Sociedad Española de Arcillas

xxIII Reunión
SEA
Toledo 2014

XXIII Reunión de la Sociedad Española de Arcillas

TOLEDO 10- 12 de Septiembre

LIBRO DE RESUMENES

XXIII Reunión
SEA
Toledo 2014

XXIII Reunión de la Sociedad Española de Arcillas

TOLEDO 10- 12 de Septiembre

LIBRO DE RESUMENES

ISBN: 84-617-1143-2
Editora: Emilia García Romero

PATROCINADORES:

Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense de Madrid.

Departamento de Geología y Geoquímica. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid.

Facultad de Ciencias Ambientales y Bioquímica- Instituto de Ciencias Ambientales (ICAM). Universidad de Castilla-La Mancha.

Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Facultad de Química. Universidad de Sevilla.

AITEMIN, Centro Tecnológico

Clariant Ibérica

Tolsa

Sepiolsa

Cerama, S.L.

COMITÉ ORGANIZADOR

Coordinadora: Emilia García Romero (UCM)
Coordinador de campo: Manuel Pozo Rodríguez (UAM)
Tesorero: Jaime Cuevas Rodríguez (UAM)
Jacinto Alonso Azcarate (U. Castilla-La Mancha)
Isabel Carretero León (U. Sevilla)
Carmen Domínguez Díaz (UAM)
José Fernández Barrenechea (UCM)
Javier Luque del Villar (UCM)
Juan Emilio Herranz Luque (UAM)
Javier García Rivas (U. Salamanca)
Isabel Iglesias Martín (UCM)
Beatriz González Corrochano (UCLM)

COMITÉ CIENTÍFICO:

La Junta Directiva de la Sociedad Española de Arcillas y el Comité Organizador actuarán como Comité Científico.

INDICE

CONFERENCIAS INVITADAS …….. 5
RESUMENES DE COMUNICACIONES …….. 13
INDICE DE AUTORES …….…… 81

CONFERENCIAS INVITADAS

ARCILLA EN MARTE: UNA HISTORIA EN 2,8 × 10^8 SOLES.

Cuadros, J. (1), **Michalski,** J. (1)

1) Earth Sciences Department. Natural History Museum. Cromwell Road. SW7 5BD Londres. Reino Unido.

Palabras clave: arcilla, Marte, vida.	Keywords: clay, life, Mars.

Introducción

Desde el descubrimiento de filosilicatos en Marte en los años noventa, el hallazgo de nuevos yacimientos, mediante teledetección infrarroja y vehículos en la superficie, ha sido una constante. Hoy se conocen una gama de filosilicatos que aparecen en diversos tipos de yacimientos, indicando varios ambientes de formación y procesos posteriores (Murchie et al., 2009). La relación causal entre filosilicatos y agua líquida plantea cuestiones sobre la existencia de ésta en Marte, sobre su evolución geológica y sobre la posibilidad de la existencia de vida en alguna de sus etapas.

Presión parcial de agua y agua líquida

A pesar de los aparentes signos de agua líquida en la morfología de muchas partes de la superficie de Marte, las condiciones predominantes durante la mayor parte de su historia (¿3,5 Ga?) indican que ésta ha sido muy escasa. Ahora mismo, existe hielo y muy poco vapor de agua. Sin embargo, algunos cálculos termodinámicos plantean la posibilidad de que la presión parcial de vapor pueda ser suficiente para garantizar condensación en ciertas circunstancias (Levin & Weatherwax). La cuestión es relevante para el estado de hidratación de arcillas expandibles. Los espectros infrarrojos de arcillas siempre muestran la presencia de agua de hidratación, lo que parece indicar que la presión parcial de vapor de agua es suficiente para mantenerla establemente. Un estudio experimental (Cloutis et al., 2007) ha mostrado que esmectitas en condiciones de atmósfera marciana mantienen agua de hidratación.

Origen de las arcillas marcianas

Los filosilicatos marcianos se distribuyen en unos pocos grupos de acuerdo con su mineralogía y forma de yacimiento (Murchie et al., 2009). La mayor parte de ellos parecen ser esmectita rica en Mg y Fe (saponita, nontronita). Existen arcillas ricas en Al que reúnen montmorillonita, beidellita y caolinita en los mismos o similares ambientes geológicos. Existen localidades donde se han identificado clorita e ilita, indicando posibles procesos diagenéticos. También se ha identificado serpentina en algunos lugares. Bastantes de los filosilicatos mencionados pudieron tener un origen hidrotermal en las etapas iniciales del planeta, cuando conservaba calor residual o provocado por bombardeo meteorítico. Otra posibilidad es la formación por alteración ácida de polvo atmosférico y regolith en nieve o hielo. En cualquier caso, los filosilicatos marcianos se formaron en el primer Ga de vida del planeta.

Agua de hidratación

Nuestro estudio de arcillas de dorsales oceánicas ricas en Fe y Mg, como posible paralelo de origen a las arcillas marcianas de la misma composición (Cuadros et al., 2013), ha mostrado la existencia de interestratificados de distinto tipo (talco-saponita, nontronita-saponita, glauconita-nontronita), lo cual sugiere que arcillas marcianas de origen hidrotermal pueden contener abundantes interestratificados. Tambien encontramos talco con agua de hidratación atrapada

en la cavidad hexagonal de la interlámina. Este agua no genera hinchamiento de las láminas (no se observa mediante difracción de rayos X) y es eliminada a temperaturas superiores a los 200 °C. Es decir, es un agua de hidratación retenida más fuertemente que la habitual en la interlámina de esmectitas. Presentamos la hipótesis de que este tipo de agua de hidratación es relativamente abundante en Marte y contribuye a la existencia de agua adsorbida en arcillas en condiciones de baja humedad.

Interestratificados caolinita-esmectita

Esmectitas alumínicas y caolinita aparecen juntas en numerosos yacimientos. Algunos datos de infrarrojo sugieren la existencia de interestratificados caolinita-esmectita. Es importante distinguir entre ambas para obtener un mejor conocimiento de los procesos que generaron las arcillas. Realizamos un estudio espectroscópico (Cuadros y Michalski, 2013) para investigar características diferenciadoras de muestras de mezclas de los dos minerales y sus interestratificados. Encontramos un analísis de la segunda derivada de los espectros que puede diferenciar entre las dos, y lo aplicamos al estudio de una selección de espectros de Marte. El resultado indica la existencia tanto de mezcla mineral como de interestratificados. Este es uno de los primeros estudios que ha determinado la presencia de interestratificados en Marte.

Vida en Marte

Si existió vida en la superficie de Marte, ésta posiblemente se extinguió hace más de 3 Ga, cuando las condiciones se tornaron completamente inhóspitas: baja temperatura, inexistencia de agua líquida abundante, desprotección del viento solar. Muchas de estas dificultades no existen en el subsuelo, o se atenúan durante un período más largo de la vida del planeta. La vida en el subsuelo es muy abundante en la Tierra, y es posible que naciera allí. Las condiciones del subsuelo en Marte parecen haber sido bastante favorables para el desarrollo de la vida (Michalski et al., 2013). Tras un estudio de cráteres profundos que pudiesen haber sido excavados hasta el nivel freático, se encontró uno con todas las características que indicaban salida de aguas subterráneas profundas en el cráter. La mineralogía de los sedimentos que se encuentran en el fondo del cráter, de posible origen en la capa freática, indican una química favorable a la vida. Sugerimos que la búsqueda de restos de vida debiera priorizarse en este cráter y otros de similares características (Michalski et al., 2013).

REFERENCIAS

Cloutis, E. Craig, M., Mustard, J. et al. (2007): Stability of hydrated minerals on Mars. Geophys. Res. Lett. 34, DOI: 10.1029/2007GL031267

Cuadros, J. & Michalski, J. (2013): Investigation of Al-rich clays on Mars: evidence for kaolinite-smectite mixed-layer versus mixture of end-member phases. Icarus 222, 296-306. doi http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2012.11.006

Cuadros, J., Michalski, J., Dekov, V. Bishop, J., Fiore, S., Dyar, M.D. (2013): Crystal-chemistry of interstratified Mg/Fe-clay minerals from seafloor hydrothermal sites. Chem. Geol. 360-361, 142-158.

Levin, R. & Weatherwax, J.: Liquid water on Mars. http://waxworksmath.com/Papers/LiquidWaterOnMars.pdf.

Michalski, J., Cuadros, J., Niles, P., Parnell, J., Rogers, A., Wright, S. (2013): Groundwater activity on Mars and implications for a deep biosphere. Nature Geoscience 6, 133-138. doi 10.1038/ngeo1706.

Murchie, S., Mustard, F., Ehlmann, B., et al. (2009): A synthesis of Martian aqueous mineralogy after 1 Mars year observations from the Mars Reconnaissance Orbiter. J. Geophys. Res., 114, E00D06.

BIONANOCOMPOSITES BASADOS EN ARCILLAS FIBROSAS COMO ADSORBENTES EN MEDIOS ACUOSOS.

Alcântara, A. C. S. (1, 2), Darder, M. (1), Aranda, P. (1) y Ruiz-Hitzky, E. (1)

1) Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. C/ Sor Juana Ines de la Cruz, 3. Cantoblanco-Madrid. España
2) Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Av. Governador Salgado Filho, 3000. Lagoa Nova, Natal - RN. Brasil

Palabras clave: minerales de la arcilla, sepiolita, palygorskita, polisacáridos, remediación ambiental.	Key words: clay minerals, sepiolite, palygorskite, polysaccharides, environmental remediation.

Introducción

La interacción de polímeros con minerales de arcilla mediante diferentes mecanismos ha sido un tema ampliamente estudiado en Ciencia de Arcillas (Theng 1979). La naturaleza tanto del mineral de arcilla y el polímero determina las propiedades finales de los materiales nanocomposites resultantes, tales como la mejora de propiedades mecánicas y de barrera, estabilidad térmica y alta transparencia, entre otras características (Pinnavaia y Beall, 2000). Cuando el polímero involucrado es de origen natural, es decir, un biopolímero, los materiales resultantes son clasificados como un nuevo grupo de materiales híbridos llamados bionanocomposites (Darder y col., 2007; Ruiz-Hitzky y col., 2008).

Los bionanocomposites están recibiendo especial atención no solo debido a las buenas propiedades estructurales y funcionales, sino también por el carácter biocompatible y biodegradable asociado al biopolímero, además de poder ser preparados a partir de materias primas baratas y no tóxicas. Por todo ello, los bionanocomposites son nuevas alternativas a materiales convencionales en campos de interés tan variados como sistemas de liberación controlada de fármacos (Alcântara y col. 2010; Ribeiro y col., 2014) o bioadsorbentes para aplicación en remediación ambiental (Alcântara y col., 2014).

En este sentido, estudios recientes han demostrado que el uso de minerales de la arcilla de naturaleza microfibrosa, tales como la sepiolita y la palygorskita resultan de interés como refuerzo de matrices biopoliméricas, es una buena alternativa al empleo de arcillas laminares en la preparación de bionanocomposites (Ruiz-Hitzky y col., 2011; Ruiz-Hitzky y col., 2013). A pesar de no presentar propiedades de intercalación, estos silicatos de magnesio naturales ofrecen características interesantes, como la microporosidad y gran superficie específica, junto con la presencia de grupos OH en su superficie externa que pueden ser funcionalizados para introducir nuevas propiedades (Ruiz-Hitzky y col., 2011, 2013).

Teniendo en cuenta estas premisas, el presente trabajo presenta algunos resultados sobre la preparación, caracterización y exploración de propiedades adsorbentes de bionanocomposites preparados por el emsamblado de diferentes biopolímeros con sepiolita y palygorskita.

En este trabajo se ha analizado el efecto de la incorporación de sepiolita y palygorskita en matrices de polisacáridos tales como alginato, quitosano, almidon,

goma xantana, pectina, sacran y derivados de celulosa. Estos polisacáridos presentan diferentes grupos funcionales en su estructura, lo cual les puede conferir distinta carga eléctrica (negativa, positiva o neutra) (Figura 1). Estas caracteristicas pueden dar lugar a distinto tipo de interacción entre el biopolímero y la arcilla, influyendo en las propiedades finales del bionanocomposite polisacarido-arcilla fibrosa resultante.

Mediante el uso de diversas técnicas fisicoquímicas ha sido posible poner de manifiesto la existencia de fuertes interacciones entre el biopolímero y la arcilla fibrosa. Fruto de estas fuertes interacciones, los bionanocomposites resultantes presentan buenas propiedades mecánicas (Figura 1), mejor resistencia al agua y una menor capacidad de absorción de agua. Estas propiedades son especialmente útiles para la aplicación de los bionanocomposites como bioadsorbentes en medios acuosos, mostrando buena capacidad de adsorción de iones de metales pesados y lantánidos, siendo una alternativa ecológica y prometedora para su aplicación en remediacion ambiental o para recuperación de metales de interés.

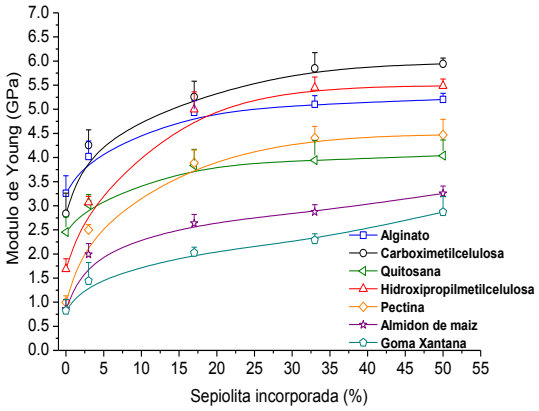

Figura 1. Propiedades mecánicas de bionanocomposites en función de la cantidad de sepiolita en diferentes biopolímeros.

AGRADECIMIENTOS

Proyectos MAT2012-31759 (CICYT, España) y MP1202 (EU COST Action). ACSA agradece al CNPq, Brazil (proyecto 406184/2013-5).

REFERENCIAS

Alcântara, A.C.S., Darder, M., Aranda, P. and Ruiz-Hitzky. (2014). Polysaccharide–fibrous clay bionanocomposites. Appl. Clay Sci. DOI:http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2014.02.018.

Bergaya, F., Theng, B.K.G. Lagaly, G. (2006). Handbook of Clay Science, Elsevier, Oxford.

Darder, M., Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E. (2007). Bionanocomposites: A New Concept of Ecological, Bioinspired, and Functional Hybrid Materials. Adv. Mater.,19, 1309–1319.

Pinnavaia, T.J. and Beall, G.W., (Ed.) (2000). Polymer-clay nanocomposites. John Wiley & Sons, West Sussex.

Ribeiro, L.N.M., Alcântara, A.C.S., Darder, M., Aranda, P., Ruiz- Hitzky, E. (2014). Pectin-coated chitosan–LDH bionanocomposite beads as potentialsystems for colon-targeted drug delivery. Int. J. Pharm., 463, 1– 9.

Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P., Darder, M. (2008). Bionanocomposites, In: Kirk Othmer Encyclopedia of chemical technology. John Wiley Sons, Inc., 1-28.

—, —, Alvarez, A., Santarén, J., Esteban-Cubillo, A. (2011). Advanced materials and new applications of sepiolite and palygorskite, In: Galán, E., Singer, A (Eds.), Developments in palygorskite-sepiolite research. A new outlook of these nanomaterials, Elsevier B.V, Oxford, 393-452.

—, Darder, M., Fernandes, F. M., Wicklein, B., Alcântara, A.C.S., Aranda, P. (2013). Fibrous clays based bionanocomposites. Prog. Polym. Sci., 38, 1392-1414.

Theng, B.K.G. 1979. Formation and properties of clay-polymer complexes. Elsevier, New York.

RESUMENES DE COMUNICACIONES

ADSORCIÓN Y LIBERACIÓN DE TEBUCONAZOL SOPORTADO EN ARCILLAS NATURALES Y MODIFICADAS

Aguilar, I. M.; Celis, R.; Hermosín, M. C.*

Grupo de Agroquímica Ambiental. Departamento de Agroquímica y Conservación de Suelos. Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, CSIC, Sevilla, España.

Palabras clave: Formulación, interacción, organoarcillas, fungicida, adsorción.	Key words: Formulation, interaction, organoclays, fungicide, adsorption.

Introducción

Una gran mayoría de las formulaciones de plaguicidas presentan el ingrediente activo de forma inmediatamente disponible, lo que produce pérdidas tras su aplicación, con efectos negativos medioambientales, como su presencia en aguas superficiales y subterráneas (Hermosín et al., 2013). Las arcillas naturales y modificadas han demostrado ser eficaces en la disminución de la movilidad de los plaguicidas en suelos, y en la descontaminación de aguas afectadas por la presencia de los mismos (Cox et al., 2000; Cornejo et al., 2008; Hermosín & Cornejo, 1992; Socias-Viciana et al., 1998; Dordio & Carvalho, 2013). Resulta pués interesante el estudio de su capacidad y mecanismo de adsorción por las arcillas en función de su carga y catión de cambio modificador con vistas: a)posibles formulaciones de dosificación inteligente, que puedan retrasar o disminuir su presencia en aguas o b) posibles filtros de descontaminación de aguas.

Materiales y Métodos

Se han preparado, estudiado y utilizado arcillas naturales (hectorita SH y esmectita SWy) y modificadas con cationes orgánicos (SWC18, $SWHDTM_1$, SWDODM, $SWCH_4$, $SHC18_1$ y $SHC18_2$) e inorgánicos (SWy-Fe y SHFe). Se han estudiado los procesos de adsorción y preparado diversos complejos arcilla-tebuconazol, caracterizándolos por DRX y FTIR, y monitorizado la liberación del producto activo en agua y la lixiviación en columnas de suelo, comparándolo siempre con la formula comercial.

Resultados y discusión

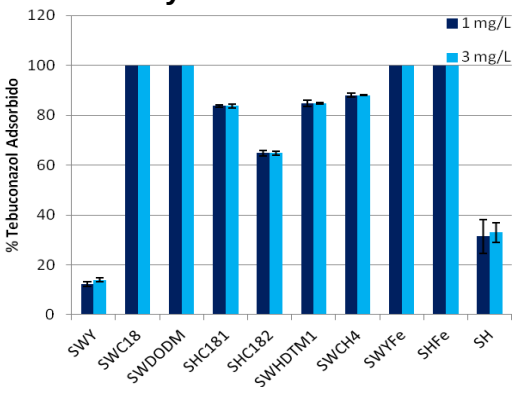

Figura 1. Porecentaje Tebuconazol adsorbido a las arcillas estudiadas.

Como podemos ver en la Figura 1, se observan diferentes grados de mejora de las propiedades adsorbentes de las arcillas modificadas, dependiendo de la naturaleza del catión modificador y del tipo de arcilla. Las organoarcillas SWC18 y $SWDODM_1$ como las arcillas-Fe^{3+}, adsorben el 100% del fungicida presente en la disolución inicial, mientras que la $SHC18_2$ fue la que presentó un porcentaje de adsorción menor. Los adsorbentes que eliminan la mayor parte del fungicida en disolución pueden ser buenos como componentes de filtros para descontaminar aguas, mientras que los adsorbentes que presentan una capacidad media (30-60%) pueden ser buenos como soportes de liberación lenta.

La interacción polar, o incluso iónica, en el caso de las arcillas-Fe tiene una gran importancia como mecanismo de adsorción asociado a una interaccion inicial hidrofóbica: las moléculas del fungicida penetran en la interlámina, la acidez del agua que rodea al Fe^{3+} las protona parcialmente y el tebuconazol establece cierta atracción electrostática (Cox et al. 2000; Cornejo et al. 2008). Las arcillas orgánicas, sobre todo las de mayor contenido en catión orgánico y mayor capa interlaminar también adsorben con gran capacidad el tebuconazol, pero en este caso las fuerzas son casi exclusivamente hidrofóbicas.

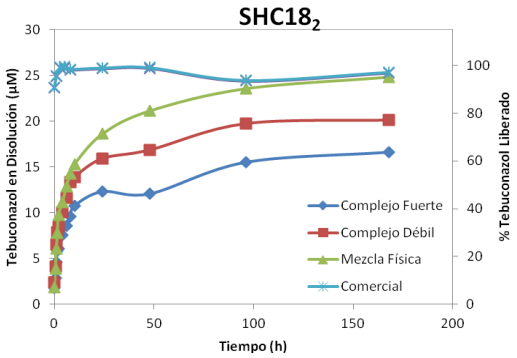

Figura 2. Cinéticas de liberación en agua de tebuconazol a partir de diferentes formulaciones con la organoarcilla SHC18 y a partir de la formulación comercial.

Las cinéticas de liberación del tebuconazol obtenidas en agua a partir de los complejos preparados ponen de manifiesto que la liberación del fungicida a la disolución acuosa se produce más lentamente, pero la única que presenta una buena liberación es la organoarcilla $SHC18_2$ en sus tres modalidades, especialmente la mezcla física al alcanzar el 100% tras 180 horas. En cambio, la baja liberación obtenida para los complejos en el caso de SWy-Fe parece confirmar un mecanismo hidrófobo-polar-iónico, por lo que este adsorbente podría ser buen candidato para su uso como componente de filtro para la depuración de aguas, al igual que las de alto contenido en catión orgánico.

Los espectros FTIR de los complejos tebuconazol-organoarcilla, ponen de manifiesto la presencia del tebuconazol en estos complejos, pero las bandas tienen una señal muy débil debido al contenido de sólo un 4% de ingrediente activo y no son, por tanto, concluyentes en cuanto al mecanismo de interacción.

Los difractogramas de rayos X muestran que en los complejos fuertes hay un ensanchamiento claro de la primera difracción basal, indicando la penetración de algunas moléculas de tebuconazol en el espacio interlaminar, mayor en el caso de SWy-Fe dada la contribución del mecanismo de interacción iónica y presencia en la interlámina. Los diagramas de DRX muestran que esta interacción se produce incluso en la mezcla física del tebuconazol y la SWy-Fe.

Agradecimientos

P11-AGR7400 de la Junta de Andalucía y AGL2011-23779 del MINECO y convenio RECUPERA 2020 del MINECO-CSIC. I.M. Aguilar agradece la ayuda de M.J. Calderón y a la Dra. M.A. Cabrera.

Referencias

Cornejo, L., Celis, R., Domínguez, C., Hermosín, M.C., Cornejo, J. (2008): Use of modified montmorillonites to reduce herbicide leaching in sports turf surfaces: laboratory and field experiments. Applied Clay Science, 42, 284-29.

Cox, L., Celis, R., Hermosin, M.C., Cornejo, J. (2000): Use of natural colloids to retard simazine and 2,4-D leaching in soil. J. Agric. Food Chem., 48, 93-99.

Dordio, A., Carvalho ,AJP. (2013): Constructed wetlands with light expanded clay aggregates for agricultural wastewater. Sci. Total Environ. 463, 454-464.

Hermosín, M.C., Calderón, M.J., Real, M., Cornejo J. (2013): Long-term monitoring of the impact of herbicides used in olive groves in the Guadalquivir river basin (South Spain). Agric. Ecosyst. Environ., 164, 229-243.

Hermosín, M.C., Cornejo, J. (1992): Removing 2,4-D from water by organo-clays. Chemophere, 24: 1493-1503.

Socias-Viciana, M.M., Hermosín, M.C., Cornejo, J. (1998): Removing prometrone from water by clays and organic clays. Chemosphere, 37, 289-30.

ESTUDIO DE PIZARRAS ALUMÍNICAS PARA SU USO COMO "MATERIALES VERDES" DE CONSTRUCCIÓN.

Campos, P., González I., Galán, E., Barba, C., Romero, A.

Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Facultad de Química. Campus Reina Mercedes. Universidad de Sevilla. 41012 Sevilla. España.

Palabras clave: Pizarras alumínicas, Materiales Verdes, Construcción	Key words: Al-shales, Green Building Materials

Introducción y objetivos

La industria cerámica Europea está altamente comprometida en cumplir los objetivos marcados por las políticas Europeas de Cambio Climático. Para ello, se han realizado inversiones significativas hasta alcanzar una producción sostenible y una alta eficiencia energética, y también se han efectuado estudios tendentes a minimizar el impacto ambiental de los productos de arcilla cocida a lo largo de todo su ciclo de vida (González et al., 2014).

En España, la mayoría de empresas cerámicas no superan los umbrales de contaminación respecto a las emisiones de CO_2. Únicamente 36 instalaciones cerámicas forman parte del sistema de comercio de emisiones, 8 de ellas por superar los umbrales exigidos al proceso de horneado de productos cerámicos, y las restantes por tener instalaciones de combustión de potencia superior a 20 MW.

Los problemas de emisiones de CO_2 en las fábricas de cerámica estructural, derivados de las materias primas, están ligados esencialmente al alto contenido en carbonatos de algunas materia primas utilizadas y en algún caso a la materia orgánica (González, et al., 2011). Por ello se ha considerado oportuno estudiar la posibilidad de realizar mezclas con pizarras alumínicas para disminuir las emisiones y fabricar productos de mayor valor añadido, y más competitivos.

Los objetivos del trabajo han sido estudiar distintas canteras de pizarras alumínicas de las provincias de Badajoz y Ciudad Real, para valorar su uso en mezclas con materias primas de Bailén, de forma que se consiga rebajar las emisiones de CO_2 de algunas de las industrias cerámicas

Materiales y métodos

Se caracterizaron 34 muestras de materias primas de las provincias de Badajoz, Ciudad Real y Bailén, seleccionándose para este estudio las 17 más idóneas para su explotación con fines cerámicos.

Las arcillas explotadas en el entorno de Bailén *(BN)* corresponden a los sedimentos neógenos del Guadalquivir. Para este estudio se han considerado aquéllas con alto contenido en carbonatos dado que son las que potencialmente pueden emitir CO_2. Las pizarras alumínicas de Badajoz (*BZ*), de edad ordovícica, proporcionan, en la zona de Zarza de Alange, un material arcilloso muy blanco, de alto contenido en mica. Las arcillas de Ciudad Real *(CR)* son de naturaleza illítico-caolinítica, procedentes de la alteración de pizarras paleozoicas.

La mineralogía de las muestras fue determinada mediante difracción de rayos-X sobre la muestra total y sobre la fracción <2µm, en un Difractómetro Brucker, modelo D8I Advance, dotado de rendija automática, radiación Cu Kα y filtro de Ni, y se trabajó a 20 mA y 40 KV. La determinación de la composición de elementos mayoritarios se realizó mediante fluorescencia de rayos-X en los servicios de I+D de la Universidad de Sevilla.

La determinación de dióxido de carbono procedente de carbonatos, se llevó a cabo mediante un calcímetro Bernard. El contenido en carbono total se determinó mediante un Analizador Elemental.

Resultados

Los datos de composición mineralógica y química se han representado en diagramas triangulares para una mejor visualización y para poder proponer las mezclas más adecuadas. En las muestras de Bailén los valores de carbonatos son del orden del 20% (Fig. 1).

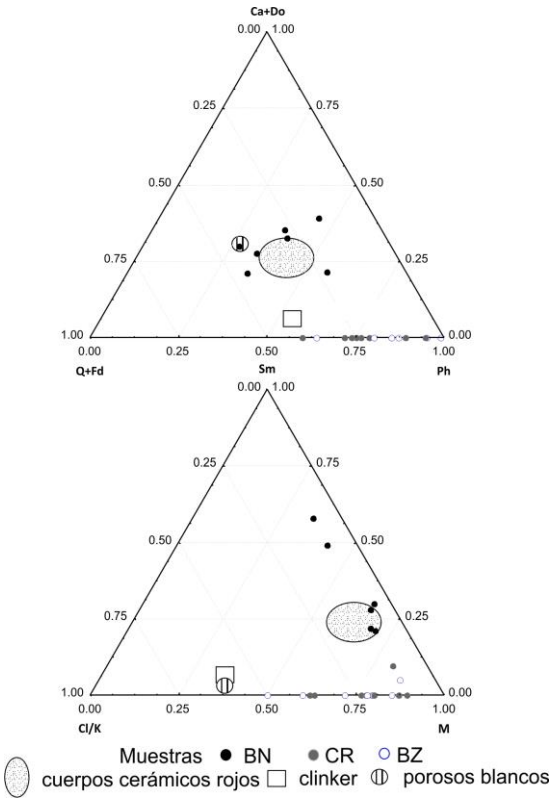

Figura 1. Diagramas de composición mineralógica de las muestras analizadas. a) muestra global, b) muestras <2µm.

Como era de esperar el contenido en carbonatos de las muestras de pizarras están por debajo del valor del límite de detección (<5%). El contenido en CO_2 procedente de la materia orgánica en las pizarras alumínicas está por debajo del 7%, por lo que no se ha considerado como problemático. Además el alto contenido en aluminio de las pizarras (Fig. 2) hace que su uso en mezclas puedan mejorar la refractariedad de los productos obtenidos.

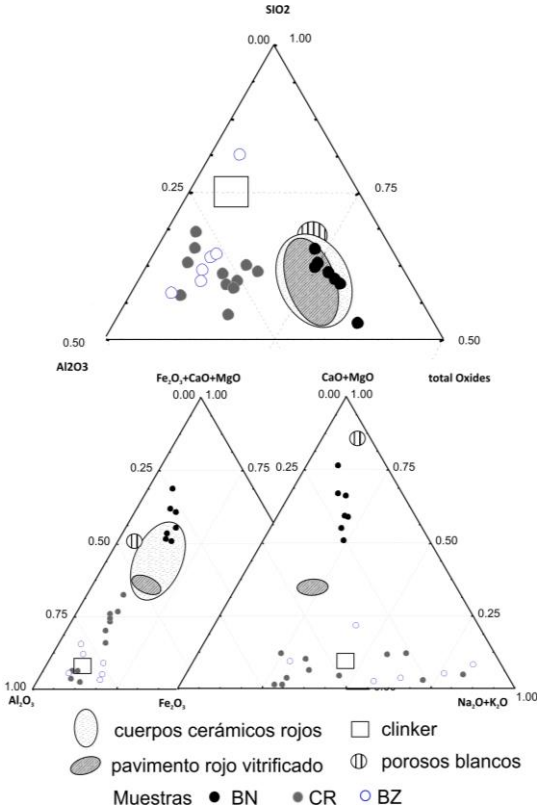

Figura 2. Diagramas de variación composicional de las muestras analizadas

Conclusiones

Se han propuesto tres tipos de mezclas usando barros de Bailén, que presentan problemas de emisiones de CO_2, con pizarras alumínicas de forma que en ninguno de los casos se supere el 10% de carbonatos en la "galletera". En investigaciones posteriores se valorará su aptitud cerámica para su uso como material aislante.

REFERENCIAS

González, I., Galán, E., Miras, A, Vázquez, M.A. (2011). CO_2 emissions derived from the raw material used in the brick factory. Application to Andalusia (Southern Spain). Applied Clay Science, 193-198.

González, I. Miras, A. Vázquez, M.A. (2014). Emisiones de gases de efecto invernadero generados en las empresas de cerámica estructural en Andalucía. Normativa y Gestión. In: Innovación en la Gestión e Investigación Ambiental (en prensa).

ADSORCIÓN DE MELATONINA POR SEPIOLITA

Carazo, E. (1), Salcedo, I. (1), Roldan, L. (1), Aguzzi, C. (1), Sánchez-Espejo, R. (2), Cerezo, P. (1), Viseras, C. (1,2)

1) Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica. Facultad de Farmacia. Universidad de Granada. Campus de Cartuja. 18071, Granada. España.
2) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, CSIC. Universidad de Granada. Avda. de las Palmeras, 4. 18100, Armilla (Granada). España.

Palabras clave: arcilla, minerales de la arcilla, sepiolita, adsorción, melatonina	Key words: clay, clay minerals, sepiolite, adsorption, melatonin

Introducción

La melatonina es una hormona usada, entre otras aplicaciones, en el tratamiento de trastornos del sueño, que presenta un tiempo de semivida corto y una baja biodisponibilidad oral (Lee, 1995). La sepiolita es un filosilicato fibroso ampliamente usado como soporte de liberación de fármacos (Aguzzi y col., 2007). Con estas premisas, el objetivo de este trabajo es estudiar la interacción entre melatonina y sepiolita, como primera etapa en el desarrollo de sistemas de liberación modificada del fármaco que mejoren su perfil biofarmacéutico.

Materiales y Métodos

- Melatonina (MET) (Sigma Aldrich (España)).
- Sepiolita de Yunclillos (SY) (TOLSA (España)).

Estudios de interacción

La sepiolita (2% m/m) fue dispersada (4000 rpm, 15 min) (Silverson L5T, Reino Unido) en agua destilada. Se pusieron en contacto volúmenes conocidos de una solución acuosa de MET (35 µg/ml) con dispersiones de sepiolita durante 1h utilizando un agitador de rodillos (Stuart Scientific RST1, Reino Unido). Las proporciones iniciales sepiolita:MET (m:m) fueron 1:30-1:4500. El tiempo de contacto fue el suficiente para asegurar el equilibrio entre fármaco adsorbido y fármaco disuelto. La cantidad de MET retenida fue calculada mediante la diferencia entre concentración inicial y concentración en el equilibrio.

Análisis del fármaco

La cantidad de MET retenida fue evaluada mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), (sistema Hitachi, (serie L200, España), con una bomba cuaternaria, automuestrador, horno y espectrofotómetro UV-VIS serie diodos. La fase estacionaria fue una columna Agilent C18, (2.1 x 150 mm, 5 µm) y la fase móvil una mezcla de agua y acetonitrilo (65:35 v/v). La velocidad de flujo fue 0.25 ml/min, el volumen de inyección 10 µl, la longitud de onda 223 nm y el tiempo de análisis 4 min. El método fue lineal (y = 997536x – 24752; R^2= 0,9993) en el intervalo 2-6 µg/ml.

Resultados y discusión

Las isotermas de equilibrio de MET y la sepiolita se representan como cantidad de MET retenida por la sepiolita (µg/mg) frente la concentración de equilibrio de MET (mg/ml) (Figura 1). Las isotermas de equilibrio pueden estar incluidas dentro del tipo S de la clasificación de Giles (Hinz, 2001), indicando una baja afinidad del fármaco por la arcilla.

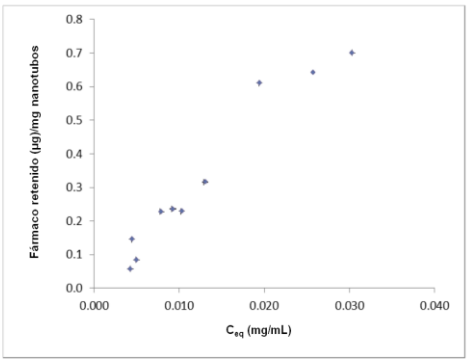

Figura 1. Isotermas de equilibrio de MET y SY a 25ºC (valores medios ± d.e.; n = 3).

Los datos experimentales fueron ajustados siguiendo la isoterma de Langmuir:

$$1/x/m = 1/ Xm + (1/C_{eq}) (1/b Xm) \qquad (1)$$

Donde x es la cantidad de MET (µg), m es la cantidad de arcilla (mg), X_m es la cantidad de fármaco adsorbida como monocapa por unidad de masa de arcilla (µg/mg), b es una constante de afinidad (relacionada con la energía de adsorción) (ml/mg) y C_{eq} es la concentración de equilibrio (mg/ml). Los parámetros obtenidos se muestran en la Tabla 1.

Arcilla	X_m (µg/mg)	b (ml/mg)	R^2
SY	3,90	5,89	0,998

Tabla 1. Valores estimados de la ecuación (1)

Los resultados demuestran que en el intervalo de 0,048 a 3,90 µg/mg de fármaco, la sepiolita posee baja capacidad de adsorción.

La adsorción parece tener lugar en la superficie de la arcilla con una baja afinidad por el fármaco.

Conclusión

En base a los resultados de adsorción, se puede suponer que una pequeña cantidad de melatonina es adsorbida con una baja afinidad. Se realizarán estudios futuros centrados en mejorar la capacidad de adsorción de la sepiolita, incluyendo tratamientos térmicos, ácidos o básicos, así como interacción con contraiones poliméricos.

REFERENCIAS

Aguzzi, C., Cerezo, P., Viseras, C., Caramella. (2007): Use of clays as drug delivery systems: Possibilities and limitations. Appl. Clay Sci., 36, 1-3, 22-36.

Hinz, C. (2001): Description of sorption data with isotherm equations. Geoderma, 99, 225-243.

Lee, B. (1995): Design and evaluation of an oral controlled release delivery system for melatonin in human subjects. Int. J. Pharm., 124, 119–127.

COMPOSICIÓN DEL LÍQUIDO INTERSTICIAL DE PELOIDES REALIZADOS CON DIFERENTES TIPOS DE ARCILLAS

Carretero, M. I. (1), Armijo, F. (2), Corvillo, I. (2), Pozo, M. (3), Gómez, I. (1), Maraver, F. (2)

1) Dpto. Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola, Universidad de Sevilla. Prof. García González nº 1, 41012 Sevilla
2) Escuela de Hidrología Médica, Facultad de Medicina, Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid
3) Dpto. Geología y Geoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid. Cantoblanco 28049 Madrid

Palabras clave: arcillas, peloides, líquido intersticial	Key words: clays, peloids, interstitial liquid phase

Introducción

Un peloide es un producto natural formado por una mezcla de materiales inorgánicos y orgánicos con agua del mar, de un lago salado o mineromedicinal de un balneario, y que ha sido sometido a un proceso de maduración (Carretero et al., 2013, Gomes et al. 2013, y las referencias citadas en ellos). Un peloide, por tanto, está formado por una fase líquida y una fase sólida. La composición de la fase líquida viene determinada por el tipo de agua mineromedicinal empleada en su elaboración, pero también está influenciada por el tipo de fase sólida utilizada, sobre todo cuando se emplean arcillas en su elaboración.

Conocer la composición del líquido intersticial de un peloide es muy importante, ya que los iones presentes en el mismo serán los que puedan pasar a la piel del paciente durante su aplicación. Existen algunos estudios previos realizados en este sentido por Gámiz et al., 2009 y Fernández González et al., 2013, en peloides realizados con distintas arcillas y aguas de Lanjarón y La Malahá (Granada). El objetivo de este trabajo es el estudio de la influencia del tipo de arcilla y del tiempo de maduración en la composición del líquido intersticial de peloides realizados con arcillas y aguas mineromedicinales de diferente composición química.

Metodología

Se han utilizado tres arcillas (bentonita alumínica, bentonita magnésica y kerolita-estevensita) previamente caracterizadas para su utilización en peloterapia (Carretero et al., 2014a) y cinco aguas mineromedicinales. Dos de ellas de baja mineralización (balnearios de Cuntis y Montemayor), dos de mineralización fuerte (balneario de La Toja y Talaso Atlántico) y una de mineralización extrema (balneario de Cofrentes). Los peloides realizados se han estudiado a 0, 3 y 6 meses de maduración.

En el líquido intersticial extraído de los peloides mediante centrifugación, y en las aguas iniciales se han determinado pH, conductividad, aniones y cationes por cromatografía iónica, y bicarbonatos por volumetría. Asimismo se ha determinado la CEC y los cationes de cambio.

Resultados

El líquido intersticial de los peloides contiene mayoritariamente Cl^-, Na^+, Mg^{2+}, SO_4^{2-}, Ca^{2+} y K^+, aunque en proporciones diferentes en función del tipo de agua. Lógicamente, cuando se emplean aguas con elevada salinidad, la concentración

de estos iones en el líquido intersticial de los peloides es muy elevada. Sin embargo, cuando se usan aguas de baja mineralización no se superan los 350 mg/L.

En el caso del agua del balneario de Cofrentes, se observa una disminución de la concentración de SO_4^{2-} con relación al valor de este ión en el agua del manantial, lo que indica una precipitación y formación de sulfatos en los peloides. De hecho, al microscopio electrónico de barrido se han observado cristales de yeso ($CaSO_4.2\ H_2O$) (Carretero et al., 2014b).

Hay que señalar que se observa un incremento considerable de Ca^{2+} y Mg^{2+} en el liquido intersticial de todos los peloides con relación a su concentración en el agua mineromedicinal (hecho beneficioso desde el punto de vista terapéutico), relacionado con el intercambio catiónico de Na^+ de las aguas mineromedicinales por Ca^{2+} y Mg^{2+} presentes en el espaciado interlaminar de las esmectitas, y posiblemente también con la degradación de las esmectitas durante la maduración de los peloides.

El pH del líquido intersticial de todos los peloides no varía de forma significativa con relación al pH de las aguas mineromedicinales. Con respecto a la conductividad, en todos los casos es superior a la del agua mineromedicinal con la que se ha realizado cada peloide, hecho que está de acuerdo con la mayor concentración iónica observada en el líquido intersticial.

Con respecto al tiempo de maduración no se observan modificaciones en la composición del líquido intersticial, ni tampoco variaciones significativas entre los diferentes peloides realizados con las distintas arcillas.

Conclusiones

Los iones estudiados aumentan su concentración en el líquido intersticial con respecto a su concentración en el agua mineromedicinal utilizada. Este hecho es muy importante a la hora de valorar la aplicación al paciente del peloide en vez del agua mineromedicinal; ya que habría mayor cantidad de iones beneficiosos (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+) disponibles para pasar a la piel del paciente a través del sudor durante su aplicación, cuando se utilizan los peloides.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado con el proyecto nacional TRA2009_0240 y el grupo de investigación de la Junta de Andalucía RNM349.

REFERENCIAS

Carretero, M.I., Gomes, C., Tateo, F. (2013): Clays, drugs and human health. In: F. Bergaya & G. Lagaly (Eds.), Handbook of Clay Science, Second Edition. Part B. Techniques and Applications. Elsevier (The Netherlands). Chapter 5.5, 711-764.

Carretero, M.I., Pozo, M., Legido, J.L., Fenández-González, M.V., Delgado, R., Gómez, I., Armijo, F., Maraver, F. (2014a): Assessment of three Spanish clays for their use in pelotherapy. Appl. Clay Sci. (en prensa).

Carretero, M.I., Pozo, M., Fenández-González, M.V., Delgado, R., Maraver, F. (2014b): Influencia de la técnica de estudio en la caracterización mineralógica de peloides. Macla, 19.

Fernández-González, M.V., Martín-García, J.M., Delgado, G., Párraga, J., Delgado, R. (2013): A study of the chemical, mineralogical and physicochemical properties of peloids prepared with two medicinal mineral waters from Lanjarón Spa (Granada, Spain). Appl. Clay Sci. 80-81, 107-116.

Gámiz, E., Martín-García, J.M., Fernández-González, M.V., Delgado, G., Delgado, R. (2009): Influence of water type and maturation time on the properties of kaolinite-saponite peloids. Appl. Clay Sci. 46, 117-123.

Gomes, C.S.F., Carretero, M.I., Pozo, M., Maraver, F., Cantista, P., Armijo, F, Legido, J.L., Teixeira, F., Rautureau, M., Delgado, R. (2013): Peloids and Pelotherapy: Historical Evolution, Classification and Glossary. Appl. Clay Sci. 75-76, 28-38.

VARIACIONES MINERALÓGICAS EN LAS ZONAS DE TRANSICIÓN ENTRE LAS FORMACIONES ARCILLOSAS Y EVAPORÍTICAS. CUENCA DEL TAJO.

Domínguez Díaz, C. (1), García-Romero, E. (2, 3), Suárez, M. (4)

1) Dpto. de Didácticas Específicas. Universidad Autónoma de Madrid. Ciudad universitaria de Cantoblanco, 28049 Madrid.
2) Dpto. de Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid. C/ José Antonio Nováis, 2, 28040. España.
3) Instituto de Geociencias (IGEO). Universidad Complutense de Madrid y Consejo Superior de Investigaciones Científicas. C/ José Antonio Nováis, 2. 28040. España
4) Departamento de Geología. Universidad de Salamanca. Plaza de la Merced s/n. 37008. Salamanca.

Palabras clave: Cuenca del Tajo, esmectita, ilita.	Key words: Tajo basin, Smectite, illite.

Introducción

Aunque son numerosos los trabajos realizados sobre la Cuenca del Tajo con distintos enfoques, todavía quedan aspectos sin resolver, centrados principalmente en las relaciones genéticas entre las distintas unidades. En las zonas centrales de la cuenca aflora la Unidad de “Arcillas Verdes” (Figura 1) compuesta fundamentalmente por esmectitas trioctaédricas (saponita y estevensita), con porcentajes menores de illita. Ocasionalmente contiene sepiolita y niveles arenosos (arenas micáceas) en los que los porcentajes de sepiolita e illita se aproximan o incluso puede predominar la illita (Cuevas et al., 2010). Esta unidad pasa lateralmente a arcosas en las zonas proximales y a evaporitas en las distales. En las zonas distales estas arcillas son eminentemente illíticas (Domínguez Díaz et al., 1997).

En las proximidades de Toledo (La Sagra) se depositó una Unidad arcillosa de composición muy diferente (Arcillas Rojas de la Sagra), fundamentalmente illítica, con menores cantidades de esmectitas dioctaédricas, caolinita, paligorskita y clorita (García-Romero et al., 1990).

Las transiciones entre las diferentes unidades siempre son graduales (cambios de facies) tanto en la horizontal como en profundidad.

En este trabajo se estudian las arcillas illíticas de zonas de transición entre las Unidades arcillosas (Arcillas Verdes y Arcillas Rojas) y los yesos centrales, muy poco estudiadas en la bibliografía. Se trata de un estudio mineralógico previo a la caracterización geoquímica de los materiales estudiados que permita confirmar o descartar la hipótesis inicial de formación de illitas por illitización en el sector central de la Cuenca del Tajo.

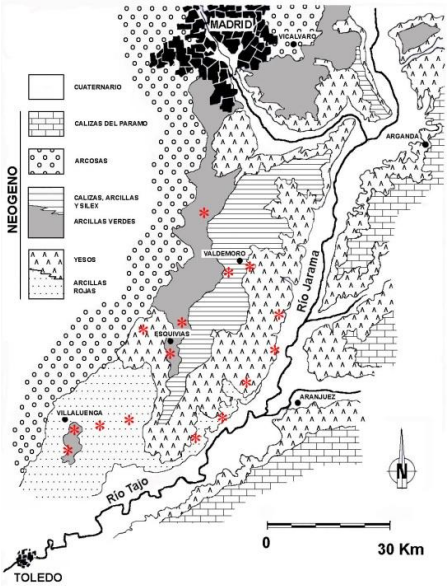

Figura 1. Esquema geológico de la zona estudiada según Leguey y Doval (1987) y situación de toma de muestras.

Materiales y Metodología

Se estudian muestras situadas en las hojas 1:50.000 de Getafe, Aranjuez, Yepes y Villaluenga de la Sagra. Se han elegido cortes superficiales de las Unidades de Arcillas Verdes y Arcillas Rojas (García-Romero, y otros 1988), situadas en las zonas de transición entre las citadas unidades y los yesos centrales (Figura 1). Estas muestras corresponden a las unidades arcillosas de las zonas próximas a las evaporitas y a las intercalaciones arcillosas que contienen las evaporitas. La caracterización se ha realizado con difracción de rayos-X (DRX) por los métodos habituales (polvo y agregado orientado).

Resultados

El análisis detallado de las muestras, permite confirmar que en las Arcillas Rojas, el contenido de illita es muy elevado (< 80%), aumentando aún más (hasta el 95%) en las zonas de contacto de las Arcillas Rojas con los yesos y en las arcillas intercaladas con los yesos (Tabla 1). Estas muestras además tienen indicios de interestratificados al azar esmectita/clorita y la reflexión (060) presenta efectos a 1,50 y a 1,53 Å, lo que indica la existencia de illitas di y trioctaédricas ya que, en gran parte de ellas, no existe esmectita.

	Sm	Ill	K	Sp
1	10-25	55-80	10-20	
2	<5	80-95	15-20	
3	40-60	30-55	5-10	0-100
4	0-10	85-90	10-15	
5	35-100	15-55	10-15	0-100

Tabla 1. Resumen de las composiciones mineralógicas en las formaciones arcillosas y en las intercalaciones arcillosas en evaporitas (en tantos por ciento). Sm: Esmectita. Ill Illita, K: Caolinita: Sp: Sepiolita.1: Arcillas Rojas 2: Contacto entre arcillas Rojas y Yesos 3: Arcillas Verdes 4: Contacto entre Arcillas Verdes y Yesos. 5: Techo de Arcillas Verdes (Carbonatos con sílex).

En las arcillas verdes la composición es muy diferente, el mineral mayoritario suele ser la esmectita, varía entre el 35 y 65%, en proporción inversa a la illita, (entre el 30 y 55%). Hacia el techo de esta unidad existen algunos niveles puros de esmectita trioctaédrica o de sepiolita. La reflexión (060) presenta dos reflexiones, a 1,50 y 1,53 Å, en las muestras con bastante illita y esmectita y, en las muestras con alto porcentaje de esmectita, solo existe la de 1,53 Å, lo que indica que la esmectita es trioctaédrica y la illita dioctaédrica.

Conclusiones

Se ha observado una progresiva disminución en los porcentajes de esmectita a favor de la illita hacia el centro de la cuenca, de forma que en las arcillas que aparecen en las proximidades de las evaporitas, o en los niveles arcillosos intercalados en la formación evaporítica, la proporción de esmectita se ha reducido drásticamente, siendo la illita el mineral predominante en todos los casos. Pasando de un porcentaje medio de esmectita superior al 50%, en las Arcillas Verdes, a ser inferior al 10%, cuando estas arcillas se intercalan con las evaporitas.

REFERENCIAS

Cuevas, J.; Fernández Barrenechea, J.; García-Romero, E. Leguey, S. and Luque del Villar, F.J. (2010). Field trip guide and abstracts of the sepiolite simposium. 2010 SEA-CSSJ-CMS trilateral Meeting on Clays. ISBN: 978-84-693-2652-7

Domínguez Díaz, M.C.; Brell, J.M.; Doval, M. y García-Romero, E. (1997). Estudios Geológicos, 53. 185-196.

García-Romero, E. Brell, J.M. Doval y Navarro, J.V. (1990). Boletín Geológico y Minero, 101-6, 945-956

Leguey, S. y Doval, M. (1987) Sepiolita, paligorskita y bentonita de la Cuenca del Tajo (Madrid-Toledo). En: Guía de excursiones. The Sixth Meeting of European Clay Groups. Sevilla, Spain. M. Ortega (Ed).

EL HOSPITAL DE LA ORDEN MILITAR DE SAN JUAN DE JERUSALEM, EN CEDILLO DEL CONDADO TOLEDO: PRIMEROS ESTUDIOS Y ANÁLISIS DEL MATERIAL LATERICIO UTILIZADO PARA SU CONSTRUCCIÓN.

Domínguez Fernández, E. G. (1)

1) Departamento de Medicina Legal, Toxicología y Antropología Física. Facultad de Medicina. Universidad de Granada. Avda Madrid s/n. 18071. Granada. España Departamento de Ciencias de la Tierra. Ciudad Universitaria. Correspondencia: egdominguez@ugr.es.

Palabras clave: excavaciones arqueológicas, material latericio, aljibe, balsa, reutilización	Key words: archaeological excavation, brick material, cistern, pool, reapplication

Los trabajos arqueológicos en la Iglesia de la Natividad de Nuestra Señora de Cedillo del Condado dan inicio en el año 2006 con la realización de una serie de Sondeos valorativos, distribuidos por la planta del edificio, que nos permitieron identificar indicios de restos arquitectónicos previos a la construcción de la planta actual del templo. Finalmente, tras el proyecto de rehabilitación llevado a cabo durante el 2013 y 2014, se procede al control arqueológico de toda la intervención, y ampliación de nuestro conocimiento sobre los restos hallados en años anteriores.

Dicha remodelación y restauración han puesto en evidencia la importancia arquitectónica del edificio y el descubrimiento de estructuras anteriores a la edificación del tempo primigenio, estudiadas y restauradas por un equipo de expertos arqueólogos y musealizadas por el Ayuntamiento de Cedillo del Condado (Figura 2).

Durante los trabajos de excavación arqueológica, identificamos los restos de un edificio, que datamos en torno al siglo XII, basándonos en el sistema constructivo de ladrillos de 30x20x5 cm, cimentaciones de opus caementicium y suelos de opus signinum tosco. Este tipo de construcción, que trata de seguir los tipos de las construcciones romanas, se utilizan durante la reconquista, combinándose con materiales reutilizados de yacimientos romanos. La anchura de las cimentaciones en opus caementicium. que oscilan en torno a los 90 cm y llegando al 150 cm, nos habla de un edificio de grandes dimensiones sustentado por muros fuertes. Por otra parte, el uso del opus signinum en los suelos, un pavimento hidráulico, atestigua el contacto de estas habitaciones con líquidos, ya sea lugar de almacenaje, cocinas o elaboración de aceites o vinos.

En cuanto a las construcciones en ladrillo, identificamos dos unidas a un mismo fin. Por un lado una balsa de unos 3x3.50m elaborada en mampostería de ladrillo de 30x20x5 cm y solada con losas de barro de 30x20 cm. Se trata de un tipo de construcción para la recogida de agua de lluvia y nieve, que serviría de depósito para rellenar el aljibe que localizamos al pie de la misma. El aljibe se haya excavado en el firme, con unas dimensiones de 2x2 m y una profundidad de unos 3.5 m. Se cierra con bóveda de medio cañón construida con el mismo tipo de ladrillo que la balsa, y presenta una boca de 50 cm con un brocal construido en ladrillo.

Todo ello nos lleva a pensar que se trate de los restos del antiguo Hospital de la Orden de San Juan de Jerusalén,

construido sobre un edificio tardorromano anterior (Figura 1).

Figura 1. Restos constructivos Hospital de San Juan, Cedillo del Condado (Toledo)

Con el fin de corroborar los datos arqueológicos, se está llevando a cabo, junto con el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMS), Centro Mixto Universidad de Sevilla - Consejo Superior de Investigaciones Científicas, el análisis del material latericio utilizado para la construcción de este edificio, comparando las pastas, con otras de la misma época existentes en los alrededores del municipio, como son el Castillo de Olmos, el Castillo de Casarrubios del Monte y los restos del Parque Arqueológico de Carranque. Esto nos dará como resultado, el poder conocer la procedencia de dichos materiales común o no, así como las formas de elaboración, permitiendo también la datación exacta de los hallazgos.

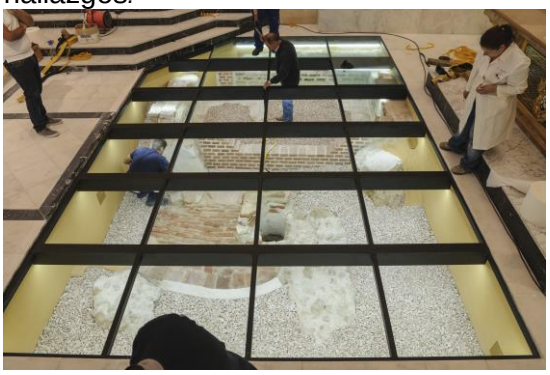

Figura 2. Musealización de los Restos del Hospital de San Juan, Cedillo del Condado (Toledo)

Bibliografía

Arias, G. (1987) Repertorio de caminos de la Hispania Romana. Cádiz. Edición del autor.

Carrobles. J. (1990) “El valle bajo del río Guadarrama” en Fernández Miranda, Mangas y Plácido: “Indigenismo y romanización en la cuenca media del Tajo. Planteamiento de un programa de trabajo y primeros resultados”. Actas del Iº Congreso de Arqueología de la Provincia de Toledo; pp. 13-65.

Domínguez, E. G (2013). Informe final de Excavaciones Iglesia Nuestra Sra. De la Natividad, Cedillo del Condado (Toledo). Archivos de la Delegación de Cultura de Toledo.

López de Ayala, J. y Álvarez de Toledo (1918). Informes Generales. Carta Puebla de Cedillo, con algunos apuntes históricos acerca de esta Villa Toledana. Boletín de la Real Academia de la Historia. P 104-117.

Moxó, S. (1973). Los Antiguos Señoríos de Toledo” Publicaciones del Instituto Provincial de Investigaciones y Estudios Toledanos. Toledo. P. 173-176.1973.

DEGRADACIÓN TÉRMICA ESTÁTICA Y DINÁMICA DE NANOCOMPOSITES SEPIOLITA/POLIAMIDA66

Fernández-Barranco, C. (1), Kozioł, A. E. (2), Drewniak, M. (2), Yebra-Rodríguez, A. (1)

1) Departamento de Geología y CEACTierra. Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Jaén. Campus Las Lagunillas s/n, 23071, Jaén, España.
2) Facultad de Química. Universidad Marie Curie-Skłodowska, 20-031, Lublin, Polonia.

Palabras clave: sepiolita, CPN, degradación térmica	Key words: sepiolite, CPN, thermal degradation

Introducción

Desde que Toyota patentara el primer híbrido poliamida/arcilla (Okada et al., 1987), los nanocomposites de matriz polimérica y refuerzo arcilloso (CPN) han estado en continuo desarrollo. Dada su versatilidad, estos nuevos materiales pueden ser empleados en aplicaciones industriales que requieran exposición a temperaturas extremas, lo que les produce degradación térmica (Zhao et al., 2012).

La orientación de los cristales de la poliamida66 se modifica con la adición de sepiolita (S) (Fernández-Barranco et al., 2014). Esta modificación de las zonas cristalinas despierta interés en el estudio de los patrones de difracción de rayos X de estos nanocomposites. Por ello, en este estudio, se compara mediante técnicas de difracción de rayos X, cómo afecta la degradación térmica estática y dinámica a la red del polímero cuando éste se ve reforzado por un 5% en peso de sepiolita.

Materiales y Métodos

Las muestras estudiadas en este trabajo fueron fabricadas a partir de PA66 pura (Dinalon®, Grupo Repol, España) y sepiolita organofilizada (Tolsa S.A., España), y posteriormente inyectados siguiendo el procedimiento descrito en Yebra-Rodríguez et al. (2009). Las muestras resultantes se denominaron PA66-S-0 (poliamida pura) y PA66-S-5 (nanocomposites de poliamida reforzados con 5% en peso de sepiolita). La degradación dinámica de las muestras se llevó a cabo durante un periodo de 21 días, a dos temperaturas diferentes: 110 ºC (muestras PA66-S-5_21d_110) y 150 ºC (muestras PA66-S-5_21d_150), en un horno Carbolite® TLK38. La degradación estática de todas las muestras se realizó en un difractómetro de rayos X Empyrean (PANalytical, Países Bajos). La degradación estática y las medidas fueron realizadas a intervalos de 30 ºC en el rango 30-230 °C.

Resultados y Discusión

El patrón de difracción de la PA66 presenta dos picos característicos correspondientes a su polimorfo α (triclínico) (Bunn y Garner, 1947). El pico α_1 corresponde a un espaciado de 4.327 Å, y el α_2 a 3.823 Å. En condiciones normales, cuando la PA66 pura se somete a una temperatura superior a su temperatura de Brill (T_B, Feldman et al., 2006) se produce un cambio estructural, y el polimorfo triclínico pasa a ser pseudohexagonal (polimorfo γ). En la Fig.1A muestra la T_B entre 90 y 120ºC para la muestra PA66-S-0. En esta muestra, la fase α se transforma completamente en γ, ya que después de la T_B desaparecen los espaciados correspondientes al polimorfo α. Por el contrario, en las muestras reforzadas (Fig 1BCD, PA66-S-5, PA66-S-5_21d_110 y PA66-S-5_21d_150) ambos polimorfos coexisten por encima de T_B, provocado por la presencia de sepiolita.

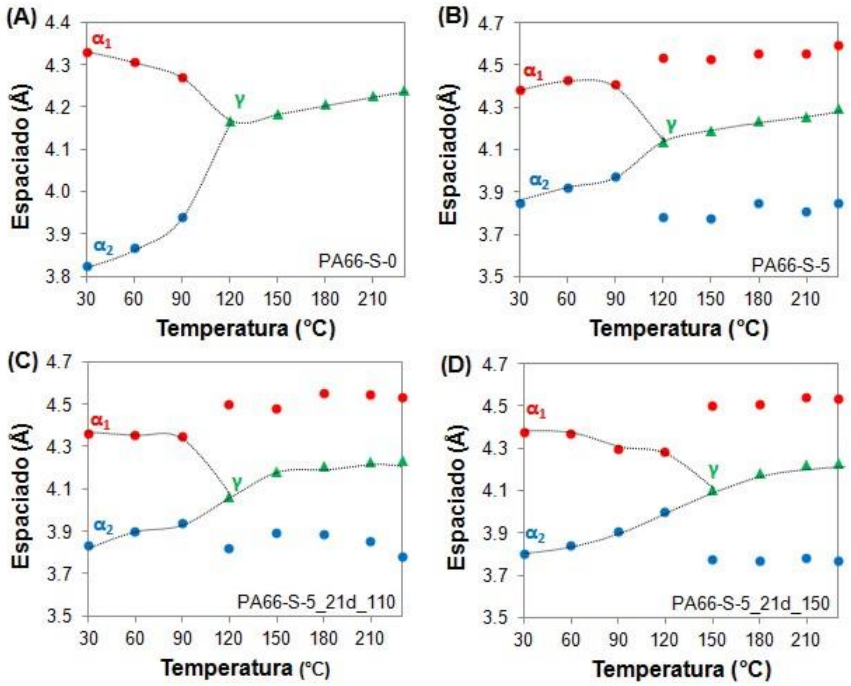

Figura 1. Espaciado de las fases α y γ, según la temperatura de la degradación estática para las muestras degradadas dinámicamente y sin degradar.

La transición de Brill ocurre a la misma temperatura en las muestras PA66-S-0, PA66-S-5 y PA66-S-5_21d_110. Sin embargo, la T_B de la muestra PA66-S-5_21d_150 está entre 120 y 150 ºC, temperatura superior a la de las muestras sin degradar, o degradadas a 110 ºC. Estos resultados indican que la degradación dinámica a 150 ºC afecta a la estructura de los cristales de PA66, de manera que la transición de Brill en la degradación estática se produce a mayor temperatura.

Conclusiones

La sepiolita afecta a la disposición espacial de los cristales de PA66 impidiendo que el polimorfo α desaparezca tras la degradación estática y estático-dinámica. La degradación dinámica a 150 ºC provoca que la transición de Brill ocurra a mayores temperaturas.

Referencias

Bunn, C. W., Garner, E.V. (1947): The crystal structures of two polyamides (“nylons”). P. Roy. Soc. Lond. A Mat., 189, 39-68.

Feldman, A.Y., Wachtel, E., Vaughan, G.B.M., Weinberg, A., Marom, G. (2006): The Brill transition in transcrystalline nylon-66. Macromolecules, 39, 4455-4459.

Fernández-Barranco, C., Yebra-Rodríguez, A., La Rubia-Garcia, M.D., Navas-Martos, F.J., Alvarez-Lloret, P. (2014): Crystallographic arrangement of sepiolite reinforced polyamide66 nanocomposites. Aceptado en Polym. Composite.

Okada, A., Kawasumi, M., Kurauchi, T., (1987): Synthesis and characterization of a nylon 6-clay hybrid. Polym. Prepr., 28, 447-448.

Yebra-Rodríguez, A., Alvarez-Lloret, P., Rodríguez-Navarro, A.B., Martín-Ramos, J.D., Cardell, C. (2009): Thermo-XRD and differential scanning calorimetry to trace epitaxial crystallization in PA6/montmorillonita nanocomposites. Mater. Lett., 63, 1159-1161.

Zhao, X., Li, X., Li, G. (2012): Stress-Thermooxidative aging behavior of Polyamide6. J. Appl. Polym. Sci., 129, 1193-1201.

EVOLUCIÓN DE LA CRISTALINIDAD DE CAOLINITA Y SAPONITA CON EL TIEMPO DE MADURACIÓN DE PELOIDES

Fernández-González, M. V. (1), Carretero, M. I. (2), Párraga, J. (1), Delgado, G. (1), Martín-García, J. M. (1), Delgado, R. (1)

(1) Dpto. Edafología y Química Agrícola. Facultad de Farmacia. Universidad de Granada. Campus Universitario de Cartuja s/n, 18071, Granada (España)
(2) Dpto. Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola, Universidad de Sevilla. Prof. García González nº 1, 41012 Sevilla (España)

Palabras clave: cristalinidad, peloides, caolinita, saponita	Key words: crystallinity, peloids, kaolinite, saponite

Introducción.

Los peloides se definen como un "fango madurado o dispersión fangosa con propiedades curativas y/o cosméticas, compuesto de una mezcla compleja de materiales naturales de grano fino de origen geológico y/o biológico, agua mineral o agua de mar, y compuestos orgánicos comúnmente de la actividad metabólica biológica" (Gomes et al., 2013). Los peloides se someten a un periodo de contacto entre las fases sólida y líquida, denominado "maduración" (Carretero et al., 2013).

Una de las propiedades mineralógicas útil en las interpretaciones genéticas y de orden aplicativo, sobre todo en los filosilicatos, es la conocida como "cristalinidad", aunque no es de fácil definición y medida (Aparicio y Galán, 1999). Antecedentes de medidas de cristalinidad de filosilicatos en peloides se recogen en Gámiz et al. (2009), Carretero et al. (2013), aunque nunca en una casuística de aguas mineromedicinales tan variada como la presente.

El objeto de este trabajo es investigar la influencia del tiempo de maduración en la cristalinidad de caolinita y saponita como fase sólida empleada en la preparación de peloides.

Materiales y métodos

Se prepararon ocho peloides con distintas aguas mineromedicinales de la provincia de Granada y agua destilada (B: bidestilada; M: Malahá; A: Alicún; Z: Zújar; G: Graena; S: Salud V; E: El Salado; C: Capuchina). La fase mineral fue mezcla de caolinita y saponita (90-10%). El tiempo de maduración fue de uno, tres y seis meses. De cada peloide fue muestreada una cantidad alícuota al final del tiempo de maduración y dializada, en agua destilada. Una parte se secó, molió y fue estudiada por DRX en diagrama de polvo desorientado, en el que se midió el HI de la caolinita (Hinckley, 1963). La otra, fue dispersada y montada en agregado orientado, y tras la solvatación con etilenglicol se midió el IB de la saponita (Ehrmann et al., 2005). Se midió también el HI y el IB de las arcillas industriales iniciales. El procedimiento de preparación y maduración de los peloides, otros caracteres de los componentes de la mezcla y el equipo y las condiciones de medida de la cristalinidad se describen en Fernández-González (2010).

Resultados y discusión

La caolinita de partida tiene un HI de 0,71 (moderadamente cristalina) y al formar los peloides tiende a descender, en algunos casos hasta casi 0,5 (media-baja cristalinidad) (Fig. 1). La exfoliación y disminución del tamaño de partícula

con el proceso de mezcla lo justificarían. De 1 a 3 y 6 meses de maduración se registran en el HI comportamientos variados (constancia, aumento ó disminución), dependiendo del agua empleada.

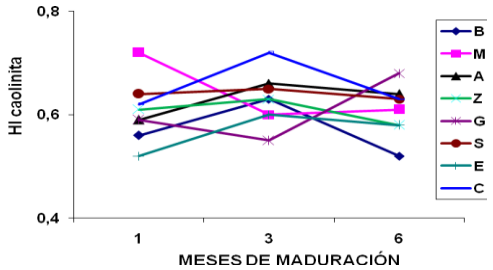

Figura 1. *Evolución del índice de cristalinidad HI de la caolinita con los meses de maduración. Valor inicial de HI= 0,71*

La saponita original tiene un índice de cristalinidad de 1,24 y en este caso la tendencia más general es que al fabricar el peloide aumente (Fig. 2), lo que significa la disminución de la perfección cristalina, a pesar de que todas siguen en el rango de la buena cristalinidad (1-1,5; Ehrmann et al., 2005). La dispersión, hidratación de las láminas y reducción del tamaño de partícula justificaría este hecho. Se vuelven a encontrar comportamientos variados con los meses de maduración, aunque en la mayoría de los casos aumenta la cristalinidad por el papel agradante de los cationes de las aguas empleadas.

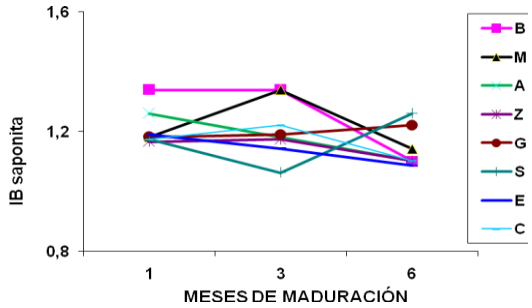

Figura 2. *Índice de cristalinidad de la saponita (IB) con los meses de maduración. Valor inicial de IB= 1,24*

Respecto a la influencia que estas modificaciones puedan inducir en el uso del peloide o en el establecimiento de los tiempos óptimos de maduración, es un tema poco o nada investigado en el que los autores de este trabajo están trabajando en la actualidad.

REFERENCIAS

Aparicio, P. y Galán, E. (1999). Mineralogical interference on kaolinite crystallinity índex measurements. Clays and Clay Miner. 47, 12-27.

Carretero, M.I., Gomes, C., Tateo, F. (2013): Clays, drugs and human health. In: F. Bergaya & G. Lagaly (Eds.), Handbook of Clay Science, Second Edition. Part B. Techniques and Applications. Elsevier (The Netherlands). Chapter 5.5, 711-764.

Gomes, C., Carretero, M.I., Pozo, M., Maraver, F.,Cantista, P., Armijo, F., Legido, J.L., Teixeira, F., Rautureau, M., Delgado, R., 2013. Peloids and pelotherapy: Historical evolution, classification and glossary. Appl. Clay Sci. 75–76, 28–38.

Gámiz, E., Martín-García J.M., Fernández-González, M.V., Delgado, G., Delgado, R, (2009). Influence of water type and maturation time on the properties of kaolinite-saponite peloids. Appl. Clay Sci. 46, 117-123.

Fernández- González, M.V., 2010. Proceso de maduración de peloides con fase líquida de las principales aguas minerales y mineromedicinales de la provincia de Granada. Tesis Doctoral. Universidad de Granada, 552 pp.

Hinckley, D.N., 1963. Variability in crystallinity values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina. Clays and Clay Min. Proceedings of the eleventh Nat. Conf. Canada. Pergamon Press.

Ehrmann, W., Setti, M., and Marinoni, L., 2005. Clay minerals in Cenozoic sediments off Cape Roberts (McMurdo Sound, Antarctica) reveal palaeoclimatic history. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 229, 187–211.

NATURALEZA DE LOS SILICATOS CÁLCICOS HIDRATADOS FORMADOS A PARTIR DE LA REACCIÓN PORTLANDITA-BENTONITA.

Fernández, R.; Ruiz, A.I.; González, L.; Cuevas, J.

Departamento de Geología y Geoquímica. Universidad Autónoma de Madrid, Campus de Cantoblanco, 28049, Madrid. España.

Palabras clave: bentonita, montmorillonita, C-S-H, tobermorita,	Key words: bentonite, montmorillonite, C-S-H, tobermorite

Introducción

Hormigón y bentonita son materiales estudiados debido a su potencial uso como barreras para el almacenamiento geológico profundo de residuos radiactivos de alta actividad. La interacción entre la matriz del hormigón y la bentonita produce, entre otras fases, silicatos cálcicos hidratados (C-S-H) cuya naturaleza es dificil de determinar debido a su baja cristalinidad y composición variable. Este tipo de fases, que aparecen habitualmente como resultado de la hidratación del clinker de cemento, han sido detectadas en numerosos experimentos de interacción alcalina con bentonita compactada, sin embargo, precipitan en espesores muy pequeños y se encuentran acompañados de otros minerales secundarios, lo cual dificulta enormemente su identificación.

El objetivo del presente trabajo se ha centrado en estudiar en condiciones simplificadas la formación de geles C-S-H a partir de la reacción entre portlandita y bentonita natural, o con su fracción < 2 µm, a distintas temperaturas para determinar su naturaleza y composición. Con ello, se facilitará la interpretación en frentes de reacción más complejos.

Materiales y métodos

Se realizaron 8 experimentos simultáneos en reactores cerrados de tipo batch en condiciones controladas de tiempo (aprox. 2-3 meses) y temperatura. En 4 reactores se introdujo una cantidad de bentonita de carácter montmorillonítico (FEBEX; Caballero *et al*., 2005) y en los otros 4 la fracción < 2 µm extraída de dicha bentonita (esta fracción contiene exclusivamente montmorillonita). Se añadió portlandita hasta alcanzar relaciones molares montmorillonita/portlandita 2:1 y 3:1, y agua hasta alcanzar en todos los ensayos relaciones líquido/sólido 3:1 (Tabla 1).

Exp.	rel. molar	T (ºC)	tiempo (días)
B	2:1	60	84
	3:1		
	2:1	120	66
	3:1		
M	2:1	60	78
	3:1		
	2:1	120	72
	3:1		

Tabla 1. Condiciones experimentales. B: ensayos realizados con bentonita y M: con la fracción < 2 µm (montmorillonita).

Una vez terminando el tiempo de reacción programado, los reactores se llevaron a una cámara de guantes cerrada, en atmósfera libre de CO_2 para evitar la carbonatación de las muestras y se transvasaron las muestras a tubos de centrífuga. Se separaron las fases sólida y líquida por centrifugación y se analizaron. Las muestras sólidas se secaron a vacío y se molieron para ser analizadas posteriormente mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB).

Resultados

Los resultados obtenidos mediante DRX mostraron menores intensidades en las reflexiones que identifican a la montmorillonita respecto a la muestra original y aparición de nuevas reflexiones correspondientes con fases tipo tobermorita de 9 Å ($Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2$) a 60 ºC, y de 9 y 11 Å [$Ca_{4.5}Si_6O_{16}(OH)\cdot 5H_2O$], a 120 ºC. Además, se observó una mayor reactividad en los ensayos con bentonita que en los ensayos con montmorillonita lo que indica una alta participación de los minerales accesorios de la bentonita en la reactividad (principalmente plagioclasas, cuarzo, feldespatos, calcita, sales solubles y óxidos amorfos).

Los resultados obtenidos por MEB mostraron la transformación de la muestra original caracterizada por la precipitación de fases C-S-H con distinta morfología y relación Ca/Si en función de las condiciones experimentales. Las fases C-S-H originadas en el experimento con bentonita/portlandita en relación 2:1 a 60 ºC (Figura 1) tienen una morfología nodular y fibrosa bien diferenciada y relaciones Ca/Si entre 0.8 y 1.2. Sin embargo, a 60 ºC, no se pudo verificar la presencia de fases C-S-H en el experimento con menor cantidad de portlandita ni en los experimentos con montmorillonita.

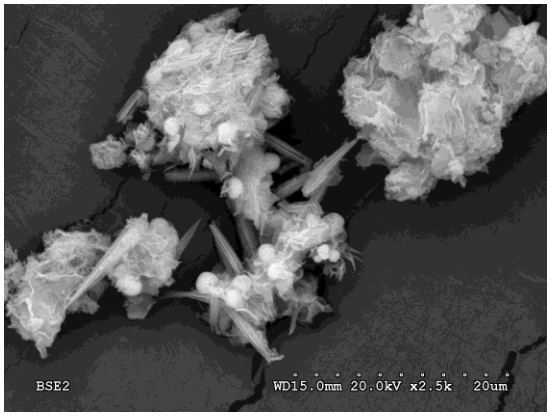

Figura 1. Fases C-S-H observadas en los experimentos con bentonita/portlandita en relación 2:1 a 60 ºC

A 120 ºC, se observaron agregados fibrosos en los experimentos con bentonita, aunque con distinta morfología (Figura 2). Además, se determinaron bajas relaciones Ca/Si (entre 0.4-0.8) para ambas relaciones bentonita/portlandita (2:1 y 3:1).

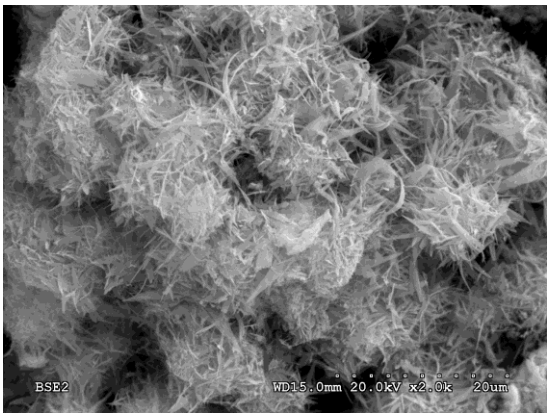

Figura 2. Fases C-S-H observadas en los experimentos con bentonita/portlandita en relación 2:1 a 120 ºC

En los experimentos realizados con montmorillonita a 120 ºC también se observaron agregados fibrosos de baja relación Ca/Si (en el rango 0.4-0.8).

Conclusiones

Existe una notable diferencia entre la reactividad observada con bentonita y con montmorillonita por lo que la presencia de minerales accesorios favorece la precipitación de fases C-S-H, al promover una microestructura inicial de mayor porosidad. La tobermorita es la fase cristalina característica de la reacción, con frecuencia asociada a la aparición de reflexiones muy anchas indicativas de su pequeño tamaño de cristal y alto grado de desorden. La clinotobermorita (9 Å) predomina a 60 ºC y la tobermorita ortorrómbica (11 Å) a 120 ºC.

REFERENCIAS

Caballero, E., Jiménez de Cisneros, C., Huertas, F. J., Huertas, F., Pozzuoli, A., Linares, J. (2005): Bentonite from Cabo de Gata, Almería, Spain: a mineralogical and geochemical overview. Clay Miner, 40, 4, 463-480. DOI: 10.1180/0009855054040184.

INFLUENCIA DEL CATIÓN OCTAÉDRICO EN LA EFECTIVIDAD DE LOS TRATAMIENTOS ÁCIDOS ASISTIDOS CON MICROONDAS DE LOS MINERALES DEL GRUPO DE LA ESMECTITA

Franco, F. (1), Cecilia, J.A. (1), Benítez-Guerrero, M. (2), Cifuentes-Melchor, J. (2)

1) Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias Universidad de Málaga. Campus de Teatinos s/n 29071, Málaga (España)
2) Departamento de Ingeniería Civil, de Materiales y Fabricación. E.T.S. Ingeniería Industrial. Universidad de Málaga. Campus de Teatinos s/n 29071, Málaga (España)

Palabras clave: esmectita, montmorillonita, saponita, nontronita, estevensita	Key words: smectite, montmorillonite, saponite, nontronite, stevensite

Introducción

Recientemente, Korichi et al., (2009) mostraron que la asistencia de la radiación de microondas en la activación ácida de una esmectita permite reducir notablemente el tiempo de tratamiento. Ellos mostraron que los incrementos de superficie específica dependen de la potencia de la radiación y del tiempo de tratamiento.

Sin embargo, teniendo en cuenta la gran variabilidad en la composición química de los minerales del grupo de las esmectitas, es necesario realizar un estudio más intenso para conocer la influencia de la composición de la capa octaédrica de los diferentes miembros de este grupo en la reactividad frente a los tratamientos ácidos asistidos por microondas. Por esta razón, en este trabajo se estudia el efecto del tratamiento ácido asistido con microondas en diferentes especies del grupo.

Materiales y métodos

Para realizar el estudio se han utilizado cuatro esmectitas, dos dioctaédricas y dos trioctaédricas. Entre las dioctaédricas se utilizaron una montmorillonita (SWy-1, Wyoming) y una nontronita (NAu-1, Australia). Por otro lado, las esmectitas trioctaédricas fueron una saponita (SapCa-2, California, USA) y una estevensita (Esmegel, España).

5 gr de cada muestra se trataron en vasos abiertos de pyrex con 50 ml de una disolución 0.2 N de HNO_3 durante 8, 12, 16 y 20 min bajo radiación de microondas a una potencia de 800 W. Tras los tratamientos ácidos asistidos con microondas, las muestras fueron centrifugadas y lavadas con agua desionizada hasta la completa eliminación de los iones NO_3^-, y, finalmente, se secaron al aire.

Resultados y discusión

La figura 1 muestra algunas micrografías obtenidas con el microscopio electrónico de barrido de la montmorillonita y saponita de partida y de los materiales obtenidos a partir de estos minerales tras 20 minutos de tratamiento. Estas figuras (Fig. 1a y 1c) muestran que el material de partida consiste en partículas laminares fuertemente anisotrópicas en las que las dimensiones a lo largo de los ejes cristalográficos a y b son notablemente más grandes que a lo largo del eje c. Se observan diferentes poblaciones de partícula en función de su tamaño. Las partículas más abundantes son aquellas que tienen un tamaño de inferior a 5 µm, que pueden aparecer de forma individual o asociadas en agregados de mayor tamaño. La figura 1b muestra una

micrografía de la montmorillonita activada tras 20 minutos de tratamiento. En este caso no se observa una gran variación en la distribución de los tamaños de partícula. Lo único reseñable es que los agregados de partículas presentan un tamaño inferior. Por el contrario, en el caso de la saponita se puede comprobar que los tratamientos ácidos asistidos con microondas han generado una fuerte reducción del tamaño. Tras los tratamientos la mayoría de las partículas presenta un tamaño inferior a 0,5 μm, pudiéndose comprobar, asimismo, que estos tratamientos produjeron la desaparición completa de los agregados de partículas.

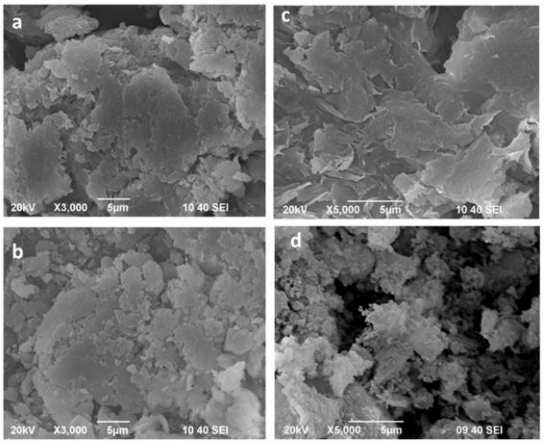

Fig. 1. Micrografías de barrido de a: montmorillonita de partida, b. montmorillonita tratada 20 min, c: saponita de partida, d: saponita tratada 20 min.

Este comportamiento diferencial ante los tratamientos ácidos asistidos con microondas también fue observado mediante difracción de rayos X (Fig. 2). Mediante esta técnica se pudo determinar que la estructura de las esmectitas trioctaédricas, como la saponita y la estevensita, se destruye completamente tras 12 minutos de tratamiento. Por el contrario, la estructura de las esmectitas dioctaédricas, como la montmorillonita y la nontronita, permanece casi inalterada incluso tras 20 minutos de tratamiento.

La diferente respuesta ante los tratamientos ácidos genera incrementos de superficie específica (SSA) extremadamente altos en las esmectitas trioctaédricas (de 2,4 a 335 m^2/g en el caso de la saponita) o prácticamente inapreciables en el caso de las dioctaédricas (Fig. 3).

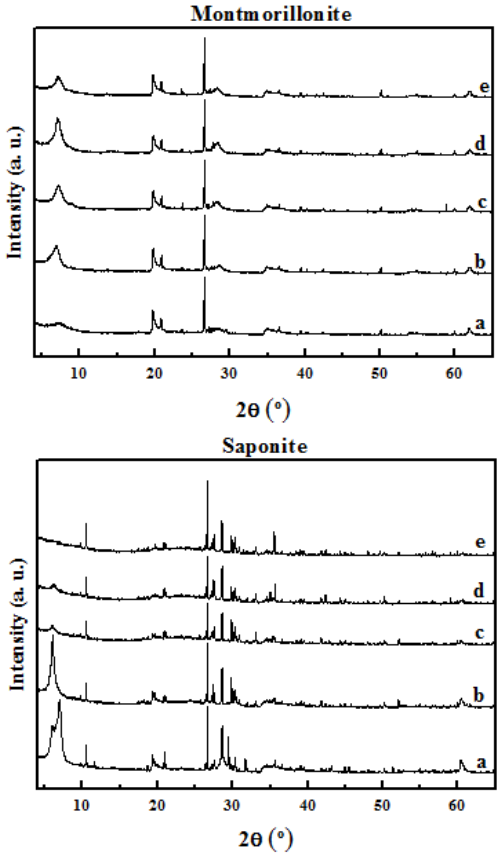

Fig. 2. Diagramas de difracción de rayos X de la montmorillonita y saponita de partida (a) y de los materiales obtenidos tras 8 (b), 12 (c), 16 (d) y 20 (e) min.

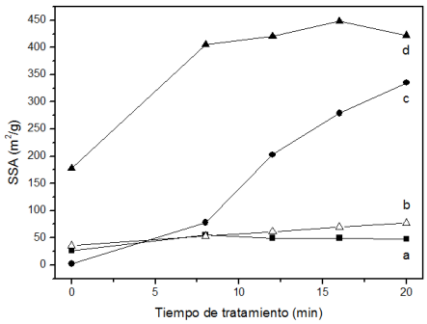

Fig. 3. Evolución de la superficie específica (SSA) de la montmorillonita (a), nontronita (b), saponita (c) y estevensita (d) en función del tiempo de tratamiento.

Referencias

Korichi, S., Elias, A., Mefti, A. (2009):. Characterization of smectite after acid activation with microwave irradiation. Appl. Clay Sci. 42, 432-438.

ADSORCION DE TIABENDAZOL EN ORGANO-ARCILLAS

Gamba, M. (1), Morillo, E. (2), Undabeytia, T. (2), Perez-Sayago, M. (2), dos Santos Afonso, M (3), Torres Sánchez, R. M. (1)

(1) Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámicos (CETMIC), CC 49, M. B. Gonnet (1897), Argentina.
(2) Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, (IRNAS-CSIC), Apartado 1052, 41080 Sevilla, España
(3) Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física e INQUIMAE, FCEN, UBA, Ciudad Universitaria, Pabellón II, C1428EHA, Buenos Aires, Argentina.

Palabras clave: arcilla, montmorillonita, organo-arcillas, tiabendazol	Key words: clay, montmorillonite, organoclay, thiabendazole

Introducción

La contaminación de suelos y aguas con contaminantes orgánicos como los plaguicidas constituyen una amenaza para los ecosistemas y los seres humanos. Debido al incremento de la contaminación de los acuíferos con aguas residuales industriales y agrícolas, parte de la investigación se está centrando en el uso de minerales de la arcilla, como adsorbentes para diferentes contaminantes orgánicos. En particular, la montmorillonita (Mt) ha sido ampliamente utilizada debido a la gran superficie interlaminar y externa que presenta para los procesos de adsorción.
El tiabendazol (TBZ) es el fungicida pos-cosecha más aplicado en la industria frutícola. Las plantas empaquetadoras de frutas descargan el excedente a los acuíferos, llegando a contaminar aguas superficiales y subterráneas. Con el objeto de disminuir la concentración de este fungicida en agua, se han realizado estudios de adsorción-desorción del mismo tanto sobre montmorillonita de Wyoming (SWy-2, denominada Wyo), como sobre una órgano-montmorillonita (OMt) obtenida por intercambio del 100% de la CIC con Fosfatidilcolina (denominada Wyo-PC). La utilización de OMts como adsorbentes se postula como una estrategia para aumentar la adsorción de los contaminantes.

Materiales y Métodos

Wyo (CIC 0.8 mmol/g) fue obtenida de Source Clay Repository (Clay Minerals Society); PC fue suministrada por Lipoid GmbH y el fungicida TBZ por Chem Service, West Chester. Los complejos Wyo-PC fueron preparados según el método descrito en Sánchez-Verdejo et al. (2008). Brevemente, 10 ml de una solución 6 mM de PC se pusieron en contacto con 50 mg de Wyo (concentración de arcilla 5g/l). La adsorción de PC fue del 95%, lo que correspondía a una adsorción superior a la CIC de Wyo (114 mmol/g). Las isotermas de adsorción de TBZ sobre Wyo y los complejos Wyo-PC se llevaron a cabo durante 3 días usando dos relaciones arcilla:solución distintas, 100mg:20ml y 10mg:30ml. Para los estudios de desorción se reemplazó la mitad del sobrenadante una vez finalizada la adsorción por agua, dejando equilibrar las suspensiones durante 24 horas y repitiendo el proceso de desorción durante 3 ciclos.

Los estudios por DRX se realizaron sobre muestras en polvo, en un equipo Philips 3710 a 35 kV y 40 mA con radiación CuKα y filtro de Ni. Las cargas eléctricas superficiales fueron medidas por movilidad electroforética en un equipo Brookhaven 90 Plus, en suspensiones 0,05 % p/v en solución de KCl 10^{-3} M y gotas de KOH ó HCl para ajustar los pH

de las suspensiones. Los espectros infrarrojos fueron realizados en un equipo FTIR Nicolet 8700 con un accesorio de ATR (Attenuated Total Reflectance) Smart Orbit de única reflexión horizontal con cristal de diamante y un Detector DTGS.

Resultados y Discusión

La adsorción de TBZ alcanzada en Wyo-PC fue mayor que para Wyo a valores bajos de herbicida adsorbido; sin embargo, el plateau de adsorción alcanzado fue mayor en Wyo. La desorción del fungicida tras tres ciclos de tratamiento con agua fue siempre menor en Wyo-PC que en Wyo.

La Wyo y los complejos Wyo-PC, Wyo-TBZ y Wyo-PC-TBZ obtenidos fueron estudiados por DRX, potencial zeta y ATR-FTIR, y los resultados comparados entre las distintas muestras, con el objeto de determinar los sitios y tipos de interacciones implicadas en la adsorción del TBZ en ambos adsorbentes, que explicarían el diferente comportamiento del proceso de desorción.

El aumento del espaciado basal en la muestra Wyo-TBZ de 0,20 nm respecto a la Wyo, indica el ingreso del TBZ en el espacio interlaminar (figuras no mostradas). Del mismo modo en el complejo Wyo-PC se evidencia la inserción del PC en la intercapa de la Wyo con un pico de reflexion d001 a bajos ángulos y con evidencia de los órdenes inferiores hasta d004, lo cual refleja la homogeneidad del espaciado interlaminar. La posterior adsorción de TBZ en la muestra Wyo-PC, genera un aumento del espaciado basal con desaparición de los órdenes inferiores, que indican una heterogeneidad de la intercapa (figuras no mostradas).

La superficie externa de la Wyo muestra con la adsorción del TBZ una disminución de la carga negativa (5mV), indicando una neutralización de cargas superficiales, mientras que en la muestra Wyo-PC (IEP pH= 7,0) la adsorción del TBZ genera un pequeño aumento de cargas positivas (de aprox. 0 a 3 mV) (tabla 1). El aumento de cargas positivas en la superficie externa de los adsorbentes Wyo y Wyo-PC con la adsorción indica que el TBZ interacciona con la superficie negativa. El aumento de cargas positivas en la superficie externa releva que el TBZ se adsorbe en la superficie con desplazamiento de grupos OH^-.

Muestras	Potencial Zeta (mV)	
	sin TBZ	con TBZ
Wyo	-30	-25
Wyo-PC	~ 0	3

Tabla 1. Valores de potencial zeta de las muestras indicadas, a pH 7 y con TBZ 6 mg/g.

La banda de elongación C-S a 739 cm^{-1} del espectro del TBZ, se desplaza a frecuencias mayores (777 cm^{-1}) tanto en el complejo Wyo-TBZ como Wyo-PC-TBZ, lo que está indicando que la interacción del TBZ ocurre a través de grupo tiazol.

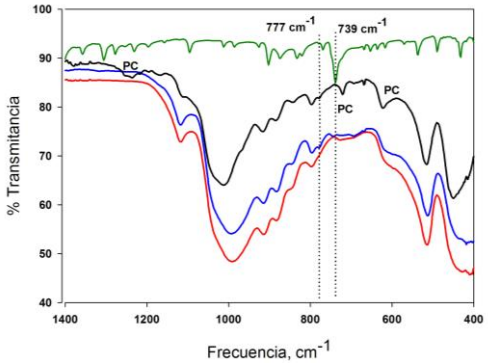

Figura 1. ATR-FTIR de las muestras Wyo (rojo), Wyo-TBZ (azul), Wyo-PC-TBZ (negro) y TBZ (verde). En la figura se indican las bandas correspondientes a PC.

Bibliografía

Sánchez-Verdejo, M.T., Undabeytia, T. , Nir, S., Villaverde, J., Maqueda, C., Morillo, E. (2008): Environmentally Friendly Formulations of Alachlor and Atrazine: Preparation, Characterization, and Reduced Leaching. J. Agric. Food Chem., 56, 10192–10199. DOI. 10.1021/jf8018408.

MINERALOGÍA DE LA FRACCIÓN ARCILLA DE MATERIALES DESARROLLADOS SOBRE MARGAS EN UNA ZONA DE BADLANDS EN LA TOSCANA (ITALIA)

García-España, L. (1), Soriano, MD. (1), Cólica, A. (2)

1) Escuela Técnica Superior de Agronomía y del Medio Natural. Cami de Vera s/n. Universitat Politécnica de Valencia. 46023 Valencia. España.

2) Departamento de Ciencias de la Tierra. Universita de Firenze. Piazzale delle Cacine 15 . 50147, Firenze (Italia)

Palabras clave: minerales de la arcilla, mineral, biancana, litología	Key words: clay minerals, minerals, biancana, lithology

Introducción

La presencia de sales solubles, yeso y carbonato cálcico en la formación de paisajes de tipo badlands, unido al bajo contenido en materia orgánica y a la abundancia de arcillas se relaciona con procesos de erosión hídrica, especialmente con la formación de túneles asociados a pérdidas de suelo y elevadas tasas de erosión (García-España et al., 2014), y unido a un gradiente hidraúlico elevado como el existente en el caso de las terrazas de cultivo abandonadas, puede producir el desplazamiento de importantes volúmenes de material edáfico, formación de canales superficiales, formación de tubos interiores y movimientos en masa.

Los terrenos arcillosos que afloran en zonas de Italia sufren procesos de erosión acelerada, y los minerales de la arcilla tienen un papel importante sobre los procesos superficiales y subsuperficiales (Torri et al., 1994).

Nuestro objetivo es estudiar la mineralogía de la fracción arcilla en una cuenca experimental en la zona de la Toscana localizada en la Vall d´Orcia, (43ºN, 110ºE), de 20 ha, y con formas de erosión denominadas “biancane”. Los materiales son arcillas del Plioceno y los suelos desarrollados corresponden a Regosoles cálcicos y Vertisoles háplicos (Calzonari and Ungaro, 1997). La vegetación natural ha sido sustituida por tierras de labor de cultivos de verano y puntualmente con vegetación halotolerante (*Phrapholido-Artemisietum cretaceae*). Climáticamente es un área de transición entre subhúmedo y subárido, déficit hídrico en verano, Tm = 12.6°C, precipitación anual de 800 mm, y régimen edáfico xérico.

Material y métodos

Se estudia la composición granulométrica y clase textural de los materiales (método de la pipeta de Robinson), materia orgánica, pH y CE, carbonatos, ESP, mineralogía de la fracción arcilla (difractómetro Diano, XRD 8000) (MAPA, 1988). Se han preparado agregados orientados, saturados con Mg^{2+} sin tramiento y con glicerol, y también saturado en K^{+}. Realizando la estimación semicuantitativa de los minerales (Martín-Pozas et al, 1969), y empleando microscopia electrónica de barrido (HITACHI mod. S-4100).

Resultados

La formación geológica dominante es una marga del Plioceno, que forma capas con dirección N60-100ºE y buzamiento de 50º S. La escasa cementación de los sedimentos y una tectónica frágil origina un retículo de fracturas que favorecen el desarrollo de los badlands. La roca alterada se caracteriza por una textura

dominada por las fracciones finas (40-45% de limo y 35-45 % de arcilla), contenido en carbonatos del 30%, elevada salinidad (2-8 $dS.m^{-1}$) y pH>8. Presenta además alta capacidad de retención de agua (62%) y alta proporción de sodio (RAS 20 y ESP 23%) que clasifican a los materiales como salino-sódicos. En estos relieves tanto la textura fina en profundidad como los altos valores de sodio favorecen la aparición de túneles y cárcavas que originan la formación de este tipo de paisaje (Soriano et al, 1992, Pulice et al., 2012, Vanmaercke, et al., 2011).

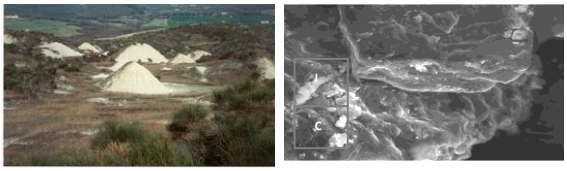

Figura 1. *Aspecto general y microscopia electrónica (Formas cristalinas de clorita e illita con formas laminares y cuarzo). 80 µ m*

En el microscopio electrónico de barrido se observan minerales tipo clorita e ilita en formas laminares. La mineralogía de la fracción arcilla de las "biancanas" muestra abundancia de minerales del grupo de la clorita, ilita y caolinita, junto a otros minerales acompañantes como calcita, yeso y feldespato, e interestratificados 10I-14M y 14C-14S que habrían favorecido el desarrollo de las formas de erosión (Kasanin-Grubin, et al., 2013).

CONCLUSIONES

La existencia de sales de sodio existentes en estos materiales favorece la dispersión de las arcillas originando una fácil removilización superficial y subsuperficial de los materiales que dan lugar a los rasgos morfológicos de los badlands.

REFERENCIAS

Garcia-España, L., Soriano, M.D., Colica, A. (2014): Mineralogía de la fracción arcilla de materiales sobre margas en una zona de badlands en Alicante. Macla, nº 19.

Kasanin-Grubin, M. (2013): Clay mineralogy as a crucial factor in badland hillslope processes, Catena, 106, 54–67.

MAPA, (1988): Métodos Oficiales de Análisis. Vol. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Madrid.

Martin-Pozas, J.M., Martin-Vivaldi, J.L., & Rodriguez-Gallego, M. (1989): Análisis cuantitativo de los filosilicatos de la arcilla por difracción de rayos X. Real Soc. Española Física y Química, Serie B.L.V.: 109-112.

Pulice, I., Cappadonia, C., Scarciglia, F., Robustellia, G., Conoscenti, C., De Rosea, R., Rotigliano, E., Agnesi, V. (2012): Geomorphological, chemical and physical study of "calanchi" landforms in NW Sicily (southern Italy). Vol., 153–154, 219–231

Soriano, M.D., Colica, A., Torri, D. (1992): Estudio preliminar de la influencia de la estructura y propiedades de materiales en la evolución de badlands. Actas II Reunión Nacional, Murcia, 183-19 1.

Torri, D., Colica, A., Rockwell, D. (1994): Preliminary study of the erosion mechanisms in a biancana badlands (Tuscany, Italy). Catena 23, 281–294.

Vanmaercke M, Poesen J, Vestraeten G, de Vente J, Ocakoglu F (2011): Sediment yield in Europe: spatial patterns and scale dependency. Geomorphology 130:142–161.

AGRADECIMIENTOS. Los autores agradecen a la CEE la ayuda prestada a través de una bolsa de movilidad.

MICROSCOPÍA ELECTRONICA DE ALTA RESOLUCIÓN DE ESMECTITAS: SAPONITA Y ESTEVENSITA.

García-Romero, E. (1,2), Suárez, M. (3)

1) Dpto. de Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid. C/ José Antonio Nováis, 2, 28040. España.
2) Instituto de Geociencias (UCM, CSIC). C/ José Antonio Nováis, 2. 28040. España
3) Departamento de Geología. Universidad de Salamanca. Plaza de la Merced s/n. 37008. Salamanca.

Palabras clave: HRTEM, Microcopia electrónica de transmisión, esmectita, saponita, estevensita	Key words: HRTEM, High Resolution Electron Microscopy, smecite, saponite, stevensite

Introducción

Los avances técnicos que se han producido en los últimos años han permitido mejorar sustancialmente la información obtenida con Microscopía Electrónica de Transmisión, y obtener imágenes de muy alta magnificación, de resolución casi atómica (Kogure et al. 2005, 2011). Sin embargo, hasta la fecha, a pesar de estos avances, no se han obtenido imágenes de minerales fácilmente alterables, como ocurre con materiales orgánicos, y algunos minerales hidratados como zeolitas, esmectitas o sepiolita-palygorskita, debido a que, al ser alcanzados por el haz de electrones, se deshidratan y destruyen en pocos segundos. Por ello, es crucial trabajar con bajas dosis de radiación que permitan la resistencia de dichos materiales durante más tiempo.

En los últimos años se ha demostrado la existencia de intercrecimientos de polisomas de sepiolita-palygorskita, (Suárez y García-Romero, 2013). Actualmente, se está estudiando la relación estructural de los miembros de dicha serie polisomática con los filosilicatos laminares (esmectitas). Sería muy esclarecedor poder obtener imágenes de muy alta magnificación (resolución casi atómica) de este grupo de minerales. Para ello, se han seleccionado muestras de la Cuenca del Tajo en las que se reúne una alta concentración de arcillas magnésicas, tanto sepiolita como esmectitas trioctaédricas (saponita y estevensita). Su complejidad estructural y las posibles relaciones genéticas entre ellos justifican su estudio detallado con microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM), donde la resolución casi atómica permita estudiar los bordes de grano y conocer los defectos, y posibles intercrecimientos o transformaciones entre los minerales. Por ello, se ha comenzado el estudio con HRTEM de estos materiales con objeto de avanzar en el conocimiento de sus relaciones genéticas. En este trabajo se muestran las primeras imágenes de resolución casi atómica de esmectitas obtenidas hasta la fecha.

Materiales y Metodología

Se estudian dos muestras de arcillas magnésicas de la cuenca del Tajo: una de ellas es una saponita (VER), y la otra una estevensita (ROS). Son materiales mineralógicamente bien conocidos que han sido estudiadas previamente en anteriores trabajos, resumidos en Cuevas et al. (2010).

Se han estudiado con un microscopio JEOL 3000 FX de Emisión de Campo con un voltaje de aceleración de 300 kV, y 0.17 nm de resolución entre puntos, equipado con soporte de doble inclinación y cámara CCD para la obtención digital de imágenes. Con objeto de minimizar los daños causados en la muestra por el haz de electrones, se trabajó con baja intensidad de haz (por debajo de 500 cuentas en la cámara

CCD) y un tiempo de exposición de 0.8 seg. para la adquisición de las imágenes.

Las muestras se sometieron previamente a un tratamiento consistente en el reemplazamiento del agua de solvatación de los cationes interlaminares por alcohol, y éste, posteriormente, por resina epoxy. Las muestras embutidas fueron cortadas con ultramicrotomo hasta ser transparentes al haz (espesores de 50 nm). Este tratamiento, además de favorecer su estabilidad, preserva el espaciado reticular y permite poner en evidencia las fases hinchables (esmectitas).

Resultados

Aunque la calidad de las imágenes es todavía mejorable, nos han permitido observar las posiciones atómicas y sus secuencias de apilamiento en la estructura (Figura 1), así como detectar desórdenes de apilamiento (Figura 2) o intercrecimientos.

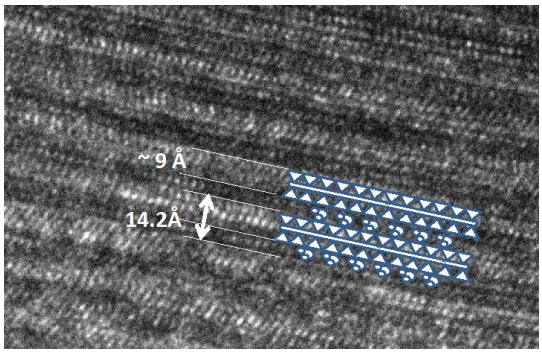

Figura 1. Imagen HRTEM (muestra ROS).

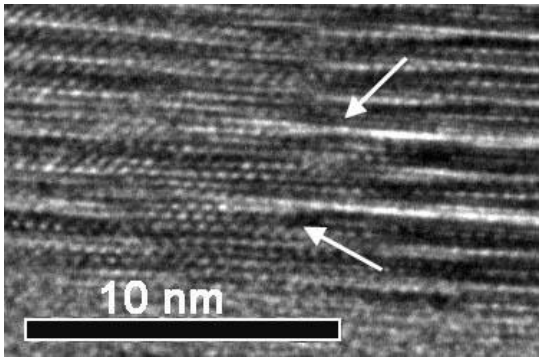

Figura 2. Imagen HRTEM. de saponita en la que se aprecian dislocaciones de filo.

Como ejemplo, la Figura 1, ha sido interpretada de acuerdo a las distancias medidas como una estructura T:O:T más interlámina, correspondiente a una esmectita.

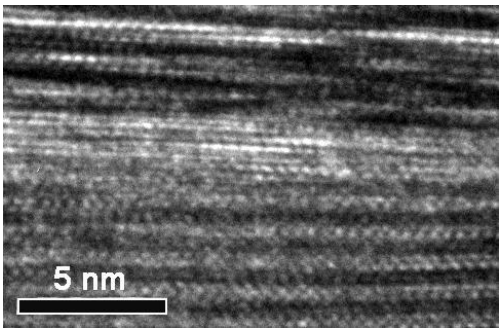

Figura 3. Imagen HRTEM de saponita en la que se pueden apreciar intercrecimientos.

Conclusiones

Esta es la primera vez que se obtienen imágenes de muy alta magnificación, de resolución casi atómica, en esmectitas, llegando a reconocer los límites entre las diferentes fases, lo que abre nuevas perspectivas en el conocimiento de las relaciones estructurales entre estos minerales.

Agradecimientos: Financiación del MINECO, Proyecto CGL2012-35475.

REFERENCIAS

Cuevas, J.; Fernández Barrenechea, J.; García-Romero, E. Leguey, S. and Luque del Villar, F.J. (2010). Field trip guide and abstracts of the sepiolite simposium. 2010 SEA-CSSJ-CMS trilateral Meeting on Clays. ISBN: 978-84-693-2652-7

Kogure, T. and Atsuyuki, I. (2005) Determination of defect structures in kaolin minerals by high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). Am. Mineral. 90, 85-89.

Kogure, T.; Mori, K.; Kimura, Y. and Takai, Y. (2011). Am. Mineral. 96, 1776-1780.

Suárez, M. and García-Romero, E.. (2013) Sepiolite-palygorskite: a continuous polisomatic series. Clays Clay Miner. 61, 5, 462-473.

FORMULACIONES DE LIBERACIÓN CONTROLADA DE FLUFENACET BASADAS EN COMPLEJOS MINERALES DE ARCILLA-SURFACTANTES.

Gómez-Pantoja, M. E. (1), Undabeytia, T. (1), Shlomo Nir (2), Morillo, E. (1)

1) Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología (IRNAS-CSIC), Reina Mercedes 10, Apdo. 1052, 41080 Sevilla. España.
2) The Robert H. Smith Faculty of Agriculture, Food and Environment, Hebrew University of Jerusalem, Rehovot 76100, Israel.

Palabras clave: Flufenacet, Formulaciónes de liberación controlada (FLCs), Montmorillonita, Surfactantes.	**Key words: Flufenacet, Controlled Release Formulations (CRFs), Montmorillonite, Surfactants.**

Introducción

En las últimas décadas se han desarrollado formulaciones de liberación controlada (FLCs) de herbicidas para evitar pérdidas excesivas de los mismos y que mantengan una buena bioactividad. Los minerales de la arcilla son buenos candidatos para la preparación de FLCs debido a sus buenas propiedades adsorbentes, su abundancia y bajos costes. El herbicida no iónico Flufenacet (FLF) presenta problemas de movilidad en suelos, por lo que interesa preparar formulaciones que ralenticen su liberación empleando minerales de la arcilla. Para aumentar la carga de ingrediente activo (i.a.) se utilizarán surfactantes que actúan como agentes solubilizantes del herbicida. Los complejos herbicida-surfactante se adsorberán sobre los minerales permitiendo aumentar la cantidad de ingrediente activo en las formulaciones.

Materiales y Métodos

Materiales. Flufenacet analítico, suministrado por Sigma-Aldrich y su producto comercial (Tiara 60®) por Bayer Co. Los surfactantes: Berol048 (B048), Berol266 (B266) y EthomeenT15 (ET15) fueron suministrados por Compi y Jove S.A. El mineral de arcilla usado ha sido una Montmorillonita sódica (SWy-2) (The Source Clays Repository).

Ensayos de solubilidad de FLF en los diferentes surfactantes. Un exceso de FLF se puso en contacto con disoluciones de diferentes concentraciones de los surfactantes (0-20 gL^{-1}). Tras 7 días, se determinó la cantidad de FLF disuelto en el surfactante mediante HPLC.

Isotermas de adsorción de surfactantes en Montmorillonita. Se prepararon disoluciones de surfactante a diferentes concentraciones (hasta 12 gL^{-1}) y se añadieron en tubos de centrífuga a una concentración de 1,6 gL^{-1} de SWy-2. Tras agitación durante 24 h, se centrifugaron y liofilizaron los pellets y se determinó la cantidad de surfactante adsorbida mediante análisis elemental.

Preparación de las FLCs. A partir de las isotermas de adsorción de los surfactantes y los diagramas de solubilidad se optimizó, por cálculos teóricos, la relación Herbicida/Surfactante necesaria para la elaboración de las formulaciones, mediante el uso del coeficiente de enlace (K) obtenido por el ajuste de los datos de adsorción a la ecuación de Langmuir-Scatchard y considerando la misma relación de proporcionalidad entre el herbicida incorporado en las micelas con aquel adsorbido en la arcillas. Tras disolver FLF en soluciones de surfactante, se añadió la cantidad necesaria de arcilla.

Tras agitación durante 24 h los pellets se centrifugaron y liofilizaron. Se caracterizó la cantidad de i.a. en las formulaciones mediante análisis elemental. Se seleccionaron las FLCs con mayor contenido de i.a. y se introdujo una nomenclatura para las diferentes FLCs en la que los 3 primeros caracteres indican el herbicida, los 4 siguientes el surfactante usado, las letras siguientes el mineral de arcilla y los caracteres numéricos las concentraciones de cada uno de ellos expresadas en gL^{-1} (Tab 1).

Estudios de liberación in vitro. Mediante un aparato de disolución automática con paletas rotatorias (Sotax) a 25ºC y 50 rpm, se puso una cantidad de 5 mgL^{-1} de i.a. de las formulaciones FLF/B048 y FLF/ET15 y la formulación comercial (Tiara 60®). Se tomaron alícuotas de las disoluciones a diferentes tiempos hasta un total de 100 h. Se determinó la cantidad de i.a. liberado mediante HPLC equipado con detector diodo-array.

Resultados y Discusión

En la figura 1, se observan los diagramas de solubilidad de FLF en los diferentes surfactantes, presentando una solubilidad similar para los surfactantes ET15 y B266, y algo mayor que la de B048.

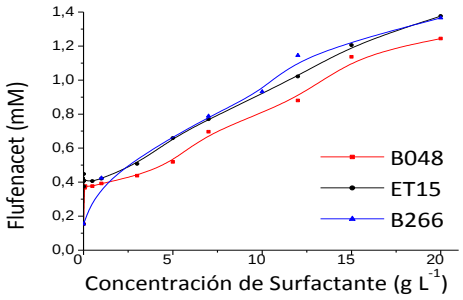

Figura 1. Diagramas de solubilidad de los sistemas surfactante-FLF.

Las isotermas de adsorción (fig. 2), de B048, B266 y ET15 sobre Montmorillonita, corresponden a tipo H de alta afinidad. La adsorción de los beroles ocurre por interacciones a través de enlaces por puentes de hidrógeno entre la superficie de la arcilla y las unidades etoxiladas. Interacciones adicionales entre las cadenas alquílicas mejoran la estabilidad del sistema. La isoterma de ET15 corresponde a un surfactante de tipo catiónico (protonado al pH de equilibrio), por lo que se producirán interacciones más fuertes de tipo electrostático entre el grupo polar del surfactante y la superficie de la arcilla.

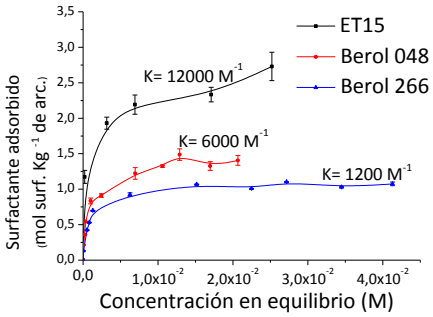

Figura 2. Isotermas de adsorción de los surfactantes en Montmorillonita.

En la Tabla 1, se observa una buena correlación entre los porcentajes teóricos y experimentales de i.a. de las formulaciones sintetizadas.

Formulación	i.a. exp. (% p/p)	i.a. teórico (% p/p)
FLF/ET15/SWy-2 0,175/0,5/0,5	7,4	12,2
FLF/ET15/SWy-2 0,152/1/0,5	7,9	7,34
FLF/B048/SWy-2 0,134/0,1/0,5	10,9	13,43
FLF/B048/SWy-2 0,134/0,1/0,1	17,7	19,72

Tabla 1. Formulaciones elaboradas a partir de los surfactantes B048 y ET15.

Las formulaciones con mayor cantidad de i.a., (FLF/ET15/SWy-2 0,152/1/0,5 y FLF/B048/SWy-2 0,134/0,1/0,1) muestran una ralentización en la liberación del i.a. frente a la formulación comercial (Fig. 4).

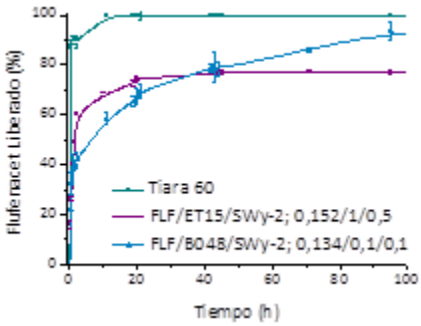

Figura 4. Porcentajes de FLF liberado.

.

BIONANOCOMPOSITES BASADOS EN ARCILLAS FIBROSAS Y CELULOSA DESFIBRADA

González del Campo, M. M. (1), Darder, M. (1), Aranda, P. (1), Ruiz-Hitzky, E. (1)

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

Palabras clave: bionanocomposites, arcillas fibrosas, sepiolita, palygorskita, celulosa microcristalina.	Key words: bionanocomposites, fibrous clays, sepiolite, palygorskite, microcrystalline cellulose.

Los bionanocomposites son materiales híbridos constituidos por polímeros de origen natural asociados con sólidos inorgánicos, como pueden ser las arcillas, a través de interacciones a escala nanométrica entre ambos componentes (Darder y col., 2007). Al igual que los sistemas polímero-arcilla convencionales, estos nanocomposites de naturaleza biohíbrida (*bionanocomposites*), presentan interesantes propiedades estructurales y funcionales, incorporando además el carácter biocompatible y biodegradable asociado al biopolímero (Darder y col., 2007; Ruiz-Hitzky y col., 2008, 2013).

Materiales basados en celulosa (madera, lino, algodón, cáñamo…) han sido usados por la sociedad durante miles de años y su uso continúa hoy como se puede ver en la gran diversidad de industrias existentes basadas en este tipo de material, papeleras, textiles, etc. Diversos productos derivados de celulosa son comercializados y tienen aplicación en la industria alimentaria y farmacéutica como gelificantes, espesantes y estabilizantes de emulsiones, aparte de la fabricación de papel. La celulosa es un polímero natural constituido por β-D-glucosa, que se da principalmente en las plantas superiores como componente estructural de la pared celular. La organización de las cadenas individuales del polisacárido en regiones cristalinas y amorfas origina fibrillas elementales que componen a su vez las fibras de la celulosa (Figura 1). Recientemente se está generando un gran interés en el desarrollo de micro- y nano-materiales basados en dichos estados de organización de la celulosa. Así, mediante procesos de desagregación de las fibras de mayor dimensión se pueden llegar a obtener fibrillas elementales, denominadas también “celulosa desfibrada”. La celulosa con dimensiones micrométricas se conoce como "celulosa microcristalina" (fibras entre 50 y 10 µm y diámetro de 10 a 50 µm), mientras que las denominadas nanocelulosas incluyen a la “celulosa microfibrilada” (longitudes entre 0.5 y 10 µm y diámetros de 10 a 100 nm), la "celulosa nanofibrilada" (longitudes entre 500 y 2000 nm y diámetros de 4 a 20 nm) y la "celulosa nanocristalina" (longitudes entre 50 y 500 nm y diámetros de 3 a 5nm (Moon y col., 2011; Habibi, 2014; Kalia y col., 2014).

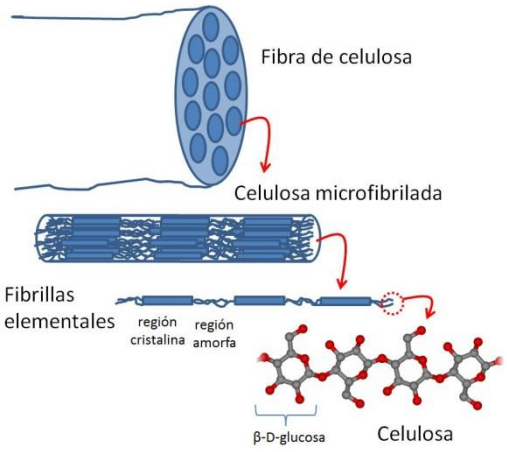

Figura 1. Detalle de la estructura de las fibras de celulosa

Las micro- y nano-celulosas están siendo ampliamente usadas en el desarrollo de nuevos materiales nanoestructurados y por ejemplo se han empleado en la preparación de composites con arcillas de estructura laminar, principalmente montmorillonita y vermiculita (Liu y col., 2012; Ho y col., 2012).

En el presente trabajo hemos abordado la combinación de celulosas desfibradas con arcillas fibrosas. Así se han obtenido y caracterizado bionanocomposites basados en el ensamblado de sepiolita y palygorskita con fibras de celulosa microcristalina. Mediante la aplicación de métodos de homogenización de alta energía, como por ejemplo irradiación con ultrasonidos (Ruiz-Hitzky y col., 2014), se logra la desagregación simultánea en medio acuoso de ambos tipos de fibras orgánicas e inorgánicas, favoreciéndose la recombinación de ambos tipos de fibras dando lugar a la formación de hidrogeles altamente estables y viscosos. Tras una etapa de secado, se obtiene un material composite que puede ser procesado en forma de películas, monolitos o espumas. En esta comunicación se presentarán resultados recientes relacionados con la preparación y caracterización de varios de estos materiales composites basados en celulosa microcristalina comercializada por Sigma-Aldrich combinada con sepiolita de Vicálvaro-Vallecas (Pangel S9, TOLSA, S.A.) o palygorskita proveniente del Estado de Piauí (Brasil). Al igual que otros bionanocomposites basados en arcillas fibrosas (Ruiz-Hitzky y col., 2013), estos materiales presentan propiedades de interés en diferentes aplicaciones como por ejemplo adsorbentes y soporte de nanopartículas.

Agradecimientos

Proyectos MAT2012-31759 (CICYT, España) y MP1202 (COST Action, UE). MMGC agradece al MINECO (España) la ayuda BES-2013-064677.

REFERENCIAS

Darder, M., Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E. (2007): Bionanocomposites: A new concept of ecological, bioinspired and functional hybrid materials. Adv. Mater., 19, 1309–1319.

Habibi, Y. (2014): Key advances in the chemical modification of nanocelluloses. Chem. Soc. Rev., 43, 1519–1542.

Ho, T.T.T., Ko, Y.S., Zimmermann, T., Geiger, T., Caseri (2012): Processing and characterization of nanofibrillated cellulose/layered silicate systems. J. Mater. Sci., 47, 4370–4382.

Kalia, S., Boufi, S., Celli, A., Kango, S. (2014): Nanofibrillated cellulose: surface modification and potential applications. Colloid Polym. Sci., 292, 5–31.

Liu, A., Berglund, L.A. (2012): Clay nanopaper composites of nacre-like structure based on montmorillonite and cellulose nanofibers-Improvements due to chitosan addition. Carbohyd. Polym., 87, 53–60.

Ruiz-Hitzky, E., Aranda P., Darder, M., González del Campo, M.M. (2014): Material composite de nanocelulosa y arcillas fibrosas, procedimiento de fabricación y uso. Patente española P201431000.

—, Darder, M., Aranda P. (2008): Bionanocomposites en “Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”, John Wiley & Sons, Hoboken, 1–28.

—, —, Fernandes, F.M., Wicklein, B., Alcântara, A.C.S., Aranda, P. (2013): Fibrous clays based bionanocomposites. Prog. Polym. Sci., 38, 1392–1414.

Moon, R.J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., Youngblood, J. (2011): Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. Chem. Soc. Rev., 40, 3941–3994.

PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE GAS EN MUESTRAS DE BENTONITA COMPACTADA.

Gutiérrez-Rodrigo, V. (1), Villar, M. V. (1), Martín, P. L. (1), Romero, F. J. (1)

1) CIEMAT, Departamento de Medio Ambiente, Avd. Complutense, 40. 28040, Madrid. España.

Palabras clave: bentonita, permeabilidad al gas, humedad, densidad	Key words: bentonite, gas permeability, water content, density

Introducción

El diseño de los almacenamientos de residuos radiactivos de alta actividad en formaciones geológicas profundas (AGP) incluye una serie de barreras naturales y de ingeniería situadas alrededor de los contenedores que albergan dichos residuos con el fin de mantenerlos aislados de la superficie. Los materiales escogidos para el sellado de los contenedores son arcillas de naturaleza bentonítica debido a sus propiedades de retención, su elevada capacidad de hinchamiento y baja permeabilidad.

En este tipo de almacenes puede producirse una significativa cantidad de gas debido a procesos de corrosión y degradación, entre otros. Al tratarse de formaciones de baja permeabilidad, la generación y consiguiente acumulación de gas durante largos periodos de tiempo puede contribuir al desarrollo de presiones de gas elevadas que darían lugar a un inadecuado funcionamiento del almacén.

El principal objetivo de este estudio es determinar las propiedades de transporte de gas en muestras de bentonita representativas de la barrera de ingeniería de un AGP. Para ello, se llevaron a cabo una serie de experimentos de laboratorio en muestras de bentonita MX-80 compactadas.

Material

La bentonita MX-80 procede del estado de Wyoming (USA) y está compuesta principalmente por montmorillonita (83%), cuarzo (4%), feldespatos (7%) y cristobalita (6%). Las fases esmectíticas están compuestas de interláminas de esmectita-ilita entre 4-5 % de láminas de ilita. La capacidad de intercambio catiónico es de 65 meq/100 g y el catión de cambio mayoritario es el sodio (Gómez-Espina & Villar, 2010). La humedad higroscópica es de 8 %.

Metodología

En los experimentos realizados en el laboratorio se midió la permeabilidad al gas de muestras de bentonita MX-80 compactada. Para ello, varios días antes de la compactación, la bentonita se mezcló con diferentes cantidades de agua desionizada para obtener humedades entre 8 y 20 %. Se obtuvieron muestras cilíndricas de 3,8 cm de diámetro y 7,8 cm de altura por compactación uniaxial a partir de la bentonita húmeda. Las presiones de compactación estuvieron comprendidas entre 18 y 80 MPa para muestras con densidades entre 1,5 y 1,9 g/cm^3 correspondientes a grados de saturación de entre 26 y 44 %.

El sistema de medida se compone de una celda triaxial en la que se introduce la muestra enfundada en una membrana impermeable. La celda se rellena de agua y se le aplica una presión confinante de 0,6 MPa. La base de la muestra se conecta a un depósito con gas nitrógeno presurizado a 103 kPa, mientras que la parte superior se conecta a atmósfera. El ensayo consiste en dejar

salir el gas del depósito a través de la probeta, mientras se mide la disminución de presión en el depósito en función del tiempo (Figura 1). El ensayo debe realizarse a temperatura constante.

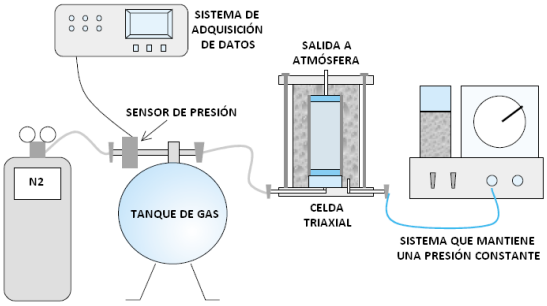

Figura 1. Esquema del dispositivo experimental.

A partir de los valores de presión y tiempo obtenidos, se calcula la permeabilidad efectiva, que es el producto entre la permeabilidad intrínseca (k_{ig}), que es la propia del material, y la permeabilidad relativa al gas (k_{rg}), que es la relación entre la permeabilidad efectiva al gas a una saturación concreta y la permeabilidad absoluta al gas de una muestra totalmente seca.

Resultados y discusión

Los resultados muestran que la permeabilidad efectiva al gas se encuentra notablemente influenciada por el valor de densidad seca de las muestras, disminuyendo en torno a cuatro órdenes de magnitud al aumentar la densidad de 1,4 a 1,8 g/cm^3. En cuanto al efecto de la humedad, se observa que con un aumento de un 9 a un 20 %, se produce una disminución en los valores de permeabilidad efectiva al gas superior a un orden de magnitud para un mismo valor de densidad seca (Figura 2).

A su vez, existe una relación indirecta de la permeabilidad efectiva al gas con respecto al grado de saturación. Conforme el grado de saturación aumenta el valor de permeabilidad efectiva es cada vez menor. Además, como puede observarse en la Figura 3, parece existir una correlación única entre la permeabilidad efectiva al gas y la porosidad accesible, independiente de la densidad y humedad de la muestra. La porosidad accesible es aquella no ocupada por agua, y por tanto, disponible para el transporte de gas.

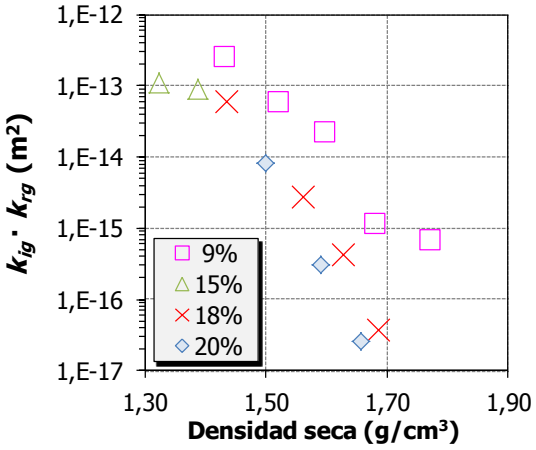

Figura 2. Valores de permeabilidad para diferentes humedades (%) en función de la densidad seca de cada una de las muestras de bentonita.

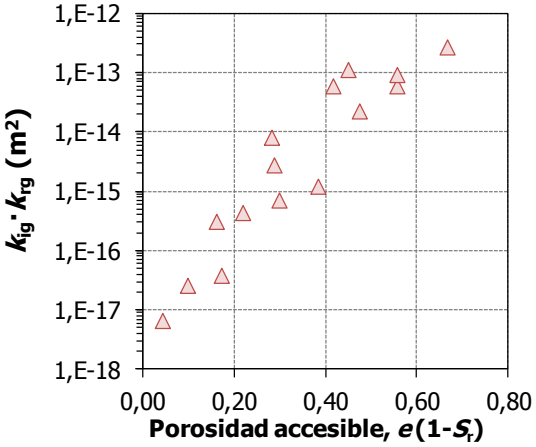

Figura 3. Permeabilidad en función de la porosidad accesible para muestras de bentonita de diferente humedad y densidad.

REFERENCIAS

Gómez-Espina, R. & Villar, M.V. (2010): Geochemical and mineralogical changes in compacted MX-80 bentonite submitted to heat and water gradients. Applied Clay Science, 47, 400-408.

COMPARACION DE ARCILLAS DE ANDALUCÍA Y COMERCIALES PARA ELIMINACIÓN DE PESTICIDAS EN AGUAS

Hermosín, M. C.; Real, M.; Cornejo, J., Cox L., Celis, R.

Grupo de Agroquímica Ambiental. Departamento de Agroquímica y Conservación de Suelos. Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (IRNAS-CSIC).

Palabras clave: arcillas, depuración de agua, herbicidas, olivar, plaguicidas.	Key words: clays, herbicides, olive crop, pesticides, water purification.

Introducción

La utilización de arcillas naturales y modificadas para adsorber contaminantes orgánicos de las aguas, concretamente plaguicidas, ha sido ampliamente estudiada en las últimas décadas (Hermosin & Cornejo 1992, Socias-Viciana et al. 1998, Celis et al. 2014). En este trabajo se presentan los primeros resultados de ensayos que comparan una arcilla natural de bajo valor natural y modificada, con otras comerciales, como posibles componentes de un filtro para eliminar los pesticidas que se emplean en el olivar y que se han encontrado en aguas superficiales, subterráneas y de lavado de almazaras (Belmonte-Vega et al. 2006, Hermosín et al., 2013), como de almazaras (Guardia-Rubio et al. 2008).

Materiales y métodos

Se han empleado: a) una arcilla blanca de Bailén (Centro Tecnológico Innovarcilla, CTI), de baja calidad (30% carbonato, 30% esmectita) tal cual y saturada con Fe^{3+} (CTI-Fe^{3+}) hexadeciltrimetilamonio (CTI-HDTMA) y el polímero natural quitosano (CTI-CH4 y CTI-CH6), previa eliminación de carbonatos, y b) las arcillas comerciales: Cloisite-15, -20, -30B, Bentonite-SD1, -SD3, -EW y Nanomer© Clay, todas con contenido en esmectitas >90%, y los contenido en C y N orgánicos mostrados en Tabla 1. Los pesticidas ensayados se muestran en la Tabla 2. Los experimentos de adsorción se realizaron con disoluciones de 1 ppm de pesticidas individualmente o en mezclas, según se describe en detalle en Hermosín et al. (2014).

	C (%)	N(%)	H(%)
CTI sin carbonato	0.43	<0.05	0.81
CTI-HDTMA	8.49	0.5	1.95
CTI-Fe	-	-	-
CTI-CH4	7.65	1.28	1.93
CTI-CH6	19.63	3.64	3.79
Cloisite 15	33.87	1.08	6.31
Cloisite 20	28.41	0.93	5.36
Cloisite 30B	19.51	3.78	0.91
Bentonite SD1	37.70	1.12	6.4
Bentonite SD3	33.52	0.98	5.68
Bentonite EW	0.63	<0.05	0.89
Nanomer© Clay	28.85	1.35	-

Tabla 1. Análisis elemental de los adsorbentes empleados.

	pK_a	Solubilidad* (agua,mg/l)
MCPA	3.7 Ácido débil	293.9
Terbutilazina	1.9 Base débil	8.5
Tebuconazol	5.0 Base débil	36

Tabla 2. Características de los plaguicidas.

Resultados y discusión

La arcilla CTI mostró una escasa afinidad por los plaguicidas ensayados. La modificación con Fe^{3+} y con HDTMA aumenta su capacidad de adsorción, a pesar de que el mecanismo en el primer caso es hidrófobo-polar y/o electrostático y en el segundo fundamentalmente

hidrófobo. Las arcillas comerciales que presentan una alta adsorción son las orgánicas, pero teniendo un contenido en C orgánico muy superior a la CTI-HDTMA (Tabla 1), la eficiencia de éste es menor. La CTI-Fe se comporta frente a terbutilazina como mejor adsorbente que casi todas las comerciales. En ningún caso se obserban diferencias apreciables de las presencias individuales o simultáneas de los pesticidas en el agua.

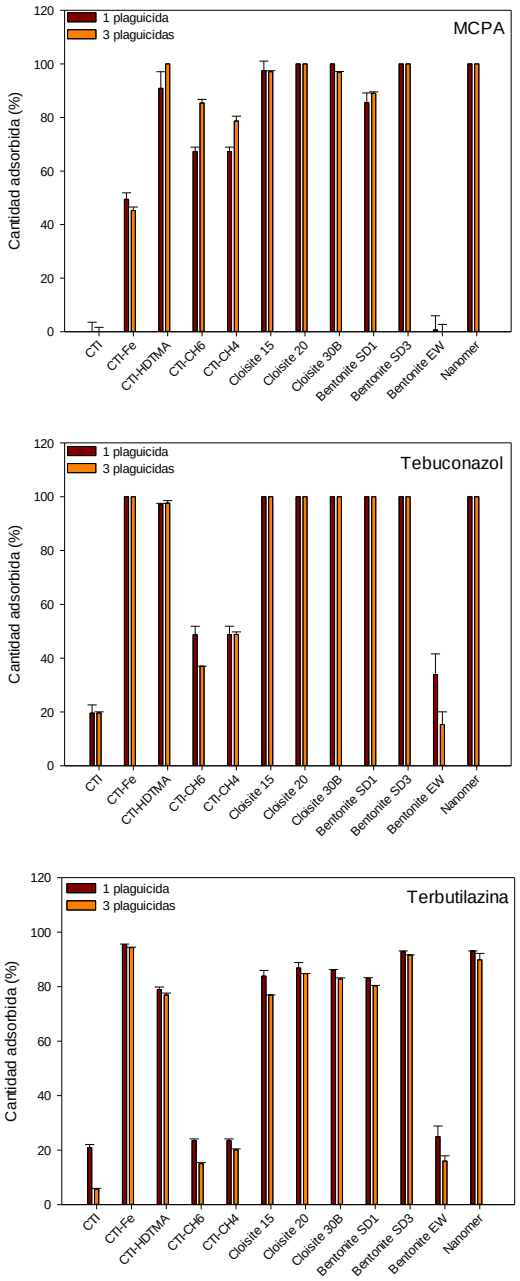

Figura 1. Resultados obtenidos en los experimentos de adsorción con la arcilla CTI modificada en laboratorio y otras comerciales con los plaguicidas individualmente y los tres simultáneamente.

Aunque los mecanismos de adsorción que operen en la muestra CTI-Fe deben ser fundamentalmente polares, mientras que en el resto de arcillas orgánicas deben ser fundamentalmente hidrófobos, la capacidad para los 3 pesticidas ensayados es bastante similar

Conclusiones

Las arcillas modificadas en laboratorio CTI-Fe y CTI-HDTMA aparecen como los mejores adsorbentes para los pesticidas ensayados y pueden competir con similar capacidad con las de alto valor comercial.

Agredecimientos

Financiación de la Junta de Andalucía (PAIDI): AGR-264 P11-AGR-7400, y del MINECO-CSIC a través de Convenio RECUPERA 2020, con cofinanciacón FEDER-FSE .

Referencias

Belmonte-Vega, A., Garrido-Frenich, A., Martínez-Vidal, J.L. (2005): Monitoring of pesticides in agricultural water and soil samples from Andalusia by liquid chromatography coupled to mass spectrometry. Analytica Chimica Acta 538, 117-127.

Celis R, Adelino M.A, Hermosín, M.C.. Cornejo J. (2012): Montmorillonite-chitosan bionanocomposites as adsorbents of the herbicide clopyralid in aqueous solution and soil/water suspensions. J. Harzardous Mat., 209/210, 67-76.

Hermosín, M.C., Calderón, M.J., Real, M., Cornejo, J. (2013): Impact of herbicides used in olive groves on waters of the Guadalquivir river basin (southern Spain). Agric. Ecosyst. Environ., 164, 229-243.

Hermosin, M.C., Cornejo, J. (1992): Removing 2,4-D from water by organo-clays. Chemosphere, 24, 1493-1504.

Hermosín, M.C., Real, M.,Cornejo, J., Cox L., Celis, R., (2014): Ensayos Preliminares para el Empleo de Arcillas como Material Filtrante de Aguas Contaminadas con Pesticidas de Olivar. Macla, 18, 70-72.

Guardia-Rubio, M., Ruiz-Medina, A., Molina-Diaz, A., Ayora-Canada, M.J. (2008): Pesticide residue in washing water of olive oil mills: effect on olive washing efficiency and decontamination proposal. J. Sci. Food Agric., 88, 2467-2473.

MINERALOGÍA DE LAS ARCILLAS DE SANTA CRUZ DE MUDELA (CIUDAD REAL).

Iglesias, I. (1), García-Romero, E. (1,2), Acosta, A. (3)

1) Dpto. de Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid. C/ José Antonio Nováis, 2, 28040. España.
2) Instituto de Geociencias (IGEO). Universidad Complutense de Madrid y Consejo Superior de Investigaciones Científicas. C/ José Antonio Nováis, 2. 28040. España
3) Área de Mineralogía Aplicada. Universidad de Castilla-La Mancha. C/ Camilo José Cela, s/n. 13071. España.

Palabras clave: Santa Cruz de Mudela, arcillas cerámicas	Key words: Santa Cruz de Mudela, ceramic clays

Introducción

Los primeros estudios geológicos de los materiales arcillosos de Santa Cruz de Mudela (Ciudad Real) distinguen dos tipos de litologías: unas arcillas de naturaleza illítico-caolinítica, procedentes de la alteración de pizarras paleozoicas y otras sedimentarias con alternancia de carbonatos, datadas como Mioceno-Plioceno (IGME, 1935, 1975, 1998). Las arcillas miocenas (arcillas blancas) se disponen concordantes sobre las arcillas de alteración (arcillas rojas). Sus propiedades tecnológicas las hacen aptas para fabricar materiales cerámicos de construcción tales como ladrillos y tejas (Acosta et al., 2002). En este trabajo se resumen los resultados de su caracterización mineralógica (Iglesias, 2010).

Materiales y métodos

El estudio se ha realizado en una cantera situada a 3 Km hacia el NE de la localidad de Santa Cruz de Mudela en la que aflora una secuencia completa de los diferentes tipos de arcillas. Se han tomado muestras representativas de cuatro niveles diferenciados en el frente de cantera que son, de techo a muro, N1, N2, N3 y N4. N1 y N2 corresponden a la formación de arcillas blancas y N3 y N4 a la de arcillas rojas. La caracterización mineralógica se ha realizado mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido y de transmisión (MEB, MET). Las fórmulas estructurales de los filosilicatos se han calculado a partir de los análisis químicos puntuales obtenidos con MET y se han ajustado en base a: $O_{20}(OH)_4$ los minerales TOT, $O_{10}(OH)_8$ los minerales TO y $O_{20}(OH)_{10}$ los minerales fibrosos. El análisis químico del total de la muestra se ha realizado con Fluorescencia de Rayos X (FRX).

Resultados

Las arcillas blancas (N1 y N2) son margas y corresponden a un depósito lutítico. Su mineralogía (Tabla 1) se compone de cuarzo, carbonatos y filosilicatos dioctaédricos, predominando la illita y, en menor cantidad, caolinita, esmectita (beidellita) y palygorskita. El análisis químico (Tabla 2) corrobora la mineralogía. Destaca el elevado contenido en dolomita, que es el mineral predominante y se encuentra en forma de cristales romboédricos inferiores a 2 μm (Figura 1).

%	N1	N2	N3	N4
cuarzo	5	15	40	35
calcita	10	-	-	-
dolomita	60	35	-	-
feldespato	< 3	< 5	5	5
illita	14	30	44	45
caolinita	< 3	10	10	15
esmectita	< 3	5	< 3	-
palygorskita	< 3	< 3	-	-

Tabla 1. Estimación de la composición mineralógica de cada una de las muestras

Las arcillas rojas (N3 y N4) son de alteración de pizarras y se caracterizan por un elevado contenido en cuarzo y en filosilicatos dioctaédricos, entre los que predomina la illita frente a la caolinita (Tablas 1 y 2). Ocasionalmente también se encuentra esmectita (beidellita).

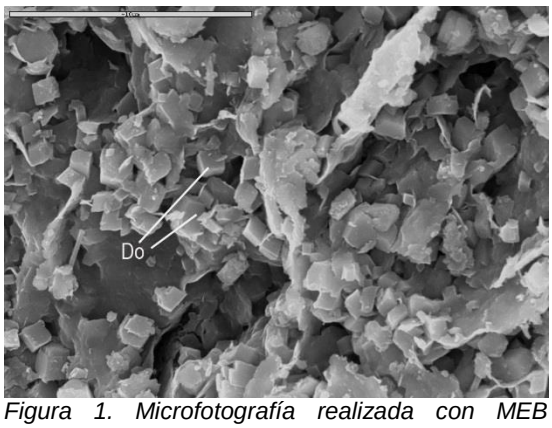

Figura 1. Microfotografía realizada con MEB correspondiente a N2. Do: romboedros de dolomita.

%	N1	N2	N3	N4
SiO_2	23.81	40.53	50.98	50.63
Al_2O_3	9.81	17.89	22.42	24.88
CaO	17.86	6.66	1.53	0.57
MgO	12.01	5.51	1.54	0.73
K_2O	1.66	3.23	3.05	3.14
Fe_2O_3	3.41	6.87	8.62	9.84
Ppc	29.96	17.23	9.52	7.41

Tabla 2. Análisis químico (FRX). Elementos mayores más relevantes y pérdida por calcinación a 1050 ºC (Ppc).

Los datos químicos obtenidos a partir de los análisis puntuales adquiridos con TEM (Figuras 2 y 3) indican que existe una relación genética entre los minerales TOT, siendo la evolución de la alteración: moscovita, illita, beidellita.

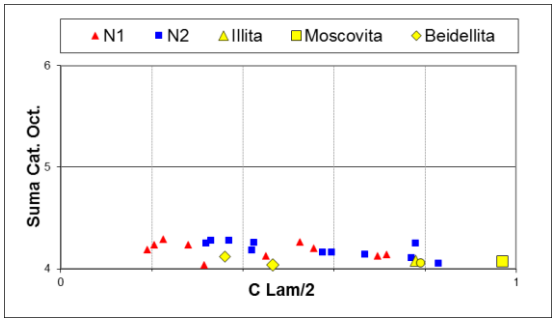

Figura 2. Minerales TOT de las arcillas blancas. C Lam/2: Media carga laminar. Suma Cat. Oct: Suma de cationes octaédricos. Símbolos amarillos representan valores bibliográficos.

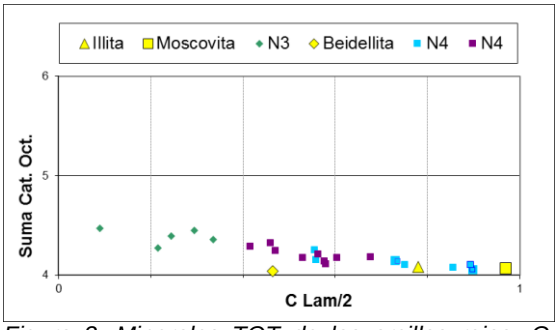

Figura 3. Minerales TOT de las arcillas rojas. C Lam/2: Media carga laminar. Suma Cat. Oct: Suma de cationes octaédricos. Símbolos amarillos representan valores bibliográficos.

La palygorskita se ha clasificado como palygorskita rica en Fe según su fórmula estructural (García Romero y Suárez, 2010).

REFERENCIAS

Acosta, A., Iglesias, I., Aineto, M., Romero, M. y Rincón, J.Ma. (2002): Utilisation of IGCC slag and clay steriles in soft mud bricks (by pressing) for use in building bricks manufacturing. Waste Management, 22, 887-891.

García-Romero, E. y Suárez, M. (2010): On the chemical composition of Sepiolite and Palygorskite. Clays and Clay Minerals, Vol. 58, No. 1, 1-20.

Iglesias Martín, I. (2010): Estudio de las arcillas de Santa Cruz de Mudela (Ciudad Real) y de su comportamiento cerámico con adición de escorias de la Central Térmica GICC de Puertollano. Universidad Complutense de Madrid. Tesis Doctoral.

IGME. (1935): Memoria nº 838 de Santa Cruz de Mudela.

IGME. (1976): Memoria y Mapa de Rocas Industriales. Hoja nº 70 (5-9) de Linares. E: 1: 200.000. pp: 51.

IGME. (1998): Memoria Geológica (inédita) de la Hoja de Santa Cruz de Mudela nº 838 (20-33). E: 1: 50.000. Pp: 86.

VARIACIONES MINERALÓGICAS EN LAS ZONAS DE TRANSICIÓN ENTRE LAS FORMACIONES ARCILLOSAS Y EVAPORÍTICAS. CUENCA DEL TAJO.

Domínguez Díaz, C. (1), García-Romero, E. (2, 3), Suárez, M. (4)

1) Dpto. de Didácticas Específicas. Universidad Autónoma de Madrid. Ciudad universitaria de Cantoblanco, 28049 Madrid.
2) Dpto. de Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid. C/ José Antonio Nováis, 2, 28040. España.
3) Instituto de Geociencias (IGEO). Universidad Complutense de Madrid y Consejo Superior de Investigaciones Científicas. C/ José Antonio Nováis, 2. 28040. España
4) Departamento de Geología. Universidad de Salamanca. Plaza de la Merced s/n. 37008. Salamanca.

Palabras clave: Cuenca del Tajo, esmectita, ilita.	Key words: Tajo basin, Smectite, illite.

Introducción

Aunque son numerosos los trabajos realizados sobre la Cuenca del Tajo con distintos enfoques, todavía quedan aspectos sin resolver, centrados principalmente en las relaciones genéticas entre las distintas unidades. En las zonas centrales de la cuenca aflora la Unidad de “Arcillas Verdes” (Figura 1) compuesta fundamentalmente por esmectitas trioctaédricas (saponita y estevensita), con porcentajes menores de illita. Ocasionalmente contiene sepiolita y niveles arenosos (arenas micáceas) en los que los porcentajes de sepiolita e illita se aproximan o incluso puede predominar la illita (Cuevas et al., 2010). Esta unidad pasa lateralmente a arcosas en las zonas proximales y a evaporitas en las distales. En las zonas distales estas arcillas son eminentemente illíticas (Domínguez Díaz et al., 1997).

En las proximidades de Toledo (La Sagra) se depositó una Unidad arcillosa de composición muy diferente (Arcillas Rojas de la Sagra), fundamentalmente illítica, con menores cantidades de esmectitas dioctaédricas, caolinita, paligorskita y clorita (García-Romero et al., 1990).

Las transiciones entre las diferentes unidades siempre son graduales (cambios de facies) tanto en la horizontal como en profundidad.

En este trabajo se estudian las arcillas illíticas de zonas de transición entre las Unidades arcillosas (Arcillas Verdes y Arcillas Rojas) y los yesos centrales, muy poco estudiadas en la bibliografía. Se trata de un estudio mineralógico previo a la caracterización geoquímica de los materiales estudiados que permita confirmar o descartar la hipótesis inicial de formación de illitas por illitización en el sector central de la Cuenca del Tajo.

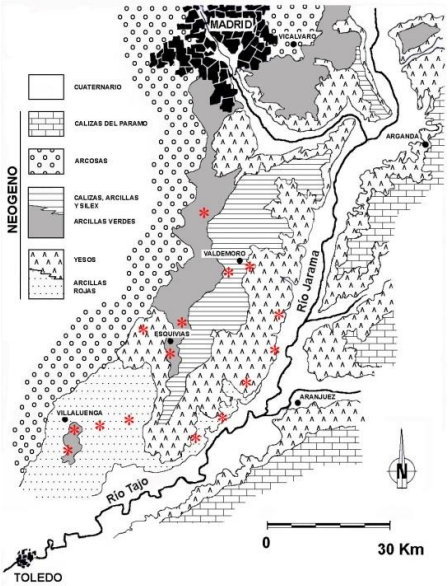

Figura 1. Esquema geológico de la zona estudiada según Leguey y Doval (1987) y situación de toma de muestras.

Materiales y Metodología

Se estudian muestras situadas en las hojas 1:50.000 de Getafe, Aranjuez, Yepes y Villaluenga de la Sagra. Se han elegido cortes superficiales de las Unidades de Arcillas Verdes y Arcillas Rojas (García-Romero, y otros 1988), situadas en las zonas de transición entre las citadas unidades y los yesos centrales (Figura 1). Estas muestras corresponden a las unidades arcillosas de las zonas próximas a las evaporitas y a las intercalaciones arcillosas que contienen las evaporitas. La caracterización se ha realizado con difracción de rayos-X (DRX) por los métodos habituales (polvo y agregado orientado).

Resultados

El análisis detallado de las muestras, permite confirmar que en las Arcillas Rojas, el contenido de illita es muy elevado (< 80%), aumentando aún más (hasta el 95%) en las zonas de contacto de las Arcillas Rojas con los yesos y en las arcillas intercaladas con los yesos (Tabla 1). Estas muestras además tienen indicios de interestratificados al azar esmectita/clorita y la reflexión (060) presenta efectos a 1,50 y a 1,53 Å, lo que indica la existencia de illitas di y trioctaédricas ya que, en gran parte de ellas, no existe esmectita.

	Sm	Ill	K	Sp
1	10-25	55-80	10-20	
2	<5	80-95	15-20	
3	40-60	30-55	5-10	0-100
4	0-10	85-90	10-15	
5	35-100	15-55	10-15	0-100

Tabla 1. Resumen de las composiciones mineralógicas en las formaciones arcillosas y en las intercalaciones arcillosas en evaporitas (en tantos por ciento). Sm: Esmectita. Ill Illita, K: Caolinita: Sp: Sepiolita.1: Arcillas Rojas 2: Contacto entre arcillas Rojas y Yesos 3: Arcillas Verdes 4: Contacto entre Arcillas Verdes y Yesos. 5: Techo de Arcillas Verdes (Carbonatos con sílex).

En las arcillas verdes la composición es muy diferente, el mineral mayoritario suele ser la esmectita, varía entre el 35 y 65%, en proporción inversa a la illita, (entre el 30 y 55%). Hacia el techo de esta unidad existen algunos niveles puros de esmectita trioctaédrica o de sepiolita. La reflexión (060) presenta dos reflexiones, a 1,50 y 1,53 Å, en las muestras con bastante illita y esmectita y, en las muestras con alto porcentaje de esmectita, solo existe la de 1,53 Å, lo que indica que la esmectita es trioctaédrica y la illita dioctaédrica.

Conclusiones

Se ha observado una progresiva disminución en los porcentajes de esmectita a favor de la illita hacia el centro de la cuenca, de forma que en las arcillas que aparecen en las proximidades de las evaporitas, o en los niveles arcillosos intercalados en la formación evaporítica, la proporción de esmectita se ha reducido drásticamente, siendo la illita el mineral predominante en todos los casos. Pasando de un porcentaje medio de esmectita superior al 50%, en las Arcillas Verdes, a ser inferior al 10%, cuando estas arcillas se intercalan con las evaporitas.

REFERENCIAS

Cuevas, J.; Fernández Barrenechea, J.; García-Romero, E. Leguey, S. and Luque del Villar, F.J. (2010). Field trip guide and abstracts of the sepiolite simposium. 2010 SEA-CSSJ-CMS trilateral Meeting on Clays. ISBN: 978-84-693-2652-7

Domínguez Díaz, M.C.; Brell, J.M.; Doval, M. y García-Romero, E. (1997). Estudios Geológicos, 53. 185-196.

García-Romero, E. Brell, J.M. Doval y Navarro, J.V. (1990). Boletín Geológico y Minero, 101-6, 945-956

Leguey, S. y Doval, M. (1987) Sepiolita, paligorskita y bentonita de la Cuenca del Tajo (Madrid-Toledo). En: Guía de excursiones. The Sixth Meeting of European Clay Groups. Sevilla, Spain. M. Ortega (Ed).

BIONANOCOMPOSITES BASED ON LAYERED SILICATES AND CATIONIC STARCH AS ADSORBENTS OF HEXAVALENT CHROMIUM.

Koriche, Y. (1, 2, 3), Darder, M. (1), Aranda, P. (1), Semsari, S. (2), Ruiz-Hitzky, E. (1)

1) Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, C/ Sor Juana Inés de la Cruz 3, 28049 Madrid. España.
2) Laboratoire de Génie Chimique, Département de Chimie Industrielle, Université Saad Dahleb, 09000 Blida. Argelia.
3) Université de Khemis Miliana, Route de Theneit Alhad, 44225 Khemis Miliana. Argelia.

Palabras clave: bionanocomposites, montmorillonita, bentonita, almidón catiónico, cromo hexavalente	Key words: bionanocomposites, montmorillonite, bentonite, cationic starch, hexavalent chromium

The combination of clay minerals and biopolymers allows the preparation of low cost and ecological bionanocomposites. In the last decades, these materials have emerged as a new group of advanced materials provided with improved structural and functional properties, but also exhibiting a non-toxic, biocompatible and biodegradable character (Darder et al., 2007; Ruiz-Hitzky et al., 2008). Layered silicates of the smectite family are the most commonly used inorganic solids in the preparation of these bionanocomposite materials (Ruiz-Hitzky et al., 2011). Among many other uses, bionanocomposites are receiving application in the last years in environmental remediation, mainly as biosorbents for removal of pollutants from water.

In the current work, bionanocomposites were prepared by assembling cationic starch (CST) with two layered silicates: commercial Cloisite®Na (Southern Clay Products) and a purified bentonite (Maghnia deposit, Algeria; Société des Bentonites d'Algérie, BENTAL) (Koriche et al., 2014). The biopolymer starch was previously modified by covalently grafting of quaternary ammonium groups that provide the polysaccharide with anion-exchange properties, facilitating its assembly with the silicate layers via electrostatic interactions (Figure 1). By varying the conditions of this functionalization step, it was possible to tune the number of quaternary ammonium groups incorporated in the starch chain, being this number known as the degree of substitution (DS). This fact has strong influence on the interaction of the resulting cationic starch polymers with both types of layered clays. Thus, bionanocomposites based on CST with the lowest DS value (0.55) showed a large amount of assembled biopolymers and high interlayer spacing values, while those based on CST with a higher DS (0.85) exhibited the highest zeta potential values, indicative of their increased anion-exchange capacity.

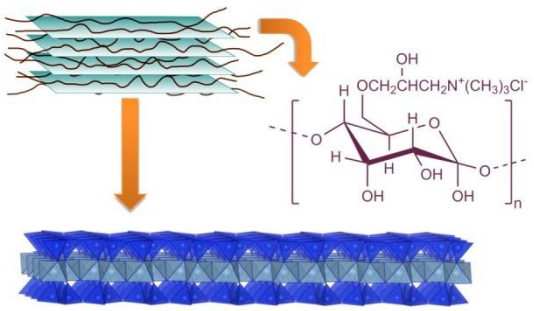

Figure 1. Schematized representation of the intercalation of cationic starch in montmorillonite.

The stability in water of the cationic starch was improved due to its interaction with the silicate layers. Thus, the resulting

bionanocomposites can be applied to the removal of hexavalent chromium anions from aqueous solutions, being easily recovered after the adsorption process in comparison to the soluble cationic starch.

Given the known toxicity of hexavalent chromium, which is a strong oxidant irritating plant and animal tissues and also a carcinogenic and mutagenic agent (Sankararamakrishan et al., 2006), there is a great interest in developing new methods and materials for removing Cr(VI) ions from wastewater. Thus, CTS/clay bionanocomposites were evaluated as ecological and low cost biosorbents of this pollutant. From the corresponding adsorption isotherms (Figure 2), the material with the best adsorption capacity of CrO_4^{2-} ions was that involving Cloisite®Na and CST with DS 0.85, reaching values around 20.6 mg Cr(VI) per g of adsorbent. The adsorption process fitted well to the Langmuir isotherm model, and the kinetic data followed the pseudo-second-order model. The material was able to successfully remove Cr(VI) ions in the presence of competing anions, such as NO_3^-, ClO_4^-, SO_4^{2-} and Cl^-, and could be also regenerated and reused in several adsorption cycles. Thus, this type of low-cost biosorbents based on layered silicates of different origin may show great interest in the removal of pollutants in countries with the tannery industry.

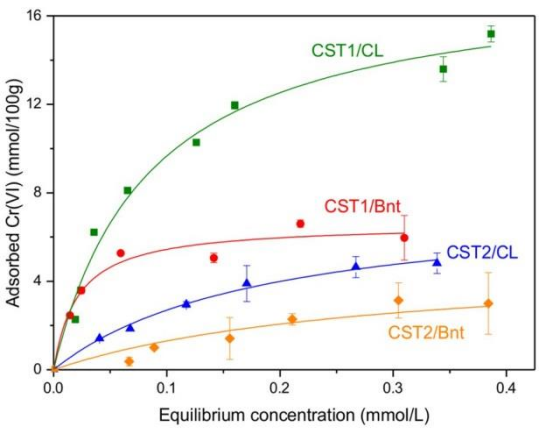

Figure 2. Adsorption isotherms at 25 °C of Cr(VI) anions on CST/clay bionanocomposites (CL: cloisite; Bnt: bentonite; CST1: CST with DS 0.85; CST2: CST with DS 0.55).

Acknowledgements

This work was supported by the CICYT, Spain (project MAT2012-31759) and the EU COST Action MP1202.

REFERENCES

Darder, M., Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E. (2007): Bionanocomposites: A new concept of ecological, bioinspired, and functional hybrid materials. Adv. Mater., 19, 1309–1319.

Koriche, Y., Darder, M., Aranda, P., Semsari, S., Ruiz-Hitzky, E. (2014): Bionanocomposites based on layered silicates and cationic starch as eco-friendly adsorbents for hexavalent chromium removal. Dalton Trans., 43, 10512–10520.

Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P., Darder, M. (2008): Bionanocomposites, in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ., p. 1–28.

—, —, —, Ogawa, M. (2011): Hybrid and biohybrid silicate based materials: molecular vs. block-assembling bottom-up processes. Chem. Soc. Rev., 40, 801–828.

Sankararamakrishan, N., Dixit, A., Iyengar, L., Rashmi, S. (2006): Removal of hexavalent chromium using a novel cross linked xanthated chitosan. Bioresour. Technol., 47, 2377–2382.

EFECTO DEL AMONIO EN LA ALTERACIÓN DE MONTMORILLONITA.

Lamarca, D. (1), Van Driessche, A.E.S. (2), Huertas, F. J. (1)

1) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (CSIC-Univ. Granada), Avda. Las Palmeras 4. 18100, Armilla, Granada. España.
2) Department of Applied Biological Sciences, Vrije Universiteit Brussel. Pleinlaan 2, 1050 Brussel. Bélgica.

Palabras clave: esmectita, disolución, amonio.	Key words: smectite, dissolution, ammonium.

Introducción

En medio ácido la esmectita se disuelve por ataque de los protones (H_3O^+) a los grupos superficiales reactivos. En condiciones próximas a la neutralidad especies como el amonio (NH_4^+) podrían inducir la disolución. En condiciones naturales se han medido concentraciones de amonio en el agua de hasta 150 mM (Collins, 1975), esto puede establecer un marco de trabajo para nuestra experimentación.

Algunos estudios (Williams et al., 1992) apuntan a que durante la catagénesis (80-120°C) se produce un solapamiento de las condiciones de formación de amonio, maduración de MO e ilitización de la esmectita, movilizando N de la MO en forma de amonio. La similitud de radio iónico de K^+ y NH_4^+ (Lindgreen, 1994) permite la substitución de uno por otro y el colapso de capas de alta carga con amonio intercalado.

Por tanto, el objetivo del trabajo es cuantificar y valorar la influencia de la concentración de amonio en: 1) la velocidad de disolución de la esmectita, y 2) en la posible transformación de esmectita a ilita.

Materiales y métodos

El material de partida corresponde a la fracción <4 µm, saturada en K, de una esmectita de Cabo de Gata (Almería). La fórmula estructural fue obtenida a partir de TEM-AEM:

$$(K_{0.33}Ca_{0.02})(Al_{1.45}Mg_{0.46}Fe_{0.17})(Si_{3.87}Al_{0.13})O_{10}(OH)_2$$

y corresponde a una montmorillonita con un 10% de capas no hinchables.

Los experimentos de alteración se han realizado en celdas de flujo continuo (0.022 mL/min) de 46 mL a pH 7, termostatizadas a 25 y 50°C. La esmectita (0.09 g) se alteró con soluciones de acetato amónico 0.1-0.001 M y KNO_3 0.1 M, que se muestrearon cada 48 h hasta que la solución alcanzó condiciones de estado estacionario.

En las soluciones se analizaron pH y las concentraciones de Si, Al, Mg, K y NH_4. La especiación química se calculó mediante PHREEQCi.

Las velocidades de disolución se calcularon a partir de la concentración de Si (R_{Si},) en estado estacionario (Rozalén et al., 2009).

Las muestras sólidas alteradas se caracterizaron mediante DRX (polvo y agregado orientado) y espectroscopía infrarroja (FTIR).

Resultados y discusión

Los valores de R_{Si} obtenidos a 25 y 50ºC muestran una dependencia con la concentración de NH_4 y la temperatura:

$R_{Si} = 10^{-12.7}\ C(NH_4)^{0.22}$ para 25ºC

$R_{Si} = 10^{-12.1}\ C(NH_4)^{0.28}$ para 50ºC

Las relaciones Al/Si y Mg/Si indican disolución incongruente, probablemente

debida a la disolución preferente de la capa octaédrica (Mg) y a la posterior adsorción/precipitación del Al como hidróxidos. Los resultados de PHREEQCi indican que las soluciones están en equilibrio con gibbsita.

Los resultados de DRX indican que a diferencia de la esmectita potásica, las muestras presentan un espaciado basal a 12 Å, que sólo se desplaza a 13.7-12.6 Å en presencia de EG, para colapsar a 10 Å a 550ºC. Este patrón puede corresponder al comportamiento de un posible interestratificado tipo ilita-clorita dioctaédrica desordenado, con aproximadamente un 50% de capas de cada tipo. El espaciado basal de muestras solvatadas con EG disminuye con la concentración de amonio y la temperatura de alteración.

La espectrofotometría infrarroja muestra una pequeña banda a 1400-1440 cm^{-1} (Petit et al., 1999; Pironon et al., 2003), que se puede atribuir a absorción de amonio. La intensidad de la banda indica que la intercalación de NH_4 es muy limitada. En algunas muestras se observan pequeñas bandas en la región de tensión de O-H en los espectros de IR, que pueden asociarse a hidróxidos de Al.

Conclusiones

No se produce la entrada masiva de amonio en la interlámina, así que la disolución progresa por los bordes de los cristales y debe de obedecer a un mecanismo inducido por protones, en el que el amonio actúa como vector de H^+ en condiciones de pH cercano a la neutralidad.

Una fracción del Al procedente de la reacción de disolución se puede intercalar formando una esmectita interlaminada con hidróxidos, que puede corresponder al componente tipo clorita del interestratificado y forma parches que impiden la solvatación generalizada de las muestras en presencia de EG.

Es necesario profundizar en el mecanismo mediante experimentos en otras condiciones de pH y con esmectita natural (Na, Ca). Además es necesario realizar una detallada caracterización de la fase sólida para investigar el interestratificado y la posible ilitización.

Agradecimientos

Proyecto CGL2011-22567 (MINECO) con una FPI asociada (D.L.). Los resultados analíticos se han realizado con la colaboración de E. Flores.

REFERENCIAS

Collins, A.G. (1975): Origin of Oilfield Waters, in: Collins, A.G. (Ed.), Developments in Petroleum Science. Elsevier, pp. 193-252.

Lindgreen, H. (1994): Ammonium fixation during illite-smectite diagenesis in Upper Jurassic Shale, North Sea. Clay Miner., 29, 527-537.

Petit, S., Righi, D., Madejova, J., Decarreau, A. (1999): Interpretation of the infrared NH_4^+ spectrum of the NH_4^+-clays: application to the evaluation of the layer charge. Clay Miner., 34, 543-549.

Pironon, J., Pelletier, M., de Donato, P., Mosser-Ruck, R. (2003): Characterization of smectite and illite by FTIR spectroscopy of interlayer NH_4^+ cations. Clay Miner., 38, 201-211.

Rozalén, M., Huertas, F.J., Brady, P.V. (2009): Experimental study of the effect of pH and temperature on the kinetics of montmorillonite dissolution. Geochim. Cosmochim. Acta, 73, 3752-3766.

Williams, L.B., Wilcoxon, B.R., Ferrell, R.E., Sassen, R. (1992): Diagenesis of ammonium during hydrocarbon maturation and migration, Wilcox Group, Louisiana, U.S.A. Appl. Geochem., 7, 123-134.

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DEL FUNGICIDA QUIRAL METALAXIL EN UN SUELO AGRÍCOLA ENMENDADO CON ORGANO-HIDROTALCITA.

López-Cabeza, R.; Celis, R.; Hermosín, M. C.; Cornejo, J.

Grupo de Agroquímica Ambiental. Departamento de Agroquímica y Conservación de Suelos. Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (IRNAS), CSIC. Avenida Reina Mercedes, 10. 41012 Sevilla. España.

Palabras clave: plaguicidas quirales, hidrotalcita, adsorción, lixiviación, persistencia.	Key words: chiral pesticides, hydrotalcite, sorption, leaching, persistence.

Introducción

Los plaguicidas quirales se suelen adicionar al suelo o cultivo en forma de mezcla racémica sin tener en cuenta el diferente comportamiento de cada enantiómero en el medio ambiente (Celis et al., 2013).

Los compuestos tipo hidrotalcita (HT) modificados con aniones orgánicos (OHTs) presentan buenas propiedades como adsorbentes de plaguicidas (Celis et al., 1999, 2014). Este tipo de compuestos son sólidos cristalinos constituidos por láminas de hidróxidos metálicos divalentes con sustituciones isomórficas que le proporcionan a la lámina carga positiva. Dicha carga es compensada por la presencia de aniones situados en el espacio interlaminar.

Objetivo

El objetivo ha sido el de evaluar el posible comportamiento enantioselectivo del fungicida quiral metalaxil en un suelo y comprobar el efecto de la adición de una OHT. La OHT utilizada fue una HT de Mg y Al(3:1) con aniones elaidato como anión interlaminar (HT-ELA). Se estudió la enantioselectividad en los procesos de adsorción, degradación y lixiviación del metalaxil en el suelo sin enmendar y enmendado con HT-ELA al 1%, mediante experimentos de tandas sólido/solución, incubación y lixiviación en columnas de suelo.

Resultados y discusión

La adición de HT-ELA al suelo supuso un aumento significativo de la adsorción del fungicida. Tanto en el suelo sin enmendar como en el suelo enmendado, dicha adsorción no fue enantioselectiva, es decir, no se observarondiferencias en la retención de los enantiómeros *R* y *S* del metalaxil(Figura1).

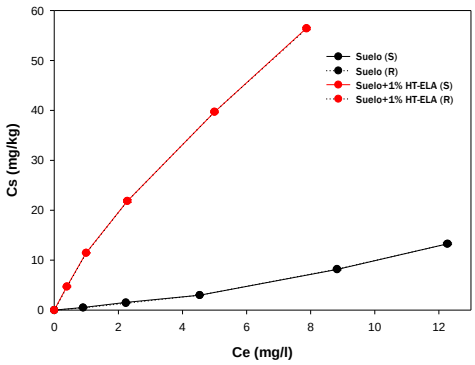

Figura 1. Isotermas de adsorción de metalaxil en el suelo sin enmendar y enmendado con HT-ELA al 1%.

La Figura 2 muestra que la degradación del metalaxil en los suelos sin enmendar y enmendado ocurrió de forma enantioselectiva, siendo más rápida la degradación del enantiómero *R* que la del *S*. Este comportamiento se atribuyó a un predominio en el suelo de microorganismos y/o enzimas que biodegradan al enantiómero *R* preferentemente.

La adición de la enmienda al suelo dio lugar a una disminución en la velocidad de degradación de ambos enantiómeros

respecto al suelo sin enmendar (Figura 2). Este hecho puede atribuirse a la mayor adsorción del metalaxil al suelo enmendado con la organo-hidrotalcita, existiendo menor cantidad de metalaxil disponible en el suelo para su biodegradación.

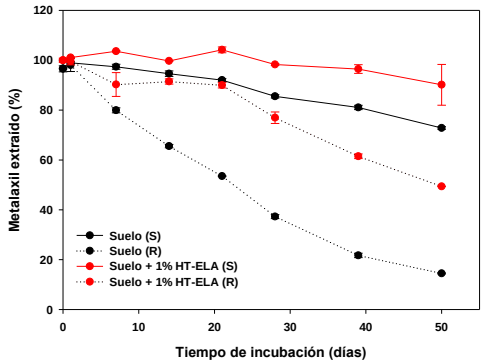

Figura 2. Curvas de disipación de metalaxil en suelo sin enmendar y enmendado con HT-ELA al 1%.

Las curvas de lixiviación relativas mostradas en la Figura 3 permiten concluir que la lixiviación del metalaxil en el suelo sin enmendar es más rápida y la concentración de los lixiviados es superior que en el caso del suelo enmendado. Este comportamiento concuerda con los resultados de adsorción que mostraron una mayor retención del fungicida en los suelos enmendados con HT-ELA. Las curvas de lixiviación del suelo revelan un comportamiento enantioselectivo de la lixiviación, dándose una mayor lixiviación del enantiómero *S* frente al enantiómero *R*. Este hecho está relacionado con la degradación más rápida del enantiómero *R* (Figura 2).

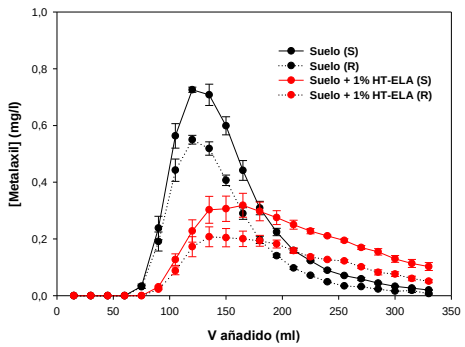

Figura 3. Curvas de lixiviación de metalaxil en columnas de suelo sin enmendar y enmendado con HT-ELA al 1%.

Los resultados obtenidos indican enantioselectividad en la degradación del metalaxil en el suelo (mayor degradación del enantiómero R frente al S) y, en consecuencia, en el proceso de lixiviación. La adición de la HT-ELAdiolugar a una mayor retención del metalaxil en el suelo. Esto supuso una disminución de la degradación de ambos enantiómeros respecto al suelo sin enmendar y con ello, una disminución en las concentraciones de los lixiviados, así como en la velocidad de lixiviación.

Agradecimientos

Se agradece financiación por el proyecto AGL2011-23779 del MINECO, con parte de fondos FEDER-FSE. R. López-Cabeza agradece al MINECO una beca predoctoral FPI asociada al proyecto.

Referencias

Celis, R., Koskinen, W.C., Cecchi, A., Bresnahan, G., Carrizosa, M.J., Pavlovic, I,Ulibarri, M.A.,Hermosín, M.C. (1999): Sorption of the ionizable pesticideimazamoxbyorganoclays and organohydrotalcites. J. Environ. Sci. Health., Part B, 34, 929-941.

Celis, R.,Gámiz, B., Adelino, M.A., Hermosín, M.C., Cornejo, J. (2013): Environmental behavior of the enantiomers of the chiral fungicide metalaxil in Mediterranean agricultural soils. Sci. Tot. Environ., 444, 288-297.

Celis, R.,Adelino, M.A., Gámiz, B., Hermosín, M.C.,Koskinen, W.C., Cornejo, J. (2014): Nanohybrids of Mg/Al layered double hydroxide an long-chain (C18) unsaturated fatty acid anions: Structure and sorptive properties. Appl. Clay. Sci., 96, 81-90.

MINERALES DE COMPOSICION INTERMEDIA EN LA SERIE POLISOMÁTICA SEPIOLITA-PALYGORSKITA EN LA CUENCA DEL DUERO.

Martín Rubio, S. (1), García-Rivas, J. (1), García-Romero, E. (2, 3), Suárez, M. (1)

1) Departamento de Geología. Universidad de Salamanca. Plaza de la Merced s/n. 37008 Salamanca, España.
2) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense. C/ José Antonio Novais s/n. 2800 Madrid, España.
3) Instituto de Geociencias (IGEO). Universidad Complutense de Madrid y Consejo Superior de Investigaciones Científicas. C/ José Antonio Nováis, 2. 28040. España

Palabras clave: sepiolita, palygorskita, serie polisomática.	Key words: sepiolite, palygorskite, polysomatic series.

Introducción

Sepiolita y palygorskita, los llamados minerales fibrosos de la arcilla, han sido descritos recientemente como términos extremos de una serie polisomática continua (Suárez & García Romero, 2013) en la que todas las composiciones intermedias son posibles. El material difracta como sepiolita, como palygorskita, o como mezcla de ambos extremos, en función de la proporción y el ordenamiento de los dos tipos de componentes en el cristal. En la descripción de dicha serie polisomática se han utilizado minerales *puros*, es decir, aquellos que difractan bien como sepiolita o bien como palygorskita.

El objetivo de este trabajo es el estudio de términos intermedios que difractan como mezcla de ambos extremos. Para ello se han seleccionado muestras procedentes de dos afloramientos en la Cuenca del Duero en los que aparecen alternando capas de sepiolita o palygorskita con otras de mezcla de ambas fases.

La presencia de arcillas especiales del grupo sepiolita-palygorskita en la Cuenca del Duero es conocida desde hace años (Pozo et al., 1990; Suárez et al., 1991; entre otros). Estos minerales se asocian a las Facies de Cuestas y a la Caliza del Páramo en la zona central, así como a materiales de borde de cuenca.

Materiales y métodos

Se estudian un total de 14 muestras arcillosas ricas en sepiolita y/o palygorskita procedentes de dos afloramientos de la cuenca del Duero. El primero está situado en las proximidades de Pecharromán (Segovia) y ha sido estudiado anteriormente por Martín-Pozas et al. (1983) y Vivar et al. (2006). el segundo se localiza a ~ 2km al norte de Pedrajas de San Esteban (Valladolid).

Las muestras se denominan respectivamente, Pech-1 a Pech-8b y PSE-1 a PSE-5 y han sido estudiadas mediante DRX, SEM y TEM .

Resultados y Discusión

Las muestras estudiadas presentan contenidos elevados de minerales arcillosos que aparecen junto con cuarzo y dolomita, en todos los casos, y con calcita y feldespatos en algunas muestras. El mineral arcilloso predominante es la sepiolita que puede aparecer con palygorskita (Figura 1) y/o esmectitas trioctaédricas, así como con pequeñas cantidades de illita. La sepiolita está ausente sólo en una de las muestras (PSE-3).

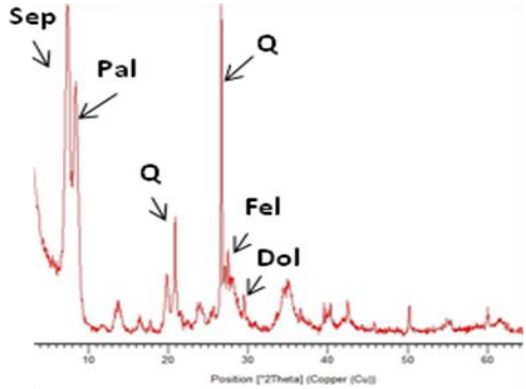

Figura 1. Difractograma de roca total de la muestra PECH-4, representativa de los materiales estudiados (Sep: sepiolita, Pal: palygorskita, Q: cuarzo, Fel: feldespatos y Dol: dolomita).

Texturalmente las muestras presentan el aspecto típico de este tipo de minerales magnésicos cuando son neoformados por precipitación directa. La sepiolita y la palygorskita se presentan como haces de fibras tapizando a los cristales de carbonatos y a los escasos minerales detríticos heredados (cuarzo y feldespatos).

El estudio cristaloquímico realizado mediante AEM sobre partículas de morfología fibrosa indica que dichas fibras tienen siempre composiciones intermedias entre sepiolita y palygorskita independientemente de si en difracción se ha identificado sólo uno o ambos minerales. En la Figura 2 se encuentran proyectados los análisis puntuales realizados sobre fibras en la muestra PSE-3, que sólo contiene palygorskita de acuerdo a los datos de DRX. Como puede observarse la composición de estas fibras va desde palygorskita a composiciones intermedias entre sepiolita y palygorskita.

Conclusiones

Puesto que en las muestras estudiadas, incluidas aquellas cuya difracción muestra mezcla de ambos minerales, siempre se identifican composiciones intermedias entre ambos minerales y no dos grupos de análisis correspondientes a los dos minerales extremos, estos materiales se clasifican como el resultado de la precipitación de disoluciones con composiciones próximas al límite entre ambos minerales en el campo de estabilidad de los mismos, de manera que pequeñas variaciones en la composición dan lugar a la precipitación de uno u otro mineral a escala microcristalina.

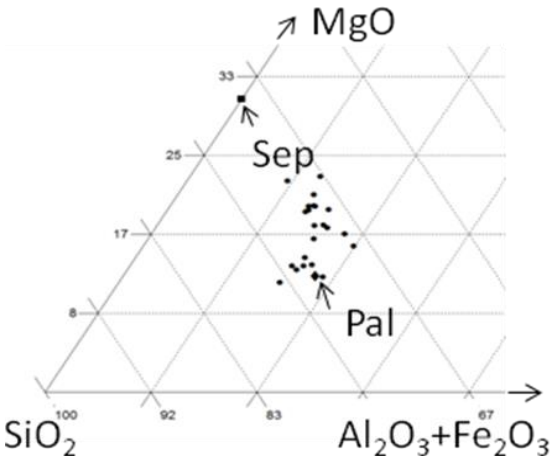

Figura 2. Proyección de la composición química (óxidos de elementos mayores) de las partículas fibrosas de la muestra PSE-3.

Agradecimientos: Financiación del MINECO, Proyecto CGL2012-35475.

REFERENCIAS

Martín Pozas, J.M., Martín Vivaldi, J.L. y Sánchez Camazano, M. (1983). Bol. Geol. y Min., 94, 2, 113-120.

Pozo, M, Leguey, S., Medina, J.A. (1990). Chem. Geol. 84, 1-4, 290-291.

Vivar, V., Pozo, M., Baltuille, J.M. (2006) Bol. Geol. Min. 117, 557-561.

Suárez, M., Díez Torres, J., Añorbe, M., Navarrete, J., Martín-Pozas, J.M. (1991). Bol. Geol. Min. 102, 306-308.

Suárez, M. & García-Romero, E. (2013). Clays Clay Miner., 61, 461-472.

ASPECTOS TEXTURALES Y CRISTALOQUÍMICOS DE LA TRANSFORMACIÓN DE MONTMORILLONITA EN SAPONITA RICA EN Fe (YACIMIENTO DE BENTONITA DE MORRÓN DE MATEO, ALMERÍA).

Pelayo, M. (1), Labajo, M. A. (1), García-Romero E. (2,3), Pérez del Villar, L. (1)

(1) Dpto. de Medio Ambiente, CIEMAT, Avda. Complutense 40, 28040 Madrid.
(2) (3) Dpto. de Cristalografía y Mineralogía. Fac. Geología. UCM. Instituto de Geociencias (IGEO). (UCM – CSIC). Avd. José Antonio Novais s/n, E-28040. Madrid.

Palabras clave: esmectitas, barrera de bentonita, almacenamiento de residuos radioactivos, análogos naturales.	Key words: smectites, bentonite-engineered barrier, radwaste repository, natural analogues.

Introducción

El yacimiento de Morrón de Mateo se ha estudiado como análogo natural del efecto térmico y geoquímico sobre la barrera de bentonita de un almacenamiento geológico de residuos radiactivos, por el decaimiento radiactivo de los productos de fisión y la corrosión del contenedor, respectivamente. Este yacimiento ha estado sometido a un incremento de temperatura y a variaciones geoquímicas por la acción de la intrusión de un domo volcánico que aportó soluciones hidrotermales ricas en Fe y Mg (Pérez del Villar *et al*., 2005; Pelayo, 2013). Este proceso dio lugar a la alteración de materiales piroclásticos previamente bentonitizados cercanos al domo, modificando sus características texturales, mineralógicas y químicas. En este trabajo se resumen los cambios texturales y cristaloquímicos producidos en las esmectitas por dicho proceso de alteración. Se han estudiado muestras de zonas cercanas y lejanas al domo, al objeto de compararlas.

Resultados y discusión

Las esmectitas lejanas son montmorillonitas-Al, similares a las de otros yacimientos de Cabo de Gata. Sin embargo, las esmectitas cercanas al domo son químicamente más heterogéneas y más ricas en Fe y Mg, de manera que son una mezcla de montmorillonitas-Al, montmorillonitas y beidellitas ricas en Fe, esmectitas de composición intermedia entre beidellitas y saponitas ricas en Fe y, ocasionalmente, saponitas ricas en Fe. Las relaciones texturales, observadas mediante MEB, sugieren que la saponita rica en Fe y las esmectitas intermedias se formaron a partir de la montmorillonita-Al, pasando por esmectitas cada vez más ricas en Fe y Mg y más pobres en Si y Al (Figura 1).

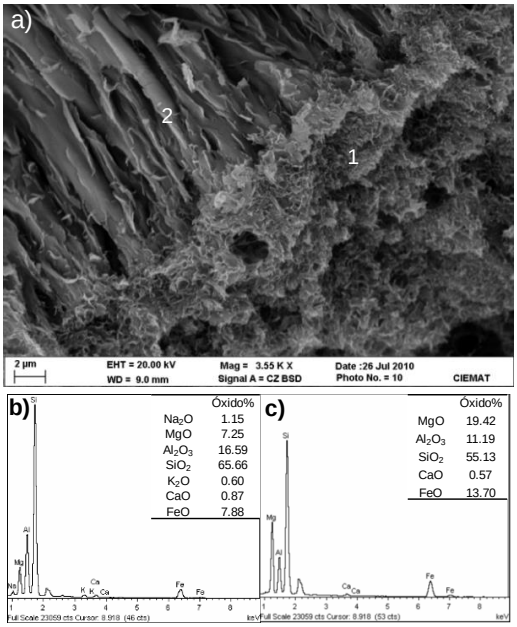

Figura 1. a) Imagen MEB de la transformación de la esmectita-Al (1) en otra rica en Fe (2) con láminas de mayor tamaño; b) y c) Diagramas EDX de los puntos 1 y 2

La representación de las fórmulas estructurales de las esmectitas dioctaédricas sobre los diagramas de Güven (1988) y Newman y Brown (1987) muestran, por un lado, la mayor variabilidad en la composición de las esmectitas cercanas y, por otro, una variación química continua desde las esmectitas lejanas, con predominio de la carga octaédrica, a las cercanas, con una carga variable entre octaédrica y tetraédrica (Figura 2). Es decir, una variación desde montmorillonitas hacia beidellitas y términos más ricos en Fe y Mg. Este hecho indica una continuidad química de montmorillonitas a beidellitas y, por lo tanto, una relación genética.

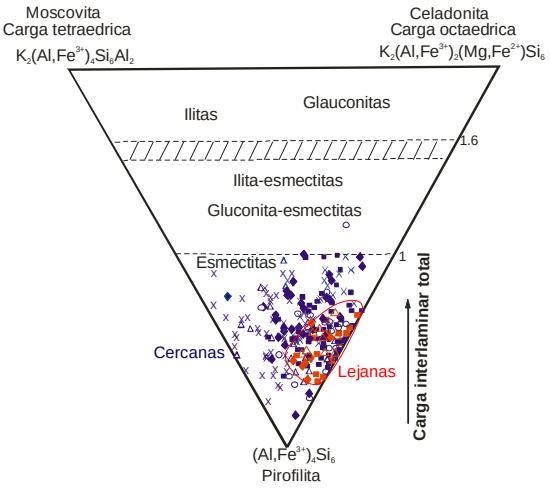

Figura 2. Proyección sobre el diagrama de Newman y Brown (1987) de las fórmulas estructurales de las esmectitas lejanas y cercanas

Además, sobre el diagrama Mg^{VI} *vs* $(Al+Fe^{3+})^{VI}$, las esmectitas de las muestras cercanas presentan una continuidad en su composición desde esmectitas dioctaédricas hasta las de composición intermedia, las cuales tienden, a su vez, hacia términos trioctaédricos (Figura 3). Este hecho estaría de acuerdo con un proceso de transformación de la esmectita dioctaédrica en una intermedia entre di y trioctaédrica y corrobora las relaciones texturales observadas mediante MEB.

Conclusiones

Las montmorillonitas-Al cercanas al domo se transformaron en montmorillonitas y beidellitas ricas en Fe; las beidellitas en esmectitas intermedias entre beidellitas y saponitas ricas en Fe, en las zonas donde los procesos de interacción agua/roca fueron más intensos; y éstas, a su vez, en saponitas ricas en Fe. Durante dichos procesos se produjo una disminución del contenido en Si y Al de las esmectitas y un aumento del Fe y Mg, manteniéndose casi constante el valor de la relación $Fe_{total}/Fe_{total}+Mg$. Esta transformación produjo un cambio textural, que se refleja en el aumento del tamaño de las láminas.

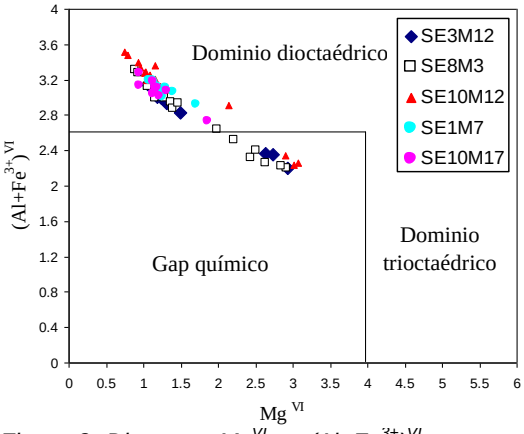

Figura 3. Diagrama Mg^{VI} vs $(Al+Fe^{3+})^{VI}$ mostrando la variabilidad en la composición de las esmectitas

REFERENCIAS

Newman, A.C.D., Brown, G., 1987. Chemistry of Clays and Clay Minerals. Newman, ed. Mineralog. Soc, London.

Pelayo, M., 2013. Estudio del yacimiento de bentonita de Morrón de Mateo como análogo natural del comportamiento de la barrera de arcilla de un almacenamiento de residuos radiactivos. Tesis Doc., UCM. 304pp.

Pérez del Villar, L., Delgado, A., Reyes, E., Pelayo, M., Fernández-Soler, J.M., Cózar, J.S., Tsige, M., Quejido, A. J., 2005. Thermochemically induced transformations in Al-smectites: a Spanish natural analogue of the bentonite barrier behaviour in a radwaste disposal. Appl, Geoch. 20.

Güven N., 1988. Smectites. Pp. 497-560. En: Hydrous Phyllosilicates. Reviews in Mineralogy, vol. 19. S.W. Bailey, ed. Miner. Soc. America.

DISTRIBUCIÓN DE LOS MINERALES DE LA ARCILLA ASOCIADOS A DIFERENTES ESTADOS EROSIVOS DE SUELOS.

Pelayo, M. (1), Schmid, T. (1), Chabrillat S. (2), Rodríguez-Rastrero M. (1)

(1) Dpto. de Medio Ambiente, CIEMAT, Avda. Complutense 40, 28040 Madrid
(2) GFZ German Research Centre for Geosciences, Telegrafenberg, 14473 Postdam, Germany

Palabras clave: minerales de la arcilla, suelos, estados erosivos, espectrorradiometría.	***Key words: clay minerals, soils, erosion stages, spectroradiometry.***

Introducción

Los suelos desarrollados en la Unidad Intermedia de la Cuenca de Madrid muestran rasgos erosivos característicos de ámbitos agrícolas mediterráneos (Schmid *et al.,* 2012). Tales suelos se caracterizan por presentar horizontes edáficos de naturaleza contrastada, los cuales, como consecuencia de la distinta intensidad de los procesos erosivos, afloran diferencialmente en la superficie. Dicho contraste entre horizontes se manifiesta en diferencias mineralógicas observadas mediante difracción de Rayos X, en particular, en la composición de los minerales de la arcilla, los cuales, por tanto, pueden ser empleados como indicadores de estados erosivos de los suelos. Por otra parte, las técnicas espectrorradiométricas, de amplia aplicación en el estudio de la superficie terrestre, son capaces de analizar determinados aspectos mineralógicos (Chabrillat *et al.*, 2002). En este trabajo se estudia la complementariedad entre ambas técnicas, difracción de Rayos X y espectrorradiometría (rango visible e infrarrojo cercano) en el contexto de la erosión de suelos.

La zona de estudio se localiza en el área de Camarena (Toledo), a 50 km al SW de Madrid (Figura 1). Se han estudiado dos enclaves: uno al norte de la localidad de Camarena, con suelos desarrollados en arcosas gruesas, y otro al sur, con suelos sobre arcosas más finas con intercalaciones lutíticas y carbonatadas.

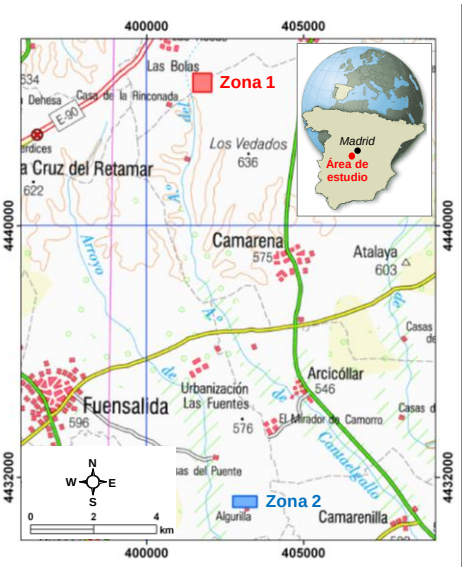

Figura 1. Ubicación área de estudio.

Los procesos erosivos originan la eliminación del horizonte superficial A, arenoso, con predominio de cuarzo y feldespatos y escasa fracción arcilla. Esto conlleva, por una parte, el afloramiento del horizonte B (bien del tipo "B_t", rico en óxidos de Fe y enriquecido en arcilla iluvial, frecuentemente esmectita, o bien "B_w", con menor contenido en óxidos y en arcillas). Por otra parte, en laderas bajas, tiene lugar la acumulación de material arenoso, con una notable selección mineralógica. La zona sur incluye, junto a los anteriores, suelos con abundancia general de calcita y ausencia de horizontes B; en este caso, la eliminación del horizonte superior A determina el afloramiento de horizontes C constituidos por lutitas o calizas, con presencia variable, entre otros filosilicatos, de esmectita y sepiolita.

Resultados y discusión

Las condiciones erosivas descritas han constituido la base para la realización e interpretación de los análisis mineralógicos y espectrorradiométricos. El análisis mineralógico de los afloramientos de horizontes B_t / B_w (estado erosivo 1), indica contenidos relativamente elevados en filosilicatos (27-47%), con predominio notable de esmectita (60-73% del total de filosilicatos) y menores contenidos en ilita (20-25%) y caolinita (2-20%). La fase de acumulación (asociada al estado erosivo 1), muestra contenidos mayoritarios en cuarzo y feldespato-K, y muy inferiores en filosilicatos (4-10%); de éstos, mayoritariamente ilita (43-63%) y presencia muy variable de esmectita (25-51%) y caolinita (6-21%). El análisis espectrorradiométrico (Figura 2), muestra asimismo diferencias entre erosión y acumulación, destacando la mayor reflectancia en los espectros de la zona de acumulación (2a), derivada de la mayor presencia de cuarzo y feldespatos con respecto a los horizontes B. Más detalladamente (2b), son visibles las diferencias en ambos grupos respecto a la absorción en el rango asociado a los filosilicatos (2100-2350 nm).

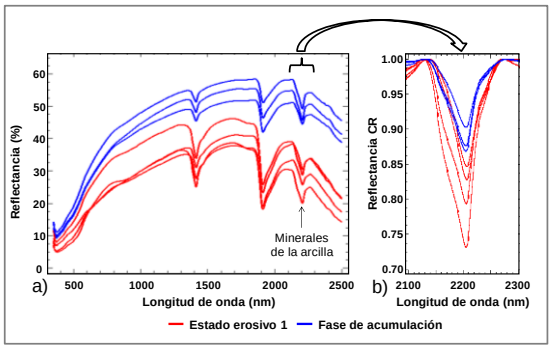

Figura 2. Espectros asociados al estado erosivo 1 y fase de acumulación.

Los afloramientos de horizontes C en calizas (estado erosivo 2), presentan menores porcentajes de filosilicatos (13%), constituidos principalmente por sepiolita (43%) y esmectita (36%). Sin embargo, en los afloramientos de horizontes C en lutitas (estado erosivo 2), destaca la abundancia en filosilicatos (33-54%), y dentro de éstos, la abundancia relativa de esmectita (≈82%). Las curvas espectrales obtenidas muestran estas diferencias (Figura 3).

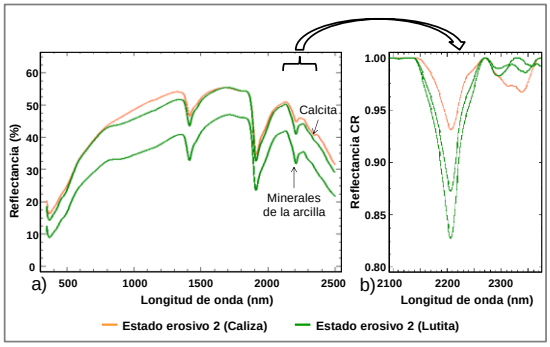

Figura 3. Espectros asociados al estado erosivo 2.

En este caso, los contrastes en reflectancia (3a) se derivan del distinto albedo asociado a la abundancia de calcita. Por otro lado, el detalle de la absorción dentro del rango asociado a los filosilicatos (3b), permite diferenciar claramente superficies correspondientes a horizontes C de lutitas frente a calizas.

Conclusiones

La combinación de técnicas mineralógicas tales como la difracción de Rayos X y de técnicas espectrorradio-métricas en el rango visible e infrarrojo cercano, especialmente en el entorno de 2100 a 2350 nm, constituye una base para una definición precisa de estados erosivos en suelos contrastados, siendo aplicable a ámbitos geográficos amplios.

REFERENCIAS

Schmid, T., Palacios-Orueta, A., Chabrillat, S., Bendor, E., Plaza, A., Rodríguez, M., Huesca, M. Pelayo, M., Pascual, C., Escribano, P., Cicuéndez, V. (2012). Spectral characterization of land surface composition to determine soil erosion within semiarid rainfed cultivated areas. IGARSS IEEE International, 7082-7085.

Chabrillat, S., Goetz, A.F.H., Olsen, H.W. and Krosley L. (2002), Use of hyperspectral images in the identification and mapping of expansive clay soils and the role of spatial resolution. Remote Sensing of Environment, 82 (2-3): 431-445.

NANOARQUITECTURAS ARCILLA-ANATASA: PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO

Perez-Carvajal, J. (1), Aranda, P. (1), Obregón, S. (2), Colón, G. (2), Ruiz-Hitzky, E. (1)

1) Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. c/ Sor Juana Inés de la Cruz, 3, Cantoblanco, 28049 Madrid, España.
2) Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. Centro Mixto Universidad de Sevilla-CSIC. c/ Américo Vespucio, 49, 41092 Sevilla España

Palabras clave: arcillas, anatasa, nanoarquitecturas inorgánicas, fotocatálisis, producción de hidrógeno	Key words: clays, anatase, inorganic nanoarchitectures, photocatalysis, hydrogen production,

Introducción

El desarrollo de nanoarquitecturas inorgánicas porosas constituye una de las áreas de investigación más relevantes en la química de materiales con vistas a aplicaciones como adsorbentes y catalizadores, entre otras (Ruiz-Hitzky y col., 2012). La modificación de arcillas laminares con diferentes tipos de nanopartículas (NPs) es una forma alternativa para producir nanoarquitecturas porosas como son las arcillas con pilares (PILCs) y las heteroestructuras porosas basadas en arcillas (PCHs). Más recientemente se ha desarrollado una metodología que se beneficia de la capacidad de hinchamiento de las organoarcillas, que acoplada a procesos sol-gel empleando alcóxidos de silicio o de metales (p.ej., Ti y Al) forma sílice y óxidos metálicos provocando la deslaminación de la arcilla y dando lugar a nanoarquitecturas porosas funcionales (Ruiz-Hitzky y Aranda, 2014). Asimismo, esta metodología puede ser aplicada a la preparación de nanoarquitecturas basadas en arcillas fibrosas como la sepiolita (Ruiz-Hitzky y col., 2012; Ruiz-Hitzky y Aranda, 2014).

Tomando como base estos trabajos previos se han preparado nanoarquitecturas basadas en el ensamblado de NPs de TiO_2 con una arcilla laminar (montmorillonita) y una arcilla fibrosa (sepiolita) a las que se incorporan NPs de metales nobles como Pt o Pd a fin de desarrollar nuevos materiales de interés para la producción de hidrogéno en procesos fotocatalíticos.

Para la preparación de las heterostructuras arcilla-TiO_2 se emplean como productos de partida una organomontmorillonita comercial (Cloisite®-30B, Southern Clay Products) y una organosepiolita de tipo Pangel-B (Tolsa SA) y tetraisopropóxido de titanio (Aldrich), siguiéndose la metodología reportada por Manova y col. (2010) y por Aranda y col. (2008) para preparar las correspondientes nanoarquitecturas basadas en montmorillonita (M) y sepiolita (S), respectivamente. La incorporación de las NPs de Pt o Pd se realiza mediante dos procedimientos:

i) Sol-Gel (SG): incorporando en la etapa de gelificación acetilacetonato del metal noble

ii) Fotodeposición (FD): el decorado del metal se realiza mediante un proceso de fotodeposición a partir de los precursores adecuados utilizando una lámpara UV-vis (Ultravitalux 300W) (Hidalgo y col., 2011).

Los materiales resultantes se han caracterizado mediante DRX, espectroscopías FTIR, Raman, RMN de sólidos (^{29}Si) y XPS, isotermas de adsorción-desorción de N_2 y microscopías FE-SEM y TEM. Su actividad fotocatalítica en la producción de H_2 ha sido evaluada utilizando un

reactor de flujo equipado con una lámpara de Hg de media presión (125 W) y una mezcla metanol-agua (1:10 v/v). Los gases se analizaron mediante un cromatógrafo de gases equipado con un detector TCD (Obregón y col., 2014).

Resultados y discusión

Mediante DRX se confirma la deslaminación de la montmorillonita con la formación simultánea de TiO_2 (fase anatasa tras el tratamiento térmico a 500ºC). Mediante espectroscopía Raman se confirma la formación de esta fase. En el caso de la sepiolita, la espectroscopía FTIR indica que las NPs de TiO_2 se enlazan a la sepiolita por interacción con los grupos silanoles.

Las propiedades texturales de las arquitecturas difieren significativamente de las arcillas de partida (Tabla 1). Se observa un aumento notable de las superficies específicas en las nanoarquitecturas basadas en la arcilla laminar, lo que se explica suponiendo una disposición de las plaquetas tipo castillo de naipes, que se mantiene por la presencia de las NPs generadas. En el caso de las nanoarquitecturas basadas en sepiolita la superficie específica disminuye debido a que las NPs ensambladas tapizan la superficie externa de la arcilla bloqueando los túneles estructurales y otros microporos.

Muestra	BET (m^2/g)	H_2 (mmoles/g)
M- TiO_2-Pd-FD	50	2
M-TiO_2-Pd-SG	222	6
M- TiO_2-Pt-SG	222	4
M- TiO_2-Pt-FD	48	4
S- TiO_2-Pd-FD	144	10
S- TiO_2-Pt-FD	156	34
S- TiO_2-Pd-SG	153	4
S- TiO_2-Pt-SG	165	28

Tabla 1. Valores de superfice específica y de H_2 producido para distintas nanoarquitecturas

La evaluación de la actividad fotocatalítica de las nanorquitecturas en la producción de H_2 mediante el fotoreformado de metanol revela una mayor actividad en el caso de los materiales preparados a partir de sepiolita, siendo más eficaces los que incorporan NPs de Pt (Tabla 1). Se ha podido demostrar que los sistemas estudiados presentan unas velocidades de producción de hidrógeno que abren un nuevo campo de estudio para la aplicación de estas nanoarquitecturas en reacciones de interés en la obtención de energía limpia.

Agradecimientos

Proyectos MAT2012-31759, ENE2011-24412 (CICYT, España), MP1202 (EU COST Action) y FQM-4570 (Junta de Andalucía). JPC agradece al MINECO (España) la ayuda BES-2010-038410.

REFERENCIAS

Aranda, P., Kun, R., Martín-Luengo M.A., Letaïef, S., Dékány, I., Ruiz-Hitzky, E. (2008): Titania-sepiolite nanocomposites prepared by a surfactant templating colloidal route, Chem. Mater., 20, 84–91.

Hidalgo, M.C., Murcia, J.J., Navío, J.A., Colón, G. (2011): Photodeposition of gold on titanium dioxide for photocatalytic phenol oxidation, Appl. Catal. A General 1–2, 397, 112–120.

Manova, E., Aranda, P., Martín-Luengo, M.A., Letaïef, S., Ruiz-Hitzky, E. (2010): New titania-clay nanostructured porous materials, Micropor. Mesopor. Mater., 131, 252–260.

Obregón, S, Colón, G. (2014): Excellent photocatalytic activity of Yb^{3+}, Er^{3+} co-doped $BiVO_4$ photocatalyst, Appl. Catal. B Environ., 152, 328–334.

Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P., Belver, C. (2012): Cap. 4 en “Manipulation of Nanoscale Materials: An Introduction to Nanoarchitectonics”, Ariga, K. ed., Royal Society of Chemistry, Cambridge, 87–111.

—, —, (2014): Novel architectures in porous materials based on clays, J. Sol-Gel Sci. Technol., 70, 307–316.

CARACTERIZACIÓN DE FACIES ARCILLOSAS Y CARBONATOS EN EL MIOCENO DE LA CUENCA DE DAROCA. IMPLICACIONES PALEOAMBIENTALES

Pozo, M. (1), Calvo, J. P. (2), Herranz, J. E. (1), Peláez-Campomanes, P. (3)

1) Dpto. Geología y Geoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid. Cantoblanco, 28049 Madrid. España
2) Dpto. Petrología y Geoquímica, Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid. España.
3) Dpto. Paleobiología, Museo Nacional de Ciencias Naturales, CSIC, 28006 Madrid. España.

Palabras clave: minerales de la arcilla, carbonatos, paleoambientes	Key words: clay minerals, carbonates, paleoenvironments

Introducción

La Cuenca de Calatayud - Daroca (Zaragoza) es una estrecha depresión (10-26 km de anchura) con una longitud en torno a 125 km (NW-SE), limitada por relieves paleozoicos y mesozoicos. La cuenca presenta un relleno sedimentario en ambiente continental con un rango de edades entre el Paleógeno y el Plioceno. La existencia de abundantes yacimientos de micromamíferos en diversos puntos de la cuenca ha permitido establecer con precisión la estratigrafía del Aragoniense y su tránsito al Vallesiense, en función de las biozonas establecidas (Alcalá et al., 2000; Álvarez Sierra et al., 2003).

A partir del estudio de facies de arcillas y carbonatos, este trabajo tiene como objetivo determinar las condiciones ambientales de los depósitos que contienen los restos de micromamíferos, así como evaluar posibles tendencias en la evolución paleoclimática de este sector del NE español.

Materiales y métodos

Se han estudiado un total de 42 muestras de niveles arcillosos localizados entre las poblaciones de Villafeliche y Daroca. Las arcillas se han agrupado en litofacies y la mineralogía se ha estudiado mediante difracción de rayos X, en muestra total y fracción arcillosa (<2 µm), siguiendo la metodología habitual en la preparación y cuantificación de las muestras.

Figura 1. Facies carbonáticas y arcillosas en la sección de Nombrevilla

Con el objetivo de complementar la información paleoambiental se han estudiado 33 muestras de carbonatos asociados a las facies arcillosas, tanto en niveles pertenecientes al registro Aragoniense como Vallesiense. Las muestras de carbonatos se han examinado petrográficamente en lámina delgada y analizado mediante difracción de rayos X en muestra total y, en tres muestras, también la fracción arcillosa. Asimismo se ha realizado su análisis isotópico ($\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$).

Resultados

El estudio de las facies arcillosas pone de manifiesto una mineralogía total poco variada, constituida por filosilicatos, calcita, cuarzo, feldespato potásico y

plagioclasa. Dentro de los filosilicatos es general la presencia de mica y en algunas muestras de reflexiones entre 7 y 15 Å que se interpretan como correspondientes a minerales de la arcilla.

El análisis de la fracción arcillosa ha permitido la identificación de esmectita dioctaédrica, illita, kaolinita y clorita. Estos minerales se presentan en dos asociaciones mineralógicas en función de la presencia de clorita.

1-Esmectita alumínica ± illita>caolinita
2-Illita ± esmectita alumínica -caolinita-clorita.

En la asociación 1 predomina la esmectita alumínica, que puede alcanzar el 64% en la fracción arcilla. La illita aparece subordinada por norma general (<50% en fracción arcilla), aunque en algunas muestras supera a la esmectita, alcanzando hasta un 75% de la fracción arcilla. La caolinita presenta un valor promedio del 8%. Las esmectitas presentan una cristalinidad (FWHM) que ocila entre 1.68 y 1.02º(2θ). La illita presenta cristalinidades entre 0.23 y 0.57º(2θ) y relaciones Al/Mg+Fe entre 0.73 y 0.31 con predominio de la composición moscovítica. Las muestras incluidas en la asociación 1 se recogieron en el sector de Nombrevilla en materiales de edad Aragoniense superior-Vallesiense inferior.

En la asociación 2, los minerales de la arcilla predominantes son la illita y esmectita alumínica, que pueden superar el 60% en la fracción arcilla. Destaca la presencia de caolinita y clorita en proporciones en torno al 15% de la fracción arcilla. Las esmectitas presentan una cristalinidad que ocila entre 0.73 y 1.32º2θ. La illita presenta cristalinidades entre 0.22 y 0.45º(2θ) y relaciones Al/Mg+Fe entre 0.26 y 0.54 indicativas de mezcla de illitas ricas en aluminio con otras de composición fengítico-biotítica, que sugieren una mezcla de micas de diferentes orígenes. Las muestras incluidas en la asociación 2 se recogieron en secciones del sector San Roque – Valdemoros, de edad Aragoniense.

El estudio de los carbonatos pone de manifiesto el carácter lacustre-palustre de los mismos con frecuentes rasgos de emersión y desarrollo edáfico de diverso grado así como episodios locales de canales de tobas. En todas las muestras el carbonato es calcita (LMC). Los resultados de los isótopos estables corroboran los resultados petrográficos, con aguas poco evaporadas ($\delta^{18}O$= -5,41 a -8,10 ‰) y contribución biológica variable ($\delta^{13}C$= -5,42 a -8,85 ‰).

Conclusiones

El depósito de las arcillas y carbonatos en el sector estudiado dentro de la Cuenca de Calatayud - Daroca tuvo lugar predominantemente en condiciones de encharcamiento somero con desarrollo de paleosuelos. Las condiciones de confinamiento justifican la abundancia de esmectita detrítica, mientras que illita y caolinita-clorita se asocian especialmente a episodios de aportes siliciclásticos. Las aguas en las que precipitaron los carbonatos fueron esencialmente poco salinas, tanto en lo que se refiere a los depósitos aragonienses como a los de edad Vallesiense, no identificándose evidencias significativas de variación climática.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado con el proyecto CGL2011-28877 (MICINN).

REFERENCIAS

Alcalá, L. et al. (2000): El registro sedimentario y faunístico de las cuencas de Calatayud - Daroca y Teruel. Evolución paleoambiental y paleoclimática durante el Neógeno. *Re. Soc. Geol. España*, 13 (2): 323-343.

Álvarez Sierra, M.A. et al. (2003): El tránsito Aragoniense-Vallesiense en el área de Daroca - Nombrevilla (Zaragoza, España). *Col. Paleont.*, Vol. Ext. 1: 25-33.

MOVILIDAD DE ARSÉNICO EN LA INTERACCIÓN ENTRE ARCILLAS Y AGUAS MINEROMEDICINALES

Pozo, E. (1), Pozo, M. (2), Martín Rubí, J. A. (1)

1) Instituto Geológico y Minero de España. C\ La Calera, 1. 28760. Tres Cantos. Madrid.
2) Departamento Geología y Geoquímica. Universidad Autónoma de Madrid. 28049. Cantoblanco. Madrid.

Palabras clave: arcilla, movilidad, toxicidad, agua mineral, arsénico	Key words: clay, mobility, toxicity, spring mineral water, arsenic

Introducción

La mezcla de materiales de grano fino (principalmente arcillas y arcillas limosas) con aguas de diversa composición (manantiales, lagos o zonas marinas), recibe el nombre de peloide cuando adquiere propiedades terapéuticas tras un periodo de maduración. La utilización de los peloides, en forma de pasta o suspensión, en peloterapia requiere de un control estricto de las características químicas y microbiológicas de la fase sólida y líquida, para evitar infecciones o procesos de intoxicación.

El comportamiento geoquímico del peloide está controlado principalmente por la fase sólida. Así, la identificación y cuantificación de los elementos nocivos en las materias primas arcillosas empleadas es especialmente relevante por sus posibles consecuencias en la salud humana. En las arcillas empleadas con fines curativos, bien sea por vía tópica o ingestión, su composición química es fundamental para entender sus efectos beneficiosos o tóxicos (Tateo et al., 2007; Carretero et al., 2010). Cuando se emplean aguas de alta mineralización (>1,5 g/l de residuo seco), los fenómenos de intercambio catiónico y de precipitación de sales, hacen también necesario el control geoquímico de las aguas.

La aplicación del peloide por vía tópica (y generalmente en caliente) origina una interfase entre el peloide y la piel, donde el sudor juega un papel importante en la transferencia de elementos. Así, los elementos potencialmente tóxicos presentes en el peloide, podrían pasar al torrente sanguíneo donde la mayor parte del exudado se reabsorbe en la piel. La toxicidad de un elemento o compuesto químico está relacionado con su capacidad para afectar adversamente a un ser vivo. Entre los elementos con potencial tóxico se incluyen los metales pesados, y algunos metaloides entre los que destaca el arsénico por su toxicidad. La intoxicación por arsénico provoca desorden del sistema nervioso, fallo hepático y renal, distresia intestinal, anemia y cáncer de piel.

En este trabajo se analiza la movilidad de arsénico en mezclas de tres tipos de aguas mineromedicinales con una arcilla común y una bentonita. Se pretende evaluar el posible efecto tóxico de las concentraciones obtenidas en los extractos.

Materiales y metodología

Se ha utilizado una arcilla común (CAR-2) procedente del yacimiento de Carboneros (Jaén) constituida principalmente por illita, con cuarzo, calcita, dolomita, hematites, caolinita y feldespatos como minerales asociados subordinados (Pozo et al. 2011a). La bentonita estudiada (YUN-2) procede del yacimiento de Yuncos (Toledo) con una mineralogía en la que predomina la esmectita magnésica (saponita) con illita, cuarzo y feldespatos en baja proporción (Pozo et al., 2011b).

En los ensayos se han empleado aguas mineromedicinales procedentes de los balnearios de Fuentes del Trampal

(Cáceres), Archena (Murcia) y Carabaña (Madrid). La selección de las muestras se ha basado en su composición, salinidad y pH.

Los ensayos se realizaron utilizando recipientes de polietileno de 2 litros, donde se introducen el sólido y el líquido en una relación sólido/líquido de 0,32 g/mL durante un periodo de 4 meses de duración. Se trabaja a temperatura ambiente (25ºC ± 4ºC) y con agitación manual cada 7 días. En los puntos a 6 días, 30 días, 60 días y 125 días se realiza una separación sólido-líquido por decantación, centrifugación y posterior filtración al vacío para conseguir una separación efectiva del extracto y el sólido ensayado. El análisis químico de los extractos se llevó a cabo mediante ICP-MS, midiéndose también el pH y la conductividad. El sólido se caracterizó mediante análisis de difracción de rayos X (muestra total y agregados orientados) y fluorescencia de rayos X (análisis de elementos traza).

Resultados

La bentonita YUN-2 y la arcilla común CAR-2 presentan un contenido inicial en arsénico de 20 µg/g. Las aguas mineromedicinales presentan contenidos en arsénico de 5,28 µg/L en Archena, 4,83 µg/L en Fuentes del Trampal e inferior al límite detección en Carabaña.

En los ensayos con la bentonita YUN-2, el arsénico se moviliza al extracto especialmente con las aguas de Fuentes del Trampal, aunque el valor más elevado se observa a los 125 días con agua de Carabaña (21,9 µg/L). La menor movilidad tiene lugar con el agua de Archena.

Con la arcilla común CAR-2 (figura 1), el arsénico se moviliza muy rápidamente con agua de Carabaña que alcanza la máxima concentración a los 125 días (94 µg/L). En los ensayos con aguas de Archena y de Fuentes del Trampal no se superan los 30 µg/L al final del ensayo.

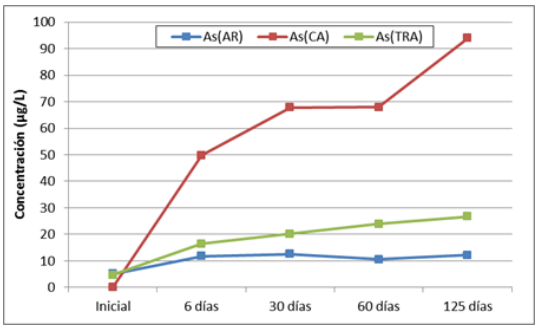

Figura 1. Movilidad de As en CAR-2 en función del tipo de agua y tiempo. CA.Carabaña. AR. Archena. TRA.Fuentes del Trampal.

Conclusiones

Las variaciones en la movilidad de arsénico en los ensayos realizados dependen de la composición de la arcilla empleada y del pH y salinidad de las aguas empleadas. Los valores obtenidos indican que en aplicación por vía tópica no hay riesgo para la salud humana. En caso de ingestión accidental solo el extracto procedente de la interacción entre YUN-2 y agua de Archena cumpliría la normativa de la EPA y OMS/WHO.

REFERENCIAS

Carretero, M.I., Pozo, M., Martín Rubí, J.A., Pozo, E., Maraver, F. 2010. Mobility of elements in interaction between artificial sweat and peloids used in Spanish spas. Applied Clay Science 48 (3). 506-515.

Pozo, E., Martín Rubí, J. A., Pozo, M. 2011a. Estudio mineralógico y químico de arcillas comunes españolas para su empleo en peloterapia. Boletín Geológico y Minero, 122(3): p. 389-400.

Pozo, E., Martín Rubí, J. A., Pozo, M. 2011b. Caracterización de bentonitas, arcillas fibrosas y arcillas caoliníferas para su empleo en peloterapia. Boletín Geológico y Minero,.122(3): p. 401-412.

Tateo, F., Summa, V. 2007. Element mobility in clays for healing use. Applied Clay Science 36, 64-76.

BIONANOCOMPOSITES QUITOSANO-HIDRÓXIDO DOBLE LAMINAR RECUBIERTOS CON PECTINA COMO SISTEMAS PARA LA LIBERACIÓN CONTROLADA DE FÁRMACOS DE ACCIÓN EN EL COLON.

Ribeiro, L.N.M. (1,2), Alcântara, A.C.S. (1), Darder, M. (1), Aranda, P. (1), Araújo-Moreira, F.M. (2), Ruiz-Hitzky, E. (1)

1) Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. c/ Sor Juana Inés de la Cruz, 3, Cantoblanco, 28049 Madrid, España.
2) Universidade Federal de São Carlos, Monjolinho, 13565-905 São Carlos, SP, Brazil.

Palabras clave: bionanocomposites, hidróxidos dobles laminares, polisacáridos, liberación controlada de fármacos, tratamientos en el colon	Key words: bionanocomposites, layered double hydroxides, polysaccharides, controlled drug delivery, treatment of colon diseases

Introducción

Los bionanocomposites son materiales híbridos basados en el ensamblado de biopolímeros y nanopartículas inorgánicas, los cuales a menudo presentan propiedades, como la falta de toxicidad y la biocompatibilidad que los hace especialmente interesantes para aplicaciones en biomedicina (Darder y col., 2007). Los hidróxidos dobles laminares (HDL) son sólidos inorgánicos de especial atractivo para la preparación de este tipo de biohíbridos ya que su síntesis es fácil, son versátiles, biodegradables y biocompatibles, habiéndose aprovechado su capacidad de intercambio iónico para incorporar especies aniónicas, tales como pesticidas, fármacos o ADN, para su ulterior liberación controlada (Park y col., 2013). Los HDL son muy sensibles al pH y en condiciones ácidas se provoca la liberación de las especies intercaladas. Con vistas a su empleo en farmacología y para actuar sobre la liberación de las especies asociadas, los HDL se han ensamblado a matrices poliméricas de diversa naturaleza a fin de alcanzar un mejor control en la administración de fármacos (Ambrogi y col., 2008; Aranda y col., 2012; Costantino y col., 2012). En este contexto la preparación de bionanocomposites basados en la combinación de biopolímeros de diferente carácter, p.ej. hidrófilo e hidrófobo como el alginato y la zeína, respectivamente, nos permitió desarrollar un nuevo sistema para la liberación controlada de fármacos por vía oral que aprovechaba el efecto protector del HDL, la facilidad de procesado del alginato como microesferas y la reducción en la incorporación de agua debido al carácter hidrófobo de la zeína (Alcântara y col., 2010).

En esta comunicación presentamos una nueva aproximación que intenta aprovechar las propiedades de los biopolímeros implicados para favorecer la liberación del fármaco en una zona determinada del tracto digestivo, como es en este caso el colon. Se ha elegido el ácido 5-aminosalicílico (5ASA), fármaco antiinflamatorio utilizado en el tratamiento de enfermedades intestinales crónicas tales como la colitis ulcerosa y la enfermedad de Crohn, cuya mayor limitación para su administración oral es la inestabilidad bajo las condiciones del estómago, lo que conduce a una baja eficiencia y a otros efectos secundarios cuando se quiere mantener una dosis terapéutica adecuada. En nuestra propuesta el 5ASA es intercalado en un HDL de Mg-Al el cual es asociado a quitosano preparándose microesferas

que son posteriormente recubiertas con pectina. El sistema bionanocomposite ternario se diseña a fin de combinar las siguientes ventajas de los componentes: i) la inmovilización del fármaco en el HDL procura al sistema de unas mejores propiedades para controlar la cinética de liberación; ii) el quitosano (QUIT) presenta una capacidad de muco-adhesión que favorece su interacción con la mucosa del intestino (Salcedo y col., 2012); y iii) el recubrimiento de pectina (PECT) protege al sistema en el entorno de pH bajo del estómago garantizando así su llegada integra hasta el tracto intestinal donde debe de ser liberado (Ribeiro y col., 2014).

Se han realizado ensayos in vitro que simulan los cambios de pH y el tiempo de residencia en las distintas zonas del tracto digestivo. Se ha comprobado que la eficiencia de los bionanocomposites PECT@QUIT/HDL-5ASA es mejor que la de aquellos basados en uno solo de los biopolímeros o cuando el fármaco se incorpora directamente en los dos biopolímeros sin utilizar el HDL como sólido anfitrión del mismo (Ribeiro y col., 2014). Estos resultados pueden ser de especial relevancia con vistas a preparar diversos tipos de formulaciones para la aplicación de este medicamento y otros de interés en el tratamiento de enfermedades intestinales en los sitios de acción específicos del fármaco. Hay que tener en cuenta que la disponibilidad, biocompatibilidad y bajo precio de los biopolímeros usados hace a estos sistemas prometedores para este tipo de tratamientos. Además, sería posible incluir otras funcionalidades específicas en el quitosano a fin de hacer aún más específico el lugar de la liberación.

Agradecimientos

Proyectos MAT2012-31759 (CICYT, España) y MP1202 (COST Action, UE).

REFERENCIAS

Alcântara, A.C.S., Aranda, P., Darder, M., Ruiz-Hitzky, E. (2010): Bionanocomposites based on alginate-zein/layered double hydroxide materials as drug delivery systems, J. Mater. Chem., 20, 9495–9504.

Ambrogi, V., Perioli, L., Ricci, M., Pulcini, L., Nocchetti, M., Giovagnoli, S., Rossi, C. (2008): Eudragit® and hydrotalcite-like anionic clay composite system for diclofenac colonic delivery, Microporous Mesoporous Mater., 115, 405–415.

Aranda, P., Alcântara, A.C.S., Ribeiro, L.N.M., Darder, M., Ruiz-Hitzky, E. (2012): Bionanocomposites as drug delivery systems. In Proc. SPIE on Nanosystems in Engineering and Medicine, 8548, #85486D, Choi, H., Choy, J.H., Lee, U., Varadan, V.K. eds.

Costantino, U., Nocchetti, M., Tammaro, L., Vittoria, V. (2012): Modified hydrotalcite like compounds as active fillers of biodegradable polymers for drug release and food packaging applications, Recent Pat. Nanotech., 6, 218–230.

Darder, M., Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E. (2007): Bionanocomposites: a new concept of ecological, bioinspired and functional hybrid materials, Adv. Mater., 19, 1309–1319.

Park, D.-H., Hwang, S.-J., Oh, J.-M., Yang, J.-H., Choy, J.-H. (2013): Polymer–inorganic supramolecular nanohybrids for red, white, green, and blue applications, Prog. Polym. Sci., 38, 1442–1486.

Ribeiro, L.N.M., Alcântara, A.C.S., Darder, M., Aranda, P., Araújo-Moreira, M., Ruiz- Hitzky, E. (2014): Pectin-coated chitosan-LDH bionanocomposite beads for colon-targeted drug delivery, Int. J. Pharm., 463, 1–9.

Salcedo, I. Aguzzi, C., Sandri, G., Bonferoni, M.C., Mori, M., Cerezo, P., Sánchez, R., Viseras, C., Caramella, C. (2012): In vitro biocompatibility and mucoadhesion of montmorillonite chitosan nanocomposite: A new drug delivery, Appl. Clay Sci., 55, 131–137.

NANOCOMPOSITES QUITOSANO-MONTMORILLONITA COMO SOPORTES DE MELATONINA

Salcedo, I. (1), Carazo, E. (1), Borrego, A. (1), Aguzzi, C. (1), Sánchez-Espejo, R. (2), Cerezo, P. (1), Viseras, C. (1,2)

1) Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica. Facultad de Farmacia. Universidad de Granada. Campus de Cartuja. 18071, Granada. España.
2) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, CSIC. Universidad de Granada. Avda. de las Palmeras, 4. 18100, Armilla (Granada). España.

Palabras clave: montmorillonita, quitosano, melatonina	Key words: montmorillonite, chitosan, melatonin

Introducción

Los nanocomposites (NC) de arcilla y distintos polímeros presentan interés farmacéutico (Viseras y cols., 2008). Entre otros, han sido propuesto NC de quitosano (QS), un polisacárido catiónico, y montmorillonita (MMT) (Darder y cols., 2003), de interés en la lilberación modificada de fármacos (Salcedo y cols., 2012, 2014). La melatonina (MT) tiene una absorción variable y un extenso metabolismo de primer paso (Lee y cols., 1995). El objetivo de este trabajo fue preparar NC de MMT/QS para su uso como soporte para la liberación prolongada de MT.

Materiales y métodos

MMT: Veegum HS©,(Vanderbilt Company S.A. (USA)).
QS: viscosidad 12 mPa·s y grado de desacetilación del 98% (Giusto Faravelli, Italia). Se utilizó el ácido acético para salificar el polímero y obtener acetato de quitosano (QSAc).
Melatonina (MT) (Sigma-Aldrich, España)

Preparación del nanocomposite: El NC fue preparado siguiendo Darder y cols., (2003). Brevemente, la solución del QSAc (pH 4.9) se mezcló con una suspensión de MMT (2% m/V) para obtener una relación 10:1 QS:MMT. Paralelamente, se preparó una mezcla física con la misma relación polímero/arcilla.

Dosificación de melatonina: Se dispersó una cantidad conocida de NC (15 mg) en un volumen conocido (8 ml) de soluciones de concentración creciente de MT (11-400 µg/ml; C_0) en tampón pH 13 (KCl/NaOH). Se ajustaron las isotermas y se calculó la cantidad de MT retenida por mg de nanocomposite.

Difracción de rayos X: Se realizó con un difractómetro Panalytical® X-Pert con radiación $Cu_{k\alpha}$.

Análisis térmico (TGA): Las muestras se calentaron a una velocidad de 10ºC/min en un intervalo 30-400ºC utilizando un aparato Mettler Toledo mod. TGA.

Espectroscopía FTIR: Se realizó entre 4000-600 cm^{-1} a 0,5 cm^{-1} de resolución (espectrofotómetro JASCO 6200, con software MANAGER v2 SPECTRA).

Potencial zeta: Se determinó a 25ºC mediante un aparato Zetasiser mod. Nano ZS (Malvern Instruments, UK).

Resultados y discusión

La MMT tiene un pico de difracción alrededor de 7.3º 2θ (12 Å) correspondiente a la reflexión basal (d001) de la arcilla, que aparece desplazada aproximadamente a 4.6º 2θ (19 Å) en el NC, confirmando la intercalación del polímero en la intercapa de MMT (Figura 1).

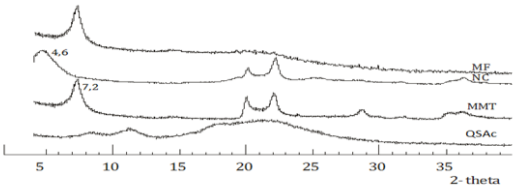

Figura 1. Difractogramas de rayos X

Los cambios en el espectro FTIR del NC corroboraron la interacción entre polímero/arcilla (Figura 2). La banda a 1570 cm^{-1} del QS se desplaza hacia valores más bajos en el NC.

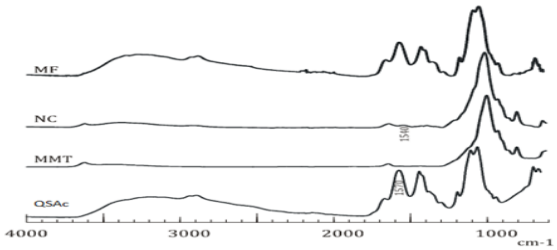

Figura 2. Espectros FTIR de las muestras estudiadas

En la curva de TGA, el retraso de la pérdida de masa del QS en el NC (Figura 3) confirmó una mayor establidad térmica del polímero como resultado de su intercalación en el interior de la estructura de la arcilla.

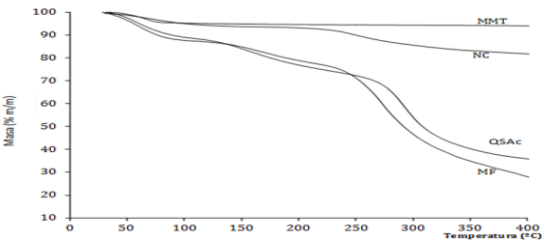

Figura 3. Curvas TGA de las muestras estudiadas

La capacidad de interacción del NC en saturación se estimó sobre la base del modelo de Langmuir (parámetro n_m), y resultó ser alrededor de 0,035 (± 0,0002) mg de MT/mg de NC, con un coeficiente de correlación lineal (R^2)> 0,999.

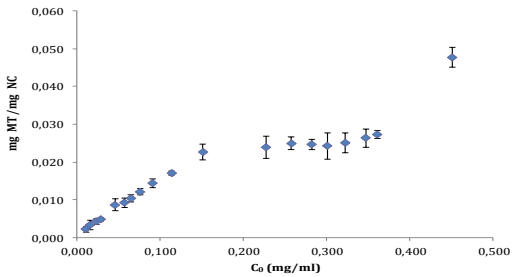

Figura 4. Isoterma de adsorción de MT/NC (valores medios ± D.E.; n=6)

La interacción electroestática entre el polímero y la arcilla se demostró comparando el valor positivo del potencial zeta en el NC (16.45mV ± 0,07mV) con el valor negativo de la arcilla (-45,1mV ± 0,4mV).

Conclusión

La caracterización de los NC confirmó la interacción efectiva entre el polímero y la arcilla. La realización de estudios posteriores permitirá comprobar la viabilidad del NC desarrollado para la dosificación y liberación oral de melatonina.

REFERENCIAS

Darder, M., Colilla, M., Ruiz-Hitzky, E. (2003): Biopolymer–clay nanocomposites based on chitosan intercalated in montmorillonite. Chem. Mater., 15(20), 3774-3780.

Lee, B.-L., Parrott, K.A., Ayres, J.W., Sack, R.L. (1995): Design and evaluation of an oral controlled release delivery system for melatonin in human subjects. Int. J. Pharm., 124, 119–127.

Salcedo, I., Aguzzi, C., Sandri, G., Bonferoni, M.C., Mori, M., Cerezo, P., Sánchez, R., Viseras, C., Caramella (2012): In vitro biocompatibility and mucoadhesion of montmorillonite chitosan nanocomposite: A new drug delivery. Appl. Clay Sci., 55, 131-137.

Salcedo, I., Sandri, G., Aguzzi, C., Bonferoni, C., Cerezo, P., Sánchez-Espejo, R., Viseras, C. (2014): Intestinal permeability of oxytetracycline from chitosan-montmorillonite nanocomposites. Colloids and Surface, 117, 441-448.

Viseras, C., Aguzzi, C., Cerezo, P., Bedmar, M.C. (2008): Biopolymer–clay nanocomposites for controlled drug delivery, Mater. Sci. Technol., 24, 1020–1026.

COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE LAS ARCILLAS FIBROSAS (SEPIOLITA Y PALYGORSKITA)

Sánchez-Roa, C. (1), Faulkner, D. R. (2), Jiménez-Millán J. (1), Nieto, F. (3)

1) Departamento de Geología y CEACTierra, Unidad Asociada IACT (CSIC-UGR) Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Jaén, Campus Las Lagunillas s/n 23071, Jaén, España.
2) Rock Deformation Laboratory. Dept. of Earth, Ocean and Ecological Sciences. University of Liverpool. Liverpool, UK
3) Departamento de Mineralogía y Petrología e IACT (CSIC-UGR), Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Avda. Fuentenueva s/n 18002. España.

Palabras clave: fricción, sepiolita, palygorskita	Key words: friction, sepiolite, palygorskite

Introducción

Los filosilicatos fibrosos (sepiolita y palygorskita) son constituyentes comunes de rocas de falla de la corteza superior, especialmente en España y en el área mediterránea, donde la presencia de estos minerales está ampliamente distribuida como depósitos sedimentarios, de ambientes evaporíticos y depósitos hidrotermales relacionados con la actividad de fluidos enriquecidos en Mg, asociados a la alteración de minerales ferrro-magnesianos (Bach et al. 2002, Arranz et al. 2008). En este trabajo se han realizado experimentos de fricción a muestras de referencia de sepiolita y palygorskita (sepiolita del yacimiento de Vicalvaro, Madrid, y palygorskita PFI-1 de la colección de la Clay Mineral Society), así como a muestras de la zona de falla de Galera (Cordillera Bética, provincia de Granada), con el fin de establecer el comportamiento mecánico de estos minerales en áreas sometidas a deformación intensa.

Materiales y procedimiento experimental

Las muestras de referencia de sepiolita y palygorskita utilizadas se caracterizan por presentar una cantidad superior al 80 % de las correspondientes arcillas fibrosas. Respecto a las muestras de la zona de falla de Galera, se empleó una muestra rica en palygorskita (GP-3) que contiene cantidades significativas de montmorillonita, illita, caolinita, dolomita y yeso, y una muestra rica en sepiolita (RP-1) con cantidades menores de illita, caolinita, dolomita y paragonita.

Los test de fricción fueron realizados en una prensa de deformación triaxial con un sistema de carga axial y bomba de presión de fluido servo-controlada (Mitchell y Faulkner, 2008) en el Laboratorio de Deformación de Rocas de la Universidad de Liverpool.

Para cada experimento, se introdujo una muestra de polvo individual en una capsula de presión. Se realizaron dos tipos de ensayos: a) en sistema de vacío y b) saturados en agua. Todos los experimentos se realizaron con una presión de confinamiento de 100 MPa y una presión de poro de 5MPa para una presión normal efectiva de 95 MPa. Una vez establecidos estos parámetros, se realizó un ajuste inicial a una tasa de desplazamiento de 0.3μm/s hasta un desplazamiento de 1.5 mm, para facilitar que la muestra pueda alcanzar su límite de elasticidad. A continuación, se llevó a cabo una modificación secuencial de las velocidades de desplazamiento cada 0.5 mm, variando la velocidad desde 0.3μm/s hasta 3μm/s hasta alcanzar un desplazamiento total de 4 mm.

Resultados y discusión

Los filosilicatos presentan, habitualmente, ante los esfuerzos un comportamiento débil y con bajos coeficientes de fricción (μ) (Moore y Lockner, 2004). La mayoría de los coeficientes de fricción de los filosilicatos se encuentra en el intervalo de μ=0,2-0,5 (Behnsen y Faulkner, 2012). La presencia en las rocas de falla de materiales con coeficientes de fricción inferiores a 0.6 ha sido sugerida como un mecanismo potencial de debilitamiento de las zonas de falla en la corteza media y superior (Moore y Lockner, 2004).

En las muestras estudiadas, los coeficientes de fricción obtenidos para las muestras de referencia de palygorskita y sepiolita se encuentran entre 0.35 y 0.7. Los experimentos realizados en seco tienen valores más elevados (μ=0.65-0.7) que los realizados en húmedo (μ=0.35-0.5). Estos resultados revelan que el comportamiento mecánico de la sepiolita y la palygorskita se diferencia notablemente del resto de las arcillas planares (Behnsen y Faulkner, 2012). Este comportamiento podría tener su origen en la disposición estructural de las arcillas fibrosas. La inversión de los oxígenos apicales de los tetraedros de sílice produce una estructura más fuerte caracterizada por la presencia de “listones” silicatados (García Romero y Suarez, 2013) que impiden que la cizalla se concentre en la interlámina con moléculas de agua. Por el contrario, en las arcillas laminares la cizalla sí que puede concentrarse en la interlámina lo que facilita el deslizamiento y contribuye a reducir el coeficiente de fricción. Por otra parte, los coeficientes de fricción de las muestras de referencia son más altos que los de las muestras de las rocas de la zona de falla de Galera, que contienen arcillas fibrosas junto a otros minerales, incluyendo arcillas laminares. Estos resultados sugieren que el comportamiento débil de estas rocas de falla puede estar motivado esencialmente por la presencia de esmectita o illita. Este trabajo revela que el tipo de minerales de la arcilla que pueden desarrollarse en una zona de falla tiene una incidencia directa en su comportamiento mecánico. La formación de arcillas fibrosas puede favorecer un comportamiento menos plástico de la zona de falla que en los casos en los que se produce una cristalización de arcillas laminares.

Referencias

Arranz, E., Lago, M., Bastida, J., Galé, C., Soriano, J. & Ubide, T. (2008) Hydrothermal macroscopic Fe-sepiolite from Oujda Mounts (Middle Atlas, Eastern Morroco). J. African Earth Sci., 52, 81-88.

Bach W., Banerjee N.R., Dick H.J.B., Baker E.T. (2002) Discovery of ancient and active hydrothermal systems along the ultra-slow spreading Southwest Indian Ridge, 10°16°E. 2001GC000279, Geochem., Geophys., Geosys., 3 (7).

Behnsen, J. & Faulkner, D. (2012) Frictional strength of sheet silicates under medium to high pressure, J. Struct. Geol., 42, 49–61.

García-Romero, E. & Suárez, M. (2013) Sepiolite-palygorskite: Textural study and genetic considerations. Appl. Clay Sci. 86,129–144

Hernandez-Haro, N., Ortega-Castro, J., Del Valle, C.P. Muñoz-Santiburcio, D., Sainz-Diaz, CI & Hernandez-Laguna, A. (2013) Computational study of the elastic behavior of the 2M(1) muscovite-paragonite series. Amer. Miner., 98, 651-664.

Mitchell, T., & Faulkner D. (2008) Experimental measurements of permeability evolution during triaxial compression of initially intact crystalline rocks and implications for fluid flow in fault zones, J. Geophys. Res., 113.

Moore, D., & Lockner, D., (2004): Crystallographic controls on the frictional behavior of dry and water-saturated sheet structure minerals. J. Geophys. Res. 109, B03401.

DURABILIDAD DE ARGILITAS Y LIMOLITAS EN VISTAS A SU UTILIZACIÓN EN SUELOS ESTABILIZADOS.

Tauler, E. (1), Martinez-Bofill, J. (2, 3), Soler, A. (1), Otero, N. (1), Soler-Capdevila, J. (3).

1) Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals, Facultat de Geologia, Universitat de Barcelona.
2) Departament d'Enginyeria del Terreny, Cartogràfica i Geofísica. Universitat Politècnica de Catalunya.
3) Geomar, Enginyeria del Terreny. S.L.P.

Palabras clave: durabilidad, arcillas suelo estabilizado	Key words: durability, clay minerals, stabilized soil

Introducción

El área geográfica donde se enmarca este trabajo se incluye dentro de la Depresión Central Catalana, unidad geológica constituida por una potente serie sedimentaria, relacionada de manera directa con el levantamiento de los Pirineos durante la Orogenia Alpina. El conjunto del ciclo sedimentario se caracteriza por la acumulación de sucesiones terrígenas, carbonáticas y evaporíticas que se depositaron en sistemas aluviales y lacustres.

Las rocas de los taludes excavados en las carreteras y vías que atraviesan rocas arcillosas experimentan procesos de degradación más o menos rápidos confiriéndoles un carácter evolutivo. Este carácter una vez utilizado como material en la fabricación de suelos estabilizados puede tener una incidencia económica en el mantenimiento de la red viaria.

Las rocas arcillosas son una de las clases más comunes de rocas sedimentarias. Este tipo de rocas incluye litologías muy diversas como argilitas, limolitas y lutitas, que representan cerca de dos tercios de la columna estratigráfica. En nuestra geografía se presentan con frecuencia alternando con bancos de areniscas y calizas. Las argilitas y limolitas pueden tener contenidos variables de fracción arena y de carbonato de calcio y de magnesio. Por este motivo, existe una gradación con las areniscas (lutitas, wacas, y arenitas) y con las calizas (lutitas carbonatadas y calizas arcillosas).

Martinez-Bofill et al. (2011), estudiaron la durabilidad de las rocas arcillosas cuando están expuestas en taludes, proponiendo que las muestras menos durables son las que tienen una proporción mayor de fracción arcillosa. Estos autores, también observaron que muestras con el mismo contenido en fracción arcillosa y cemento, presentaban durabilidades diferentes.

El objetivo del presente trabajo es el estudio de la durabilidad de los materiales utilizados para formar suelos estabilizados tipo S-EST-3, a partir de materiales de préstamo, procedentes de la excavación de taludes situados en las obras lineales construidas sobre estos materiales en Catalunya.

Según el Pliego de Prescripciones Técnicas Generales para obras de carreteras y puentes (PG-3), en el artículo 512, se define como suelo estabilizado "in situ" la mezcla homogénea y uniforme de un suelo con cal o con cemento, y eventualmente agua, en la propia traza de la carretera, la cual convenientemente compactada, tiene por objeto disminuir la susceptibilidad al agua del suelo o aumentar su resistencia, para su uso en la formación de explanadas.

Resultados

Se ha determinado la composición

mineralógica de las muestras mediante Difracción de rayos-X según el método de polvo y el de los agregados orientados con un difractometro PANalytical X'Pert PRO MPD. El análisis semic uantitativo se ha realizado con el método de Rietveld y el programa Topas V.4.2

En la Tabla I, se muestran los minerales identificados en las muestras estudiadas

	Lutita 1	m-2	m-3	Limolita 1
Cc	29.4	1.8	26.2	15.6
Do	17.6	21.4	24.8	26.3
Cz	6.3	21.6	9.9	7.7
Fd	5.4	10.9	4.2	i
Cl	i	5.0	i	5.0
Ill	36.8	17.4	28.8	32.2
Sm	3.7	-	-	-
Y	-	21.8	5.6	13.2

Tabla I. Fases minerales y análisis semicuantitativo (% en peso) de las muestras estudiadas. (i:indicios). Cc: calcita; Do: dolomita; Cz: cuarzo; Fd: feldespatos; Cl: clorita; Ill: illita; Sm: esmectita, Y: yeso.

Por otro lado, se ha caracterizado la durabilidad de estas mismas muestras mediante el ensayo Slake Durability Test (SDT) (Tabla II). Este ensayo fue diseñado por Franklin y Chandra (1972) y actualmente es el ensayo estándar de la International Society for Rock Mechanics para medir la durabilidad al desmoronamiento de las rocas de grano fino.

Nº ciclo	Lutita 1	m-2	m-3	Limolita 1
0	100,0	100,0	100,0	100,0
1	60,8	88,2	97,4	96,0
2	36,6	72,1	94,7	94,3
3	22,4	55,5	92,0	91,9
4	13,8	47,3	89,5	90,5
5	8,2	40,8	88,1	89,1

Tabla II. Resultados de durabilidad en SDT para las muestras estudiadas.

Se observa una muestra de durabilidad muy baja (Lutita 1) caracterizada por tener un contenido en minerales de la arcilla superior al 40%, de los cuales cerca de un 4% corresponde a esmectita. La muestra m-2 presenta un grado de durabilidad bajo, y su comportamiento está condicionado por la presencia de un contenido muy elevado en yeso, próximo al 22%. El contenido en cemento de calcita en este caso es también muy bajo.

Las muestras m-3 y Limolita 1 presentan un comportamiento distinto, con un valor de durabilidad medio-alto, y también un menor contenido en illita, inferior al 35%. Este valor del 35% en arcilla es un límite composicional que condiciona la durabilidad (Martinez-Bofill et al., 2011). Se observa cierta cantidad de yeso en estas muestras pero no es suficiente para afectar de forma grave a la durabilidad de las mismas.

Conclusiones

La durabilidad de las rocas arcillosas estudiadas está fuertemente influenciada por la composición mineralógica, especialmente por el contenido global en arcillas, y el tipo de arcilla presente.

Las muestras menos durables se caracterizan por tener una alta proporción de fracción arcillosa, superior al 35% en peso. La presencia de arcillas, junto con una baja proporción de fracción detrítica no permite que el cemento de calcita pueda actuar de forma efectiva.

La durabilidad está influenciada por la presencia de arcillas expansivas, y también está condicionada por la presencia de minerales altamente solubles (yeso) cuando se encuentran en proporciones elevadas.

REFERENCIAS

Franklin, J.A. y Chandra, R. (1972) The slake-durability test. International Journal of Mechanics and Mining Sciences. 9. pp. 325-341.

PG-3. (2011) Pliego de prescripciones técnicas generales para obras de carreteras y puentes. OM 27/12/99 hasta la OC 29/2011. Minis. Fomento. Dirección General de Carreteras.

Martinez-Bofill, J. Soler-Gil, A., Tauler E., Corominas, J.; Otero, N., Agelet J. (2011) Influencia de la Mineralogía en la Durabilidad de las Rocas Blandas: Aplicación a Taludes en Guipuzkoa. Macla, 15, 125-126

ELIMINACIÓN DE MICROORGANISMOS PATÓGENOS EN AGUAS MEDIANTE FILTRACIÓN USANDO COMPLEJOS POLÍMEROS-MINERALES DE ARCILLA.

Undabeytia, T. (1), Posada, R. (1), Shlomo Nir (2), Galindo, I. (1), Laiz, L. (1), Saiz-Jiménez, C. (1), Morillo, E. (1)

1) Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología (IRNAS-CSIC), Reina Mercedes 10, Apdo. 1052, 41080 Sevilla. España.
2) The Robert H. Smith Faculty of Agriculture, Food and Environment, Hebrew University of Jerusalem, Rehovot 76100, Israel.

Palabras clave: polímero, bentonita, filtración, aguas, microorganismos	Key words: polymer, bentonite, filtration, water, microorganisms

Introducción

Los procesos de desinfección son cruciales en servicios de tratamientos de agua. La desinfección se realiza tradicionalmente en plantas de tratamiento de aguas mediante cloración, que reduce enormemente los patógenos presentes en el agua, pero puede presentar un serio riesgo para la salud humana por la formación de bioproductos de desinfección. Los procesos de desinfección mejoran enormemente al combinarlos con otros procesos de tratamiento. La filtración en lecho se encuentra incorporada en la gran mayoría de plantas de tratamiento de aguas. El material mas usado en filtración es carbón activo granular (GAC). Este material tiene muy poca resolución en la eliminación de patógenos. De aquí que la investigación actual esté incidiendo en la síntesis de nuevos materiales compuestos para su uso en la eliminación de microorganismos. En el presente trabajo se han desarrollado composites polímeros-minerales de arcilla que presentan propiedades antimicrobianas y de gran eficacia en la eliminación de microorganismos en aguas contaminadas mediante procesos de filtración.

Materiales y Métodos

Materiales. Se han usado tres almidones catiónicos con diferente densidad de carga: 1.19, 0.846 y 0.29 meq/g (los polímeros P1, P2 y P3, respectivamente). El mineral de arcilla usado ha sido una bentonita (bentonil A; Clariant S.A.).

Preparación de complejos polímero-arcilla. El mineral de arcilla fue añadido a una solución de polímero. Tras agitación durante 24 h fue centrifugada y liofilizada dando lugar al composite. Se utilizó una nomenclatura para los diferentes composites en los que los dos primeros caracteres indican el polímero, el siguiente número la concentración de polímero añadida en g/L y el último número la concentración de arcilla usada en g/L también. Los complejos fueron caracterizados por difracción de rayos X y medida del potencial zeta.

Toxicidad de los composites. Los composites fueron añadidos a una suspensión de E. coli con una concentración de 10^5 UFC/mL y una razón sólido:agua 1.5:100. Se determinaron las bacterias supervivientes mediante el método de conteo en placas Petri y el estado de éstas en la superficie de los composites, mediante una metodología de tinción LIVE/DEAD.

Filtración de E. coli. Se realizaron experimentos de filtración mezclando arena y composites en una relación 50:1. Se rellenaron columnas de 21 cm de longitud y 2 cm de diámetro con 75 g de material, alcanzando una capa activa de filtración de 13 cm. Se saturó la columna con agua destilada y posteriormente se

pasó continuamente una suspensión de *E. coli* de 10^5 UFC/mL, a una velocidad de flujo de 1.34 m/h, determinándose la cantidad eluida a distintos tiempos.

Resultados y Discusión

Como se aprecia en la Tabla 1 no se observaron bacterias libres con los complejos P1/10/4.25 y P2/5/4.25. Esto no era solo función del potencial superficial positivo que es necesario para la adhesión de las bacterias, ya que la toxicidad del complejo P1/5/1.6 era muy pobre, a pesar de su similar potencial superficial. Claramente, un parámetro crítico era también la concentración de monómeros catiónicos, que excedía la necesaria para la neutralización de la CEC. Su concentración en el complejo P1/5/1.6 reducía dos órdenes de magnitud la cantidad de bacterias añadida, pero no alcanzaba la concentración crítica para la completa eliminación. Se examinó también la influencia de la conformación adoptada por el policatión sobre la actividad bactericida. La actividad bactericida del complejo P2/1.5/1.6, con una conformación plana del policatión sobre la superficie de la arcilla, era un orden de magnitud mayor que la del complejo P3/10/4.25, en el que las moléculas del polímero tenían una conformación de bucles-y-segmentos. Ambos complejos poseían el mismo potencial Z, pero la cantidad de polímero adsorbido y la concentración de monómeros excediendo la CEC fue varias veces mayor para el complejo P3/10/4.25. Su actividad bactericida era inferior, debido a que, en una conformación en bucles-y-segmentos, las cargas positivas de segmentos de polímeros con actividad bactericida en la solución están parcialmente apantalladas por segmentos hidrofóbicos, impidiendo una interacción más próxima con la pared celular.

Los experimentos de filtración mostraban (Figura 1) que la cantidad de bacterias retenida en el filtro conteniendo GAC era muy pobre en relación a los filtros basados en polímero-arcilla. Tras 0.5 L, los filtros basados en GAC estaban completamente saturados mientras que no se obtuvo elución alguna al usar complejos polímero-arcilla. El uso del complejo P1/10/4.25 en el filtro mejoraba enormemente la retención de bacterias comparado con P2/5/4.25, lo que está de acuerdo con su mayor cantidad de monómeros catiónicos, excediendo la CEC sobre la superficie de la arcilla (Tabla 1). De aquí que los filtros basados en el complejo P1/10/4.25 sean considerados óptimos para la eliminación de microorganismos.

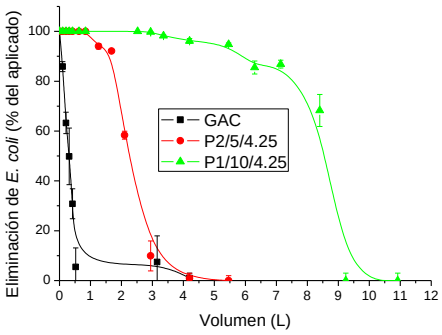

Figura 1. Eliminación de E. coli por filtración.

Complejo polímero-arcilla[1]	Polímero sorbido (g/g arcilla)	Carga[1] (meq_c/g arcilla)	Potencial Z (mV)	*E. coli*, CFU/mL	*Células muertas (%)*
P1/5/1.6	0.40	+0.12	31.0	$6.4x10^3$ b	90.9a
P1/10/4.25	0.80	+0.60	28.7	0c	85.5a
P2/5/4.25	0.68	+0.32	26.7	0c	90.6a
P2/1.5/1.6	0.35	+0.04	13.6	$2.8x10^3$ b	89.4a
P3/10/4.25	1.72	+0.27	12.7	$1.4x10^4$a	12.9b

1. Carga de polímero adsorbido por encima del necesario para alcanzar el pzc.
2.

Tabla 1. Efecto of la carga del polímero y la carga superficial de los complejos polímero-arcilla en la adsorción de bacterias en suspensión, y toxicidad frente a E. coli expresada como células bacterianas viables y el porcentaje de células muertas en la superficie de los composites tras incubación.

EFECTO DEL GRADIENTE TERMO-HIDRÁULICO SOBRE EL ESTADO FÍSICO DE BENTONITA COMPACTADA.

Villar, M. V. (1), Gómez-Espina, R (1), Martín, P. L. (1), Romero F. J. (1), Iglesias, R. J. (1)

1) CIEMAT, Avd. Complutense 40. 28040, Madrid. España.

Palabras clave: bentonita, gradiente térmico, densidad, humedad, saturación	Key words: bentonite, thermal gradient, density, water content, saturation

Introducción

Como material de barrera en almacenamientos subterráneos de residuos radiactivos se propone utilizar bentonita. Con el objeto de analizar su comportamiento en condiciones similares a las de la barrera, se realizan ensayos en celdas termohidráulicas cilíndricas en las que se introduce la bentonita compactada. Estas celdas disponen de un calentador en la base (que simula el calor generado por los residuos) y de un sistema de hidratación en la parte superior (que simula el agua de la roca almacén). En la barrera habrá también zonas alejadas del contenedor en las que el efecto del gradiente térmico no sea tan patente y, con el objeto de comparar el comportamiento de la bentonita en ambas situaciones, se realizaron los dos ensayos objeto de este trabajo, tomando los parámetros de referencia del concepto español de Almacenamiento Geológico Profundo en granito (ENRESA 2006).

Materiales y métodos

El material utilizado fue la bentonita FEBEX, procedente del yacimiento Cortijo de Archidona en Almería. Está constituida en más del 90% por montmorillonita (con 10-15% de illita interestratificada) y tiene además contenidos inferiores al 3% de cuarzo, plagioclasa, feldespato K, calcita y cristobalita-tridimita. La capacidad de intercambio catiónico es 93 mmol (+)/100g y los principales cationes intercambiables son calcio, magnesio y sodio. Para su uso en los ensayos en celdas la bentonita se compactó en bloques cilíndricos con su humedad higroscópica (13,1%) a una densidad seca de 1,65 g/cm^3. A esta densidad la presión de hinchamiento de la bentonita FEBEX es 8 MPa y su permeabilidad $4 \cdot 10^{-14}$ m/s (ENRESA 2006).

Los bloques se apilaron en una celda de teflón de 40 cm de altura interior y 7 cm de diámetro (Figura 1), en cuya base hay un calentador de acero y por cuya superficie se realiza la hidratación con agua granítica de baja salinidad (0,2‰). Se montaron dos celdas de las mismas características, pero en una de ellas el calentador se mantuvo a 100°C (ensayo GT40) y en la otra apagado, por lo que la hidratación se realizó en condiciones isotermas (ensayo I40).

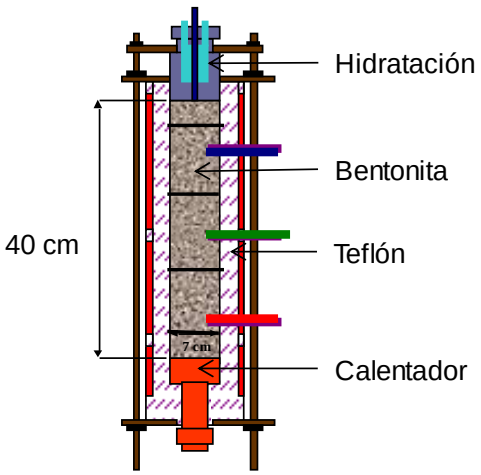

Figura 1. Esquema de la celda termo-hidráulica con los bloques de bentonita apilados en su interior

Ambas celdas estuvieron en marcha durante 12 años y durante este tiempo tres sensores suministraron información sobre la humedad relativa (HR) y la temperatura a diferentes alturas en el interior de la columna de bentonita. Al final del ensayo la columna se dividió en 20 secciones horizontales en cada una de las cuales se determinó la densidad seca y la humedad gravimétrica.

Resultados en línea

En el ensayo isotermo I40 los sensores registraron la llegada progresiva del frente de hidratación desde la parte superior hacia la parte inferior de la columna, y tras 12 años los tres sensores registraban valores de HR en torno a 90% (Villar y Gómez-Espina 2009). El comportamiento del ensayo GT40 fue similar en los 20 cm superiores de la columna –aunque con aumentos de HR menos significativos–, pero el sensor situado a 10 cm del calentador registró una disminución inicial de HR muy intensa que no se recuperó en los 12 años de hidratación.

Resultados post mórtem

Las Figuras 2 y 3 muestran las humedades y densidades a lo largo de las columnas determinadas en las diferentes secciones al final de los ensayos. En ambas columnas se registró una disminución de humedad desde la parte superior a la inferior, mucho más acusada en el caso del ensayo GT40, en el que los 10 cm más próximos al calentador se mantuvieron por debajo de la humedad inicial. La densidad seca siguió un comportamiento inverso, ya que las partes más hidratadas hincharon considerablemente, por lo que se produjo una disminución de densidad. Esto se vio favorecido por el hecho de que la celda era de teflón, material deformable que permitió un aumento generalizado del volumen de la columna y por tanto una disminución de densidad seca, que pasó a ser 1,46 g/cm^3 en el ensayo I40 (humedad final promedio 27,7%) y 1,55 g/cm^3 en el GT40 (humedad final promedio 20,4%). Los grados de saturación finales son inferiores al 100%.

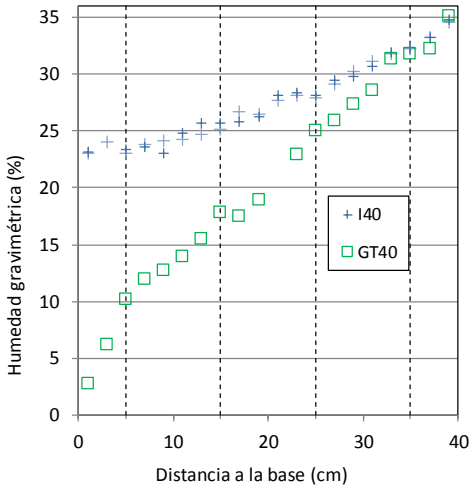

Figura 2. Humedad a lo largo de las columnas de bentonita al final de los ensayos

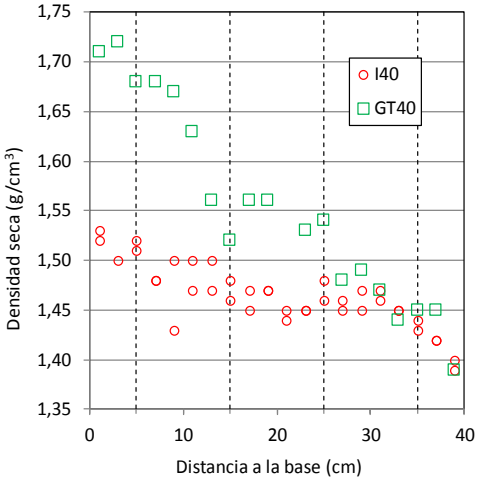

Figura 3. Densidad seca a lo largo de las columnas de bentonita al final de los ensayos

El proceso de saturación de la barrera de bentonita es muy lento, y la distribución de humedad en su interior se ve considerablemente afectada por el gradiente térmico.

REFERENCIAS

ENRESA (2006): FEBEX Full-scale Engineered Barriers Experiment, Updated Final Report 1994-2004. Publicación Técnica ENRESA 05-0/2006, Madrid, 590 pp.

Villar, M.V. & Gómez-Espina, R. (2009): Report on thermo-hydro-mechanical laboratory tests performed by ciemat on febex bentonite 2004-2008. Informes Técnicos CIEMAT 1178, Madrid, 67 pp.

INDICE DE AUTORES

A	
Acosta, A.	47
Aguilar, I. M.	13
Aguzzi, C.	17, 71
Alcântara, A. C. S.	9, 69
Aranda, P.	9, 41, 51, 63, 69
Araújo-Moreira , F. M.	69
Armijo, F.	19
B	
Barba, C.	15
Benítez-Guerrero, M.	31
Borrego, A.	71
C	
Calvo, J. P.	65
Campos, P.	15
Carazo, E.	17, 71
Carcía-Rivas, J.	57
Carretero, M. I.	19, 27
Cecilia, J. A.	31
Celis, R.	13, 45, 55
Cerezo, P.	17, 71
Chabrillat, S.	61
Cifuentes-Melchor, M.	31
Cólica, A.	35
Colón, G.	63
Cornejo, J.	45, 55
Corvillo, I.	19
Cox, L.	45
Cuadros, J	7
Cuevas, J.	29
D	
Darder, M.	9, 41, 51, 69
Delgado, G.	27
Delgado, R.	27
Domínguez Díaz, M. C.	21
Domínguez Fernandez, E .	23
dos Santos Afonso , M.	33
Drewniak, M.	25
F	
Faulkne, D. R.	73
Fernández, R.	29
Fernández-Barranco C.	25
Fernandez González, M. V	27
Franco, F.	31
G	
Galán, E.	15
Galindo, I	77
Gamba, M.	33
García-España, L.	35
García-Rivas. J.	57
García-Romero , E.	21, 37, 47, 57, 59
Gómez, I.	19
Gómez-Espina, R.	79
Gómez-Pantoja, M. E.	39
González del Campo, M. M	41
González, I.	15. 29
Gutiérrez-Rodrigo, V.	43
H	
Hermosín, M. C.	13, 45, 55
Herranz, J. E.	65
Huertas, F. J.	53
I	
Iglesias, I.	47
Iglesias, R. J.	79
J	
Jiménez-Millán, J.	73
Jordán M.M.	49
K	
Koriche, Y.	51
Kozioł, A. E.	25
L	
Labajo, M. A.	59
Lamarca, D.	53
López-Cabeza, R.	55
M	
Maraver, F.	19
Martín-García, J.M.	27
Martín Rubí , J. A.	67
Martín Rubio, S.	57
Martín, P. L.	43, 79
Martinez-Bofill, J.	75
Michalski, J.	7
Morillo, E.	33, 39, 77
N	
Nieto, F.	73
O	
Obregón, S.	63
Otero, N.	75

P				**S**		
Pardo F.		49		Saiz-Jiménez, C.		77
Párraga, J.		27		Salcedo, I.		17, 71
Peláez-Campomanes, P.		65		Sánchez-Espejo, R.		17, 71
Pelayo. M.		59, 61		Sánchez-Roa, C.		73
Pérez del Villar, L.		59		Sanfeliu T.		49
Perez-Carvajal , J.		63		Schmid, T.		61
Perez-Sayago, M.		33		Semsari, S.		51
Posada, P.		77		Shlomo Nir		39, 77
Pozo, E.		67		Soler, A.		75
Pozo, M.		19, 56, 67		Soler-Capdevila, J.		75
R				Soriano, M. D.		35
Real, M.		45		Suárez, M.		21, 37, 57
Ribeiro, L. N. M.		69		**T**		
Rodríguez-Rastrero, M.		61		Tauler, E.		75
Roldan, L.		17		Torres Sánchez , R. M.		33
Romero, A.		15		**U**		
Romero, F. J.		43, 79		Undabeytia, T.		33, 39, 77
Romero, F. J.		79		**V**		
Ruiz, A. I.		29		Van Driessche, A. E. S.		53
Ruiz-Hitzki, E.		9, 41, 51, 63, 69		Villar, M. V.		43, 79
				Viseras, C.		17, 71
				Y		
				Yebra-Rodríguez , A.		25