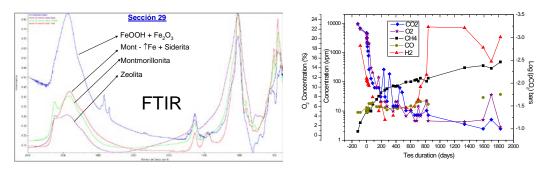


Fig. 1. Análisis de FTIR y cromatografía de gases en muestras del ensayo FEBEX *in situ*

Referencias

ENRESA. (2006). Technical Publication ENRESA 05-0/2006. 590 pp.

LECCIONES APRENDIDAS DEL ENSAYO FEBEX *IN SITU*: MODIFICACIONES EN EL COMPLEJO DE INTERCAMBIO CATIÓNICO POR EL EFECTO DEL GRADIENTE TERMO-HIDRÁULICO Y LA COMPOSICIÓN DEL AGUA INTERSTICIAL

A.M. Fernández*, A. Melón*, D.M. Sánchez Ledesma*, M.V. Villar*, J. Cuevas**

*CIEMAT, Dpto. Medio Ambiente, 28040 Madrid

**Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid. Cantoblanco, 28049

Madrid

Las bentonitas compactadas se consideran el material más idóneo como relleno y sellado en un almacenamiento de residuos radiactivos debido a sus propiedades físico-químicas. Una de estas propiedades deriva de la carga eléctrica en las superficies, cuya cantidad afecta a la capacidad de una arcilla de interaccionar con el agua y los solutos. La distribución de carga eléctrica se centra en dos grupos funcionales que dan lugar a diferentes reactividades. 1) grupos aluminol y silanol en los bordes, donde se producen los procesos de complejación superficial, y 2) las cavidades ditrigonales, en las que se producen las reacciones de intercambio catiónico. El exceso de carga negativa (parámetro CEC) tiene importantes repercusiones en el grado de hinchamiento, hidratación, comportamiento reológico, propiedades ácido/base, adsorción y retención de solutos.

En los últimos años, la determinación de la CEC y los cationes intercambiables ha sido uno de los principales problemas abordados, encontrándose una gran cantidad de métodos. Esto es debido a que la CEC depende de las condiciones de medida: pH, fuerza iónica, relación sólido:líquido, temperatura, y constante dieléctrica del medio. El método estándar con NH₄OAC 1M a pH 7 y 25°C tiene inconvenientes. Por ello, existen otros métodos basados en utilizar soluciones extractantes a pH 8.2 para evitar la disolución de carbonatos y sulfatos; disolventes menos polares que el agua; y disoluciones con cationes de alta afinidad (Cs, Co(NO₃)₆³⁺ o Ag-Tiourea, saturada en calcita).

En el proyecto FEBEX, se han utilizado diferentes métodos para analizar cationes de cambio en distintos ensayos con bentonita en condiciones naturales, y una vez sometida a procesos de hidratación y calentamiento a distintas escalas (Figura 1). De ellos se concluye que: 1) aunque la bentonita

tiene un contenido en carbonatos del ~0.6% en peso, se ha de utilizar una solución extractante a pH 8.2 para evitar que la disolución de carbonatos altere la composición del complejo de cambio; 2) la utilización de cationes altamente selectivos sobreestima el potasio intercambiable debido a la liberación de este ión de las capas illíticas de los interestratificados R0 illita-esmectita, 3) la composición interlaminar es un potente regulador del pH del agua intersticial, 4) durante el proceso de hidratación se disuelven carbonatos y el calcio en solución sustituye al sodio intercambiable; 5) la temperatura por sí sola no tiene un gran efecto en los cationes intercambiables; 6) el grado de hidratación sí influye en el complejo de cambio (proceso acentuado por el calor), encontrándose un aumento de Mg y una disminución de sodio intercambiable por la interacción con el agua intersticial de la bentonita (tipo CI-Na-Mg y alta fuerza iónica), y 7) en zonas con alto contenido en agua la CEC se incrementa posiblemente debido a cambios de pH por encima del punto de carga cero (ZPC).

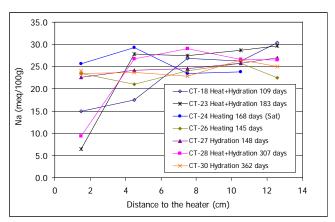


Figura 1. Sodio en posiciones de cambio en ensayos termo-hidráulicos (Celdas CT)

Referencias

ENRESA. (2006) Technical Publication ENRESA 05-1/2006. 183 pp. Fernández, A.M., Villar, M.V. (2010) Applied Geochemistry, **25**, 809-824.

LECCIONES APRENDIDAS DEL ENSAYO FEBEX IN SITU: EVOLUCIÓN DEL AGUA INTERSTICIAL EN LA BARRERA DE BENTONITA Y SU IMPLICACIÓN EN PROCESOS GEOQUÍMICOS, MINERALÓGICOS Y MICROESTRUCTURALES

A.M. Fernández*, A. Melón*, D.M. Sánchez Ledesma*, M.V. Villar*, J. Samper**

*CIEMAT, Dpto. Medio Ambiente, 28040 Madrid

**E. T. S. Ingenieros de Caminos, Univ. de la Coruña, Campus de Elviña s/n,

15192 La Coruña

FEBEX (<u>Fullscale Engineered Barrier EX</u>periment) es un proyecto de demostración e investigación sobre la barrera de ingeniería de bentonitas en un almacenamiento de residuos de alta actividad. Este proyecto incluye un ensayo *in situ* a escala 1:1 en una galería excavada en granito en el laboratorio subterráneo de Grimsel (Suiza). En su primera fase operacional (1996-2002) el ensayo *in situ* consistía en: a) un sistema de calentamiento formado por dos calentadores separados horizontalmente 1 m, simulando los contenedores de residuos a una temperatura de 100° C, b) bloques de bentonita altamente compactada (w.c.: 14.4%; ρ_d : 1.70 g/cm³); 3) la galería excavada en el granito, donde la roca saturada hidrata de forma natural la arcilla con un flujo de agua de 7-12 L/día; y 4) los sistemas de instrumentación, control y monitorización.

Tras seis años de ensayo, se desmanteló la sección del calentador 1 permitiendo analizar los procesos termo-hidro-geoquímicos (THG) que tuvieron lugar en la bentonita. Se diseñó un muestreo *post-mortem* para: a) analizar la evolución del agua intersticial en función de los gradientes térmicos e hidráulicos y los procesos geoquímicos involucrados; b) analizar los cambios físicos, químicos, mineralógicos y texturales en la arcilla inducidos por el efecto combinado del calor y la hidratación, modificaciones en el agua intersticial, la interacción con aguas alcalinas del tampón de hormigón y la interacción con metales y productos de corrosión; y c) confirmar las predicciones numéricas termo-hidro-mecánicas y geoquímicas (THMG).

Del análisis de la bentonita obtenida tras el desmantelamiento (Figura 1) se pudo concluir que: 1) no se han producido cambios mineralógicos en la fase mineral de la arcilla, salvo excepciones puntuales que afectan a una parte ínfima de la barrera; 2) como consecuencia de la hidratación y calentamiento se han producido diferentes procesos geoquímicos: durante la hidratación se

produce la disolución de los minerales accesorios de la bentonita (carbonatos. sulfatos y cloruros) y la dilución del agua intersticial inicial. Los solutos se mueven de forma advectivo-difusiva hacia las zonas más internas y calientes de la bentonita, afectados por reacciones cinéticas pero disolución/precipitación y de intercambio catiónico; 3) la temperatura favorece el transporte más rápido de solutos y otras cambios mineralógicos y estructurales; 4) en la zona de hidratación se produce la disolución de carbonatos, mientras que en la zona del calentador su precipitación, afectando a la composición en las interláminas y en el agua intersticial; 5) en general se observa un aumento de calcio en posiciones de cambio, así como un incremento de la CEC, y 6) en las zonas más hidratadas, hay una reducción de la microporosidad, aunque la estructura mesoporosa se conserva.

En la actualidad se sigue analizando la evolución del agua intersticial y contenido en gases de la barrera mediante el muestreo de cañas introducidas en la segunda fase operacional (2002-2015) del ensayo FEBEX *in situ* hasta el futuro desmantelamiento final del ensayo previsto para 2015.

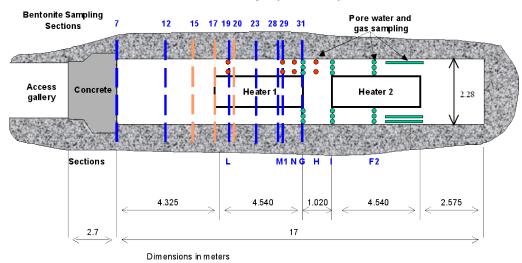


Figura 1: Distribución de las secciones de muestreo de bentonita durante el desmantelamiento parcial del primer calentador. Secciones verticales: estudios THG y THM. Círculos rojos y verdes: muestreo de gases

Referencias

ENRESA. (2006) Technical Publication ENRESA 05-0/2006. 590 pp.

Fernández, A.M^a., Baeyens, B., Bradbury, M., Rivas, P. (2004) Physics and Chemistry of the Earth, **29**, 105-118.

Samper, J., Zheng, L., Montenegro, L., Fernández, A.M., Rivas, P. (2008) Applied Geochemistry, **23**, 1186-1201.

ESTUDIO DEL AGUA INTERSTICIAL EN DISTINTAS FORMACIONES ARCILLOSAS

A.M. Fernández*, A. Melón*, D.M. Sánchez Ledesma*, J. Astudillo**, A. Vinsot***

*CIEMAT, Dpto. Medio Ambiente, 28040 Madrid (España)

**ENRESA, Emilio Vargas 7, 28043 Madrid (España)

*ANDRA, Lab. de recherche souterrain de Meuse/Haute Marne – RD 960 –

Bure (France)

Las formaciones arcillosas de baja permeabilidad se consideran en muchos países como formaciones potenciales para ubicar un almacenamiento de residuos de alta actividad. Con el objetivo de determinar su viabilidad para dicho almacenamiento se han realizado diferentes estudios sobre la hidrogeoquímica y los mecanismos de transporte en esas formaciones geológicas hacia la biosfera.

Una de las cuestiones clave en la difusión y retención de radionucleidos es conocer las reacciones químicas y los procesos de adsorción que ocurren en la roca, así como sus efectos en la movilidad de los radionucleidos. En este contexto, el conocimiento del agua intersticial es imprescindible para las evaluaciones de seguridad de los almacenamientos de residuos, ya que la composición química del agua intersticial gobierna los procesos que intervienen en la liberación y transporte de los radionucleidos: corrosión de los contenedores, oxidación-disolución de la matriz del combustible, adsorción sobre las superficies de las fases sólidas, solubilidad de los radionucleidos, precipitación, complejación, etc. Por lo tanto, la química del agua intersticial permite establecer un modelo fiable de las principales interacciones agua-roca que controlan los parámetros fisico-químicos y la química de los elementos mayoritarios del sistema.

Por otro lado, para modelizar la química del agua intersticial en medios arcillosos es importante determinar la porosidad accesible a los cationes y aniones, es decir, la cantidad de agua disponible para las reacciones químicas/transporte de solutos. La porosidad accesible en arcillas es más baja que la porosidad física debido a que las arcillas tienen distintos tipos de agua (agua interlaminar, agua adsorbida y agua libre), y los iones están afectados por procesos de exclusión aniónica.

En este trabajo se ha caracterizado la composición del agua intersticial de distintas formaciones arcillosas: Boom Clay del laboratorio subterráneo de Hades (Bélgica, BE), Opalinus Clay de Mont Terri (Suiza, CH), y Callovo-Oxfordian de Bure URL (France, FR). Para ello se ha extraído el agua de testigos inalterados de sondeos por la técnica de *squeezing* a alta presión. También, se ha obtenido la porosidad accesible en estas formaciones analizando el contenido de cloruros en el agua obtenida por *squeezing* y el contenido total de cloruros determinado en extractos acuosos.

La técnica de *squeezing* es válida para obtener el agua intersticial en este tipo de formaciones ya que la composición obtenida es similar a la analizada *in situ* en sondeos en todas las formaciones estudiadas. La salinidad y composición química del agua intersticial varía de una formación a otra, siendo el agua intersticial de la formación Opalinus Clay la que tiene mayor fuerza iónica (Boom Clay I=0.02 M < Callovo-Oxfordian I=0.1 M < Opalinus Clay 0.35 M). El tipo de agua es Na-HCO₃ en Boom Clay y Na-Cl-SO₄²⁻ en el resto de formaciones. El pH es alcalino (entre 7.6-8.5), exceptuando en la roca Callovo-Oxfordiense que es más neutro (~7.2) debido a las interacciones agua-roca con los carbonatos cuyo contenido es más alto en esta formación.

En cuanto a la porosidad accesible, para formaciones arcillosas consolidadas (Callovo-Oxfordian y Opalinus Clay), la porosidad accesible media es del ~8-10 %vol. (relación de relación porosidad Cl/porosidad al agua 0.5-0.6), mientras que en la formación plástica Boom Clay la porosidad accesible es de un ~29 %vol. (relación de porosidades de 0.8).

Referencias

Fernández, A.M., Melón, A., Sánchez, D.M., Gaucher, E., Tournassat, C., Altmann, S., Vinsot, A., Maes, N., de Craen, M., Leupin, O., Wersin, P., Astudillo, J. (2009) Publicación Técnica de Enresa **05/2009**, 214 pp.

Pearson, F.J., Arcos, D., Bath, A., Boisson, J.Y., Fernández, A.Ma, Gäbler, H-E, Gaucher, E., Gautschi, A., Griffault, L., Hernán, P., Waber, H.N. (2003) Swiss Federal Office for Water and Geology Series, No 5, 319 pp.

INFLUENCIA DE UNA DISOLUCIÓN HIPERALCALINA SOBRE SEIS BENTONITAS DISTINTAS SUSCEPTIBLES DE SER EMPLEADAS COMO BARRERAS DE RESIDUOS RADIACTIVOS

R. Fernández, A.I. Ruiz, A. Ortega, J. Cuevas

Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid. Cantoblanco, 28049 Madrid.

Numerosas agencias internacionales encargadas de gestionar residuos radiactivos consideran a la bentonita compactada como potencial barrera de ingeniería para el aislamiento de residuos radiactivos de alta actividad en Almacenamientos Geológicos Profundos (AGP), debido a su alta estabilidad geoquímica, capacidad de hinchamiento y propiedades amortiguadoras. Si el repositorio se construye en una formación arcillosa, se hace necesaria una barrera adicional de hormigón, adyacente a la barrera de bentonita, que sirva como soporte estructural. El sistema de barreras artificiales debe garantizar el aislamiento de los residuos durante cientos de millones de años. Durante este tiempo, el hormigón actuará como fuente de fluidos alcalinos capaz de modificar las propiedades mineralógicas y físico-químicas de la bentonita.

La bentonita MX-80 (Wyoming, EE.UU.) ha sido ampliamente estudiada y considerada como bentonita de referencia en el concepto de AGP. Sin embargo, apenas existen experimentos de laboratorio que evalúen la respuesta de esta bentonita frente a fluidos alcalinos o hiperalcalinos.

La reactividad de seis bentonitas de origen y composición variada ha sido evaluada frente una disolución hiperalcalina a alta temperatura con el objetivo de determinar y comparar la respuesta de distintos materiales alternativos a la bentonita MX-80[®]. Las muestras de bentonita seleccionadas son: bentonita sódica MX-80; bentonita cálcico sódica FEBEX (originaria de Almería y considerada como material de referencia en el concepto español de AGP); una muestra homogeneizada en magnesio de la bentonita FEBEX; una bentonita comercial de la Cuenca de Madrid denominada bentonil C2[®]; una saponita de la Cuenca de Madrid referenciada como "saponita del Cerro del Águila" y una bentonita sódica de origen chileno, rica en montmorillonita y denominada MMT.

Los experimentos se realizaron en reactores "batch" herméticamente cerrados, en los cuales, muestras homogéneas de bentonita en polvo (tamizada a <1 mm) se mezclaron con una disolución hiperalcalina de tipo K-Na-OH y saturada en Ca(OH)₂ (pH = 13.5 a 25 °C), en relación sólido/líquido 1:5. Con el fin de aumentar la reactividad, la temperatura se mantuvo constante a 175 °C durante todo el experimento. Los ensayos permanecieron bajo las condiciones descritas durante 16 meses. Las determinaciones analíticas realizadas incluyen la cuantificación de los elementos mayoritarios en la disolución, el estudio de la mineralogía de las fases sólidas por difracción de rayos X (DRX), la caracterización de la capacidad de intercambio catiónico y el área superficial externa (BET).

Los resultados de DRX indican que el cuarzo y montmorillonita se disuelven parcialmente en todos los casos. El carácter dioctaédrico de la esmectita se perdió y apareció parcialmente un componente trioctaédrico. Este efecto fue más pronunciado al aumentar el carácter dioctaédrico inicial de la esmectita. La precipitación de analcima o zeolitas de tipo philipsita se observó en todas las muestras, a excepción de la saponita (esmectita trioctaédrica), en la que hubo menor alteración.

Si se demuestra la estabilidad mineralógica y físico-química bajo la influencia de fluidos alcalinos a largo plazo, las bentonitas con carácter saponítico podrían consolidarse como alternativa a las bentonitas comúnmente aceptadas de tipo dioctaédrico. La realización de éste y futuros experimentos de interacción entre cementos tipo OPC y/o cementos de bajo pH y diferentes bentonitas sigue siendo necesaria para elegir un material adecuado.

PRESENCIA DE VERMICULITA RICA EN ZINC EN SUELOS DE LA SIERRA DE ARACENA

J.C. Fernández-Caliani*, V. Timón**, I. Giráldez***, B. Rivera*, C. Barba-Brioso****, R. Pérez-López*

*Dpto. de Geología, Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Huelva, Huelva

**Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra. Avda. de las Palmeras, 1. 18100-Armilla, Granada

***Dpto. Química y CC. de Materiales, Facultad de CC. Experimentales.

Universidad de Huelva, Huelva

****Dpto. de Cristalografía y Mineralogía, Facultad Química. Universidad de Sevilla, Sevilla

Los suelos del sector central de la Sierra de Aracena (Huelva) presentan un elevado grado de enriquecimiento natural en Zn (Fernández-Caliani et al., 2011), entre otros metales potencialmente tóxicos, debido a la alteración supergénica de mineralizaciones SEDEX de Pb-Zn, estratoligadas a unas calizas marmóreas del Cámbrico Inferior. La alteración edáfica está muy desarrollada, lo que ha originado una formación superficial de varios metros de espesor, constituida por suelos pardos (Cambisoles) con un perfil ABC bien evolucionado, y algunos depósitos residuales de gossan que reflejan la alteración meteórica de la mineralización primaria.

El estudio de 10 muestras tomadas a dos niveles de profundidad (0-20 y 20-40 cm) en cinco perfiles indica que los suelos presentan una textura franco-limosa, reacción moderadamente ácida a neutra (pH_{agua}= 5,6-7,0), y un contenido de materia orgánica total comprendido entre 0,43 y 1,94%. Las fases cristalinas mayoritarias identificadas por DRX en la muestra global son predominantemente filosilicatos (illita, vermiculita, caolinita y, a veces, talco), junto con cuarzo, feldespatos y proporciones subordinadas de hematites y/o goethita.

Las concentraciones totales de Zn, analizadas por ICP-OES tras una digestión multiácida, varían entre 1050 y 7680 mg kg⁻¹ en el horizonte superior de los perfiles estudiados. La fracción intercambiable de Zn, determinada mediante tratamientos con MgCl₂ y NH₄AcO (1M, 1:16 w/v, 1h), es prácticamente

despreciable con ambos extractantes (<1% del contenido total de Zn). Aplicando un método de extracción química secuencial (protocolo BCR modificado por Pérez-Cid et al., 1998), se determinó que una gran proporción de Zn (80-87%) se concentra en la fracción residual, mientras que la fracción soluble/intercambiable (extraíble con 0,11 M HOAc) representa menos de 6%.

La vermiculita se presenta en paquetes de láminas subidiomorfas, de contorno hexagonal, con un tamaño de hasta 20 μ m de arista. Los análisis químicos por SEM-EDS de cristales seleccionados han revelado que este filosilicato contiene proporciones significativas de Zn, variables entre 0,11 y 0,37 apfu, con un promedio de 0,22 apfu. Un análisis estructural realizado con el software CASTEP -*Cambridge Serial Total Energy Package*- (Clark et al., 2005), en el marco de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), mediante la parametrización GGA (*Generalized Gradient Approximation*) de Perdew et al. (1996), indica que la entrada de Zn ha provocado una distorsión en la celda unidad de la vermiculita, reflejada por un acusado alargamiento del parámetro c (de 12,58 a 13,82 Å), así como un decrecimiento del ángulo β de 10,3°. Con respecto a la estabilidad energética, el cálculo pone de relieve que la estructura de la vermiculita es más estable si el Zn se aloja en los huecos de la capa octaédrica, en sustitucion de Mg, que en las posiciones de cambio del espacio interlaminar.

En conclusión, existen evidencias experimentales y teóricas para argumentar que la vermiculita actuó como un sumidero efectivo del Zn liberado durante la meteorización química de las calizas mineralizadas, alojándolo preferentemente en la capa octaédrica de la estructura, lo que sugiere un comportamiento geoquímico inmóvil en las condiciones ambientales actuales del suelo.

Referencias

Clark, S.J., Segall, M.D., Pickard, C., Hasnip, P.J., Probert, M.J. (2005) Zeitschrift für Kristallographie, **220**, 567-570.

Fernández-Caliani, J.C., Giráldez I., Rivera, M.B., Barba-Brioso C. (2011) Mineralogical Magazine, **75**, 840.

Perdew, J.P., Burke K., Wang, Y. (1996). Physical Review B, **54**, 16533-16539. Pérez-Cid, B., Lavilla, I., Bendicho, C. (1998) Analytica Chimica Acta, **360**, 35-41.

CUANTIFICACIÓN DE ESMECTITAS MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA IR (1100-2500 nm)

J. Fernández-García*, I. González**, E. García-Romero***, M. Suárez*

*Dpto. de Geología. Universidad de Salamanca. Plaza de la Merced s/n. 37008 Salamanca.

**Dpto. de Química Analítica, Nutrición y Bromatología. Universidad de Salamanca. Plaza de la Merced s/n. 37008 Salamanca.

***IGEO y Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense de Madrid. 28040 Madrid

Las esmectitas pueden presentar, por definición, una gran variación en cuanto a su cristaloquímica y propiedades. Su naturaleza di- o trioctaédrica, la cantidad de carga neta de la lámina, el origen tetraédrico u octaédrico de la carga, su cristalinidad, etc., hacen que cada esmectita tenga diferentes propiedades físico-químicas y distintas respuestas ante las técnicas de caracterización. Por ello, un problema cotidiano de las empresas que explotan bentonitas es la cuantificación del contenido de esmectita en una muestra determinada.

En este trabajo se estudian seis bentonitas naturales (tres dioctaédricas y tres trioctaédricas) de diferentes localidades y 24 mezclas simples con cuarzo en proporciones 3:1, 1:1 y 1:3, producidas en laboratorio con el objetivo de evaluar la utilidad de la espectroscopia IR en el rango de longitudes de onda 1100-2500 nm como método rápido de cuantificación de esmectitas. La caracterización previa de las muestras se ha realizado por DRX, AEM, y TEM. La espectroscopia de reflectancia se realizó con un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda-9 provisto de esfera integradora, registrando la reflectancia con respecto a un estándar de BaSO₄ y utilizando 5 g de muestra. Sobre los espectros obtenidos se realizaron medidas de posición e intensidad de los principales rasgos de absorción. Posteriormente se realizó el tratamiento estadístico de los datos utilizando el software SPSS v.19 y PAST. La intensidad de las bandas de absorción se correlaciona directamente con el contenido en esmectita mediante funciones polinómicas de segundo grado con coeficientes R² que oscilan entre 0.985 y 0.999, por lo que a priori la espectroscopia IR en el intervalo de longitudes de onda estudiado parece ser una herramienta útil para la cuantificación, si bien debe ser evaluada en mezclas más complejas.

PILARIZACIÓN DE UNA MONTMORILLONITA CON OLIGÓMEROS MIXTOS AI/Fe A PARTIR DE PRECURSORES CONCENTRADOS

L.A. Galeano*,***, A. Gil**, M.A. Vicente***

*Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis GIMFC, Dpto.

Química, Universidad de Nariño. Campus Torobajo, Pasto, Colombia

**Dpto. de Química Aplicada, Universidad Pública de Navarra. 31006 Pamplona

*** Dpto. de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca. 37008 Salamanca

Quizá la familia de materiales funcionalizados derivados de arcillas laminares que ha demostrado una mayor versatilidad en aplicaciones catalíticas sea la de las arcillas pilareadas. Se caracterizan por poseer una elevada superficie específica, mayor accesibilidad a la región interlaminar que sus precursores naturales, propiedades ácido-base y redox modulables y bajo coste de obtención. Sin embargo, para su aplicación generalizada a escala industrial aún se requiere establecer condiciones de preparación que permitan: (i) La reproducción más fiable de sus propiedades fisicoquímicas y catalíticas a lo largo de las etapas de preparación; (ii) la posibilidad de partir de minerales naturales con un nivel de refinamiento muy bajo o nulo; y (iii) la preparación de los materiales a partir de precursores concentrados.

Por otro lado, entre las arcillas pilareadas sobresale el gran volumen de referencias bibliográficas dedicado a las que contienen pilares mixtos Al/Fe y Al/Cu. Esto se debe, en gran parte, a su excelente comportamiento como sólidos activos de la Peroxidación Catalítica en Fase Húmeda (PCFH) de contaminantes orgánicos en fase acuosa. Se trata de una reacción muy estudiada a partir de las restricciones cada vez más estrictas de la legislación medioambiental a escala mundial en torno a los parámetros mínimos de calidad que deben cumplir los vertidos líquidos agrícolas, domésticos e industriales. Por ello, se ha desarrollado una amplia gama de variantes tecnológicas en las cuales la PCFH podría jugar un papel fundamental a muy corto plazo, incluyendo el tratamiento de aguas residuales de diversa procedencia, la descontaminación de lixiviados de vertederos municipales y la adecuación de aguas naturales superficiales para producción de agua apta para consumo humano.

Así, este trabajo presenta la preparación de arcillas pilareadas con Al/Fe a partir de una montmorillonita natural colombiana suspendida en medios de diferente polaridad (agua o etanol) y de un precursor polimérico con una alta

concentración de metales ([Al + Fe] = 0,628 mol/L) y Relación Atómica Nominal de Fe constante del 2,0 %. A efectos comparativos, los materiales se han preparado de igual manera empleando precursores diluidos, según el método convencional. La Relación de Hidrólisis (OH/(Al+Fe)) empleada en la preparación del precursor metálico concentrado (1,6) fue inferior a la del diluido (2,0) para reducir el impacto de la precipitación de los oxi-hidróxidos metálicos, no eficaces en la intercalación. Se ha estudiado el efecto de los factores de preparación sobre la compensación de carga laminar que se alcanza en los sólidos intercalados, el grado de expansión interlaminar y la homogeneidad con la cual se distribuyen los pilares en la región interlaminar.

El espaciado interlaminar de los materiales aumentó desde 1,45 nm, para la arcilla de partida, hasta 1,78 - 1,97 nm, en los sólidos intercalados. El uso del precursor polimérico concentrado llevó a una distribución más amplia de los espaciados basales que cuando se emplea el precursor diluido, así como a una mayor compensación de la carga laminar. Estos resultados se atribuyen a la formación de una mayor fracción de especies policatiónicas con alto grado de condensación y elevada carga en el medio concentrado. Igualmente, la presencia del Fe, incluso en una pequeña proporción, facilitó la distribución más homogénea de los oligómeros metálicos en la interlámina de la arcilla frente a la intercalación con oligómeros simples de Al, posiblemente debido a que su mayor acidez en disolución disminuye la formación de agregados de mayor tamaño.

En cuanto al efecto de la concentración de arcilla en las suspensiones, al utilizar medio acuoso, el incremento en la proporción de arcilla permitió alcanzar un mayor espaciado basal y una distribución de pilares más homogénea, mientras la compensación de carga no cambió significativamente. En el caso de las suspensiones etanólicas, una mayor concentración de la una mejor distribución arcilla produjo de los pilares, sin afectar significativamente al máximo del espaciado basal. El uso del medio orgánico permite hinchar la estructura laminar con una menor susceptibilidad del sistema a la concentración de la suspensión arcillosa.

Agradecimientos. MICINN y FEDER (MAT2010-21177-C02) y Junta de Castilla y León (SA009A11-2). L.A.G. agradece a la Universidad de Nariño la concesión de la Comisión de Estudios Doctorales.

ESTUDIO A NIVEL MOLECULAR DE LA INTERACCIÓN DEL HERBICIDA FLUOMETURÓN CON UNA BIOORGANOESMECTITA

B. Gámiz*, R. Celis*, M.C. Hermosín*, J. Cornejo*, C.T. Johnston**

*Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (IRNAS), CSIC, Avenida Reina Mercedes 10, P.O. Box 1052, 41080 Sevilla, España **Crop, Soil and Environmental Sciences, Purdue University, 915 W. State Street, West Lafayette, IN 47907-2054, EE.UU.

La interacción de cationes orgánicos con minerales de la arcilla es una materia de estudio ampliamente desarrollada. Un dilatado número de cationes orgánicos, principalmente del tipo de los alquilamonios cuaternarios, se han utilizados para la modificación de minerales de la arcilla con el fin de obtener las denominadas organoarcillas, compuestos con alta afinidad por contaminantes orgánicos como los pesticidas, tras variar la naturaleza de su superficie de hidrofílica a hidrofóbica. Actualmente, los estudios sobre la modificación de minerales de la arcilla con cationes orgánicos de origen natural han aumentado considerablemente, cobrando un mayor interés por la minimización del impacto que supone la incorporación de estos materiales al medio ambiente para su aplicación práctica.

En experimentos previos en el laboratorio, encontramos que la modificación de la montmorillonita de Wyoming SWy-2, (SW) con el policatión orgánico de origen natural *espermina* (SPERM) dio lugar a una organoarcilla (SW-SPERM) con una afinidad muy elevada por herbicidas del grupo de las fenilureas, como es el caso del fluometurón. En el presente trabajo, se han utilizado las técnicas de difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), y análisis termogravimétrico (TGA) para obtener una mayor comprensión de: i) los mecanismos de interacción entre el policatión *espermina* y la superficie de la montmorillonita (SW); y ii) las interacciones de la organoarcilla (SW-SPERM) con el herbicida fluometurón. Para ello, se han sintetizado films autosoportados de la organoarcilla (SW-SPERM) con cantidades de *espermina* entre 0 y 1,2 veces la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de SW. Estos films se utilizaron para el análisis por DRX, FT-IR y TGA para determinar los cambios sufridos por la SW en función de la cantidad de *espermina* incorporada a la misma.

Se observó que la espermina se incorporaba esteguiométricamente en SW hasta la CIC del mineral de la arcilla, dando lugar a complejos con un espaciado basal (d₀₀₁) alrededor de 1,3 nm. Las muestras con mayor cantidad de espermina mostraron mayor resistencia a la expansión por hidratación que la arcilla original saturada en Na⁺. Estos resultados indican que la disposición de la espermina en el espacio interlaminar consiste en una monocapa horizontal, estableciéndose fuertes interacciones de tipo electrostático con contribuciones hidrofóbicas entre las láminas de la arcilla y el policatión. El análisis mediante TGA mostró que la interacción con las láminas de arcilla aumentaba la estabilidad térmica de la espermina. Los espectros FT-IR confirmaron la presencia del policatión en las organoarcillas sintetizadas, de modo que la intensidad de las bandas atribuidas a los modos de flexión –N-H v -C-H de la espermina se incrementó linealmente con la cantidad de policatión adicionada a SW. A través de medidas in situ de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) se corroboró la interacción de la espermina con la arcilla y su incorporación en la interlámina en una cantidad próxima a la CIC de SW. Finalmente, se llevó a cabo la caracterización del sistema SW-SPERMfluometurón confirmándose la elevada afinidad del herbicida por la organoarcilla y los posibles grupos funcionales que intervienen en las interacciones entre ambos.

Agradecimientos. Este trabajo ha sido financiado por la Junta de Andalucía a través del proyecto P07-AGR-03077 y el Grupo de Investigación AGR-264, cofinanciados con fondos FEDER a través del Programa Operativo FEDER de Andalucía 2007-2013. B. Gámiz agradece la concesión de su beca FPI a la Junta de Andalucía, cofinanciada con fondos FSE.

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE METAL EN LAS PROPIEDADES DE CATALIZADORES DE NÍQUEL/HIDROTALCITA

S. Garcés, S.A. Korili, A. Gil

Dpto. de Química Aplicada, Edificio de los Acebos, Universidad Pública de Navarra, Campus de Arrosadia, 31006 Pamplona

En los últimos años se han realizado un gran número de trabajos dirigidos al desarrollo de novedosos materiales para la captura y almacenamiento de dióxido de carbono (CO₂) proveniente de gases de combustión de procesos industriales. El objetivo principal es poder valorizar el CO2 como otros productos con aplicaciones energéticas y medioambientales. Dentro de la variedad de sólidos adsorbentes considerados para la captura de CO₂, los compuestos tipo hidrotalcita han demostrado ser adecuados para procesos de pretratamiento [1]. En el ámbito de la valorización del CO2, la reacción de reformado en seco de metano ha sido el objetivo de un gran número de investigaciones por las aplicaciones industriales y medioambientales de los productos que se obtienen. Esta reacción consume dos gases nocivos que contribuyen al calentamiento global por el efecto invernadero, CO₂ y CH₄. Desde el punto de vista industrial, es muy atractiva debido a que la reacción produce gas de síntesis con una baja proporción de H₂/CO, adecuada para la síntesis de combustibles líquidos por el proceso Fischer-Tropsch. Los catalizadores de níquel son empleados comúnmente para el reformado de metano, pero la alta reactividad del níquel en esta reacción promueve la formación de coque, causando la desactivación del catalizador. Para evitar este problema, se han propuesto varias posibilidades como pueden ser modificar el níquel mediante el uso de soportes inertes o mediante la adición de un segundo metal. De esta manera, las arcillas aniónicas y básicas como las hidrotalcitas son materiales interesantes como precursores de catalizadores de óxidos mixtos con propiedades básicas que reducen el crecimiento de las partículas de níquel y, por lo tanto, la excesiva formación de coque [2,3].

Este trabajo tiene como objetivo estudiar el efecto del contenido de níquel en las propiedades de catalizadores de Ni/hidrotalcita. Como precursor se utilizó una hidrotalcita comercial, Mg₆Al₂CO₃(OH)₁₆·4H₂O (Aldrich). El catalizador se preparó empleando el método de impregnación húmeda del soporte calcinado con una disolución de nitrato de níquel, Ni(NO₃)₂.6H₂O, (Panreac),

posteriormente se seco a 100 °C durante 16 h y se calcinó a 500 °C durante 4 h, para obtener el catalizador con cantidades nominales de óxido de níquel entre 0 y 15% en peso. La caracterización de los catalizadores se llevó a cabo con las siguientes técnicas: análisis mediante difracción de rayos X, adsorción de nitrógeno a -196 °C, reducción a temperatura programada y análisis termogravimétrico.

Los patrones de difracción de rayos X de los catalizadores revelaron la única presencia del óxido de níquel NiO, con picos de difracción a 20 = 37,2, 43,3, 62,9, 75,3 y 79,3°. Las isotermas de adsorción de nitrógeno de la hidrotalcita calcinada y de los catalizadores Ni/hidrotalcita son de tipo II de acuerdo a la clasificación BDDT [4]. Al comparar los catalizadores con el soporte, la información de propiedades texturales obtenida de los datos de adsorción de nitrógeno a -196 °C muestra que la superficie específica disminuye de 208 a 112 m²/g, causada por la impregnación con las disoluciones de nitrato metálico. Para todos los catalizadores se observó una pérdida de peso en el rango de temperatura de 50 a 650 °C, presentando el catalizador de menor contenido de NiO la mayor pérdida de peso, alrededor del 11 %. La pérdida de peso se puede atribuir a la eliminación de agua interlaminar y superficial. En el caso de la hidrotalcita calcinada es notoria la presencia de las dos pérdidas de peso a 274 y a 602 °C, que corresponden a la deshidroxilación de las láminas tipo brucita y a la descomposición del carbonato en forma de CO₂.

Referencias

- [1] Choi, S., Drese, J.H., Jones, C.W. (2009) ChemSusChem, 2, 796-854.
- [2] Basile, F., Basini, L., Amore, M.D'., Fornasari, G., Guarinoni, A., Mateuzzi, D., del Piero, G., Trifiro, F., Vaccari, A. (1998) Journal of Catalysis, 173, 247-256.
- [3] Albertazzi, S., Basile, F., Vaccari, A. (2004) En: Clay Surfaces: Fundamentals and Applications. Wypych, F., Satyanarayana, K.G., eds., Elsevier Academic Press, Londres, 496-546.
- [4] Gregg, S.J., Sing, K.S.W. (1991) Adsorption Surface Area and Porosity, Academic Press, Londres.

MATERIALES FUNCIONALES BASADOS EN EL ENSAMBLADO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS Y SILICATOS PARA APLICACIONES AVANZADAS

Y. González-Alfaro*, P. Aranda*, E. Taboada**, E. Molins**, J. Pozuelo***, E. Ruiz-Hitzky*

*Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, Cantoblanco, 28049 Madrid

**Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona, CSIC, 08193 Bellaterra
***Dpto. de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química,
Universidad Carlos III de Madrid, 28911 Leganés

Existen antecedentes sobre la inmovilización de nanopartículas de óxidos de hierro en sólidos de distinta naturaleza que podrían agruparse en dos tipos de procedimientos: i) generación in situ de las nanopartículas a partir de distintos precursores, como por ejemplo polioxocationes de Fe(III) y/o Fe(II), complejos de coordinación y sales de hierro [1]; y ii) impregnación del sólido con las nanopartículas previamente sintetizadas, generalmente estabilizadas con diversos compuestos del tipo de los tensioactivos o de los polielectrólitos, para conseguir su dispersión estable en un líquido portador [2]. Recientemente, hemos patentado un procedimiento que consiste en el tratamiento de sólidos porosos con ferrofluidos preparados con derivados de nanopartículas de magnetita dispersos en disolventes orgánicos [3]. Se trata, por tanto, de un método sencillo para lograr la funcionalización de soportes porosos (p.ej. carbón activo, sílice, zeolitas, arcillas y otros materiales adsorbentes), lográndose obtener materiales multifuncionales que además de tener un comportamiento superparamagnético mantiene sus propiedades de adsorción y en algunos casos de cambio iónico aportadas por el sólido poroso de partida. Como hemos mostrado recientemente, la versatilidad del método es de gran interés ya que la co-existencia de al menos una doble funcionalidad en los materiales resultantes puede hacerlos útiles en procesos de purificación de aguas, catálisis o para el desarrollo de diversos dispositivos, entre otras aplicaciones [4].

La presente comunicación introducirá aspectos relacionados con las características de diversos materiales superparamagnéticos basados en silicatos del tipo de las arcillas preparados mediante el procedimiento

patentado arriba mencionado [3]. Así, se han preparado materiales basados en arcillas del grupo de las esmectitas (montmorillonitas comerciales intercambiadas con cationes Na⁺, CloisiteNa®, y con cationes alquilamonio, Cloisite30B®) y de tipo fibroso (sepiolita, Pangel S9) ensambladas con partículas de magnetita de tamaño nanométrico a partir de un ferrofluido no acuoso. Entre otros aspectos se introducirán resultados relacionados tanto con la caracterización fisico-química de los materiales como del estudio de las propiedades magnéticas mostradas por los mismos, relacionándolas con el contenido en material magnético. Así mismo, se mostraran algunos resultados preliminares relacionados con su aplicación como adsorbente para la eliminación de contaminantes o como cargas en polímeros.

Agradecimientos. Los autores agradecen la financiación recibida de la CICYT (proyecto MAT2009-09960).

Referencias

- [1] Teja, A.S., Koh, P.-Y. (2009) Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, **55**, 22-45; Esteban-Cubillo, A., Tulliani, J.-M., Pecharromán, C., Moya, J.S. (2007) Journal of the European Ceramic Society, **27**, 1983-1989.
- [2] Aquino, M., González-Sandoval, M.P., Yoshida, M.M., Valenzuela, O.A. (1999) Materials Science Forum, **302-303**, 455-459; Zheng, W., Gao, F., Gu, H. (2005) Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **288**, 403-410; Kekalo, K., Agabekov, V., Zhavnerko, G., Shutava, T., Kutavichus, V., Kabanov, V., Goroshko, N. (2007) Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **311**, 63-67. [3] Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P., González-Alfaro, Y. Patente española: P.201030333 (08/03/2010); PCT: ES2011/070145 (07/03/2011).
- [4] González-Alfaro, Y., Aranda, P., Fernandes, F.M., Wicklein, B., Darder, M., Ruiz-Hitzky, E. Advanced Materials, DOI: 10.1002/adma.201101364 (accesible on-line).

ESTUDIO DE MATERIALES ARCILLOSOS MEDIANTE ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO. RELACIÓN DE LOS RESULTADOS CON LA SUPERFICIE ESPECÍFICA Y LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIÓNICO

R. Hinojal*, C. de Santiago*, F.J. Luque**, J.F. Barrenechea**

*Laboratorio de Geotecnia del CEDEX. Ministerio de Fomento. 28014 Madrid **Dpto. Cristalografía y Mineralogía, Fac. CC. Geológicas. Universidad Complutense de Madrid. Instituto de Geociencias. 28040 Madrid

En el presente trabajo se propone el uso del método del azul de metileno (AM) para la caracterización de materiales de carácter arcilloso. Este método permite estudiar las dos principales propiedades físico-químicas que determinan el comportamiento de las arcillas en presencia de agua: la capacidad de intercambio catiónico y la superficie específica de las partículas. Todas las muestras han sido extraídas del testigo de sondeo geotécnico denominado SIG-CEDEX-1, realizado en la calle Julián Camarillo de Madrid por el Laboratorio de Geotecnia del CEDEX. Se han analizado 60 m de dicho sondeo, que comprende tanto sedimentos arenosos como arcillosos de la facies de centro de la cuenca de Madrid.

En primer lugar, las muestras han sido estudiadas mediante difracción de rayos-X, tanto en muestras de polvo como en agregados orientados para conocer su mineralogía global y específica de arcillas. La capacidad de intercambio catiónico (CIC) ha sido cuantificada en condiciones de pH natural mediante el método del cloruro bárico. Por otro lado, la superficie específica BET total, interna y externa, ha sido determinada en un equipo ASAP 2010 de Micromeritics (norma ISO 9277:2010). Finalmente, se ha determinado su adsorción de AM, siguiendo un método propio desarrollado a partir de la bibliografía consultada.

Las muestras de carácter más arenoso están compuestas principalmente por cuarzo y feldespatos con menor presencia de arcillas (esmectita > illita > caolinita). Las muestras arcillosas están compuestas esencialmente por filosilicatos (esmectita > illita > caolinita); en este caso se observan tres tendencias en la mineralogía de arcillas: 1) esmectita con alta cristalinidad >> illita > caolinita; 2) esmectita poco cristalina >> illita > sepiolita > caolinita; 3)

contenido variable en carbonatos y fracción arcillosa formada por sepiolita >> esmectita > illita.

La principal diferencia existente entre el método BET y el AM radica en que el primero se basa en la adsorción de moléculas N_2 apolares y, por tanto, insensibles a la carga eléctrica de las partículas. Por el contrario, el AM es un colorante catiónico ($C_{16}H_{18}N_3S^+$), capaz de interactuar electrostáticamente con la superficie de las partículas y sustituir a los cationes de cambio existentes. En consecuencia, el valor de AM adsorbido por la muestra (expresado en mg AM/g de muestra), es fuertemente dependiente no sólo de la superficie específica de las partículas, sino también de la carga eléctrica definida en términos de capacidad de intercambio catiónico.

Los valores obtenidos mediante las tres técnicas citadas dependen principalmente de la mineralogía global y específica de arcillas. En las muestras arenosas, ricas en cuarzo y feldespatos, la CIC, SE BET y AM presentan valores bajos (CIC < 20 meq/100 g; SE BET < 70 m²/g; AM < 30 mgAM/g). En cuanto a las muestras arcillosas, aquellas en las que predomina la esmectita de baja cristalinidad (grupo 2) han demostrado tener unas propiedades físico-químicas muy cercanas a las que contienen sepiolita mayoritaria (grupo 3), por presentar ambas una densidad de carga eléctrica en superficie baja, originada por una CIC variable en función del mineral predominante y valores altos a muy altos de SE BET (SE BET > 150 m²/g) y AM (AM > 110 mgAM/g), con respecto al conjunto de muestras estudiadas. Las muestras arcillosas con esmectita de mayor cristalinidad (grupo 1), presentan valores intermedios entre las arenosas y las arcillosas de los grupos (2) y (3).

En definitiva, el método de adsorción de AM ofrece resultados más cualitativos que cuantitativos pero, en cualquier caso, proporcionales a la superficie BET y la carga eléctrica de las partículas. De la comparación de los resultados de las tres técnicas se deducen interesantes datos sobre las propiedades físico-químicas de las arcillas, no accesibles mediante el mero cálculo de su CIC y superficie BET. A ello se le añade la ventaja adicional de ser un ensayo de bajo costo y simplicidad en la realización, lo que lo convierte en una herramienta útil y práctica en estudios geotécnicos.

BIONANOCOMPOSITES BASED ON CELLULOSE DERIVATIVES AND SMECTITES

Y. Koriche*** P. Aranda*, M. Darder*, S. Semsari**, E. Ruiz-Hitzky*

*Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain

Bionanocomposites represent an emerging group of advanced materials resulting from the assembling of different clay minerals and biopolymers [1]. Applications of this type of materials range from their use as green plastics, in regenerative medicine and as new substrates to immobilize living entities, sorbents for pollutant removal to the development of novel active phases of ionsensors of interest in environmental applications [2]. Natural or synthetic clay minerals (layered silicates such as montmorillonite or fibrous minerals such as sepiolite and palygorskite) are additives usually incorporated into the biopolymer matrix. Depending on the geometry and the nature of the nanofiller, new and improved properties (gas barrier, mechanical stiffness, transparency, thermal stability...) can be obtained.

In this context, the present work introduces a study on the development and characteristics of bionanocomposites based on cellulose derivatives, hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) and cellulose acetate (CA), assembled to two types of smectites, commercial Cloisite®Na and a purified bentonite from deposits in Maghnia, in the West of Algeria. The chemical composition of this bentonite is 69.4% SiO₂, 14.4% Al₂O₃, 1.2% MgO, 0.3% CaO, 0.5% Na₂O, 0.8% K₂O, 0.2% TiO₂ and 0.05% of As, and its CEC is 80 meg/100 g [3]. One of the aims of this work is to valorize this natural resource as a potential component of advanced materials. In a first stage, HPMC was cationized by treatment with glycidyltrimethylammonium chloride and there after used to produce its ion-exchange with Cloisite®Na⁺. Alternatively, CA was mixed with the bentonite in acetone to produce the bionanocomposite CA/bentonite. The resulting materials were characterized by using various techniques (FTIR, XRD, CHN analysis and SEM). XRD characterization of the bionanocomposites confirms the intercalation of the cationized HPMC between the layers of Cloisite, as well as the exfoliation of bentonite in the CA matrix. The affinity of these bionanocomposites towards different heavy metal ions has

^{**}Laboratory of Chemical Engineering, University of Blida, 09000, Blida, Algeria

been tested in adsorption experiments from water solutions of different concentrations. Additional experiments were carried out to evaluate these materials as active phase of electrochemical sensors for heavy metal detection. For instance, the anodic signals obtained after preconcentration of the electrode based on cationized HPMC-Cloisite in Pb²⁺ or Cd²⁺ indicate the retention of these ions by this bionanocomposite, and so the modified electrode could be useful for the quantitative determination of those pollutants.

Acknowledgements. Authors thank to the CICYT (Spain, project MAT2009-09960) and to the PNE Program of the Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research for financial support.

References

- [1] Ruiz-Hitzky, E., Darder, M., Aranda, P. (2005) Journal of Materials Chemistry, **15**, 3650-3662; Darder, M., Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E. (2007) Advanced Materials, **19**, 1309-1319; Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P., Darder, M. (2008) In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ; (2011) Nanocomposites with Degradable Properties: Synthesis, Properties and Future Perspectives, Mittal V., ed., Oxford University Press Inc., New York.
- [2] Ruiz-Hitzky, E., Darder, M., Aranda, P. (2009) In: Annual Review of Nano Research, Vol. 3. Cao, G., Zhang, Q., Brinker, C.J., eds., World Scientific Publishing Co., Singapore, Ch. 3; Environmental Silicate Nano-biocomposites, Avérous, L., Pollet, E., eds., Springer (en prensa).
- [3] Khalaf, H., Bouras, O., Perrichon, V. (1997) Microporous Materials, **8**, 141-150.

ESTUDIO DE DIVERSIDAD BACTERIANA Y ÁCIDOS GRASOS BIOMARCADORES EN UNA MICROBIALITA SILÍCEA EN EL CONTACTO ENTRE CHERT Y SEDIMENTOS SEPIOLÍTICOS MIOCENOS EN LA CUENCA DE MADRID

S. Leguey*, A.I. Ruiz*, E.J. Bedmar**, S. Moreno**, D. Correa**, J. Cuevas*

*Dpto. de Geología y Geoquímica. Facultad de Ciencias. Universidad
Autónoma de Madrid. 28049 Madrid

**Microbiología del Suelo y Sistemas Simbióticos. Estación Experimental del
Zaidín, CSIC. 18080 Granada

En la Cuenca Miocena de Madrid se encuentran las mayores concentraciones a nivel mundial. Están asociadas a niveles lacustres, donde aparecen junto a microbialitas silíceas y dolomíticas relacionadas con paleosuelos orgánicos. En los últimos 10 años se han investigado distintos tipos de mineralizaciones en los sedimentos lacustres y fluviolacustres del Mioceno de la Cuenca de Madrid relacionados con la actividad de microorganismos (Sanz Montero et al., 2009). Entre ellos, Leguey et al. (2010) han encontrado evidencias indirectas de órgano-mineralización inducida de sepiolita, relacionadas con la presencia de biomorfos de sílice y de dolomita, reminiscentes de colonias de bacterias y microalgas y de los entramados de biopolímeros que las envuelven. Existe un importante paralelismo entre la arquitectura de los entramados de fibras de sepiolita y los tejidos de microfibras de celulosa en bacterias y algas (Moon et al., 2010). En este trabajo se describen los primeros intentos de caracterización de la actividad biológica asociada a la formación de estos sedimentos, tomando como modelo un chert de color negro, rico en materia orgánica, muestreado en contacto directo con sedimentos de sepiolita localizados a techo del material.

Se han extraído lípidos mediante digestión en metanol durante 48 h a temperatura ambiente. El extracto concentrado se ha derivado a ésteres metílicos para su estudio por cromatografía de gases masas (GC-MS). Los resultados muestran el predominio de ácidos grasos de cadena corta (nC < 18), poco ramificados y con mayor representación de cadenas de carbono impares. Esto indica que la fracción lipídica está bien conservada y procede de restos de bacterias y algas, ya que las plantas terrestres muestran proporciones altas de C24-C28. Por otra parte, el ADN de la muestra se aisló a partir de alícuotas

pulverizadas de la misma. El gen 16S rRNA se amplificó utilizando los oligonucleótidos y las condiciones de PCR descritas por Philippot (2010). Para el análisis metagenómico, los productos de PCR se clonaron y se secuenciaron utilizando el oligonucleótido T7. Las secuencias de nucleótidos se compararon con las existentes en las Bases de Datos. Los grupos se construyeron al 3% de similitud y sirvieron para generar las unidades taxonómicas operativas (OTUs), que correspondieron a diversas especies de los géneros *Escherichia*, *Pseudomonas*, *Propionibacterium*, *Shigella*, *Rothia*, así como diversos clones no cultivables, que indican la existencia de bacterias de carácter ambiental, así como ligadas a la presencia animal.

En nuestro conocimiento, éste es el primer estudio que se hace sobre la diversidad bacteriana en los sedimentos sepiolíticos y sobre indicadores de la actividad biológica característica de los ambientes donde se formó la sepiolita. El estudio de esta diversidad debe completarse con otros estudios genómicos que permitan identificar el ADN de organismos en el medio lacustre y zonas terrestres próximas, tales como algas y plantas superiores.

Referencias

Leguey, S., Cuevas, J., Ruiz, A.I., Ruiz León, D. (2010) American Journal of Science, **310**, 165-193.

Moon, R.J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., Youngblood, J. (2011) Chemical Society Reviews, **40**, 3941-3994.

Philippot, L., Abbate, C., Bispo, A., Chesnot, T., Hallin, S., Lemanceau, P., Lindström, K., Pandard, P., Romero, E., Schloter, M., Simonet, P., Smalla, K., Wilke, B-M., Martin-Laurent F. (2010) Journal of Soils and Sediments, **10**, 1344-1345.

Sanz-Montero, M.E., Rodríguez-Aranda, P., García del Cura, M.A. (2009) Sedimentary Geology, **222**, 138-148.

PROPIEDADES TECNOLÓGICAS DE PRODUCTOS COMERCIALES DEL YACIMIENTO DE ARCILLAS ESPECIALES DE TAMAME DE SAYAGO (ZAMORA).

E. Manchado*, F. Miguel-González**, M. Suárez* y E. García-Romero***

*Dpto. de Geología, Universidad de Salamanca. Plaza de la Merced s/n 37008 Salamanca

**Arcillas y Feldespatos Río Pirón, S.A. Crta. ZA-302, Km. 21, Tamame de Sayago. 49176, Zamora

***IGEO (UCM-CSIC) y Dpto. Cristalografía y Mineralogía, Facultad de C. C. Geológicas. UCM. 28040 Madrid

El yacimiento de arcillas especiales de Tamame de Sayago se encuentra situado en el SW de la cuenca de Duero. Las arcillas especiales presentes en este yacimiento, caolinita y esmectita, proceden, respectivamente, de la alteración meteórica e hidrotermal de un granito Paleozoico.

En el yacimiento, las arcillas aparecen mezcladas y resulta imposible separarlas mediante procedimientos físicos, de forma que la empresa encargada de la explotación, comercializa mezclas con diferentes proporciones de estos minerales. Los materiales empleados para este estudio son cuatro productos comerciales con proporciones variables de caolinita-esmectita. Todos estos productos han pasado por la planta de tratamiento donde, entre otros procesos, se ha extraído la mayor parte de impurezas (cuarzo, feldespato y micas) que contenían.

El objetivo de este trabajo es el estudio de propiedades tecnológicas de estos materiales, teniendo en cuenta tanto aspectos mineralógicos y físico-químicos como de propiedades de aplicación. Se han realizado principalmente los siguientes estudios: DRX (semicuantitativos e índices de cristalinidad), análisis químicos mediante FRX, adsorción-desorción de N₂, capacidad de cambio de cationes y cationes cambiables e índice de absorción de azul de metileno (norma ASTM C 837-09).

Los resultados, como era de esperar, indican una alta correlación entre el porcentaje de esmectita, la capacidad de cambio de cationes, las medidas de adsorción-desorción de N₂, y el índice de Azul de Metileno. Cabe destacar que,

dentro de estas propiedades de aplicación, la correlación más elevada corresponde al Índice de Azul de Metileno y la superficie de microporos de las muestras.

COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS ESMECTITAS LIGADAS A LOS VOLCANES DE FANGO ANASTASYA Y FARO (TALUD MEDIO DEL GOLFO DE CÁDIZ)

R. Martos*, M.P. Mata**, F. Nieto***, C.I. Sainz-Díaz***

*Facultad de Ciencias del Mar y ambientales. Universidad de Cádiz., 11510 Puerto Real, Cádiz

**Instituto Geológico y Minero de España, 28760 Tres Cantos, Madrid
*** Instituto andaluz de Ciencias de la Tierra, CSIC. 18100 Armilla, Granada

Las muestras estudiadas en este trabajo proceden de dos volcanes de fango localizados en el sector central del talud medio del Golfo de Cádiz. Son sedimentos en relación con el ascenso de fluidos e hidrocarburos. principalmente metano, y procesos de desgasificación de diapiros asociados con la Unidad Alóctona del Golfo de Cádiz. Uno de los volcanes (TG-02-Anastasya), está comprendido en las inmediaciones del sistema diapírico del Guadalquivir (SDG) a 456 m de profundidad, y el segundo (TG-14, Faro) en la parte central del talud medio denominada TASYO a 797 m de profundidad. estructuras han sido estudiadas durante varias campañas oceanográficas: TASYO2000, a bordo del BIO Hespérides y Anastasya 99/09, Anastasya 00/09 y Anastasya 01/09 y Chica 02/11, a bordo del BO Cornide de Saavedra. Para el muestreo se utilizó un sacatestigos de gravedad, obteniéndose dos sondeos de una longitud de 80 y 60 cm para Anastasya y Faro, respectivamente. Los sondeos fueron diseccionados y muestreados a bordo para la realización de los diferentes análisis.

El estudio mineralógico de la fracción menor de 2 micras, se ha realizado en el departamento de Ciencias de la Tierra y Medio Ambiente de la Universidad de Illinois en Chicago en un Difractómetro de rayos X Siemens D5000. La composición química de las esmectitas se ha analizado por análisis de energía dispersiva en un microscopio electrónico de transmisión Phillips CM20 del CIC de la Universidad de Granada. El objetivo de este trabajo es caracterizar la composición química de la fracción arcillosa de las diferentes unidades presentes en estos sedimentos, con el fin de establecer el origen de las arcillas y el estudio de posibles variaciones composicionales debido a la interacción con fluidos ricos en hidrocarburos.

Los estudios previos realizados sobre estos mismos sondeos diferencian tres tipos de sedimentos en el volcán Anastasya: a techo, un tramo formado por arena rica en cuarzo (25%); brecha fangosa, caracterizada por la presencia de clastos y un alto contenido en minerales de la arcilla (50%); y a base, un tramo compuesto por un limo rico en calcita (47%). El sondeo tomado en el volcán Faro es muy similar al de Anastasya, salvo que no existe el tramo inferior rico en carbonatos. El porcentaje en filosilicatos para alguna de las muestras de la brecha fangosa del volcán Faro es muy alta, 80% de la muestra total.

Los análisis mineralógicos de la fracción menor de 2 micras en el volcán Anastasya muestran principalmente ilita, clorita+caolinita y esmectita. Los datos obtenidos por TEM confirman la presencia de estos minerales, junto con pequeñas cantidades de paligorskita. Las esmectitas son dioctaédricas con composiciones variables entre términos cercanos a montmorillonita y beidellita, con catión predominante AI, sustituciones de Mg y muy poco Fe³⁺. El catión interlaminar depende del tipo de sedimento, con una mayor variabilidad en los sedimentos hemipelágicos que tienen contenidos variables de K y Na y Ca. Por el contrario, la unidad de brecha fangosa tiene contenidos en Ca reducidos, y cantidades similares p.f.u. de Na y K. La mineralogía de arcillas del volcán Faro es similar a la encontrada en el volcán Anastasya (ilita, clorita+caolinita y esmectita). Los análisis de esmectita muestran composiciones montmorilloníticas y beidellítias, con poco Fe³⁺ octaédrico. La composición de los cationes interlaminares revela, de nuevo, concentraciones muy bajas en Ca en la brecha fangosa, y gran variabilidad entre términos potásicos y sódicos, siendo la unidad superficial la que ofrece más Ca interlaminar (hasta 0.5 a. p.f.u.) y K>Na.

ESTUDIO ARQUEOMÉTRICO DE CERÁMICAS ROMANAS DEL YACIMIENTO DE LA CABEZA DE SAN VICENTE (MONASTERIO DE LA SIERRA, BURGOS)

P. Mateos*, A. Pascual**, M. Suárez*

*Dpto. de Geología. Universidad de Salamanca. Plaza de la Merced s/n. 37008 Salamanca.

**Colectivo Arqueológico y Paleontológico Salense (CAS), Plaza Jesús Aparicio 9, 09600 Salas de los Infantes, Burgos

Se estudian 44 fragmentos de útiles cerámicos procedentes del yacimiento arqueológico de Cabeza San Vicente, en Monasterio de la Sierra (Burgos). Las piezas corresponden a cerámica común (CCN, 6 piezas), cerámica común torneada (CCT, 8 piezas) y Terra sigillata hispánica tardía (TSHT, 28 piezas). También se estudian dos fragmentos de cerámica oscura (CO) de difícil clasificación.

El estudio arqueométrico se ha realizado mediante microscopía petrográfica de lámina delgada sobre secciones transversales, difracción de rayos-X y colorimetría de superficies. También se ha realizado una estimación de la densidad de los fragmentos cerámicos.

La composición mineralógica de las piezas es muy similar, se identifican cuarzo, feldespatos, filosilicatos (micas-illita) y proporciones variables de hematites. Las micas están ausentes en cinco de los fragmentos estudiados. En 14 piezas, 11 de ellas pertenecientes a la TSHT, se ha identificado gehlenita. En el estudio petrográfico se identifican cuarzo y feldespatos como los principales desgrasantes, ocasionalmente se han identificado fragmentos de roca metamórfica y de chamota. Texturalmente hay diferencia entre los fragmentos de TSHT y los otros grupos. La TSHT tiene matriz arcillosa de poca porosidad y los desgrasantes son de menor tamaño que en los otros grupos, indicando una mejor selección de los materiales. La temperatura de cocción para la mayoría de las piezas se sitúa en el intervalo 750-850°C, entre el inicio de la desestabilización de la illita y de los feldespatos y su destrucción o vitrificación total. Sólo una pieza ha sufrido temperaturas más elevadas, suficientes para la destrucción de la estructura de la illita. En este rango de temperaturas se produce además la recristalización de hematites y la

neoformación de gehlenita en las pastas que inicialmente contenían carbonatos. De acuerdo a los resultados obtenidos se propone un origen local para los materiales estudiados.

ADSORCIÓN BINARIA DE METALES PESADOS EN SOLUCIÓN ACUOSA SOBRE ARCILLAS NATURALES

E. Padilla-Ortega, R. Leyva-Ramos

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, S.L.P., México

En las descargas de las industrias minera, metalmecánica, refinación, fundición y fabricación de baterías se han detectado elevadas concentraciones de Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) y Zn(II), cuya presencia es de gran preocupación debido a que estos metales son cancerígenos. La adsorción es un proceso ampliamente utilizado para la eliminación de metales pesados de aguas residuales debido a su versatilidad y fácil operación. La adsorción individual de metales pesados en solución acuosa sobre diversos adsorbentes ha sido ampliamente reportada con excelentes resultados. No obstante, las descargas industriales contienen dos o más metales en solución, por lo que, el estudio de la adsorción multicomponente despierta un gran interés, ya que permitirá conocer la selectividad y afinidad del adsorbente sobre uno u otro metal y la competencia por los sitios de adsorción. La adsorción competitiva de Cd(II)-Zn(II) y Pb(II)-Cu(II) en solución acuosa sobre sepiolita y vermiculita, respectivamente fue estudiada en este trabajo. Los datos experimentales del equilibrio de adsorción competitivo se obtuvieron en un adsorbedor de lote. La cantidad de masa adsorbida se calculó mediante un balance de masa de cada uno de los metales presentes en la solución. Los datos experimentales del equilibrio de adsorción competitivo se interpretaron con los modelos de Langmuir multicomponente [1], multicomponente extendido [2], Langmuir Langmuir multicomponente modificado con factor de interacción η_i [3], Redlich-Peterson (R-P) multicomponente [3], R-P multicomponente modificado con factor de interacción η_i [3], Freundlich multicomponente extendido [1] y Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS) [4]. El modelo de R-P multicomponente modificado con factor de interacción ni fue el que ajustó satisfactoriamente la adsorción competitiva de Pb(II)-Cu(II) sobre vermiculita, ya que presentó un menor porcentaje de desviación promedio (7,97%). Los datos del equilibrio de adsorción competitivo de Cd(II)-Zn(II) sobre sepiolita fueron ajustados con el modelo de Langmuir multicomponente modificado con factor de interacción η; el porcentaje de desviación de este modelo fue de 22,2%.

El valor del factor de interacción (η_i) permitió inferir que existe una mayor afinidad competitiva de la superficie de la sepiolita por el Zn(II) que por el Cd(II), ya que el valor de n_{Z_0} (0,088) fue menor a n_{Cd} (1,24), es decir, el modelo dedujo un efecto mayor sobre la capacidad de la sepiolita para adsorber Cd(II) en presencia del Zn(II) que viceversa. De igual manera, en el sistema Pb(II)-Cu(II) sobre vermiculita se encontró que el valor de η Pb (0,828) fue menor a ηCu (1,01). Se encontró que el Mg(II) presente en la sepiolita es mucho más afín a intercambiarse por el Zn(II) que por el Cd(II), cuando ambos se encuentran presentes en solución, ya que en los experimentos de adsorción competitiva se obtuvo que la presencia del Cd(II) no interfiere con la capacidad de la sepiolita para adsorber Zn(II); sin embargo, la masa de Cd(II) adsorbida disminuyó significativamente por la presencia del Zn(II), ya que ésta se redujo 14,5 veces. Los resultados de competitividad de Pb(II) y Cu(II) revelaron que estos dos metales compitieron por los sitios de intercambio de la vermiculita, resultando en la reducción de la masa de metal adsorbido por la presencia del otro. El Pb(II) se adsorbió más selectivamente que el Cu(II) sobre vermiculita. La presencia de Pb(II) ocasionó que la capacidad para adsorber Cu(II) se redujera un 72 % mientras que el Cu(II) afectó muy levemente (34%) la capacidad de adsorber Pb(II).

Referencias

- [1] Papageorgiou, S.K, Katsaros, F.K., Kouvelos, E.P., Kanellopoulos, N.K. (2009) Journal of Hazardous Materials, **162**, 1347–1354.
- [2] Yang, R. T. (1987) Gas Separation by Adsorption Processes, Butterworth, Boston.
- [3] Srivastava, V. C., Mall, I.D., Mishra, I.M. (2006) Separation Science and Technology, **41**, 2685-2710.
- [4] Sheindorf, C., Rebhun, M., Sheintuch, M. (1981) Journal of Colloid and Interface Science, **79**, 136-142.

UN ANÁLOGO NATURAL DE LA BARRERA ARCILLOSA DE UN AGP DE RRAA: EL YACIMIENTO DE BENTONITA DE MORRÓN DE MATEO (CABO DE GATA, ALMERÍA)

M. Pelayo, M.A. Labajo, L. Pérez del Villar

Dpto. de Medio Ambiente, CIEMAT, Avda. Complutense 40, 28040 Madrid

El yacimiento de bentonita de Morrón de Mateo está siendo estudiado como análogo natural del efecto térmico y geoquímico que puede esperarse en la barrera de arcilla de un AGP de residuos radiactivos de alta actividad (RRAA) después de su clausura. Los materiales piroclásticos (formación tobas blancas) parcialmente bentonitizados de este yacimiento, así como las biocalcarenitas intercaladas entre ellos, fueron intruidos por un domo volcánico riodacítico que produjo un proceso metasomático que afectó a ambos tipos de materiales. Así, la calcita de las biocalcarenitas se transformó en dolomita rica en Fe (Mn), ankerita y esferosiderita, mientras que las esmectitas alumínicas dioctédricas, similares a las de otros yacimientos de la región, se transformaron en esmectitas ricas en Fe y Mg (Pérez del Villar et al. 2005). Estas observaciones justificaron la continuación del estudio de este yacimiento con el fin de confirmar las observaciones descritas y detectar estadios más avanzados de transformación de las esmectitas a interestratificados esmectita/clorita. Además, este estudio se ha ampliado a las tobas blancas procedentes de sondeos, y a los materiales epiclásticos suprayacentes (formación mass flow). De ambas formaciones se tomaron muestras próximas y lejanas al domo volcánico, estableciendo sus características texturales, mineralógicas, geoquímicas y cristaloquímicas.

Los resultados obtenidos por DRX han puesto de manifiesto que en las tobas blancas existen diferencias mineralógicas entre las muestras próximas y lejanas al domo volcánico. Así, en las primeras, los filosilicatos están constituidos esencialmente por esmectitas y trazas de illita y de un mineral a 7.4 Á, que probablemente sea un interestratificado clorita/esmectita. Además, en algunas muestras coexisten las esmectitas di y trioctaédricas. Por el contrario, las muestras lejanas están constituidas por esmectitas dioctaédricas y ocasionalmente trazas de illita. Por lo que se refiere a la formación *mass flow,* los filosilicatos de las muestras próximas y lejanas al domo son mineralógicamente similares y están constituidas por esmectita y, en menor

proporción, por un interestratificado ordenado clorita/esmectita, del tipo corrensita, que ocasionalmente es bastante abundante. Las relaciones texturales observadas mediante MEB indican, por un lado, que existe corrensita sólo en las tobas blancas próximas al domo, y por otro, que tanto en éstas como en la formación *mass flow*, este interestratificado procede de la alteración de la esmectita. En relación a la composición química, las esmectitas de las tobas blancas distales tienen una composición bastante homogénea y la fórmula estructural corresponde a esmectitas alumínicas dioctaédricas, tipo montmorillonita; mientras que de las muestras proximales presentan una mayor variabilidad en su composición, siendo, generalmente, más ricas en Fe v Mg. En función de la distribución de cargas y el contenido de Fe³⁺ octaédrico, la fórmula estructural de estas esmectitas corresponde a montmorillonitas alumínicas, montmorillonitas no ideales y beidellitas ricas en Fe. Las esmectitas de la formación mass flow tienen una composición más heterogénea, pero siempre con altos contenidos en Fe y Mg y, por lo tanto, similares a algunas de las esmectitas de las tobas blancas proximales. La fórmula estructural de estas esmectitas se corresponde con beidellitas ricas en Fe.

Estos datos sugieren que las rocas piroclásticas bentonitizadas del área de Morrón de Mateo fueron afectadas por un proceso propilítico posterior, favorecido probablemente por el domo riodacítico, el cual sería el foco térmico y el de las soluciones ricas en Fe y Mg (Mn). Bajo estas condiciones, las bentonitas y las biocalcarenitas experimentarían: i) la transformación de la esmectita rica en Fe-Mg de la formación mass flow en un interestratificado ordenado tipo corrensita (Pelayo et al., 2011); ii) la transformación de la esmectita alumínica de las tobas blancas próximas al domo en esmectitas ricas en Fe y Mg (Pérez del Villar et al., 2005) y, en menor proporción, en corrensita; y iii) la calcita en los carbonatos de Fe y Mn antes citados. Por consiguiente, el sistema en estudio podría considerarse como un ejemplo de análogo natural del comportamiento térmico y químico de la barrera arcillosa de un AGP de RRAA. Así, las esmectitas alumínicas dioctaédricas sometidas a una interacción intensa y prolongada con soluciones calientes ricas en Fe y Mg se transformarían en esmectitas tri-octaédricas, corrensita y, finalmente, clorita, proceso que haría perder las características de las esmectitas candidatas para la fabricación de la barrera de ingeniería (Pérez del Villar el al., 2005).

Referencias

Pérez del Villar et al. (2005) Applied Geochemistry, **20**, 2252-2282 Pelayo et al. (2011) Applied Geochemistry, **26**, 1153-1168

TITANOSILICATOS LAMINARES CON APLICACIÓN COMO BIOCIDA

J. Pérez-Carvajal*, P. Lalueza**, C. Casado**, J. Coronas**

*Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC. Cantoblanco, 28049

Madrid

Noveles titanosilicatos que presentan estructura laminar han sido recientemente sintetizados a través de sus precursores [1,2]. Estos titanosilicatos presentan cualidades propias de las arcillas como son capacidad de adsorción, intercalación e intercambio iónico.

En este trabajo se ha utilizado la capacidad de intercambio iónico para incorporar metales (cobre, plata y zinc) en este tipo de estructuras a partir de sus correspondientes nitratos, con la finalidad de desarrollar nuevos materiales que presenten actividad como biocidas sobre un tipo de bacteria especialmente resistente a los antibióticos (*Staphylococcus aureu*) [3]. Estas bacterias generan un biofilm [4] superficial que impide el acceso a los antibióticos convencionales, orgánicos, con lo que el uso de metales como agentes biocidas vuelve a cobrar importancia en bacterias especialmente resistentes [5].

Los titanosilicatos seleccionados en este trabajo son JDF-L1 y AM-4 [6,7]. JDF-L1 es un sólido laminar que contiene titanio (IV) pentacoordinado y silicio tetraédrico que se ordenan formando láminas continuas. AM-4 contiene octaedros de titanio que se alternan con tetraedros de silicio y presenta cationes sodio tanto interlaminares como en pequeñas cajas. El tamaño de las partículas sintetizadas ha sido controlado mediante un crecimiento secundario para obtener cristales más pequeños y favorecer el intercambio iónico [8].

Los materiales obtenidos preservan su estructura cristalina tras la reacción de intercambio, presentando menos variación en JDF-L1 que en AM-4. La masa de metal incorporado varía en función del metal seleccionado y la estructura, siendo mayor en AM-4 que en JDF-L1. Las muestras intercambiadas con cationes plata, presentan nanopartículas de plata metálica, mayoritariamente en los bordes del cristal en JDF-L1 y por toda la estructura en AM-4.

^{**}Instituto de Nanociencia de Aragón, Mariano Esquillor, 50018 Zaragoza

Todos los materiales testados presentan un buen rendimiento como agentes biocidas, incluso JDF-L1 presenta actividad biocida per se. Destaca AM-4 intercambiado con plata, ya que produce la extinción completa de las colonias a las que se pone en contacto en un tiempo inferior a 24 horas.

Referencias

- [1] Rocha, J., Anderson, M.W. (2000) European Journal of Inorganic Chemistry, Microreviews, 801-818.
- [2] Roberts, M.A., Sankar, G., Thomas, J.M., Jones, R.H., Du, H., Chen, J., Pang, W., Xu, R. (1996) Nature, **381**, 401-404.
- [3] Monzón, M., García-Alvarez, F., Laclériga Gracia, E., Leiva, J., Oteiza, C., Amorena, B. (2001) Journal of Orthopaedic Research, **19**, 820-826.
- [4] Monteiro, D.R., Gorup, L.F., Takamiya, A.S., Ruvollo-Filho, A.C., Rodrigues de Camargo, E., Barros Barbosa, D. (2009) International Journal of Pharmaceutics, **34**, 103-110.
- [5] Matsumura, Y., Yoshikata, K., Kunisaki, S., Tsuchido, T. (2003) Applied and Environmental Microbiology, **69**, 4278-4281.
- [6] Casado, C., Ambroj, D., Mayoral, A., Vispe, E., Téllez, C., Coronas, J. (2011) European Journal of Inorganic Chemistry, **2011**, 2247-2253.
- [7] Lin, Z., Rocha, J., Brandao, P., Ferreira, A., Esculcas, A.P., Pedrosa de Jesus, J.D. Philippou, A., Anderson, M.W. (1997) Journal of Physical Chemistry B, **101**, 7114-7120.
- [8] Rubio, C., Casado, C., Uriel, S., Téllez, C., Coronas, J. (2009) Materials Letters, **63**, 113-115.

EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN SOBRE EL HIERRO ESTRUCTURAL EN BENTONITAS COMERCIALES

A.H. Pizarro, C.B. Molina, J.J. Rodríguez

Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid. Cantoblanco. 28049

Madrid

Las arcillas son materiales baratos y abundantes, de fácil manejo y gran estabilidad a elevadas temperaturas. Existe un gran número de posibilidades para mejorar sus propiedades intrínsecas de cara a su uso en diferentes aplicaciones, lo que hace de estos materiales objeto de una continua investigación para su explotación (Konta, 1995; Gatica y Vidal, 2010). Actualmente las arcillas son importantes materiales con un gran número de aplicaciones en las industrias de extracción de petróleo, fabricación de materiales cerámicos, papel y metales. Se emplean como adsorbentes, dispersantes, agentes de decoloración, intercambiadores iónicos y catalizadores (Harvey y Lagaly, 2006). Por su parte, las bentonitas son arcillas constituidas principalmente por minerales del grupo de las esmectitas, como puede ser la montmorillonita.

En el presente trabajo se ha estudiado el efecto de la temperatura de calcinación sobre el Fe que forma parte de la estructura de diferentes bentonitas comerciales, presente mayoritariamente como Fe³⁺. Para ello se han comparado bentonitas purificadas de las marcas Fisher y Sigma tras un tratamiento térmico a 400 y 800 °C. La caracterización de los materiales resultantes se ha llevado a cabo mediante estudios de lixiviación de Fe, análisis de rayos X, XPS y medidas de área superficial y volumen de poro mediante la técnica de adsorción-desorción de nitrógeno, de cara a su posible utilidad como soporte y catalizador en reacciones de oxidación.

Los análisis de DRX de las muestras sin calcinar y calcinadas muestran un desplazamiento del pico correspondiente al plano *001* desde alrededor de 7º en las arcillas no calcinadas hasta 9º en las calcinadas, indicando el colapso de la estructura cuando la muestra fue calcinada a 800 °C.

Las bentonitas calcinadas a elevadas temperaturas sufrieron una pérdida de microporosidad y una oxidación del hierro estructural. La lixiviación de Fe en

reacciones de oxidación de 4-clorofenol empleando estas arcillas, a pH ácido (3,5) y 25 °C, tras 4 horas de reacción, fue menor de 1 mg/L. La conversión del compuesto inicial (4-Clorofenol) fue superior al 80% en todos los casos. La disminución de carbono orgánico total (COT) superó el 20 % utilizando arcillas calcinadas a 800 °C.

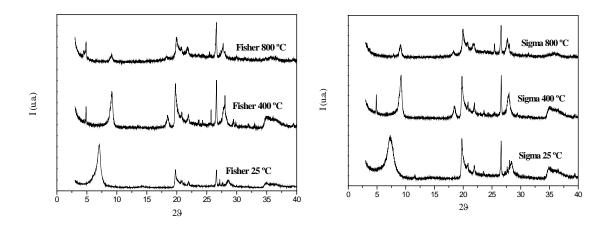


Figura 1. Difractogramas de rayos X de las arcillas sin calcinar y calcinadas a diferentes temperaturas.

Referencias

Gatica, J.M., Vidal, H. (2010) Journal of Hazardous Materials, **181**, 9-18. Harvey, C.C. and Lagally, G. (2006) Handbook of Clay Science (F. Bergaya, B.K.G. Theng and G. Lagaly, eds.). Developments in Clay Science, vol. 1, Chapter 10.1, Conventional applications.

Konta, J. (1995) Applied Clay Science, 10, 275-335.

ESTIMACIÓN DE LA BIODURABILIDAD DE PARTÍCULAS DE ESMECTITA INHALADAS

M.E. Ramos*, C. Cappelli*, M. Rozalén*, S. Fiore**, F.J. Huertas*

*Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, CSIC-Universidad de Granada. 18100 Armilla, Granada

**Laboratory of Environmental & Medical Geology, IMAA-CNR. Tito Scalo, 85000, Italia

La Organización Mundial de la Salud ha identificado a la esmectita como un mineral potencialmente peligroso, capaz de generar fibrosis moderada en los pulmones después de una exposición prolongada. La magnitud de los daños producidos depende de varios factores como la morfología de las partículas, solubilidad en condiciones intracelulares de macrófagos o fluidos intersticiales, duración de la exposición y capacidad para activar las células fagocíticas. Así, los efectos perjudiciales están relacionados con el tiempo que la esmectita tarda en degradarse una vez que alcanza las cavidades alveolares. El objetivo de este estudio es estimar la biodurabilidad de las partículas de esmectita inhaladas mediante el cálculo aproximado de su tiempo de residencia en los pulmones. Para ello, se utilizan las velocidades de disolución de esmectita en fluidos pulmonares sintéticos.

Las velocidades de disolución de montmorillonita potásica se midieron en soluciones de Gamble modificadas, a pH 4 (macrófagos) y 7.5 (fluidos intersticiales) y 37 °C, en reactores de flujo continuo con agitación. Las soluciones contenían (además de sales inorgánicas) ácidos orgánicos y aminoácidos que se encuentran en los fluidos pulmonares, en una concentración aproximada de: 1.5 mM de lactato, 0.15 mM de glicina y 0.15 mM de citrato. Para la evaluación del efecto catalizador de los ligandos, se realizaron experimentos independientes para cada uno de ellos. El cálculo de las velocidades de disolución se llevó a cabo midiendo la concentración de los cationes liberados a la solución (Si, Al, Mg) en condiciones de estado estacionario. Este procedimiento permite un control de las condiciones de saturación del experimento.

La estimación de la biodurabilidad mediante los cálculos cinéticos se llevó a cabo utilizando un modelo simplificado. Se asumió que la forma de las

partículas es un disco de 500 nm de diámetro (determinado por microscopía electrónica de transmisión) y 5 nm de grosor, lo cual corresponde a 4 láminas de esmectita con una capa de agua interlaminar. Además, se tuvo en cuenta que la reacción de disolución tiene lugar desde los bordes hacia el interior. La fórmula utilizada en el cálculo fue la siguiente:

$$r^2 = r_0^2 - \frac{Rate_v}{\pi h}t$$

donde r es el radio de la partícula a un tiempo transcurrido t, r_0 es el radio inicial (250 nm), $Rate_v$ la velocidad de disolución volumétrica (cm³ s⁻¹) y h el grosor de la partícula (5 nm).

Los resultados mostraron que el lactato y la glicina no afectan a las velocidades de disolución de montmorillonita a pH 4 y pH 7.5, si se comparan con las velocidades obtenidas en ausencia de ligandos orgánicos. Sin embargo, el citrato aumenta la velocidad de disolución 0.5 órdenes de magnitud a pH 4 y más de un orden de magnitud a pH 7.5. Las velocidades calculadas permitieron estimar la variación de las dimensiones de la partícula inhalada con el tiempo transcurrido, asumiendo que el área superficial reactiva corresponde a la de los bordes de la partícula. En términos generales, las partículas de arcilla se disuelven más rápido a pH 4 (macrófagos) que a pH 7.5 (fluidos intersticiales). Considerando el efecto por separado de cada uno de los ligandos estudiados, solamente el citrato aumenta sustancialmente la velocidad de disolución de la esmectita. Este efecto es mayor a pH 4 que a pH 7.5. A pH 7.5, una partícula de 500 nm de diámetro se puede reducir un 25% en presencia de citrato después de 10 años, mientras la solución compuesta únicamente por sales hace que ésta reducción sólo sea de un 10%.

En general, extendiendo las conclusiones a otros filosilicatos 2:1, la eficiencia de la degradación química de partículas arcillosas inhaladas (esmectitas, illitas, micas) es baja en condiciones pulmonares y son necesarios varios años para reducir el tamaño de las partículas hasta la mitad. Aunque las condiciones utilizadas no reproducen exactamente la complejidad del cuerpo humano, la aplicación de métodos geoquímicos puede ayudar a las ciencias de la salud a comprender los riesgos derivados de la interacción del organismo tanto con minerales tóxicos como con aquellos considerados inertes como son los minerales de la arcilla.

ESTUDIO DE LOS PROCESOS EN LA INTERFASE HORMIGÓN/BENTONITA COMPACTADA MEDIANTE MEB/EDX

A.I. Ruiz*, R. Fernández*, R. Vigil de la Villa*, M.J. Turrero**, E. Torres**, A. Escribano**, J. Cuevas*

*Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, Cantoblanco, 28049 Madrid

**CIEMAT, Avenida de la Complutense 22, 28040 Madrid

La principal barrera de ingeniería considerada en el concepto de Almacenamiento Geológico Profundo (AGP) es la bentonita compactada, en la que el mineral mayoritario es la montmorillonita y confiere a la arcilla las características fisicoquímicas adecuadas para actuar como material de confinamiento. En el caso de un AGP en una formación arcillosa, la reactividad de la disolución alcalina proveniente de la degradación de la barrera de hormigón, y las diferentes características físicas y químicas de los demás materiales que conforman las barreras (cánister metálico que contiene a los residuos, formación geológica, etc.), hacen necesario el estudio del comportamiento químico, físico y mineralógico a largo plazo en las sucesivas interfases entre materiales, especialmente la interacción que tendrá lugar entre el hormigón y la bentonita.

Para estudiar la interacción entre el hormigón y la bentonita compactada, se montaron diferentes experimentos en celdas de mediana escala con una duración de 4 a 8 años. Recientemente, uno de los experimentos fue desmantelado y en este momento se encuentra en fase de estudio. Este experimento consistió en inyectar una disolución salina similar a la de la formación arcillosa de referencia española (de tipo Na-Mg-SO₄-Cl, con una concentración aproximada de 0.2 M y pH 7.6) a través de una columna de hormigón (7 cm de diámetro × 3 cm de espesor), la cual se encuentra en estas celdas en contacto directo con otra columna del mismo diámetro y un espesor de 7 cm de bentonita FEBEX compactada a una densidad seca de 1.6 g/cm³. Esta bentonita es originaria de Almería y es considerada como material de referencia en el concepto español de confinamiento de residuos radiactivos. La temperatura se mantuvo constante durante todo el experimento a 25 °C en la zona superior (hormigón) y a 100 °C en el lado opuesto (bentonita), creándose, por tanto, un gradiente térmico a lo largo de la columna. Los ensayos

permanecieron bajo las condiciones descritas durante 4.7 años, tras lo cual se prepararon secciones pulidas cercanas a la interfase que se analizaron mediante el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) y microanálisis EDX.

El análisis ha permitido localizar frentes de difusión y la medida de la alteración química en la zona de la interfase hormigón-bentonita. Los perfiles de composición química tomados a lo largo de la columna hormigón-bentonita confirman el enriquecimiento en Mg característico en los 5 primeros milímetros de la interfase. El frente de calcio excede los dos primeros milímetros confirmando la difusión alcalina. La observación detallada de superficies frescas de la muestra en la interfase mediante MEB reveló la existencia de venillas blanquecinas, características de enriquecimiento cálcico, siendo también identificada calcita, principalmente en la bentonita y materiales del tipo de silicatos aluminocálcicos hidratados (C-A-S-H).

Las características de la reacción han sido estudiadas mediante técnicas complementarias, detectándose la precipitación de brucita, calcita y aragonito en la interfase hormigón-agua salina y la carbonatación casi completa de la matriz de hormigón mediante Difracción de Rayos X (DRX) y Espectroscopia de Infrarrojos por Transformada de Fourier (FTIR). La identificación de fases tipo C-S-H y C-A-S-H no ha sido conclusiva, por lo que se hace aún necesaria la separación de la fracción arcilla y el estudio en detalle de la interfase mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES GRAFÉNICOS A PARTIR DE FUENTES NATURALES Y USO DE ARCILLAS COMO SOPORTE

C. Ruiz-García, M. Darder, P. Aranda, F.M. Fernandes, F.J. Palomares, E. Zatile, S. Álvarez-García, A. de Andrés, E. Ruiz-Hitzky

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, Cantoblanco, 28049 Madrid

El desarrollo de materiales nanoestructurados constituye un campo de investigación cada vez de mayor interés no solo desde un punto de vista científico sino también industrial. En este sentido, son cada vez más numerosos los trabajos relacionados con el uso de arcillas para la preparación de materiales funcionales útiles para aplicaciones en procesos de adsorción y separación, catálisis, almacenamiento de energía o como componentes de diversos dispositivos electroquímicos del tipo de los sensores, adquiriendo especial relevancia el empleo de arcillas como soporte de compuestos orgánicos para la generación de materiales carbonosos nanoestructurados [1]. Por otro lado, es manifiesto el actual interés mundial en el estudio del grafeno. variedad alotrópica del carbono relacionada con el grafito y caracterizada por estar formada por un solo plano de átomos de carbono, lo que confiere características excepcionales, relacionadas particularmente propiedades electrónicas y mecánicas. Por ello, existe un interés creciente en la búsqueda de métodos de preparación por vía química que sean simples, ecológicos, escalables y de bajo coste. Dentro de esta temática, nuestro grupo de trabajo ha desarrollado recientemente nuevas estrategias de síntesis que implican el empleo de compuestos de tipo natural como fuentes de los materiales carbonosos que se generan aprovechando las características texturales de arcillas con diversa topología, laminar como las esmectitas o fibrosa como la sepiolita y la palygorskita [2].

Así, resultados recientes han demostrado la posibilidad de preparar materiales carbonosos de tipo grafénico a partir de recursos naturales, tales como la sacarosa [3] y la gelatina [4], utilizando sólidos porosos basados en sílice. Los materiales resultantes muestran características interesantes, habiéndose comprobado la presencia mayoritaria de carbón tipo sp² lo que se traduce en una muy buena conductividad eléctrica, incluso en presencia de la matriz aislante del silicato. Sin embargo, el mecanismo de la formación del grafeno es

todavía oscuro y en esta comunicación se introducirán resultados recientes llevados a cabo en el grupo en los que, por un lado, se busca lograr la optimización en los procesos de preparación a partir de azúcar y gelatina, y, por otro, comprender los mecanismos de formación que operan en las especiales condiciones de síntesis a partir de los precursores soportados en arcillas.

En este contexto, en la presente comunicación se presentarán resultados relacionados con la preparación de diversos materiales grafeno-sepiolita a partir de azúcar, caramelo y gelatina en diversas condiciones experimentales. Dichos materiales se han caracterizado por técnicas espectroscópicas como XPS, Raman e impedancia electroquímica, así como microscopías electrónicas de barrido y de transmisión, con el fin de comprender los mecanismos de formación que operan en distintas condiciones de síntesis y evaluar sus propiedades de conductividad electrónica. Por otro lado, estos materiales han sido empleados como nanocargas de tipo conductor en diversos biopolímeros, lo que es de potencial interés en el desarrollo de bioplásticos conductores o componentes de dispositivos electroquímicos del tipo de los sensores de iones.

Referencias

- [1] Aranda, P. En: Clay-Based Polymer Nanocomposites, CMS Workshop Lectures Series Vol. 14. Carrado K.A., Bergaya, F. eds., The Clay Minerals Society, Chantilly, (2007), 171-196; Aranda, P., Darder, M., Fernández-Saavedra, R., López-Blanco, M., Ruiz-Hitzky, E. (2006) Thin Solids Films, 495, 104-112.
- [2] Ruiz-Hitzky, E., Darder, M., Fernandes, F.M., Zatile, E., Palomares, F.J., Aranda, P. (2011) Advanced Materials DOI: 10.1002/adma.201101988 (publicado on-line).
- [3] Darder, M., Ruiz-Hitzky, E. (2005) Journal of Materials Chemistry, **15**, 3913-3918; Gómez-Avilés, A., Darder, M., Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E. (2007) Angewandte Chemie International Edition, **46**, 923-925; ib. (2010) Applied Clay Science, **47**, 203-211.
- [4] Ruiz-Hitzky, E., Fernandes, F.M. Patente Española 201130835 (2011).

ESTUDIO EXPERIMENTAL Y SIMULACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE UNA ARCILLA HETEROGÉNEA EN CONTACTO CON LIXIVIADOS ÁCIDOS DE VERTEDEROS

I.S. de Soto, M. Regadío, A.I. Ruiz, R. Fernández, A. Ortega, J. Cuevas

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

Los vertederos de residuos urbanos (RU) son emplazamientos destinados al almacenamiento de residuos no peligrosos. Consisten en instalaciones permanentes en las cuales se almacenan los residuos urbanos para su control y estabilización. La protección del suelo y de las aguas subterráneas en el entorno del vertedero debe llevarse a cabo mediante la combinación de una barrera geológica, normalmente una capa arcillosa y de un revestimiento artificial situados ambos en la base y laterales del vertedero, sobre los que se van a depositar los futuros residuos urbanos. Para asegurar la impermeabilización de la zona, la barrera geológica natural, siguiendo la normativa vigente, debe tener una permeabilidas1,0·10 -9m/s y un espesor superior o igual a un metro.

Debido a la complejidad de dichas instalaciones, en los últimos años, el estudio del comportamiento de la barrera arcillosa de la base de los vertederos se ha llevado a cabo tanto a escala real como a escala de laboratorio. En este trabajo se presentan los resultados de un ensayo de difusión a escala de laboratorio y su posterior simulación numérica.

La arcilla utilizada en el ensayo de difusión corresponde con un material Mioceno compuesto por illita, esmectita y carbonatos (arcilla de Bailén). El agua de poro de la arcilla se caracteriza por una alta concentración en sales (aprox. 0.1 M) siendo el sulfato y el calcio el anión y catión predominantes, respectivamente.

El ensayo de difusión consistió en poner en contacto una pastilla de arcilla saturada y compactada de 11 cm de espesor con un lixiviado sintético ácido (correspondiente a la etapa acetogénica de la degradación de la materia orgánica) durante 77 días. El experimento se mantuvo a una temperatura constante de 25-30 °C y el lixiviado en agitación constante. Posteriormente, se

procedió al desmantelamiento de la celda de difusión y recogida de las muestras de lixiviado y arcilla para su análisis desde un punto de vista mineralógico, químico y físico siguiendo los procedimientos habituales.

Los resultados obtenidos han permitido estudiar los procesos geoquímicos que tienen lugar en las barreras arcillosas de la base de los vertederos. Estos procesos son: precipitación-disolución de carbonatos, neutralización del frente ácido, procesos de intercambio catiónico, reducción de sulfatos y difusión de solutos.

Finalmente, se realizó un modelo numérico capaz de reproducir dichos procesos geoquímicos. De este modo, se pudieron estimar los coeficientes de difusión de los solutos a través del material compactado, la tasa de degradación de la materia orgánica asociada a la sulfato-reducción y las constantes de intercambio catiónico de la arcilla.

LIPID-BASED BIO-NANOHYBRIDS FOR THERMAL STABILIZATION OF VIRAL SPECIES AND APPLICATION AS INFLUENZA VACCINES

B. Wicklein*, M.A. Martin del Burgo**, M. Yuste**, M. Darder*, P. Aranda*, J. Ortin***, G. del Real**, E. Ruiz-Hitzky*

*Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC. Cantoblanco, 28049 Madrid

**Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria, Ctra. de la Coruña Km 7,5, 28040 Madrid

***Centro Nacional de Biotecnología, CSIC, Cantoblanco, 28049 Madrid

We report the preparation and efficacy testing of influenza A vaccines composed of bio-nanohybrids based on phospholipid modified clays [1] as carrier for either inactivated influenza A virus particles (PR8/H1N1) or the main surface influenza antigen hemagglutinin (HA) (Fig. 1A and B) [2]. Thermal stabilization of vaccines during shipment and distribution is a challenging task, especially in developing countries. To address this question, we have designed a novel carrier platform based on two types of clays, sepiolite and Mg/Al type layered double hydroxide, displaying biomimetic lipid interfaces to ensure native and maximum stability of immobilized antigens. It is well known that solid adjuvants as vaccine carriers may inflict conformational alterations on the antigen by strong interactions and thus, diminish its immunogenic potential [3]. Therefore, lipid bilayer membranes are incorporated to modulate these interactions. In addition to the use of the whole viral particle, the surface antigen HA was also immobilized on the lipid interface mimicking its localization on the viral membrane. As a result, these vaccine modifications preserved the biological nature of the antigens (Fig. 1C), elicited virus-specific antibodies in mice and showed higher thermal stability as compared to aluminum salts, the currently most widely used antigenic adjuvant [4].

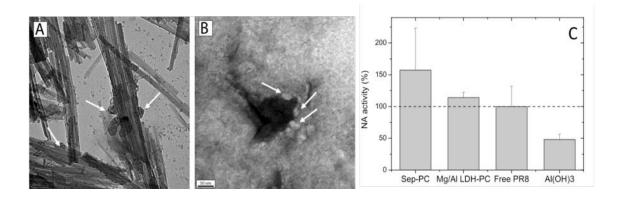


Figure 1. TEM micrographs of PR8 virus particles (white arrows) assembled on sepiolite (A) and Mg/Al LDH bio-nanohybrids (B). Neuraminidase (NA) activity of PR8 virus immobilized on SEP-PC, Mg/Al LDH-PC, and Al(OH)₃ gel is given relative to the activity of free virus and used as estimate for the residual bioactivity of the supported virus(C).

Acknowledgments. This work was partially supported by the CICYT (MAT2009-09960) and the CSIC (PIF08-018). B.W. acknowledges the Comunidad de Madrid for the *Personal Investigador de Apoyo* contract.

References

- [1] Ruiz-Hitzky, E., Darder, M., Aranda, P., Ariga, K. (2010) Advanced Materials, **22**, 323-336.
- [2] Ruiz-Hitzky, E., Darder, M., Aranda, P., Martin del Burgo, M.A., del Real, G. (2009) Advanced Materials, **21**, 4167-4171.
- [3] Clapp, T., Siebert, P., Chen, D., Jones Braun, L. (2010) Journal of Pharmaceutical Sciences, **100**, 388-401.
- [4] Wicklein, B., Martin del Burgo, M.A., Yuste, M., Darder, M., Aranda, P., Ortin, J., del Real, G., Ruiz-Hitzky, E. (2011), *in preparation*.

ÍNDICE DE AUTORES

A		F	
Adelino, M.A. Albeniz, S. Alcântara, A.C.S. Alonso-Azcárate, J. Álvarez-García, S. Aranda, P. Arostegi, J. Astudillo, J.	19 21 23 5 83 23, 57, 61, 83, 87 25 43	Fernandes, F.M. Fernández, A.M. Fernández, R. Fernández-Caliani, J.C. Fernández-García, J. Fiore, S.	83 39, 41, 43 45, 81, 85 47 49 79
В		Galeano, L.A. Gámiz, B.	51 53
Baceta, J.I. Barba-Brioso, C. Barrenechea, J.F. Bauluz, B. Bedmar, E.J. Benedicto, A.	25 47 59 27 63 29	Garcés, S. García-Romero, E. Gil, A. Giráldez, I. González García, V. González, I. González, J.M. González-Alfaro, Y.	55 49, 65 21, 35, 51, 55 47 9 49 27 57
С		González-Corrochano, B.	5
Cabrera, A. Calefi, P.S. Cama, J. Cappelli, C. Carracedo, M. Casado, C. Celis, R. Ciuffi, K.J.	31 35 33 33, 79 25 75 19, 31, 53 35	H Hermosín, M.C. Hinojal, R. Huertas, F.J.	19, 31, 53 59 33, 79
Cornejo, J. Coronas, J. Correa, D. Cox, L. Cuevas, J.	19, 31, 53 75 63 31 39, 45, 63, 81, 85	J Johnston, C.T.	53
D		K	
Darder, M. de Andrés, A. de Faria, E.H.	23, 61, 83, 87 83 35	Koriche, Y. Korili, S.A. Koskinen, W.C.	61 21, 35, 55 31
de Santiago, C. de Soto, I.S. Degueldre, C. del Real, G.	59 85 29 87	Labajo, M.A. Lalueza, P.	73 75
E		Leguey, S. Leyva-Ramos, R. López-Capdevila, S.	63 71 23
Escribano, A.	81	Luque, F.J.	59

М		Rodríguez, J.J. Rozalén, M.	77 79
Manchado, E.	65	Ruiz, A.I.	45, 63, 81, 85
Marçal, L.	35	Ruiz-García, C.	83
Martin del Burgo, M.A.	87	Ruiz-Hitzky, E.	23, 57, 61, 83, 87
Martos, R.	67		
Mata, M.P.	67	<u> </u>	
Mateos, P.	69	S	
Mayayo, M.J.	27		
Melón, A.	39, 41, 43	Sainz-Díaz, C.I.	67
Miguel-González, F.	65	Samper, J.	41
Missana, T.	29	Sánchez Ledesma, D.M.	39, 41, 43
Molina, C.B.	77	Semsari, S.	61
Molins, E.	57	Spokas, K.	31
Moreno, S.	63	Suárez, M.	49, 65, 69
N		T	
N = 1	0.5	T	57
Nassar, E.J.	35	Taboada, E.	57
Nieto, F.	67	Timón, V.	47
		Torres, E.	81
		Trujillano, R.	21, 35
0		Turrero, M.J.	81
Ortega, A.	45, 85	V	
Ortin, J.	87	•	
		Vicente, M.A.	21, 35, 51
P		Vigil de la Villa, R.	81
		Villar, M.V.	11, 39, 41
Padilla-Ortega, E.	71	Vinsot, A.	43
Palomares, F.J.	83		
Pascual, A.	69		
Pelayo, M.	73	W	
Pérez del Villar, L.	73		
Pérez-Carvajal, J.	75	Wicklein, B.	87
Pérez-López, R.	47	,	
Pizarro, A.H.	77		
Pozuelo, J.	57	Υ	_
Pujalte, V.	25	•	
	_	Yuste, A. Yuste, M.	27 97
R		i uste, ivi.	87
Ramos, M.E.	79	Z	
Regadío, M.	85	-	
Rivera, B.	47	Zotilo E	00
Rodas, M.	5	Zatile, E.	83