Libro de Resúmenes





XIX Reunión Científica de la Sociedad Española de Arcillas - SEA05

Salamanca, 26-28 de Septiembre de 2005

COMITÉ ORGANIZADOR

- Mercedes Suárez. Departamento de Geología -Universidad de Salamanca
- Vicente Rives. Departamento de Química Inorgánica - Universidad de Salamanca
- María Jesús Sánchez. Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Salamanca - C.S.I.C.
- Miguel Ángel Vicente. Departamento de Química Inorgánica - Universidad de Salamanca

COMITÉ CIENTÍFICO

Presidente

- Emilio Galán. Universidad de Sevilla.

Vocales

- Santiago Leguey. Universidad Autónoma de Madrid.
- Eduardo Ruiz Hitzky. Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- Pilar Aranda. Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- José Fernández Barrenechea. Universidad Complutense.
- José Luis Pérez Rodríguez. Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- Patricia Aparicio. Universidad de Sevilla.
- Javier Aróstegui. Universidad del País Vasco.
- Blanca Bauluz. Universidad de Zaragoza.
- Covadonga Brime. Universidad de Oviedo.
- Francisco Javier Huertas. Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- Juan Jiménez. Universidad de Jaén.
- José Pascual. Universidad de Málaga.

Secretaria

- Mercedes Suárez. Universidad de Salamanca.

COMITÉ LOCAL

- Alicia Bermejo Hidalgo
- Carmen Dorado Paniagua
- Alicia Fernández Díez
- Jacinta García Talegón
- Iván Guinea Gómez
- María del Mar Herrero Rodríguez
- Carmen María del Hoyo Martínez
- Christelle Jaubertie
- Guiomar Mata Ortiz
- Silvia Redondo Muñoz
- Raquel Trujillano Hernández

ENTIDADES Y ORGANISMOS PATROCINADORES

Ministerio de Educación y Ciencia

Junta de Castilla y León

Universidad de Salamanca

Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Materials Network Atlantic Area - Unión Europea (Interreg IIIB)

EMPRESAS COLABORADORAS

IESMAT

EUROARCE

ÍNDICE DE COMUNICACIONES

CONFERENCIAS PLENARIAS

PL01 - Diagenesis through three emblematic reactions: New facts - new ideas.
Alain Meunier
HydrASA - CNRS, Université de Poitiers, Francia.

PL02 - Radiación de sincrotrón, arcillas, patrimonio.
Manuel Sánchez del Río
European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, Francia.

PL03 - Arcillas y salud.
Alberto López Galindo, César Viseras Iborra y Pilar Cerezo González.
Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra del CSIC y Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica. Universidad de Granada

PL04 - Aplicaciones de los minerales de la arcilla en el control de la contaminación de suelos y aguas por plaguicidas.
Juan Cornejo
Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla - CSIC.

COMUNICACIONES ORALES

O-01. El método de los iones n-alquilamonio: II Determinación de la magnitud y localización de la carga en láminas 2:1 expandibles de I/S.
Xabier Arroyo y Javier Aróstegui
Departamento . de Mineralogía y Petrología, Universidad del País Vasco.

O-02. Mineralizaciones de hierro en medio kárstico en una sucesión conglomerática del Neógeno superior de la Cuenca del Almazán.
José A. Blanco, I. Armenteros
Departamento de Geología, Universidad de Salamanca.

O-03. Aportación de los estudios mineralógicos en los criterios de prospección de arcillas blancas en Sayago- Zamora.
José A. Blanco
Departamento de Geología, Universidad de Salamanca.

O-04 Catalytic wet peroxide oxidation of reactive azo dyes over iron-containing pillared beidellite catalyst.

Cezar Catrinescu, Mariana Neamtu, Jocelyne Miehe-Brendle, Martí Gich Garcia y Antonius Kettrup

Department of Environmental Engineering, Technical University of Iasi, Rumanía; Laboratoire de Materiaux Mineraux - CNRS, Mulhouse, Francia; Institut de Ciencia de Materials de Barcelona - CSIC y Chair of Ecological Chemistry, Technical University of Munich, Alemania.

O-05. Interacciones a corto y largo plazo en una barrera mineral compuesta por hormigón y bentonita.

J. Cuevas, R. Fernández, L. Sánchez, D. Ruiz de León, R. Vigíl de la Villa y S. Leguey

Departamento de Química Agrícola, Geología y Geoquímica, Universidad Autónoma de Madrid.

O-06. Nanocomposites basados en quitosano y sepiolita.

Margarita Darder, Mar López-Blanco, Pilar Aranda, Antonio Aznar, Julio Bravo y Eduardo Ruiz-Hitzky

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid - CSIC y Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química, Universidad Carlos III de Madrid.

O-07. Acid activated S*erra de Dentro* bentonite: Chemical, structural, textural and catalytic properties.

C. Fernandes, C. Catrinescu, P. Castilho, P. Russo, M. Carrott, C. Breen

Centro de Química da Madeira, Funchal, Portugal; Centro de Química de Évora, Évora, Portugal y Materials Research Institute, Sheffield Hallam University, Gran Bretaña.

O-08. Caracterización mineralógica del yacimiento paleontológico de Somosaguas (Mioceno, Cuenca de Madrid).

O. Fesharaki y E. García Romero

Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid.

O-09. Cinética de disolución de montmorillonita en presencia de ligandos orgánicos (salicilato y oxalato). Implicaciones.

S. García-Palma, M.L. Rozalén, F. J. Huertas, S. Fiore y J. Linares

Estación Experimental del Zaidín - CSIC y GEMLab, Tito Scalo, Italia.

O-10. Mineralogía y Petrografía de las Pizarras de Techar Españolas.

F. Gómez-Fernández y C. R. Ward
Departamento de Ingeniería Minera, Universidad de León y School of Biological, Earth and Environmental Sciences, University of New South Wales, Australia.

O-11. Preparación de arcillas pilareadas con Al mediante un nuevo procedimiento de síntesis.

Jean-François Lambert y Miguel A. Vicente
Laboratoire de Reactivité de Surface, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, Francia y Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca.

O-12. Caracterización de prototipos de arcillas naturales para su utilización como "barrera mineral" en la impermeabilización de vertederos: ensayos previos de retención de contaminantes.

S. Leguey, J.R. Procopio, L. Martín, T. Sevilla, J. Cuevas, R. Vigil de la Villa, A. Garrido, A. Garralón, R. García y A. Quesada
Departamento de Química Agrícola, Geología y Geoquímica, Universidad Autónoma de Madrid; Geotecnia y Cimientos S.A., GEOCISA y Centro de Investigaciones Ambientales y Tecnológicas, CIEMAT.

O-13. Preparación y actividad catalítica de catalizadores cromo-saponita.

Guiomar Mata, Raquel Trujillano, Miguel A. Vicente, Carolina Belver, Sophia A. Korili y Antonio Gil
Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca; Instituto de Catálisis y Petroleoquímica - CSIC y Departamento de Química Aplicada, Universidad Pública de Navarra.

O-14. Obtención y caracterización de catalizadores basados en saponita para la oxidación de *Orange II* en disolución acuosa.

J.H. Ramírez, C.A. Costa, L.M. Madeira, G. Mata y M.A. Vicente
Departamento de Ingeniería Química, Universidade de Porto, Portugal y Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca.

O-15. Modificaciones texturales y cristaloquímicas inducidas por calentamiento en la bentonita del yacimiento de Morrón de Mateo (Cabo de Gata, Almería).

Meaza Tsige, L. Pérez del Villar, M. Pelayo
Departamento de Geodinámica, Universidad Complutense de Madrid y Departamento. de Medioambiente, CIEMAT.

O-16. Interacciones vesículas-minerales de la arcilla: Implicaciones estructurales para el desarrollo de formulaciones de liberación lenta de herbicidas.

Tomás Undabeytia, Shlomo Nir, María José Gomara
Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla - CSIC; Faculty of Agriculture, Hebrew University of Jerusalem, Israel y Unidad de Biofísica, Universidad del País Vasco.

COMUNICACIONES EN POSTER

P-01. Caracterización reológica de fangos empleados en balnearios españoles.

C. Aguzzi, A. Garcés, P. Cerezo, S. Rossi, M.T. Viseras y C. Viseras
Dipartimento di Chimica Farmaceutica, Università di Pavia, Italia y Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica, Universidad de Granada.

P-02. El método de los iones n-alquilamonio: I Puesta a punto de los protocolos de laboratorio.

Xabier Arroyo, Javier Aróstegui y Juan Manuel Gutiérrez-Zorrilla
Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad del País Vasco y Departamento de Química Inorgánica, Universidad del País Vasco.

P-03. Efecto del contenido de Pt en las características microestructurales de catalizadores metálicos soportados en una saponita intercalada con una disolución de aluminio.

M. Barrera, J. Valencia, M.A. Vicente, S.A. Korili y A. Gil
Departamento de Química Aplicada, Universidad Pública de Navarra; Departamento de Química, Universidad de Córdoba, Colombia; Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia y Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca.

P-04. Síntesis de arcillas aniónicas intercaladas con ácido adípico asistida por microondas.

P. Benito, M. Herrero, F.M. Labajos, V. Rives
Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Salamanca.

P-05. Arcillas aniónicas con Zn sintetizadas mediante tratamiento microondas-hidrotermal.

P. Benito, I. Guinea, F.M. Labajos, V. Rives
Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Salamanca.

P-06. Intercalación de naphtol blue black en arcillas aniónicas.

P. Benito, F.M. Labajos, S. Redondo, V. Rives
Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Salamanca.

P-07. Arcillas modificadas con pilares, PILC's, como soporte de catalizadores para la hidrogenación de crotonaldehido.

Carmen Blanco, Vesna Krstic, Carmen Pesquera, Fernando González
Grupo de Química Inorgánica. Universidad de Cantabria.

P-08. Estudio comparativo de los residuos procedentes de explotaciones de gravas y arenas en los ríos Jarama, Tajo y Henares: Potencialidad como materias primas cerámicas.

I. Blanco García, J.F. Barrenechea, M. Rodas, F.J. Luque, J. Alonso-Azcárate, C.J. Sánchez y M. Dondi
Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Universidad Complutense de Madrid; Fysico-Chemische Geologie, K.U. Leuven, Bélgica; Facultad de Ciencias del Medioambiente, Universidad de Castilla-La Mancha; Laboratorio de Mineralogía Aplicada, Universidad de Castilla-La Mancha e Istito di Scienza e Tecnologia dei Materiali Ceramici, Faenza, Italia

P-09. Caracterización geoquímica de los residuos de gravera generados en el área Valdetorres de Jarama-Talamanca de Jarama (Madrid)

I. Blanco García, V. Cappuyns, C.J. Sánchez, R. Swennen, M. Rodas, J. Elsen y J. Alonso-Azcarate
Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Universidad Complutense de Madrid; Fysico-Chemische Geologie, K.U. Leuven, Bélgica; Facultad de Ciencias del Medioambiente, Universidad de Castilla-La Mancha y Laboratorio de Mineralogía Aplicada, Universidad de Castilla-La Mancha.

P-10. Estudio de capacidad de enfriamiento y extensibilidad de peloides usados en distintos balnearios.

P. Cerezo, A. Garcés, M. Galindo, C. Aguzzi, C. Viseras y A. López-Galindo.
Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica. Universidad de Granada; Dipartimento di Chimica Farmaceutica. Universitá degli Studi di Pavia, Italia e Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra - CSIC.

P-11. Formulaciones de liberación lenta de herbicidas basadas en montmorillonitas modificadas con cationes orgánicos naturales.

M. Cruz-Guzmán, R. Celis, M.C. Hermosín y J. Cornejo.
Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla - CSIC.

P-12. Optimización de las variables de síntesis de las arcillas pilareadas con hierro.

A. de Lucas, F. Dorado, J.L. Valverde, A. Romero, A. Garrido, P.B. García

Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Castilla-La Mancha.

P-13. Síntesis y caracterización de nanofibras de carbono utilizando catalizadores basados en arcillas pilareadas con Fe (Fe-PILCs).

A. de Lucas, F. Dorado, A.Garrido, A. Romero, P.B. García, J.L. Valverde.

Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Castilla-La Mancha.

P-14. Aplicaciones Farmacológicas de las Arcillas Aniónicas.

M. del Arco, A. Fernández, C. Martín, V. Rives
Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca.

P-15. Los minerales de la arcilla como soporte de elementos traza y metales pesados en suelos de Valladolid (España).

J. Delgado, R. Pardo, J. Medina e Y. del Pico
Departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Valladolid y Departamentode Química Analítica, Universidad de Valladolid.

P-16. Indicadores geoquímicos em estudos de proveniência de cerâmicas arqueológicas: o caso de materiais argilosos Do NW de Portugal.

M.I. Dias y M.I. Prudêncio
Instituto Tecnológico e Nuclear, Sacavém, Portugal.

P-17. Adsorción de surfactantes de diferente estructura química por minerales de la arcilla.

C. Dorado-Paniagua, C. del Hoyo-Martínez, M.S. Rodríguez-Cruz, M.J. Sánchez-Martín
Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología - CSIC y Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca.

P-18. La presencia de monacita en los pigmentos de color marrón oscuro de las pinturas murales de la Iglesia Conventual de San Agustín de Córdoba.

Adrián Durán Benito, Ana Infante de la Torre, Mª Carmen Jiménez de Haro, Mª Belinda Sigüenza Carballo, Ángel Justo Erbez y José Luis Pérez-Rodríguez.
Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla - CSIC y Conservación y Restauración de Obras de Arte, Villaviciosa de Córdoba, Córdoba.

P-19. Effects of the preadsorption of an organic amine on the alumina-pillared clays structures.

Abdellah Elmchaouri, Rabii Mahboub, Yassine Elmouzdahir, Sophia A. Korili, Antonio Gil , Raquel Trujillano and Miguel A. Vicente.
Département de Chimie, Université Hassan II, Mohammedia, Marruecos; Departamento de Química Aplicada, Universidad Pública de Navarra y Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca.

P-20. Nanocomposites carbón/arcilla para aplicaciones en dispositivos electroquímicos.

R. Fernández-Saavedra, Darder M., Gómez A., P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid - CSIC.

P-21. Efecto de la adición de humectantes en las propiedades técnicas de peloides.

A. Garcés, P. Cerezo, C. Sainz, C. Aguzzi, C. Viseras y M. Setti.
Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica. Universidad de Granada; Dipartimento di Chimica Farmaceutica. Universitá degli Studi di Pavia, Italia y Dipartimento di Scienze della Terra. Universitá di Pavia, Italia.

P-22. Paligorskita como roca de falla en zona de deformación (Serrata de Níjar, Almería).

E. García-Romero, M. Suárez , R. Oyarzun, J. A. López-García y M. Regueiro
Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Universidad Complutense de Madrid; Departamento de Geología, Universidad de Salamanca, e Instituto Geológico y Minero de España, Madrid.

P-23. Caracterización de la paligorskita del yacimiento Allou Kagne (Senegal).

García-Romero, E., Suárez, M., Doval, M., Santaren, J. y Alvarez, A.
Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Universidad Complutense de Madrid; Departamento de Geología, Universidad de Salamanca, y TOLSA, Madrid.

P-24. Mineral based products for aplications in balneotherapy: An interesting field for research, development and innovation.

Celso de Sousa Figueiredo Gomes
Centro de Investigação Minerais Industriais e Argilas da Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Universidade de Aveiro, Portugal.

P-25. Control mineralógico en la distribución de elementos traza en la fracción arcilla de rocas siliciclásticas albienses (Cubeta de Oliete, Teruel).

J. M. González López, B. Bauluz, A. Yuste, M. J. Mayayo y C. Fernández-Nieto
Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza.

P-26. Synthesis and characterisation of layered double hydroxides with lactate in the interlayer.

M.J. Holgado, C. Jaubertie, M.S. San Román and V. Rives
Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca.

P-27. Caracterización mineralógica de los depósitos aluviales y lacustres del Paleógeno de la Cuenca de Almazán (España).

Pedro Huerta, Mercedes Suárez e Ildefonso Armenteros
Área de Estratigrafía, Universidad de Salamanca y Área de Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Salamanca.

P-28. Efecto de la sonicación en la morfología de las arcillas

M.C. Jiménez de Haro y J.L. Pérez-Rodríguez
Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla - CSIC.

P-29. Estudio de fases de alta temperatura en arcillas modificadas por la adición de un residuo rico en carbonato cálcico.

M.M. Jordán, T. Sanfeliu, M.S. Hernández-Crespo, M.B. Almendro-Candel y E. García-Sánchez
Grupo de Edafología Ambiental, Universidad Miguel Hernández; Unidad de Mineralogía Aplicada y Ambiental, Universitat Jaume I e Instituto de Ciencias de la Construcción E. Torroja - CSIC.

P-30. Efecto del contenido en metal en el desarrollo de materiales microporosos basados en la intercalación de una montmorillonita con disoluciones acuosas Al^{3+}/metal.

S.A. Korili, X. Pérez, A. Barbería, A. García, M.A. Vicente y A. Gil

Departamento de Química Aplicada, Universidad Pública de Navarra y Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca.

P-31. Preparación de nanocomposites titania/ y titania-silica/arcilla y estudio de su actividad como fotocatalizadores.

E. Manova, S. Letaïef, P. Aranda, M.A. Martín-Luengo, E. Ruiz-Hitzky
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid - CSIC.

P-32. Alteración mineral en suelos carbonatados afectados por un vertido de lodos piríticos.

F. Martín, M. Díez, M. Sierra, M. Simón, I. García, A. Iriarte, J. Aguilar y C. Dorronsoro
Departamento de Edafología, Universidad de Granada y Departamento de Edafología, Universidad de Almería.

P-33. Estudio de la porosidad de una mordenita natural cambiada con Ag(I), Cu(II) y Zn(II).

Ramón Moreno-Tost, Enrique Rodríguez-Castellón, Antonio Jiménez-López, Miguel A. Autié, Giselle Autié Castro, Magali Guerra.
Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Málaga y Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Ciudad de la Habana, Cuba.

P-34. Obtención del complejo de intercalación caolinita-isopropóxido de aluminio y evolución térmica.

Pascual-Cosp J., Justo-Erbez, A.1, Pérez-Rodríguez, J. L.1, Ramírez del Valle A.J.
Departamento de Ingeniería Civil de Materiales y Fabricación, Universidad de Málaga e Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla - CSIC.

P-35. Síntesis y caracterización de hidrotalcitas con hierro.

M. R. Pérez, C. Barriga, J.M. Fernández, V. Rives y M. A. Ulibarri
Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química, Universidad de Córdoba y Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca.

P-36. Procesos de intercambio catiónico en el yacimiento de bentonita de la Cala de Tomate (Cabo de Gata, Almería).

L. Pérez del Villar, M. Pelayo, M. Tsige, A. Delgado, E. Reyes, J.M. Fernández-Soler, A.M. Fernández, J.S. Cózar
Departamento de Impacto Ambiental de la Energía, CIEMAT, Madrid; Departamento de Geodinámica, Universidad Complutense de Madrid; Estación Experimental del Zaidín - CSIC y Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada.

P-37. Hidrotalcitas y Sonocatálisis. Un método limpio para la obtención de chalconas.

E. Perozo-Rondón, Rosa M. Martín-Aranda y B. Casal-Piga
Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica, Universidad Nacional de Educación a Distancia e Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid - CSIC.

P-38. Influencia de la sonicación en la interacción del azul de metileno con la vermiculita de Ojén (Málaga).

V. Ramírez-Valle, J. Poyato, A. Lerf y J.L. Pérez-Rodríguez
Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla - CSIC y Walther-Meissner-Institut, Garching, Alemania.

P-39. Retención de pesticidas en columnas de suelo por intercalación de barreras de arcilla de diferente estructura modificadas con surfactantes.

M. S. Rodríguez-Cruz, M.J. Sánchez-Martín, M.S. Andrades, M. Sánchez-Camazano
Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología - CSIC y Universidad de La Rioja.

P-40. Efecto de tratamientos mecánicos en la preparación de sílice porosa a partir de vermiculita.

Aguas Santas Romero, Esmeralda Morillo, Celia Maqueda
Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla - CSIC.

P-41. Utilización de arcillas como soporte de reactivos indicadores para la detección de tioles.

Raquel Salvador, Pilar Aranda, Francisco de Juan , Ignacio Duch, Antonio Álvarez , Eduardo Ruiz-Hitzky
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid - CSIC y TOLSA, Madrid.

P-42. Preparación y Propiedades de Óxidos de M^{II} (Ni y Co) y M^{III} (Fe y Al) Obtenidos por Calcinación de Arcillas Aniónicas.

Ángela Sánchez, M. Elena Pérez Bernal, Ricardo J. Ruano Casero y V. Rives
Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca.

P-43. Adsorción de penconazol y metalaxil por organo-arcillas: Influencia de la naturaleza de la arcilla y de la estructura del catión orgánico.

M.J. Sánchez-Martín; M.S. Rodríguez-Cruz, M.S. Andrades, M. Sánchez-Camazano
Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología - CSIC y Universidad de La Rioja.

P-44. Uso potencial de arcillas modificadas con metales para la obtención de formulaciones de liberación lenta de herbicidas.

Trinidad Sánchez-Verdejo, Tomás Undabeytia, Esmeralda Morillo, Celia Maqueda, Blanca Casal, Faiza Annaba-Bergaya.

Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla - CSIC; Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid - CSIC y Centre de Recherche sur la Matière Divisée, Orleans, Francia.

P-45. Intercalation of $[Fe_8(\mu_3\text{-}O)_2(\mu_2\text{-}OH)_{12}(tacn)_6]^{8+}$ Single Molecule Magnets in Saponite Clay.

Lorenzo Stievano, Kiele Mbemba, Cyrille Train, Friedrich E. Wagner and Jean-François Lambert

Laboratoire de Reactivité de Surface, Université Pierre et Marie Curie, Paris, Francia, Laboratoire de Chimie Inorganique et Matériaux Moléculaires, Université Pierre et Marie Curie, Paris, Francia y Physik-Department, Technische Universität München, Garching, Alemania.

P-46. Modificación de la superficie y microporosidad de la paligorskita en el Azul Maya.

M. Suárez, M. Sánchez del Río, M. García-Romero y C. Reyes Valerio

Departamento de Geología, Universidad de Salamanca; Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana, México; Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Universidad Complutense de Madrid e Instituto Nacional de Antropología e Historia, México.

P-47. Influencia de la fracción arcilla en la respuesta espectral (400-2500 nm) de sedimentos del borde SW de la Cuenca del Duero: Comparación con imágenes TM.

M. Suárez, A. Bermejo, M. Ferrer, A Riaza y E. García-Meléndez

Departamento de Geología, Universidad de Salamanca; Tecnosylva, Onzonilla, León; Instituto Geológico y Minero de España, Tres Cantos, Madrid y Área de Geodinámica Externa, Universidad de León.

P-48. Geoquímica e mineralogia de argilas de níveis cretácicos do Algarve, Portugal: resultados preliminares.

M. J. Trindade, F. Rocha, M. I. Dias.

Instituto Tecnológico e Nuclear, Sacavém, Portugal y Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Portugal.

P-49. Composición mineral y características texturales de sólidos "madurados" en aguas mineromedicinales.

C. Viseras, P. Cerezo, A. Garcés, C. Aguzzi, M. Setti y A. López-Galindo.

Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica, Universidad de Granada; Dipartimento di Chimica Farmaceutica, Università di Pavia, Italia; Dipartimento di Science della Terra, Universitá di Pavia, Italia e Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra - CSIC.

RESÚMENES DE LAS CONFERENCIAS
Y DE LAS COMUNICACIONES

Diagenesis through three emblematic reactions: New facts - new ideas.

Alain Meunier

HydrASA UMR 6532 CNRS, Université de Poitiers, 40 av. Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex, France.

Introduction

Typically, the domain of formation of clay minerals is the surface of the continental or oceanic crusts from the very interface with atmosphere or marine water to few kilometers deep. Geologists and soil scientists used their reactions to determine the physico-chemical conditions which prevailed in natural environments at a given time. Doing that allow to understand the geochemical mechanisms at work in soils, hydrothermal systems or diagenetic series. A huge number of papers have been published on that topics. Two books attempted to give a general overview of these Earth's surface mechanisms: "Géologie des argiles" (Millot, 1964) and "Clay minerals. A physico-chemical explanation of their occurrence" (Velde, 1985). Of course, new descriptions are published each year increasing continuously our knowledge but are they the last "touches" to the painting? In other words, is it the end of clay science in geology?

Some recent advances give us a new scope of our discipline. First, they oblige us to reconsider facts and theory which were thought to be firmly documented. This point is particularly well demonstrated by the new discoveries concerning one of the most largely debated problem: the smectite illitisation in diagenetic series. Second, a fundamental question rises concerning our way of thinking clay minerals in geology. Indeed, the goal of much works is to determine the clay species and their chemical composition, the best being to propose a "structural formulae". Then, using thermodynamical equations, it is possible to determine their domain of stability. For instance, a great effort has been paid to enhance the capacity of chlorites to be used as geothermometers. However, because, clay minerals are reduced to chemical "stocks" including major and trace elements, isotopes, REE, the geological information recorded in textures and structures of clay crystals is ignored. This point will be developed through two examples of clay mineral reactions: the kaolinite to dickite and berthierine to chlorite transitions in diagenetic series.

Smectite illitisation, kaolinite to dickite and berthierine to chlorite transitions are the three most documented mineral reactions occurring in diagenetic conditions. Using these three examples, the present paper aims to enhance the new outlooks which are intuitively contained in some recent studies.

1) Smectite illitisation

1.1. The smectite-to-illite conversion model

During burial, smectite is the first mineral formed by the reaction of the clay fractions in sediments at 60 to 80 °C. Then, in the first stages of transformation, illite begins to crystallize

as a component in illite-smectite randomly-ordered mixed-layer minerals (R=0 I/S MLMs). As the reaction progresses, the stacking sequence becomes ordered and the illite content rises (R≥1 I/S MLMs). Illitisation occurs concomitantly with increasing particle size. The crystal habit changes from small elongated lathes tp large hexagonal particles (Fig. 1). The growth process was thought to occurs through « vermiculite-type interfaces » (Meunier et al., 2000). Vermiculitic layers in I/S MLMs have been described by Shutov et al. (1969), Foscolos & Kodama (1974), and Drits et al. (1997a). They probably correspond to high-charge layers not saturated with K^+, and thus still expandable.

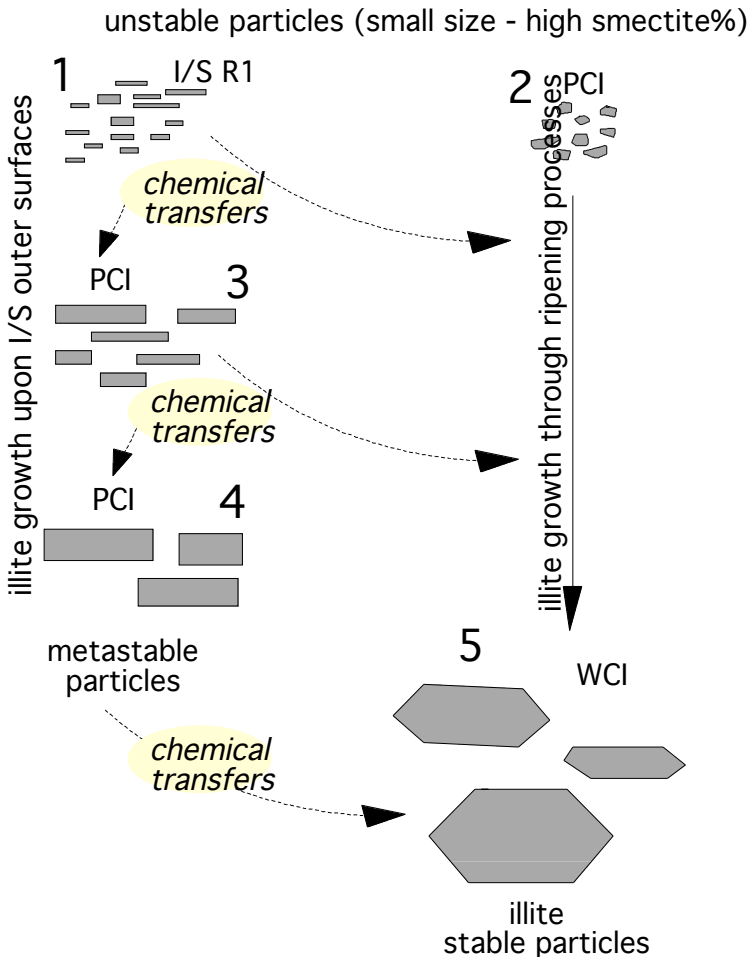


Figure 1: Schematic representation of the mineral reaction processes at work during the illitisation of I/S MLM (ripenning, direct precipitation). Crystal size and shape change concomitantly to illite enrichment of I/S MLMs (from Meunier & Velde, 2004).

Considering these facts, smectite illitization can be summarized by the following reaction sequence:

Reaction 1

Inherited sedimentary clay mineral assemblage → low-charge montmorillonite

Reaction 2

Low charge montmorillonite (100% exp) → vermiculite (high charge tetra-octa smectite, 100% exp+ quartz

Reaction 3

Vermiculite + K^+ → illite + quartz

Reaction 4

R=0 I/S MLM (50%illite-50%smectite) → regular I/S MLM (allevardite)

Reaction 5

Regular I/S MLM → ordered I/S MLM (50 to 95 % illite, i.e. from IS to PCI)

Reaction 6

over-saturated solutions → illite (WCI) nucleation and growth

1.2. The multi-specimen approach: a revolution?

The multi-specimen method has been proposed by Sakharov et al. (1999) to improve the determination of the I/S MLMs structures. The method requires recording XRD patterns for each sample after different treatments (e.g. Ca-saturated in air-dried and/or ethylene-glycol (EG) solvated states, and/or Na-saturated in air-dried and/or ethylene-glycol solvated states). Using a trial-and-error procedure, the experimental XRD profiles are compared to calculated ones until a satisfying fit is obtained.

This method has been applied to shale samples from the Carter well in the Gulf Coast oil field, USA (Sakharov et al., 2005). The modelling of the XRD patterns shows clearly that the smectite illtization is not a progressive process as was classically thought. The first major point is the discovery of MLMs unusually described in diagenetic rocks:

- random I/S (R=0 MLM) with a high illite content (55-65 % illite) similar to that identified by Perry & Hower (1970);
- random kaolinite-smectite MLM:
- random illite-smectite-chlorite MLM.

The second major point is a new way of thinking the evolution of clays in the diagenetic series. Indeed, the multispecimen technique shows that the illite content increase of the R=0 I/S MLM is very limited: 10 % from 2170 to 4000 m. In fact, the observed apparent evolution of XRD patterns is due to the dissolution of the "smectite phase". The R=0 and R=1 I/S MLMs have a rather constant composition: 55-65 % and 70 % illite respectively. The changes observed in the XRD patterns are due to changes in the relative proportions of these MLMs. The R=0 to R≥1 I/S MLMs transition occurs with a limited K supply and a release of Mg. Consequently, the R≥1 I/S MLMs are slightly enriched in illite and a random illite-smectite-chlorite MLM is formed.

2) Kaolinite-to-dickite transition

Dickite is the stable polytype of kaolin minerals in the burial range of sediments where oil and gaz were generated. Dickite replaces progressively kaolinite in a 2500- 5000m range of burial depth. This does not agree with the kaolinite-to-dickite isograde hypothesis (Erhenberg et al., 1993).Beaufort et al. (1998) showed that the dickitization rate in sandstones depends on the progress of several mineral reactions among which kaolinite-to-dickite reaction is probably the slowest (Fig. 2):

- all the aluminous silicates (micas, feldspars) are progressively dissolved and contribute to neoformation of dickite,
- the kaolinite-to-dickite reaction proceeds by a gradual morphology change (booklets to blocky crystals) concomitant to crystal coarsening,
- dissolution-crystallization is the most probable mechanism by which kaolinite is replaced by dickite.

The EBSD study of Kogure et al. (2005) shows that dickite grows first on kaolinite crystals. This explains the abnormal lath-shaped dickite habits. Lathes are elongated in the a direction as kaolinite platelets are. This is a "memory effect".

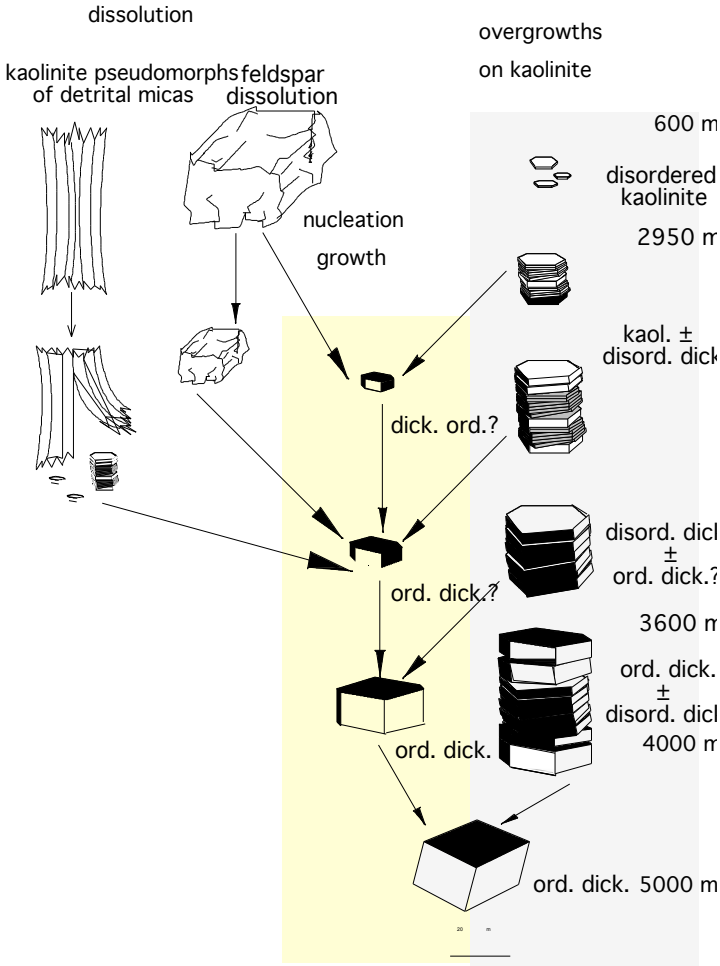


Figure 2: Schematic representation of the mineral reactions through which dickite is formed in place of kaolinite in diagenetic environments (from Beaufort et al., 1998).

3) Berthierine-to-chlorite transition

3.1. Timing and mechanism of chlorite growth

It has been frequently observed that Fe-chlorite coats detrital grains in shallow to moderate burial depth (sandy sediments near the transition unconsolidated – to - consolidated state). These coatings begin to grow before the consolidation of the sediments. Their development is locally inhibited during the compaction. SEM and MET observations show that both the texture and the arrangement of the chlorite particles vary with the distance from the detrital grain surface (Billault, 2002). This results from a geometrical selection process. Such a process implies a continuous growth of drusy crystals.

It is classically observed in sandstone reservoirs that the quartz cementation is inhibited when chlorite coatings are formed. This is not due to a lack of quartz nucleation sites on detrital

grains but rather to a limitation of free space for epitaxial growth of quartz by the chlorite particles.

3.2 The berthierine-to-chlorite conversion mechanism

The chlorite crystals present microstructural defects such as individual berthierine layers and antiphase boundary domains (Billault, 2002). The presence of 7 Å layers interstratified inside the stacks of 14 Å ones suggests that berthierine was converted to chlorite by a solid state transition (SST) mechanism in agreement with the model proposed by Xu and Veblen (1996). The 7 Å layers are remains of unpaired layers (Fig. 3). SST is volume and polytype conservative. This explain why the Fe-chlorites exhibit the unusual Ib polytype instead of the IIb one. Fe-chlorite ceased to grow at relatively low temperature and shallow to moderate burial conditions.

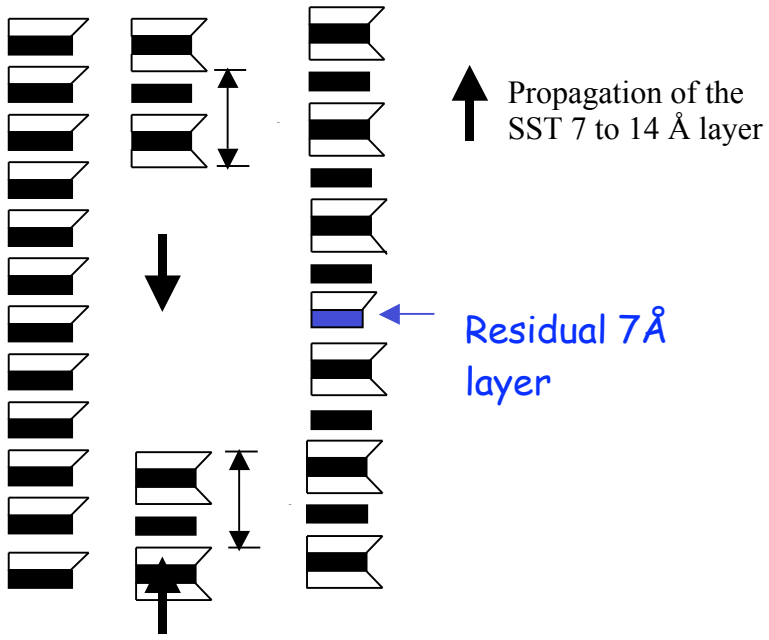


Figure 3: Schematic representation of the propagation of the 7 to 14 Å layer solid state transition (SST) in a berthierine crystal (1). The resulting chlorite exhibits residual 7 Å which are interstratified among the 14 Å layers. These 7 Å are entiphase domain boundaries.

4) Conclusion

The new discoveries concerning the three classical mineral reactions in the diagenesis domain presented here open new avenues in clay science applied to geological problems. They clearly show that the use of a quantitative physical method (multispecimen technique) could potentially deeply change concepts which seemed to be definitely established such as

the illitisation process. If not new, the analyse of the textures of clay materials (nano-petrology) and the study of crystals defects should experience a high development in the future. Textures and crystal structures record the major growth events of clay minerals, i. e. the "memory of clays".

Acknowledgements: The author warmly thanks P^{rs} Daniel Beaufort, Atsuyuki Inoue and D^{rs} Bruno Lanson and Toshihiro Kogure for providing documents. The author was greatly honoured by the invitation to the XIX Reunión Científica de la Sociedad Española de Arcillas.

References

Beaufort D., Cassagnabère A., Petit S., Lanson B., Berger G., Lacharpagne J. C. & Johansen H. (1998) Kaolinite-to-dickite reaction in sandstone reservoirs. Clay Miner., 33, 297-316.

Billault V. (2002) Texture, structure et propriétés cristallochimiques des chlorites ferreuses dans les réservoirs gréseux. Thèse Univ. Poitiers. 193p.

Drits V. A., Lindgreen H., Sakharov B. A. & Salyn A. S. (1997) Sequence structure transformation of illite-smectite-vermiculite during diagenesis of Upper Jurassic shales, North Sea. Clay Miner., 33, 351-371.

Foscolos A.E. & Kodama H. (1974) Diagenesis of clay minerals from lower Cretaceous shales of North Eastern British Columbia. *Clays Clay Miner.,* **22**, 319-335.

Kogure T., Inoue A. & Beaufort D. (2005) Polytype and morphology analyses of kaolin minerals by electron back-scattered diffraction. Clays Clay Miner. 53, 201-210.

Meunier A, Lanson B. & Beaufort D. (2000) Vermiculitization of smectite interfaces and illite layer growth as a possible dual model for illite-smectite illitization in diagenetic environments: a synthesis. Clay Miner., 35, 573-586.

Meunier A. & Velde B. (2004) Illite. Origins, evolution and metamorphism. Springer-Verlag, Berlin, 286 pp.

Millot G. (1964) Géologie des argiles. Masson, Paris, 510p.

Perry E & Hower J. (1970) Burial diagenesis in Gulf Coast pelitic sediments. Clays Clay Miner. 18, 165-178.

Sakharov B. A., Drits V. A., Claret F. & Lanson B. (2005) Diagenetic evolution of clay minerals in Gulf Coast shales: new insights from X-ray diffraction profile modelling. CMS meeting, Burlington.

Sakharov B. A., Lindgreen H., Salyn A. & Drits V. A. (1999) Determination of illite-smectite structures using multispecimen X-ray diffraction profile fitting. Clays Clay Minerals 47, 555-566.

Shutov V.D., Drits V.A. & Sakharov B.A. (1969) On the mechanism of a postsedimentary transformation of montmorillonite to hydromica. Pp. 523-531 in *Proc. Int. Clay Conf., Tokyo*, **1**, (L. Heller, editor), Israel University Press, Jerusalem.

Velde B. (1985) Clay minerals. A physico-chemical explanation of their occurrence. Developments in Sedimentology, 40, Elsevier, Amsterdam, 427p.

Xu H. & Veblen D. R. (1996) Interstratification and other reaction microstructures in the chlorite-berthierine series. Contrib. Mineral. Petrol. 124, 291-301.

Radiación de sincrotrón, arcillas, patrimonio.

Sánchez del Río, M.
Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa D.F, 09340 México. Dirección Permanente: European Synchrotron Radiation Facility, BP 220, F-38043 Grenoble Cedex, Francia.

Pequeña introducción a la Radiación de Sincrotrón

Se denomina radiación sincrotrón (RS), o luz de sincrotrón, a la radiación electromagnética emitida cuando se aceleran partículas cargadas que viajan a velocidades cercanas a la de la luz. En los años 1940 se observó por científicos estadounidenses y soviéticos [1-3] que las partículas aceleradas a velocidades relativistas y ultrarrelativistas en aceleradores circulares (sincrotrones), no convierten toda la energía que se les aplica en energía cinética, sino que hay una cierta pérdida. Esta energía perdida en forma de radiación fue vista por primera vez en 1947 [4]. Hasta los años 1960 se consideró la radiación de sincrotrón como algo perjudicial para los físicos de altas energías, cuyo interés principal es de acelerar más y más las partículas para ver qué pasa cuando colisionan. Por esas fechas, científicos en ciencia de materiales, se dieron cuenta de las "buenas" características de la radiación de sincrotrón y comenzaron a usarla para el estudio y caracterización de materiales. Para este fin se empezaron a utilizar aceleradores construidos para física de altas energías y se aprovechó de forma "parásita" la radiación de sincrotrón. Esto constituye la "primera generación" de RS. Como la cosa funcionaba bien, se empezaron a construir aceleradores dedicados exclusivamente a la producción y uso de la RS, lo que se llama segunda generación. Algunos nacieron con fondos desviados de la física de altas energías, como Tantalus en Wisconsin. Ejemplos de esta generación son DCI (LURE, Paris) y Daresbury en el Reino Unido. En la construcción de estas máquinas se optimizaron los parámetros que optimizan la emisión de RS. Uno de ellos es la emitancia, producto de la sección transversal del paquete de partículas (electrones) por su desviación angular. A emitancias más pequeñas, mayor "brillanza" del haz de RS producido. Estos aceleradores, o estrictamente hablando "anillos de acumulación" mantienen los electrones girando a energía fija, y se aprovechan los lugares donde cambian de dirección (imanes de curvatura) para recoger la RS, es decir, donde son acelerados "centrípetamente". Pronto se descubrió un truco para crear haces más intensos: aprovechar los tramos rectos del anillo de almacenamiento para meter "elementos de inserción", que son ingenios magnéticos que hacen que los electrones describan trayectorias sinusoidales. Como la curvatura es alta en las "crestas" de la trayectoria, la aceleración centrípeta es elevada, y la RS se intensifica mucho. Sincrotrones construidos a partir de los 1980, donde se optimiza la

RS producida por los elementos de inserción, constituyen la tercera generación. De estos contamos con tres grandes: ESRF (Grenoble), APS (Argonne, IL, USA) o Spring8 (Japón) y una multitud de otros más pequeños, como el que se construye en Barcelona.

¿Cuáles son las características que hacen de la RS un elemento tan preciado que justifica la inversión en la construcción de tantos sincrotrones? La más importante es la brillanza, definida como número de fototes emitidos por unidad de tiempo, unidad de superficie y unidad de ángulo sólido a nivel de la fuente. La brillanza de los sincrotrones optimizados para producir rayos X es más de un billón (en español, es decir, 10^{12}) de veces superior a los tubos de rayos X. Ello se debe a la baja superficie de emisión (tamaño del paquete de electrones, ligado a la emitancia) y a la alta colimación, es decir, los fotones se emiten en forma de "chorro" que se abre poco: la apertura angular natural de la emisión es típicamente $1/\gamma$, con γ el cociente entre energía de los electrones en el anillo (típicamente 1-8 GeV) y la energía en reposo del electrón (0.511 MeV). Por tanto las divergencias son del orden de la decena de microradianes. Otras características importantes son la polarización, periodicidad temporal, buena coherencia transversal, y el hecho que las características fundamentales de la RS son calculables fácilmente en el marco de la electrodinámica clásica [5, 6].

En los sincrotrones modernos, la mayoría optimizados para producir rayos X, se usan todas las técnicas habituales de rayos X, más otras específicas que sólo se pueden llevar a cabo con RS. Entre las técnicas habituales tenemos difracción (polvo, monocristales, bajo ángulo), espectroscopias (como la fluorescencia de rayos X) o técnicas de imágenes de rayos X. Todas ellas llevadas a los límites: en alta resolución (espectral, espacial) y en tiempo (disminución de ruido debido a la alta intensidad), lo que permite la medida de cientos o miles de espectros o difractogramas, con la consiguiente posibilidad de hacer barridos de las muestras con resoluciones espaciales hasta de menos de un micron. Las técnicas de imágenes evolucionaron de la simple radiografía a la tercera dimensión (tomografía), y de las imágenes por absorción a otros tipos de detección (contraste de fase, "diffraction enhanced imaging", etc.). Además otras técnicas espectroscópicas nuevas se desarrollaron, debido a la posibilidad de hacer barridos en energía, como la espectroscopia de absorción de rayos X (XAS), en sus variantes EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), XANES (X-ray Absorption Fine Structure, equivalente a NEXAFS), y también usando haces polarizados, dando lugar a medidas de dicroísmo e interacciones magnéticas.

Del uso de sincrotrones para estudiar arcillas

¿Cómo podemos usar los sincrotrones para la investigación en arcillas? En dos pasos: pensar un experimento y mandar una propuesta de medida a un sincrotrón. Para estimar las

aplicaciones de arcillas en el ESRF, hice una búsqueda de "clay" en la base de datos con los informes de usuarios [7]. Dio 51 resultados de los que aproximadamente el 57% usaban técnicas de absorción (XAFS, XANES y EXAFS), el 26% de difracción (10% difracción de rayos X, 16% a bajo ángulo), 10% fluorescencia de rayos X y 6% imágenes topográficas. La técnica más empleada en Grenoble para arcillas es la absorción de rayos X, donde se puede "observar" el entorno alrededor de un átomo seleccionado (fotoabsorbedor). En el ESRF se pueden estudiar átomos implicados en catálisis (Pt, V, Pd), materiales radiactivos (U, Th), u otros metales de transición (Ni, Fe, Co, etc,.), porque sus umbrales de absorción caen dentro del intervalo disponible en la mayoría de las líneas (4-50 keV). Sin embargo, el estudio de los umbrales de otros átomos de gran importancia en Geología no es posible en el ESRF, o al menos dificultoso. Tal es el caso del O (543 eV), Mg (1303 eV), Al (1559 eV) y Si (1839 eV), que requiere uso de rayos X de energía menor de 4 keV, que aunque son producidos por el anillo del ESRF, no están disponible en la mayoría de las líneas porque hay unas ventanas de berilio, que no dejan pasar fotones de menos de 3 ó 4 keV, para separar el vacío de la línea del vacío del anillo. Además, en el intervalo 500-3000 eV aproximadamente, los monocromadores convencionales de silicio no sirven y se deben usar otros monocromadores con cristales más exóticos [8-10]. Dada la importancia de estos elementos para la investigación de arcillas, y de la poca disponibilidad de líneas donde se pueda medir XAS de esos elementos, sería recomendable que se considere una línea de absorción de rayos X en este intervalo (500-3000 eV) en el nuevo sincrotrón de Barcelona, para apoyar a la importante comunidad de arcillas en España.

3 Arcillas y arqueología: el caso del pigmento Azul Maya y las arcillas fibrosas.

El uso de arcillas en arte y arqueología es bien conocido en ciertos aspectos. Lo primero que nos viene a la cabeza es la alfarería, donde las arcillas son ingredientes fundamentales en las pastas. Del estudio de cerámicas arqueológicas se puede obtener cierta información de gran utilidad para arqueólogos y antropólogos, relacionadas con orígenes de materiales utilizados, técnicas de fabricación, como el tipo de cocción utilizado, cuya temperatura se puede intuir de las temperaturas en las que aparecen ciertas fases, y la clasificación por proveniencias, usualmente llevado a cabo por estudio de elementos traza en grandes colecciones de muestras. Estos estudios son muy difíciles, porque es necesario estudiar estadísticamente colecciones enormes de muestras arqueológicas, y correlacionarlas con muestras geológicas. Como ejemplos relacionados con el área mesoamericana, me gustaría citar los estudios de Arnold sobre comunidades alfareras yucatecas [11, 12], donde pone en evidencia que es posible clasificar las muestras por grupos de proveniencia diferente. Este estudio es un caso etnográfico "test" sobre comunidades actuales de las que se conoce cómo trabajan y de dónde obtienen sus materiales, que se puede extrapolar sobre muestras arqueológicas. Tal es el caso

de un reciente estudio sobre cerámica olmeca [13]. Se discute con estudios sobre cerámicas sobre el tema si todas las comunidades olmecas tienen un origen común (cultura madre) o varios (culturas "hermanas"). Este estudio, llevado a cabo por activación neutrónica, aunque bien se podría hacer de forma parecida por fluorescencia con sincrotrón, apunta sobre un origen común, aunque es criticado y considerado incompleto por otros estudiosos.

Nos hemos interesado por el pigmento conocido como azul maya [14]. Este curioso pigmento artificial, inventado por los mayas hacia el s. VIII, es un complejo organo-arcilloso, resultado de encapsular moléculas de índigo en una matriz de paligorskita [15]. El resultado es un compuesto resistente a ataques químicos y biodegradación. Las razones químicas de esta estabilidad no han sido descifradas hasta el momento. En el campo de identificación de pigmentos, hemos hecho estudios de microfluorescencia [16] y microdifracción sobre muestras de pinturas murales.



Fig 1 Fragmento de pintura mural de Bonampak

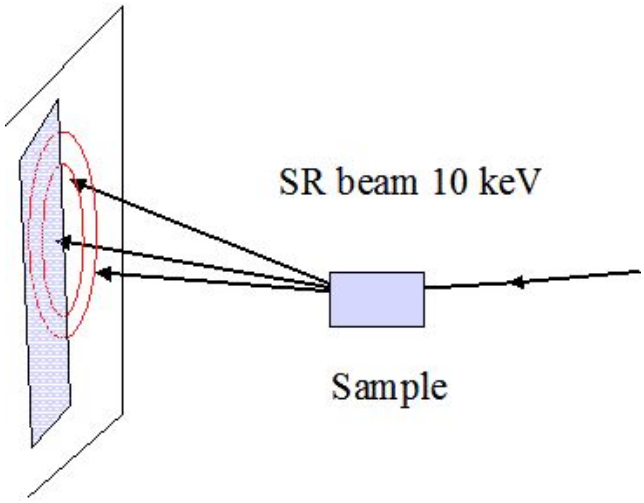


Fig 2 Esquema del montaje experimental

Un caso interesante son las pinturas murales de Bonampak (Fig. 1) en Chiapas (México), que presentan una coloración más verdosa que azulada. Un primer experimento sobre una muestra de pigmento verde de Bonampak por la técnica PIXE dio como resultado la ausencia de cobre y de cobalto [17], elementos ligados a minerales azules y verdes. Por lo tanto podemos descartar la existencia de malaquita y de azurita en el verde de nuestra muestra. Un segundo estudio se llevó a cabo para identificar las fases cristalinas presentes en la muestra. Para ello hicimos un experimento de micro-difracción de rayos X en el ESRF donde se registraron más de 100 imágenes de difracción de esta muestra (Fig 2-3). Un análisis parcial de los resultados muestra inequívocamente la presencia de paligorskita (Fig. 4). Estos resultados sugieren que el verde maya está hecho con los mismos ingredientes del azul. Nuevos experimentos sobre más muestras podrán confirmar esta hipótesis.

El estudio del azul Maya nos ha llevado a profundizar en la estructura de las arcillas fibrosas (paligorskita y semolita), y su relación con el índigo. Hemos efectuado análisis de resistencia ante los ácidos de pigmentos fabricados con estas arcillas, y hemos visto que la alta resistencia del azul maya viene de la altísima resistencia de la paligorskita ante los ácidos: solo se puede destruir con ataques en ebullición con ácidos concentrados y tiempos de más de un día [18]. Estudios de cambio de porosidad de la mezclas paligorskita-índigo son presentados en esta Reunión [19]. Por técnicas de absorción de Rayos X (XANES) hemos visto que el hierro que hay en el azul maya viene del hierro en la paligorskita, que ocupa posiciones octaédricas [20]. Hemos medido por primera vez el XANES en el umbral del Mg en paligorskita y sepiolita en Electra (Trieste). Las diferencias observadas parecen correlacionarse bien con el carácter trioctaédrico de la sepiolita y dioctaédrico de la paligorskita [21]. Estudios de difracción de rayos X de alta resolución llevados a cabo en la línea BM01B del ESRF sobre una colección de paligorskitas indican que los parámetros reticulares dependen de las relaciones entre los iones octaédricos (Al, Fe y Mg) [22]. Continuaremos con estos estudios con el doble objetivo de profundizar en el conocimiento estructural de las arcillas que sin duda nos darán elementos para entender el porqué estas combinaciones paligorskita-índigo, descubiertas por los Mayas hace más de un milenio, tienen propiedades tan extraordinarias.

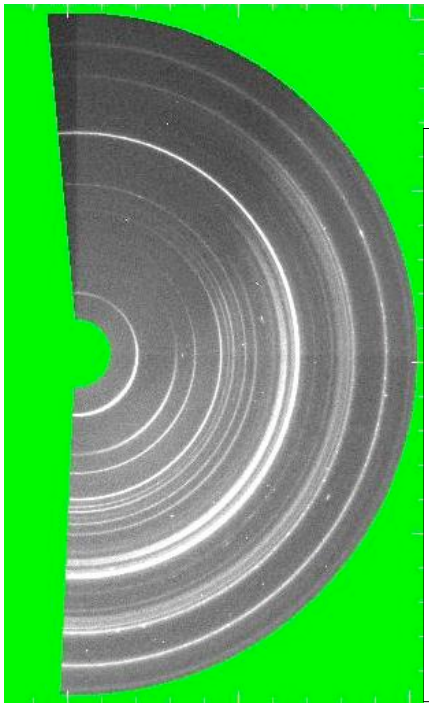


Fig 3 Imagen de difracción del pigmento

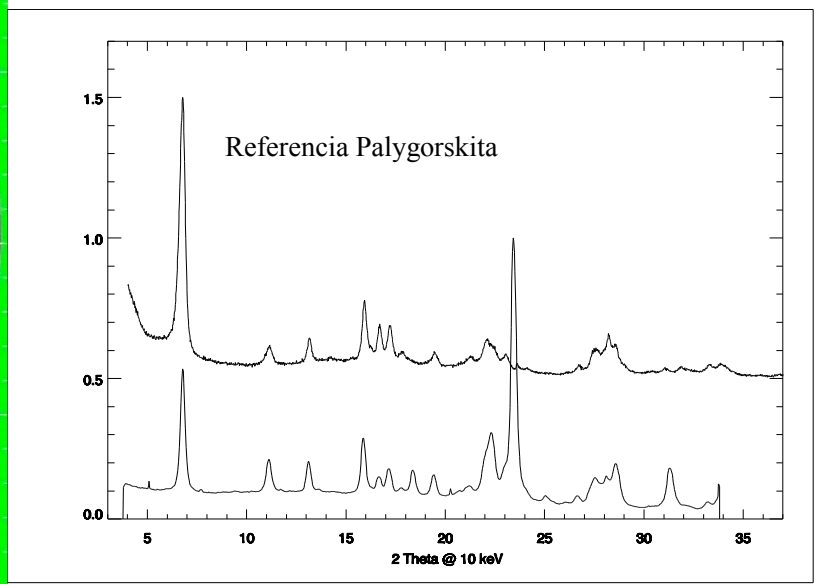


Fig 4 Integración azimutal de la imagen (abajo) y referencia de paligorskita (arriba). El pico a 23.5 deg. aproximadamente corresponde a una impureza de cuarzo.

Referencias

[1] J.P. Blewett, Phys. Rev. **69**, 87 (1946).

[2] D. Ivanenko, I.Y. Pommeranchuck, DAN (USSR) **44**, 343 (1944).

[3] D. Ivanenko, A.A. Sokolov, Dokl. Akad. Nauk SSSR **59**, 1551 (1948).

[4] F.R. Elder, R.V. Langmuir, H.C. Pollock, Phys. Rev. **74**, 52 (1948).

[5] J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics*. 3rd ed. 1975: John Wiley & Sons.

[6] A.A. Sokolov, I.M. Ternov, *Synchrotron Radiation*. 1968, Berlin: Akademie-Verlag, Pergamon Press

[7] http://www.esrf.fr/UsersAndScience/Publications/UsersReports/.

[8] Y. Takata, E. Shigemasa, N. Kosugi, J. Synchrotron Rad. **8**, 351-353 (2001).

[9] J. Wong, Z.U. Rek, M. Rowen, T. Tanaka, F. Schafers, B. Muller, G.N. George, I.J. Pickering, G. Via, B. DeVries, Physica B **208-209**, 220-222 (1995).

[10] J. Wong, G. Shimkaveg, W. Goldstein, M. Eckart, T. Tanaka, Z.U. Rek, H. Tompkins, Nucl. Instr. and Meth. A **291**, 243-249 (1990).

[11] D.E. Arnold, http://www.socharchsci.org/9902.htm 1999).

[12] D.E. Arnold, H. Neff, R.L. Bishop, M.D. Glaskock, in *Material meanings. Critical approaches to the interpretation of material culture*, E.S. Chilton, Editor. The University of Utah Press: Salt Lake City. 61-84 (1999).

[13] J.P. Blomster, H. Neff, M.D. Glascock, Science **307**, 1069-1072 (2005).

[14] C. Reyes-Valerio, *De Bonampak al Templo Mayor. El azul maya en Mesoamerica*. 1993, México DF, siglo XXI.

[15] H. Van Olphen, Science **154**, 645-646 (1966).

[16] M. Sanchez del Rio, P. Martinetto, A. Somogyi, C. Reyes-Valerio, E. Dooryhée, N. Peltier, L. Alianelli, B. Moignard, L. Pichon, T. Calligaro, J.-C. Dran, Spectrochimica Acta B **59**, 1619-1625 (2004).

[17] M. Sánchez del Río, P. Martinetto, C. Solís, C. Reyes-Valerio, Nucl. Instr. and Meth. B, sumbitted to the Proceedings of the 17th International Conference on Ion Beam Analysis, Sevilla (2005).

18] M. Sanchez del Rio, P. Martinetto, C. Reyes-Valerio, E. Dooryhée, M. Suárez, Archaeometry. In Press.

[19] M. Suárez, M. Sánchez del Río, M. P., D. E., M. García-Romero, en estos abstracts.

[20] M. Sanchez del Rio, A. Sodo, S. Eeckhout, T. Neisius, P. Martinetto, E. Dooryhée, C. Reyes-Valerio, Nucl. Instrum and Meth. B, In press.

[21] M. Sanchez del Rio, M. Suarez, E. Garcia Romero, L. Alianelli, R. Felici, P. Martinetto, E. Dooryhee, C. Reyes-Valerio, F. Borgatti, B. Doyle, A. Giglia, N. Mahne, M. Pedio, S. Nannarone, Nucl. Instr. and Meth. B, In press.

[22] M. Suarez, E. Garcia Romero, M. Sanchez del Rio, P. Martinetto, E. Dooryhee, En preparación.

Arcillas y salud

Alberto López Galindo[1], César Viseras Iborra[2] y Pilar Cerezo González[2]

[1] *Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra. CSIC - Universidad de Granada. 18071 Granada*

[2] *Dpto. Farmacia y Tecnología Farmacéutica. Universidad de Granada*

Las arcillas son sustancias muy extendidas en la superficie terrestre, dado que constituyen el componente mayoritario de suelos y rocas sedimentarias pelíticas. Gracias a su ubicuidad, y a las peculiares propiedades que poseen, el hombre las ha utilizado con fines terapéuticos desde la Prehistoria, no siendo raro encontrar alusiones a las mismas en obras de autores clásicos. Durante el Renacimiento, con la aparición de las primeras Pharmacopoeia, se regula en cierta medida su uso.

El desarrollo científico alcanzado durante el siglo XX ha permitido comprender las causas de las útiles y "particulares" características de las arcillas, directamente relacionadas con su tamaño coloidal y su estructura cristalina, que se traducen en una elevada superficie específica, óptimas propiedades reológicas y/o excelentes capacidades sorpcitivas, todo lo cual las hace muy útiles en un amplio abanico de aplicaciones. En el campo de la salud, las arcillas se utilizan en Tecnología Farmacéutica y Dermofarmacia como excipientes idóneos y como sustancias con actividad biológica adecuada (Galán *et al*., 1985; Cornejo, 1990; Viseras y López-Galindo 1999; Kibbe 2000; Carretero, 2002).

Por razones de utilidad y cumplimiento de determinados requisitos, sólo un limitado número de arcillas son usadas para estos fines, entre las que destacan la caolinita, el talco, algunas esmectitas (montmorillonita y saponita) y los minerales fibrosos (sepiolita y palygorskita). Dado que el empleo concreto de un determinado preparado determinará aspectos tanto técnicos como legales, es necesario especificar el uso pretendido de la arcilla en cuestión, bien sea el tratamiento de una determinada patología (empleo estrictamente farmacéutico) o el cuidado, corrección y/o embellecimiento del usuario final (uso cosmético), siendo los requisitos a cumplir sustancialmente diferentes. Así, un producto cosmético es cualquier sustancia o preparado destinado a ser puesto en contacto con las distintas partes externas del cuerpo humano (epidermis, cabello, labios, dientes,…) con el objetivo principal o exclusivo de limpiar, perfumar, cambiar la apariencia o el olor, así como proteger y mantener en buenas

condiciones (Directiva Comunitaria 76/768/ECC), mientras que un producto medicinal es una sustancia o combinación de sustancias administradas al ser humano con el objetivo de tratar o prevenir una enfermedad, realizar un diagnóstico o restaurar, corregir o modificar las funciones fisiológicas alteradas (Directiva Comunitaria 2001/83/EC).

En la elaboración de las formas farmacéuticas tiene especial importancia la selección de excipientes idóneos, esto es, de sustancias auxiliares que forman parte de la formulación para proporcionar una forma de presentación adecuada. Estos excipientes han de facilitar la administración de los principios activos, mejorar su eficacia y asegurar la estabilidad hasta la fecha límite de su utilización por el enfermo. Además, deben ser inocuos y poseer sabor, olor y color agradables. Determinadas arcillas poseen las características citadas, no siendo tóxicas ni irritantes en los niveles requeridos como excipientes farmacéuticos, por lo que están incluidas en la *Inactive Ingredients Guide* (1996) publicada por la Food and Drug Administration (FDA).

A causa de su actividad biológica se utilizan igualmente arcillas como principio activo en formulaciones que necesitan productos absorbentes, esterilizantes, antiinflamatorias o detergentes, estando presentes en la composición de casi un centenar de productos comerciales.

Es conocido, además, que la mayoría de las arcillas empleadas en Farmacia pueden interaccionar con otros componentes de la formulación y, en el caso especifico de la interacción fármaco-arcilla, afectar la biodisponibilidad del fármaco mismo. Diversos estudios han evaluado el efecto que factores tales como la fuerza iónica, la constante dieléctrica del medio o la adición de polímeros tienen sobre la liberación del principio activo, confirmándose el intercambio iónico como el mecanismo principal implicado en la absorción. La posibilidad de aprovechar estas interacciones de forma ventajosa ha sido planteada en los últimos años, incluyendo objetivos biofarmacéuticos (modificación de la liberación del fármaco o de su solubilidad), farmacológicos (evitar o disminuir efectos adversos) y químicos (aumento de la estabilidad) (Cerezo, 2003).

En resumen, las arcillas están presentes en formas de administración sólidas (comprimidos, cápsulas, granulados y polvos), líquidas (suspensiones y emulsiones) y semisólidas (pomadas, pastas,…), bien sea para su aplicación tópica como administración oral, y tanto la farmacopea europea como americana contienen monografías dedicadas a algunos minerales

de la arcilla. En todos los casos hay que asegurarse que el material arcilloso empleado cumple una serie de requisitos químicos (estabilidad, pureza e inercia química), físicos (textura, contenido en agua, dimensiones de las partículas) y toxicológicos (atoxicidad, seguridad y pureza microbiológica).

Por otra parte, la aplicación de arcillas sobre el cuerpo con fines terapéuticos (geoterapia, fangoterapia y peloterapia) disfruta en la actualidad de una amplia difusión. Esta técnica se fundamenta en los efectos beneficiosos para determinadas patologías reumático–artrósicas y traumatismos deportivos, así como en aplicaciones dermatológicas y cosméticas, aprovechando las propiedades reológicas, elevada capacidad de cambio catiónico y de absorción y baja velocidad de enfriamiento de las arcillas cuando éstas se preparan adecuadamente, utilizando para ello distintos tipos de aguas.

La concienciación por el uso de productos naturales ha propiciado un incremento considerable de geomateriales arcillosos en tratamientos médicos y en centros termales. En Europa, donde se concentra el mayor número de balnearios y centros terapéuticos basados en las arcillas, es probablemente Italia el país de mayor tradición y uso más extendido de estos materiales. De ahí que en él se hayan organizado recientemente distintos cursos y reuniones científicas (Salice Terme, 1996; Montecatini Terme, 1999; y Abano Terme, 2004) centradas en este argumento y desde donde se proponen protocolos y normativas de cualificación de los diferentes materiales usados en fangoterapia.

En España se comienzan a dar pasos en el mismo sentido. Así, en abril de este año nuestro grupo de trabajo convocó una reunión en Madrid con la intención de involucrar a las distintas personas y estamentos implicados en este tema (balnearios, médicos, farmacéuticos, químicos y mineralogistas). En la misma quedó patente el marcado carácter pluridisciplinar de una investigación de esta naturaleza y la necesidad de coordinar esfuerzos, por lo que pretendemos organizar una reunión científica monográfica que aborde, entre otras, las posibles pautas de actuación para una optimización en la selección y empleo de estos materiales, entre las que deben incluirse la puesta a punto de un protocolo analítico destinado a caracterizar los parámetros de calidad fundamentales de los sistemas arcilla-agua.

Agradecimientos

Este trabajo forma parte del proyecto MAT2003-06606, del Ministerio de Educación y Ciencia

Referencias citadas

Carretero, M.I. (2002). Clay Minerals and their beneficial effects upon human health. A review. *App. Clay Sci*., **21**, 155-163.

Cerezo, P. (2003). Mecanismos y cinéticas de adsorción-liberación de fármacos en soporte arcilloso. Contribución al estudio de complejos timolol maleato con esmectitas, paligorskitas y sepiolitas. *Tesis Doctoral*, Univ. Granada. 669 pp.

Cornejo, J. (1990). Las arcillas en formulaciones farmacéuticas. In *Conferencias de la IX y X Reuniones de la Sociedad Española de Arcillas* (Galán, E. & Ortega, M., Eds). 51-68.

Galán, E., Liso, M.J. y Forteza, M. (1985). Minerales utilizados en la industria farmacéutica. *Bol. Soc. Esp. Miner*., **8**, 369-378.

Inactive Ingredient Guide (1996). Division of Drug Information Resources, Center for Drug Evaluation and Research, US Food and Drug Administration, Rockville, MD.

Kibbe, A.H. (2000). *Handbook of Pharmaceutical Excipients*. 3rd Ed., American Pharmaceutical Association, Washington, DC.

Viseras, C. y López-Galindo, A. (1999). Pharmaceutical applications of some Spanish clays (sepiolite, palygorskite, bentonite): some preformulation studies. *App. Clay Sci*., **14**, 69-82.

Aplicaciones de los minerales de la arcilla en el control de la contaminación de suelos y aguas por plaguicidas

Juan Cornejo
Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla - CSIC. Av. Reina Mercedes 10, 41012 Sevilla

El uso de plaguicidas ha sido sin lugar a duda una de las prácticas que más han contribuido a la mejora de la producción agrícola mundial en las últimas décadas.

No mucho después del desarrollo de los plaguicidas y de su éxito en el control de plagas y enfermedades (1945-60), concretamente a partir de los años 60, comienza a surgir una gran preocupación por los efectos medioambientales del uso de estos compuestos, debido a la detección de residuos de plaguicidas en el suelo, en el aire, y en aguas superficiales y subterráneas, así como por los problemas derivados de su posible acumulación en plantas, animales y en el hombre, como último eslabón de la cadena trófica. No obstante, en las últimas décadas, se ha producido una evolución en el uso de plaguicidas tanto en las características de los compuestos usados como en las dosis de aplicación. Los primeros plaguicidas usados eran compuestos muy hidrofóbicos, con una alta capacidad de adsorción a las partículas del suelo y eran compuestos muy persistentes. Estos compuestos han dado paso a plaguicidas cada vez más hidrofílicos, con una moderada o baja adsorción a los suelos y mucho menos persistentes. La idea que existe actualmente es que el plaguicida permanezca en el suelo tan sólo el tiempo necesario para que cumpla su función y posteriormente se degrade a compuestos no tóxicos. Por otra parte, se ha producido una disminución de las dosis de aplicación como consecuencia del desarrollo de plaguicidas cada vez más eficaces.

Cuando un plaguicida alcanza el suelo, se ve sometido a una serie de procesos, que son los que determinan su dinámica, y que suelen agruparse en a) procesos de transferencia o transporte y b) procesos de transformación ó degradación [1] . Pues bien, un conocimiento global y simultáneo de todos los procesos que afectan al plaguicida en el suelo resulta fundamental a la hora de predecir su comportamiento en el medio ambiente y por tanto a la hora de diseñar estrategias de aplicación para conseguir que el efecto del plaguicida sea el deseado

que, desde el punto de vista de la sostenibilidad del uso de estos compuestos, es aquel que lleva a una máxima eficacia del producto unida a un mínimo impacto ambiental.

De todos los procesos que determinan la dinámica de los plaguicidas en los suelos el proceso de adsorción-desorción se considera un proceso clave, ya que es el que determina la distribución del plaguicida entre la fase sólida y la disolución del suelo y, por tanto, influye directamente en la magnitud de los otros procesos [1-2]. Así por ejemplo, la lixiviación, la volatilización o la biodisponibilidad disminuyen con la adsorción, mientras que algunos procesos de degradación química o el llamado transporte facilitado pueden verse favorecidos por la adsorción del plaguicida a las partículas sólidas del suelo. El proceso de lixiviación es un proceso íntimamente relacionado con la adsorción. Para plaguicidas que se adsorben fuertemente, su movimiento a través del perfil del suelo está muy retardado, aunque por otra parte su adsorción a la materia particulada en suspensión puede suponer una vía importante para su movimiento rápido a través del suelo. De forma similar, el proceso de transporte de plaguicidas en aguas de escorrentía es un proceso íntimamente relacionado con la adsorción. Un ejemplo cercano de la importancia de este tipo de procesos lo tenemos en Andalucía en el uso de herbicidas en el cultivo del olivar, un 75% de las explotaciones tienen una pendiente superior al 7%, y esto favorece que se produzcan episodios de escorrentía. La contaminación observada en aguas superficiales por herbicidas utilizados en el olivar (s-triazinas) a concentraciones superiores a los límites establecidos para aguas potables parece ser debido al mecanismo por el que los herbicidas llegaban a los pantanos a través del plaguicida disuelto, el no disuelto y el unido a la materia particulada en suspensión presente en las aguas de escorrentía con los herbicidas adsorbidos.

Los factores más importantes que influyen en la adsorción de los plaguicidas en el suelo están relacionados con las propiedades moleculares del plaguicida, las características de la fase sólida, las características de la disolución, como el pH o la fuerza iónica, y otros factores como la temperatura, la humedad, etc. Uno de los aspectos que ha recibido mayor atención en los estudios de adsorción de plaguicidas en suelos ha sido el intentar relacionar la adsorción de un plaguicida en un suelo con la composición de dicho suelo y en particular con los componentes de la fracción arcilla o coloidal, que se definen como aquellos con un tamaño inferior a 2 μm, y que por su elevada superficie específica y reactividad superficial son los más activos en los procesos de adsorción.

Entre los componentes orgánicos y minerales de la fracción arcilla, tradicionalmente se ha considerado a la materia orgánica del suelo, por su carácter hidrofóbico, como la principal responsable de la adsorción de los plaguicidas y especialmente de los plaguicidas no iónicos. Por su carácter hidrofílico, las superficies minerales se encontrarían fuertemente hidratadas y las moléculas de plaguicidas no serían capaces de competir con las moléculas de agua por los sitios de adsorción en la materia mineral. Esta idea se ha fundamentado en la elevada correlación que se ha encontrado en muchos casos entre la adsorción de un plaguicida en suelos distintos y el contenido en materia orgánica de los mismos. Incluso se asume frecuentemente que la adsorción de un plaguicida en un suelo es directamente proporcional al contenido en carbono orgánico del suelo considerado. La constante de proporcionalidad, denominada K_{oc}, se incorpora en numerosos modelos como una medida de la afinidad del plaguicida por la materia orgánica y, por tanto, como un parámetro para predecir la adsorción. Todos estos modelos asumen que la materia orgánica es la única que participa en la retención del plaguicida por el suelo. Sin embargo, cada vez existen más evidencias de que en numerosas situaciones, como es el caso de plaguicidas iónicos o de alta (baja) polaridad, suelos con bajos contenidos en M.O. o suelos con altos contenidos en arcilla, no es correcto ignorar el papel de las superficies minerales en el proceso de adsorción. En particular, nosotros hemos analizado la adsorción de diversos plaguicidas (chlordimeform, hidracida maleíca, thiazafluron, metamitrona, triciclazol, metalaxil) polares en suelos de Andalucía, con bajos contenidos en MO, encontrando una correlación mucho más alta entre la adsorción y el contenido en componentes minerales, como el contenido de arcilla en su conjunto o el contenido de ilita y montmorillonita, que con el contenido de materia orgánica, (e igualmente que la adsorción del herbicida metamitrona, también muy polar, a una montmorillonita férrica, como ejemplo de componente mineral, es muy superior a la adsorción observada por un ácido húmico purificado, como modelo de materia orgánica del suelo). A la vista de estos y otros resultados, se ha propuesto [2-3] que en las situaciones comentadas anteriormente de plaguicidas polares o suelos con bajos contenidos en M.O. o altos contenidos en arcilla, la adsorción podría estar más relacionada con el contenido en arcilla en su conjunto, es decir la suma de los coloides orgánicos y minerales, que con el contenido en M.O. Como alternativa al K_{oc} se propone el uso de un coeficiente de adsorción normalizado al contenido en arcilla, K_{clay}, que podría ser más real en la modelización de la adsorción para suelos mediterráneos como los de nuestro país, con bajos contenidos en M.O, así como para plaguicidas polares como los que se han ido introduciendo en las últimas década**.** La predicción de la adsorción a partir de la composición coloidal se complica todavía más cuando tenemos en

cuenta que los procesos de asociación entre los diferentes componentes del suelo pueden alterar en gran medida la capacidad adsorbente de los componentes individuales. El modelo actual de partícula coloidal natural consiste en un núcleo de arcilla recubierto en mayor o menor grado por óxidos y oxihidróxidos metálicos y todo ello recubierto también en mayor o menor grado por materia orgánica mas o menos humificada, de forma que es de esperar que las interacciones que se dan entre los componentes afecten a las propiedades adsorbentes del coloide resultante.

Aplicaciones de los minerales de la arcilla como adsorbentes de plaguicidas

El poder adsorbente de las arcillas es conocido desde hace muchísimos años. Por su elevada superficie específica, reactividad superficial y amplia presencia en los suelos, los minerales de la arcilla y en particular los filosilicatos, han despertado desde hace bastante tiempo un gran interés como adsorbentes de diversos tipos de contaminantes, entre ellos los plaguicidas. Los filosilicatos que presentan mejores propiedades como adsorbentes de plaguicidas son los del tipo 2:1 expansibles debido a que poseen una elevada capacidad de intercambio catiónico y sobre todo porque presentan una gran superficie interna que puede ser accesible para moléculas orgánicas.

Existe una estrategia que puede utilizarse para aumentar la afinidad de los minerales de la arcilla por moléculas hidrofóbicas como los plaguicidas y que consiste en sustituir los cationes de cambio inorgánicos originales por cationes orgánicos con cadenas apolares como los cationes del tipo alquilamonio, lo que cambia la superficie del mineral de hidrofílica a hidrofóbica aumentando su afinidad por las moléculas orgánicas[4]. En las organoarcillas los cationes orgánicos se unen a la superficie del mineral por fuerzas iónicas, pero también pueden darse interacciones hidrofóbicas entre los cationes orgánicos adsorbidos. Esto hace que la reacción de cambio catiónico esté muy favorecida y que las organoarcillas resultantes sean muy estables no siendo fácil el desplazamiento de los cationes orgánicos de los espacios interlaminares. Los cationes orgánicos más utilizados en la preparación de organoarcillas han sido los cationes del tipo alquilamonio de gran tamaño, como el hexadeciltrimetilamonio o el dioctadecildimetilamonio, y de pequeño tamaño como el tetrametilamonio o el feniltrimetilamonio. La alta afinidad de las organoarcillas por los plaguicidas ha llevado a proponer a este tipo de adsorbentes como filtros para la depuración de aguas y como barreras e inmovilizantes de plaguicidas en suelos. En este sentido, las organoarcillas pueden añadirse al suelo para aumentar su capacidad adsorbente y reducir la movilidad y biodisponibilidad del

plaguicida o emplearse a modo de barrera para evitar la lixiviación de plaguicidas hasta aguas subterráneas. Estas prácticas se han propuesto como complementarias a otras técnicas de remediación ya que al reducir la movilidad del plaguicida en el suelo pueden proporcionar el tiempo necesario para que, por ejemplo, sistemas biodegradadores puedan actuar y eliminar completamente el contaminante del ecosistema considerado. Sin embargo, una aplicación que está recibiendo una gran atención en los últimos años es el uso de organoarcillas como soportes en formulaciones de liberación lenta de plaguicidas. Una de las principales causas que aumenta el riesgo de contaminación de aguas superficiales y subterráneas por los plaguicidas aplicados a los suelos es que la aplicación del producto en una forma libre o inmediatamente disponible hace que el plaguicida sea susceptible de grandes pérdidas por transporte, por ejemplo por lixiviación y escorrentía, especialmente si se producen abundantes lluvias poco después de la aplicación del producto fitosanitario.

La aplicación al suelo del plaguicida soportado o adsorbido en una organoarcilla daría lugar a una liberación progresiva a la solución del suelo reduciendo el riesgo de rápidas pérdidas por procesos de transporte y, por tanto, existirían las ventajas de un aumento de la eficacia, ya que se reducirían las pérdidas de plaguicida, y reduciría el riesgo de contaminación de aguas superficiales y subterráneas. En un estudio reciente hemos preparado formulaciones de liberación lenta del herbicida hexazinona a partir de una montmorillonita intercambiada con cationes hexadeciltrimetilamonio y comparamos la lixiviación del herbicida y su eficacia biológica con las de la formulación comercial con el herbicida sin soportar en la organoarcilla. las formulaciones del herbicida con organoarcilla liberaron el producto de forma gradual a diferencia de la liberación casi instantánea observada para la formulación comercial. Efectivamente, cuando analizamos la distribución del herbicida a lo largo del perfil del suelo, comprobamos que el herbicida aplicado como formulación de organoarcilla había lixiviado menos que la formulación comercial. Así, 36 días después de la aplicación del herbicida la máxima concentración de hexazinona se encontró a una profundidad de 20-30 cm para la formulación comercial y de 10-20 cm para la formulación de organoarcilla. De forma similar, 51 días después de la aplicación del herbicida, la máxima concentración de hexazinona se encontró a los 30-50 cm de profundidad para la formulación comercial y permaneció en los 10-20 cm para la formulación de organoarcilla. Estos resultados ponen de manifiesto una menor lixiviación del herbicida aplicado como formulación de organoarcilla y por lo tanto que la utilización de este tipo de formulaciones podría suponer un menor riesgo de contaminación de aguas subterráneas.

Una línea de investigación que venimos desarrollando en la actualidad en relación con el uso de organoarcillas como adsorbentes de plaguicidas es el uso de cationes orgánicos funcionalizados como agentes modificadores de minerales de la arcilla [5]. Nuestra hipótesis de partida es que este tipo de grupos funcionales en el catión orgánico podría por una parte aumentar la selectividad de las organoarcillas aumentando su afinidad por determinados plaguicidas e incluso conferir a la organoarcilla un carácter de adsorbente doble, ya que el grupo funcional introducido podría tener afinidad por otros tipos de contaminantes como por ejemplo, por metales pesados. En un estudio reciente, hemos preparamos organoarcillas a partir de diferentes cationes orgánicos con diferentes grupos funcionales en su estructura y comprobamos no solo que la capacidad adsorbente de las organoarcillas preparadas podía llegar a ser muy superior a la de organoarcillas preparadas a partir de cationes orgánicos del tipo alquilamonio, sin funcionalizar, sino que además una selección adecuada de los grupos funcionales presentes en el catión orgánico podía permitir optimizar la afinidad de la organoarcilla en función de las características químicas del plaguicida a adsorber. Por otra parte, también comprobamos como, a diferencia de las organoarcillas clásicas preparadas a partir de cationes orgánicos del tipo alquilamonio, este tipo de organoarcillas podía presentar una elevada afinidad por metales pesados como el mercurio.

Referencias.

[1] Cornejo J. y Jamet P. (2000) Pesticide-Soil Interactions: Some Current Research Methods. INRA. Paris, 479p.

[2] Cornejo J., Hermosin M.C., Celis R. y Cox L. 2005. Methods to Determine Sorption of Pesticides and Other Organic Compounds. In "Soil-Water Solute Process Characterization". (Alvarez-Benedi and Muñoz-Carpena, Eds). CRC Press. Chap.12, pp.435-463.

[3] Hermosín M.C. y Cornejo J. (1994). Role of Soil Clay Fraction in Pesticide Adsorption: Defning a K_{clay}. In "Environmental Behaviour of Pesticides and Regulatory Aspects". (Copin A. et al. Eds). European Study Service. Belgium. pp. 207-207.

[4] Cornejo J., Celis R., Cox L. y Hermosin M.C. 2004 Pesticide-Clay Interactions and Formulations. In "Clay Surfaces: Fundamentals and Applications". (Wypych & Satyanarayana Eds). Elsevier, pp. 247-266.

[5] Cruz-Guzmán M., Celis R., Hermosin M.C. y Cornejo J. (2004) Adsorption of the Herbicide Simazine by Montmorillonte Modified with Natural Organic Cations. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 180-186.

Caracterización reológica de fangos empleados en balnearios españoles

C. Aguzzi[1], A. Garcés[2], P. Cerezo[2], S. Rossi[1], M.T. Viseras[2] y C. Viseras[2]

[1]Dipartimento di Chimica Farmaceutica, Università di Pavia, Italia.
[2]Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica, Universidad de Granada.

Los fangos (peloides) son sistemas bifásicos sólido/liquido, constituidos por materiales sólidos naturales (esencialmente arcillas y materia orgánica) y aguas mineromedicinales. Su capacidad calorífica y su capacidad de intercambio iónico hacen que estos productos puedan emplearse tanto en el tratamiento termoterápico de enfermedades reumáticas como en el ámbito estético. Existe controversia sobre los mecanismos responsables de sus acciones terapéuticas, pero en todo caso se asocian a un aumento del riego sanguíneo localizado.

Los fangos se emplean en centros especializados y pueden aplicarse en caliente entre 38-50ºC (termoterapia) o bien a temperatura ambiente (tratamientos estéticos). Antes de su empleo suelen sufrir un procedimiento de "maduración", bajo distintas condiciones de tiempo y temperatura, pudiendo producirse cambios en las características mineralógicas y farmacotécnicas de las arcillas en contacto con el medio acuoso (1).

Este trabajo se centra en el estudio reológico de distintos fangos, formando parte de un proyecto destinado a la caracterización de los materiales empleados en peloterapia, al objeto de conocer y mejorar sus características y estudiar los efectos producidos por la maduración. Específicamente el análisis reológico de los fangos resulta ser de gran importancia en vista a predecir aquellas propiedades íntimamente relacionadas con su empleo (extensibilidad, adhesión cutánea, remoción) y a estudiar los efectos producidos por la formulación, la temperatura y el tiempo de conservación.

Material y métodos

Se estudiaron 4 muestras de fangos (A-D). Los fangos A y B procedían de distintos balnearios; en cambio C y D provenían del mismo balneario, diferenciándose en el tiempo de maduración (C: 6-12 meses; D: más de 5 años).

El análisis reológico se llevo a cabo empleando un reómetro rotacional (Bohlin CS, Bohlin Instrument Division, Metrics Group Ltd., Cirencester, UK) equipado de un sistema placa-cono (CP 4/20). El esfuerzo de corte y la viscosidad aparente de las muestras se determinaron a distintas temperaturas (entre 25-40ºC; tiempo de termostatación 3 min), tras aplicar gradientes de deformación crecientes entre 40-300 s^{-1}, durante 30 s. Posteriormente el gradiente se bajó de 300 a 40 s^{-1}, al objeto de valorar eventuales propiedades tixotrópicas. De cada medida se efectuaron 5-6 repeticiones.

Los reogramas de las muestras se representaron como gradiente de deformación frente a esfuerzo de corte (curvas de flujo) o bien como viscosidad frente a gradiente de deformación (curvas de viscosidad). Las propiedades reológicas se expresaron por medio de tres parámetros: el área circunscrita entre las curvas de flujo obtenidas al crecer y al bajar del gradiente de deformación (área de histéresis), el umbral de deformación (determinado a gradiente de deformación cero o en los puntos de resalto de las curvas de flujo) y la viscosidad aparente (η) determinada a 300 s^{-1} (ápice de las curvas).

Resultados y discusión

En base a sus curvas de flujo, las muestras estudiadas pudieron clasificarse como materiales pseudoplásticos con umbral de deformación, ya que fluyen, mostrando un perfil no lineal, con tal de que el esfuerzo aplicado sea lo suficientemente elevado. En los reogramas de A, C y D se observaron asimismo puntos característicos (resaltos y concavidades), indicando que estos fangos se configuran como sistemas estructurados con elevado umbral de deformación (2). Los valores observados rondaban respectivamente los 500 Pa (A), 2500 Pa (C) y 700 Pa (D), siendo adecuados para garantizar la permanencia del material en la superficie cutánea (sin dispersarse) tras su aplicación. La muestra B, en cambio, se caracterizaba por valores significadamente menores (90 Pa) a todas las temperaturas ensayadas.

Por lo que respecta al efecto de la temperatura, la muestra B presentaba valores de viscosidad (300 s-1) que no varían de forma significativa a las distintas temperaturas, siendo explicable debido a la elevada variabilidad de las medidas como consecuencia de la baja homogeneidad de la muestra. En los otras muestras se observan, sin embargo, valores de viscosidad que disminuyen, sobretodo al pasar de 25 a 40ºC. La tixotropía (área de histéresis) aumentaba significadamente (ANOVA 1 vía, *post hoc* Scheffé test) cuando la temperatura ensayada era mayor (35-40ºC), indicando que la destrucción estructural que se producía a temperatura elevada era mayor. Estos resultados corroboran aquellos obtenidos por Cerezo et al. (3), que observaban como el aumento de temperatura mejoraba la extensibilidad de las muestras, siendo aconsejable su aplicación en caliente. Los fangos A y D, mas ricos en esmécticas, mostraban propiedades tixotrópicas asimismo relevantes (área de histéresis entre 10000-40000 Pa/s) a 25ºC, siendo igualmente adecuados para ser aplicados a temperatura ambiente.

Por último, es significativo destacar que los parámetros reológicos (umbral, viscosidad) de las muestras C y D han sido afectados por el tiempo de maduración, siendo significadamente menores para D (mas de 5 años de maceración) que para C (6-12 meses). Este efecto se relaciona íntimamente con los resultados encontrados por Cerezo et al. (3), que observaban mejor extensibilidad cuando el tiempo de maduración era mayor.

Referencias

1. F. Veniale, E. Barberis, G. Carcangiu, N. Morandi, M. Setti, M. Tamanini y D. Tessier. Formulation of muds for pelotherapy: effects of ‘‘maturation’’ by different mineral waters. *Applied Clay Science* 25 (2004) 135-148.
2. B.W. Barry (1983). Rheology of dermatological vehicles, cap. 7, In : Drugs and the pharmaceutical sciences, vol. 18, Dermatological formulations, Marcel Dekker, New York (USA), 351-407.
3. P. Cerezo, A. Garcés, M. Galindo, C. Aguzzi, C. Viseras y A. López-Galindo. Estudio de capacidad de enfriamiento y extensibilidad de peloides usados en distintos balnearios. Reunión de la SEA, Salamanca, Septiembre 2005.

Agradecimientos
Este trabajo ha sido financiado por el proyecto MAT2003-06606, del Ministerio de Ciencia y Tecnología.

El método de los iones N-alquilamonio: Puesta a punto de los protocolos de laboratorio

Xabier Arroyo[1], Javier Aróstegui[1] y Juan Manuel Gutiérrez-Zorrilla[2]

[1] Dpto. de Mineralogía y Petrología, Universidad del País Vasco/E.H.U., Apartado 644, 48080 Bilbao
[2] Dpto. de Química Inorgánica, Universidad del País Vasco/E.H.U., Apartado 644, 48080 Bilbao

Introducción

La magnitud de la carga de lámina es un criterio fundamental en la clasificación de los filosilicatos 2:1. Su localización permite además diferenciar variedades dentro de un mismo grupo, como es el caso de las esmectitas. La magnitud y localización de la carga de lámina en los filosilicatos de la arcilla determinan algunas importantes propiedades físico-químicas de un suelo, como la capacidad de cambio, retención de agua, etc. que influyen decisivamente en su aprovechamiento agrícola. Por ello su determinación es una práctica habitual en mineralogía de suelos. En estudios sobre la evolución de la diagénesis, algunos autores han sugerido un aumento de la carga de las láminas expandibles previa a la illitización de la esmectita. Su determinación y el conocimiento de su evolución, permiten explicar en gran medida los mecanismos mediante los que ocurren algunos de tales procesos, particularmente la illitización de la esmectita, sin duda el proceso más referenciado en estudios de evolución diagenética.

El método más preciso para la determinación de la carga de lámina es la microscopia electrónica analítica ya que permite analizar cada grano mineral *in situ.*. No obstante tales técnicas no son rutinarias lo que impide el análisis de series de muestras numerosas, necesario en estudios de evolución diagenética. Habitualmente, la determinación de la carga de lámina en rutina, se lleva a cabo a partir del análisis químico, de la capacidad de intercambio catiónico (CEC) y de la saturación con derivados de n-alquilamonio. Los 2 primeros métodos proporcionan valores medios de la carga, pero no informan de la distribución de la misma ni a escala de lámina, ni de las partículas en el caso de una mezcla de minerales de la arcilla, lo cual es la norma tanto en los estudios de suelos como de rocas. Sin embargo, la saturación con derivados de n-alquilamonio [1], se ha manifestado como un método con buena resolución, debido a la selectividad del mismo respecto a las láminas expandibles. Proporciona una medida directa de la magnitud y heterogeneidad de la carga de las láminas expandibles, incluso ante la presencia de otros minerales de la arcilla no expandibles (mica, caolinita) en la misma muestra. A pesar de que dicho método se viene aplicando desde hace más de 30 años, su largo protocolo analítico ha impedido su uso generalizado. No obstante, a partir de las optimizaciones realizadas hasta ahora [2], [3], [4] y este trabajo, este tiempo puede reducirse notablemente. Así, es posible preparar la serie completa de reactivos necesarios, en cantidad suficiente para un gran número de análisis, en 2 semanas y realizar las intercalaciones y tratamientos precisos en un periodo de 2 meses.

El objeto de esta comunicación es describir los pasos necesarios para lograr una puesta a punto efectiva, en los tiempos referidos, de los protocolos de laboratorio necesarios para la aplicación del método de intercalación con derivados de n-alquilamonio en los filosilicatos expandibles 2:1 de muestras arcillosas, que permita el cálculo de la carga de lámina y su localización. La utilización de esta técnica de una manera más generalizada que en la

actualidad, ofrece interesantes posibilidades en la delimitación de zonas diagenéticas y su comparación entre diferentes cuencas, particularmente en estadios de evolución poco avanzados o en zonas de avance muy pausado.

Fundamentos del método

Esta técnica se basa en la capacidad de los iones n-alquilamonio para expandir cualquier tipo de filosilicato 2:1, excepto la mica no meteorizada. Para ello se utilizan sales de cloruro de n-alquilamonio ($C_nH_{2n+1}NH_3^+Cl^-$), donde C_n es la cadena de carbonos cuyo número *n* varía entre 6 y 18. Como resultado del intercambio y en función de la magnitud de la carga de lámina, los iones n-alquilamonio pueden adoptar en la interlámina una configuración monocapa (13.6Å), bicapa (17.7Å), pseudotricapa (21.7Å) o una estructura tipo parafina. Para la obtención de la carga, se representan los espaciados basales obtenidos (d_{001}) frente a la longitud de la cadena (Nc) observándose los valores de Nc para los que se dan las distintas configuraciones posibles de los iones n-alquilomonio.

Para determinar la localización de la carga de lámina, se debe neutralizar la carga octaédrica antes de la intercalación de los derivados de n-alquilamonio. Para ello se homoioniza la arcilla con Li^+ y se somete a un tratamiento térmico de 300ºC durante 12h. en un crisol de platino.

Preparación e intercalación de los cloruros de n-alquilamonio

Los cloruros de n-alquilamonio son sales que en su mayoría no están disponibles comercialmente por lo que es necesario realizar un montaje de laboratorio para su obtención. El protocolo que se ha puesto a punto en el laboratorio de arcillas de la UPV-EHU está basado en el procedimiento propuesto por Ruehlicke y Kohler [4] mediante el que se obtiene un polvo blanco puro y cristalino que puede ser almacenado indefinidamente. Los cloruros de n-alquilamonio se sintetizan a partir de sus respectivas aminas, burbujeando gas HCl a través de una mezcla de éstas con etanol a 65ºC. Una vez alcanzado el equilibrio se introduce la mezcla en un rotavapor donde se evapora el exceso de etanol. Finalmente, la sal cristalizada se lava en un filtro de vacío con acetona (-20ºC) hasta que el lixiviado sea transparente. La reacción química es la siguiente: $C_nH_{2n+1}NH_2 + HCl \rightarrow C_nH_{2n+1}NH_3^+ Cl^-$. Con cada uno de los cloruros obtenidos se preparan las distintas disoluciones que se pondrán en contacto con la arcilla previamente Na-homoionizada, durante 2 días a 65ºC. Completado este periodo la arcilla es decantada y lavada con etanol puro repetidas veces. Finalmente se preparan los agregados orientados, a partir de suspensiones con etanol. Una vez que éste se ha evaporado se introducen en un desecador con llave, donde se someten a un vacío de al menos 10^{-4}bar.

Este trabajo ha sido financiado mediante una beca del Gobierno Vasco (PFIDEUI) y a través del Proyecto de Investigación BTE2003-07867-C02-01 (Ministerio de Ciencia y Tecnología).

Referencias

[1] Lagaly, G. & Weiss A.(1969). Determination of layer charge in mica-type layer silicates. Proc. Int. Clay Conf. Tokyo 1:61-80.

[2] Lagaly, G. (1994). Layer charge determination by alkylammonium ions. In A.R. Mermut, Ed.; Layer Charge Characteristics of Clays. CMS Workshop Lectures 6: 1-14. The Clay Minerals Society, Boulder, Colorado.

[3] Olis, A.C.; Malla, P.B. & Douglas, L.A. (1990). The rapid estimation of the layer charges of 2:1 expanding clays from a single alkylammonium ion expansion. Clay Miner. 25: 39-50.

[4] Rühlicke, G. & Köhler, E.E. (1981). A simpified procedure for determining layer charge by the n-alkylammonium method. Clay Minerals 16: 305-307.

Aplicación del método de los iones n-alquilamonio a la determinación de la magnitud y localización de la carga en láminas 2:1 expandibles de I/S

Xabier Arroyo y Javier Aróstegui
Dpto. de Mineralogía y Petrología, Universidad del País Vasco/E.H.U., Apartado 644, 48080 Bilbao

Introducción

En este trabajo se muestran los resultados obtenidos tras la aplicación del método de los iones n-alquilamonio [1], [3] sobre la fracción < 2 μm de 2 muestras margosas de diferente grado diagenético, y de edad Cretácico Superior, procedentes del Bloque Alavés (Cuenca Vasco-Cantábrica). Se indican los criterios utilizados en la interpretación de los diagramas de DRX correspondientes a los estadios de interestratificados illita/esmectita R0 y R1, respectivamente. Así mismo se recoge el método utilizado para el cálculo de la magnitud y localización de la carga de las láminas expandibles en cada una de las fases presentes.

Metodología

Los especímenes analizados se han preparado mediante la técnica del AO. Antes de saturar las muestras (polvo < 2 μm) con derivados de n-alquilamonio [1] se han analizado exhaustivamente por DRX mediante las técnicas habituales en mineralogía de arcillas: etilenglicol, saturación con cationes, glicerina, test de Greene-Kelly, dÅ (060), etc. Así mismo se ha calculado en todas ellas el % de láminas expandibles en los interestratificados I/S [4]. Una vez conocidas las características mineralógicas generales, se ha procedido a la intercalación de la serie completa de los iones n-alquilamonio (Nc= 6-18) para a continuación preparar los AOs correspondientes y analizarlos por DRX. Paralelamente, se ha intercalado también la serie completa de alquilamonios en la fracción arcilla de cada muestra, que previamente había sido homoionizada con Li^+. De este modo ha sido posible determinar, por comparación entre las cargas obtenidas antes y después de la homoionización con Li^+, su localización en las capas tetraédricas y/u octaédricas. El cálculo de la carga para las series de ambos ensayos se efectúa representando los espaciados basales así obtenidos (d_{001}) frente a la longitud de la cadena (Nc) observándose los valores de Nc para los que se dan las distintas configuraciones posibles de los iones n-alquilamonio.

Resultados

Las muestras estudiadas en este trabajo poseen una mineralogía de arcillas muy heterogénea (illita, interestratificados I/S del tipo R0 y/o R1, caolinita, clorita y corrensita). La existencia de este alto número de fases en la misma muestra, lo cual es frecuente en rocas de no muy elevado grado de diagénesis, hace que los difractogramas obtenidos tras la saturación con derivados de n-alquilamonio deban ser estudiados con extremo cuidado. La muestra R0 (esmectita mayoritaria) presenta la transición MTB (monocapa 13.6Å a bicapa 17.7Å) típica de una esmectita con distribución de carga ligeramente heterogénea (MTB entre Nc:9-11), es decir con diferencias entre las cargas de las distintas láminas 2:1 de una misma fase. Así mismo se ha detectado una segunda fase esmectítica (Fig. 1). Las cargas promedio calculadas son de 0.327 y 0.372 eq/$(Si, Al)_4O_{10}$ respectivamente. En esta muestra no es posible calcular la carga de las láminas expandibles pertenecientes a la fase R1, debido a su baja proporción.

La muestra R1 presenta la transición MTB pero los espaciados de los complejos arcilla-alquilamonio correspondientes son menores y están determinados por el % de esmectita existente en R1 [2]. Aquí únicamente se observa un tipo de lámina expandible, con carga ligeramente heterogénea (MTB entre Nc:8-10) cuyo valor es 0.362 eq/(Si, Al)$_4$0$_{10}$ (Fig. 1).

Mediante la aplicación del protocolo combinado (alquilamonios + Li^+) se observa para ambas muestras, que la mayor parte de la carga se encuentra localizada en la capa tetraédrica, ya que los iones Li^+ solamente neutralizan una pequeña porción de la carga de lámina total (0.01-0.05 eq/(Si, Al)$_4$0$_{10}$). Estos datos, junto con los obtenidos mediante el test de Greene-Kelly y la medida del espaciado (060), indican una naturaleza dioctaédrica y beidellítica para el componente esmectítico de los I/S.

Las láminas esmectíticas de ambas muestras no son la única fase expandible ya que con iones de cadena larga (Nc≥10) se han observado reflexiones con espaciados por encima de 20 Å, correspondientes a illitas expandibles [2]. También se han detectado algunas reflexiones pequeñas pertenecientes al componente expandible de corrensita.

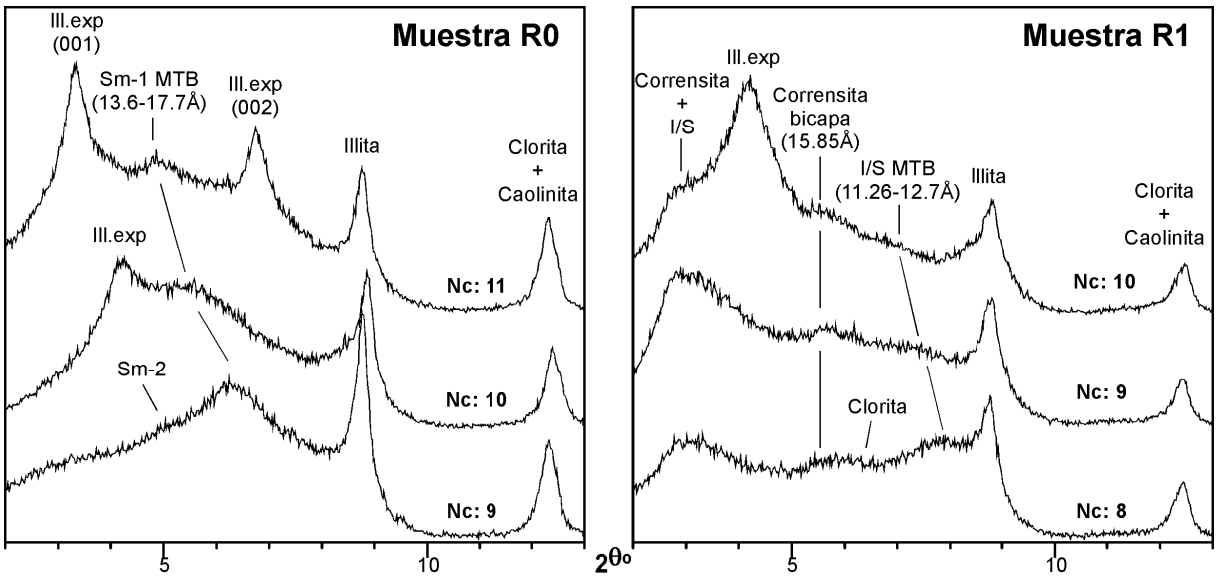


Figura 1. Difractogramas de las muestras R0 y R1, en los que se observan los cloruros de n-alquilamonio para los que se dan las transiciones MTB. **Ill.exp**: Illita expandible. **Sm-1**: Esmectita mayoritaria. **Sm-2**: Esmectita secundaria. **Nc**: Número de carbonos.

Este trabajo ha sido financiado mediante una beca del Gobierno Vasco (PFIDEUI) y a través del Proyecto de Investigación BTE2003-07867-C02-01 (Ministerio de Ciencia y Tecnología).

Referencias

[1] Arroyo, X.; Aróstegui, J.; Gutierrez-Zorrilla, J.M. y Nieto, F. (2005). El método de los iones n-alquilamonio: I Puesta a punto de los protocolos de laboratorio. SEA 2005.

[2] Cetin, K. & Huff, W.D. (1995a). Layer charge of the expandable component of illite/smectite in K-bentonite as determined by alkylammonium ion exchange. Clays & Clay Minerals 43: 150-158.

[3] Lagaly, G. & Weiss A.(1969). Determination of layer charge in mica-type layer silicates. Proc. Int. Clay Conf. Tokyo 1:61-80.

[4] Moore, D.M. & Reynolds, R.C. Jr. (1997). X-ray diffraction and Identification and analysis of Clay Minerals (2nd ed.). Oxford University Press, New York, N.Y.

Efecto del contenido de Pt en las características microestructurales de catalizadores metálicos soportados en una saponita intercalada con una disolución de aluminio

M. Barrera [1], J. Valencia [2], M.A. Vicente [3], S.A. Korili [4] y A. Gil [4]

[1] *Departamento de Química, Laboratorio de Materiales y Catálisis, Universidad de Córdoba, Montería, Córdoba, Colombia*

[2] *Departamento de Química, Laboratorio de Catálisis Heterogénea, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia*

[3] *Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Plaza de la Merced s/n, Universidad de Salamanca, 37008 Salamanca*

[4] *Departamento de Química Aplicada, Edificio Los Acebos, Universidad Pública de Navarra, Campus de Arrosadía, s/n, 31006 Pamplona*

En este trabajo se estudia el efecto del contenido de Pt (0 - 1,8 %) en las características microestructurales de una saponita natural intercalada con una disolución hidrolizada de aluminio. Las propiedades de los materiales sintetizados se evalúan a partir del N_2 adsorbido a - 196 ºC en un amplio rango de presiones relativas, y la dispersión de Pt en la arcilla apilarada a partir del H_2 quimisorbido a 30 ºC. La comparación de los resultados de la caracterización de los materiales revela que el Pt bloquea las entradas de los microporos generados durante el proceso de intercalación, dificultando estéricamente el acceso del N_2.

Introducción

Las arcillas laminares intercaladas con policationes metálicos constituyen una categoría de materiales con una estructura microporosa de dimensiones moleculares. Los materiales sintetizados se caracterizan por presentar un entramado microporoso con una elevada área superficial, pudiéndose aplicar en procesos de adsorción y catálisis [1].

Las propiedades texturales que caracterizan las aplicaciones de estos materiales pueden modificarse sin alterar la estructura laminar mediante la incorporación de cationes metálicos [2-4]. En este sentido varios grupos de investigadores han estudiado el efecto del tratamiento térmico en las características porosas y adsorbentes de arcillas apilaradas en las que se han incorporado cationes metálicos [5-7]. Los autores indican que la capacidad de adsorción final puede claramente relacionarse con el contenido del catión metálico y la temperatura de calcinación. En este trabajo se presentan los primeros resultados de un estudio de control de las propiedades texturales de una arcilla apilarada empleada como soporte de Pt en la síntesis de materiales que serán utilizados como catalizadores de combustión en procesos de depuración de emisiones gaseosas contaminadas con compuestos orgánicos.

Parte experimental

En este trabajo se utiliza como material de partida una saponita natural (Yunclillos, Toledo, España). La intercalación de la saponita se realiza empleando una disolución de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Merck, 95,0 %) hidrolizada con NaOH (Merck, 99,0 %) en una razón molar OH^-/Al^{3+} de 2,4. La razón de intercalación es de 6,6 $mmol_{Al^{3+}}/g_{arcilla}$. Tras 2,5 h de

intercalación a 40 ºC, se separa el sólido de la disolución mediante centrifugación, se lava mediante diálisis, se seca durante 4 h a 80 ºC y se calcina durante 2 h a 500 ºC. Los catalizadores se preparan mediante impregnación de la arcilla apilarada con disoluciones adecuadas de $Pt(acac)_2$ (Aldrich, 97 %) en dioxano. El resultado son catalizadores metálicos soportados de 0,4, 1,1 y 1,8 % en contenido de Pt. La caracterización físico-química de los sólidos obtenidos incluye análisis químico, difracción de rayos X, adsorción de N_2 a - 196 ºC y adsorción de H_2 a 30 ºC.

Resultados y discusión

El espaciado basal de la saponita de partida aumenta en el proceso de intercalación y apilaración de 15,2 a 17,9 Å. El valor de espaciado basal se mantiene entre 17,3 y 16,7 Å tras la impregnación de la arcilla apilarada con diferentes cantidades de Pt.

Los resultados obtenidos indican que los valores de las características texturales, como el área superficial y el volumen de microporos, disminuyen a medida que aumenta el contenido en Pt de los catalizadores. En concreto, el área superficial disminuye desde 253 m^2/g hasta 92 m^2/g, mientras que el volumen de microporos desde 0,103 cm^3/g hasta 0,038 cm^3/g. La distribución de tamaños de microporos se caracteriza aplicando varios métodos que tienen en cuenta diferentes formas de poro (láminas paralelas y cilindros) y tipos de interacción [8]. En todos los casos, la distribución obtenida es de tipo bimodal.

El área metálica calculada a través del volumen de H_2 quimisorbido a 30 ºC, tras la reducción del catalizador a 420 ºC, y el tamaño de partícula de Pt, confirman la tendencia de las propiedades texturales calculadas mediante los resultados de adsorción de N_2. A medida que aumenta el contenido de Pt, el área metálica aumenta de 0,43 m^2/g a 0,91 m^2/g, disminuyendo la dispersión del metal en la superficie del soporte de 41,6 % a 16 %.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación de este trabajo por parte del Ministerio de Educación y Ciencia (MEC) y Fondos FEDER (proyecto MAT2003-01255). S.A.K. agradece al MEC la financiación a través del programa Ramón y Cajal.

Referencias bibliográficas

[1] A. Gil, L.M. Gandía, M.A. Vicente, Catal. Rev.-Sci. Eng., 42, (2000), 145.
[2] W. Li, M. Sirilumpen, R.T. Yang, Appl. Catal. B, 11, (1997), 347.
[3] H.Y. Zhu, G.Q. Lu, J. Porous Mater., 5, (1998), 227.
[4] H.Y. Zhu, Z.H. Zhu, G.Q. Lu, J. Phys. Chem. B, 104, (2000), 5674.
[5] N.D. Hutson, D.J. Gualdoni, R.T. Yang, Chem. Mater., 10, (1998), 3707.
[6] H.Y. Zhu, Q. Ma, G.Q. Lu, J. Porous Mater., 6, (1999), 135.
[7] M.A. Vicente, C. Belver, R. Trujillano, V. Rives, A.C. Álvarez, J.-F. Lambert, S.A. Korili, L.M. Gandía, A. Gil, Appl. Catal. A, 267, (2004), 47.
[8] S.A. Korili, A. Gil, Adsorption, 7, (2001), 249.

Síntesis de arcillas aniónicas intercaladas con ácido adípico asistida por microondas

P. Benito, M. Herrero, F.M. Labajos, V. Rives
Dpto. de Química Inorgánica. Universidad de Salamanca, 37008. Salamanca.

Las arcillas aniónicas han experimentado un gran desarrollo en los últimos años debido a sus aplicaciones en diversos campos, en donde se utilizan como catalizadores, intercambiadores iónicos, adsorbentes, precursores cerámicos y nanocomposites orgánicos-inorgánicos[1-3]. El interés de estos materiales radica principalmente en la posibilidad de modificar fácilmente su composición con objeto de preparar materiales capaces de satisfacer requerimientos específicos. Una de las familias de arcillas aniónicas que mayor interés despierta son las que poseen polioxometalatos intercalados [4]. Se han empleado varios métodos para su síntesis; uno de ellos consiste en la intercalación en una primera etapa de aniones orgánicos capaces de aumentar el espaciado interlaminar favoreciendo de este modo la posterior inclusión de aniones voluminosos [5]. Entre estos compuestos orgánicos se encuentra el ácido adípico, o más exactamente su anión, el adipato. A su vez, este tipo de híbridos orgánico-inorgánico se han preparado principalmente por intercambio iónico con meixnerita [6,7], aunque en algunos casos también se han preparado mediante coprecipitación [8]. Sin embargo, cuando se obtienen mediante este último método se realiza normalmente un posterior tratamiento hidrotermal para aumentar la cristalinidad de sólido así obtenido.

En el presente trabajo se han sintetizado nanocompuestos tipo hidrotalcita monofásicos con aniones adipato en el espacio interlaminar mediante el método descrito por Miyata [9]. El precipitado obtenido fue sometido a tratamiento microondas-hidrotermal a 125 ºC durante diferentes periodos de tiempo, estudiando la evolución de la cristalinidad, de la estabilidad térmica y de las propiedades texturales de los sólidos durante el tratamiento de envejecimiento. Para ello los sólidos fueron caracterizados mediante Análisis Químico Elemental, Difracción de Rayos X, Espectroscopía FTIR, Análisis Térmico, y Adsorción/Desorción de Nitrógeno a –196 ºC, tamaño de partícula.

En todos los casos la única fase registrada es la de hidrotalcita con aniones adipato situados con sus planos perpendiculares a las láminas, justificados por un espaciado basal de alrededor de 14 Å en todas las muestras. El aumento en el grado de cristalinidad no es tan acusado como en estudios previos de compuestos tipo hidrotalcita con carbonato intercalado, siendo necesario un tiempo de irradiación de 180 min para obtener un aumento apreciable de la cristalinidad, mientras que si se prolonga el tratamiento no se observa un aumento progresivo de la cristalinidad.

La presencia de adipato como único anión interlaminar queda confirmada mediante espectroscopía FTIR. En los espectros se registran bandas características de arcillas aniónicas atribuidas a los modos normales de vibración correspondientes a grupos hidroxilos y

moléculas de agua y las originadas por las tensiones M-O o M-M-O. Junto con estas bandas se detectan dos bandas intensas alrededor de 1560 y 1414 cm^{-1} debidas a los modos de tensión simétrica y antisimétrica, respectivamente, de grupos carboxilato, confirmando la presencia de adipato en las muestras preparadas. En ninguno de los espectros se registra la banda a 1365 cm^{-1} característica del anión carbonato, por lo que se puede asegurar la falta de contaminación por este anión en la interlámina.

El proceso de envejecimiento no sólo conduce a un aumento del grado cristalino de los sólidos preparados, sino que la estabilidad térmica de los compuestos se ve también modificada por el proceso de envejecimiento en el horno microondas. De este modo, un progresivo aumento del tiempo de irradiación da lugar a compuestos con mayor estabilidad térmica.

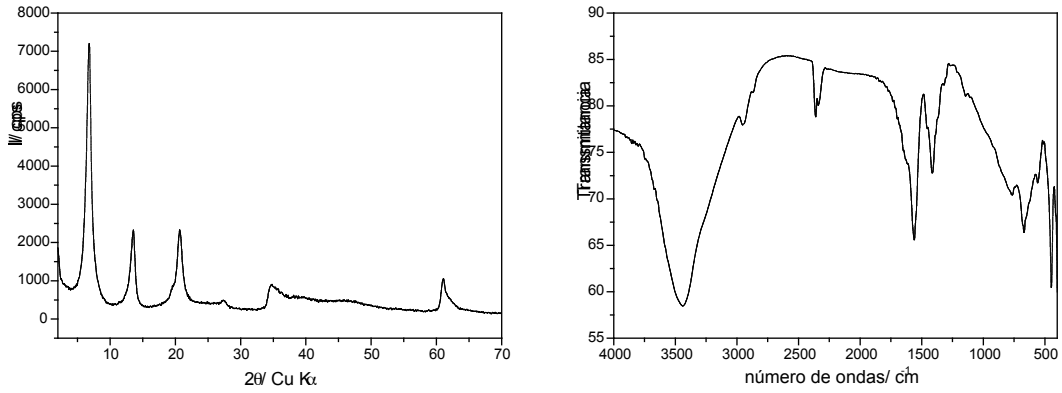


Figura 1. Diagrama de difracción de Rayos X y espectro FTIR de la muestra envejecida en microondas durante 180 min.

Agradecimientos: Los autores agradecen la financiación a JCyL (SA030/03), MCyT (MAT2003-06605-C02-01), y FEDER. PB agradece una beca de investigación de la JCyL.

Referencias

[1] Vaccari, A., Catal Today 1998, 41:53-71
[2] Moreyon, J.E., De Roy, A., Forano, C., Besse,J.P., Appl Clay Sci 1995,10:163-175
[3] Rives, V.: *Layered Double Hydroxide: Present and Future*, Nova Science Publishers, Inc., New York 2001.
[4] Rives, V., Ulibarri, M.A., Coordination Chem Rev 1999, 181:61-120
[5] Del Arco, M., Carriazo, D., Gutiérrez, S., Martín, C., Rives V., Phys Chem Chemical Physics 2004, 6:465-470
[6] Weir, M.R., Kydd, R.A., Microporous Mesoporous Mater 1998, 20:339-347
[7] Yun, S.K., Pinnavaia, T.J., Inorg Chem 1996, 35:6853-6860
[8] Hibino, T., Tsunashima, A., Chem Mater 1997, 9:2082-2089
[9] Miyata, S., Clays Clay Miner 1980, 28:50-56

Arcillas aniónicas con Zn sintetizadas mediante tratamiento microondas-hidrotermal

P. Benito, I. Guinea, F.M. Labajos, V. Rives
Dpto. de Química Inorgánica. Universidad de Salamanca. 37008-Salamanca

El empleo de la radiación microondas como fuente de energía para la síntesis de compuestos inorgánicos ha experimentado un gran desarrollo en los últimos años debido a que, además de reducir el tiempo y el coste del proceso, permite sintetizar compuestos con tamaño de partícula pequeño y uniforme y con elevados valores de área superficial. Aunque el papel de la radiación durante el proceso de envejecimiento no está aún muy claro, las ventajas que proporciona se atribuyen al calentamiento uniforme y rápido del seno de la disolución mediante calentamiento dieléctrico o conducción iónica, con la consecuente eliminación de los gradientes térmicos. No obstante, a veces se han aducido efectos "no-térmicos", como puntos calientes, supercalentamiento, reducción de la energía de activación y mejora del transporte de las moléculas en el seno de la disolución, para explicar algunos resultados obtenidos. El uso conjunto del calentamiento microondas y el tratamiento hidrotermal fue empleado por primera vez por Komarneni y col. [1], y desde entonces se ha sintetizado un gran número de compuestos mediante el método microondas-hidrotermal, entre los que se encuentran las arcillas aniónicas o compuestos tipo hidrotalcita [2-4].

En el presente trabajo se ha empleado el método microondas-hidrotermal para preparar arcillas aniónicas que contienen zinc como catión laminar. Cuando dichos compuestos se someten a tratamiento hidrotermal convencional durante periodos largos de tiempo se ha observado la segregación de óxido de zinc como fase secundaria no deseada [5]. El objetivo de este trabajo es estudiar la influencia de variables tales como temperatura y tiempo bajo la influencia de la radiación microondas en la estructura de compuestos tipo hidrotalcita, para de este modo ser capaces de evitar la segregación del ZnO y obtener compuestos puros y con un alto grado de cristalinidad con tiempos de tratamiento cortos. Para ello se han preparado mediante el método de coprecipitación a pH constante diversas series de arcillas aniónicas con carbonato como anión interlaminar en las que se ha modificado la composición de las láminas. Los compuestos responden a la fórmula general $[Zn_{1-x-0,25}Mg_xAl_{0,25}(OH)_2](CO_3)_{0,125}.nH_2O$, (x= 0, 0.19, 0.375 y 0.56). Los sólidos han sido sometidos a tratamiento microondas-hidrotermal a 100 y 125 ºC entre 10 min y 180 min, estudiando mediante difracción de rayos X la evolución de la cristalinidad en las muestras preparadas para determinar las fases cristalinas existentes en los distintos sólidos.

Los resultados indican que el comportamiento de los sólidos varía con la composición de los mismos. En general, todos los difractogramas presentan las reflexiones características de compuestos tipo hidrotalcita; sin embargo, en el difractograma del compuesto que contiene sólo zinc y aluminio (x=0) como cationes laminares se registran las reflexiones correspondientes al ZnO. Cabe señalar que la cristalinidad de los compuestos obtenidos se ve afectada por la composición laminar: la inclusión de Zn^{2+} en las láminas lleva consigo un aumento progresivo del grado cristalino, reflejado tanto en el aumento de la intensidad de las reflexiones como en la disminución de la anchura de los picos, consecuencia del aumento del tamaño de cristalito. Con respecto a la influencia del tiempo de tratamiento se aprecia, como cabía esperar, que un incremento del tiempo de tratamiento conduce a sólidos con un mayor orden, no sólo en la dirección *c*, es decir en el apilamiento de las láminas, sino también dentro de las mismas, hecho reflejado por una mejor resolución de las líneas de difracción correspondientes a las reflexiones de los planos (110) y (113), Figura 1.

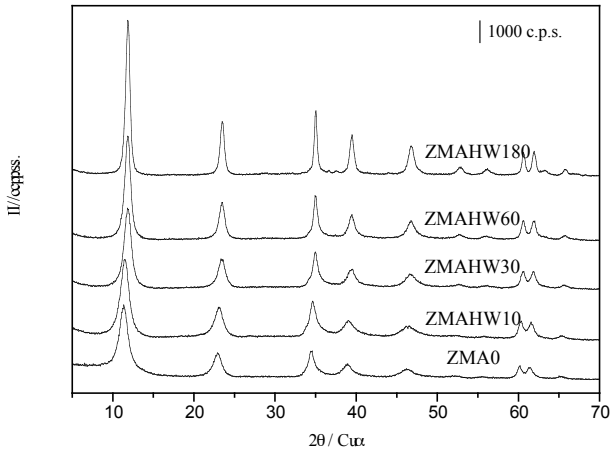


Figura 1. Difractogramas de rayos X de la muestra $[Zn_{0.375}Mg_{0.375}Al_{0.25}(OH)_2](CO_3)_{0.125}.nH_2O$ a diferentes tiempos de tratamiento a 100ºC.

Cuando la temperatura de tratamiento "microondas-hidrotermal" es de 125ºC, sólo es posible preparar materiales con fase tipo hidrotalcita pura para el sistema con una menor cantidad de Zn^{2+}. Para el resto de sistemas, incluso a tiempos de irradiación tan cortos como 10 min, se segrega la fase de ZnO. Sin embargo, empleando 100 ºC como temperatura de tratamiento "microondas-hidrotermal", es posible aumentar el grado cristalino de los sólidos, obteniendo compuestos hidrotalcita puros. Para los sistemas con x = 0.19 y 0.375, a esta temperatura, no se detecta ZnO en los difractogramas, incluso con un aumento del tiempo de tratamiento hasta 180 min. Cuando se aumenta la cantidad de zinc laminar, sin embargo, se debe reducir el tiempo de tratamiento para obtener sólo fase tipo hidrotalcita, pues el mayor contenido en cinc favorece la segregación del óxido.

Los parámetros de celda *c* y *a* proporcionan también información útil acerca del proceso. La incorporación de zinc conduce a un aumento en el valor de *a*, mientras que los valores de *c* se ven afectados principalmente por el tiempo de tratamiento. En todos los casos se observa una disminución progresiva del parámetro de celda *c* con un aumento del tiempo de irradiación, indicando un mayor orden en el espaciado interlaminar, de modo que se maximizan las interacciones lámina-interlámina reduciendo el espaciado basal.

De todos los datos se concluye que controlando tanto el tiempo de envejecimiento como la temperatura a la que se lleva a cabo el mismo es posible obtener arcillas aniónicas con zinc como catión laminar evitando la segregación de óxido de zinc como fase secundaria.

Agradecimientos: Los autores agradecen la financiación a MCyT (MAT2003-06605-C02-01), Fundación Samuel Solorzano, JCyL (SA030/03) y FEDER. PB agradece una beca de investigación de la JCyL.

Referencias

[1] S. Komarneni, R. Roy, Q. H. Li, Mater. Res. Bull. 1992, 27:1393-1405

[2] V. Rives, editor, Layered Double Hydroxides: Present and Future, Nova Sci. Pub., Inc., New York, 2001.

[3] S. Kannan; R. V. Jasra, J. Mater. Chem. 2000, 10:2311-2314

[4] D. Tichit, A. Rolland, F. Prinetto, G. Fetter, M. J. Martínez-Ortiz, M. A. Valenzuela, P. Bosch, J. Mater. Chem., 2002, 12:3832-3838

[5] J. T. Kloprogge, L. Hickey, R. L. Frost, J. Solid State Chem, 2004, 177:4047-4057

Intercalación de *naphtol blue black* en arcillas aniónicas

P. Benito, F.M. Labajos, S. Redondo, V. Rives
Dpto. Química Inorgánica. Universidad de Salamanca.37008. Salamanca.

Las arcillas se pueden emplear en procesos de descontaminación de aguas en efluentes de industrias textiles para proceder a la eliminación de los tintes, como alternativa al carbón activo, ya que a diferencia de éste constituyen un grupo de materiales fáciles de obtener y su proceso de regeneración es sencillo y económico [1,2]. Entre estos materiales se encuentran las arcillas aniónicas o compuestos tipo hidrotalcita en las que las moléculas orgánicas de los tintes además de adsorberse en la superficie del sólido, cuando se trata de aniones cargados negativamente, pueden intercalarse en su estructura laminar, aumentando de este modo considerablemente la capacidad de adsorción [3-5]. Por otro lado, aprovechando la capacidad de intercambio iónico de las arcillas aniónicas es posible realizar el proceso contrario, es decir, llevar a cabo la síntesis de nanocompuestos híbridos orgánico-inorgánicos. En dichos materiales el "host" lo constituyen los compuestos tipo hidrotalcita mientras que el "guest" son los aniones de las moléculas orgánicas de los tintes. Una vez sintetizado el material se puede procede a la liberación controlada de dichas moléculas a una disolución acuosa, aplicable en procesos de tintado lentos. Según los datos recogidos en bibliografía, la síntesis de estos materiales se ha realizado principalmente mediante dos métodos: "spontaneous self-assembly" e intercambio aniónico [6-8]. Cabe destacar que en ambos casos una vez obtenido el precipitado se somete la suspensión a procesos de envejecimiento con el objetivo de obtener nanocompuestos bien cristalizados.

En el presente trabajo se ha procedido a la intercalación de naphtol blue black, NBB, en arcillas aniónicas Mg,Al con relación Mg^{2+}/Al^{3+} = 3/1. El NBB es un tinte ácido con un gran número de aplicaciones entre las que cabe destacar: colorante en productos alimenticios, y cosméticos en algunos países; marcador de proteinas en cromatografía y electroforesis y marcador biológico. El NBB se usa ampliamente también en la industria textil, como tinte de lana, nylon, seda, así como en procesos de impresión y estampado. Otros usos industriales incluyen coloreado de jabones, marcadores de madera y preparación de tintas de escribir.

Para realizar la síntesis del nanocompuesto, a diferencia de los trabajos existentes en la bibliografía, se ha empleado el método de coprecipitación; ya que éste constituye el proceso de síntesis más sencillo, evitando la aparición de fases secundarias no deseadas. El precipitado ha sido sometido a diferentes tratamientos de envejecimiento: agitación vigorosa de la suspensión durante 12 h, muestra MANBBAG, tratamiento hidrotermal durante 5 días, muestra MANBBHT5 y por último tratamiento microondas hidrotermal durante 60 min, muestra MANBBHW60, comparando los resultados obtenidos en los tres casos, con el correspondiente precipitado no envejecido, muestra NANBB0.

Los difractogramas de rayos X, Figura 1, confirman la intercalación de la molécula de NBB en el espaciado interlaminar, con un espaciado basal de aproximadamente 19 Å. En todos los casos la única fase cristalina detectada es la hidrotalcita. Cuando el precipitado se envejece bajo agitación constante durante 12h a temperatura ambiente, muestra MANBBAG, no se observa una mejora apreciable de la cristalinidad de los materiales. Sin embargo, se aprecia un aumento en la intensidad de las reflexiones y una disminución de la anchura de los picos cuando las muestras se someten a tratamientos hidrotermales. Si se comparan los resultados

obtenidos mediante los dos métodos es importante señalar que la muestra envejecida en el horno microondas durante un periodo de 60 min, muestra MANBBHW60, presenta una cristalinidad superior a aquella envejecida en un horno convencional durante 5 días, muestra MANBBHT5. Confirmando la utilidad de la radiación microondas en el proceso de síntesis de estos híbridos, ya que además supone un gran ahorro de tiempo y de dinero, considerando también la baja potencia requerida por el microondas para mantener la temperatura del proceso.

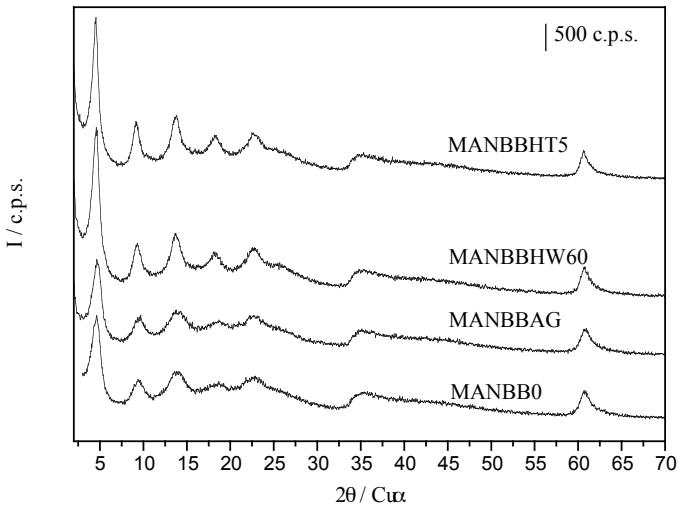


Figura 1. Difractogramas de rayos X de las muestras indicadas

Los espectros de FT-IR confirman la ausencia de aniones carbonato en los nanocompuestos preparados, registrándose para todas las muestras las bandas características tanto de las láminas tipo hidrotalcita como las correspondientes al anión del naphtol blue black.

Por último, comentar que el proceso de descomposición térmica del tinte se ve modificado por su inclusión en el espaciado interlaminar de las arcillas aniónicas, siendo más estable la molécula orgánica cuando se encuentra formando parte del nanocompuesto. A su vez, se ha observado también que el envejecimiento no sólo influye en el grado de cristalinidad de los híbridos sino que también modifica sus propiedades térmicas.

Agradecimientos: Los autores agradecen la financiación a MCyT (MAT2003-06605-C02-01), Fundación Samuel Solorzano, JCyL (SA030/03) y FEDER. P. Benito agradece su beca de investigación a la JCyL.

Referencias

[1] C.C. Wang, L.C. Juang, T.C. Hsu. L.K. Hsu, L.K. Lee, J.F. Lee, J. Coll. Interf. Sci. 2004, 273, 80.
[2] A.G. Espantaleón, J.A. Nieto, M. Fernández, A. Marsal, App. Clay Sci 2003, 24, 105.
[3] J. Orthman, H.Y. Zhu, G.Q. Lu, Separation and Purification Technology 2003, 31, 53.
[4] N.K. Lazaridis, T.D. Karapantsios, D. Georgantas, Water Research, 2003, 37, 3023.
[5] M.-X. Zhua, Y.-P. Li, M. Xie, H.-Z. Xin, J. Hazardous Mater. B 2005, 120, 163.
[6] M.Z. bin Hussein, A. H. Yahaya, L.M. Ping, Dyes and Pigments, 2004, 63, 135.
[7] M. Z. bin Hussein, Z. Zainal, A. H. Yahaya, A. B. A. Aziz, Mater. Sci. and Engineering B 2002, 88, 98.
[8] M. Z. bin Hussein, A. H. Yahaya, M. Shamsul, H. M. Salleh, T. Yap, J. Kiu, Mater. Letters, 2004, 58, 329.

Caracterización geoquímica de los residuos de gravera generados en el área Valdetorres de Jarama-Talamanca de Jarama (Madrid)

Blanco García, I[1,3]; Cappuyns, V[3]; Sánchez, C.J[2]; Swennen, R[3]; Rodas, M[1]; Elsen, J[3].& Alonso-Azcarate, J[4]

[1] Dpto. de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria s/n, 28040, Madrid
[2] Laboratorio de Mineralogía Aplicada, Facultad de Ciencias Químicas. / Edf. Iparraguirre. Universidad de Castilla-La Mancha, Avd. Camilo José Cela, 3, 13071, Ciudad Real
[3] Fysico-Chemische Geologie, K.U.Leuven, Celestijnenlaan 200C, B-3001 Heverlee, Bélgica
[4] Facultad de Ciencias del Medioambiente, Universidad de Castilla-La Mancha, Avd. Carlos III s/n, 45071, Toledo.

1. Introducción

La minería de áridos lleva asociada la movilización de grandes volúmenes de rocas y la generación de residuos en forma de lodos y estériles. Estos residuos están constituidos por particulas de roca de diferentes tamaños que pueden incluir otros componentes incorporados en el proceso de beneficiado y tratamiento. En este trabajo se estudian los lodos residuales generados en el proceso de lavado de las gravas y arenas del sistema sedimentario del río Jarama. Se han seleccionado dos graveras representativas que procesan conglomerados inconsolidados de las terrazas intermedias (+12-30 m) del curso medio, en el área de Valdetorres de Jarama - Talamanca de Jarama. El objetivo es estudiar las características composicionales (diffracción de rayos X, espectroscopía de absorción atómica, espectroscopía de masas por plasma de acoplamiento inductivo) y fisicoquímicas (pH, distribucion de los tamaños de partícula) de los lodos residuales (L1, L2, L3), determinando el contenido en Fe, Al, Ca, Mg, Mn, Na, K, As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Se, Sr, V y Zn. Para comparar los resultados obtenidos sobre los lodos residuales se han estudiado paralelamente dos muestras arcillosas "naturales" que proceden del sustrato arcilloso del mioceno (Unidad Inferior) recogidas en San Martín de la Vega (S1, S2).

2. Resultados y discusión

La composición mineralógica está representada por filosilicatos, cuarzo, feldespatos e indicios de carbonatos (Tabla I). Los filosilicatos de la fracción 2-20 micras están constituidos por illita y caolinita, con indicios de esmectita en los lodos y clorita en las muestras del sustrato. Sin embargo, las arcillas de los lodos son nétamente esmectíticas, con valores similares de illita y caolinita, e indicios de clorita e interestratificados, que permite diferenciarlas de las muestras illítico-caoliníticas del sustrato, carentes de interestratificados y con indicios de esmectita y clorita. Estos resultados confirman estudios previos realizados en las muestras del sustrato mioceno de la Cuenca terciaria de Madrid [1,2]. Según la clasificación granulométrica de Shepard [3], las muestras se clasifican como arcillas limosas y limos arcillosos, lo que indica la efectividad del proceso de lavado de arenas, generando menos del 10% de particulas arenosas en el lodo residual.

Los valores de pH son inferiores en los lodos residuales (Tabla II), si bien permiten la existencia estable de carbonatos en todos los casos. Las principales diferencias en los elementos mayores se presentan en el Fe, Mg, Mn, Ca y K, cuyos valores son superiores en las muestras del sustrato, especialmente el Ca en S1.

Tabla I. Características fisico-químicas de los lodos (L1-L3) y muestras del sustrato (S1-S2). Ind: Indicios (<5%); I/S: Interestratificados Illita/Esmectita.

	Mineralogía global (%)						Mineralogía <2 micras (%)					Mineralogía 2-20 micras (%)				Tamaños de partícula (%)		
	Cuarzo	Feldespato K	Plagioclasa	Calcita	Dolomita	Filosilicatos	Illita	Esmectita	Caolinita	Clorita	I/S	Illita	Esmectita	Caolinita	Clorita	>63 (arena)	63-2.(limo)	<2 (arcilla)
L1	29	5	6	Ind	Ind	60	11	56	33	-	Ind	27	Ind	73	-	8	63	29
L2	19	17	Ind	Ind	-	64	12	56	32	-	Ind	28	Ind	72	-	9	55	36
L3	5	5	Ind	-	-	90	10	65	25	-	Ind	30	Ind	70	-	2	19	79
S1	7	10	17	Ind	-	66	60	Ind	40	Ind	-	65	-	35	Ind	4	44	52
S2	5	Ind	10	-	-	85	57	Ind	43	Ind	-	63	-	37	Ind	0	61	39

Tabla II. Concentración de elementos mayores y traza en las muestras estudiadas.

	%								mg/kg										
	pH	Fe	Mg	Al	Ca	Na	K	Mn	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sr	Cd	Pb
L1	7.99	2.16	0.07	4.45	0.30	0.38	1.98	0.01	38	64	7	11	14	33	25	3.0	57	0.07	32
L2	6.61	2.32	0.09	5.41	0.31	0.56	2.09	0.01	41	32	7	12	11	32	25	2.0	57	0.03	31
L3	7.31	4.43	0.12	6.46	0.40	0.26	1.57	0.02	65	55	10	25	24	65	39	2.3	39	0.13	32
S1	8.24	3.38	0.58	3.07	4.52	0.50	2.26	0.03	73	45	11	17	22	70	42	3.0	359	0.80	55
S2	8.27	4.69	0.30	4.62	0.71	0.31	2.15	0.02	126	75	19	31	41	94	77	1.0	59	0.13	352

El contenido de metales y metaloides de los lodos (Tabla II) es muy similar al de las muestras arcillosas miocenas y a los citados en suelos de la región [4]. En concreto, los valores de V, Co, Zn, As, Sr, Cd y especialmente Pb, son inferiores en los residuos, por lo no presentan peligro potencial como reservorio de metales pesados.

3. Conclusiones

Los lodos generados en el beneficiado de arenas y gravas en las terrazas intermedias del curso medio del río Jarama son limos arcillosos y arcillas limosas. La fracción arcilla es esmectítica, con caolinita e illita subordinadas. Los niveles de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Se, Sr, V y Zn son bajos, similares a los de las arcillas del sustrato no afectadas por procesos antrópicos.

4. Agradecimientos. Este trabajo ha sido realizado con el apoyo del proyecto BTE 2000/0340 del MCYT; I. Blanco García agradece a la C.A.M. la beca predoctoral FPI y al Ministerio de Educación y Ciencia por la beca postdoctoral MEC/FULBRIGHT. Mostramos nuestra mas sincera gratitud a las empresas Transportes, Obras y Graveras, S.A. y Procosanz Áridos, S.A., por permitirnos estudiar sus residuos.

5. Referencias

1.- Alonso Zarza, A. M.; Calvo, J. P. y García, M. A. (1986). Estud. Geol., 42, 79-101.
2.- Doval, M.; García, P.; Domínguez, M.C. y Brell, J.M. (1985). Trabajos de Geología, U. de Oviedo. 15., 267-274.
3.- Shepard, F.P. (1954). Jour. Sedim. Petrol., 24, 151-158.
4.- Pérez, L; Moreno, A.M y González, J. (2000). Edafología, 7-3, 113-120.

Estudio comparativo de los residuos procedentes de explotaciones de gravas y arenas en los ríos Jarama, Tajo y Henares: Potencialidad como materias primas cerámicas.

Blanco García, I.[1,2]; Barrenechea, J.F.[1]; Rodas, M.[1]; Luque, F.J.[1]; Alonso-Azcárate, J.[3]; Sánchez, C.J.[4], & Dondi, M.[5]

[1] Dpto. de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria s/n, 28040, Madrid
[2] Fysico-Chemische Geologie, K.U.Leuven, Celestijnenlaan 200C, B-3001 Heverlee, Bélgica
[3] Facultad de Ciencias del Medioambiente, Universidad de Castilla-La Mancha, Avd. Carlos III s/n, 45071, Toledo
[4] Laboratorio de Mineralogía Aplicada, Facultad de Ciencias Químicas/Edf. Iparraguirre. Universidad de Castilla-La Mancha, Avd. Camilo José Cela, 3, 13071, Ciudad Real.
[5] CNR-ISTEC, Istito di Scienza e Tecnologia dei Materiali Ceramici, Via Granarolo 64, 48018, Faenza, Italia

Introducción

Las tendencias más recientes en la gestión de recursos naturales se centran en la reducción del volumen de residuos generados y en la búsqueda de nuevas aplicaciones tecnológicas que permitan minimizar su impacto ambiental y los costes asociados. En las explotaciones de áridos se genera un importante volumen de estériles que, tras un proceso de separación, se acumulan en escombreras o en balsas de lodos. El objetivo de este trabajo es el estudio comparativo de las propiedades físico-químicas de residuos procedentes de explotaciones de gravas y arenas en los cursos de los ríos Jarama, Tajo y Henares para establecer su potencial como materia prima en cerámica estructural. En principio, cabe esperar una diferente composición de los sedimentos en función de la naturaleza de los materiales que atraviesa cada río.

Materiales y métodos

La zona estudiada comprende tres áreas dentro de la Comunidad de Madrid: a) el curso medio del río Jarama, entre las localidades de Talamanca del Jarama y San Fernando de Henares (siete explotaciones); b) el curso bajo del río Henares, entre Alcalá de Henares y Torrejón de Ardoz (dos explotaciones); c) parte del curso medio del río Tajo, entre Fuentidueña de Tajo y Aranjuez (cuatro explotaciones). Los áridos se extraen en ocasiones de la llanura de inundación y, más frecuentemente, de los distintos niveles de terrazas. Los residuos estudiados corresponden a las fracciones limo-arcillosas eliminadas mediante lavado en el ciclo de clasificación de arenas y gravas. La mayoría se han recogido en las balsas de lodos, aunque se ha muestreado también la suspensión que sale directamente de las norias, así como el material acumulado en los canales que unen las plantas de lavado con las balsas de acumulación. La metodología empleada se describe en [1]. El estudio tecnológico se ha realizado sobre productos extruidos fabricados exclusivamente con los residuos de las graveras, tanto a partir de residuos individuales o mezclas de residuos, considerando su mineralogía, granulometría y plasticidad, principalmente.

Resultados y discusión

La composición mineralógica global de las muestras del río Jarama está constituida por filosilicatos (15-86%), cuarzo (5-48 %), feldespatos (8-45 %), carbonatos (0-20%), e indicios de hematites. En la asociación de minerales de la arcilla predomina la esmectita (50-90%), con caolinita (5-35%), illita (5-22%) e indicios de clorita. En el caso de las muestras del río Tajo, las diferencias más significativa son la elevada proporción de calcita (30-54 %) y la relativamente baja proporción de filosilicatos (32-59 %), con cuarzo y feldespato como minoritarios. La illita es el mineral de la arcilla predominante en tres de las cuatro explotaciones estudiadas, seguido por la esmectita y caolinita. Las muestras del Henares presentan un mayor contenido en filosilicatos (70-79 %), cuarzo (7-17 %) y menos calcita (8-11 %). De nuevo predomina la illita (54-62 %), con esmectita (30-36 %) y caolinita (8-12%).

La composición mineralógica, distribución granulométrica y los valores de plasticidad han permitido seleccionar una serie de residuos para la realización de ensayos tecnológicos (Tablas 1 y 2). Los resultados previos obtenidos sobre las muestras del río Jarama indican un comportamiento adecuado, por lo que estos residuos pueden considerarse como materia prima cerámica [1].

Tabla 1. Parámetros en seco de las muestras extruidas: mezclas de residuos del Jarama (J1-J4) y residuos del Henares (H12) y Tajo (T45).

	Agua de amasado (% peso)	Contracción de secado (cm m^{-1})	Resistencia a flexión (MPa)	Higroscopicidad (% peso)
J1	33.6	7.2	8.2	1.87
J2	32.1	6.1	7.4	1.73
J3	30.7	4.7	5.0	1.47
J4	28.8	2.4	3.5	0.88
H12	26.0	5.2	4.5	2.27
T45	24.6	5.2	-	2.31

Tabla 2. Parámetros de la muestra H12 cocida.

850ºC					950ºC					1050ºC				
RF	CL	AA	PA	DA	RF	CL	AA	PA	DA	RF	CL	AA	PA	DA
6.8	4.7	19.0	31.7	1.67	6.8	4.8	19.2	31.6	1.64	8.1	4.7	18.3	30.4	1.66

RF: Resistencia a flexión (MPa); CL: Contracción lineal (cm m^{-1}); AA: Absorción de agua (%); PA: Porosidad abierta (%); DT: Densidad aparente (g cm^{-3}).

Conclusiones

Lo más destacado en cuanto a los residuos del Tajo es el alto contenido en calcita y el predominio de las fracciones gruesas (2-20 y 20-60 μm), que da lugar a valores de plasticidad muy bajos. Como resultado, la muestra T45 no soporta el proceso de cocción, por lo que en principio puede descartarse como componente único de pastas cerámicas para extrusión, debiendo estudiar su comportamiento como aditivo. En cuanto a las muestras procedentes del Henares, tanto la distribución granulométrica como los valores de plasticidad son más adecuados, y los ensayos tecnológicos realizados sobre el residuo representativo H12 confirman su potencialidad como materias primas, al igual que los residuos del Jarama. No obstante, es preciso realizar estudios más detallados, formulando pastas cerámicas que permitan mejorar propiedades como la resistencia a flexión, a menores temperaturas de cocción, favoreciendo así su empleo directo en cerámica estructural.

Referencias

[1] Blanco García, I., Rodas, M., Sánchez, C.J., Dondi, M., Alonso-Azcárate, J. (2005). Applied Clay Science 28, 283-295.

Arcillas modificadas con pilares, PILC's, como soporte de catalizadores para la hidrogenación de crotonaldehido

Carmen Blanco, Vesna Krstic, Carmen Pesquera, Fernando González
Grupo de Química Inorgánica. Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica.
Universidad de Cantabria. Avda. de las Castros s/n. 39005-Santander

Objetivos

En este trabajo se plantea estudiar la idoneidad de unos nuevos materiales, PILC's, previamente sintetizados en el laboratorio, como soporte de catalizadores de rodio, sólo o promovido con estaño, y analizar la influencia de las características del soporte en la incorporación de la fase activa, así como en la actividad y selectividad de la reacción de hidrogenación de crotonaldehído en fase gas y a presión atmosférica. Paralelamente se pretende estudiar el posible efecto electrónico que produce el Sn (y diferentes variables de trabajo) en la distribución de los productos de la reacción elegida para su aplicación catalítica.

Parte Experimental

Las arcillas de partida para preparar los soportes con pilares son, dos montmorillonitas, una de Almería y otra de Wyoming. A efectos comparativos se utilizan como soportes las arcillas sin modificar y sílice comercial. Partiendo de las montmorillonitas, a la que se purifica y homoioniza con Na, se sintetizó un material con pilares de Al, utilizando la relación de síntesis OH/Al = 2 y 20meq de Al /g de arcilla y cantidades adecuadas de $CeCl_3.7H_2O$ y de $LaCl_3.7H_2O$ para obtener las relaciones molares de Ce/Al y de La/Al de 1/25 ó 1/5**.** Para el anclaje de los pilares, el material fue calcinado a 400ºC durante 2 horas.

Los materiales anteriormente referidos, así como las arcillas de partida y la sílice comercial, se emplean como soportes de catalizadores de rodio (1%), cuya preparación se lleva a cabo mediante adsorción en disolución con intercambio iónico, a través de un organometálico de Rh, concretamente:$[Rh(Me_2CO)_x(NBD)]ClO_4$ (siendo: NBD= norbornadieno y Me_2CO = acetona), a temperatura ambiente y en medio cetónico. Asimismo, en alguno de los casos, se le adiciona Sn (en diferentes %) a partir de acetato de Sn (como promotor). Estos materiales o precursores de catalizador se secan al vacío y serán reducidos *in situ* en el momento previo de la reacción.

Se caracterizan los soportes y catalizadores por diferentes técnicas instrumentales: UV-Vis, espectroscopia de IR, ATG/DTG, DRX, isotermas de adsorción-desorción de N_2, quimisorción de amoníaco, adsorción-desorción de piridina mediante DRIFTS, y se aplican en la reacción de hidrogenación de crotonaldehido en fase gas.

La hidrogenación catalítica se lleva a cabo en un micro-reactor de lecho fijo a presión atmosférica y a diferentes temperaturas, en el rango de 140-280ºC, y se analiza por cromatografia de gases los productos de la reacción. Se estudia la actividad/selectividad en relación con las diferentes características del soporte y las distintas condiciones de trabajo, (temperatura de reducción del Rh y temperatura de reacción), y la presencia de estaño.

Resultados

Mediante DRX se observa que la intercalación de oligómeros en las muestras de partida produce un aumento del espaciado basal de la misma, siendo éste algo superior cuando se utilizan pilares mixtos. A partir de las isotermas de adsorción de N_2 se deduce que los productos apilarados poseen valores de superficie específica y volumen microporoso muy elevados, superando en algún caso, más de diez veces a los materiales de partida.

Los materiales PILC's han resultado soportes idóneos para la formación de catalizadores de rodio habiéndose incorporado aproximadamente el 100% frente al soporte de sílice que resultó ser inferior al 60%. Las características de los materiales sintetizados, empleados como soportes, determinan la dispersión y la capacidad de carga metálica que se incorpora en los mismos. Tanto las montmorillonitas de partida como los productos sintetizados presentan acidez Brönsted y Lewis incrementándose la misma al incorporar las fases metálicas.

Los catalizadores soportados sobre los materiales PILC's presentan elevada actividad a temperaturas relativamente bajas, frente al soportado sobre sílice que presenta una actividad muy inferior. En todos los catalizadores ensayados la selectividad de la reacción es siempre mayor hacia la formación de butanal, independientemente de la temperatura de reacción. La mejor selectividad hacia el alcohol crotílico se obtuvo con el catalizador soportado sobre la montmorillonita de Wyoming con pilares de Al, a mayores temperaturas de reducción de la fase metálica y de la reacción (220-240ºC). Este catalizador presenta una dispersión (500ºC) notoriamente inferior a la del resto de los catalizadores.

La adición de Sn modifica la conversión y la selectividad dando para estos catalizadores la mayor selectividad hacia alcohol crotílico cuando se le adiciona como promotor y a la temperatura de reacción de 240-260ºC. La carga de Sn más favorable es la de 1,7%. Los resultados de la evolución de la conversión con el tiempo (400 minutos) han resultado muy favorables para todos los catalizadores ensayados, destacándose los catalizadores de Rh soportados sobre las arcillas con pilares de Al, que permanecen constante a lo largo del tiempo.

Agradecimientos
Dirección General de Investigación del MCyT por la subvención de los Proyectos Ref.: MAT2002-03808 y MAT2002-02158.

Mineralizaciones de hierro en medio kárstico en una sucesión conglomerática del Neógeno superior de la Cuenca del Almazán

J. A. Blanco, I. Armenteros
Dpto. de Geología, Universidad de Salamanca.

La franja meridional de la sucesión neógena superior (Turoliense-Plioceno inferior) de la cuenca de Almazán está constituida por depósitos conglomeráticos, discordantes sobre el substrato mesozoico de la Rama Castellana del Sistema Ibérico. En pocos kilómetros, estos conglomerados dan paso a facies clásticas finas (lutitas y arenas) con intercalaciones de caliches, que, hacia el centro de la cuenca, cambian a facies de calizas palustres y lacustres.

El karst objeto de este trabajo se desarrolla sobre los depósitos conglomeráticos más proximales junto al zócalo mesozoico. Asociada a estos niveles conglomeráticos karstificados se encuentra una acumulación de oxihidróxidos de hierro de tal magnitud que ha habido intentos de su explotación industrial a lo largo del siglo pasado. Los conglomerados alcanzan en el afloramiento estudiado un espesor de unos 35 m a lo largo de una sucesión progradante-retrogradante. Los conglomerados se disponen en capas tabulares de pocos decímetros a 1,5 metros de espesor, con límites difusos, generalmente planos, y su ordenamiento interno es muy pobre. El centil es de unos 20 centímetros y contiene clastos de calizas y dolomías mesozoicas y, en menor medida (< 15%), de cuarzo policristalino blanco, cuarcita y algún fragmento de rocas intraformacionales, que se encuentran cementados por calcita. Estas características y su situación paleogeográfica indican una sedimentación por flujos viscosos -*debris flows*- movidos por la gravedad en zonas proximales de abanicos aluviales. Los conglomerados presentan algunas intercalaciones de capas sin apenas cantos que suelen estar carbonatadas y representan caliches masivos con algún nivel de costra laminares. Distalmente del borde (a partir de 1 a 2 Km.) los conglomerados son de menor centil, muestran ordenamiento interno y alternan con capas de arenas lutíticas y lutitas más o menos encostradas por carbonato. La fuerte cementación carbonatada y el desarrollo de caliches masivos y laminares representan precipitación calcítica en ambiente vadoso, que se liga a etapas con fuerte evaporación.

Al microscopio las facies conglomeráticas y caliches asociados presentan estas características:

1. Facies de conglomerados: muestra clastos de calizas mesozoicas (calcilutitas, calcarenitas, biocalcarenitas, con texturas neomórficas), caliches intraformacionales y algún grano disperso de cuarzo, rodeados de una matriz micrítica de precipitación secundaria, en la que se diferencian elementos clásticos carbonatados de tamaño arena-limo. La porosidad es móldica, intergrumosa y microcaverna (tipo *vug*), que se rellena por esparita.
2. Facies de caliche: su microfacies está constituida por una microestructura masiva a grumosa en áreas contiguas de límites difusos y es de naturaleza micrítica a microesparítica (tamaño de cristal: 4 a 20 micras). Contienen granos dispersos de cuarzo, alguna mica y granos de carbonato alóctono, parcialmente asimilados por el proceso de encostramiento carbonatado y que pasan casi inadvertidos. La porosidad es alargada (tipo canal), con secciones de 20 a 500 micras y corresponden a trazas de raíces de diverso rango, que se rellenan parcialmente de esparita. Existen facies de caliche laminar constituido por una alternancia de laminas micríticas milimétricas que suelen alternar con otras de carácter grumoso menos definidas. Estas estructuras laminares se encuentran en torno a cantos del conglomerado, así como en capas centimétricas paralelas a la estratificación y en otras disposiciones rellenando poros y grietas. Localmente aparece una textura de caliche macrocristalino, constituida por cristales que crecen en forma foliares contiguas dispuesta en

abanico cuando son vistas en sección. Los límites intercristalinos son irregulares (a veces serrados) y los cristales muestran extinción ondulante. Su estructura radial es similar a la que se observa en esferulitos: el centro o núcleo de los diferentes agrupamientos cristalinos está constituido por cristales equidimensionales que hacia el exterior se reducen en número, aumentan su tamaño y toman un crecimiento elongado en forma foliar.

El resultado de la repetición de sucesivos procesos de encostramiento carbonatado, actuando en este conjunto de capas tabulares conglomeráticas ricas en detríticos carbonatados, es una sucesión litológica con una alta proporción de carbonato que ha permitido el proceso de karstificación. Este se manifiesta desde la aparición de fisurillas de escasos milímetros hasta la formación de cavidades de volumen superior a la decena de metros cúbicos. De esta forma es posible observar, en un corte vertical, zonas escasamente cementadas, en las que se observa su primitiva organización sedimentaria (capas, alineaciones de cantos, láminas..), alternando con zonas más cementadas que delimitan a techo y muro las cavidades kársticas. Merece señalar que las condiciones vadosas de fuerte evaporación y en medio endorreico, donde se generaron los depósitos conglomeráticos y los encostramientos carbonatados al final del Neógeno, cambiaron en los albores del Cuaternario hacia las condiciones de medio exorreico, nivel freático bajo y circulación vertical del agua, que perduran hasta la actualidad y han permitido el desarrollo del karst. Este se sitúa en el límite actual de las cuencas hidrográficas del Duero y Ebro (Jalón) y es, en definitiva, una consecuencia de la apertura de las mismas (exorreismo atlántico para el Duero y mediterráneo para el Ebro)

La principal característica del karst estudiado es la intensa iluviación de arcillas rojas que acompaña al avance del proceso de karstificación. Únicamente es posible observar figuras de autentico lapiaz vacío en superficie o en los primeros decímetros. A partir de esta profundidad toda fisurilla, grieta, conducto, cavidad, caverna y demás formas de disolución de la masa carbonatada, aparecen con el consiguiente tapiz de arcillas iluviadas, En los grandes conductos o bolsadas además de los recubrimientos producidos por la iluviación, es posible ver depósitos de fangos rojos muy arcillosos apenas estructurados. Es probable que en estos grandes conductos se puedan haber producido movimientos en masa de productos derivados de la descalcificación de la masa conglomerática. En cualquier caso todas las cavidades, macroscópicamente observables, aparecen actualmente rellenas, sea de arcillas rojas iluviadas, sea de fangos arcillosos o, también, de una masa de oxihidróxidos de hierro que será descrita posteriormente. Al microscopio, la iluviación de arcillas es más penetrativa, ya que hasta las fisuras más pequeñas aparecen con la consiguiente iluviación de arcillas rojas. Este tapizado inicial y relleno posterior, al ser tan sistemático ha impedido la precipitación de cualquier tipo de depósito espeleotémico.

En las acumulaciones de arcillas y fangos rojos de las cavidades kársticas se observan procesos de sustitución o reemplazamiento de la masa silicatada por oxihidróxidos de hierro. Estos procesos son más o menos complejos pero siempre graduales desde el extremo silicatado de las arcillas rojas hasta masas puras de goethita y/o hematites. El aspecto de las acumulaciones de oxihidróxidos es muy variable desde metálico hasta terroso pasando por formas concéntricas o mamelonadas que traducen procesos de iluviación. El color también varía entre el negro de las acumulaciones más metálicas hasta el amarillo de las más terrosas pasando por el rojo de las fases transicionales arcillas-oxihidróxidos. Al microcopio, el proceso de reemplazamiento de arcillas por oxihidróxidos es aún más evidente por la abundancia de tránsitos graduales y la presencia de litorrelictos de arcillas y fangos en la masa metálica.

Trabajo financiado por el Proyecto BTE2002-04017-C02-02

Aportación de los estudios mineralógicos en los criterios de prospección de arcillas blancas en Sayago- Zamora

José A. Blanco Sánchez
Dpto. de Geología (Area Geodinámica Externa) Universidad de de Salamanca

En el borde SW de la Cuenca Terciaria del Duero (Provincias de Avila, Zamora y Salamanca) el contacto Zócalo Hercínico-Unidad Inferior del Paleógeno (Areniscas Silíceas) presenta un rasgo diferenciador que hace único dicho contacto. En efecto, de forma sistemática la Unidad Inferior del Paleógeno fosiliza una profunda alteración de carácter meteórico que afecta a todo tipo de materiales hercínicos susceptibles de reposar bajo dicho contacto: granitoides, rocas de alto metamorfismo regional, metasedimentos…. Esta alteración meteórica preterciaria provoca un reemplazamiento parcial o completo de los minerales primários fundamentalmente por caolinita, aunque pueden encontrarse otros minerales arcillosos (esmectitas), otras fases silicatadas neoformadas (ópalo) y más comúnmente oxihidróxidos de Fe y Mn. Los perfiles de alteración pueden tener una potencia desde varios metros a escasas decenas de metros. Presentan en su borde inferior un contacto gradual hacia la roca sana, y están más o menos erosionados en su parte superior sobre la que se apoya la Unidad Inferior del Paleógeno. En su conjunto esta alterita puede ser definida como un "saprolito de estructura conservada" ó "saprolito grueso" ya que a pesar de las profundas modificaciones mineralógicas que en el se han producido, suelen ser fácilmente reconocibles bastantes características identificativas de la roca original. Solo de forma puntual pueden conservarse en el techo de estos perfiles de alteración horizontes de tipo "saprolito fino" o "saprolito de estructura no conservada" e incluso algún resto de corazas ferruginosas.

Una acumulación de caolinita de tales dimensiones podría llevar a pensar en la posibilidad de su aprovechamiento industrial, pero diversos problemas relacionados frecuentemente con la tinción roja de todo el saprolito y, en especial en su parte superior, hacen que no haya sido posible el aprovechamiento masivo del caolín. Como excepción a este problema del color del saprolito pueden mencionarse dos explotaciones muy peculiares, donde efectivamente se aprovechaba caolín de color blanco. Estas explotaciones se sitúan en la comarca de Sayago en Zamora, estando la primera de ellas en el entorno Peñausende-Tamame, donde desde antiguo hasta hace escasas décadas, se purificaba caolín para el blanqueo de fachadas y la segunda en Pereruela donde se continúa utilizando el saprolito blanco, en su conjunto, para la elaboración de la conocida cerámica de dicha localidad. Es únicamente a partir de principios de los noventa cuando en los alrededores de las localidades anteriormente citadas se inicia una verdadera explotación industrial del saprolito, siendo el caolín de alta blancura uno de sus principales productos finales.

El objetivo de este trabajo es abordar algunas peculiaridades de la alterita caolinítica de la comarca de Sayago que hacen posible la obtención, con fines industriales, de caolín blanco. En primer lugar es preciso señalar que los "saprolitos blancos" se restringen a los substratos graníticos, estando, por tanto, excluidos los saprolitos desarrollados sobre substratos metamórficos o metasedimentários. Dentro del amplio espectro de granitos de Sayago los saprolitos mas blancos suelen ser aquellos que se desarrollan sobre los granitos equigranulares de tamaño fino-medio. Es mucho menos frecuente encontrar saprolitos blancos sobre los granitos porfídicos y muy especialmente sobre las abundantes facies de granitos con grandes megacristales feldespáticos. Dentro de los granitos equigranulares son especialmente propensos al desarrollo de buenos saprolitos caoliníticos aquellas facies de carácter mas monzonítico en las que el conjunto de plagioclasas es más abundante que el de feldespato potásico. En resumen, la mineralogía primaria del granito tipo, susceptible de

caolinizarse adecuadamente, estaría formada, en orden de abundancia decreciente, por el siguiente cortejo: cuarzo, plagioclasas ácidas alternando con otras zonadas, feldespato potásico, mica blanca, biotita y distintos minerales accesorios entre los que destaca por su abundancia el apatito.

La paragénesis granítica citada puede haber sido modificada, posteriormente a su formación, por procesos metasomáticos o hidrotermales y que son muy anteriores a la alteración meteórica caolinizante. En efecto, es muy frecuente observar procesos de sericitización de feldespatos, en especial de las plagioclasas zonadas así como procesos, más o menos avanzados, de cloritización de la biotita. Por sericitización de feldespatos debe entenderse la neoformación de pequeños filosilicatos tipo mica blanca ó illita que en el caso de crecer a expensas de una plagioclasa traducen, evidentemente, un metasomatismo potásico. La cloritización de la biotita comienza por una pérdida de las características ópticas del citado mineral y termina por un reemplazamiento del cristal de biotita por una masa verdosa de cloritas con segregaciones de microcristales de óxidos de hierro. Estos dos procesos, sericitación de feldespatos y cloritización de la biotita han sido observados por todo el conjunto granítico de Sayago, en tanto que la caolinización generalizada se restringe al contacto granitos-Unidad Inferior de Paleógeno. Este dato confirma que sericitización+cloritización son procesos de alteración distintos a la alteración caolinizante y cronológicamente anteriores.

La alteración y consecuente reemplazamiento por caolinita de la paragénesis granítica puede llegar a ser casi completa, pero el proceso sigue un orden que viene impuesto por el grado de alterabilidad de los diferentes minerales primarios. En primer lugar desaparecen las plagioclasas reemplazándose por caolinita, después lo hacen el feldespato potásico y la biotita y finalmente, la mica blanca y el cuarzo; estos últimos raramente llegan a ser reemplazados al completo en el saprolito grueso. Una mención especial merece la alteración de los cristales de micas tanto biotita como moscovita. La alteración de ambos minerales se manifiesta por la progresiva fragmentación de los cristales con aparición de desflecamientos, a través de los cuales progresa el reemplazamiento caolinítico. Ya ha sido apuntado que la moscovita disminuye su concentración pero no desaparece en el saprolito grueso; en cambio, los pequeños fragmentos de biotita pueden terminar desapareciendo, aunque es frecuente ver restos de pequeños fragmentos biotíticos, más o menos alterados, en todo el espesor del saprolito. Esta lenta desaparición de la biotita debe de ser un factor importante en la coloración del saprolito ya que a partir de los restos biotíticos se produce una difusión de color rojo que afecta a la matriz caolinítica envolvente.

Del conjunto de datos expuestos se deduce que la desaparición de la biotita por procesos de cloritización puede ser un rasgo importante en la blancura del saprolito. Se ha observado en varias alteritas graníticas estudiadas que la clorita desaparece, reemplazandose por caolinita, desde los primeros estadios de la alteración, incluso más rápidamente que la plagioclasa. Esto debe provocar la fijación del hierro de la clorita como oxihidróxidos desde los primeros estadios de la alteración caolinizante y dicha fijación del hierro, va a impedir su posterior difusión por la matriz caolinítica. Este proceso marcaría una importante diferencia con los saprolitos graníticos en los que la biotita no ha sido previamente cloritizada. En estos últimos, debido a la lenta alteración de los restos biotíticos, la tinción de la matriz caolinítica continúa durante todo el proceso de caolinización coloreandose todo el saprolito.

Como conclusión, parece claro que un buen criterio de prospección de saprolitos caoliníticos, susceptibles de ser aprovechados como fuentes de arcillas blancas, deben ser los granitos monzoníticos de grano fino ó medio en los que la biotita haya sido previamente cloritizada.

Trabajo financiado por el Proyecto BTE2002-04017-C02-02.

Catalytic wet peroxide oxidation of reactive azo dyes over iron-containing pillared beidellite catalyst

Cezar Catrinescu[a,b], Mariana Neamtu[a], Jocelyne Miehe-Brendlé[c], Martí Gich Garcia[d] and Antonius Kettrup[e]

[a]Department of Environmental Engineering, Technical University of Iasi, 71 Bd. Mangeron, 700050 Iasi, Romania
[b]Centro de Química da Madeira, Campus da Penteada, 9000-390 Funchal Portugal
[c]Laboratoire de Materiaux Mineraux, CNRS UMR 7016, 3, rue Alfred Werner, Mulhouse-Cedex, France
[d]Institut de Ciencia de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC), Esfera UAB, 08193 Bellaterra
[e]Chair of Ecological Chemistry, Technical University of Munich, 85350 Freising-Weihenstephan, Germany

The textile dyeing and finishing industry is a major water consumer and an important pollution source among industrial sectors. Textile wastewater contains considerable colour, suspended solids, chlorinated organics, surfactants, some heavy metals and has variable pH, temperature, and COD. Moreover, the biological treatment is not feasible since used reactive azo dyes and other additives are poorly biodegradable. A significant remainder of about 40–70% of COD and colour in textile finishing industry effluents, after conventional biological treatment, requires an advanced treatment to improve the quality.

The efficiency of advanced oxidation processes (H_2O_2, O_3, Fenton reagents with or without UV light) for degradation of azo dyes has been extensively documented [1,2]. However, the high consumptions of expensive oxidants, the generated sludge and high operating costs limit the application of the AOPs. An alternative method could be the use of heterogeneous solid Fenton catalysts, but only few attempts have been made to evaluate their potential [3-5]

The aims of this paper were (i) to synthesize and characterize a mixed Al-Fe oxide pillared synthetic beidellite and (ii) to assess its catalytic performances in a Fenton-like process for the oxidation of a reactive azo dye, *C.I. Reactive Yellow 84* (RY84). The data obtained by using an ion-exchanged zeolite (Fe-Y) catalyst is also given for comparison.

The reactive azo dye *C.I. Reactive Yellow 84* was obtained from BASF (Germany) as commercially available dye and used without further purification. The host clay used to prepare the pillared beidellite was a Na-beidellite synthesized by hydrothermal crystallization in acidic fluoride medium [6]. The Al-Fe-PILC catalyst was prepared by pillaring the host clay, with oligomeric solutions of both Al and Fe, with an Al/Fe molar ratio of 1/9. Dye oxidation was carried out in a 250 ml thermostated glass reactor equipped with a magnetic stirrer, a reflux condenser and a pH electrode. The experimental set-up and analytical procedures were described in detail in a previous paper [3].

The *d*001-spacing was measured as 1.72 nm by XRD analysis. The BET specific surface area determined by nitrogen adsorption is equal to 233.1 m^2/g. The chemical analysis gave a Fe_2O_3 content of 9.49 % (on dry basis) and the TG revealed a water loss of 14.09 %. The acidity determined by ammonia-TPD was 0.536 mmol NH_3 g^{-1}.

Mössbauer spectroscopy was tentatively to identify the active iron species intervening in the reaction. The study of phyllosilicates by Mössbauer spectroscopy is associated with a variety of potential pitfalls, due to the platy morphology and preferred orientation of the clay platelets. Thus, unequivocal information that can be gained from such work is often restricted to the determination of the oxidation state of iron and average structural site distortions.

The Mössbauer spectra recorded at both RT and 77 K were fitted with two dubletes (e.g., at 77K: IS = 0.52 mm s^{-1} - QS= 0.6 mm s^{-1} and IS = 46 mm s^{-1} - QS= 1 mm s^{-1}) illustrating the presence of two distinct forms of iron atoms in Fe^{3+} charge state. They could be attributed to (i) iron oxide clusters precipitated on the clay surface and to (ii) the iron species belonging to the pillars.

A preliminary study showed that the ion-exchanged catalyst was very active, allowing us to achieve 99.93% color removal, 74.14% COD and 64.21% TOC reductions, after 60 min of oxidation at pH 5, T = 50 °C, with a catalyst concentration of 1 g/l and 20 mmol/l H_2O_2. Only 29.80% color removal, 13.7 % COD, and 7.1% TOC reductions were reached by catalytic oxidation of RY84 over Al-Fe-PILC catalyst, in the same reaction conditions. However, Al-Fe-PILC became very active under more severe reaction conditions (pH=3.5, T = 70 °C): 99.8% color removal and 48 % TOC reduction.

As expected, the iron leaching is considerably lower for Al-Fe-PILC (0.12 ppm) than for Fe-Y (2.68 ppm). Thus, about 9% of the initial amount of iron in the Fe-Y sample is lost through leaching.

The changes in absorption at 254 and 280 nm of the reaction solution was also followed during 2 h treatment period (pH=5.0, T = 50 °C) to verify the formation and concomitant disappearance of double bonds and aromatic compounds from the dye solution, respectively. The removal of the absorbance at these two UV wavelengths proceeds much more slowly than the decolorization process (removal of absorbance at 406 nm). Using Fe-Y catalyst it was possible to remove 99% of aromatics containing in dyestuff formulation. By the catalytic oxidation of C.I. RY84 over (Al-Fe)-PILC catalyst, it was only possible to eliminate 30% of aromatics after a 2h reaction, but the process performances improved at pH = 3.5 and 70 °C.

These results confirmed that mixed Al-Fe PILCs are active in the catalytic wet peroxide oxidation of reactive azo dyes, but they display a lower activity as compared with the ion-exchanged catalysts. Despite this fact, the high stability to leaching allows their use, at least in a pre-polishing step, for a partial detoxification of bio-recalcitrant wastewaters.

References

1. I. Arslan, I.A. Balcioglu, D.W. Bahnemann, Water Res. 36 (2002) 1143.
2. M. Perez, F. Torrades, X. Domenech, J. Peral, Water Res. 36 (2002) 2703.
3. M. Neamtu, C. Catrinescu, and A. Kettrup, Appl. Catal. B: Environmental 51 (2004) 147-155
4. M. Neamtu, C. Zaharia, C. Catrinescu, A. Yediler, M. Macoveanu and A. Kettrup, Appl. Catal. B: Environmental, 50 (2004) 11-18
5. C. Catrinescu, C. Teodosiu, M. Macoveanu, J. Miehe-Brendle, R. Le Dred, Water Res. 37, (2003), 1154-1160
6. J. Miehe, R. Le Dred, D. Saehr and J. Baron, (1996) in Synthesis of Porous Materials, Zeolites and Nanostructures, M. L. Occelli and H. Kessler (eds.) Marcel Dekker, New York, p.491

Estudio de capacidad de enfriamiento y extensibilidad de peloides usados en distintos balnearios.

P. Cerezo[1], A. Garcés[1], M. Galindo[1], C. Aguzzi[2], C. Viseras[1] y A. López-Galindo[3].

1. Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica. Universidad de Granada
2. Dipartimento di Chimica Farmaceutica. Universitá degli Studi di Pavia (Italia)
3. Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra. CSIC-UGR. Granada

Un Peloide es esencialmente un agente terapéutico termoterápico, constituido por un componente sólido (más o menos complejo) y otro líquido, que puede ser agua mineromedicinal, de mar o de lago salado (1). Pero para adquirir la condición de Peloide tiene que haber sufrido una adecuada maceración o maduración y calentamiento (2, 3).

Los fangos o lodos son los más frecuentemente utilizados. Son sistemas dispersos sólido/líquido de consistencia pastosa, en los que la fase interna esta constituida predominantemente por arcilla y el medio de dispersión es agua mineromedicinal (agua sulfurada, sulfatada o clorurada).

Nuestro estudio se centra en la evaluación y comparación de ciertas propiedades de los peloides (fangos elaborados tras maduración de arcillas con las aguas mineromedicinales) procedentes de distintos balnearios españoles (4). En concreto se ha determinado, la capacidad calorífica, dado que, en general, en baños el peloide debe mantener una temperatura entre 38-45ºC durante un tiempo entre 15-30 minutos, o en aplicaciones locales se debe mantener 20-30 minutos temperaturas entre 40-50ºC.; el pH de los sistemas, porque resultan aconsejables aquellos peloides de pH ácido, que no alteran el manto ácido de la piel (< 6.5), y secundariamente los de pH neutro (6.5-7.5); y la extensibilidad, puesto que esta propiedad resulta ser de gran importancia ya que de ella depende el tiempo y superficie de exposición.

Materiales

Las muestras de fangos usados en diferentes balnearios las denotamos con los números 1-5, siendo 4-A y 4-B el mismo fango en distintos tiempos de maduración. Las propiedades estudiadas son las íntimamente relacionadas con sus objetivos terapéuticos: capacidad calorífica, pH de los sistemas y extensibilidad.

Resultados y discusión

Según los resultados de velocidad de enfriamiento podemos dividir los peloides en dos grupos bien diferenciados: aquellos que transcurridos 25 min mantienen una temperatura ≥ 30ºC (1, 2 y 4-B) que resultarían más adecuados para aplicación general (baños), y los que pasado ese tiempo presentan una temperatura < 30ºC (3, 4-A, 5), idóneos para aplicación local. Destacar que en el caso concreto de 4-A y 4- B el periodo de mayor maduración del peloide influye favorablemente en el mantenimiento de la temperatura.

Por otra parte, el pH permite dividir los fangos:
- pH alcalino: 2
- pH neutro: 4-A > 4-B > 3 > 5
- pH ácido: 1.

El valor de pH es determinante para definir su tipo de aplicación, ya que aquellos de pH neutro y preferentemente ácido serán los que menos alteren el "manto ácido de la piel" y serán más adecuados para su uso en aplicaciones de tipo general, mientras que el caso del fango 2 (pH básico) consideramos más adecuado para empleo en zonas localizadas cuya extensión es menor y en zonas concretas menos sensibles.

En la mayoría de los casos el calentamiento (25º, 37,5º y 50ºC) mantiene o mejora las propiedades de extensibilidad de los fangos estudiados. Es importante resaltar que para 4-A y 4-B (mismo fango a distintos grados de maduración), la extensibilidad resulta dependiente del tiempo de maceración del mismo, siendo mucho mayor para 4-B (> 5 años) que en el caso de 4-A (6-12 meses) (Figura 1).

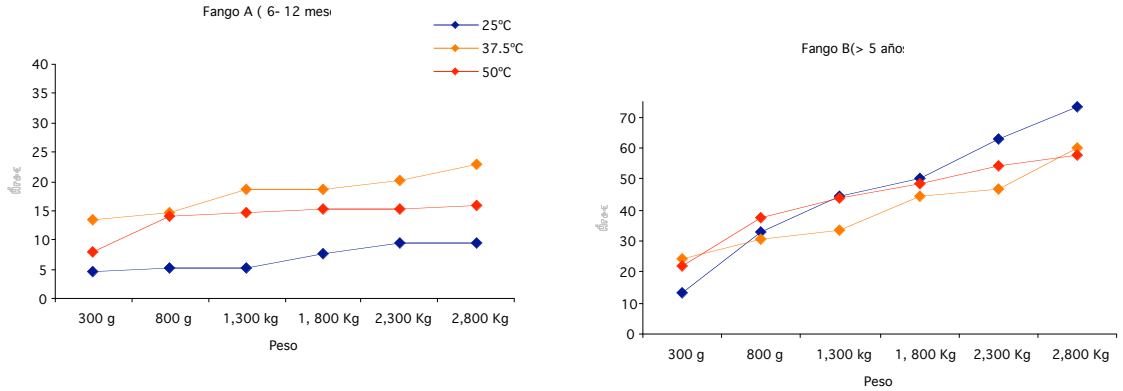


Figura 1. Extensibilidad de los fangos 4A y 4B.

Referencias

1. Ponce Vázquez, J. C., Técnicas Hidrotermales. Aplicaciones a Estética Integral. Ed. Videocinco, Madrid, 1999.

2. V. Summa and F. Tateo. Geochemistry of two peats suitable for medical uses and their behaviour during leaching. *Applied Clay Science*, 15, 1999, 477–489.

3. F. Veniale, E. Barberis, G. Carcangiu, N. Morandi, M. Setti, M. Tamanini and D. Tessier. Formulation of muds for pelotherapy: effects of ''maturation'' by different mineral waters. *Applied Clay Science* 25 (2004) 135– 148.

4. P. Cerezo; C. Viseras; M. Setti y A. López-Galindo. XIV Congreso Nacional Farmacéutico, 129, Alicante, 2004.

5. Determinación de Extensibilidad. PNT. Formulario Nacional Español 1ª Edición. 2003, 209-214.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto MAT2003-06606, del Ministerio de Ciencia y Tecnología y ha sido posible además gracias a la Beca Postdoctoral del Ministerio de Educación y Ciencia de la Dra. Mª del Pilar Cerezo González.

Formulaciones de liberación lenta de herbicidas basadas en montmorillonitas modificadas con cationes orgánicos naturales

M. Cruz-Guzmán, R. Celis, M.C. Hermosín y J. Cornejo.

Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla. CSIC. Avda. Reina Mercedes 10, Apdo. 1052, 41.018. Sevilla.

Los problemas medioambientales asociados al uso de plaguicidas, particularmente de plaguicidas de elevada movilidad, constituyen una preocupación actual por el incremento de la presencia de estos compuestos agroquímicos en aguas superficiales y subterráneas. Con el fin de minimizar las pérdidas por lixiviación, los plaguicidas pueden ser aplicados a los suelos incorporados en una matriz o transportador, que limita la cantidad del plaguicida disponible para estas pérdidas no deseadas. Las organoarcillas se han propuesto no sólo como filtros para la descontaminación de aguas, sino también como estas matrices o soportes en formulaciones de pesticidas para retardar la lixiviación tras la aplicación al suelo [1-3]. Hasta ahora, la mayor parte de la investigación en organoarcillas ha estado relacionada con cationes orgánicos sin grupos funcionales específicos, tales como cationes del tipo alquilamonio, prestándose mucha menor atención a las arcillas modificadas con cationes orgánicos con grupos funcionales polares en su estructura.

En este trabajo, dos montmorillonitas (SWy-2 y SAz-1) modificadas con distintos cationes orgánicos de origen natural y sintético (L-carnitina, L-cistina dimetil éster y hexadeciltrimetilamonio) se han mezclado con dos plaguicidas distintos, la simazina (débilmente básico) e imazetapir (plaguicida anfótero), de diversas maneras (mezcla física, complejo débil y complejo fuerte). De esta forma se obtuvieron las formulaciones que se estudiaron como sistemas de liberación lenta de simazina e imazetapir.

Se observó con las curvas de liberación de simazina en agua a partir de estos complejos que todas las formulaciones con las organoarcillas SW-carnitina y SW-cistina se comportaron como sistemas de liberación lenta de este herbicida, con una liberación inicial de 10 al 25 % y una liberación final de 10 a 55% en 6 días, frente a la liberación instantánea del 100% del herbicida a partir de la formulación técnica, utilizada como referencia. Los perfiles de lixiviación de las formulaciones técnicas y arcillosas se compararon utilizando columnas de suelo empaquetadas manualmente. Todas las formulaciones de arcillas dieron lugar a concentraciones de simazina menores en los lixiviados y a un retraso en el pico de máxima

concentración, sugiriendo una alta eficacia en la reducción del riesgo de contaminación de aguas subterráneas.

Por otro lado, observamos con las curvas de liberación de imazetapir en agua a partir de las formulaciones con las organoarcillas SW-cistina y SA-hexadeciltrimetilamonio que éstas se comportaron como sistemas de liberación lenta del herbicida, con una liberación inicial de 25 al 80 % y una liberación final de 70 a 80% en 6 días, frente a la liberación del 100% del herbicida tras 1 día a partir de la formulación técnica, utilizada como referencia. Los perfiles de lixiviación de las formulaciones técnicas y arcillosas se compararon utilizando columnas de suelo empaquetadas manualmente. Excepto el complejo débil de imazetapir con SW-cistina, las formulaciones de las arcillas SW-cistina y SA-hexadeciltrimetilamonio dieron lugar a concentraciones de imazetapir menores en los lixiviados, mostrando una alta eficacia en la reducción del riesgo de contaminación de aguas subterráneas.

Los resultados de las cinéticas de liberación en agua y de los experimentos de lixiviación en columnas de suelo con preparaciones organoarcilla-plaguicida permiten sugerir el uso de organoarcillas funcionalizadas como soportes para formulaciones de liberación lenta de plaguicidas de forma similar a lo sugerido para organoarcillas con cationes del tipo alquilamonio. La especificidad de las organoarcillas funcionalizadas y el uso de cationes orgánicos naturales, no tóxicos, en la preparación de estas organoarcillas supondrían dos ventajas importantes respecto al uso de organoarcillas tradicionales.

Agradecimientos
Este trabajo ha sido financiado por el proyecto del MCYT REN2001-1700-C02-01/TECNO y por el grupo RNM-124 de la Junta de Andalucía.

Referencias

1. Undabeytia T., Nir S. y Rubin B., 2000. Organo-clay formulations of the hydrophobic herbicide norflurazon yield reduced leaching. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **48**, 4767-4773.

2. Nennemann A., Mishael Y., Nir S., Rubin B., Polubesova T., Bergaya F., Van Damme H. y Lagaly G., 2001. Clay-based formulations of metolachlor with reduced leaching. *Applied Clay Science* **18**, 265-275

3. Celis R., Hermosín M.C., Cornejo L., Carrizosa M.J. y Cornejo J. 2002. Clay-Herbicide complexes to retard picloram leaching in soil. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **82**, 503-517.

Interacciones a corto y largo plazo en una barrera mineral compuesta por hormigón y bentonita

Cuevas, J., Fernández, R., Sánchez, L., Ruiz de León, D., Vigíl de la Villa, R. y Leguey, S.

Universidad Autónoma de Madrid. Facultad de Ciencias. Departamento de Qca. Agrícola, Geología y Geoquímica. Campus de Cantoblanco. Ctra. De Colmenar km 15. 28049 Madrid.

Las barreras minerales compuestas por hormigón y bentonita se han diseñado e investigado en el contexto de un almacenamiento geológico profundo (AGP) de residuos [1]. Este trabajo estudia la interacción con una bentonita de aguas de poro de hormigón sintéticas formuladas de acuerdo con la geoquímica de un hormigón tipo Portland (ordinary portland cement: OPC). En concreto, nuestro objetivo es comparar la reactividad geoquímica en dos diferentes interfases hormigón/bentonita: hidróxidos alcalinos (K-Na-OH) y $Ca(OH)_2$, en condiciones moderadas de temperatura. Estas interfases serán características del entorno geoquímico a corto y a largo plazo, respectivamente.

Se han diseñado experimentos en reactores herméticos de teflon con capacidad para 125 cm^3 de suspensión. En ellos, se mezclan bentonita y disoluciones alcalinas (sólido/líquido 1/5) a 25, 60 y 90 ºC. Se ha empleado la bentonita de referencia española, bentonita FEBEX, después de haberla homoionizado en Mg^{2+}, mediante reacción sucesiva con $MgCl_2$ 0.25 M.

La disolución reactiva se ha remplazado periódicamente, según un ritmo establecido previamente, lo que asegura virtualmente el mantenimiento de condiciones de pH constantes. Por otra parte, los pHs alcanzados, 13-13.2 (disoluciones K-Na-OH) y 11-10.5 (disoluciones con $Ca(OH)_2$, son característicos de un régimen estacionario regulado por la interacción entre el fluido y la bentonita. En estos experimentos, no se pretende explorar únicamente la disolución de los componentes de la bentonita, sino las reacciones de disolución-precipitación que tengan lugar en el sistema. En cada renovación se ha tomado una cantidad de suspensión que contiene aproximadamente 2 g de arcilla seca, con el objeto de estudiar su composición mineralógica mediante difracción de rayos-X. Por otra parte se ha realizado el análisis químico de las disoluciones de reacción en función del tiempo.

La reactividad a corto plazo (hidróxidos alcalinos) se caracteriza por la adsorción de potasio y sodio por parte de la montmorillonita, que se transforma y origina de zeolitas del tipo K,Na-Chabazita. El $Ca(OH)_2$ añadido no produce cambios en la bentonita.

Los resultados ponen de manifiesto la importante reducción de la reactividad que experimenta la bentonita en un entorno exento de hidróxidos alcalinos. No obstante, la etapa de disolución del hidróxido de calcio desde la matriz del hormigón será muy prologada, y por

tanto, aún con velocidades de alteración muy lentas, podrá provocar fuertes impactos a largo plazo. Con el objeto de poner las bases para evaluar este impacto, hemos calculado la velocidad de reacción en los dos casos. En el caso de las aguas sintéticas **K-Na-OH**, se ha empleado la medida del área de la reflexión a 4.45 Å para evaluar el ritmo de transformación de la montmorillonita [2]. Por otra parte, dado que en el caso de las disoluciones saturadas en $Ca(OH)_2$ hemos encontrado una clara dependencia de la concentración de aluminio con el tiempo, podemos calcular la cantidad de montmorillonita disuelta.

La Figura 1 muestra las velocidades obtenidas representadas frente a la ecuación de transformación de montmorillonita FEBEX [2]. Se puede apreciar cómo la ecuación representa de forma razonable los nuevos datos obtenidos a en un intervalo de pH entre 10.5 y 13.2.

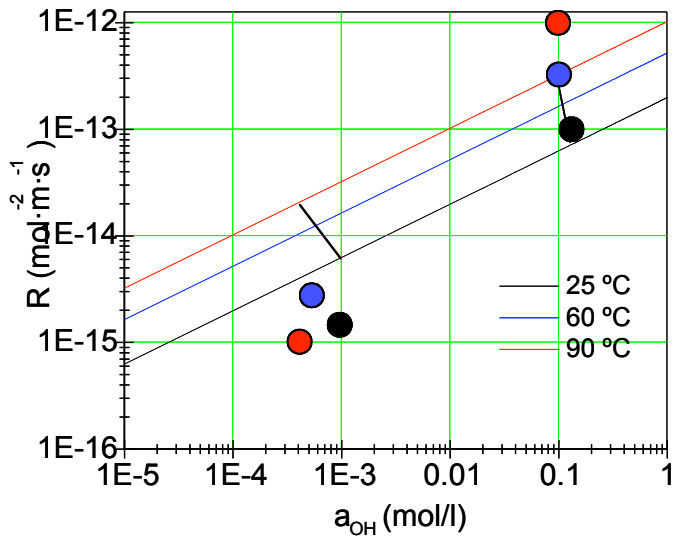


Figura 1: velocidades de reacción medidas en los dos experimentos representadas sobre las ecuaciones cinéticas [2]: **$R\ (mol \cdot s^{-1}) = A\ (m^2) \cdot k\ [OH^-]^{0.5}$; $\ln k = (-20{,}09 \pm 1.37) - (2731 \pm 543) * (1/T)$; $E_a = 22.7 \pm 4.4$ KJ/mol.**

.

Referencias.

[1] Andra (2005). Ecoclay II : Effects of Cement on Clay Barrier Performance - Phase II. Final Report. EC project n°FIKW-CT-2000-00028 ; Andra report.n°CRPASCM04-0009, 381 p.

[2] Sánchez, L., Cuevas, J., Ramírez, S., Ruiz de León, D., Fernández, R., Vigil de la Villa, R. and Leguey, S. (2005). Geochemical reactions of FEBEXx bentonite in hyperalkaline conditions resembling the cement-bentonite interface. *Applied Clay Science* (en prensa).

Nanocomposites basados en quitosano y sepiolita

Margarita Darder[a], Mar López-Blanco[a], Pilar Aranda[a], Antonio Aznar[b], Julio Bravo[b] y Eduardo Ruiz-Hitzky[a,*]

[a]Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, Cantoblanco, 28049-Madrid.

[b]Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química, Universidad Carlos III de Madrid, Avd. Universidad, 30, 28911-Leganés

Existe un interés creciente en el desarrollo de materiales híbridos nanoestructurados provistos de buenas propiedades estructurales y funcionales. En la naturaleza pueden encontrarse algunos ejemplos de este tipo de materiales, como es el caso del nácar, que presenta excelentes propiedades mecánicas debidas a la particular organización de los componentes orgánico (proteína) e inorgánico (aragonito) [1]. Una de las tendencias actuales es la preparación de materiales bioinspirados o biomiméticos por interacción de polímeros de origen natural con sólidos inorgánicos. En esta línea se han preparado nanocomposites basados en la intercalación de distintos biopolímeros dotados de carga positiva en determinadas condiciones, por ejemplo el polisacárido quitosano [2,3] o proteínas como la gelatina [4,5], en filosilicatos laminares del tipo 2:1. Otros materiales biohíbridos análogos se basan en la incorporación de biopolímeros cargados negativamente como los polisacáridos pectina, alginato y carragenano [6] o el ADN [7] en hidróxidos dobles laminares. La combinación de silicatos de tipo fibroso como la sepiolita con colágeno también ha sido ampliamente estudiada, dando lugar a materiales híbridos biocompatibles que han sido aplicados en la regeneración de tejido óseo [8,9].

En el presente trabajo, se han estudiado los materiales resultantes de la combinación del polisacárido quitosano con sepiolita. Junto con las interacciones electrostáticas que se establecen entre los grupos amino protonados del quitosano y la sepiolita cargada negativamente (CCC ~ 15 mEq/100g), son también posibles las interacciones entre los grupos hidroxilo del biopolímero y los grupos silanol presentes en la superficie externa de la sepiolita. La caracterización de los sólidos resultantes mediante la espectroscopía IR confirma la existencia de interacciones de tipo electrostático que afectan a la frecuencia de deformación del grupo amino protonado implicado en el proceso de intercambio iónico. Por otra parte, mediante potenciometría directa se ha estimado el comportamiento como cambiadores iónicos de los materiales preparados con distinta proporción de polisacárido. Así, se ha podido comprobar que cuando el material contiene un gran exceso de quitosano, la capacidad de cambio catiónico de la sepiolita de partida es transformada en una capacidad de

cambio aniónico. Mediante TG-ATD se ha confirmado que la interacción sepiolita-quitosano contribuye a aumentar la estabilidad térmica del biopolímero, requiriéndose una temperatura más elevada para provocar la descomposición pirolítica del quitosano asociado a la sepiolita. Los nanocomposites preparados presentan una dureza mayor que la del biopolímero o de la arcilla sola, confirmándose así la mejora de las propiedades mecánicas de forma análoga a lo observado en materiales que se encuentran en la naturaleza.

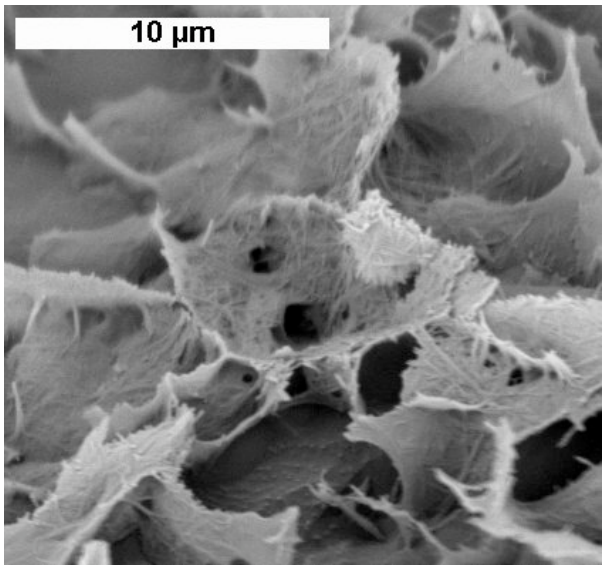


Fig. 1. Imagen de microscopía electrónica de barrido a baja temperatura (LTSEM) de un gel de sepiolita:quitosano 1:1.

Referencias

[1] B. L. Smith, T. E. Schaeffer, N. Viani, J. B. Thompson, N. A. Frederick, J. Kindt, A. Belcher, G. D. Stucky, D. E. Morse and P. K. Hansma, *Nature,* 1999, **399**, 761-763.

[2] M. Darder, M. Colilla and E. Ruiz-Hitzky, *Chem. Mater*., 2003, **15,** 3774-3780.

[3] M. Darder, M. Colilla and E. Ruiz-Hitzky, *Appl. Clay Sci.,* 2005, **28,** 199-208.

[4] A. Weiss, in *Organic Geochemistry*, ed. G. Eglinton and M. T. J. Murphy, Springer Verlag, Berlin, 1969, pp. 737-781.

[5] A. I. Ruiz, M. Darder, P. Aranda, H. Van Damme and E. Ruiz-Hitzky, *unpublished* results.

[6] M. Darder, M. López-Blanco, P. Aranda, F. Leroux and E. Ruiz-Hitzky, *Chem. Mater.,* 2005, **17**, 1969-1977.

[7] J. H. Choy, S.Y. Kwak, Y. J. Jeong and J. S. Park , *Angew. Chem. Int. Ed., 2000,* **39**, 4042-4045.

[8] N. Olmo, M. A. Lizarbe and J. G. Gavilanes, *Biomaterials,* 1987, **8**,67-69.

[9] N. Olmo , J. Turnay , J. I. Herrera , J. G. Gavilanes and M. A. Lizarbe, *J. Biomed. Mater. Res.,* **1998**, 30, 77-84.

Síntesis y caracterización de nanofibras de carbono utilizando catalizadores basados en arcillas pilareadas con Fe (Fe-PILCs)

A. de Lucas, F. Dorado, A.Garrido, A. Romero, P.B. García, J.L. Valverde.
Departamento *de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas Universidad de Castilla la Mancha, 13071 Ciudad Real.*

Introducción.

Los nanotubos (CNTs) y nanofibras (CNFs) de carbono se han convertido en unos de los materiales más prometedores en multitud de aplicaciones, que van desde la fabricación de nanoconductores en circuitos eléctricos, fabricación de composites y soportes catalíticos, hasta su utilización en medicina neurológica. La amplitud y versatilidad de estas potenciales aplicaciones hacen del estudio de nanotubos y nanofibras de carbono una de las áreas más activas de investigación en nanociencia y nanotecnología.

El objetivo de este trabajo es el estudio de la síntesis de nanoestructuras de carbono por deposición química utilizando catalizadores basados en arcillas pilareadas con Fe (Fe-PILCs) utilizando Ni como fase activa, como alternativa a los catalizadores clásicos basados en soportes como SiO_2, Al_2O_3, MgO, $MgAl_{12}O_3$ y TiO_2.

Resultados.

La deposición química en fase vapor (CVD) fue aplicada por primera vez a la producción catalítica de estas nanoestructuras por Zhang y col., en 1994. Básicamente, esta técnica de síntesis consiste en la reacción de descomposición de una fuente de carbono, generalmente un hidrocarburo, sobre las partículas de metal soportados sobre un sólido poroso, produciéndose la precipitación de los átomos de carbono liberados, en forma de capas de grafito.

Los resultados presentados en la Tabla 1, expresados en gramos de carbón depositado sobre el catalizador por gramo de metal y por gramo de catalizador, demuestran que el aumento de la temperatura de síntesis produce un incremento en el rendimiento a carbón, alcanzándose un máximo de rendimiento de 52 gramos de carbón por gramo de níquel a 650 ºC. El incremento del rendimiento a carbón con la temperatura (hasta 650ºC) se debe probablemente al aumento de la velocidad de nucleación de las nanofibras, como al favorecimiento del proceso de difusión de carbón a través de las partículas de Ni soportadas sobre la arcilla pilareada. A temperaturas superiores a 650ºC, los fenómenos de pirólisis y desactivación por formación de especies carbonosas amorfas disminuirían el rendimiento final del proceso.

Tabla 1. Resultados experimentales

Temperatura de síntesis (ºC)	Rendimiento		Área superficial (m^2/g)	Volumen de microporos (cm^3/g)	Volumen total de poro (cm^3/g)	Tª máxima pérdida de peso (ºC)
	gcarbón/gNi	gcarbón/gcat				
450	46,3	5,1	277,9	0,0353	0,4216	575
550	50,0	5,5	253,2	0,0288	0,3403	590
650	52,7	5,8	161,7	0,0094	0,2614	640

En la Figura 1, se muestran los difractogramas de rayos X de las CNFs puras (producto de reacción una vez eliminado el metal y el soporte). Como se puede observar todas las muestras presentan un pico principal a ángulos 2ϑ ∪26º característico del grafito [1] que corresponde con un espaciado interlaminar $d_{(002)}$ ∪0,34 nm. Puede observarse además, que al aumentar la temperatura de síntesis aumenta la intensidad del pico principal[2]. Este hecho indica que las CNFs son más cristalinas sintetizadas a altas temperaturas. Esta tendencia quedó también confirmada en los ensayos de oxidación a temperatura programada (TPO), (Tabla 1). Estos análisis demuestran que al aumentar la temperatura de síntesis, la pérdida de peso de las nanofibras, se desplaza hacia valores más altos de temperatura, debido al aumento de la cristalinidad u orden de las nanofibras.

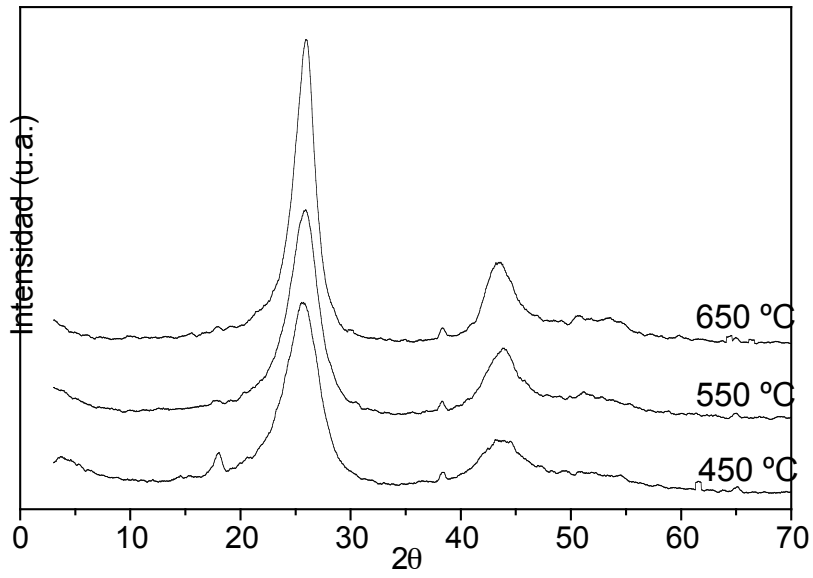


Figura 1. Difractograma de rayos X de las nanofibras de carbono

Las medidas de adsorción mediante técnicas de fisisorción de nitrógeno, demuestran que la temperatura de síntesis influye en las características texturales de las nanofibras obtenidas. Las nanofibras de carbono demuestran ser materiales mesoporos que poseen una gran área superficial, un pequeño volumen de microporos y una distribución de tamaño de poros centrada en valores de 8-10 nm. Al aumentar la temperatura de síntesis se produce una disminución del área superficial. Esto se debe a que las CNFs poseen mayor cristalinidad y mayores diámetros debido a la sinterización de las partículas de níquel con la temperatura.

Referencias.

[1] Reshetenko, T.V.; Avdeeva, L.B.; Ismagilov, Z.R.;Pushkarev, V.V.; Cherepanova, S.V.; Chuvilin, A.L.; Likholobov, V.A. Carbon 41 (2003) 1605.
[2] Hsieh, C.T.; Chen, J.M.; Kuo, R.R.; Huang, Y.G. Rev. *Adv. Mater. Sci*. 5 (2003) 459.

Optimización de las variables de síntesis de las arcillas pilareadas con hierro.

A. de Lucas, F. Dorado, J.L. Valverde, A. Romero, A. Garrido, P.B. García
Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Castilla-La Mancha, Campus Universitario s/n, 13071 Ciudad Real.

Introducción.

Las arcillas pilareadas se preparan mediante intercambio iónico de los cationes Na^{+} y Ca^{2+} presentes en el espacio interlaminar de la arcilla natural, por polioxocationes inorgánicos. Tras calcinación, estos polioxocationes forman los correspondientes óxidos metálicos que actúan como pilares de las láminas de la arcilla. Estas arcillas presentan, debido al pilareamiento, una mayor área superficial, un mayor tamaño de poro y mayor estabilidad térmica, y la acidez suficiente como para tener un alto potencial catalítico. Las arcillas pilareadas con hierro (Fe-PILCs) además de poseer propiedades magnéticas interesantes contienen pilares con actividad catalítica [1,2]. A estas ventajas, hay que añadirle su bajo coste de preparación. A pesar de todo esto, han recibido hasta el momento mucha menos atención que otras arcillas pilareadas (Al, Zr y Ti). Por estas razones, el principal objetivo de la presente investigación fue el estudio de la influencia de las diferentes variables de síntesis de las arcillas pilareadas con hierro.

Resultados y discusión.

La arcilla empleada como material de partida fue bentonita en polvo purificada, de la marca FISONS constituida por montmorillonita en su forma sódica. La nomenclatura utilizada para la designación de las muestras fue la siguiente: en el estudio de la influencia del contenido en hierro (Fe/arc-40); en el estudio de la influencia relación OH/Fe (OH/Fe-2,0); en el estudio de la influencia de concentración de la suspensión de arcilla (%arc-0,1), el número que acompaña a cada nombre corresponde al valor de la variable que se estudia.

La Figura 1 representa los difractogramas de rayos X de las Fe-PILC sintetizadas en el estudio de la influencia del contenido en hierro. Como se puede observar, el pico correspondiente a la reflexión (001) que aparece a $2\theta \approx 9^{o}$ en la arcilla original, se desplaza en las muestras pilareadas a valores menores del ángulo 2θ, lo que indica que el espaciado basal aumenta como consecuencia del proceso de pilaramiento. Para la muestra preparada con 60 mmoles Fe/g arcilla, existe un incremento del espaciado interlaminar de aproximadamente 17 Å, que demuestra que el proceso de pilareamiento ha tenido lugar adecuadamente. Por el contrario, en las muestras preparadas con 40 y 70 mmoles Fe/g arcilla, este incremento no se detecta con tanta claridad. Además, los valores de espaciado basal y la intensidad del pico correspondiente a la reflexión del plano (001) a temperatura de calcinación de 300 ºC, nos indican que el contenido en hierro óptimo es el de 60 mmoles Fe/g arcilla, debido a la obtención de una mayor intensidad de pico, lo cual es indicativo de una distribución de pilares más homogénea. En la Figura 2 se representa la variación del área superficial BET con la temperatura de calcinación para las muestras sintetizadas variando la relación Fe/g arcilla. Se puede observar como al aumentar la temperatura de calcinación disminuye el valor de área superficial BET en las tres muestras sintetizadas. Sin embargo, se comprueba como la muestra Fe/arc-60 presenta una pendiente más suave, lo que confirma la mayor estabilidad térmica de esta muestra.

En el estudio de la relación OH/Fe las muestras sintetizadas calcinadas a 300ºC presentaron valores similares de espaciado basal, aprox. 27 Å. En la Tabla 1 se recogen los análisis de área superficial llevados a cabo a distintas temperaturas (El error de medida para estos

valores fue de ± 3 %). Es importante señalar que la contribución del área de microporos sobre el área superficial total permanece aproximadamente constante. Este hecho indica que la disminución de área superficial que tiene lugar al calcinar a 400 ºC se debe a la deshidroxilación de la arcilla y de los pilares de Fe pero no a la sinterización de los pilares.

Tabla 1. Área superficial y área de microporos a diferentes temperaturas de calcinación.

Muestra	110 ºC		200 ºC		300 ºC		400 ºC	
	Área superficial BET (m^2/g)	Área de microporos (m^2/g)[1]	Área superficial BET (m^2/g)	Área de microporos (m^2/g)[1]	Área superficial BET (m^2/g)	Área de microporos (m^2/g)[1]	Área superficial BET (m^2/g)	Área de microporos (m^2/g)[1]
OH/Fe-1,5	178,4	125,1(70,1)	176,6	123,3(69,8)	176,4	122,2(69,3)	173,3	119,8(69,1)
OH/Fe-2,0	221,2	186,0(84,1)	219,7	183,2(83,4)	213,0	176,8(83,0)	212,7	175,5(82,5)
OH/Fe-2,5	201,4	163,5(81,2)	192,8	154,8(80,3)	158,5	126,7(79,8)	154,8	114,7(74,1)

La concentración de la suspensión de arcilla original se estudió sintetizando muestras con un rango desde 0,1 % hasta 1,0 % en peso. En la Figura 3 de nuevo se aprecia un desplazamiento del pico correspondiente a la reflexión del plano (001) hacia valores del ángulo 2θ menores como consecuencia del proceso de pilareamiento, aunque las muestras %arc-0,25, %arc-0,5 y %arc-0,75 presentan menor intensidad tanto en el pico 2θ ≈ 4 º como en el pico situado a 2θ ≈ 7-8 º. En las pruebas para determinar los valores de acidez, contenido en hierro y área de microporos se observó que estos parámetros están íntimamente relacionados. Así, se obtuvo que a mayor contenido en Fe, aparecían mayores valores de acidez y área de microporos, destacando las muestras de 0,1%, 0,5 % y 1,0 % en peso de suspensión de arcilla. Existía una limitación: a partir de un determinado valor de contenido en hierro en los sólidos, el valor de área de microporos sufre un descenso debido a que las distintas especies de hierro formadas quedan adsorbidas en la superficie, en lugar de migrar al interior del catalizador y conformar los pilares. Este hecho se confirmaba porque el valor de acidez de estas muestras, con elevado contenido en hierro y bajo valor de área de microporos, es más elevado.

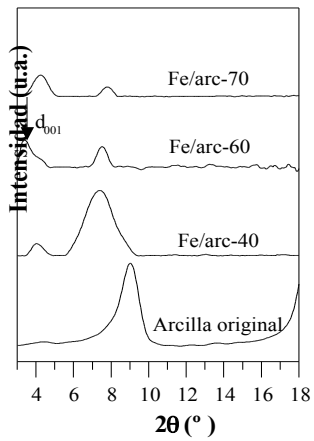


Figura 1

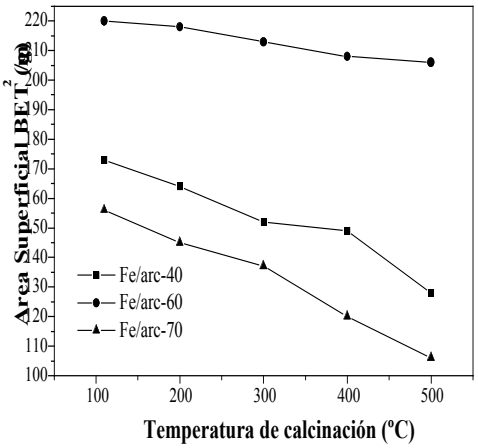


Figura 2

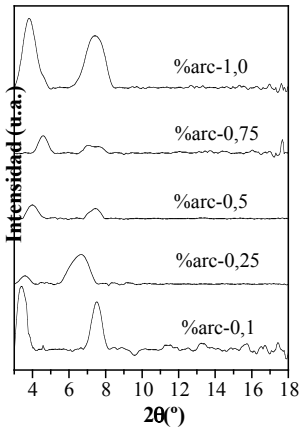


Figura 3

En el estudio de la concentración de la disolución pilareante, se observó que un aumento en la misma no influía en las características de la Fe-PILC obtenida, por lo que la concentración elegida fue de 0,2 M.

Referencias.

[1] Valverde, J.L.; Cañizares, P.; Sun Kou, M.R.; Molina, C.B. Clays and Clay Minerals. 2000, 48, 424-432.

[2] Balci, S., Gökcay, E. Materials Chem. and Phys. 2002, 76, 46-51.

Aplicaciones Farmacológicas de las Arcillas Aniónicas

M. del Arco, A. Fernández, C. Martín, V. Rives
Dpto. Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, 37007-Salamanca

La designación de "arcillas aniónicas", en contraposición a la de arcillas catiónicas convencionales como las esmectitas, se utiliza para nombrar un tipo de compuestos formados por capas de hidróxidos de metales divalentes y trivalentes, que hacen que éstas presenten un exceso de carga positiva, permitiéndoles albergar aniones en la región interlaminar, junto con moléculas de agua. El gran interés que han despertado estos compuestos inorgánicos laminares se debe a la facilidad con la que puede modificarse su composición (durante la síntesis o por posteriores procesos de intercambio) y a su fácil y relativamente barata preparación, lo que les permite tener numerosas aplicaciones en el campo de la tecnología como catalizadores, intercambiadores aniónicos, adsorbentes, etc

Estos materiales pueden describirse por la fórmula: $[M^{II}_{1-x}\ M^{III}_{x}\ (OH)_2]^{x+}\ (A^{m-})_{x/m}\cdot n\ H_2O$. Cuando M^{II} es Mg, M^{III} es Al y el anión interlaminar es el carbonato el compuesto se denomina hidrotalcita, preparado que se ha utilizado en numerosas formulaciones farmacéuticas antiácidas debido a su gran capacidad de neutralización y prolongada acción tampón. Recientemente, el interés de estos compuestos se ha centrado en la intercalación de moléculas biológicamente activas, tales como porfirinas, nucleósidos-fosfato, fármacos, vitaminas, aminoácidos y otras macromoléculas; proceso que evita, en algunos casos, la degradación por la luz, el calor y el oxígeno, estabilizándolas y ampliando su rango de aplicación [1]. Por ser sistemas biocompatibles [2] también se han utilizado en el campo de la tecnología farmacéutica para la preparación de sistemas de liberación controlada, por las ventajas que ofrecen estos sistemas sobre las formulaciones convencionales.

Los AINEs (antiinflamatorios no esteroideos) son compuestos orgánicos aromáticos con grupos carboxilatos fácilmente ionizables, lo que permite su inclusión entre las láminas de las arcillas aniónicas. Son fármacos muy prescritos tanto para el tratamiento sintomático de procesos agudos como crónicos; son relativamente seguros cuando se administran en dosis adecuadas y en pacientes seleccionados pero pueden presentar efectos adversos y exacerbar los síntomas de otras patologías.

En este trabajo se han preparado muestras de MgAl con estructura tipo hidrotalcita y los AINEs: salicilato, naproxeno, indometacina y meclofenámico en la interlámina. La síntesis se ha realizado por el método de coprecipitación a partir de los cloruros de los metales y disolución del fármaco en medio básico. En todas las muestras se partió de disoluciones con relación Mg/Al = 2, se trabajó con agua descarbonatada y se mantuvo atmósfera inerte para evitar la carbonatación. Los sólidos preparados se han caracterizado por diversas técnicas físico-químicas y se ha seleccionado el sistema con el anión del ácido meclofenámico para estudiar el mecanismo de liberación controlada, comparando los resultados con los obtenidos para el fármaco puro.

Los difractogramas de todas las muestras son característicos de sólidos laminares bien cristalizados, con valores del espaciado basal que varían entre 23.5 Å para la muestra con indometacina y 16.3 Å para la muestra con salicilato. Los valores calculados para las dimensiones de las moléculas (programa CS Chem. 3D Pro) son inferiores a los obtenidos para la altura de galería por lo que solamente pueden explicarse considerando que las moléculas de fármaco se colocan de forma vertical, algo inclinadas, formando una bicapa entre las láminas tipo brucita. Los resultados de análisis químico elemental indican altos contenidos en fármaco para todas las muestras (47-60% en peso) excepto para la muestra con salicilato en la que por este método sólo se consigue intercalar un 25 % en peso. La carga positiva de las láminas que no queda totalmente compensada por aniones de fármaco se neutaliza, posiblemente con aniones OH^- o Cl^-.

Los espectros FT-IR de todas las muestras son muy complejos, en todos se registran: las bandas asociadas a la vibración de tensión O-H de los grupos hidroxilo de las láminas y de las moléculas de agua, las de deformación angular de las moléculas de agua, las vibraciones reticulares M-O y O-M-O y las bandas características de cada anión interlaminar que, en este caso, al tener varios grupos funcionales son muy numerosas.

Los espectros CP/MAS NMR de ^{13}C para el compuesto de intercalación y el fármaco muestran desplazamientos similares, con pequeñas diferencias debidas a la interacción del antiinflamatorio con las láminas de hidróxidos de Al y Mg.

Los test en disolución para el estudio de la liberación controlada de la muestra seleccionada se han llevado a cabo en las condiciones establecidas para este compuesto en las normas USP XXII (disolución 0.05 M y tampón fosfato a pH=8). Las concentración de la disolución se ha determinado a partir de los valores de la absorbancia a 279 nm, previo estudio del cumplimiento de la ley de Lambert-Beer. Los resultados obtenidos muestran que mientras que la sal sódica se disuelve inmediatamente, en el compuesto de intercalación el 60% del medicamento se elimina después de 10 minutos y el 100% después de 30 minutos. Estas diferencias son debidas a un proceso de intercambio entre el meclofenámico y los iones fosfato del medio.

Bibliografía

1.-Hwang, S. H., Han, Y. S., Choy, J. H., *Bull Korean Chem. Soc*., 22, 1019 (2001).
2.-Constantino, U., Nocchetti, M., en *Layered Double Hydroxides: present and Future* (V. Rives, Ed.) Nova Sci. Pub. Co., Inc., New York, cp.12, p. 3836 (2001)

Agradecimientos

Los autores agradecen al ministerio de Ciencia y Tecnología (MAT2003-06605-C02-01 y FERDER) por las subvenciones recibidas para la realización del Proyecto de Investigación en el que se inscribe el presente trabajo. A.F. agradece a la Consejería de Educación y Cultura de la Junta de Castilla y León la concesión de una beca para la realización de este trabajo.

Los minerales de la arcilla como soporte de elementos traza y metales pesados en suelos de Valladolid

Delgado, J.[1],Pardo, R.[2], Medina, J.[1] y Del Pico, Y.[2]

[1] Dpto. Fis. Mat. Cond., Crist. y Mineralogía. Facultad de Ciencias. Universidad de Valladolid.
[2] Dpto. Química Analítica. Facultad de Ciencias. Universidad de Valladolid.

El objeto del trabajo es conocer cómo los minerales de la arcilla actúan como soporte de metales pesados y elementos traza en suelos y perfiles edáficos, pretendiendo encontrar relaciones entre los parámetros obtenidos por vía química (capacidad de intercambio catiónico, elementos químicos, carbonatos y materia orgánica) con los que se obtiene por vía espectroscópica (especies minerales).

El estudio se llevó a cabo en un área de 400 Km^2 al sur de la provincia de Valladolid, en los alrededores de la localidad de Medina del Campo, en suelos desarrollados sobre sedimentos arenosos y arcillosos terciarios y cuaternarios. Se muestrearon 32 puntos, tomando en cada uno los horizontes A y B y, en algunos casos, el horizonte C, obteniendo un total de 65 muestras. Se determinó la materia orgánica, carbonato, capacidad de cambio, mineralogía (roca total y agregado orientado mediante Difracción de Rayos X) y la existencia de los elementos pesados y elementos traza Sb, As, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Ni, Sn y Zn siguiendo los procedimientos de la norma EPA 3051 y con métodos espectrométricos ICP standard (normas EPA 6010 y 7131). Posteriormente se procedió a la semicuantificación de los minerales de la arcilla y al tratamiento estadístico de los resultados. Para la primera se utilizaron poderes reflectantes basados en los propuestos por Galán y Espinosa de los Monteros [1] y Martín Pozas [2]. Para el tratamiento estadístico se emplearon métodos univariantes (pruebas de significación, box plots y el test de Kolmogorov-Smirnov) y procedimientos multivariantes (análisis de componentes principales -ACP- y métodos clúster -NSPR-)

Considerando el horizonte edáfico estudiado en cada caso y la presencia de los minerales arcillosos en cada uno, se aprecia que en el horizonte A abunda illita, vermiculita y caolinita, siendo similar la asociación de minerales arcillosos en el horizonte B, estando la vermiculita reemplazada por esmectita. En relación con los elementos pesados y elementos trazas, en el horizonte A se detecta Co, Cr, Ni y Zn, mientras que en el horizonte B el cortejo de elementos está compuesto por Cd, Co, Cu, Pb y Zn.

El estudio estadístico a través del método univariante y método multivariante, utilizando todos los datos, permite concretar estas observaciones. Sin embargo, para poder apreciar estas diferencias significativas entre los horizontes edáficos, se recurre a las pruebas de significación. Las diferencias significativas encontradas en relación a los horizontes A y B fueron las asociadas a la Materia Orgánica (horizonte A>horizonte B), Sodio (B>A), Níquel (B>A), Capacidad de Intercambio Catiónico (B>A) y Cuarzo (A>B). No se han observado diferencias para el resto de los parámetros. En el análisis clúster se ha observado que los

metales pesados (As, Co, Ni, Cr, Ni, Zn, Cd, Cu, Pb) exceptuando Sn y Sb, aparecen asociados a la esmectita (fig. 1), por lo que todo apunta al importante papel de los mecanismos de retención de este mineral de la arcilla. Este hecho está relacionado con la elevada capacidad de cambio que posee, condicionada por sus características estructurales (carga eléctrica global de la unidad estructural y su distribución espacial) y con la alta superficie específica). El comportamiento anómalo de Sb y Sn se explica por el uso de ácido nítrico en la norma EPA 3051, transformándolos en óxidos hidratados no solubles.

A partir de esto, la determinación del tipo de mineral arcilloso existente en los suelos puede ayudar a conocer la dinámica de migración-movilidad de elementos pesados e indicar la capacidad de acumulación de éstos. Esto permite diseñar estrategias para su estudio, protección y descontaminación.

Referencias

[1] GALÁN, E. y ESPINOSA DE LOS MONTEROS, J. (1974): El caolín en España: características, identificación y ensayos cerámicos. Soc. Esp. Ceram. Vidrio, Madrid, 229 p.

[2] MARTÍN POZAS, J. M. (1978): Análisis cuantitativo de fases cristalinas. In: *Difracción por muestras policristalinas*. Saja, J. A. (Ed), Valladolid, p.77-98.

Agradecimientos

El trabajo ha sido extraído del proyecto VA39/00B financiado por la Consejería de Educación y Cultura de la Junta de Castilla y León. Y. del Pico agradece a RENAULT ESPAÑA la ayuda prestada para la realización del trabajo.

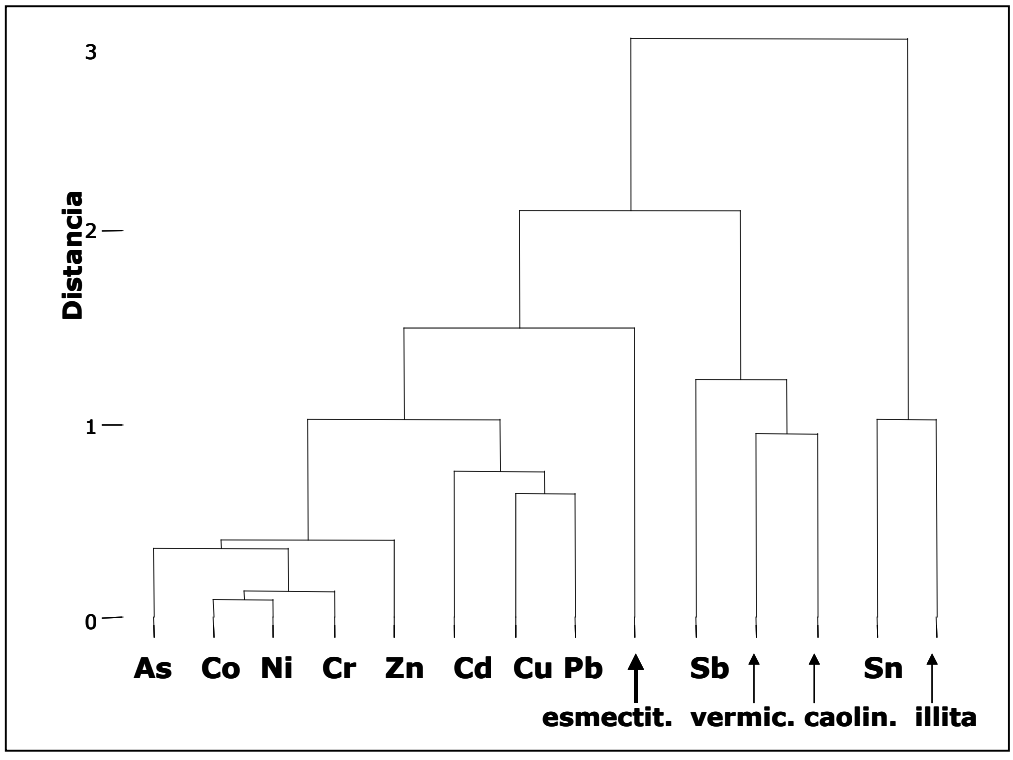


Figura 1: Representación del análisis clúster de agrupaciones en relación con minerales de la arcilla.

Indicadores geoquímicos em estudos de proveniência de cerâmicas arqueológicas: O caso de materiais argilosos do NW de Portugal

M.I. Dias & M.I. Prudêncio
Instituto Tecnológico e Nuclear, Est. Nacional 10, 2686-953 Sacavém, Portugal

INTRODUÇÃO

A caracterização química e mineralógica é utilizada em estudos de proveniência de cerâmicas antigas e respectivas tecnologias de fabrico, visto se relacionarem com as matérias-primas e os processos de produção. Neste trabalho mostra-se a utilidade do estabelecimento de indicadores geoquímicos característicos de diferentes formações geológicas e de grupos de cerâmica arqueológica para a designação da sua proveniência, através do estudo de materiais argilosos da região de Braga (NW Portugal) inseridos em diferentes contextos geológicos. Pretende-se discriminar áreas fonte para as diversas produções cerâmicas identificadas, que se enquadram num projecto de investigação mais vasto sobre a produção cerâmica de *Bracara Augusta*.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras analisadas provêm de depósitos fluvio-lacustres do Prado, depósito argilo-arenoso da Ucha (S. Romão), material argiloso resultante da alteração dos xistos (Espinheira), caulinos residuais resultantes da alteração de granitos (Alvarães) e caulinos sedimentares (Barqueiros). A amostragem foi efectuada em locais actualmente explorados por indústrias cerâmicas da região e previamente estudados do ponto de vista mineralógico por Sequeira Braga (1988). As análises químicas foram realizadas pelo método instrumental de análise por activação com neutrões (AAN), utilizando-se o Reactor Português de Investigação (Sacavém) como fonte de neutrões. Detalhes relativos ao método encontram-se publicados em Prudêncio *et al*, 1986 e Dai Kin *et al*, 1999. Esta análise permitiu a obtenção dos teores dos seguintes elementos: Na, K, Fe, Sc, Cr, Mn, Co, Zn, Ga, As, Br, Rb, Zr, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Yb, Lu, Hf, Ta, Th, U. Procedeu-se a estudo estatístico utilizando-se o programa *Statistica* (StatSoft, Inc., 2003).

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O estudo estatístico aplicado às amostras de materiais argilosos, usando os teores dos elementos químicos como variáveis, permite distinguir os diferentes tipos de áreas-fonte das argilas. Na Fig. 1 encontram-se agrupados os materiais argilosos pelos diversos ambientes geológicos que lhes deram origem. A aplicação da análise factorial pelo método da análise de componentes principais permite verificar que a associação K, Rb, Cs e Na caracteriza os caulinos residuais e o grupo das Terras Raras (TR) discrimina os caulinos sedimentares. Na fig. 2 diferenciam-se claramente os vários tipos de materiais estudados, distinguindo-se em particular os materiais residuais de xistos e de granitos. Com efeito, os caulinos resultantes da alteração dos granitos diferenciam-se claramente pelos seus baixos teores de Cr. No que se refere aos depósitos sedimentares, os da Ucha revelam um acarreio detrítico de proveniência predominantemente xistenta, com a razão Th/Cr mais baixa e os caulinos sedimentares apresentam a razão Th/Cr mais elevada. Os materiais da bacia do Prado apresentam características intermédias, indicando uma área fonte que inclui granitos e xistos. O grau de fraccionamento entre TR leves (TRL) e TR pesadas (TRP) revelou-se outro bom indicador para a diferenciação dos materiais argilosos disponíveis na região para posterior comparação com as cerâmicas arqueológicas. Com efeito, os caulinos sedimentares apresentam uma razão TRL/TRP mais baixa, em particular devido a teores elevados de TRP.

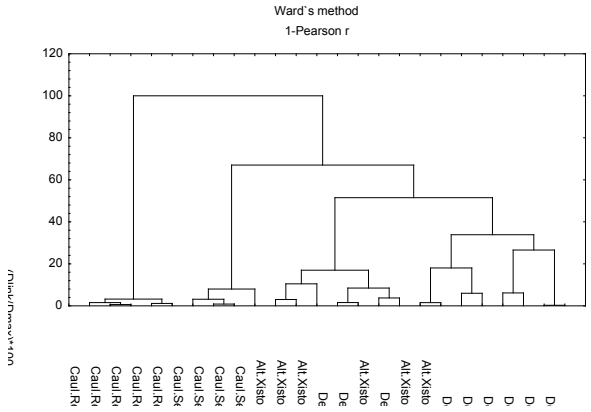


Fig. 1 – Fenograma resultante da análise grupal.

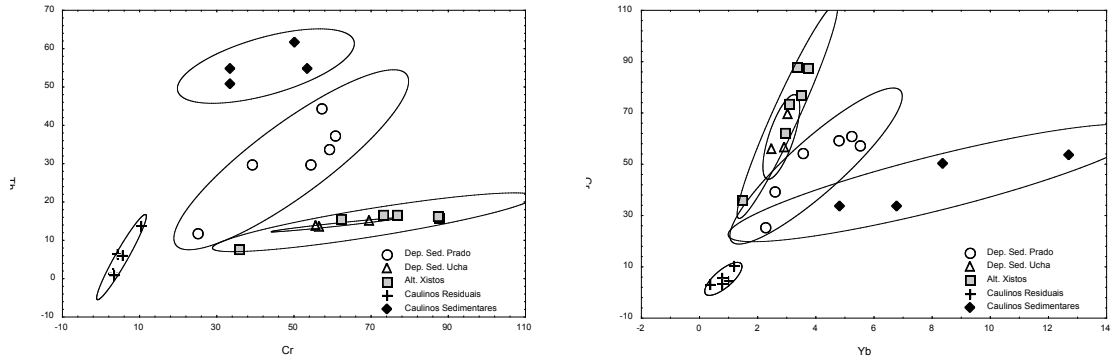


Fig. 2 – Concentrações de Th *vs* Cr, e de Yb *vs* Cr mostrando a diferenciação dos materiais argilosos e respectivas elipses a 90 % de intervalo de confiança.

Refira-se, a título conclusivo, que o estabelecimento de indicadores geoquímicos que permitam distinguir diferentes tipos de matérias-primas assume particular importância em estudos arqueométricos, por analogia com cerâmicas antigas. Neste caso, verificou-se que as TR, em especial as TRP, bem como o Th e o Cr definem cada um dos tipos de material argiloso (Prudêncio e Dias, 2001).

REFERÊNCIAS

DAI KIN, F., PRUDÊNCIO, M.I., GOUVEIA, M.A., and MAGNUSSON, E., (1999), Determination of rare earth elements in geological reference materials: a comparative study by INAA and ICP-MS. *Geostandards Newsletter*, 23, 47-58

PRUDÊNCIO, M.I., GOUVEIA, M.A. and CABRAL, J.M.P., (1986), Instrumental neutron activation analysis of two french geochemical reference samples-basalt BR and biotite mica-Fe. *Geostandards Newsletter*, 10, 29-31.

PRUDÊNCIO, M.I & DIAS, M.I. (2001), "Geoquímica de materiais argilosos na região de Braga e sua implicação em estudos de proveniência de cerâmicas arqueológicas". *Actas do VI Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa e XII Semana de Geoquímica*, Faro, pp. 452-456.

SEQUEIRA-BRAGA, M.A. (1988), *Arenas e depósitos associados da Bacia de drenagem do rio Cávado (Portugal). Contribuição para o estudo da arenização*. Dissertação apresentada à Univ. do Minho para obtenção do grau de Doutor em Geologia. Univ. Minho, Braga, policopiado.

STATSOFT, INC. (2003). STATISTICA (data analysis software system), version 6. www.statsoft.com.

Adsorción de surfactantes por minerales de la arcilla de diferente estructura

C. Dorado-Paniagua, C. del Hoyo-Martínez*, M. S. Rodríguez-Cruz, M.J. Sánchez-Martín

Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología, CSIC. Apdo. 257. 37071 Salamanca
**Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias Químicas. P. de la Merced s/n, 37008 Salamanca*

La presencia cada vez más frecuente de compuestos orgánicos hidrofóbicos contaminantes tales como compuestos tóxicos industriales, pesticidas etc. en aguas superficiales y subterráneas presenta una problemática ambiental importante y ha llevado en los últimos años a la realización de numerosas investigaciones encaminadas al desarrollo de tecnologías biológicas y fisicoquímicas relacionadas con la recuperación de suelos y aguas contaminados por estos compuestos. Una de estas tecnologías se basa en la extracción de los contaminantes orgánicos mediante una fase móvil que aumente su movilidad controlada mediante el incremento de la solubilidad aparente del compuesto en agua [1].

Los compuestos orgánicos hidrofóbicos son fuertemente adsorbidos por suelos y sedimentos lo que limita la velocidad de extracción de los mismos de los acuíferos por las tecnologías convencionales, como es el bombeo sucesivo de agua. La adición de surfactantes al sistema contaminante hidrofóbico-agua puede aumentar la solubilidad aparente del contaminante por adsorción del mismo en el interior hidrofóbico de las micelas o agregados de moléculas de surfactante formadas a partir de una concentración determinada llamada concentración de micela crítica (cmc). Sin embargo aunque los surfactantes pueden facilitar el transporte de los contaminantes solubilizados, ellos mismos también pueden ser adsorbidos por la matriz de suelo. Como consecuencia los surfactantes adsorbidos inmovilizados en el suelo, pueden originar una partición o adsorción de los contaminantes en el sistema suelo-agua contribuyendo a retrasar su movilidad [2,3].

De acuerdo con estas consideraciones se estudia en este trabajo la adsorción de tres surfactantes de diferente estructura química: Triton X-100 (no iónico), sulfato de dodecilo y sodio (SDS) (aniónico) y bromuro de octadeciltrimetil amonio (ODTMA) (catiónico) por seis minerales de la arcilla, cuatro de ellos laminares (montmorillonita, ilita, moscovita y caolinita) y dos fibrosos (sepiolita y paligorskita). Se obtuvieron isotermas de adsorción de los surfactantes por todos los minerales de la arcilla utilizando concentraciones inferiores y superiores a la cmc con el fin de conocer la capacidad de adsorción de los surfactantes por los distintos minerales y se estudió el mecanismo de interacción por el que esos compuestos son retenidos por difracción de rayos X y espectroscopia infrarroja.

Los resultados obtenidos indican un aumento de adsorción de todos los surfactantes por los minerales de la arcilla hasta alcanzar la cmc del surfactante en la solución de equilibrio. Posteriormente la adsorción tiende a estabilizarse especialmente en los surfactantes con carga (SDS y ODTMA). En el caso del Triton X-100 la adsorción por todos los minerales aumenta de forma importante cuando la concentración de equilibrio es mucho mayor que la cmc del

surfactante debido posiblemente a la adsorción del surfactante en forma de micelas en los huecos remanentes de la superficie de las arcillas o en los huecos entre las estructuras que forman los monómeros de surfactante adsorbidos. Esta situación no se presenta con los surfactantes cargados posiblemente debido a que la adsorción está supeditada a lugares específicos de los minerales de la arcilla de acuerdo con su carga positiva o negativa.

Las isotermas de adsorcion obtenidas son de tipo L o H y se ajustan a la ecuación de Langmuir para la adsorción de Triton X-100 y ODTMA y a la ecuación de Freundlich para la adsorción de SDS. Los surfactantes son adsorbidos en general por los minerales de la arcilla estudiados según el siguiente orden ODTMA> Triton X-100> SDS. La adsorción de Triton X-100 y ODTMA más elevada se encuentra en montmorillonita y la de SDS en caolinita.

El estudio por difracción de rayos X de los minerales tratados con los diferentes surfactantes indica la intercalación del surfactante no iónico Triton X-100 y del surfactante catiónico ODTMA en el espacio interlaminar de la montmorillonita. En el caso del Triton X-100 el espaciado basal obtenido (17.43 Å) debe corresponder a la intercalación de dos capas de surfactante adsorbidas y en el caso del ODTMA (21.14 Å) debe corresponder a la intercalación de una capa de moléculas de ODTMA situadas de forma inclinada en la interlámina. Por otra parte los espectros IR de los minerales tratados con los distintos surfactantes muestran la presencia del surfactante adsorbido. Las modificaciones en las frecuencias de vibración del grupo OH de los minerales y del grupo CH del surfactante observadas indican la existencia de interacción entre ambos. En la montmorillonita tratada con Triton X-100 u ODTMA estas modificaciones son más destacadas ya que la adsorción interlaminar de los surfactantes en este mineral implica un enlace más fuerte con el surfactante que en los restantes minerales donde la adsorción debe tener lugar en la superficie externa.

Los resultados obtenidos muestran que la adsorción de los surfactantes por los minerales de la arcilla depende tanto de la estructura de los surfactantes como de la naturaleza de los minerales. Por consiguiente se pone de manifiesto el interés de los estudios previos de adsorción de surfactantes por suelos antes de su utilización en las tecnologías de descontaminación de suelos y aguas contaminadas con compuestos orgánicos tóxicos.

Agradecimientos. Este trabajo forma parte del Proyecto REN2000-0884/TECNO financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología y del Proyecto CSI15-03 financiado por la Junta de Castilla y León

Referencias

[1]. Smith, J.A.; Burns, S.E. Physicochemical groundwater remediation. Kluwer Academic. New York (2001).

[2] Zhu, L., Yang, K., Lou, B., Yuan, B. 2003. A multi-component statistic analysis for the influence of sediment/soil composition on the sorption of a non-ionic surfactant (Triton X-100) onto natural sediments/soils. *Water Research,* 37, 4792-4800.

[3] Rodríguez-Cruz, M.S., Sanchez-Martin, M.J. and Sanchez-Camazano, M. 2005. A comparative study of adsorption of an anionic and an non-ionic surfactant by soils based on physicochemical and mineralogical properties of soils. *Chemosphere*, on-line-pruebas corregidas.

La presencia de monacita en los pigmentos de color marrón oscuro de las pinturas murales de la Iglesia Conventual de San Agustín de Córdoba

Adrián Durán Benito (1), Ana Infante de la Torre (2), Mª Carmen Jiménez de Haro (1), Mª Belinda Sigüenza Carballo (1), Ángel Justo Erbez (1), José Luis Pérez-Rodríguez (1)

[1] Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. CSIC-UNSE, C/ Américo Vespucio, s/n. 41092 Sevilla. [2] Conservación y Restauración de Obras de Arte. Calle Córdoba Nº 11. Villaviciosa de Córdoba. Córdoba.

La caracterización de los materiales utilizados por los artistas suministra información sobre la técnica pictórica usada. Sirve, además, para ayudar a la identificación y autentificación de las obras de arte. Los pigmentos empleados en la época en que se fechan las pinturas estudiadas, siglo XVII, son todos ellos sustancias naturales y su uso estaba condicionado por los medios de distribución de la época, así como por la disponibilidad y habilidad del autor para encontrar el material adecuado, lo que estaba claramente subordinado a la zona de realización de la obra.

Córdoba fue una de las ciudades con más superficie urbana de Europa Occidental en la época de dominación musulmana, y fue declarada Patrimonio de la Humanidad en 1994 por la UNESCO. Su riqueza patrimonial es enorme.

La Iglesia del Convento de San Agustín, localizada en el Convento de San Agustín (Córdoba), es una edificación gótica catalogada de gran interés artístico. Su construcción original data de la época de Fernando III, en el siglo XVI se construyeron algunas de las capillas, siendo en el siglo XVII cuando se produjo la reforma de todo el conjunto.

Destaca la fachada principal en la que se sitúan tres portadas, coincidiendo la portada principal con la nave central. Presenta un arco carpanel sobre el que se ha trazado otro trilobulado rodeado por un tercero de medio punto, todo ello enmarcado por dos pares de columnas corintias sobre las que se apoya un entablamento coronado por un frontón partido. En el centro hay una hornacina de medio punto con la imagen del titular, flanqueado por escudos.

Los muros son sólidos, realizados con sillares en seco, ladrillos y mampostería.

El crucero se recubre con una bóveda oval sobre pechinas con tondos enmarcando yeserías y pinturas que representan a personajes relacionados con la Orden de los Agustinos, de autor anónimo.

Este edificio se encuentra en un lamentable estado de conservación en todo su conjunto, albergando bienes culturales de gran interés. En 1996, ante el lamentable estado de conservación de la Iglesia, la Delegación en Córdoba de la Consejería de Cultura, planteó acometer parte de los trabajos ante los deterioros estructurales graves que presentaba el edificio.

Las tierras de colores oscuros son normalmente llamadas “sienas” y “umbers”, las cuales contienen mezclas de hematites, óxidos de hierro hidratados y óxidos de manganeso (Mn III, Mn IV). La denominación “umber” procede de la localización de la fuente, en el distrito de Umbria en Italia (Bardwell, 1795) o, de acuerdo con el escritor francés Watin (Watin, 1772), su nombre deriva del latín “ombra” que significa sombra. Corresponde a la amplia documentación acerca de las fuentes de origen de pigmentos, donde “umber” se describe por

ser muy útil en sombras y para otros colores oscuros (Harley, 1982). El "umber" fue importado principalmente de Turquía y Chipre y se relaciona con la alteración de complejos de minerales. Asociados con radiolaritas, estas sustancias cubren las partes superiores de los perfiles junto con masas de lavas y sulfuros de hierro y cobre. Estas "umbers" ricas en goetitas tienen óxidos de manganeso (III, IV) amorfos y pueden estar acompañadas con palygorskita (Grygar et al., 2003).

Este estudio se centra en las pinturas murales anónimas con terminaciones en seco al óleo, localizadas en el Techo del Crucero de la Nave del Evangelio.

Estudiando el estado de conservación de las mismas, se comprueba la falta de cohesión entre los distintos estratos, la presencia de eflorescencias salinas, grietas generalizadas, disgregación de las partículas que componen el enlucido, descamación y pulverización del mortero, levantamientos en forma de capas de la película pictórica y ataques biológicos por bacterias y hongos.

Las muestras se han estudiado mediante microscopia óptica, difracción de rayos X, espectroscopia de infrarrojos, y microscopia electrónica de barrido con analizador elemental por energía dispersiva de rayos X incorporado.

Las muestras estudiadas tienen composiciones variadas en cuanto a cargas y pigmentos, el aglutinante es en todos los casos aceite: los blancos están formados por calcita, albayalde y yeso, los azules por vidrio de cobalto, los rojos y rosas cuentan con cinabrio y óxido de hierro, los dorados con oro, y los marrones oscuros y negros con tierra siena y monacita.

La fase encontrada en el análisis de las pinturas con un color más oscuro se trata de monacita, un Fosfato de Cerio, Lantano, Neodimio, Torio e Itrio, que deriva del término "solitario" en alusión de lo raro y escaso que es este mineral. Se encuentran buenos ejemplares del mismo en las pegmatitas del Coto Minero Nacional de Carbonell en la zona de Fuente Obejuna y El Cabril-Hornachuelos (Córdoba). Se encuentran en dichas zonas grandes cantidades de pegmatita y posiblemente la monacita se encuentre en los profundos y extensos depósitos de arenas y arcillas procedentes de la erosión del granito. La monacita se encuentra junto con los productos de alteración de estas rocas, ilitas, caolinitas, óxidos de hierro, óxidos de hierro hidratados, etc. Son, en general, rojizas oscuras, muy plásticas, y se toman en el dique de decantación de las aguas de lavado.

Posiblemente el pigmento usado en las pinturas murales de la Iglesia del Convento de San Agustín en Córdoba y que no está descrito en la literatura, proceda de algunos de los yacimientos que se encuentran en la zona de Fuente Obejuna. La presencia de monacita en las muestras estudiadas puede ser atribuida al uso de dicho material por un artista local que utilizaría el material disponible en la zona. Junto a la monacita detectamos la presencia de tierra siena (óxido de hierro con pequeñas cantidades de material arcilloso y de dióxido de manganeso). Nuevas investigaciones se están llevando a cabo con nuevas pinturas murales de la misma época y zona que la estudiada en Córdoba, concretamente en otras estancias de la Iglesia de San Agustín y en Iglesias de Fuente Obejuna, para comprobar la presencia en las mismas de la fase monacita.

- Bardwell, T., 1795. Practical Treatise on Painting in Oil-Colours. E. & J. White, Loondon.
- Grygar, T., Hradilová, J., Hradil, D., Bezdicka, P., Bakardjieva, S., Analyses of earthy pigments in grounds of Baroque paintings. Anal. Bioanal. Chem. 375 (2003) 1154-1160
- Harley, R.D., 1982, Artists' Pigments c. 1600-1835. Butterworths Scientific, London.
- Watin, J.F., 1772. L'Art de Peintre, Doreur, Vernisseur Grangé, Paris.

Effects of the preadsorption of an organic amine on the alumina-pillared clays structures

Abdellah Elmchaouri[1], Rabii Mahboub[1], Yassine Elmouzdahir[1], Sophia A. Korili[2], Antonio Gil[2], Raquel Trujillano[3] and Miguel A. Vicente[3]

[1] *Université Hassan II, Faculté des Sciences et Techniques, UFR Chimie Appliquée, Département de Chimie BP 146, 20650 Mohammedia, Morocco.*

[2] *Departamento de Química Aplicada, Campus de Arrosadía, Edificio Los Acebos, Universidad Pública de Navarra, 31006 Pamplona, Spain.*

[3] *Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, Plaza de la Merced, s/n. 37008-Salamanca, Spain.*

Pillared interlayered clays (PILCs) form one of the families of high-specific-surface-area microporous materials most intensively studied in the last few years [1]. The synthesis of these materials includes several steps. In the first one, the cations constituting the cation exchange capacity (CEC) of the clay are replaced with polyoxocations usually derived from the partial hydrolysis of multivalent cations. In another step, the polyoxocations yield upon calcination thermally-stable *oxide pillars* that prop apart the clay layers. Alternatively, it could be considered that the clay layers restrict the aggregation of the species composing the pillars.

Different methods have been proposed to improve the synthesis of pillared clays, modifying the reaction conditions in different steps of the process. One of the most important pre-requisites is the swelling of the clay layers, which makes easier the access of the polycations to the interlayer space, favouring the cationic exchange. Usually, this is carried out with the suspension of the clay in water for some hours, but pre-swelling with different organic molecules has been also tested. In this communication, we report on the effect of previous swelling with diethylamine in the Al-pillaring of a smectite.

Alumina-pillared clays were prepared by reaction of the sodium form of ghassoulite (a magnesic smectite from Moulouya, Morocco) with base-hydrolyzed solutions of Al^{3+} salts

and a subsequent thermal conversion of the intercalated polycations. These pillared clays have relatively low micropore volumes. By preadsorption of diethylamine between the clay layers prior to pillaring with aluminium precursor, it was possible to increase the microporosity of the obtained material. The amount of amine was successively 1/4, 1/2 and 3/4 of the cation exchange capacity of the clay mineral. The improvement of microporosity can be explained by the decrease of the Al_2O_3-pillars density between the clay sheets, which was proved by the decrease of the aluminium amount in the treated samples. As a result, a part of the interlayer space is occupied by the amine and the pillar density decreases during calcination. The pillaring precursors are converted into rigid aluminum oxide pillars and the organic compounds are removed reflecting an improvement in the orientation of the clay layers. The surface area of this product reaches 624 m^2/g and the micropore volume becomes three times higher than for the solid pillared without preadsorption of diethylamine.

Bibliografía.

[1] A. Gil, L.M. Gandía and M.A. Vicente. Recent Advances in the Synthesis and Catalytic Applications of Pillared Clays. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, **42**, 145-212, 2000.

Acid activated *Serra de Dentro* bentonite: chemical, structural, textural and catalytic properties

C. Fernandes[a*], C. Catrinescu[a], P. Castilho[a], P. Russo[b], M. Carrott[b], C. Breen[c]

[a]Centro de Química da Madeira, Campus da Penteada, 9000-390 Funchal Portugal
[b]Centro de Química de Évora, Dept. Química, Rua Romão Ramalho, 59, 7000-671 Évora, Portugal
[c]Materials Research Institute, Sheffield Hallam University, Howard Street, Sheffield, S1 1XB, UK

Minerals from the smectite group are the main components of bentonite ores. Acid activation of fine fractions of bentonites is a treatment frequently used for both scientific and industrial purposes. Acid treated smectites have been known for more than 50 years as catalysts for oil cracking (Houdry process) although after 1964 they were replaced by zeolites, due to the better zeolite activity and selectivity. As a consequence of the recent tendencies towards establishing environmentally friendly technologies, clay minerals, in general, and acid activated clays, in particular have known an increasing interest towards their properties as catalysts of industrial important processes such as isomerization or Friedel-Crafts alkylation [1].

Acid treatment of clay materials provokes two major effects on the clay: the substitution of the exchangeable cations by protons (first stage) and the stripping of metals from the clay lattice, partially delaminating the clay. The acid activated materials are not stable in the H^+-form, due to gradual dissolution of metal ions (mainly Al^{3+}, Mg^{2+} and Fe^{3+}), from the lattice which take the place of H^+ ions in cation exchange sites. This process is known as autotransformation [2]. It has been shown that iron and magnesium ions present in the octahedral layers are stripped faster than aluminium [3]. As a consequence of the metal stripping, an increase in surface area (creating a permanent mesoporous three-dimensional structure) and a decrease in the Cationic Exchange Capacity occur. Acid activation changes the acidity of the clay (number, strength and nature of the acidic sites). Moreover, a higher number of acid sites will become available, especially for non swelling reagents. [2].

The material used for this work is an iron rich bentonite obtained at Serra de Dentro (SD), Porto Santo island, which belongs to the Madeira Archipelago, Portugal. Previously to the choice of this material, several locations were selected and the materials obtained were characterised by routine techniques (XRD, XRF, FTIR and nitrogen adsorption at 77K). The SD material proved to be the bentonite which possessed the higher amount of clay minerals and the fewer impurities [4].

SD was submitted to wet sedimentation in order to obtain the <2 _m fraction and mixed and treated with hot hydrogen peroxide in order to remove the organic matter. The sodium form (NaSD) was obtained by repeatedly and sequentially mixing SD with NaCl solutions, filtering the suspension and thoroughly washing the filter cake. NaSD was the starting material for all acid activation procedures. NaSD was mixed with several different HCl concentration solutions, at different temperatures and for different periods of time. The resulting materials were labelled according to the following structure: type of clay - HCl concentration - contact time - temperature. For example, SD-6M-15-95 corresponds to the NaSD material that was mixed with 6M HCl, during 15 minutes at 95ºC.

NaSD is an iron rich bentonite which contains up to 92% of clay minerals (montmorillonite). The main impurities are anatase, quartz and calcite, the later being easily removed with acid treatment. Infrared studies of NaSD showed typical bands of AlMgOH and AlFeOH deformations, which are related to isomorphic substitution of octahedral Al by Mg and Fe [5]. The nitrogen adsorption-desorption isotherms at 77 K of NaSD showed that this material exhibits a surface area of 130 $m^2.g^{-1}$ of clay, which is quite high for a smectite and is attributed, partially to the small particle size.

Chemical composition (XRF analysis), textural properties (nitrogen adsorption-desorption isotherms at 77 K) and structural changes (XRD and DRIFTS) data were obtained for all acid activated samples. Results showed that room temperature treatments had little influence on the materials properties besides removal of calcite, a slight decrease in the iron content and a small increase in surface areas. On the other hand, all samples treated at 95ºC, even in mild conditions (1M HCl) and for short periods (15 minutes) exhibited important changes. These changes increased with acid concentration and time of contact. Surface area reached a maximum for SD-4M-30-95 (500 $m^2.g^{-1}$) and decreased slightly for higher acidic concentrations and/or contact times, which is probably due to structural collapse. This suggestion is supported by XRD and DRIFTS results which show that these more harshly treated samples have lost most of their clay character (d_{001} peak disappearance on the X-Ray diffractograms and FTIR spectra dominated by amorphous silica and anatase peaks). The isothermal adsorption data also showed that the micropore volume of the materials decreases with increasing acid and/or contact time, whereas the total volume (obtained by DR method) tends to increase in the same order, which is consistent with the mesoporous surface that is created upon acid leaching. XRF data showed that increasing acid concentration and contact times produced increasingly more leached materials, with Fe and Mg being leached at a faster rate than Al.

The catalytic properties of the acid activated materials have been studied, in a preliminary way, using the limonene isomerization/aromatization reaction. The aromatization process exhibits a high economical potential, because it would allow transforming an abundant and cheap raw material (limonene) into a much more valuable product (p-cymene), which is nowadays produced via toluene alkylation, a process that is very demanding from the operational point of view and originates a mixture of products that are difficult to separate. Preliminary results show that limonene conversion depends on the surface area (i.e. on the number of acid sites available for this non-swelling reagent) and that the activation temperature of the catalyst (and therefore the amount of Brønsted and/or Lewis sites) influences the overall conversion and selectivity towards p-cymene. The final products of the reaction are p-cymene and two isomers of mentene (the disproportionation product) and other unidentified higher molecular mass products, most of which result from polymerization reactions that occur on the strong Lewis sites of the clay surface. The results also suggest that not all the p-cymene is formed via a disproportionation mechanism, but also through an oxidation process via an electron abstraction mechanism that occurs on Lewis sites [6].

References

Vaccari, A., *Catal. Today* **41** (1998) 53.

Hart, M. P., Brown, D. R., J. Molec. Catal. A 212 (2004) 315.

Madejová, J., Bujdák, J., Janek, M., Komadel, P., *Spectrochim. Acta A* **54** (1998) 1397.

Castilho, P., Faria, G., Fernandes, C., Breen, C., Carrott, M., Cansado, I., Candeias, A., "Porto Santo Clays: Are they all the same?" In: *Proceedings of the 1st Latin American Clay Conference*, Vol. II (2000) 134.

Madejová, J., Kraus, I., Komadel, P., *Geol. Carpathica Ser. Clays* **4** (1995) 23.

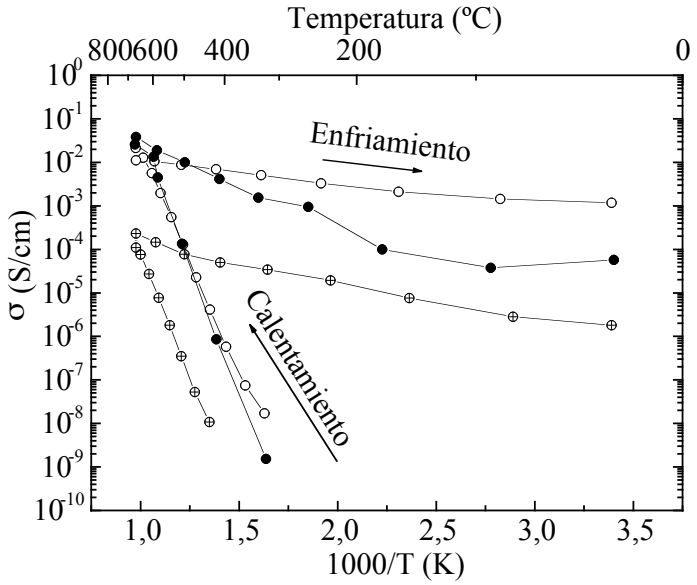
Corma, A., García, H., *Chem. Rev*. **102** (2002) 3837.

Nanocomposites carbón/arcilla para aplicaciones en dispositivos electroquímicos

R. Fernández-Saavedra, Darder M., Gómez A., P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, Cantoblanco 28049 Madrid

En esta comunicación se presentan resultados relativos al uso de minerales de la arcilla como sólidos plantilla para la obtención de nanocomposites polímero/arcilla que sean susceptibles de ser transformados en nanocomposites carbón/arcilla, materiales con aplicaciones como componentes electroactivos de dispositivos electroquímicos como baterías recargables de litio, supercondensadores, sensores y en electrocatálisis [1-4]. Varios autores han estudiado la capacidad de insertar litio que poseen algunos materiales basados en carbón/arcilla [1-4], sin embargo, en este trabajo se proponen nuevas rutas para la síntesis de nanocomposites polímero/arcilla con diferentes microestructuras que mediante un tratamiento térmico generarán compuestos carbón/arcilla. Además se han estudiado las propiedades eléctricas y de inserción de litio tanto de los nanocomposites carbón/arcilla como de sus derivados carbonáceos obtenidos tras la eliminación de la arcilla.

De esta manera, se han preparado por un lado materiales carbonáceos como nanofibras de 1 μm de longitud y 20 nm de diámetro y como láminas de carbón, utilizando en ambos casos un método basado en la grafitización de PAN formado previamente en los poros de dos tipos diferentes de arcillas (sepiolita y esmectitas) usadas como plantilla. Por otro lado se han obtenido nanocomposites carbón/arcilla a partir de las matrices arcillosas mencionadas anteriormente, pero utilizando sacarosa como precursor de carbón. En este caso, la síntesis de los materiales carbón/arcilla se basa en la aplicación de un tratamiento térmico al compuesto intermedio caramelo/arcilla obtenido al tratar con microondas una mezcla física de sacarosa y arcilla. Se ha estudiado la síntesis y caracterización electroquímica de todos estos nanocomposites y de sus derivados carbonáceos mediante técnicas espectroscópicas FTIR, ^{13}C-RMN, EIS (espectroscopia de impedancia electroquímica) realizada *in situ*, y otras herramientas analíticas estructurales y texturales (DRXP, MET-EDX, ATD, TG, isotermas de N_2). Para completar este estudio se ha medido la capacidad de inserción de litio de estos materiales usando técnicas cronopotenciométricas y también se presentan datos sobre la capacidad de almacenar carga de los correspondientes derivados carbonáceos como materiales componentes de supercondensadores.



Evolución de la conductividad específica con la temperatura durante el proceso de transformación de los nanocomposite PAN/montmorillonita-Na (_-_), PAN/sepiolita (—/—) y caramelo/montmorillonita-Na (_,_) en los correspondientes nanocomposites carbón/arcilla (calentamiento) y de estos últimos una vez formados (enfriamiento).

[1] Sandí G., Carrado K.A., Winans R.E., Johnson C.S., Csencsits R., "Carbons for lithium applications prepared using sepiolite as an inorganic template", J. Electrochem. Soc. 146(10), 3644-3648 (1999)

[2] Duclaux L., Frackowiak E., Gibinski T., Benoit R., Beguin F., "Clay/carbon nanocomposites as precursors of electrode materials for lithium-ion batteries and supercapacitors", Mol. Cryst. And Lyq. Cryst. 340, 449-454 (2000)

[3] Fernández-Saavedra R., Aranda P. Ruiz-Hitzky E., "Templating synthesis of carbon nanofibers from polyacrylonitrile using sepiolite", Adv. Funct. Mater. 14(1), 77-82 (2004)

[4] Aranda P., Darder M., Fernández-Saavedra R., López-Blanco M. y Ruiz-Hitzky E., "Relevance of polymer-and biopolymer-clay nanocomposites in electrochemical and electroanalytical applications", Thin Solid Films (enviado).

Caracterización mineralógica del yacimiento paleontológico de Somosaguas (Mioceno, Cuenca de Madrid)

Fesharaki, O.[(1)]; García Romero, E.[(1)] y Cuevas, J.[(2)]

(1) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Fac. C.C. Geológicas. UCM
(2) Departamento de Paleontología. Fac. C.C. Geológicas. UCM

El yacimiento paleontológico de Somosaguas se localiza en el término municipal de Pozuelo de Alarcón, al Oeste del núcleo urbano de Madrid, dentro del campus de Somosaguas de la UCM. Son los yacimientos de fósiles de vertebrados más occidentales del área de Madrid y se encuentran en materiales arcósicos pertenecientes al borde Oeste de la Cuenca de Madrid. Su edad es Mioceno medio (Aragoniense medio). El interés de estos yacimientos es múltiple, debido a que son los primeros encontrados en este área; a las diversas modalidades de conservación de los fósiles en ambientes de sedimentación peculiares. [1, 2]; a la facilidad de acceso y a su gran extensión.

En este trabajo se hace una caracterización mineralógica del yacimiento. Para ello se han levantado 4 columnas estratigráficas de detalle y se han llevado a cabo estudios mineralógicos de muestra total y de la fracción arcillosa, mediante difracción de rayos-x (DRX) en muestras de polvo total y agregados orientados; microscopía electrónica de barrido (MEB) y de transmisión (MET); microsonda electrónica (ME) y microscopía óptica de luz transmitida (MOLT).

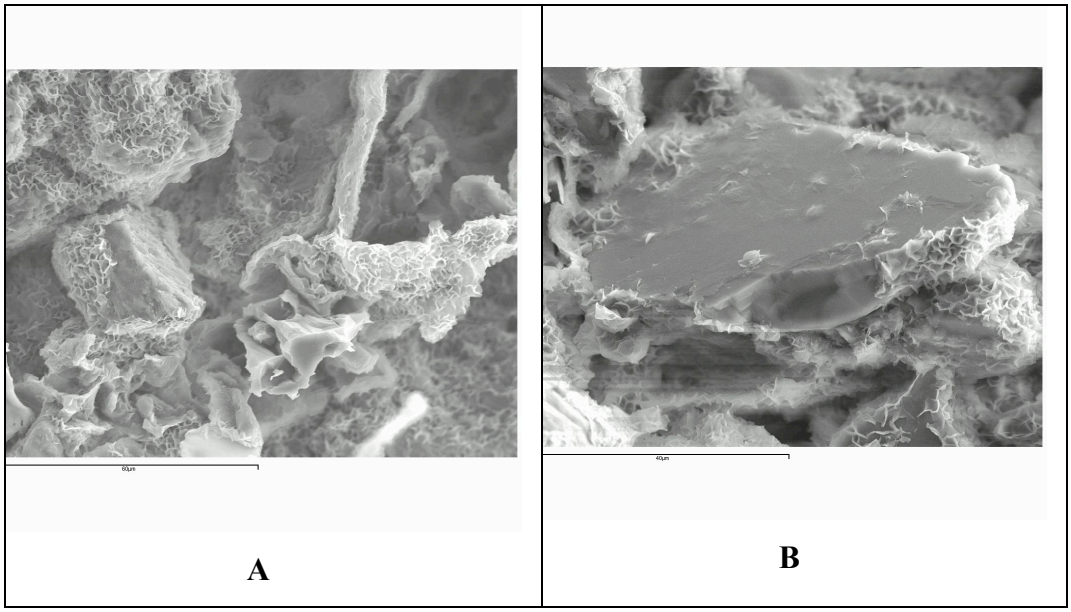
Se trata de arcosas arcillosas, arenas micáceas y arcillas, procedentes de la denudación de las rocas graníticas del Sistema Central (granodioritas y monzogranitos, menos ácidas que los granitos s.s.) aunque también debió haber aportes ocasionales de materiales procedentes de las áreas metamórficas. Los sedimentos indican que el ambiente deposicional ha sido de charca local (desconectada del lago central de la Cuenca) efímera, somera y probablemente salina, típico de zonas distales de abanicos aluviales coalescentes en zonas áridas y semiáridas con precipitaciones ocasionales de tipo torrencial.

Se han encontrado tanto minerales heredados (cuarzo, feldespatos, micas, caolinita, clorita, turmalina, rutilo y apatito), como neoformados (esmectitas) y otros que han sufrido procesos de transformación como consecuencia de meteorización e hidrólisis en el área fuente, durante su transporte o bien en la cuenca de sedimentación. Las micas han sufrido importantes procesos de degradación. En la mayoría de los casos éstas han evolucionado a illitas, y esmectitas dioctaédricas. En cuanto a los filosilicatos neoformados los más abundantes son las esmectitas dioctaédricas.

Las esmectitas encontradas pertenecen a dos grandes familias:

Montmorillonitas cálcicas, sin sodio, con escaso potasio interlaminar y que nunca contienen titanio o manganeso en las posiciones octaédricas. Su química y las morfologías y fábricas que se distinguieron en MEB (fotografía A) indican que son neoformadas a partir de iones en disolución, procedentes de la hidrólisis y alteración de minerales primarios (feldespatos y moscovitas).

Beidellitas. Son las únicas esmectitas que se han distinguido en las fracciones más gruesas. Presentan una amplia variedad composicional. Se han encontrado desde términos muy ricos en hierro y titanio a otros muy pobres en estos elementos, formando una serie composicional continua. Los términos más férricos (con Ti en posición octaédrica) están, de forma clara, relacionados genéticamente con las micas trioctaédricas del área fuente y en menor medida con otros minerales ferromagnesianos, mientras que las fases menos férricas y las de baja carga corresponden a estadios mas avanzados de alteración de los mismos minerales. Las morfologías de las fases más ricas en hierro indican un cierto grado de transporte. En muchos casos presentan morfologías de micas, lo que indica procesos de transformación de unas en otras. Además, las enormes variaciones composicionales de las beidellitas (principalmente hierro), podrían indicar que, si bien todas ellas proceden de la alteración de micas, unas lo hacen de micas trioctaédricas (biotita) y otras de dioctaédricas (moscovita), así como de sus distintos estadios de alteración (fotografía B).



A **B**

Se pone de manifiesto la existencia de dos familias minerales con claras relaciones genéticas: i) moscovitas, illitas dioctaédricas y parte de las beidellitas pobres en hierro y de baja carga. ii) biotita, illita trioctaédrica, beidellitas ricas en hierro. Los interestratificados (Illita/Esmectita, en la mayoría de los casos son al azar (R =0), aunque también se han encontrado interestratificados ordenados (R = 1) con aporoximadamente 70 % de illita) son los pasos intermedios en el proceso de transformación de las illitas en esmectitas.

El estudio detallado de la mineralogía de arcillas indica que el clima en la cuenca de Madrid en el Mioceno tenía que ser seco con mucha evaporación y marcada estacionalidad.

Bibliografía

[1] López-Martínez, N., Élez, J., Hernando, J.M., Luis, A., Mazo, A., Mínguez Gandú, D., Morales, J., Polonio, I., Salesa, M.J. y Sánchez, I. (2000). Los vertebrados fósiles de Somosaguas (Pozuelo, Madrid). Coloquios de Paleontología, **51**, 69-86 pp.

[2] Polonio, I. y López-Martínez, N. (2000). Análisis tafonómico de los yacimientos de Somosaguas (Mioceno Medio, Madrid). Coloquios de Paleontología**, 51**, 235-266 pp.

Efecto de la adición de humectantes en las propiedades técnicas de peloides

A. Garcés[1], P. Cerezo[1], C. Sainz[1], C. Aguzzi[2], C. Viseras[1] y M. Setti[3].
1. Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica. Universidad de Granada.
2. Dipartimento di Chimica Farmaceutica. Universitá degli Studi di Pavia. Italia.
3. Dipartimento di Scienze della Terra. Universitá di Pavia. Italia.

En el presente trabajo, se describe el desarrollo de formulaciones destinadas a mejorar las propiedades tecnológicas de los peloides, fangos que han sido facilitados por distintos balnearios del territorio nacional (denotados con los números 1-5) y cuyas características composicionales, texturales (1) y tecnológicas (2), han sido evaluadas previamente. Con esa premisa se procedió a la incorporación de distintos excipientes empleados con frecuencia en formas farmacéuticas y cosméticas semisólidas de aplicación tópica, capaces de aumentar la hidrofília de la formulación, mejorando sus propiedades técnicas. Los resultados obtenidos describen la influencia de la incorporación de dos tipos de humectantes (glicerina y PEG), así como el efecto de la maduración de estas mezclas.

Material y Métodos

Los materiales empleados son los fangos usados en distintos balnearios (denotados con los números 1 a 5). Los humectantes usados fueron de grado farmacéutico (Sigma, SA).

La metodología empleada en los distintos ensayos se describe a continuación:

- Elaboración de las distintas formulaciones peloide: excipiente. Los humectantes empleados fueron glicerina y PEG 400, y las mezclas preparadas fueron en las siguientes proporciones: 4 p. de peloide + 1 p. de excipiente; 1 p. de peloide + 4 p. de excipiente y a partes iguales (p.i.).

Estas preparaciones se mantuvieron por un periodo de 3 meses en baño termostático a 50ºC y se procedió a la evaluación de la posible influencia del proceso de maceración en sus propiedades.

- Ensayo de extensibilidad. Se llevo a cabo según lo descrito en el Formulario Nacional Español 2003 (3).

- Capacidad calorífica y pH de los sistemas. Para las mezclas preparadas a partes iguales (que resultaron ser óptimas) se calentaron en baño termostático (Bunsen©, BTG1) a 50ºC, para posteriormente proceder a determinar la velocidad de enfriamiento fuera del baño con ayuda de una sonda de temperatura que permitía recoger medidas en continuo. Paralelamente se determinó la variación de pH usando un electrodo combinado Crison©, durante un tiempo de 40 min.

Resultados y Discusión

A la vista de los resultados de extensibilidad, las formulaciones de los fangos con glicerina y PEG a partes iguales se consideran idóneas, ya que de manera general mejora la extensibilidad, favoreciendo el tiempo de exposición y facilitando su aplicación. Las mezclas con 4p. de peloide y 1p. de humectante no presentan mejoras en la extensibilidad, mientras

que cuando las proporciones se invierten (1p. de peloide y 4p. de glicerina) la extensibilidad aumenta en exceso, dando lugar a sistemas de consistencia muy líquida que resultarían difíciles de mantener un tiempo prolongado en contacto homogéneo sobre la piel. Debemos señalar que las mezclas con glicerina presentan una mayor extensibilidad que las elaboradas con PEG salvo el caso del fango 2.

En cuanto a la capacidad calorífica, se observa que las mezclas con glicerol (p.i.) no empeoran las propiedades caloríficas de los fangos, que incluso mejoran (más temperatura durante más tiempo) para el caso de 3, 4-A y 5.

Por otra parte, en el caso del fango 4-A (con poco tiempo de maduración) resulta recomendable mezclar a partes iguales con glicerina, dado que se mejora su extensibilidad y capacidad calorífica llegando a valores más próximos a los obtenidos con el fango de mayor maduración (4-B), lo que supone un importante ahorro de tiempo y coste de mantenimiento de maceración.

Por último, se pudo deducir que en todos los casos el pH es más alcalino en las mezclas que en el peloide original a excepción de 4-B. Se observa que de manera general el proceso de maduración de las mezclas modifica el pH significativamente, de manera que transcurridos los 3 meses el pH en los casos 3, 4-A y 4-B es mucho más ácido que el del peloide original.

Sin embargo, para las mezclas a partes iguales con PEG se puede decir que la extensibilidad se mejora pero la capacidad calorífica no se ve favorecida salvo el caso de las preparaciones elaboradas a p.i. con fango 3, y este empeoramiento se incrementa con la maduración. La ventaja de estas preparaciones respecto a las mezclas con glicerina y en comparación con el fango original es que se observa un importante descenso del pH. El valor de pH del peloide es determinante para definir su tipo de aplicación, ya que aquellos de pH ácido serán los que menos alteren el "manto ácido de la piel" y serán más adecuados para su uso en aplicaciones de tipo general y sobre zonas sensibles, por lo que se concluye que las presentes preparaciones con PEG son óptimas para este tipo de usos.

Referencias

1. C. Viseras, P. Cerezo, A. Garcés, C. Aguzzi, M. Setti y A. López-Galindo. Composición mineral y características texturales de sólidos "madurados" en aguas mineromedicinales. Reunión de la SEA, Salamanca, Septiembre de 2005.

2. P. Cerezo, A. Garcés, M. Galindo, C. Aguzzi, C. Viseras y A. López-Galindo. Estudio de capacidad de enfriamiento y extensibilidad de peloides usados en distintos balnearios. Reunión de la SEA, Salamanca, Septiembre 2005.

3. Determinación de Extensibilidad. PNT. Formulario Nacional Español 1ª Edición. 2003, 209-214.

Agradecimientos. Este trabajo ha sido financiado por el proyecto MAT2003-06606, del Ministerio de Ciencia y Tecnología y ha sido posible además gracias a la Beca Postdoctoral del Ministerio de Educación y Ciencia de la Dra. Mª del Pilar Cerezo González.

Cinética de disolución de montmorillonita en presencia de ligandos orgánicos (salicilato y oxalato). Implicaciones

S. García-Palma, M. L. Rozalén, F. J. Huertas, S. Fiore* y J. Linares
Estación Experimental del Zaidín, CSIC, Profesor Albareda 1, 18008 Granada
*GEMLab, IMAA, CNR, C.da S. Loja, Tito Scalo 85050(PZ), Italia

Los ácidos orgánicos de bajo peso molecular son compuestos químicos muy comunes en la superficie y en el subsuelo terrestres donde se producen por la descomposición de materia orgánica procedente de restos animales y vegetales, exudados de raíces de plantas, excretas de hongos y bacterias, contaminación, etc. La materia orgánica juega un papel fundamental en los procesos físico-químicos que tienen lugar en la interfase biosfera, litosfera e hidrosfera, y son uno de los principales agentes de alteración de las rocas y de sus constituyentes inorgánicos, los minerales. Los ácidos orgánicos de bajo peso molecular como acético, oxálico, salicílico, etc., interaccionan con los minerales del suelo, participando activamente en su alteración y transformación, a través de la formación de complejos superficiales por adsorción en las superficies minerales, como puede ser el caso de las arcillas, o permaneciendo en solución, controlando así el transporte de algunos elementos químicos, como por ejemplo ciertos metales. Estos procesos tienen numerosas implicaciones no sólo en la geoquímica de la superficie terrestre, sino también en medioambiente, protección del patrimonio, nutrición vegetal, salud, etc.

Un caso particular de interacción entre fluidos orgánicos y minerales es aquel relacionado con los seres vivos. Los vertebrados, por ejemplo, están continuamente en contacto con minerales a través de la piel y de los aparatos digestivo y respiratorio. La respuesta del organismo a la presencia de un cuerpo extraño, aunque sea químicamente inerte, desencadena mecanismos físicos para su expulsión y la liberación de fluidos que contienen gran cantidad de sustancias orgánicas, cuya finalidad es destruir el cuerpo extraño y prevenir el desarrollo de enfermedades y patologías, sea a través de mecanismos de disolución del cuerpo invasor o de su encapsulamiento. Los minerales asbestiformes o las micropartículas de cuarzo, por ejemplo, se pueden considerar químicamente inertes y constituyen sin embargo un peligro para la salud humana en el caso de que alcancen la cavidad alveolar.

Aunque pueda resultar sorprendente, el conocimiento de los procesos de interacción entre fluidos corporales y minerales es muy escaso, y el número de minerales que pueden ser inductores de patologías parece destinado a incrementarse. Un informe de la Organización Mundial de la Salud de este año alerta a las autoridades competentes y a sus organismos sanitarios de los riesgos potenciales derivados de la presencia de partículas arcillosas silicatadas suspendidas en el aire, omnipresentes en tanto que constituyen la parte fundamental de la fracción más fina de suelos y sedimentos. La adquisición de información sobre los mecanismos y la velocidad de disolución de micro y nanominerales silicatados por la acción de ácidos orgánicos es de gran importancia para poder emprender acciones de prevención y control medioambiental.

El principal objetivo de este trabajo es por tanto establecer y cuantificar el efecto de los ácidos orgánicos de bajo peso molecular en el mecanismo y velocidad de disolución de la montmorillonita, como una de las fases más representativas de la fracción fina del polvo en suspensión. Concretamente se evaluará el efecto del salicilato y del oxalato, como ligandos o grupos funcionales capaces de formar complejos mono y bidentados, y cuya presencia tanto en soluciones intersticiales del suelo como en fluidos corporales está demostrada.

La cinética de disolución de la montmorillonita se ha estudiado en reactores de flujo continuo, a una temperatura de 25±1°C. Los experimentos se realizaron sobre montmorillonita (fracción 0.5-4 μm) saturada en potasio, procedente del yacimiento del Cortijo de Archidona (Cabo de Gata, Almería). Se prepararon diferentes tipos de soluciones tamponadas (pH 3-8), utilizando tanto oxalato como salicilato sódicos en concentraciones de 0.0, 0.1 y 1.0 mmol L^{-1}. La fuerza iónica se fijó en 10 mmol L^{-1} mediante KNO_3. Para evitar la rápida degradación de los aniones orgánicos se adicionó un biocida (azida sódica, 2 ppm). La solución se muestreó cada 24 h a la salida de los reactores y se midieron pH, salicilato, oxalato, Si, Al, Fe y Mg. Además se midió diariamente la concentración de las sales orgánicas en la solución de entrada. La velocidad de disolución de la esmectita se calculó en cada experimento a partir de la concentración de Si medido en condiciones de estado estacionario.

En ausencia de ligandos la velocidad de disolución de la montmorillonita presenta un mínimo en condiciones cercanas a la neutralidad (R= $10^{-14.21}$ mol/m^2s), aumentando a medida que el pH de la solución se desplaza hacia condiciones tanto ácidas como alcalinas, ajustándose a la siguiente ley de velocidad:

$$R\,(mol m^{-2} s^{-1}) = 10^{-12.54} a_{H^+}^{-0.28} + 10^{-15.07} a_{OH^-}^{0.12} + 10^{-15.14} a_{OH^-}^{0.52}$$

En presencia de salicilato (0.1 mmol L^{-1}), se obtuvo un mínimo de velocidad de disolución en torno a pH 7 (R=$10^{-14.18}$), aumentando progresivamente la velocidad de disolución a medida que la solución es más ácida. En torno a pH 3-5 no se observa diferencia de velocidad entre las soluciones con y sin salicilato ($10^{-13.5}$-10^{-14} mol/m^2s). Asimismo, bajo condiciones ácidas (pH 3-5) la disolución de la montmorillonita es estequiométrica o congruente. Aparentemente no se observa un aumento de la velocidad de disolución con la concentración de salicilato. Este comportamiento contrasta con el observado para el salicilato frente a otros minerales frente a los que se comporta como ligando bidentado. En el caso de la esmectita, el salicilato parece que encuentra impedimentos estéricos que impiden la formación de complejos superficiales bidentados con cationes de la esmectita, por lo que parece formar complejos monodentados, cuyo efecto sobre la velocidad de disolución es mucho más limitado.

El efecto de los aniones oxalato sobre la velocidad de disolución de la montmorillonita es superior al del salicilato. Así, en condiciones ácidas, la velocidad de disolución llega a ser 1.5 veces superior a la velocidad en ausencia de ligandos, y a medida que se incrementa el pH la velocidad se hace 3 veces superior. Este comportamiento es consistente con el observado frente a otros minerales.

El mecanismo de disolución de la montmorillonita en presencia de ambos ligandos es análogo. En medio ácido es preponderante el mecanismo de disolución de la montmorillonita promovido por protones, mientras que en condiciones neutras, cobra importancia la disolución promovida por ligandos y la formación de complejos solubles de Al. Estos resultados muestran que la presencia de ácidos orgánicos de bajo peso molecular puede contribuir a la degradación de la montmorillonita mediante reacciones de disolución y complejación a pH~7 (e.g., fluidos intersticiales). Sin embargo, a pH 3-5 (e.g., fluidos lisosomales) los ácidos orgánicos contribuyen a la reacción de disolución produciendo condiciones ácidas. Es necesario avanzar en este campo para profundizar en el mecanismo de interacción de la materia orgánica con superficies minerales, tanto bajo condiciones de la superficie terrestre como del organismo humano.

Palygorskita como roca de falla en zona de deformación (Serrata de Níjar, Almería)

E. García-Romero[1,*], M. Suárez [2], R. Oyarzun[1], J. A. López-García[1] y M. Regueiro[1, 3]

[1] Dpto. de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias Geológicas, UCM.
[2] Dpto de Geología, Universidad de Salamanca, Plaza de la Merced s/n, 37008 Salamanca.
[3] Instituto Geológico y Minero de España, Ríos Rosas, 23, 28003 Madrid.

En este trabajo se han estudiado las características de palygorskitas que aparecen asociadas a zonas de falla de la Serrata de Níjar (Almería).

Tras los importantes esfuerzos compresivos que tuvieron lugar a finales del Oligoceno-principios del Mioceno y que fueron los responsables de la estructuración inicial de los complejos alpinos del sureste de España, tuvo lugar (Mioceno medio-superior), un colapso extensional que se manifestó a través de grandes sistemas de fallas extensionales, y que finalmente dio lugar a la actual configuración de los complejos. El último episodio fue acompañado por un importante vulcanismo calcoalcalino (andesitas, dacitas, riolitas) y una rápida sedimentación en cuencas sedimentarias evaporíticas sujetas a susbsidencia. A finales del Mioceno se produjo un importante desgarre sinistral ENE-SSW (Zona de Falla de Carboneras), que dio lugar a uno de los rasgos morfológicos más notables del sureste de España (zona Níjar-San José): la Serrata de Níjar. Se trata de una estructura en flor positiva caracterizada a gran escala por una deformación penetrativa de la unidades sedimentarias (yesos, margas) y volcánicas (andesitas). Así, la Serrata de Níjar se puede considerar como un bloque tectónico levantado formado dentro de una zona de transpresión desarrollada dentro de la Falla de Carboneras.

Las unidades sedimentarias fueron intensamente deformadas, mientras que las rocas volcánicas, más competentes, fueron brechificadas o transformadas en *fault gouge*. Aunque en la Serrata de Níjar domina la deformación frágil, se observan evidencias de procesos frágil-dúctil en planos de falla rellenos de minerales de la arcilla.

Las muestras se han estudiado con difracción de rayos-X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB) y de transmisión (MET) con sistemas de análisis elemental acoplado. Se ha podido comprobar que las esmectitas, que se asocian a las fallas principales que afectan a las brechas volcánicas (*fault gouge)*, son montmorillonitas de elevada pureza, que conservan la textura de la roca volcánica original (figura 1), en ellas se observa la lixiviación prácticamente total de los fenocristales y su reemplazamiento por esmectitas, las cuales reemplazan parcial o totalmente tanto los fenocristales como la matriz a la vez que rellenan poros y vacuolas y tapizan cavidades.

Las fracturas secundarias que afectan a las brechas volcánicas presentan, en algunos casos, a lo largo de la fractura, un relleno formado por finas placas (centimétricas) de palygorskita de aspecto nacarado y con numerosas estrías paralelas. Vistas con MEB se aprecia que las

placas de palygorskita están formadas por grandes fibras que crecen paralelas a formando planos bien definidos (figura 2). Aunque el apretado intercrecimiento que presentan hace imposible determinar exactamente su longitud, si se puede afirmar que todas ellas superan las 10 micras. Así mismo, destaca el rígido aspecto que presentan y que crecen todas ellas paralelas a una misma dirección (figura 3). Con MET también ha podido observarse la característica morfología fibrosa de la palygorskita, pero, como puede verse (figura 4), llama la atención el gran tamaño de las fibras. Las muestras están formadas por paquetes de fibras dispuestas paralelamente pudiendo alcanzan las fibras longitudes superiores a las 10 micras, además, no hay que olvidar que su tamaño máximo viene impuesto por el machaqueo al que ha sido sometida la muestra en su preparación.

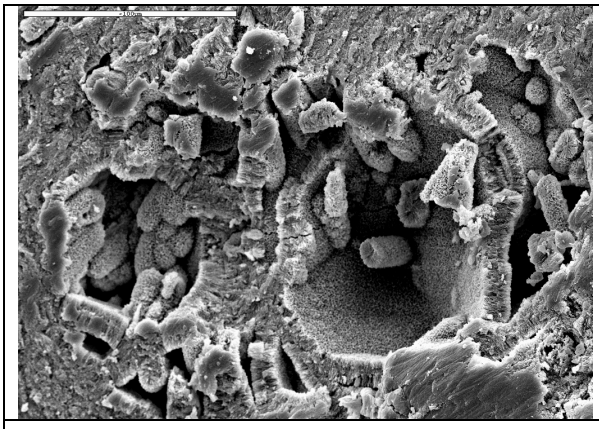


Figura 1. Aspecto de la muestra de esmectita vista con MEB

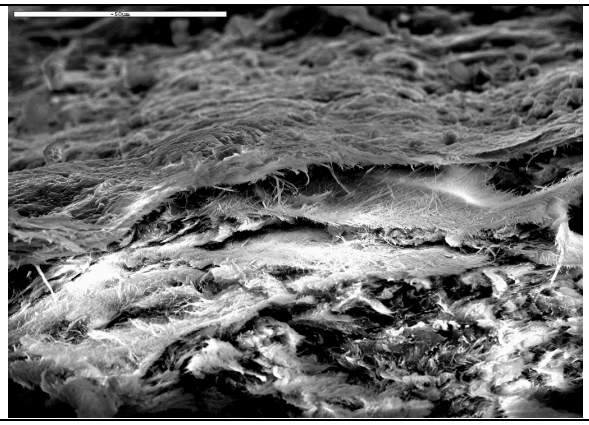


Figura 2. Planos formados por fibras de palygorskita, vistos con MEB

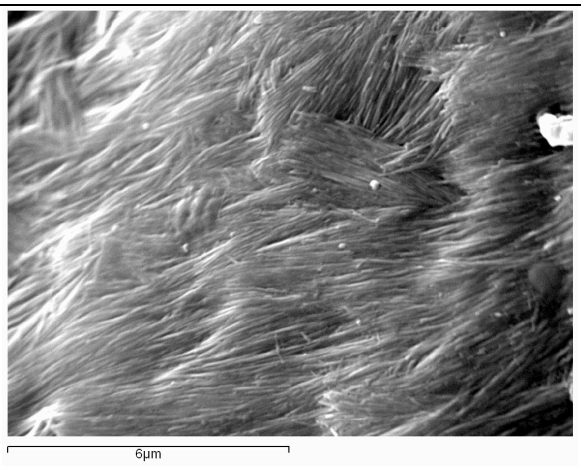


Figura 3. Detalle del crecimiento de fibras de palygorskita, vistos con MEB

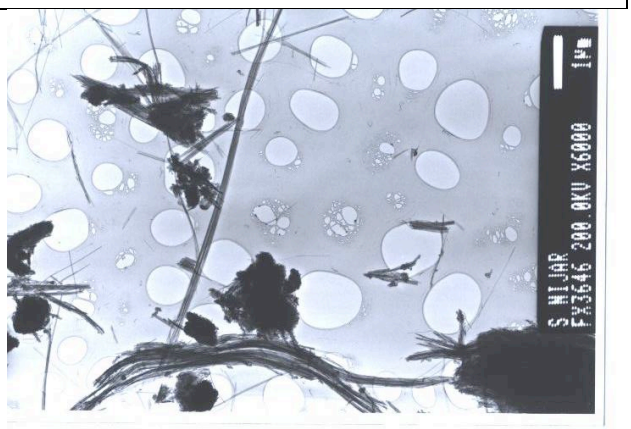


Figura 4. Aspecto de las fibras de palygorskita vistas con MET

La génesis de la palygorskita que aparece como relleno de fallas secundarias en la Serrata de Níjar está en relación con procesos de deformación e hidrotermales. Las fallas en regiones tectónicas activas son el conducto ideal para el transporte de fluidos cargados de cationes y la formación de nuevas fases minerales, así en la Serrata de Níjar, en las fracturas secundarias, simultáneamente con la deformación, la circulación de fluidos hidrotermales ricos en Mg, dieron lugar a la formación de la palygorskita. Los cationes pudieron proceder de la lixiviación de las brechas volcánicas y de las esmectitas.

Caracterización de la palygorskita del yacimiento Allou Kagne (Senegal)

García-Romero, E.[(1)], Suárez, M.[(2)]; Doval, M.[(1)]; Santaren, J.[(3)]; Alvarez, A.[(3)]

Dpto de Cristalografía y Mineralogía. Fac. C.C. Geológicas. UCM
Universidad de Salamanca, Departamento de Geología, E-37008 Salamanca
TOLSA. Nuñez de Balboa, 51. 28001 Madrid

Se ha estudiado la palygorskita del yacimiento de Allou Kagne (Senegal). Se localiza en la cuenca sedimentaria cenozoico-mesozoica senegalo-mauritana, a 6 km de la localidad de Pout.

Se ha caracterizado mediante difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido (MEB) y de transmisión (MET) con sistemas de análisis elemental acoplados, microsonda electrónica (ME) y espectroscopia de infrarrojos (IR). Se ha determinado también la superficie específica mediante el método BET.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que se trata de una mezcla de palygorskita y sepiolita que contiene, además, cuarzo en cantidades menores. El material tiene una estructura en capas, apreciándose una variación de las proporciones de sepiolita y palygorskita de unas capas a otras. Mediante MEB se puede observar la textura de la muestra que está formada por grandes fibras (tamaños medios superiores a una micra) que crecen formando grupos de varios individuos, que a su vez se entrecruzan sin orientación determinada dando lugar a superficies planares (fig. 1). Con MET se ha podido confirmar que los paquetes de fibras, a su vez, están formados por fibras de menor tamaño que crecen paralelas, formando haces (Fig. 2). Entre las fibras se disponen cristales idiomorfos de fosfatos. (fig.1).

Los datos de los análisis químicos puntuales realizados sobre fibras aisladas muestran una serie continua de composiciones, intermedias entre las correspondientes a sepiolita y a palygorskita, observándose una variación lineal tanto en los contenidos de Mg como de Al (fig. 3), lo que puede indicar que se trata de análisis mezcla de fibras de ambos minerales. La difracción de electrones ha permitido confirmar la intima relación existente entre las fibras de palygorskita y sepiolita. En la figura 4 se muestran las reflexiones de dos fibras entrecruzadas con un pequeño angulo, aparecen espaciados de 12 Å y 10,5 Å, correspondientes a las reflexiones (110) de sepiolita y de palygorskita respectivamente.

La espectroscopia de adsorción de infrarrojos presenta el "perfil" característico de ambos minerales (sepiolita y palygorskita). Sin embargo, estudiando con detalle la posición e intensidad de las bandas de absorción llaman la atención una serie de diferencias con respecto a los espectros correspondientes a sepiolitas y palygorskitas puras y a lo "esperable"

en una mezcla de ambos minerales. En la zona de altos números de onda no aparece la banda de adsorción característica de la sepiolita, a 3680 cm^{-1}, debida a la vibración de tensión de los "enlaces trioctaédricos" 3Mg-OH. El pico a 3615 cm^{-1} característico de la palygorskita debida a los "enlaces dioctaédricos" 2Al-OH aparece, pero con una intensidad muy baja. De hecho, se identifica como una hombrera y no como el estrecho y afilado pico que generalmente produce esta absorción en el citado mineral.

El estudio de la superficie específica, tanto de pequeños fragmentos obtenidos sin modificar su textura, como de muestras pulverizadas, tras desgasificar a 100ºC durante cuatro horas, indica que la muestra tiene una superficie externa de 110 m^2/g, superficie de microporos de 80 m^2/g y superficie específica de 190 m^2/g.

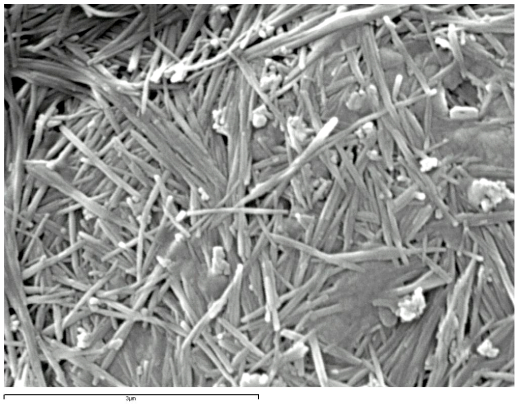


Figura 1. Aspecto de la muestra vista con MEB

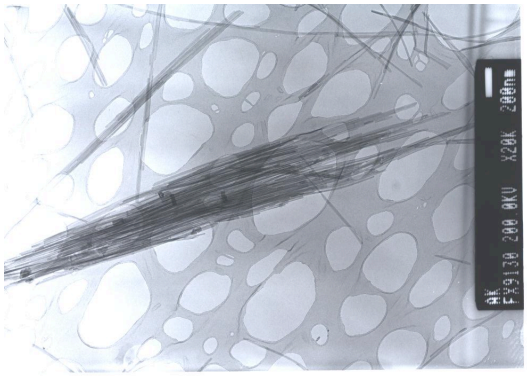


Figura 2. Paquetes de fibras vistos con MET

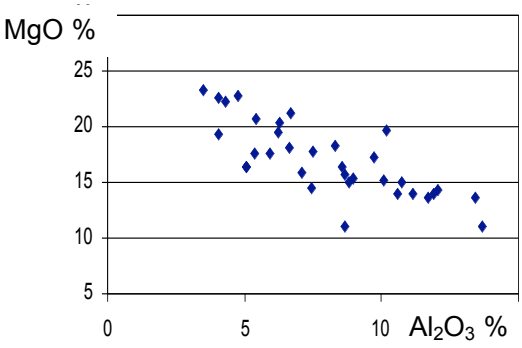


Figura 3. Relación entre los contenidos de Mg y Al de los análisis realizados

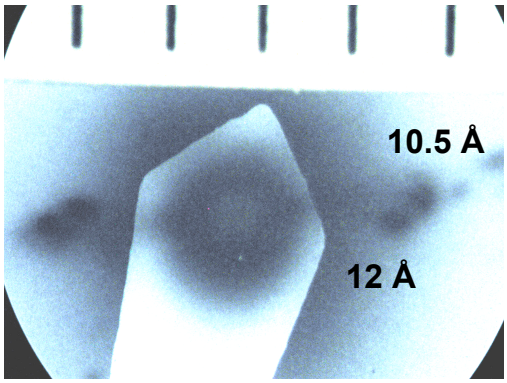


Figura 4. Diagrama de difracción de electrones. Los puntos corresponden a las reflexiones (001) de dos fibras diferentes, una de sepiolita (001) = 12 Å, y otra de palygorskita (001) = 10,5 Å

Mineral based products for applications in balneotherapy: An interesting field for research, development and innovation

Celso de Sousa Figueiredo Gomes

Centro de Investigação MIA (Minerais Industriais e Argilas) da Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal.

Presently more and more people are becoming interested on treatments using natural means alternative to those of the conventional medicine. It is the so-called naturotherapy, or naturopathy, or Hyppocratic medicine, which involves distinct natural means and methodologies, such as: phytotherapy, hydrotherapy, mudtherapy, pelotherapy, thermotherapy, balneotherapy, etc.

The conventional pharmaceutical formulations or medicines are based on synthetic chemicals which always cause, in one way or the others, inconvenient secondary effects or risks.

Whenever naturotherapy involves minerals or other mineral resources we can name it *geomedicine*. As a matter of fact, geomaterials such as particular types of clay/mud, sand, rock salt, sea water and spring/thermal water, can intervene both as chemical and physical conditioners in human health (1). Health, well-being and physical aspect are being increasingly pursued by people looking after therapies involving natural products as is the case of those based on minerals (*sensu lato*) which are considered, beneficial, innocuous or not so risky.

As a matter of fact, certain minerals due to their specific chemical and physical properties can be orally administered to patients as active principles and excipients, or used in topical applications as dermatological protectors and cosmetics.

The present communication deals with the presentation of two products or formulations derived from certain mineral resources, which under the form of creams assumed to have balsamic properties, are being developed in a laboratory scale, for eventual topical applications in balneotherapy, taking advantage of the previously identified and assessed relevant properties of the basic mineral raw materials used in the formulations. Innovation, i.e., the ability to generate money from both research and development being carried out, will be the next step of the process.

Such engineered products are being prepared in order to be eventually used in certain *Geomedicine Centres* existing in Porto Santo, an Atlantic island of the Madeira archipelago, since naturotherapy treatments based on local mineral resources are already taking place in such *Geomedicine Centres* (1).

One of the products we are presently developing is based on blends of ingredients, such as: bentonite from Porto Santo, and biogenic carbonate sand rich in Ca, Mg and Sr from Porto

Santo too, the last being locally used since more than one century ago, under the form of sand-bathing, to alleviate inflammatory arthro-rheumatic and muscular-skeletal diseases (3).

Refined bentonite, finely milled biogenic carbonate sand (the active principle), glycerine, lanolin, lemon juice / citric acid (pH conditioner, since the pH of the product should be slightly acidic to get free Ca, Mg, Sr and promote their sorption through the skin), parfum and two other mineral resources/chemicals, were the components entering into the formulation of the product. The heat provided by an infrared lamp is recommended during the treatment, since it facilitates the sorption referred to.

Another product, which is being experimentally developed also for topical applications in balneotherapy, is based on blends of ingredients, such as: biogenic silica extracted from a quite pure diatomite, mud from a fumarole of solfatara type (2) that contains amorphous silica (opal-A) too, refined bentonite, lanolin, glycerine, sodium hydroxide (pH conditioner, since the pH of the product should be slightly basic), and parfum. Biogenic silica is the active component of the product, and the selected pH conditioner is responsible for the liberation of Si making it available to be reabsorbed through the skin (3).

.

Si is considered to be an essential chemical element in the human body, its content decreasing with the age. Also, silicium is considered to be fundamental for the synthesis of colagene fibres needed for the regeneration of articular cartilages (4), reason why osteo-articular and muscular affections could be ameliorated through treatments using products based on biogenic silica which in pre-defined and controlled conditions can liberate Si, making it available for body sorption (4).

Small adjustments in the formulations of the products referred to are still being carried out, and the innovation, i.e., the attempt for money generation following investment on research and development will be the next step of the process. For that, the procedures for obtaining the patents of the products being developed have been already initiated.

References

(1) Gomes, C. S. F. and Silva, J. B. P. (2001) - Beach sand and bentonite of Porto Santo island: potentialities for applications in Geomedicine. Gomes, C. and Silva, J (editors), Madeira Rochas, Divulgações Científicas e Culturais, O Liberal-Empresa de Artes Gráficas, Câmara de Lobos, Região Autónoma da Madeira, 60 p.

(2) Gomes, C. S. F. *et al*. (2004) - Mineralogical and geochemical properties of the volcanic mud produced in the fumarolic fielf of Furnas Lake, São Miguel island, Azores. 2nd Mid - European Clay Conference, pp.43.

(3) Gomes, C. S. F. (2005) - Products developed from special mineral resources being considered eventually interesting for complementary topical applications in balneotherapy. Bulletin du GFA (Groupe Français des Argiles), n.º 2, Mai 2005, pp.43.

(4) Smit, A. (2004) - Tratamiento de las enfermedades musculoesqueléticas. Medicina Biológica, n.º 2, pp. 53-59.

Mineralogía y Petrografía de las Pizarras de Techar Españolas.

F. Gómez-Fernández[1], A. Méndez[1] y C. R. Ward[2]

[1]Departamento de Ingeniería Minera. Universidad de León. C/ Jesús Rubio 2
24004-León
[2] School of Biological, Earth and Environmental Sciences. University of New South Wales.
Sydney NSW 2052 (Australia)

Se han estudiado veintiuna muestras comerciales de pizarras de techar, representativas de los principales distritos mineros del noroeste y centro de España (Dominio de Mondoñedo-Peñalba y Dominio de Navia-Alto Sil, de la Zona Asturoccidental-Leonesa; Sector de Monte Rande, Sinclinal de Truchas, Sinclinal de Alcañices y Macizo de Santa María la Real de Nieva, de la Zona Centroibérica), mediante microscopía de luz transmitida y luz reflejada, microsonda electrónica, fluorescencia de rayos X y difracción de rayos X. Así mismo, se realizaron determinaciones cuantitativas de los minerales presentes en cada una de estas muestras, utilizando para ello el programa informático SIROQUANT, basado en la técnica de Rietveld.

Se trata de pizarras formadas por una matriz de grano fino, constituida esencialmente por mica blanca y clorita y menores proporciones de cuarzo y feldespato y ocasionalmente biotita, en la que flotan elementos porfídicos (granos de cuarzo y feldespato, *stacks* de clorita y mica blanca, sulfuros, ocasionalmente biotita y en algunas ocasiones cantidades menores de otros minerales, tales como carbonatos, turmalina, ilmenita, rutilo, apatito, monacita y circón).

Los análisis mediante microsonda electrónica ponen de manifiesto que las micas blancas son fengitas con una fórmula promedio $(Na_{0,21}\ K_{1,54}\ Ca_{0,01})\ (Al_{3,57}\ Ti_{0,04}\ Fe_{0,28}\ Mn_{0,01}\ Mg_{0,22})\ (Si_{6,34}\ Al_{1,66})\ O_{20}\ (OH)_4$ y con una componente paragonítica (relación atómica entre Na y Na+K+Ca) que varía entre 0,04 y 0,31. Las cloritas son chamositas magnésicas, con una fórmula promedio $(Na_{0,02}\ K_{0,05}\ Ca_{0,01}\ Al_{3,03}\ Ti_{0,01}\ Fe_{5,33}\ Mn_{0,05}\ Cr_{0,01}\ Mg_{3,32}\ Ni_{0,01})\ (Si_{5,34}\ Al_{2,66})\ O_{20}\ (OH)_{16}$. Los feldespatos analizados son albitas de fórmula promedio $Na_{0,95}\ Fe_{0,02}\ Al\ Si_3\ O_8$. A pesar de lo dispar de su procedencia, la composición química de fengitas y chamositas es muy parecida en la mayor parte de las muestras analizadas (pizarras grises y negras). Solamente una pizarra de color verde, muestra ligeras diferencias frente al resto, con

fengitas de fórmula promedio ($Na_{0,07}$ $K_{1,70}$ $Ca_{0,01}$) ($Al_{3,08}$ $Ti_{0,12}$ $Fe_{0,63}$ $Mn_{0,01}$ $Mg_{0,43}$) ($Si_{6,35}$ $Al_{1,65}$) con una componente paragonítica de 0,04 y chamositas de fórmula promedio ($Na_{0,01}$ $K_{0,01}$ $Ca_{0,01}Al_{2,64}$ $Ti_{0,01}$ $Fe_{4,88}$ $Mn_{0,07}$ $Mg_{4,37}$ $Ni_{0,01}$) ($Si_{5,34}$ $Al_{2,66}$) O_{20} $(OH)_{16}$. Además, se destaca el hecho de que no existen diferencias significativas de composición química entre las chamositas y fengitas de la matriz y las que forman parte de los *stacks*.

Los sulfuros presentes en las pizarras estudiadas son pirita, calcopirita, pentlandita, cobaltita, esfalerita, pirrotina y ulmanita, destacando la diversidad de sulfuros presentes respecto a lo descrito en trabajos previos sobre pizarras de techar españolas, lo que quizá obligará a revisar algunos conceptos relativos a procesos de oxidación en pizarras de techar.

La rugosidad de las superficies de esquistosidad de las pizarras, un aspecto de importancia desde el punto vista ornamental, está condicionada por la mineralogía. Al margen de la posible rugosidad producida por sulfuros, las muestras con altos contenidos en cuarzo + feldespato y pequeñas cantidades de chamosita muestran una ligera rugosidad y superficies de esquistosidad brillantes, mientras que las muestras con bajos contenidos en cuarzo + feldespato y altos contenidos en chamosita presentan aspecto liso y mate. No se encontraron relaciones entre la apariencia de las superficies de esquistosidad y el contenido en mica.

Control mineralógico en la distribución de elementos traza en la fracción arcilla de rocas siliciclásticas albienses (Cubeta de Oliete, Teruel)

J. M. González López, B. Bauluz, A. Yuste, M. J. Mayayo y C. Fernández-Nieto
Dpto. de Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza. Pedro Cerbuna, 12. 50009 Zaragoza

Se ha estudiado la fracción arcilla de diecinueve rocas siliciclásticas (areniscas, limolitas y lutitas) con el objetivo de evaluar su mineralogía y el control que ésta ejerce sobre la distribución de algunos elementos traza. Las muestras estudiadas pertenecen a las formaciones Escucha y Utrillas, las cuales constituyen el relleno de edad Albiense de la Cubeta de Oliete (Teruel), localizada en la rama aragonesa de la Cordillera Ibérica. En la zona de estudio, la sedimentación durante el Albiense inferior tuvo lugar en ambiente marino costero; posteriormente evolucionó hacia un ambiente deltaico y de llanura de inundación (Fm. Escucha), y finalmente pasó a tener carácter fluvial (Fm. Utrillas). Durante la sedimentación deltaica se favoreció la preservación de gran cantidad de materia orgánica y, consecuentemente, en la Fm. Escucha aparecen depósitos de carbón de relativa importancia. La evolución de la materia orgánica alcanzó el grado de carbón subbituminoso (lignitos), sugiriendo un bajo grado de evolución diagenética (eogénesis), con temperaturas de enterramiento por debajo de 50-60 ºC, por lo que las modificaciones diagenéticas de los sedimentos han sido escasas.

El análisis mineralógico se llevó a cabo por difracción de rayos-X (DRX) sobre agregados orientados de las muestras, sometidos a los tratamientos habituales en este tipo de estudios. Los análisis químicos de elementos mayores y traza se realizaron mediante ICP e ICP-MS, respectivamente, mientras que la composición química de los principales filosilicatos presentes (caolinita e ilita) se obtuvo a través de microscopía electrónica de transmisión (STEM). Una estimación cuantitativa de las concentraciones mineralógicas se calculó a partir de la composición mineralógica, los análisis químicos de elementos mayores y la composición química media de los principales filosilicatos. La identificación y caracterización composicional de los minerales pesados presentes se llevó a cabo, debido a su pequeño tamaño, utilizando el microscopio electrónico de barrido (SEM). Finalmente, el tratamiento estadístico de los datos se realizó mediante análisis factorial modo R.

Las fracciones arcilla estudiadas consisten fundamentalmente en porcentajes variables de caolinita (49-74 %) e ilita (18-39 %). Las razones caolinita/ilita en las distintas litologías, junto con los datos relativos a las fracciones limo de muestras similares procedentes de las mismas formaciones [1], reflejan que, en general, el tamaño de grano de la caolinita es menor que el de la ilita. Junto a estos filosilicatos aparecen cantidades menores de cuarzo. Por otra parte, los minerales pesados más abundantes son óxidos de Ti y de Fe-Ti, acompañados de circón, óxidos de Fe, pirita, casiterita, monacita, xenotima y otros fosfatos. Cabe destacar que las fracciones arcilla de las muestras limolíticas son más ricas en fosfatos que las de las otras litologías.

La composición química de las muestras revela una distribución bastante homogénea de los elementos mayores, reflejando la uniformidad de sus composiciones mineralógicas. Los elementos traza también muestran una distribución muy homogénea en la mayor parte de las fracciones arcilla estudiadas, lo que sugiere que se encuentran preferentemente concentrados en esas fracciones. La excepción a esta tendencia la constituyen Zr, Hf, Y y, en menor medida, U y elementos pesados de la Tierras Raras (HREE), lo que indicaría que el circón y otras posibles fases que contienen estos elementos se concentrarían preferentemente en las fracciones más gruesas. Las relaciones entre elementos mayores y traza sugieren que Sc, Cr y V están ligados a óxidos de Ti-Nb, y Rb, Cs y Ba a ilita, así como que este mineral y los mencionados óxidos de Ti-Nb se hallan asociados en las fracciones arcilla. En lo que respecta a los elementos de las Tierras Raras (REE), sus contenidos exhiben amplias variaciones en las fracciones arcilla estudiadas. Los patrones de distribución de los REE normalizados al condrito son similares a los de las Pizarras Australianas Post-Arcaicas (PAAS) [2], si bien presentan mayores fraccionamientos. Además, los REE solamente se correlacionan de manera significativa con Y, lo que refleja el similar comportamiento geoquímico de estos elementos y que su distribución en las fracciones arcilla estudiadas no parece estar controlada por un único mineral sino más bien por una combinación de varias fases.

Con el objeto de evaluar el grado de concentración de los elementos traza en las fracciones arcilla se han normalizado sus contenidos a los datos de muestra total, estos últimos tomados de González López et al. [3]. Estos datos normalizados muestran valores mayores que la unidad, aunque decrecientes con la granulometría de las rocas de las que proceden las fracciones arcilla analizadas, lo que sugiere que se concentran preferentemente en esas fracciones. El tratamiento estadístico de estos datos normalizados a muestra total indica que los elementos litófilos de gran radio iónico (LILE), Rb, Cs, Ba y filosilicatos de tamaño arcilla (caolinita e ilita) están distribuidos conjuntamente, así como los REE, Th, Y y fases fosfatadas, y Sc, V, Cr, Nb y fases con Ti. Estos resultados sugieren que estos minerales pueden jugar un importante papel en la concentración de los elementos con los que se correlacionan. Teniendo esto en cuenta, en relación con los REE, algunos fosfatos como monacita pueden constituir las fases predominantes en el control de su distribución, pero no serían las únicas, puesto que óxidos de Ti-Nb y, en menor medida, oxihidróxidos de Fe y los filosilicatos de tamaño arcilla, pueden también ejercer algún control, aunque relativamente menos importante. Con respecto a los filosilicatos mencionados, la ilita es más efectiva que la caolinita, lo que parece sugerir que la carga de la partícula juega un papel más importante que el área superficial en el mecanismo de adsorción, o bien que las fases micáceas pueden contener pequeñas inclusiones de minerales pesados ricos en REE.

[1] Bauluz, B., Mayayo, M. J., Yuste, A., Fernández-Nieto, C. y González López, J. M. (2003). Occurrence and genesis of kaolinite in sedimentary deposits from the Southern Iberian Range (Spain). Geophysical Research Abstracts, **5**, 06836.

[2] Taylor, S. R. y McLennan, S. M. (1985). The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Blackwell, Oxford. 312 pp.

[3] González López, J. M., Bauluz, B., Fernández-Nieto, C. y Yuste, A. (2005). Factors controlling the trace-element distribution in fine-grained rocks: the Albian kaolinite-rich deposits of the Oliete Basin (NE Spain). Chemical Geology, **214**, 1-19.

Synthesis and characterisation of layered double hydroxides with lactate in the interlayer

M.J. Holgado, C. Jaubertie, M.S. San Román and V. Rives
Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, 37008 Salamanca

Layered double hydroxides (LDHs), also known as hydrotalcite-like compounds or anionic clays, are two-dimensional materials. They are composed of mixed metal cation hydroxide sheets: due to a partial substitution of trivalent cations M^{3+} for the divalent ones M^{2+}, layers are positively charged. Electroneutrality is achieved by intercalating anions A^{n-} along with water molecules between the layers [1]. They can be formulated as $[M^{II}_{1-x}M^{III}_{x}(OH)_2][A^{n-}_{x/n}].mH_2O$.

These compounds show a strong chemical union in the interlayer and a weak one between layers. This behaviour allows to intercalate various charge-balancing anions, thus changing the properties and chemical reactivity [2]: halides, oxoanions, coordination compounds, organic anions [3-5]. Intercalation of the last ones allows further syntheses of LDHs containing larger anions.

In the present work organic-inorganic hybrid LDHs have been prepared with Zn^{2+} and Al^{3+} and lactate anion in the interlayer (Lc-HT). All samples were characterised by element chemical analysis, powder X-Ray diffraction (PXRD), FT-IR spectroscopy, thermal analysis (DTA-TG), scanning electron microscopy (SEM) and particle size analysis.

Lc-HTs were prepared by direct synthesis, using Zn and Al lactates as hydrotalcite precursors. Starting aqueous solutions of Zn-Lactate and Al-Lactate were prepared using decarbonated water, with Zn:Al molar ratios of 2:1, 3:1 and 4:1. These were added drop-wise under flowing N_2 gas to water containing or not lactic acid, previously adjusted to pH 10 by addition of a NaOH 8M solution. When the aqueous solution contained lactic acid, the molar amount of Lactate was three times that of Al-Lactate. The mixture was vigorously stirred in an inert atmosphere and aged for 24 hours at room temperature. The resulting slurry was washed several times by centrifuging. The wet Lc-HTs were dried under vacuum.

Table 1. Element composition and formula of the synthesised samples

Sample	*Systematic name*	*Zn/Al*[a]		*Formula*[b]
		Solution	Solid	
Zn:Al 2:1 - Lc:Al 0:1	ZAL210	2.0	1.96	$[Zn_{0.66}Al_{0.34}(OH)_2](Lc)_{0.34}\cdot 2.22H_2O$
Zn:Al 3:1 - Lc:Al 0:1	ZAL310	3.0	2.45	$[Zn_{0.73}Al_{0.27}(OH)_2](Lc)_{0.27}\cdot 1.30H_2O$
Zn:Al 4:1 - Lc:Al 0:1	ZAL410	4.0	3.57	$[Zn_{0.78}Al_{0.22}(OH)_2](Lc)_{0.22}\cdot 0.07H_2O$
Zn:Al 2:1 - Lc:Al 3:1	ZAL213	2.0	1.97	$[Zn_{0.66}Al_{0.34}(OH)_2](Lc)_{0.34}\cdot 3.91H_2O$
Zn:Al 3:1 - Lc:Al 3:1	ZAL213	3.0	3.10	$[Zn_{0.76}Al_{0.24}(OH)_2](Lc)_{0.24}\cdot 1.61H_2O$
Zn:Al 4:1 - Lc:Al 3:1	ZAL413	4.0	2.45	$[Zn_{0.71}Al_{0.29}(OH)_2](Lc)_{0.29}\cdot 2.18H_2O$

[a] Molar ratio. [b] Values rounded to two significant figures.

Elemental chemical analysis of the samples (Table 1) showed a reasonable correspondence between the molar Zn/Al ratios in the solids and those of these cations in the starting water solutions.

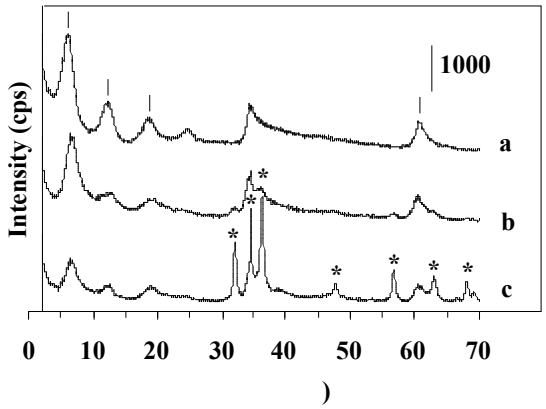


Fig. 1. Powder X-ray diffraction patterns of (a) ZAL210, (b) ZAL310, (c) ZAL410 (* - zincite).

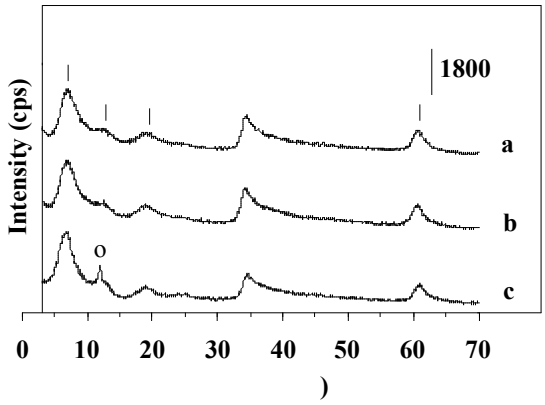


Fig. 2. Powder X-ray diffraction patterns of (a) ZAL213, (b) ZAL313, (c) ZAL413 (o - unidentified phase).

The PXRD patterns for all six samples are shown in figures 1 and 2. The curves for all samples indicate formation of well-crystallized hydrotalcite-like phase, confirming a layered structure. Nevertheless, samples synthesised without excess of lactic acid (Fig. 1) exhibit sharper and more symmetric reflexions at lower diffraction angles. Weak and strong peaks due to zincite [6] are also recorded for samples ZAL310 and ZAL410 respectively. In all samples, the intercalation of the organic compound leads to the expansion of the interlayer space comparing with the values reported in the literature for the Mg,Al-carbonate hydrotalcite [6]. Sample ZAL210 shows main diffraction maxima at 14.7, 7.1 and 4.8 Å, corresponding to diffraction by basal planes (003), (006) and (009), respectively. The diffractogram also exhibits a double set at 61º (2_) where the maximum at 1.53 Å corresponds to diffraction by plane (110). In both series, the peak corresponding to diffraction by plane (003) shifts to upper values of 2_ as the Zn/Al ratio is increasing; this effect has already been reported in the literature [7].

The FT-IR spectra of the Lc-HTs are very similar as all samples are layered compounds intercalated with the same anion. All they show a very broad band between 3600-3300 cm^{-1} due to the stretching mode of layer hydroxyl groups and of interlayer water molecules. The bending mode of water is responsible for a band close to 1600 cm^{-1}. The other bands are originated by the Lc anion existing in the interlayer: symmetric stretching of the carboxylate group at 1600 cm^{-1} and anti-symmetric stretching at 1400 cm^{-1}; stretching modes of C-H, C-O and O-H at 2980, 1620 and 1320 cm^{-1} respectively. Bands at lower wavenumbers are assignated to the Metal-O vibration.

Acknowledgements. The authors thank MCyT for Grant MAT2003-06605-CO2-01 and ERDF.

References

[1] V. Rives (Ed.), Layered Double Hydroxides: Present and Future, Nova Sci. Pub. Inc., New York, 2001.

[2] M.J. Holgado, V. Rives, M.S. San Román, Appl. Catal. A: General 214 (2001) 219-228.

[3] F. Leroux, M. Adachi-Pagano, M. Intissar, S. Chauvière, C. Forano, J.P. Besse, J. Mater. Chem. 11 (2001) 105-112.

[4] V. Prévot, C. Forano, JP. Besse, Appl. Clay Sci. 18 (2001) 3-15.

[5] T. Hibino, M. Kobayashi, J. Mater. Chem. 15 (2005) 653-656.

[6] JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, USA, 1977.

[7] E.C. Kruissink, L.L. Van Reijen, J.R.H. Ross, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I 77 (1981) 649-663.

Caracterización mineralógica de los depósitos aluviales y lacustres del Paleógeno de la Cuenca de Almazán (España).

Pedro Huerta [(1)], Mercedes Suárez[(2)] e Ildefonso Armenteros[(1)]
[(1)]Área de Estratigrafía, Dpto. de Geología. Universidad de Salamanca.
[(2)]Área Cristalografía y Mineralogía, Dpto. de Geología. Universidad de Salamanca.

Introducción

Las rocas paleógenas de la cuenca de Almazán (Provincia de Soria) registran el levantamiento del macizo de Cameros y de la Rama Aragonesa de la Cordillera Ibérica. Las facies detríticas paleógenas están constituidas por clastos de rocas sedimentarias del Mesozoico y de rocas paleozoicas con metamorfismo de bajo grado, en parte reciclados durante el Mesozoico. Se han estudiado la Fm. Gómara y la Fm. Bordalba que están conectadas por un cambio de facies; la primera está dominada por depósitos aluviales y la segunda por depósitos aluvial-evaporíticos.

Dentro de las facies aluviales, se han caracterizado las facies lutíticas con el fin de observar la evolución de los filosilicatos a lo largo de toda la sucesión paleógena. Además se han estudiado otras facies como costras de yeso, costras de carbonato y depósitos lacustres que son susceptibles de presentar arcillas neoformadas o transformadas. Estas facies son características de llanuras estables y/o episodios con escasez de aportes terrígenos, que favorecen los procesos de diagénesis temprana.

Facies lutíticas

La composición mineralógica a lo largo de la Fm. Gómara no presenta diferencias significativas. Sólo se aprecian variaciones cuando están asociadas a facies diagenéticas tempranas. La composición media de las facies lutíticas está dominada por filosilicatos (>60 %) que aparecen con cuarzo (20-30 %) y calcita (10-30%). La fracción < 2 μm está caracterizada por arcillas detríticas que derivan del macizo de Cameros y la Rama Aragonesa. Estas son principalmente illitas (50 - 80 %), esmectitas (20-65%) y caolinita-clorita (1-20%). Ocasionalmente se han identificado interestratificados illita/clorita. Según las medidas de paleocorrientes y la composición de los clastos en esta formación se deduce que las áreas madres eran tanto el Macizo de Cameros como la Rama Aragonesa. Aunque no es posible hacer una asignación de las distintas fases arcillosas a cada unidad del área madre la gran abundancia de caolinita en la Fm. Utrillas hace pensar que la caolinita procede en buena medida de esta formación. Del mismo modo la clorita procede principalmente de rocas metamórficas paleozoicas muy ricas en este mineral.

Se han hecho medidas del índice Kübler de la illita (cristalinidad de la illita) para comprobar la posible variación del mismo a lo largo de los 2500 m de serie estudiados.

En la Fm. Gómara no existe correlación entre la profundidad y el índice Kübler (I. K.). Este hecho indica que los efectos del enterramiento en la cuenca de Almazán no modifican el índice Kübler. La presencia de muestras con alta y baja "cristalinidad" tanto en partes basales como en las partes superiores de la Fm. Gómara se debe a que existe mezcla de distintos niveles del macizo de Cameros y de la Rama Aragonesa con distintas cristalinidades. La presencia de clastos del Cretácico Superior, Inferior, del Jurásico, Triásico y Paleozoico a lo largo de toda la Fm. Gómara apoya esta observación.

En la Fm. Bordalba, que representa zonas con sedimentación clástica restringida y alimentada principalmente por la Rama Aragonesa de la Cordillera Ibérica, hay una buena correlación entre el I.K. y la profundidad de enterramiento, pero se trata de una correlación inversa: a mayor profundidad la illita presenta menor "cristalinidad". Esta circunstancia puede interpretarse como el resultado del desmantelamiento normal de la Rama Aragonesa, es decir, en la parte inferior de los depósitos paleógenos se encuentran las arcillas de los niveles menos enterrados, y por tanto de menor grado, del área madre.

Facies de transformación de sedimentos

Las costras de yeso están formadas principalmente por yeso y filosilicatos. Estos últimos llegan a desaparecer en muchos casos debido al crecimiento desplazante del yeso y a procesos de epigénesis. También aparece calcita en porcentajes muy bajos. Las costras de carbonato presentan altos contenidos en calcita y dolomita variando desde extremos dominados por calcita a otros en los que predomina la dolomita. En menor medida presentan filosilicatos y cuarzo. La asociación arcillosa tanto para las costras evaporíticas como para las carbonatadas presenta altos contenidos en paligorskita, lo que está en consonancia con los ambientes diagenéticos de alta concentración de Si y Mg y fuerte evaporación.

Las facies lacustres de las que se ha podido obtener fracción < 2 μm son lutitas negras ricas en materia orgánica. Éstas presentan esmectitas dioctaédricas de muy elevada cristalinidad, probablemente neoformadas.

Agradecimientos. Este trabajo ha sido financiado por el proyecto de investigación BTE2002-04017-C02-02.

Efecto de la sonicación en la morfología de las arcillas

M.C Jiménez de Haro y J.L. Pérez-Rodríguez.
Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. CSIC-Universidad de Sevilla. Avda. Americo Vespucio s/n, 41092 Sevilla.

Los minerales de la arcilla tienen una amplia aplicación industrial. Las aplicaciones de estos minerales requieren un tratamiento previo en que se pretende conseguir una disminución del tamaño de las partículas. La disminución se obtiene, principalmente, por molienda. Los tratamientos mecánicos son de gran importancia en la preparación y procesado de las materias primas. En la bibliografía se demuestra que la molienda produce distintos efectos sobre las estructuras y propiedades de las arcillas. La molienda produce una disminución del tamaño de las partículas, deslaminación y reducción del tamaño lateral, pero a su vez aparecen plegamientos y deslizamientos de las láminas y agregación de las partículas en agregados esféricos. Además, se produce reordenación de la coordinación poliédrica y difusión de los iones en la estructura (principalmente protones, "prototropía"), obteniéndose después de una molienda prolongada materiales amorfos.

Recientemente los autores de este trabajo han propuesto el uso de la sonicación como un método para reducir el tamaño de las partículas [1-4]. Se ha observado que la sonicación de varios minerales de la arcilla produce deslaminación y reducción del tamaño de partícula. Por este procedimiento se han preparado partículas submicrónicas y nanométricas con una distribución de tamaño de partículas relativamente estrecha de diferentes muestras: vermiculita, moscovita, biotita, sepiolita, caolinita, talco, pirofilita y serpentina.

Los estudios por difracción de rayos-X (DRX) y espectroscopia de IR muestran que la sonicación modifica el tamaño de las partículas pero se mantiene la estructura cristalina. En los diagramas DRX sólo se aprecia una mayor anchura de los picos atribuido al menor tamaño de partícula. Sin embargo, además del tamaño de partículas pueden modificarse algunas otras propiedades como la morfología de las partículas. En este trabajo se estudia mediante la técnica de microscopía electrónica los cambios morfológicos de los minerales de la arcilla mencionados.

La vermiculita está formada por láminas macroscópicas de gran tamaño, que se reducen a partículas nanométricas, cuya morfología depende de la carga laminar, de tal forma que las de mayor carga presentan aspecto laminar monodisperso, mientras que en las de baja carga se produce un enrrollamiento de las láminas.

Las micas, moscovitas y biotitas, también formadas por láminas macroscópicas, presentan después del tratamiento con ultrasonidos morfología circular, con una estrecha distribución de partículas.

La sepiolita tiende a una disminución del tamaño de las fibras.

Las caolinitas tienden a disminuir el tamaño de las partículas (KGa2) o a presentar morfología tubular (KGa1).

Talco, pirofilita y serpentinas presentan importantes disminuciones del tamaño de las partículas, manteniendo morfología laminar.

Agradecimiento: Este trabajo ha sido financiado a través del Proyecto de Investigación MAT 2002-03774 (Ministerio de Ciencia y Tecnología) y de la subvención al grupo FQM 148 (Junta de Andalucía).

Bibliografía

[1] Pérez Rodríguez J.L., Correa F., Pérez-Maqueda L.A. y Poyato J. Nanotechnology 13 (2002) 382.
[2] Pérez-Maqueda L.A., Franco F., Avilés M.A., Poyato J. y Pérez-Rodríguez J.L. Clays Clay Minerals 51 (2003) 701-708.
[3] Pérez-Maqueda L.A., Montes O.M., González-Macías E.M., Franco F y Pérez-Rodríguez J.L. Applied Clay Science 24 (2004) 201-207.
[4] Pérez-Maqueda L.A., Durán A. y Pérez Rodríguez J.L. Applied Clay Science 28 (2005) 245-255.

Estudio de fases de alta temperatura en arcillas modificadas por la adición de un residuo rico en carbonato cálcico

M.M. Jordán [a], T. Sanfeliu [b], M.S. Hernández-Crespo [c], M.B. Almendro-Candel [a] y E. García-Sánchez [a]

[a] GEA-Grupo de Edafología Ambiental. Dpto. Agroquímica y Medio Ambiente. Universidad Miguel Hernández. Edif. Alcudia. Av. de la Universidad s/n. 03202 Elche (Alicante)

[b] Unidad de Mineralogía Aplicada y Ambiental. Dpto. Ciencias Experimentales. Universitat Jaume I. Campus de Riu Sec s/n. 12080. Castellón.

[c] Instituto de Ciencias de la Construcción E. Torroja. CSIC. C/ Serrano Galvache nº4, 28033 Madrid

Introducción

En esta comunicación se valora el aprovechamiento de determinados residuos para la obtención de materiales y productos de cerámica tradicional, mediante la conformación de probetas a partir de composiciones formuladas con una arcilla tipo, rica en sílice, mezclada en diferentes porcentajes con un residuo de *mármol comercial*, procedente de industrias de la zona de Novelda (Alicante) y facilitado por industriales del sector de la Piedra Natural. Los ensayos han puesto de relieve qué porcentajes de residuo pueden ser los más adecuados para conseguir el efecto perseguido en cuanto a la coloración de las piezas y evitar, al mismo tiempo, la aparición de "caliches" en ellas, una vez cocidas, debido a la presencia de posibles nódulos de CaO que pudieran no haber reaccionado durante la cocción de las muestras y también a la posible humedad ambiental. Por todo ello, el seguimiento de la dinámica mineral, por la posibilidad de neoformar fases cristalinas como aluminosilicatos cálcicos en mayor proporción, es de gran importancia a la hora de evaluar las propiedades tecnológicas del producto acabado y sus aplicaciones.

Materiales y métodos

Se ha llevado a cabo la caracterización química del residuo empleado mediante su análisis por FRX. La caracterización química y mineralógica de la pasta de arcilla ya se había realizado previamente [1]. Esta pasta (con una humedad del 15%), una vez secada en estufa a 105 °C, se molió y pasó por un tamiz de 500μm. Se comprobó también que el residuo de mármol seco tenía una granulometría muy fina. Se han ensayado las composiciones A, B, C, D y E con 15, 20, 25, 30 y 35% de residuo adicionado respectivamente. Las probetas se prepararon por prensado, con una prensa uniaxial de laboratorio Mignon-S Nanetti, a 40 MPa, en forma de disco de 20 mm de diámetro, 5 mm de espesor y un peso aproximado de 3,5 g. Se diseñaron los ciclos de cocción habituales en la industria del sector alcanzándose temperaturas máximas de maduración de 975, 1000, 1025 y 1050 °C. El análisis mineralógico de la pasta en verde y de las probetas cocidas se llevó a cabo por DRX usando las condiciones y técnicas habituales. La evaluación de la presencia o ausencia de "caliches" en las probetas cocidas conformadas se evaluó tanto visualmente como con una lupa binocular.

Resultados y discusión

La composición química del residuo utilizado se muestra en la tabla 1. El contenido en $CaCO_3$ es bastante elevado. Se trata, por tanto, de un residuo de color blanco de gran pureza. Se observa que el color de las piezas en todos los casos se aclara considerablemente en relación con la muestra de referencia rojiza, adquiriendo todas ellas un color amarillento más claro a mayor temperatura de cocción y cuando el porcentaje de residuo aumenta.

Tabla 1.- Composición química de la muestra del residuo utilizada en los ensayos.

Contenido	CaO	MgO	Al_2O_3	SiO_2	SrO_2	SO_3	P_2O_5	P.F.
%	75,70	0,26	0,36	1,00	0,01	0,06	0,01	22,60

Tal como se observa en la tabla 2 cuando la temperatura aumenta, el $CaCO_3$ se descompone y aparece CaO, además la illita se descompone para dar fases tipo espinela. El CaO reacciona con el cuarzo y aparece wollastonita y gehlenita metaestable [2]. Si se incrementa la temperatura, se aprecia una disminución de la intensidad de la gehlenita y se detecta la fase augita a 1025 ºC. Dada las características de la arcilla tipo utilizada, su dinámica mineral puede evaluarse a partir del diagrama ternario de equilibrio de fases SiO_2-Al_2O_3-CaO. En este diagrama los triángulos de compatibilidad son SiO_2-CaO·SiO_2-CaO·Al_2O_3·2SiO_2 (Cuarzo-Wollastonita-Anortita). Sin embargo, la adición del residuo con un elevado contenido en CaO, hace que situemos a las probetas elaboradas en el triángulo de compatibilidad CaO·SiO_2-CaO·Al_2O_3·2SiO_2-2CaO·Al_2O_3·SiO_2 (Wollastonita-Anortita-Gehlenita). Con el paso del tiempo se detectó la presencia de nódulos blancos, a veces acompañados de pequeños desconchados o cráteres, en probetas con composiciones D (30 %) y E (35%).

Tabla 2.- Fases presentes en función de la temperatura y neoformación de minerales (en Cps).

Fase	Q	CaO	Plg	Au	Gh	Hm	Es	W	I	Cc	Or
d (Å)	3.34	2.49	3.20	2.98	2.85	2.69	2.46	3.83	9.98	3.03	3.24
T (ºC)	Cps										
975	3500	160				275			300	256	425
1000	1860	187	425		875	180	265	575		295	430
1025	1720	155	510	758	635	130					378
1050	1200		546	850	329	97					406

Leyenda: Q = Cuarzo; Plg = Plagioclasa; Au = Augita; Gh = Gehlenita; Hm = Hematites; Es = Espinela (Hercinita); W = Wollastonita; I = Illita; Cc = Calcita; Or = Ortosa.

Conclusiones

La composición química y mineralógica de las nuevas formulaciones condiciona sus propiedades tecnológicas, las cuales determinan sus usos para la fabricación de productos de elevada porosidad (ladrillos y tejas). Para evaluar las aptitudes cerámicas de los materiales obtenidos deberán realizarse ensayos con piezas de dimensiones industriales [3]. Se ha podido constatar que las nuevas formulaciones sometidas a los procesos de cocción habituales en la industria cerámica originan composiciones mineralógicas similares a las obtenidas con margas o arcillas carbonatadas. El uso de residuo para aumentar los contenidos en carbonato cálcico de las arcillas se justifica en base a la cocción a temperaturas más bajas (ahorro energético) y reducción de costes de materia prima, dado que como se ha demostrados el residuo empleado tiene gran reactividad y, por tanto, reacciona fácilmente con los filosilicatos y con el cuarzo, proporcionando compacidad a las piezas (probetas cerámicas).

Referencias

[1] Jordán, M.M.; Boix, A.; Sanfeliu, T.; De la Fuente, C. 1999 Appl. Clay Sci. 14, 225-234.
[2] Peters, T.; Iberg, R., 1978. Am. Ceram. Soc. Bull. 57(5), 503-509.
[3] Zweben, C., 1991. Ceram. Eng. Sci. Proc. 12(1-2), 409-503.

Efecto del contenido en metal en el desarrollo de materiales microporosos basados en la intercalación de una montmorillonita con disoluciones acuosas Al^{3+}/metal

S.A. Korili [1], X. Pérez [1], A. Barbería [1], A. García [1], M.A. Vicente [2] y A. Gil [1]

[1] Departamento de Química Aplicada, Edificio Los Acebos, Universidad Pública de Navarra, Campus de Arrosadía, s/n, 31006 Pamplona

[2] Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Plaza de la Merced s/n, Universidad de Salamanca, 37008 Salamanca

En los últimos treinta años, las arcillas laminares intercaladas con policationes metálicos constituyen una de las familias de materiales microporosos que más ampliamente han sido estudiadas. Estos sólidos se obtienen por intercambio iónico sustituyendo los cationes de las arcillas por policationes metálicos. Los policationes intercalados aumentan el espaciado basal de las arcillas, transformándose en óxidos tras secado y calcinación. Los óxidos mantienen abierta la estructura laminar y evitan su colapso generando una estructura microporosa de dimensiones moleculares. La nueva estructura desarrollada y la incorporación de nuevos centros activos hacen que estos materiales puedan presentar un gran número de posibles aplicaciones en procesos de adsorción y catálisis.

En esta comunicación se van a presentar algunas de las vías recientemente propuestas para la síntesis de arcillas intercaladas en las que el método de intercalación ha sido objeto de estudio.

Como material de partida se usará una montmorillonita natural refinada (Montmorillonite Tsukinuno, The Clay Science Society of Japan). La intercalación de la montmorillonita se realizará empleando disoluciones simples, con un único metal, y mixtas, con dos metales en varias proporciones. La disolución de intercalación de aluminio se sintetizará a partir de la hidrólisis de una disolución de aluminio 0,5 mol/dm^3 ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) con una disolución de NaOH 1,5 mol/dm^3, en una razón molar OH^-/Al^{3+} : 2. A la disolución previamente envejecida durante 48 h a 50 ºC, se añadirá la arcilla en una razón Al/arcilla : 10 $mmol_{Al}/dm^3 \cdot g_{arcilla}$, para obtener la arcilla intercalada con aluminio. Las disoluciones de intercalación mixtas se prepararán por adición de disoluciones de cobalto ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) o de manganeso ($Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) a la disolución de aluminio hidrolizada. Con el objetivo de

comparar las propiedades de los materiales preparados mediante intercalación de disoluciones mixtas, también se prepararán sólidos por impregnación húmeda de arcillas apilaradas. La caracterización físico-química de los sólidos incluirá análisis químico, difracción de rayos X, adsorción de N_2 a -196 ºC, adsorción de CO_2 a 0 ºC y reducción en temperatura programada.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación de este trabajo por parte del Ministerio de Educación y Ciencia (MEC) y Fondos FEDER (proyecto MAT2003-01255). S.A.K. agradece al MEC la financiación a través del programa Ramón y Cajal.

Preparación de arcillas pilareadas con Al mediante un nuevo procedimiento de síntesis

Jean-François Lambert[1] y Miguel A. Vicente[2]

[1] Laboratoire de Reactivité de Surface. Université Pierre et Marie Curie. 4 Place Jussieu, Tour 54, Casier 178. 75252 Paris Cedex 05. Francia.
[2] Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, Plaza de la Merced, s/n. 37008-Salamanca.

Las arcillas pilareadas forman uno de los grupos de materiales microporosos desarrollados por Ingeniería Molecular más interesantes. Se preparan en una síntesis con dos etapas principales: 1) intercalación de la arcilla con policationes inorgánicos voluminosos, y 2) transformación de los policationes en "pilares", fases oxihidroxídicas estables, que separan las láminas de manera permanente. Estos sólidos pueden ser visualizados como materiales nanoestructurados en los que partículas de escala nano- y subnanométrica se incorporan a la región interlaminar de las arcillas [1].

El elemento más usado en intercalación es el Al, que forma fácilmente el policatión $[Al_{13}\ O_4\ (\mu_2\text{-}OH)_{24}\ (H_2O)_{12}]^{7+}$, con estructura anti-Keggin. También se han utilizado algunos otros policationes, como el $[Al_{13}\ (\mu_3\text{-}OH)_6\ (\mu_2\text{-}OH)_{12}\ (heidi)_6\ (H_2O)_6]^{3+}$, que contiene ligados orgánicos "heidi" [2]. En esta comunicación proponemos un método para la utilización de un nuevo policatión de Al, el $[Al_{13}\ (OH)_{24}\ (H_2O)_{24}]^{15+}$, como agente de intercalación.

Experimental

Para la preparación del policatión se pusieron a reflujo durante 24 horas 2,0 g de alúmina, 9,09 g de $AlCl_3.6H_2O$ y 7,27 g de agua. En estas condiciones, se ha descrito la formación del policatión $[Al_{13}\ (OH)_{24}\ (H_2O)_{24}]^{15+}$ [3,4]. Tras la reacción, se filtró la alúmina no disuelta, aunque parte de ella formó una suspensión coloidal con partículas muy pequeñas que no pudieron ser separadas. 2,0 g de esta suspensión se añadieron sobre 1,0 g de saponita de Ballarat en el interior de una membrana de diálisis, lavando hasta eliminación de cloruros. Tras esto, se extrajo la muestra intercalada, que fue caracterizada y calcinada a varias temperaturas.

Este método supone una preparación del policatión mucho más rápida que la habitual para el policatión anti-Keggin, el uso de la arcilla directamente en forma sólida, y la ausencia de

etapa de intercalación, que lleva aparejado el uso de volúmenes grandes de suspensión, centrifugación, etc.

Resultados

La intercalación es efectiva. El sólido intercalado presenta un espaciado basal de 18,9 Å, frente a los 14,0 Å de la muestra natural, presentando también muy intensa la reflexión 002 a 9,6 Å. Tras calcinar se mantiene la estructura laminar, con espaciados basales de 17,7 Å a 500°C y 600°C, y 17,0 Å a 700°C.

Durante el proceso, la arcilla incorpora un 11,42% de Al. El área superficial específica es 366 m^2/g para el sólido intercalado, que disminuye al calcinar (119, 138 y 125 m^2/g tras calcinar a 500, 600 y 700°C, respectivamente). Con esto, la superficie del sólido intercalado es similar a la obtenida con policationes anti-Keggin, pero la disminución por calcinación es mucho más pronunciada que al usar dicho policatión.

El uso de disoluciones muy concentradas del policatión $[Al_{13}\ (OH)_{24}\ (H_2O)_{24}]^{15+}$ permite la intercalación eficaz de arcillas esmectíticas, con notables ventajas sobre el método tradicional. No obstante debe investigarse como disolver de manera más eficaz la alúmina durante la síntesis de dicho policatión, ya que ésta es la parte limitante del nuevo método propuesto.

Agradecimientos. Los autores agradecen la financiación de este trabajo por parte del Ministerio de Educación y Ciencia y los fondos FEDER (MAT2002-03526), y de la Junta de Castilla y León (SA012/04).

Bibliografía

[1] A. Gil, L.M. Gandía and M.A. Vicente. Recent Advances in the Synthesis and Catalytic Applications of Pillared Clays. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, **42**, 145-212, 2000.

[2] M.A. Vicente and J.-F. Lambert. Al-pillared saponites. Part 4. Pillaring with a new Al_{13} oligomer containing organic ligands. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **1**, 1633-1639, 1999.

[3] H. Breuil. Sur les chlorures et bromures basiques d'aluminium. *Annales de Chimie 13ème série*, **9-10**, 467-493, 1965.

[4] L. Allouche, C. Huguenard y F. Taulelle. 3QMAS of three aluminum polycations: space group consistency between NMR and XRD. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **62**, 1525-1531 (2001).

Caracterización de prototipos de arcillas naturales para su utilización como "barrera mineral" en la impermeabilización de vertederos: ensayos previos de retención de contaminantes

[1]Leguey, S., 1, Procopio, J.R., [2]Martín, L., [1]Sevilla, T, [1]Cuevas, J., [1]Vigil de la Villa, R. [2]Garrido, A., [3]Garralón, A., [1]García, R. y [2]Quesada, A.

[1] Universidad Autónoma de Madrid. Facultad de Ciencias. Departamento de Química Agrícola, Geología y Geoquímica. [2]Geotecnia y Cimientos S.A. (GEOCISA). [3]Centro de Investigaciones Ambientales y Tecnológicas. CIEMAT.

El anexo técnico que desarrolla el diseño y construcción de vertederos, Real Decreto 1481/2001: "eliminación de residuos mediante depósito en vertedero", está actualmente en fase de elaboración por parte del Ministerio de Medio Ambiente, y prevé su instalación cumpliendo las condiciones necesarias para impedir la contaminación del suelo y de las aguas superficiales y subterráneas.

El terreno natural, dependiendo del grado de peligrosidad de los residuos, debe cumplir una vez compactado unos valores de coeficiente permeabilidad k de $1 \cdot 10^{-7}$ a $1 \cdot 10^{-9}$ m/s, con espesores mínimos de 1 a 5 m. Cuando el terreno no cumpla con estas condiciones se incorporará una capa mineral (barrera arcillosa) con un espesor mínimo de 0,5m.

El objetivo de este trabajo consiste en seleccionar prototipos de arcillas naturales, disponibles en el mercado, para su aplicación como barreras minerales de impermeabilización de vertederos de residuos inertes, urbanos y peligrosos. Se han elegido cinco muestras en canteras donde se explotan materiales cerámicos, en niveles con contenidos en arcilla superiores al 60%. Estas son: arcillas triásicas (Carboneros (Jaén): BVR), arcillas cretácicas (Ariño-Teruel: AV) y arcillas terciarias (La Sagra (Toledo): SV, Bailén (Jaén): BVN y Papiol (Barcelona): GV. Ésta última está actualmente instalada en el vertedero de El Garraf.

Se ha procedido a la caracterización mineralógica y a determinación de diferentes propiedades fisico-químicas y geotécnicas. Asimismo, se han iniciado ensayos de retención de contaminantes, y de estabilidad de los minerales de la arcilla frente a los lixiviados.

En las Tablas 1 y 2 se resumen las principales características de las arcillas estudiadas. Se puede apreciar que cualquiera de las arcillas elegidas cumple con los criterios de calidad establecidos para los valores de conductividad hidráulica. Este hecho es bastante esperanzador a la vista de los materiales disponibles para la instalación de barreras minerales. No obstante, es necesario demostrar su estabilidad a medio plazo frente a la acción de lixiviados y su capacidad de retención de metales pesados y diversos compuestos orgánicos. Para ello, se han sintetizado dos lixiviados tipo (Tablas 3 y 4), que serán usados en ensayos ha distintas escalas para evaluar su impacto sobre la barrera mineral.

Tabla 1: Mineralogía (% en peso) de los materiales seleccionados.

arcilla	Filos:	Esm*	Il*	Cao*	otros	cuarzo	Feld-K	albita	dolomita	calcita
Av0	79	5-10	25-50	50-75	--	18	1	2	-	-
Sv0	83	5-10	50-75	25-50	I/S, yeso (<1%)	12	-	5	-	-
Bvn0	60	10-25	50-75	5a10	I/S	17	2	3	5	13
Bvr0	73	5a10	50-75	5a10	I/S; Fe-ox (**)	17	1	-	8	-
Gv0	71	10a25	25-50	25-50	--	16	1	2	-	10

Filos: filosilicatos; esm (esmectita); il: ilita; cao: caolinita; I/S: interestratificados ilita-esmectita. Feld-K: feldespato potásico;

(*): porcentaje sobre el total de filosilicatos)

(**): se aprecian oxihidróxidos de hierrro muy desordenados. Su proporción es < 5 %.

Tabla 2: Caracterización fisco-química y geotécnica de los materiales arcillosos

arcilla	Área superficial BET m^2/g	Conductividad Hidráulica* m/s	CIC cmol(+)/kg
AV0	20.1± 0.3	$4.1 \cdot 10^{-10}$	12.3 ± 0.9
SV0	42.3 ± 0.7	$1.7 \cdot 10^{-10}$	15.7 ± 0.1
BVN0	29.7 ± 0.5	$1.9 \cdot 10^{-10}$	13.2 ± 0.9
BVR0	38.7 ± 0.2	$8.2 \cdot 10^{-10}$	13.9 ± 1.0
GV0	19.5 ± 0.1	$5.2 \cdot 10^{-10}$	15.3 ± 0.5

*: medida a la densidad óptima de compactación obtenida mediante ensayo próctor modificado.

Tabla 3: composición salina de los lixiviados sintéticos*

	Concentración en el lixiviado, g L^{-1}.	
Sal	**pH = 5**	**pH = 8**
$CaCl_2.6\ H_2O$	3.92	1.4270
$MgCl_2.6H_2O$	1.48	1.0450
$Mg(CH_3CO_2)_2.\ 4H_2O$	1.14	0.3647
$NH_4\ CH_3CO_2$	3.51	-
KCH_3CO_2	1.35	-
KCl	-	0.4277
NaCl	-	0.1321
$NaCH_3CO_2$	3.47	0.2904
$Na_2SO_4.10H_2O$	0.709	0.1160
HCH_3CO_2	3.29	-

*: basados en [1] y [2]

Tabla 4: dosificación de metales pesados y componentes orgánicos en los lixiviados.

	Concentración en el lixiviado, mg L^{-1}.	
Compuesto	**pH = 5**	**pH = 8**
Cd	10	0.10
Cr	10	0.005
Pb	10	0.023
Zn	10	0.10
Fenol	10	1
tolueno	10	1

Referencias.

[1] Owen, J.A. y Manning, D.A.C. (1997). Silica in landfill leachates: implications for clay mineral stabilities. Applied Geochemistry, 12, 267-280.

[2] Tchobanoglous, G., Theisen, H. y Vigil, S.A., (1994). Gestión integral de Residuos sólidos. McGraw-Hill.

Preparación de nanocomposites titania/ y titania-sílice/arcilla y estudio de su actividad como fotocatalizadores

E. Manova, S. Letaïef, P. Aranda, M.A. Martín-Luengo, E. Ruiz-Hitzky
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, 28049 Cantoblanco, Madrid

Es bien conocido el interés que despierta el desarrollo de materiales nanocomposites basados en silicatos laminares de la familia de las esmectitas no sólo por sus características estructurales sino también para aplicaciones funcionales. Entre este tipo de materiales nanoestructurados reciben especial atención los sistemas en los cuales las partículas del silicato se encuentran exfoliadas como consecuencia del tratamiento con polímeros insertados en su espacio interlaminar [1]. Más recientemente, en nuestro grupo de trabajo se ha desarrollado un nuevo tipo de nanocomposites derivados de arcillas en los cuales es posible producir la deslaminación por generación de matrices inorgánicas como por ejemplo sílice por polimerización de silanos [2]. Por un lado, estos materiales nanoestructurados inorgánicos-inorgánicos tienen interesantes propiedades texturales y pueden conservar también capacidad de intercambio iónico y por otro, la presencia de sílice permite su posterior funcionalización por tratamiento con organosilanos. En este trabajo hemos abordado la extensión de este método de síntesis para conseguir la preparación de nuevos nanocomposites que incorporen titania. Como es bien sabido, la fase TiO_2 anatasa es un fotocatalizador muy utilizado por ejemplo para la descomposición de contaminantes orgánicos presentes en la atmósfera [3]. Las partículas ultrafinas de TiO_2 poseen altas áreas superficiales y buenas actividades catalíticas pero se aglomeran fácilmente formando partículas de elevado tamaño, lo cual afecta a sus propiedades catalíticas. Los materiales titania/ o titania-sílice/arcilla parecen proveer una solución a tales problemas [4].

En el presente trabajo se han preparado nanocomposites titania/ y titania-sílice/arcilla derivados de montmorillonita de Wyoming (SWy-1), una esmectita de Gafsa [5] y una vermiculita de Benahavis [6]. La caracterización de los nanocomposites se ha realizado por DRX, análisis químico y térmico (TG-ATD), determinación de superficie especifica y porosidad, espectroscopias FTIR y ^{29}Si RMN, así como microscopías electrónicas de transmisión y de barrido, ésta última acoplada con EDX. Los resultados experimentales demuestran la formación de nanocomposites inorgánicos-inorgánicos de elevada superficie específica y porosidad en los que la fase arcilla se encuentra deslaminada y el TiO_2 presente como anatasa. Las propiedades fotocatalíticas de los materiales resultantes se han analizado

usando como test la reacción de fotodegradación del 2,4-diclorofenol. Las actividades y cinéticas de los procesos de descomposición se estudiaron comparándolas con la de la titania comercial P25⟩ (Degussa). Los resultados obtenidos indican que la eficiencia fotocatalítica de los sistemas preparados es comparable a la del P25, con la particularidad de que las actividades son dos órdenes de magnitud por unidad de masa mayores para los nanocomposites aquí desarrollados.

Referencias

1. a) G. Lagaly, Appl. Clay Sci. 15 (1999) 1; b) T.J. Pinnavaia, G.W. Beall, eds., *Polymer-Clay Nanocomposites*, John Wiley & Sons, West Sussex, 2000; c) E. Ruiz-Hitzky, A. Van Meerbeek, Clay mineral and organoclay-polymer nanocomposites en Handbook of Clay Science (F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly), Elsevier (en prensa).
2. S. Letaïef, E. Ruiz-Hitzky, Chem. Comm., (2003) 2996.
3. a) M. Anpo, Pure Appl. Chem., **72** (2000) 1265; b) A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, TiO_2 Photocatalysis Fundamentals and Applications, BKC, Tokyo, (1999).
4. a) J. Li, C. Chen, J. Zhao, H. Zhu, J. Orthman, Appl. Cat. B. Environment., **37** (2002) 331; b) J. Németh, I. Dékány, K. Süvegh, T. Marek, A. Vértes, J.H. Fendler, Langmuir, **19** (2003) 3762; c) H.Y. Zhu, J.-Y. Li, J.C. Zhao, G.J. Churchman, Appl. Clay Sci. **28** (2005) 7
5. S. Letaïef , B. Casal, N. Kebir-Ariguib, M-Trabelsi-Ayadi, E. Ruiz-Hitzky, Clay Miner. **37** (2002) 517.
6. A. Justo, C. Maqueda, J.L. Pérez-Rodríguez, Bol. Soc. Esp. Min. **9** (1986) 123.

Alteración mineral en suelos carbonatados afectados por un vertido de lodos piríticos

Martín F.[1], Díez M.[1], Sierra M.[1], Simón M.[2], García I.[2], Iriarte A.[1], Aguilar J.[1], Dorronsoro C.[1]

[1] Dpto. de Edafología. Facultad de Ciencias. Campus Fuentenueva. Universidad de Granada.

[2] Dpto. de Edafología. CITE IIB. Universidad de Almería.

Se estudian las transformaciones producidas en los suelos por la infiltración de una solución contaminante fuertemente ácida procedente de la oxidación de unos lodos piríticos que contaminaron los suelos, como consecuencia de un vertido minero en Aznalcóllar (Sevilla). La composición elemental media de los lodos fue, en g kg^{-1}: S (397,5), Fe (364,4), Al (16,2), Pb (11,0), Zn (9,6), As (7,2), Mg (6,4), Ca (4,1), Cu (2,6), Sb (1) y cantidades menores de 0,1 de Bi, Tl y Cd.

Estos lodos, con el paso del tiempo, se desecaron y oxidaron, transformándose los sulfuros en sulfatos, disminuyendo el pH hasta valores extremos de 1,9 y pasando a disolución sus elementos constituyentes. El agua de lluvia, al entrar en contacto con el lodo oxidado, infiltró en el suelo esta solución y alteró parcialmente sus propiedades. A los dos meses del vertido, los suelos presentaban, debajo de los lodos, una capa amarillo rojiza (7,5YR 6/8) con un espesor aproximadamente de 4 mm, que a los 15 meses, ya tenía un espesor de 15 mm y a los cuatro años era de 60 mm, mostrando, en este último caso, en los primeros 5 mm una clara decoloración (2.5 Y 7/4).

A los cuatro años el pH de los suelos pasó de >7,0 hasta <2,5. La infiltración de la solución ácida dio lugar a una intensa destrucción de los carbonatos, que desaparecieron completamente del suelo a los 15 meses de la contaminación. Los feldespatos y filosilicatos (ilitas y esmectitas) se reducen aproximadamente a la mitad y el cuarzo se incrementa en torno a un 5%.

Se producen importantes neoformaciones, así el calcio liberado por la destrucción de los carbonatos reacciona con los sulfatos para formar yeso, el cual se incrementa progresivamente hasta situarse en torno al 15% del total del suelo; los sulfatos con hierro y potasio forman jarosita, que en ciertas zonas se trata de plumbojarosita. En la parte inferior de la orla de alteración, con menor concentración de sulfatos, la jarosita va siendo sustituida por ferrihidrita y otros sesquióxidos de Fe.

Preparación y actividad catalítica de catalizadores cromo-saponita

Guiomar Mata[1], Raquel Trujillano[1], Miguel A. Vicente[1], Carolina Belver[2], Sophia A. Korili[3] y Antonio Gil[3]

[1] Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, Plaza de la Merced, s/n, 37008-Salamanca.
[2] Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, C/ Marie Curie, 2, Campus de la Universidad Autónoma de Madrid, Cantoblanco, 28049-Madrid.
[3] Departamento de Química Aplicada, Edificio Los Acebos, Universidad Pública de Navarra, Campus de Arrosadía, 31006-Pamplona.

Introducción

Las arcillas laminares intercaladas con polihidroxicationes metálicos forman un importante grupo de materiales con estructura microporosa de dimensiones moleculares. Se sintetizan mediante el intercambio de los cationes interlaminares de arcillas esmectíticas por polihidroxicationes metálicos, previamente preparados por hidrólisis del correspondiente catión, seguido de calcinación a temperatura moderada. La entrada de los policationes produce una notable separación de las láminas arcillosas, y la calcinación transforma los policationes en fases oxi-hidroxídicas estables denominadas *pilares*, que mantienen separadas las láminas arcillosas de manera estable. El resultado es un sólido microporoso bidimensional, con área superficial y porosidad elevadas, adecuado para ser usado como adsorbente, catalizador o soporte de catalizadores. Los policationes metálicos empleados en la preparación de arcillas pilareadas son principalmente los resultantes de la hidrólisis de Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}, Ti^{4+} y Zr^{4+} [1].

El Al^{3+} es el catión metálico que se polimeriza de la forma más sencilla y mejor conocida, formando el policatión $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$. El Cr^{3+} se hidroliza fácilmente dando lugar a varios policationes aptos para ser intercalados, que son principalmente un dímero, un trímero y dos tetrámeros. Es posible polimerizar conjuntamente los iones Al^{3+} y Cr^{3+}, y su intercalación da lugar a arcillas pilareadas que combinan las propiedades conferidas por ambos elementos.

En este trabajo se realiza por un lado la síntesis de una saponita intercalada con disoluciones de policationes de Al-Cr, con varias razones molares Al:Cr. Por otro lado, la arcilla pilareada con aluminio se utiliza como soporte para la impregnación con cuatro precursores de cromo, con el objetivo de preparar catalizadores soportados cromo-saponita. Los sólidos resultantes son ampliamente caracterizados, y utilizados en la eliminación de óxidos de nitrógeno, reacción de alto interés medioambiental.

Resultados y discusión

La arcilla de partida empleada ha sido la saponita de Yunclillos (Toledo), suministrada por TOLSA, utilizándose su fracción inferior a dos micras, obtenida por dispersión y decantación en agua.

La intercalación es eficaz en todas las condiciones estudiadas, alcanzándose espaciados basales de 18 a 20 Å. Su estabilidad térmica es bastante variable: los sólidos con mayor contenido en Cr muestran un notable colapso a partir de los 200 ºC, mientras que los intercalados con disoluciones mayoritariamente alumínicas mantienen espaciados basales de 18 Å hasta los 500 ºC, con elevadas áreas superficiales. En particular el sólido pilareado con Al y calcinado a 500 ºC, que será el soporte de los catalizadores impregnados, presenta espaciado basal de 18,5 Å y área superficial de 240 m^2/g. El contenido en Cr_2O_3 depende de la composición de las disoluciones intercalantes, variando de 2 a 25 % en peso.

La impregnación se realizó con acetato de Cr(II), nitrato y acetilacetonato de Cr(III), y cromato amónico empleando las cantidades necesarias para obtener un 8 % en peso de Cr_2O_3 en los sólidos finales. Los sólidos impregnados mantienen, en general, la estructura laminar del soporte.

Tanto los sólidos pilareados como los impregnados presentan una elevada actividad en la reducción de NO con propeno, alcanzando conversiones hasta 90 % para el hidrocarburo y 50 % para el NO. La reacción parece transcurrir mediante un mecanismo Mars-van Krevelen, con cesión de oxígeno por parte del catalizador.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación de este trabajo por parte del Ministerio de Educación y Ciencia y los fondos FEDER (MAT2002-03526 y MAT2003-01255), y de la Junta de Castilla y León (SA012/04). G.M. agradece un Contrato por Obra o Servicio con cargo al Proyecto MAT2002-03526.

Bibliografía

[1] A. Gil, L.M. Gandía y M.A. Vicente. Recent Advances in the Synthesis and Catalytic Applications of Pillared Clays. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, **42**, 145-212, 2000.

Estudio de la porosidad de una mordenita natural cambiada con Ag(I), Cu(II) y Zn(II)

Ramón Moreno-Tost[1], Enrique Rodríguez-Castellón[1], Antonio Jiménez-López[1], Miguel A. Autié[2], Giselle Autié Castro[2], Magali Guerra[2].

[1]Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía Facultad de Ciencias (Unidad Asociada del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC), Universidad de Málaga. Campus de Teatinos. 29071 Málaga.
[2]Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Ciudad de la Habana, Cuba.

La mordenita, después de la clinoptilolita, es la zeolita natural más abundante en la naturaleza. Por ser un producto natural su composición química y de fases varía de un yacimiento a otro, por ello es necesario un estudio específico dependiendo de su aplicación. Uno de los parámetros más importante es el volumen de microporos (Vp), que varía mucho dependiendo del contenido en mordenita y del tipo de cationes presentes. Recientemente, se ha demostrado que la mordenita del yacimiento de Palmarito (Cuba), muestra MP, cambiada con Cu(II) es un excelente catalizador para la reducción catalítica selectiva (SCR) de NO, usando NH_3 como agente reductor y en presencia de O_2, con una buena tolerancia ante el H_2O, y manteniendo una alta conversión de NO en presencia de 100 ppm de SO_2 [1]. También se ha estudiado posteriormente el comportamiento catalítico de este mineral, pero con muestras cambiadas con Ag(I) o Zn(II) [2]. El objeto de este trabajo es caracterizar como adsorbente mediante adsorción de N_2 a 77 K, H_2O a 300 K y CO_2 a 273 K, el mineral estudiado anteriormente como catalizador y determinar las variaciones de la micro y mesoporosidad al modificarse con Cu(II), Ag(I) y Zn(II) y compararlo con otras mordenitas naturales. La adsorción con H_2O a 300 K permite estudiar la adsorción en micro y mesoporos, así como la condensación capilar. Con N_2 a 77 K se pueden estudiar los microporos más anchos, la adsorción en los mesoporos y la condensación capilar. Con CO_2 a 273 K se estudia la adsorción en microporos y se comparan los Vp obtenidos con los obtenidos con los otros adsorbatos.

La composición química y de fases, las condiciones de intercambio y el contenido en metales de las muestras después del proceso de cambio catiónico se publicaron previamente [1,2]: las isotermas de adsorción de H_2O a 300 K y de CO_2 a 273 K se obtuvieron con metodologías publicadas anteriormente [3-5]. Las isotermas de N_2 a 77 K se obtuvieron en un Micromeritics ASAP 2010.

Las isotermas de adsorción de H_2O se pueden clasificar como una combinación de las tipo I y II según la clasificación BDDT [6]. Los volúmenes de microporos variaron muy poco con el intercambio metálico (Tabla 1). La disminución de la adsorción en la porosidad secundaria de la MPCu, MPZn y MPAg debe estar determinada por la eliminación en el proceso de intercambio de materiales afines al agua, o que contribuían con su aglutinamiento a la formación de mesoporos, o por la presencia de compuestos de cobre, zinc y plata menos afines a la misma. El contenido de mordenita calculado por DRX y por otros métodos, y el obtenido por adsorción de agua en la MP se corresponden bastante bien cuando se toma como volumen de microporos de la mordenita el valor medio de 0.15 cm^3/g publicado por Dubinin [7].

Los valores de Vp obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de CO_2 (Figura 1) también confirman el contenido en mordenita calculado por DRX y otros métodos, y los obtenidos por adsorción de H_2O.

La MP natural posee una porosidad más abierta al N_2 que las otras mordenitas naturales encontradas en la literatura, justificándose así su excelente comportamiento en la SCR de NO a altas velocidades espaciales.

Tabla 1.- Adsorción en los microporos en mmol/g (Nm), volumen de microporos en cm^3/g (Vp), contenido de zeolita a partir del volumen de microporos para el agua en % (%Zeo), volumen total de poros correspondiente a la presión máxima experimental en cm^3/g (Vm exp) y volumen de los mesoporos en cm^3/g (Vmes) para el agua en las diferentes formas de MP.

MP	Nm	Vp	% Zeo	Vm exp	Vmes
Nat	6.27	0.113	75	0.150	0.037
Ag	6.19	0.111	74	0.143	0.032
Zn	6.23	0.112	74	0.128	0.016
Cu	6.01	0.108	72	0.126	0.018
H	7.63	0.137	91	0.195	0.058

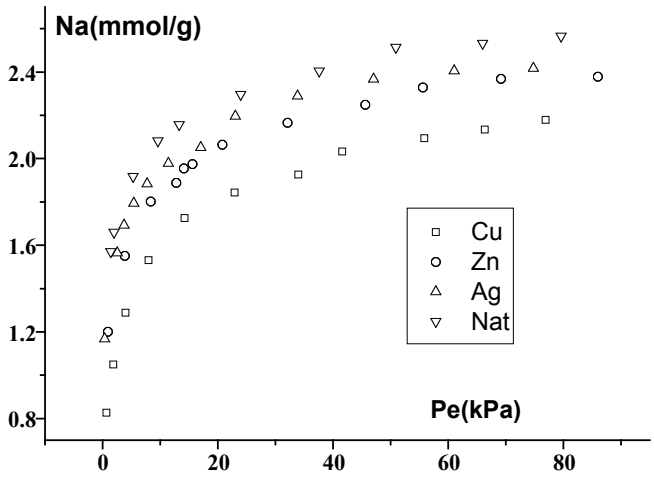


Figura 1.- Isotermas de adsorción de CO_2 a 273 K en diferentes formas catiónicas de MP.

[1] Moreno-Tost, R., Santamaría-González, J., Rodríguez-Castellón, E., Jiménez-López, A., Autie, M.A., González, E., Carreras, M., de las Pozas, C., *Appl. Catal. B: Environ*. 50 (2004) 279.

[2] Moreno-Tost, R., Santamaría-González, J., Rodríguez-Castellón, E., Jiménez-López, A., Autie, M. A., Carreras, M., Autié Castro, G. Guerra, M. *Z. Anor. Allg. Chem*. 631 (2005).

[3] Balmaseda, J., Reguera, E., Gómez, A., Díaz, B., Autie, M. Micropor. Mesopor. Mater. 54 (2002) 285

[4] Balmaseda, J., Reguera E., Gómez A., Roque J., Vazquez, C., Autie M. *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 11360.

[5] Reguera, E., Balmaseda, J., Rodríguez-Hernández, J., Autie, M., Gordillo, A., Yee-Madeira, H. *J. Por. Mater*. 11: 219-228, 2004.

[6] Brunauer, S., Deming, S., Deming, L. S., Teller, E. *J. Am. Chem. Soc*. 62 (1940) 1723.

[7] Dubinin, M. M., Zhukovskaia, E. G., Lukianovich, M. L., Murdmaa, K. O., Polstianov, E. F., Senderov, E. E. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Jim*. (1965) 1500.

Obtención del complejo de intercalación caolinita-isopropóxido de aluminio y evolución térmica.

Pascual-Cosp J., Justo-Erbez, A.[1], Pérez-Rodríguez, J. L.[1], Ramírez del Valle A. J.
Dpto. Ingeniería Civil de Materiales y Fabricación. E. T. S. I. I.
Campus de El Ejido, s/n. Universidad de Málaga. 29013 Málaga.
[1]Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)-Universidad de Sevilla, c/Américo Vespucio s/n, Isla de la Cartuja, 41092-Sevilla.

Debido a las características únicas de la estructura de la caolinita, como son su alta cristalinidad y pureza, la formación de complejos de intercalación abre un nuevo campo de posibilidades dentro del diseño y síntesis de nuevos materiales. La obtención de estos nuevos materiales implica comportamientos diferentes a los que ya presentan otros materiales conocidos. Dentro de este contexto el presente trabajo pretende estudiar las condiciones de obtención del complejo caolín-isopropóxido de aluminio así como su comportamiento térmico.

La obtención del complejo de intercalación se ha llevado a cabo a partir de caolín de Poveda (Guadalajara) previamente intercalado con acetato amónico, utilizando acetona como "molécula llave". La caracterización del compuesto obtenido por difracción de rayos X (DRX) presenta un aumento de espaciado de 4.05 angstroms, desplazando la reflexión basal 001, de la caolinita de partida, de 7.19 a 11.24 angstroms.

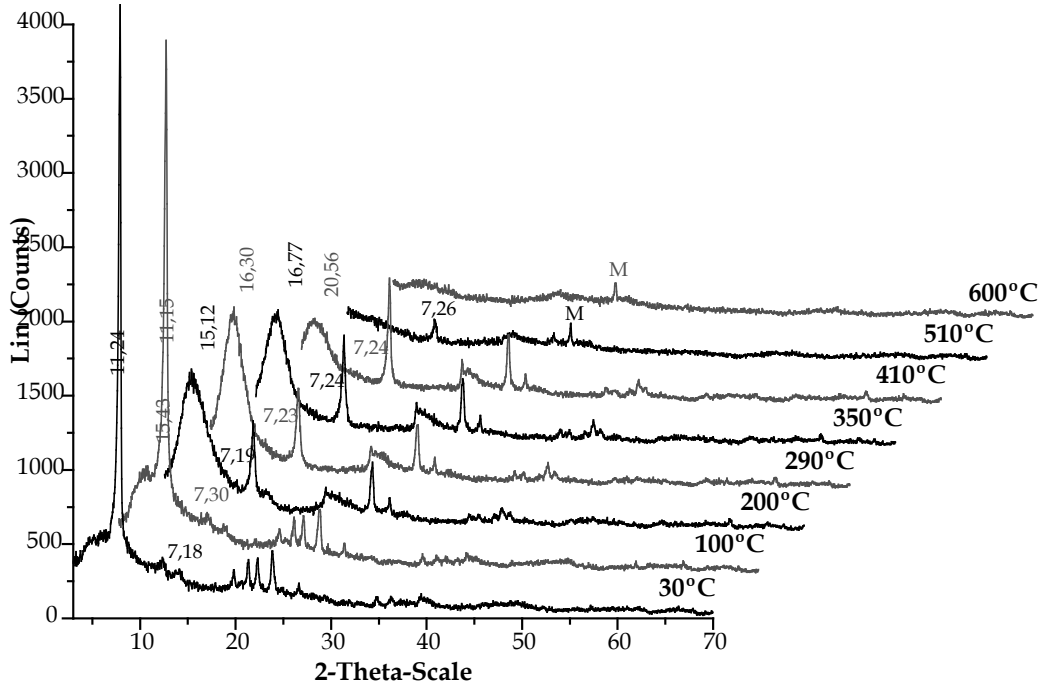
El cálculo de la proporción de compuesto intercalado a partir de las intensidades relativas de las reflexiones principales (Índice Aparente de Intercalación), proporciona un valor del 96.7%.

El estudio por espectroscopia de infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) desvela la alteración de la zona de vibración de los grupos hidroxilo producida por la formación del complejo, así como la aparición de dos nuevas bandas a 3560 y 3511 cm^{-1}, asignadas a la formación de nuevos puentes de hidrógeno entre la molécula huésped y la superficie interna de la caolinita. La formación del intercalado produce una ligera distorsión en las distancias de enlace de la unidad Si-O, observándose variaciones tanto en las vibraciones de tensión como en las de deformación de esta unidad.

La buena estabilidad térmica del complejo queda corroborada por el análisis térmico diferencial, conjuntamente con el estudio termogravimétrico (ATD-TG) realizado. El aumento de temperatura produce la eliminación gradual de la molécula huésped del espacio interlaminar, alterando la estructura laminar de la arcilla, lo que produce la ausencia del característico efecto endotérmico asignado a la deshidroxilación de ésta.

El estudio por termodifracción desvela como la difracción asignada a la formación del complejo experimenta un aumento de espaciado proporcional al aumento de temperatura, conjuntamente con una disminución en intensidad y un ensanchamiento del pico, hasta que se produce la eliminación por completo de la molécula huésped (aproximadamente 500ºC). Esta evolución de la difracción 001 del complejo provoca el aumento de intensidad de las reflexiones basales del caolín, así como la desorientación del mismo, lo que produce la aparición de reflexiones no basales.

A partir de 510ºC se produce la deshidroxilación de la caolinita, desapareciendo las difracciones observadas hasta el momento. Este proceso se produce a menor temperatura que en el caso del material original, debido al aumento de espaciado que conlleva el calentamiento, que conduce a la deslaminación del material, facilitándose el proceso de deshidroxilación.



La deshidroxilación producida, conjuntamente con la presencia de aluminio en el medio produce la formación de mullita a baja temperatura, coexistiendo con caolinita que aun no ha deshidroxilado y metacaolín, tal como corroboran las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB).

El proceso descrito permite la obtención de mullita a temperaturas inferiores a las establecidas en los procedimientos estándar, observándose un aumento en la velocidad de reacción, tal como demuestran los estudios realizados por DRX y MEB.

Síntesis y caracterización de hidrotalcitas con hierro

M.R. Pérez[a], C. Barriga[a], J.M. Fernández[a], V. Rives[b] y M.A. Ulibarri[a*]

[a]Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química. Campus de Rabanales. Universidad de Córdoba.
[b]Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Química. Universidad de Salamanca.

Los compuestos tipo hidrotalcita o arcillas aniónicas son hidróxidos dobles laminares (LDH) cuya composición es: $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n}\cdot mH_2O$ donde M^{2+}= Mg, Zn, Ni,... M^{3+}= Al, Fe, Cr,... y A^{n-}= CO_3^{2-}, Cl^-, SO_4^{2-},…[1]. Estos compuestos se preparan por coprecipitación de metales di o trivalentes, y sus propiedades de intercambio aniónico permiten la síntesis de una gran variedad de compuestos [2, 3]. Entre las aplicaciones más importantes de estos compuestos está la catálisis heterogénea dado que los óxidos o mezclas de óxidos formados por calcinación los convierten en catalizadores o precursores de catalizadores.

En este trabajo se han preparado hidrotalcitas de CdAl que contienen hierro en la lámina o en la interlámina, con objeto de estudiar la influencia de la distinta ubicación inicial de dicho metal en los productos de calcinación a distintas temperaturas. Para estudiar el comportamiento del hierro en la lámina, se han preparado muestras con tres metales laminares, Cd^{2+}, Al^{3+} y Fe^{3+}, y nitrato como anión interlaminar. La relación Cd^{2+}/M^{3+} se ha mantenido constante e igual a 2 y se ha variado la proporción de los metales trivalentes Fe^{3+}/Al^{3+}= 0, 0.2, 0.7 y 1.

Para el estudio del comportamiento del hierro en la interlámina, se han preparado hidrotalcitas con los metales Cd^{2+} y Al^{3+} en la lámina y ferricianuro en la interlámina. Estas muestras se han sintetizado mediante intercambio aniónico partiendo de la hidrotalcita CdAl - NO_3.

Todas las muestras se han caracterizado mediante Análisis químico, Espectroscopía FT - IR, Difracción de Rayos X y Análisis Termogravimétrico y Térmico Diferencial.

Las muestras que contienen hierro en la lámina presentan un diagrama de ATD con tres efectos endotérmicos correspondientes a tres pérdidas de peso bien diferenciadas tal y como puede observarse en la curva termogravimétrica, TG (Fig. 1a). El análisis de los gases procedentes de la descomposición térmica, mediante espectrometría de masas, pone de manifiesto que la primera pérdida de peso corresponde básicamente al agua interlaminar, la segunda al agua procedente de los grupos hidroxilo de las láminas, y la tercera a la eliminación del ión nitrato interlaminar en forma de NO y NO_2. Estas muestras se calcinaron a 150, 300, 500 y 800ºC con objeto de identificar las fases formadas antes y después de cada efecto endotérmico mediante DRX. Los resultados indican que la estructura laminar es estable hasta 150ºC, por encima de esta temperatura se produce el colapso de la estructura. El

diagrama de difracción de Rayos X de las muestras calcinadas a 300 y 500ºC se corresponde con los de CdO de estructura cúbica y a 800ºC se observan los picos de las espinelas $CdAl_2O_4$ y $CdFe_{2-x}Al_xO_4$ junto con los del CdO para las relaciones Fe^{3+}/Al^{3+}= 0.2 y 0.7. La hidrotalcita de relación Fe^{3+}/Al^{3+}=1 calcinada a 800ºC presenta un diagrama de Rayos X correspondiente a la espinela $CdFe_{2-x}Al_xO_4$ y al CdO.

El diagrama de ATD de la hidrotalcita de CdAl con $Fe(CN)_6^{3-}$ en la interlámina (Fig. 1b) presenta dos efectos endotérmicos centrados a 155 y 285ºC que se relacionan con la pérdida del agua interlaminar y al agua procedentes de los grupos hidroxilo de las láminas y tres efectos exotérmicos con máximos a 330, 354 y 472ºC correspondientes al proceso de pirólisis de los ligandos ciano. Esta muestra se calcinó a 150, 300, 500 y 800ºC con objeto de identificar las fases formadas antes y después de cada efecto endotérmico mediante DRX. Los resultados indican que la estructura laminar es estable hasta 150ºC. Por encima de esta temperatura se produce el colapso de la estructura obteniéndose un sólido poco cristalino en el que se identifican los picos correspondientes al CdO en la muestra calcinada a 300ºC. A 500ºC el diagrama de DRX se corresponde con la presencia de CdO de mayor cristalinidad y a partir de 800ºC se observan los picos de la espinela $CdFe_{2-x}Al_xO_4$ junto con los de CdO.

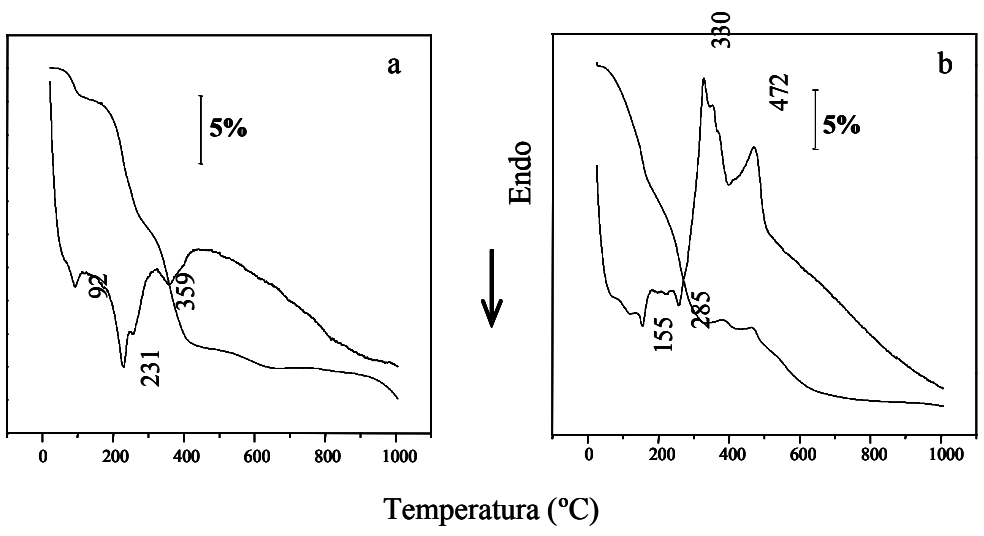


Figura 1.- Diagramas de ATD-TG de las muestras con a) Fe en la lámina (Fe^{3+}/Al^{3+}=0.5) y b) Fe en la interlámina

Agradecimientos: Los autores agradecen las ayudas económicas a MCT (MAT2003-06605-CO2-O2) y a la Junta de Andalucía (Grupo de Investigación FQM 214)

Referencias:

F. Cavani, F. Trifiro and A. Vaccari, Catal. Today, 11, (1991), 173-301.

F. M. Vichi and O. L. Alves, J. Mater. Chem, 7, (1997), 1631-1634.

I. Crespo, C. Barriga, V. Rives, and M. A. Ulibarri, Solid State Ionics, 101-103, (1997), 729-735.

Procesos de intercambio catiónico en el yacimiento de bentonita de la Cala de Tomate (Cabo de Gata, Almería)

L. Pérez del Villar [1], M. Pelayo [1], M. Tsige[2], A. Delgado[3], E. Reyes[3], J.M. Fernández-Soler[4], A.M. Fernández [1], J.S. Cózar[1]

[1]Dpto. de Impacto Ambiental de la Energía, CIEMAT, Madrid.
[2]Dpto. de Geodinámica. Fac. de Ciencias Geológicas, Univ. Complutense de Madrid.
[3]Dpto. de Ciencias de la Tierra y Química Ambiental. Estación Experimental del Zaidín (CSIC) Granada.
[4]Dpto. de Mineralogía y Petrología, Univ. de Granada.

Las bentonitas del yacimiento de La Cala de Tomate han sido estudiadas al objeto de definir los procesos mineralogenéticos posteriores a su formación. Este yacimiento se localiza en el sector SE del Cerro de los Frailes y en las proximidades del domo volcánico andesítico del mismo nombre. Las muestras estudiadas se tomaron en la parte occidental del yacimiento, siguiendo tres perfiles perpendiculares al contacto entre el domo y las tobas piroclásticas bentonitizadas. Los perfiles 1 y 2 son complementarios entre sí y se localizan en la zona norte del contacto, mientras que el perfil 3 es perpendicular a una falla subparalela al contacto y fuertemente bentonitizada. Las muestras se han estudiado desde el punto de vista mineralógico, químico, isotópico y fisicoquímico, mediante DRX, MEB+EDX, MET+EDX, $\delta^{18}O$ y $\delta^{2}H$ en arcillas y $\delta^{13}C$ y $\delta^{18}O$ en carbonatos, superficie específica BET y capacidad de cambio catiónico. Estos dos últimos parámetros se han determinado en la muestra total y la fracción menor de 2μm.

El análisis por DRX de la fracción arcillosa indica que está esencialmente compuesta por esmectita dioctaédrica (73-100%) y contenidos subordinados de illita y cuarzo, observándose algunas variaciones en el espaciado basal de la esmectita. Así, las esmectitas de las muestras de los perfiles 1 y 2 tienen un espaciado basal comprendido entre 14 y 15 Å, que es característico de esmectitas ricas en Ca y Mg, mientras que en las del perfil 3 varían entre 13.9 y 13.2 Å. Estos últimos espaciados son típicos de las esmectitas Na-Ca, con proporciones variables de Na con respecto al Ca. En las muestras glicoladas todas las esmectitas expanden a 17 Å

Las fórmulas estructurales son similares en todas las muestras. Se caracterizan por la ausencia de Al tetraédrico y el alto contenido en Al octaédrico, que varía entre 2.47 y 2.93 átomos por celda unidad. El contenido en Mg varía entre 0.87 y 1.10 átomos. En consecuencia, se han definido como esmectitas dioctaédricas alumínicas, tipo montmorillonita, similares a las de otros depósitos de la región [1, 2]. La característica más importante de estas esmectitas es la naturaleza del principal catión de cambio, que varía en función de la localización de las muestras. En las muestras de los perfiles 1 y 2, que corresponden a las zonas topográficamente más altas del yacimiento, los principales cationes de cambio son el Mg y el Ca, mientras que en las del perfil 3, situadas en las zonas más profundas del yacimiento, los principales cationes de cambio son el Na y el Mg (Fig. 1). Esta diferencia en la naturaleza del catión de cambio se corresponde con las diferencias observadas en el espaciado basal de las esmectitas, medido en los diagramas de DRX. Este hecho sugiere que el yacimiento estuvo bajo el nivel del mar después de su formación, dando lugar a esmectitas ricas en Na. Después de la emersión de la zona, estas esmectitas se

transformaron en esmectitas ricas en Ca. La alta concentración de Na^+ y Cl^- determinada en las sales solubles parece corroborar la interacción entre estas esmectitas y el agua del mar. Las características fisicoquímicas están también relacionadas con el principal catión de cambio. Así, las esmectitas ricas en Na tienen el valor de la superficie específica BET más bajo.

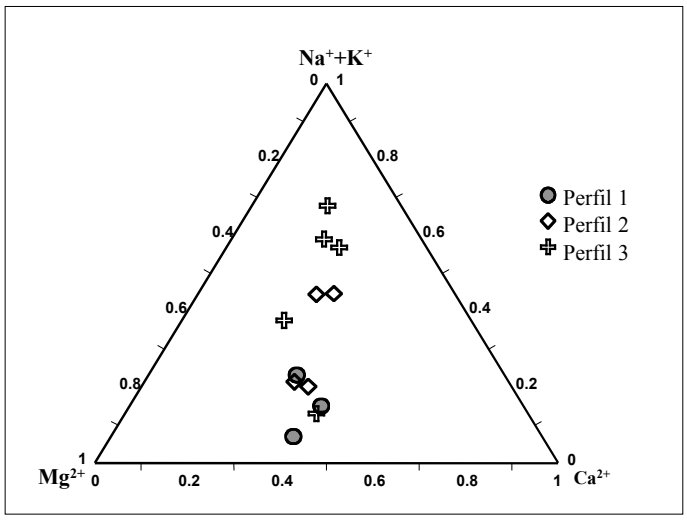


Fig. 1. Diagrama ternario en el que se representan los cationes interlaminares de las esmectitas analizadas

Los valores isotópicos $\delta^{18}O$ y $\delta^{2}H$ de estas esmectitas son relativamente uniformes (varían de +20.1‰ a +21.8‰ y desde -97.9‰ a -111.9‰ V-SMOW, respectivamente) y típicos de esmectitas formadas en equilibrio con aguas meteóricas a temperaturas ambientales (<25º C) [3]. En algunas muestras, la señal isotópica ($\delta^{18}O$ y $\delta^{13}C$) de los carbonatos indica que son de origen marino, mientras que en otras, con valores de $\delta^{13}C$ más negativos que -1‰, los carbonatos parecen haberse formados en equilibrio con aguas meteóricas, con un valor de $\delta^{18}O$ de -5‰ SMOW [2]. Estos datos corroboran que las esmectitas estuvieron bajo el mar después de su formación.

En consecuencia, todos estos datos sugieren que las esmectitas del yacimiento de La Cala de Tomate se originaron como el resultado de la diagénesis meteórica, principalmente en las zonas de fractura. Posteriormente, durante una transgresión marina, se produjo un proceso de interacción agua marina/roca que transformó la esmectita original en otra rica en Na. Más tarde, ya en ambiente subaéreo, las esmectitas ricas en Na interaccionaron con aguas continentales convirtiéndose en esmectitas ricas en Ca, principalmente en las zonas topográficamente más elevadas del yacimiento. Por el contrario, las esmectitas localizadas en las zonas más profundas prevalecieron enriquecidas en Na.

Agradecimientos:
Este trabajo ha sido financiado por ENRESA, dentro de su programa de investigación sobre Análogos Naturales.

Referencias:
1. Reyes, E., 1977. Tesis Doctoral, Univ. de Granada, España. 650 pp.
2. Delgado, A., 1993. Tesis Doctoral. Univ. de Granada, España. 413 pp.
3. Savin, S.M. and Epstein, S. 1970. Geochim. Cosmochim. Acta. 34, 25-42.

Hidrotalcitas y Sonocatálisis. Un método limpio para la obtención de chalconas

E. Perozo-Rondón[a], Rosa M. Martín-Aranda[a] y B. Casal-Piga[b]
Dpto. de Química Inorgánica y Química Técnica. Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED). Paseo Senda del Rey, 9. 28040-Madrid.
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, 28049-Madrid.

El desarrollo de nuevos catalizadores básicos y nuevos métodos de reacción limpios sigue siendo objeto de constante interés para la preparación de productos farmacéuticos [1]. Las chalconas presentan interesantes propiedades como antioxidantes, antibacterianos, etc. En los últimos años se han preparado mediante condensación de Claisen-Schmidt utilizando catalizadores sólidos como alúmina, hidróxido de bario, zeolitas. Las hidrotalcitas muestran propiedades interesantes como catalizadores de esta reacción [2]. Recientemente se han utilizado las ondas de ultrasonidos para la activación de reacciones orgánicas catalizadas por sólidos (sonocatálisis). La activación ultrasónica conlleva un aumento en la velocidad de reacción y ofrece también un aumento de rendimiento [3]. Los efectos de los ultrasonidos se atribuyen al fenómeno de la cavitación, que supone el colapso de las burbujas formadas durante la interacción entre un campo acústico adecuado y un sistema químico potencialmente reactivo. Cuando una de las fases es un sólido, los efectos ultrasónicos tienen además, varias ventajas adicionales.

El presente trabajo muestra el efecto positivo de la activación por ultrasonidos para la condensación de Claisen-Schmidt entre 4´-hidroxi-acetofenona y 4´-carboxi acetofenona con benzaldehído usando como catalizador una hidrotalcita (Mg-Al-HT) de fórmula: $Mg_{0.66}Al_{0.34}(OH)_2(CO_3)_{0.17}0.48\,H_2O$, con un área superficial de 24.1 m^2/g. A modo comparativo, se exponen también los resultados obtenidos bajo activación térmica convencional. El empleo conjunto de ultrasonidos y una hidrotalcita activada se presenta como un método alternativo, de gran utilidad para la obtención de chalconas en condiciones de reacción suaves y poco contaminantes. Mediante la condensación de Claisen-Schmidt de 4´-hidroxi acetofenona o 4´-carboxi acetofenona con benzaldehído se han obtenido precursores de la *Licochalcona A* que poseen actividad antibacteriana frente al *Staphylococcus Aureus*. Esta reacción está típicamente catalizada por hidróxido sódico a reflujo de etanol. Sin embargo, el método sonocatalítico aquí presentado, es una metodología ”limpia” que evita el uso de disolventes durante la reacción. Mediante este método, ha sido posible optimizar el rendimiento de la reacción. La Figura 1 muestra los resultados obtenidos cuando las reacciones se llevan a cabo a 303 K.

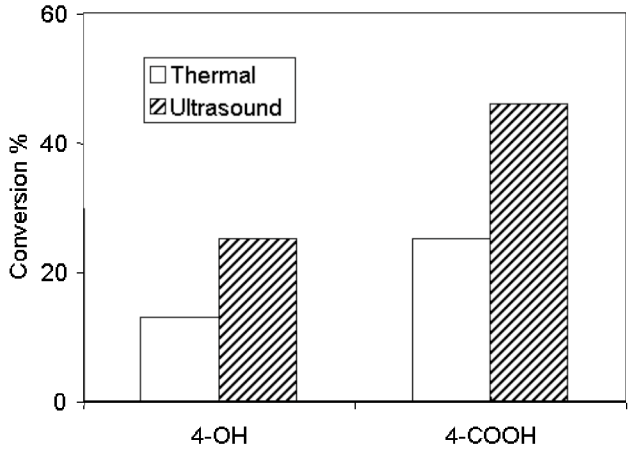


Figura 1. Influencia de la activación ultrasónica frente a la activación térmica convencional durante la síntesis de 4´-hidroxi y 4´-carboxi-chalconas. Temperatura de reacción: 303K. Catalizador: Mg-Al-HT (0.5 g). Tiempo de reacción: 4 h.

La ventaja de la sonocatálisis consiste en la disminución de los tiempos de reacción y la obtención de mayores rendimientos. Por ello, puede ser usada en aplicaciones industriales para la síntesis de productos de química fina.

Agradecimientos

E.P.R agracede a la Universidad de Carabobo (Venezuela) su beca Predoctoral. Esta investigación cuenta con la financiación del Proyecto CICYT Ref. CTQ2004-00243/PPQ.

Referencias

[1] J. Weitkamp, M. Hunger, U. Rimsa, *Microp. and Mesop. Mater*., 48 (2001) 255.

[2] M. J Climent, A. Corma, S. Iborra, A. Velty. J. Catal., 221 (2004) 474.

[3] T. J. Mason in T. J. Mason (Ed.), Chemistry with Ultrasound, Elsevier, London, 1990.

Obtención y caracterización de catalizadores basados en saponita para la oxidación de *Orange II* en disolución acuosa

J.H. Ramírez[1], C.A. Costa[1], L.M. Madeira[1], G. Mata[2] y M.A. Vicente[2]
[1] Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería. Universidade de Porto. Oporto (Portugal).
[2] Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Salamanca. Salamanca.

La industria textil produce una enorme cantidad de aguas residuales que contienen una alta carga de contaminantes, que provienen de las distintas etapas del proceso de teñido y que generalmente son vertidos directamente a los ríos u otros cursos de agua. Los colorantes son fácilmente detectados, incluso si están presentes en cantidades muy pequeñas, provocando alteraciones en la naturaleza estética de las aguas receptoras. Sin embargo, más problemático que el aspecto estético es el impacto que tienen este tipo de compuestos en el medio ambiente, ya que en muchos casos son tóxicos para algunas especies [1]. Por ello, y sobre todo desde el punto de vista medioambiental y de salud pública, la eliminación de colorantes sintéticos es de alta importancia para la sociedad.

En la actualidad se utilizan varios tipos de procesos para la eliminación de colorantes. Uno de ellos es la adsorción con carbón activo, cuyas desventajas son su alto coste y la producción de residuos secundarios y de operación. Por su parte, la oxidación con ozono e hipoclorito necesita una alta inversión económica. Por último, los procesos de oxidación avanzada (AOP) han ofrecido buenos resultados, siendo uno de los más usados el proceso con reactivo de Fenton, en el cual la oxidación es realizada con peróxido de hidrógeno (H_2O_2), en presencia de catalizadores de hierro [1-4]. Este proceso, sin embargo, presenta como desventaja la formación de lodos que contienen iones de hierro, los cuales deben ser eliminados con el consiguiente coste de tratamiento.

En este trabajo vamos a desarrollar catalizadores en los que el hierro esté impregnado sobre soportes arcillosos, lo que podría eliminar algunos de los problemas comentados. Se ha partido de la saponita de Yunclillos (Toledo), la cual, tras su pilarización con Al, ha sido impregnada con cuatro sales de hierro diferentes: acetato de hierro (II), oxalato de hierro (II), acetilacetonato de hierro (II) y acetilacetonato de hierro (III). Se han empleado las cantidades de estos precursores necesarias para conseguir cantidades de hierro entre 7,5 y 17% en los

sólidos finales. Las muestras obtenidas son usadas en la oxidación del colorante no biodegradable *Orange II* en disolución acuosa, empleando un reactor *batch*. Se discute la eficacia de estos catalizadores en la oxidación del colorante, así como la influencia de las variables de las síntesis (cantidad de hierro, precursor utilizado, etc.) en su actividad catalítica.

Referencias

[1] K. Swaminathan, S. Sandhya, A.C. Sophia, K. Pachhade y Y.V. Subrahmanyam. *Chemosphere*, **50**, 619-625 (2003).

[2] S.H. Lin y C.C. Lo, *Water Res.,* **31**, 2050-2056 (1997).

[3] P.K. Malik y S.K. Saha, *Sep. Purif. Technol.,* **31**, 241-250 (2003).

[4] R. Chen y J.J. Pignatello, *Environ. Sci. Technol.,* **31**, 2399-2406 (1997).

Influencia de la sonicación en la interacción del azul de metileno con la vermiculita de Ojén (Málaga)

V. Ramírez-Valle[1], J. Poyato[1], A. Lerf[2] y J.L. Pérez-Rodríguez[1]

[1]Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)- Universidad de Sevilla. Avda. Américo Vespucio s/n. 41092 Sevilla.
[2]Walther-Meissner-Institut, Bayerische Akademie der Wissenschaften, Walther-Meissner Strasse 8, Garching D-85748, Alemania.

La interacción entre minerales de la arcilla y colorantes orgánicos ha sido objeto de numerosos estudios y publicaciones. Uno de estos colorantes es el azul de metileno, cuya adsorción por las arcillas se ha usado frecuentemente para la determinación de la CEC y el área superficial de las mismas [1]. Los estudios de su interacción con vermiculitas son menos conocidos que con esmectitas, quedando aún muchas facetas por aclarar respecto a las características de esta interacción.

El objetivo de este trabajo es el estudio de la interacción entre el azul de metileno y la vermiculita, utilizándose diversos métodos de intercalación (agitación mecánica, calentamiento a reflujo, microondas y ultrasonidos), tanto en muestras sin sonicar como previamente sonicadas, prestándose una atención especial al tratamiento con ultrasonidos.

La sonicación es una técnica alternativa para la reducción del tamaño de partículas [2,3]. En el caso de las vermiculitas los efectos de la sonicación han sido ya estudiados [4], observándose que la sonicación permite obtener partículas submicrónicas de vermiculita sin alterar su estructura cristalina. Asimismo, el tratamiento con ultrasonidos favorece la difusión de las especies hacia la superficie del silicato, lo que supone una aceleración con respecto a otros métodos convencionales de intercalación [5].

Para dicho estudio se emplearán muestras de vermiculita de Ojén, original y previamente sonicadas en una suspensión agua-agua oxigenada; en ambos casos, saturadas con sodio, por ser este catión fácilmente reemplazado por el azul de metileno [6,7].

Cuando una muestra de vermiculita de Ojén, sonicada 7T (T = ciclo de 10 horas) y posteriormente saturada con sodio, se somete a agitación mecánica durante 4 días con una disolución de azul de metileno, presenta espaciados basales similares a los de la muestra original, necesitándose unos 30 días para observar espaciados de 15.10 Å y otros órdenes

(7.85, 5.15 _). Tras 50 días de tratamiento aparecen otras difracciones que pueden indicar distintos estados de adsorción. En el tratamiento con microondas, después de 2 y 4 minutos, sólo se detectan pequeñas modificaciones en el espaciado, con respecto a la muestra original. La muestra tratada a reflujo, durante 6 días, presenta una difracción a 22.00 Å, acompañada de otras a 14.64 y 11.5 Å, que indican distintos grados de adsorción; en el complejo posteriormente lavado con agua persiste la difracción de 22.00 Å, seguida de otra a 12.00 Å, que puede ser debida a vermiculita sódica. Por último, la muestra tratada con ultrasonidos presentó, después de 5T, difracciones a 22.03, 11.04, 3.52 Å, que persisten después de prolongados lavados con agua.

En el caso de la vermiculita sódica, la agitación mecánica con una disolución de azul de metileno no modificó las difracciones de dicha muestra; pero el tratamiento con azul de metileno, simultáneo con la aplicación de ultrasonidos, permite la obtención del espaciado de 22 Å, logrado también en la interacción con la muestra sonicada previamente, si bien requiere un mayor tiempo de tratamiento.

Medidas de DRX, usando una cámara de alta temperatura, muestran cómo se modifica la interacción láminas de vermiculita-azul de metileno al aumentar la temperatura, quedando alguna fase estable vermiculita-compuesto orgánico hasta temperaturas de 800 ºC. Mediante el estudio por ATD-TG se ha confirmado que la interacción vermiculita-azul de metileno modifica la estabilidad térmica del compuesto orgánico, apareciendo diversos efectos térmicos, y requiriéndose temperaturas más elevadas para producir la descomposición pirolítica del azul de metileno asociado a la vermiculita.

Referencias

[1] P.T. Hang and G. W. Brindley, Clays and Clay Minerals, 18, 203 (1969).

[2] Peters D, Journal of Materials Chemistry, 6, 1605 (1996).

[3] J.L. Pérez-Rodriguez, F. Carrera, J. Poyato and L.A. Pérez-Maqueda, Nanotechnology, 13, 382 (2002).

[4] L.A. Pérez-Maqueda, O.B. Caneo, J. Poyato and J.L. Pérez-Maqueda, Physics and Chemistry of Minerals, 28, 61 (2001).

[5] Suhas P. Katdare, Veda Ramaswamy and A.V. Ramaswamy, Microporous and Mesoporous Materials, 37, 329 (2000).

[6] D.K. De, J.L. Das Kanungo and S.K. Chakravarti, Journal of the Indian Chemistry Society, 50, 507 (1973).

[7] G. Chen, J. Pan, B. Han and H. Yan, Journal of Dispersion Science and Technology, 20, 1179 (1999).

Retención de pesticidas en columnas de suelo por intercalación de barreras de arcilla de diferente estructura modificadas con surfactantes

M.S. Rodríguez-Cruz, M.J. Sánchez-Martín, M.S. Andrades*, M. Sánchez-Camazano
Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología CSIC, Apdo. 257, 37071 Salamanca
**Universidad de La Rioja, Madre de Dios 51, 26006 Logroño*

Los problemas tecnológicos implicados en la restauración de acuíferos contaminados por compuestos orgánicos ha llevado en los últimos años a incrementar el interés en el desarrollo de barreras de contención de baja permeabilidad, así como de barreras reactivas de alta permeabilidad para la prevención de la contaminación, especialmente en zonas expuestas a fuentes puntuales de contaminación [1,2]. Los estudios para ambas clases de barreras han incluido diseños en los que la adsorción es el principal mecanismo para reducir el flujo del contaminante En este sentido los ensayos en columnas de laboratorio son una herramienta atractiva para esta tarea. Los minerales de la arcilla son en general materiales naturales que debido a su gran capacidad de adsorción pueden ser utilizados, solos o mezclados con suelo, como barreras para contaminantes orgánicos. La adsorción de surfactantes catiónicos por las arcillas da lugar a la formación de órgano arcillas de gran reactividad para retener compuestos hidrofóbicos que no son retenidos por las arcillas naturales. El contenido en C que aporta el surfactante hace que se produzca una partición de los compuestos hidrofóbicos en la organo arcilla siendo la irreversibilidad de los compuestos adsorbidos variable en función del mineral de la arcilla y de la hidrofobicidad del compuesto orgánico.

En este trabajo se estudia la retención de los pesticidas orgánicos linuron, atrazina y metalaxil de diferente carácter hidrofobico en un suelo arenoso con bajo contenido en materia orgánica (OM) mediante barreras reactivas de arcilla o de suelo modificados con el surfactante catiónico bromuro de octadeciltrimetilamonio (ODTMA). El estudio se realizó en columnas de suelo utilizando como barreras las arcillas montmorillonita (M), caolinita (K) y paligorskita (P) y un suelo arcilloso (38.1% arcilla y composición mineralógica: de esta fracción: montmorillonita, ilita y caolinita). Se obtuvieron las curvas de percolación de los pesticidas en condiciones de flujo saturado. A las columnas de suelo natural y suelo+barrera se le añadió 1 mg de pesticida y se aplicó un volumen de agua de 500 ml. La determinación de los pesticidas en las fracciones lixiviadas y en los extractos del suelo se realizó por HPLC con detector array de diodos y espectrometría de masas.

En el suelo arenoso natural las curvas de percolación de atrazina y metalaxil fueron muy similares e indicaron una rápida y total lixiviación de los pesticidas después de la aplicación de 500 ml de agua. Además la forma simétrica de las curvas, similar a la encontrada para los solutos no reactivos, indicó una interacción débil entre el soluto y el adsorbente para ambos compuestos. La curva de percolación de linuron en el suelo arenoso no es totalmente simétrica, aunque el lavado del pesticida es prácticamente total, y la cantidad residual en la columna se encuentra repartida de forma similar en los tres tramos de la columna. Los resultados obtenidos están de acuerdo con los coeficientes de adsorción de los pesticidas por el suelo arenoso que indican mayor adsorción de linuron que atrazina o metalaxyl por este suelo.

Las curvas de percolación de los pesticidas en las columnas de suelo con las barreras de organoarcilla/suelo intercaladas indicaron un descenso considerable en el lixiviado de los

pesticidas. En la tabla se muestran para cada uno de los pesticidas las cantidades totales retenidas y lavadas y las correspondientes al pico máximo de las curvas de percolación expresadas como % de la cantidad total aplicada, en columnas de suelo natural (S) y modificado con barreras de arcilla-ODTMA y de suelo arcilloso-ODTMA. Se incluyen también los valores del volumen de poro (VP) correspondiente a cada uno de los picos máximos.

Pesticida	Suelo natural	S+barrera M-ODTMA	S+barrera K-ODTMA	S+barrera P-ODTMA	S+barrera suelo arcilloso-ODTMA
			Linuron		
Suelo	5.55	95.5	86.2	96.7	94.3
Lavado	85.9	1.83	3.75	0.11	0.42
Pico máximo	10.9 (2.51VP)	-	-	-	-
			Atrazina		
Suelo	1.08	2.26	0.47	3.18	56.4
Lavado	109	108	112	88.1	47.2
Pico máximo	29.3 (1.1 VP)	4.87 (5.5 VP)	7.62 (2.7 VP)	6.03 (6.1 VP)	2.72 (11.1 VP)
			Metalaxil		
Suelo	4.37	15.4	1.36	1.72	34.5
Lavado	88.7	80.8	101	97.4	54.8
Pico máximo	30.2 (1.4 VP)	4.23 (4.5 VP)	8.00 (1.3 VP)	8.97 (3.4)	2.17 (3.3 VP)

Los resultados obtenidos indican una inmovilización prácticamente total del pesticida linuron, el más hidrofóbico de los tres, en las columnas de suelo cuando se intercalan las barreras de organo arcilla/suelo después de la aplicación de un volumen de 500 ml de agua. El linuron residual fue retenido casi completamente en el primer tramo de la columna. Atrazina y metalaxil, pesticidas menos hidrofóbicos que el linuron, no son totalmente retenidos en las columnas por la intercalación de las barreras de organo arcilla/suelo, sin embargo se produce una importante modificación en la cinética de lixiviado de los pesticidas, siendo este proceso mucho más lento que en el suelo natural. El retraso que experimentan en el lavado con la barrera intercalada es de especial interés para el pesticida metalaxil por su elevada solubilidad.

Estos resultados muestran el interés de la utilización de barreras de organo arcilla/suelo para obtener zonas adsorbentes en suelos, con vistas a la retención de pesticidas procedentes de fuentes puntuales de contaminación [3]. Esta retención puede llevar a una inmovilización total del pesticida o a un retraso en la lixiviación del mismo permitiendo la aplicación de otras medidas complementarias dependiendo de la urgencia del problema a resolver.

Referencias

[1] Scherer, M.M., Richter, S., Valentine, R.L., Alvarez, P.J.J. 2002. Critical Rev. Environ. Sci. Technol. 30, 363-411.

[2] Kumar, S., Yong, W.L. 2002. Soil Sediment Contam 11, 71-89.

[3] Müller, K., Bach, M., Hartman, H., Spiteller, M., Frede, H.G. 2002. J. Environ. Qual. 31, 309-318.

Utilización de arcillas como soporte de reactivos indicadores para la detección de tioles

Raquel Salvador[1], Pilar Aranda[1], Francisco de Juan [2], Ignacio Duch[2], Antonio Álvarez [2], Eduardo Ruiz-Hitzky[1]

1) Instituto de ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, Cantoblanco 28049 Madrid

2) Tolsa S.A., Ctra. Vallecas-Mejorada del Campo km 1,600, 28031 Madrid

Es conocido que el grupo funcional tiol o mercapto está presente en un gran número de moléculas de especial relevancia en nuestra vida ya que están implicadas en un gran número de procesos químicos y bioquímicos que se desarrollan en los seres vivos, desde reacciones enzimáticas básicas, hasta actividades industriales de diversa naturaleza (1). Debido al interés de muchas de éstas moléculas se han desarrollado una gran variedad de sistemas indicadores que son aplicados, por ejemplo para la determinación analítica en sangre y orina de aminoácidos que contienen este grupo funcional(2). La mayor parte de los indicadores cromogénicos de grupos tiol requieren un protocolo de empleo en medio acuoso y en ocasiones para que sean eficaces incluso precisan de condiciones analíticas muy específicas que pueden incluir además del control de pH, una secuenciación de las etapas de reacción. Por otro lado, es conocido que muchos tioles o mercaptanos y en general muchos compuestos sulfurados, están relacionados con la presencia de malos olores y por lo tanto su detección y cuantificación es compleja a partir de los sistemas indicadores anteriormente señalados. Por este motivo, nos hemos planteado como objetivo desarrollar un sistema indicador de moléculas que contengan el grupo funcional tiol basado en la asociación del indicadores cromogénicos de diversa naturaleza con soportes sólidos de elevada superficie específica (3). En este trabajo se presenta un estudio comparativo del uso de arcillas de diferentes características estructurales y texturales como soporte del indicador 4,4'-bis(dimetilamino)bencidrol, también conocido como Hidrol de Michler (4). Se ha estudio la incorporación de este reactivo en montmorillonita (SWy-1, County Creek, Wyoming, Estados Unidos), sepiolita (Pangel S9, 95% partículas <5μm, Vicálvaro, Madrid, España) y palygorskita (Alloukagne, Senegal) evaluando la capacidad reactiva del agente cromóforo frente a distinto tipo de tioles correlacionándola con un cambio de color visible que permita la detección de los mercaptanos incluso en fase vapor.

A partir de las correspondientes isotermas se ha deducido la capacidad de adsorción del reactivo indicador en los distintos sólidos empleándose como disolventes mezclas acetona-

disolución tamponada pH 5.1, pH al cual el reactivo se presenta como ion carbonio (4). Los sistemas resultantes se han caracterizado mediante análisis químico elemental, espectroscopias FTIR y UV-vis, difracción de rayos X y determinaciones de superficie específica (BET-N_2). Los resultados indican que el Hidrol de Michler se adsorbe en todos los sólidos manteniendo su estructura molecular reactiva. La mayor cantidad adsorbida se observa para la montmorillonita, incorporándose el Hidrol tanto en la superficie externa como en su espacio interlaminar. En el caso de los otros dos silicatos se observan cantidades adsorbidas menores produciéndose una importante disminución de la superficie específica de las arcillas de partida. La capacidad de reacción del Hidrol de Michler adsorbido con tioles se ha evaluado utilizando como molécula sonda el 3-mercapto-1-propanol y evaluando mediante espectroscopia UV-vis la pérdida de absorbancia de la banda a 612 nm, asociada con la oxidación del reactivo al reaccionar con los grupos SH (4). De este estudio se comprueba que la mayor capacidad de respuesta se obtiene para el sistema indicador basado en palygorskita, ya que presenta una mayor pérdida de coloración, y los resultados obtenidos se correlacionan con la diferente localización del reactivo en la superficie accesible de cada una de las arcillas.

Referencias

1. S. Patai, "The Chemistry of the thiol group", John Wiley & Sons, Bristol,1974.
2. P.C. Jocelyn, "Spectrophotometric assay of thiols", Separation and Analysis, 11, 44-66, Academic Press, London, 1987.
3. P. Aranda, R. Salvador, E. Ruiz-Hitzky, A. Álvarez, I. Duch, F de Juan, Patente Española nº 200402189, (solicitud: 14-09-2004)
4. M.S. Rohrbach, B.A. Humphirifs, F.J. Yost Jr., W.G. Rodees, S. Boatman, R.G. Hiskey, J.H. Harrison, "The reactions of 4,4'-bis-dimethylaminodiphenylcarbinol with the sulfhydryl analysis", Analytical Biochemistry, 52 (1973) 127-142.

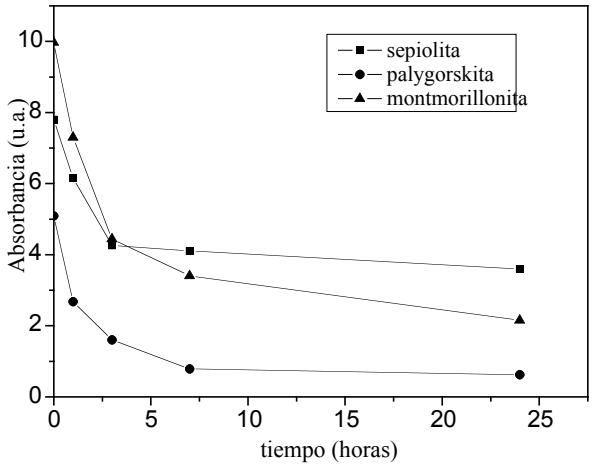


Figura 1.: *Disminución de la absorbancia (expresada como función Kubelka-Munk) de la banda que presenta el Hidrol de Michler soportado sobre los diferentes sólidos en función del tiempo en respuesta a la presencia de tioles en fase vapor.*

Adsorción de penconazol y metalaxil por organo-arcillas: influencia de la naturaleza de la arcilla y de la estructura del catión orgánico

M.J. Sánchez-Martín; M.S. Rodríguez-Cruz, M.S. Andrades*, M. Sánchez-Camazano
Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología CSIC, Apdo. 257, 37071 Salamanca
**Universidad de La Rioja, Madre de Dios 51, 26006 Logroño*

Los minerales de la arcilla han sido utilizados desde hace varias décadas como adsorbentes en diferentes procesos industriales. Sin embargo estos minerales tienen el inconveniente de que no son buenos adsorbentes de compuestos orgánicos hidrofóbicos ya que contienen cationes inorgánicos que están hidratados y le confieren a su superficie un carácter hidrofilico. Debido a ello, en los últimos años, con el fin de cambiar su superficie de hidrofílica a hidrofóbica, se ha prestado mucha atención al desarrollo de organo arcillas o arcillas modificadas por intercambio de los cationes inorgánicos de cambio de estos minerales por sales de amonio cuaternario con cadenas con un número elevado de átomos de C. En este sentido se han realizado diferentes estudios referentes a la aplicación de organo arcillas como adsorbentes de contaminantes orgánicos industriales y de pesticidas en barreras para la inmovilización de estos compuestos [1,2], en formulaciones de pesticidas de liberación controlada [3,4] y para la estabilización fotoquímica [5] de estos compuestos. En estos estudios el mineral de la arcilla más frecuentemente utilizado ha sido la montmorillonita.

En este trabajo se realiza un estudio comparativo de la adsorción de dos pesticidas de diferente hidrofobicidad por distintos minerales de la arcilla modificados con cationes orgánicos de diferente estructura, y mediante una aproximación estadística se establece la relación entre la capacidad de adsorción de las distintas organo arcillas con los parámetros de las arcillas y de los pesticidas. Se utilizaron minerales de la arcilla laminares (montmorillonita (M), ilita (I), caolinita (K) y moscovita (Mo)) y no laminares (sepiolita (S) y paligorskita (P)) naturales y saturados con los cationes orgánicos: Hexadecilpiridinium (HDPY), dihexadecildimetilamonio (DHDDMA) y octadeciltrimetilamonio (ODTMA) y los fungicidas penconazol (solubilidad en agua= 73 µg/mL y Kow=3.72) y metalaxil (solubilidad en agua=8400 µg/mL y Kow=1.75). Se obtuvieron isotermas de adsorción-desorción de los dos pesticidas por todas las arcillas naturales y orgánicas y se utilizaron pesticidas marcados en C^{14} suministrados por Novartis Crop Protection AG (Basel, Switzerland.

En la Tabla siguiente se incluyen los márgenes de variación de las constantes de adsorción (Kf) y de desorción (Kfd) de los pesticidas por las distintas organo arcillas saturadas con los cationes HDPY, DHDDMA y ODTMA con contenidos en materia orgánica (MO) entre 1.44%-20.8%, 3.18%-36.2% y 1.96%-24.9%, respectivamente.

Pesticida	Arcillas-HDPY		Arcillas-DHDDMA		Arcillas-ODTMA	
	Kf	Kfd	Kf	Kfd	Kf	Kfd
Penconazol	244-7956	347-7956	529-10792	1050-10700	362-7943	1192-5090
Metalaxyl	8.82-96.6	6.77-215	9.13-142	47.1-277	3.97-189	86.5-269

Los resultados obtenidos indicaron un incremento de adsorción de los pesticidas por los minerales de la arcilla modificados con los distintos cationes orgánicos respecto a las arcillas

naturales. La eficacia fue mayor para la adsorción del pesticida más hidrofóbico (penconazol) por las arcillas saturadas con el catión de mayor contenido en C (DHDDMA).

Se utilizó una aproximación estadística para determinar la influencia del contenido en MO de las arcillas y el valor del Kow de los pesticidas en la adsorción de estos compuestos por las organo arcillas. Considerando aisladamente todos los minerales de la arcilla estudiados saturados con cada uno de los cationes orgánicos se obtuvieron correlaciones significativas entre los valores de Kf o Kfd y el contenido en MO de las arcillas procedente del catión modificador. Estas correlaciones indican que la adsorción de los pesticidas para cada catión orgánico está relacionada con la estructura del mineral de la arcilla que determina el contenido de C de la organo arcilla. Los valores de r^2 obtenidos para penconazol oscilan entre 0.89-0.94 ($p<0.01$) y estos coeficientes son más elevados (0.91-0.94, $p<0.01$) cuando se relacionan los valores de Kfd con el contenido en MO de las organo arcillas. Esto indica una partición más efectiva del pesticida en la fase orgánica después de la desorción de moléculas de pesticida adicionales que no estaban adsorbidas por este mecanismo. Correlaciones significativas fueron también obtenidas para metalaxil aunque con menor grado de significación.

Considerando de forma conjunta todos los minerales de la arcilla saturados con los tres cationes orgánicos se obtienen coeficientes de correlación r^2 entre las constantes de adsorción Kf y Kfd de los pesticidas y el contenido en MO de todas las organo arcillas altamente significativos para penconazol 0.90 y 0.91 ($p<0.001$) y para metalaxil 0.74 y 0.66 ($p<0.001$) indicando la importancia en la adsorción de los pesticidas del contenido en MO de las organo arcillas independientemente de la naturaleza del catión orgánico que modifica el mineral de la arcilla. También fueron significativas las correlaciones múltiples obtenidas entre las constantes Kf o Kfd y el contenido en MO de todas las muestras consideradas de forma conjunta y el Kow de los pesticidas ($r^2=0.56$, $p<0.001$ y $r^2=0.67$, $p<0.001$ respectivamente), sin embargo los coeficientes de determinación explican un porcentaje menor de la variabilidad de la adsorción que cuando se considera solo el contenido en MO.

Los resultados obtenidos indican que el aumento de adsorción de los pesticidas por las organo arcillas está condicionado por el contenido de C aportado por el catión orgánico independientemente de su estructura. Este contenido sin embargo sí dependerá de la naturaleza del mineral de la arcilla saturado.

Referencias

[1] Sheng G.Y., Boyd, S.A., 2000. Polarity effect on dichlorobenzene sorption by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays. Clays Clay Miner. 48, 43-50.

[2] Sánchez-Camazano, M., Sánchez-Martin, M.J., 1994. Organo clays as adsorbents for azinphosmethyl and dichlorvos in aqueous medium. Water Air Soil Pollut. 74, 19-28.

[3] Carrizosa, M.J., Calderón, M.J., Hermosín, M.C., Cornejo, J., 2000. Organosmectites as sorbent and carrier of the herbicide bentazone. Sci. Total Environ. 247, 285-293.

[4] Undabeitya, T., Nir, S., Rubin, B., 2000. Organo-clay formulations of the hydrophobic herbicide norflurazon yield reduced leaching. J. Agric. Food Chem. 48, 4767-4773.

[5] Margulis, L., Stern, Th., Rubin, B., Ruzo, L.O., 1992. Photoestabilization of trifluralin adsorbed on a clay matrix. J. Agric. Food Chem. 40, 152-155.

Efecto de tratamientos mecánicos en la preparación de sílice porosa a partir de vermiculita.

Aguas Santas Romero, Esmeralda Morillo, Celia Maqueda

Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (CSIC). Reina Mercedes 10. Apdo 1052. 41080 Sevilla.

Los materiales porosos ofrecen muchas ventajas en aplicaciones medioambientales por su alta capacidad como adsorbentes, también son ampliamente utilizados como soportes de catalizadores y en otras muchas aplicaciones. Los silicatos laminares han sido utilizados mediante tratamiento químico ácido, técnica simple y muy adecuada, para la preparación de sílice amorfa. La sílice amorfa se ha preparado fundamentalmente de arcillas del tipo 1:1 y 2:1, obteniéndose, generalmente, superficies mayores para las provenientes del tipo 2:1 (Okada et al. 2002; Suquet et al. 1991; Temuujin et al. 2003).

En el presente trabajo se investiga la influencia de la molienda en el desarrollo de las propiedades porosas de la sílice obtenida mediante tratamiento ácido bajo diferentes condiciones experimentales. Como material original se ha utilizado vermiculita de Santa Olalla, la cual se ha molido en molino de anillos durante 2, 3 y 4 minutos. El ataque tanto de la muestra original como de las muestras molidas se ha realizado con HCl de distintas concentraciones, 0.25, 0.5 y 1M a 80 ºC durante varios tiempos. Los materiales obtenidos se han estudiado mediante difracción de rayos X, espectroscopía de infrarrojos y análisis térmico diferencial. Los cambios en la composición química se han realizado mediante fluorescencia de rayos X. Las propiedades porosas se han estudiado viendo el área superficial (S_{BET}) de los distintos materiales.

Las muestras tratadas con HCl 0.5 M presentan unos valores de S_{BET} que están comprendidos entre 400 y 500 $m^2\ g^{-1}$ para las muestras molidas entre 2 y 4 minutos, no existiendo diferencias apreciables entre los datos obtenidos para las muestras molidas 3 y 4 minutos. Los valores de S_{BET} incrementan notoriamente cuando el ataque se realiza con HCl 1M, llegándose a obtener valores de 720 $m^2\ g^{-1}$, siendo estos valores bastante similares para los

distintos tratamientos de molienda. El área superficial obtenida es superior a la encontrada en la bibliografía para vermiculita tratada con ácidos de mayor concentración.
La estructura cristalina alterada de la vermiculita permanece en las muestras tratadas con HCl 0.25 y 0.50 M, sin embargo ésta desaparece en las tratadas con la concentración de ácido 1 M, obteniéndose un material constituido casi exclusivamente por sílice porosa.

Okada, K., Nakazawa, N., Kameshima, Y., Yasumiri, A., Temuujin, J.J., Mackenzie, J.D. (2002). Clays Clay Miner. 50: 623-631.

Suquet, H., Chevalier, S., Marcilly, C. Barthomeuf, D. (1991). Clay Miner. 26: 49-60

Temuujin, J., Okada, K., Mackenzie, J.D.(2003). App. Clay Sci. 22: 187-195

Preparación y Propiedades de Óxidos de M^{II}(Ni y Co) y M^{III} (Fe y Al) Obtenidos por Calcinación de Arcillas Aniónicas

Ángela Sánchez, M. Elena Pérez Bernal, Ricardo J. Ruano Casero y V. Rives
Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Salamanca, 37008-Salamanca.

Los óxidos mixtos con estructura espinela presentan un amplia gama de aplicaciones; del método utilizado para su preparación y de la proporción relativa de los elementos de transición existentes dependen su mayor o menor eficacia en procesos catalíticos, sus características magnéticas o semiconductoras y su posible utilización como pigmentos [1], en los que el color es función de la naturaleza de los cationes existentes y de la proporción de los mismos, factores que permiten controlar las tonalidades que pueden presentar.

En el presente trabajo se han preparado por coprecipitación arcillas aniónicas con estructura tipo hidrotalcita [2] y posteriormente se han utilizado como precursores para la obtención, por calcinación, de óxidos mixtos. La síntesis se realizó por adición lenta de una disolución de los cloruros de los elementos metálicos sobre una disolución básica de $NaHCO_3$ y NaOH. El tiempo de adición fue de 3 - 4 horas, con una velocidad de agitación de 400 ± 10 rpm. Terminada la adición, la agitación se mantuvo durante 14-20 horas y posteriormente se filtraron y lavaron y los sólidos se secaron al aire a temperatura ambiente. Se han preparado sistemas Co/Al, Co/Fe y Ni/Fe, con relaciones molares M^{II}/M^{III} 2/1 (sistemas MM'01), que corresponde a compuestos estructuralmente de tipo hidrotalcita, 1/2 (sistemas MM'03), que tras calcinación conduciría a la estequiometría de la espinela, y 1/1 (sistemas MM'02), como compuestos intermedios para estudiar la variación en el comportamiento de los compuestos obtenidos en función del contenido en los elementos metálicos.

Los resultados de análisis químico elemental de los sólidos secados a temperatura ambiente (Tabla 1) proporcionan relaciones molares aceptablemente próximas a las iniciales. En los sistemas Co/Fe y Ni/Fe no se detecta la presencia de sodio, mientras que en los compuestos del sistema Co/Al la presencia de sodio aumenta con el contenido de aluminio. Los análisis de los filtrados indican la ausencia de M^{II} y M^{III} en las aguas de lavado.

	CoAl01	CoAl02	CoAl03	CoFe01	CoFe02	CoFe03	NiFe01	NiFe02	NiFe03
$\%M^{II}$	40.16	28.24	17.90	35.01	27.52	20.62	36.82	27.01	18.16
$\%M^{III}$	7.20	10.92	14.00	12.34	28.45	42.66	19.41	29.01	39.34
%Na	--	2.00	3.50	--	--	--	--	--	--
M^{II}/M^{III}	2.55	1.20	0.59	1.90	0.92	0.46	1.80	0.89	0.44
$S(m^2g^{-1})$	80	90	83	75	111	226	60	112	191

Tabla 1. Datos de análisis químico y superficie específica de las arcillas aniónicas

Los óxidos mixtos se prepararon por calcinación de los precursores a 550 °C en atmósfera de aire, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min y cinco horas de mantenimiento a la temperatura final.

Los difractogramas de rayos X confirman la estructura laminar de los precursores, disminuyendo la cristalinidad al aumentar el contenido en M^{III}. Así, en los compuestos $M^{II}M^{III}01$ ricos en M^{II} los espaciados e intensidades relativas de las difracciones coinciden con las de los compuestos $Ni_6Fe_2(CO_3)(OH)_{16}\cdot 4H_2O$ y $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16}\cdot 4H_2O$ (JCPDS 20-0786 y 14-0191), aunque en todos casos y, sobre todo, para las difracciones a ángulos mayores, se observan pequeños desplazamientos debido a los distintos radios iónicos de los

elementos metálicos componentes. En los compuestos ricos en elemento trivalente, especialmente en los compuesto con proporción 1/2, [$M^{II}M^{III}03$], las difracciones correspondientes al compuesto laminar con estructura tipo hidrotalcita están menos definidas.

Los espectros FT-IR de las arcillas aniónicas iniciales presentan bandas debidas a las vibraciones del ion interlaminar CO_3^{2-}, junto con las vibraciones de tensión de grupos OH y de moléculas de agua interlaminares, así como modos debidos a vibraciones M-O.

Los estudios térmicos (TG y DTA) realizados sobre las arcillas aniónicas iniciales permiten establecer un mecanismo de descomposición que confirma la naturaleza predominantemente laminar de los compuestos iniciales con relaciones molares M^{II}/M^{III} altas y la progresiva aparición de óxidos hidratados de los elementos trivalentes al aumentar el contenido de éste, cuya deshidratación se manifiesta por efectos endotérmicos anchos y mal definidos a temperaturas relativamente bajas. Por su parte, los estudios de reducción a temperatura programada (TPR) han permitido poner de manifiesto los procesos redox asociados a los elementos metálicos Co, Ni y Fe.

Los difractogramas de los compuestos calcinados indican que éstos tienen estructuras tipo espinela, aunque en los compuestos con estequiometrías iniciales sustancialmente diferentes a la de la espinela se puede apreciar difracciones debidas a óxidos simples MO; así, el difractograma de la muestra CoFe01-550 indica la presencia de CoO. En el compuesto CoFe03-550, la influencia del mayor contenido en Fe se pone de manifiesto por la desaparición de CoO, al menos en cantidades detectables.

El aumento en el contenido de Al en el sistema Co/Al estabiliza la presencia de Na, como se puede ver en los datos analíticos, de manera que en los compuestos calcinados CoAl02-550 y CoAl03-550 se observan reflexiones coincidentes con las de mayor intensidad del compuesto $NaAlO_2$ (JCPDS 33-1200).

Los resultados obtenidos permiten establecer la influencia de la relación estequiométrica inicial en la composición final, de manera que se puede concluir que los compuestos ricos en cobalto y níquel están fuertemente impurificados por los correspondientes monóxidos, mientras que los compuestos iniciales ricos en elemento trivalente conducen, tras calcinación, a óxidos formados prácticamente de forma exclusiva por óxidos mixtos de estructura espinela. Es decir, la precipitación inicial forma esencialmente especies laminares tipo hidrotalcita, segregándose a forma de oxohidróxidos el exceso de elemento trivalente sobre la cantidad estequiométrica de éste para formar la hidrotalcita. De esta manera, el método de preparación y la proporción inicial de reactivos permite controlar la proporción de fases deseables en la composición final de los compuestos calcinados.

Agradecimientos. Los autores agradecen la financiación por parte de la Junta de Castilla y León (Consejería de Educación y Cultura, ref. SA073/03), de MCyT (MAT2003-06605-C02-01) y FEDER. A D. A. Montero por la obtención de algunos de los resultados.

Referencias

[1] I. Nebot, Tesis Doctoral, *Estudio y caracterización de compuestos tipo espinela $M^{II}Al_2O_4$ mediante rutas de síntesis no convencionales. Aplicación a la industria cerámica*, Universitat Jaume I, Castellón, 2001.

[2] V. Rives (editor) *Layered Double Hydroxides: Present and Future*; Nova Sci. Pub., Inc., New York, 2001.

Uso potencial de arcillas modificadas con metales para la obtención de formulaciones de liberación lenta de herbicidas.

Trinidad Sánchez-Verdejo[1], Tomás Undabeytia[1], Esmeralda Morillo[1], Celia Maqueda[1], Blanca Casal[2], Faiza Annaba-Bergaya[3]

[1]Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (CSIC). Reina Mercedes 10. Apdo 1052. 41080 Sevilla.

[2]Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC). Avda Cantoblanco S/N. 28049 Madrid.

[3]Centre de Recherche sur la Matière Divisée (CNRS). 1B Rue de la Férollerie. 45071 Orleans Cedex 2. Francia.

La contaminación de aguas subterráneas y superficiales por parte de plaguicidas se ha convertido en un serio problema medioambiental. Ello ha obligado a tomar medidas drásticas en el seno de la Unión Europea como la reducción en el número de sustancias fitosanitarias permitidas, y a exigir controles más rigurosos para el registro de nuevas formulaciones basadas en otros principios activos. De aquí que antes de introducir nuevos productos cuya eficacia pueda ser cuestionada a largo plazo, será necesario desarrollar formulaciones lentas de aquellos principios cuyo uso esté cuestionado por su gran lixiviación a través del perfil del suelo, pero que han demostrado su efectividad en el control de malas hierbas y plagas de insectos.

La investigación más reciente ha apuntado al uso de arcillas para el desarrollo de estas formulaciones debido a su abundancia y a que son materiales de bajo costo. Numerosos estudios indican la potencialidad de usar minerales de arcilla para la reducción de la lixiviación de plaguicidas, siendo muy variados los mecanismos y métodos desarrollados. Entre estos se encuentran el atrapamiento del principio activo mediante coagulación de arcilla delaminada, adsorción de copolímeros del plaguicida o del ingrediente activo sobre arcillas tratadas térmicamente, adsorción sobre arcillas modificadas con cationes orgánicos.

En el presente estudio mostramos resultados preliminares que avalan el posible uso de arcillas modificadas con distintas proporciones de metal con el que el herbicida imazapyr presente la capacidad de formar complejos para la obtención de formulaciones de liberación lenta del mismo. De esta forma se incrementaría la adsorción del herbicida y por otra parte se obtendría una ralentización en su liberación, en comparación con la arcilla sin modificar con el metal complejante del herbicida .

[1] Polubesova et al. (2001). *Applied Clay Sci*. 18: 299-307.

Intercalation of $[Fe_8(\mu_3\text{-}O)_2(\mu_2\text{-}OH)_{12}(tacn)_6]^{8+}$ Single Molecule Magnets in Saponite Clay

Lorenzo Stievano[1], Kiele Mbemba[1], Cyrille Train[2], Friedrich E. Wagner[3] and Jean-François Lambert[1]

[1] Laboratoire de Reactivité de Surface. Université Pierre et Marie Curie. 4 Place Jussieu, Tour 54, Casier 178. 75252 Paris Cedex 05. Francia.
[2] Laboratoire de Chimie Inorganique et Matériaux Moléculaires, UMR CNRS 7071, Université Pierre et Marie Curie, case 42, 4 place Jussieu, 75252 Paris cedex 05, France.
[3] Physik-Department E15, Technische Universität München, James-Frank Strasse 1, 85747 Garching, Germany.

Introduction

The preparation of iron-pillared clays from aqueous solutions has been reported often in the literature. However, usually little effort been directed to the exact identification of the iron polycations that are intercalated within the clay layers (with the exception of the $[Fe_3(AcO)_7OH]^+$ cation [1]).

A possible approach to pillared clays synthesis is to use well-characterized complex polycations stabilised by structuring organic ligands as the intercalating species, in the hope that their structure will be preserved in the interlayers. We have succesfully employed this approach for the intercalation of the "Al_{13}-heidi" ($[Al_{13}(\mu_3\text{-}OH)_6(\mu_2\text{-}OH)_{12}$ $(heidi)_6\text{-}(H_2O)_6]^{3+}$, with heidi = N-(2-hydroxyethyl)-iminodiacetate) polycation in saponite [2,3].

In this communication, we report on the intercalation of "Fe_8-tacn" ($[Fe_8(\mu_3\text{-}O)_2(\mu_2\text{-}OH_2)_{12}(tacn)_6]^{7+}$, tacn = 1,4,7-triazacyclononane) polycations in saponites and the subsequent characterization of the intercalated materials. These polycations have drawn a lot of interest as bulk salts because of their potential use as molecular magnets [4].

Experimental

The starting $[Fe_8(\mu_3\text{-}O)_2(\mu_2\text{-}OH)_{12}(tacn)_6]^{8+}$ (Fe_8-tacn) polynuclear compound was obtained as the bromide salt by slow hydrolysis of the monomeric amine (tacn)$FeCl_3$ complex, following the method of Wieghardt [9].

Natural Ballarat saponite, provided by the Clay Minerals Repository, University of Missouri, was purified by standard methods and exchanged with Na^+ cations before use. The Cation exchange capacity (CEC) of the clay is of 0.66 mmol/g.

Suspensions (12 g L^{-1}) of the purified clay were contacted at room temperature with aqueous solutions of the Fe_8-tacn of the appropriate concentration to have a total Fe_8-tacn loading equal to 1.5 of the CEC of the pure clay. After two hours contact time, the suspensions are treated in an ultrasound bath (1000 W) for 12 hours. They are then centrifuged, the solid phase is washed twice with distilled water and dried in vacuum at 50°C. Ultrasound activation was found superior to microwave activation in order to separate the clay layers.

Results

The typical Fe loading is about 3%, corresponding to an almost complete (81%) exchange of Na^+ by (Fe_8-tacn) polycations if the (8+) charge is maintained. The (tacn) ligands seem to be quantitatively conserved, but the bromide compensating cations are not cointercalated.

XRD indicated a d_{001} spacing of 15.6 Å, corresponding to an interlayer spacing of 6.1 Å. This value is slightly smaller than the size of the polycation, but definitely higher than even a two-layer hydrate of a Na^+-TOT clay, and could correspond to an interstratification of intercalated and unintercalated layers.

N_2-physisorption, moreover, show a steep increase of the surface area, from about 20 m^2/g in the starting clay to 120 m^2/g.

The results of both X-ray powder diffraction and N_2-physisorption, therefore, agree well with the intercalation of the Fe_8-tacn cation in the anionic interlayer spacing of the clay.

In parallel, the molecular environment of Fe centres has been probed by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy and Fe K-edge EXAFS. Both techniques showed for the intercalated materials responses quite similar to those of bulk (Fe_8-tacn) salts, indicating that the basic structure of the polycations is maintained upon intercalation.

Finally, the magnetic properties of both the bulk polycation salt and the polycation-intercalated saponite were measured in a SQUID device. The χ_M.T variation of the starting polycation, typical of antiferromagnetic interactions between the iron centres, seems to be detectable in the intercalated samples, although it is superimposed on another signal due to residual iron centres in the clay octahedral sheets.

Altogether, these results suggest the intercalation of intact or slightly strained Fe_8-tacn moieties in the saponite interlayers, to give nanocomposite materials of potential interest in the fields of magnetism and catalysis.

Acknowledgments.

The authors gratefully thank Drs. Luca Olivi (Sincrotrone Elettra, Trieste, Italy) and Françoise Villain (CIM^2, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France) for their help and advice in the collection of the X-ray absorption spectra. Mr. Ahmed Benamane is thanked for technical help in the synthesis of the studied materials.

References

[1] S. Yamanaka, T. Doi, S. Sako, and M. Hattori, High-surface area solids obtained by intercalation of iron oxide pillars in montmorillonite, Mat. Res. Bull. 19 (1984), 161-168.

[2] M.A. Vicente, and J.-F. Lambert, Al-pillared saponites, Part 4. Pillaring with a new Al_{13} oligomer containing organic ligands, Phys. Chem. Chem. Phys. 1 (1999), 1633-1639.

[3] J.-B. D'Espinose de la Caillerie, P.P. Man, M.A. Vicente, and J.-F. Lambert, ^{27}Al MQ-MAS NMR as a tool for structure determination in nanocomposite materials: the nature of Al pillars in "Al_{13}-heidi" pillared clays, J. Phys. Chem. B 106 (2002), 4133-4138.

[4] D. Gatteschi, R. Sessoli, and A. Cornia, Single-molecule magnets based on iron(III) oxo cluster, Chem. Commun. (2000), 725-732.

Modificación de la superficie y microporosidad de la palygorskita en la preparación del Azul Maya

Suárez, M. [1], Sánchez del Río, M. [2], García-Romero, M. [3], Reyes Valerio, C. [4]
[1] Universidad de Salamanca, Departamento de Geología, E-37008 Salamanca.
[2] Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa D.F, 09340 México.
[3] Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid. 28040 Madrid.
[4] Instituto Nacional de Antropología e Historia, México D.F.

El "Azul Maya" es un conocido pigmento utilizado frecuentemente en Mesoamérica entre los siglos VIII-XVI y redescubierto en el yacimiento arqueológico de Chichén-Itzá (Yucatán, México) en 1931. Está formado principalmente por palygorskita e índigo que los Mayas obtenían a partir de las plantas de añil (*Indigofera suffuticosa*), si bien en algunos casos se han identificado también pequeñas proporciones de sepiolita y esmectitas. El Azul Maya se caracteriza por tener una gran resistencia a las agresiones químicas (ácidos, álcalis, disolventes...) y a la biodegradación, lo que ha permitido que algunas obras de arte perduren durante siglos, incluso en la selva. A pesar de que este pigmento ha sido objeto de numerosos estudios encaminados a conocer la razón de su elevada estabilidad en la actualidad aún no está clara cuál es la naturaleza del enlace entre la arcilla y la molécula orgánica.

En este trabajo se ha estudiado azul maya sintetizado con palygorskita procedentes de Ticul (Yucatán, México) y de Attapulgus (Georgia, USA). Se mezcló índigo sintético (1%) con palygorskita (99%) en un mortero manual, y se sometió esta mezcla a un tratamiento térmico durante 5 horas a 190° C. Este proceso de calentamiento es indispensable para que el pigmento resultante (Azul Maya) sea resistente y no se decolore ante los ácidos. Para comparar, también se sometieron a las palygorskitas al mismo tratamiento térmico.

Las ocho muestras analizadas se caracterizaron mediante difracción de Rayos X y adsorción-desorción de N_2. Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77K se realizaron en un equipo Micromeritics ASAP 2010, tras desgasificar las muestras a 110ºC durante 4 horas en el propio aparato, con una presión residual inferior a 10-5 μm Hg. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla I.

Mediante difracción de Rayos-X se observa que ni el tratamiento térmico, ni el proceso de mezcla con el índigo, ni la posterior formación del pigmento tras calcinación afectan a la estructura de la palygorskita ya que los difractogramas obtenidos presentan, en todos los casos, las reflexiones características de este mineral arcilloso.

Las isotermas obtenidas son tipo II de la clasificación de la IUPAC, caracterizadas por no presentar adsorción límite a presiones relativas próximas a la unidad y presentan en todos los

casos un ciclo de histéresis característico de sólidos mesoporosos. La comparación de los datos obtenidos de las distintas muestras analizadas permite concluir que el proceso de mezcla con el índigo pulverizado y el posterior tratamiento térmico realizado para la formación y estabilización del pigmento, da lugar a una disminución de la porosidad accesible al N2. La pérdida de superficie está relacionada con la disminución de la microporosidad (figura 1). En ambas muestras la microporosidad disminuye tanto en el proceso de mezcla con el índigo como en el de la formación del pigmento.

MUESTRA	**DESCRIPCION**	Superficie B.E.T. (m^2/g)	Superficie externa (m^2/g)	Superficie de microporos (m^2/g)
BM11	Palygorskita Tikul Sin calentar	236	124	112
BM1C	Palygorskita Tikul 5h 190° C	236	120	116
BM1I	Palygorskita Tikul + 1% índigo. Sin calentar	273	187	86
BM1P	Palygorskita Tikul + 1% índigo. 5h 190° C	153	111	42
BM21	Palygorskita Attapulgus Sin calentar	221	140	81
BM2C	Palygorskita Attapulgus 5h 190° C	224	131	93
BM2I	Palygorskita Attapulgus + 1% índigo. Sin calentar	185	124	61
BM2P	Palygorskita Attapulgus + 1% índigo. 5h 190° C	175	120	55

Tabla I: Superficie BET, superficie externa y de microporos obtenida a partir del análisis de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de las muestras estudiadas.

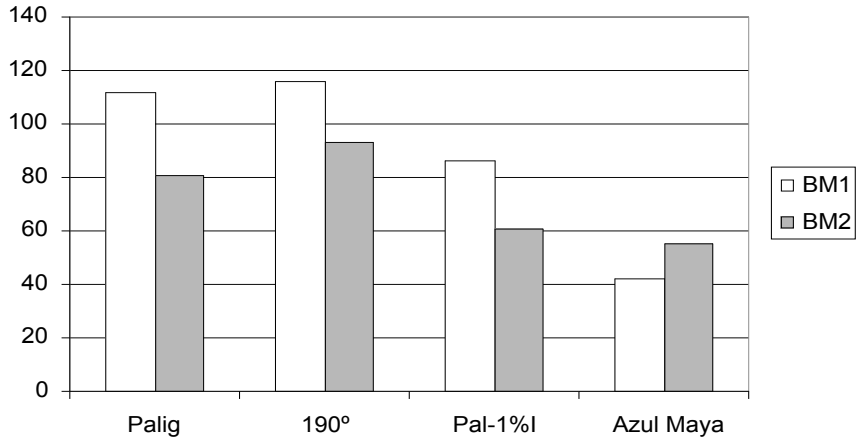


Figura 1: Superficie de microporos de las muestras estudiadas. Se puede observar la disminución de superficie tras la formación del pigmento.

Influencia de la fracción arcilla en la respuesta espectral (400-2500 nm) de sedimentos del borde SW de la Cuenca del Duero: Comparación con imágenes TM.

Suárez, M. (1), Bermejo, A. (1), Ferrer, M.(2), Riaza, A. (3) y García-Meléndez, E. (4)

(1) Departamento de Geología. Universidad de Salamanca. Plaza de la Merced, s/n 37008 Salamanca.
(2) Tecnosylva. CEEI León, Polígono Industrial de León, 24231-Onzonilla. León
(3) Instituto Geológico y Minero de España. La Calera 1, 28760 Tres Cantos. Madrid
(4) Área de Geodinámica Externa. Universidad de León, Campus de Vegazana s/n, 24071, León.

La zona estudiada se encuentra situada en el borde occidental de la cuenca del Duero, en la zona limítrofe de las provincias de Salamanca y Zamora. En general se trata de sedimentos siliciclásticos de carácter continental correspondientes a ambientes aluviales. Desde el punto de vista de su composición mineralógica las diferencias son mínimas y esto dificulta, a priori, la diferenciación mediante Teledetección. La presencia de rasgos diagenéticos de distinta índole: silicificaciones, calcretas y rubefacciones puede dar lugar a variaciones importantes. En este sentido cabe destacar la *Alteración Roja,* de edad Mioceno Inferior, que produce materiales fuertemente rubefactados y argilitizados.

Las 67 muestras estudiadas corresponden a los materiales más superficiales, ya que son éstos los que reflejan la energía electromagnética captada por los sensores de los satélites. El estudio de la composición mineralógica se llevó a cabo por Difracción de Rayos X y espectroscopía de reflectancia de laboratorio. Para el análisis espectral, se han extraido las curvas espectrales de aquellos píxeles de la imagen TM en los que se situaban las muestras tomadas en campo y se han agrupado siguiendo las clases establecidas previamente en laboratorio a fin de analizar las diferencias y similitudes entre ellas. Igualmente se ha realizado una clasificación de las imágenes para agrupar en zonas el área de estudio según su mineralogía. Para mejorar el resultado, previamente se enmascaró la vegetación en las imágenes con el fin de eliminar aquellos píxeles con predominio de cobertura vegetal, y así

tener en cuenta solamente las zonas sin vegetación o con un recubrimiento parcial que no impidiera la detección de la mineralogía de las superficies a estudiar.

La composición mineralógica de las muestras estudiadas es muy similar. Están formadas principalmente por silicatos que muy raramente aparecen con calcita ligada a calcretas edáficas. Estos silicatos son mezclas de cuarzo y filosilicatos con cantidades variables de feldespato potásico y/o plagioclasa. Dentro de los filosilicatos hay varias asociaciones: vermiculita-illita-caolinita, illita-caolinita e illita-esmectita-caolinita-(+-paligorskita), siendo esta última la más frecuente.

En función de la posición, forma e intensidad de los rasgos de absorción en el intervalo de longitudes de onda del IR cercano, los espectros de laboratorio realizados se han clasificado en siete grupos. Aún teniendo en cuenta que el límite entre algunos de los grupos es difícil de establecer, la correlación entre mineralogía y tipo de espectro es buena, de modo que podríamos, en el intervalo de λ estudiado en la espectroscopía de laboratorio, deducir la composición mineralógica aproximada de una muestra a partir de su espectro.

La interpretación de las imágenes Landsat TM en cuanto a la composición mineralógica de la zona estudiada es difícil ya que la posición de los rasgos de absorción característicos de los minerales identificados no coincide con la resolución espectral de las imágenes. Los rasgos más marcados que caracterizan estructuralmente a las muestras y permiten su identificación (vibraciones de los enlaces) están localizados a 1400 y 1900 nm, y no son detectados por el sensor TM. Sólo la banda 7 recoge información en esa zona pudiéndose relacionar la intensidad del rasgo de absorción con el contenido de filosilicatos. Aunque la respuesta en esta región del REM es diferente para los filosilicatos 2:1 (un rasgo con un máximo) y para los 1:1 (un rasgo con un pico doble), la diferencia no es apreciable en la imagen TM puesto que se trata de un promedio de un amplio intervalo de λ, y sólo sería apreciable con resolución hiperespectral.

No obstante, la combinación de bandas de las imágenes nos permite definir zonas con una respuesta espectral diferente y cartografiar, a grandes rasgos, tres conjuntos de materiales a pesar de que, mineralógicamente, la composición es muy similar.

Geoquímica e mineralogia de argilas de níveis cretácicos do Algarve, Portugal: resultados preliminares

M.J. Trindade[a], F. Rocha[b], M.I. Dias[a],
[a]Instituto Tecnológico e Nuclear. Estrada Nacional 10, 2686-953 Sacavém, Portugal
[b]MIA, Dep. de Geociências, Univ. de Aveiro, Campo Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal

O presente trabalho constitui ainda um estudo preliminar dos níveis sedimentares, sobretudo argilosos, do Cretácico do Algarve, baseado na caracterização geoquímica e mineralógica de 12 amostras (2 arenitos finos e 10 argilas) provenientes de dois barreiros em exploração activa (Vales Nº 5 e Mem Moniz), localizados na região centro-algarvia (Algoz), Portugal.

A caracterização geoquímica baseia-se na análise de elementos maiores (Al, Si, Na, K, P, Ti, Ca, Mn, Mg, Fe), obtidos por fluorescência de Raios X, e elementos traço (Sc, Cr, Co, Zn, Ga, As, Br, Rb, Zr, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Hf, Ta, Th, W, U) da rocha total e da fracção < 2 μm, determinados por Activação Neutrónica no Reactor Português de Investigação [1, 2].

O estudo da mineralogia foi efectuado por difracção de raios X (DRX), num aparelho Philips PANalytical X'Pert, usando radiação *K*_Cu. Utilizaram-se preparações não orientadas, para determinação da mineralogia de rocha total, e orientadas, para o estudo dos minerais de argila sobre preparados secos à temperatura ambiente, glicolados e aquecidos a 300 ºC e 500 ºC.

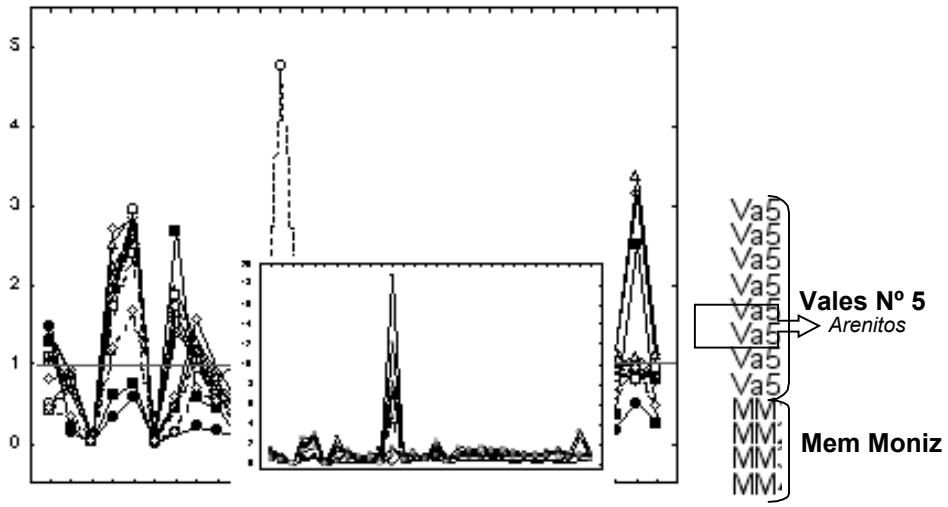
As argilas são fundamentalmente constituídas por filossilicatos (60-80 %), embora o quartzo seja um componente importante (10-25 %). Os minerais acessórios não ultrapassam os 20 % da mineralogia total, sendo frequentes o feldspato K, plagioclase, anatase e goetite (não observável em todas as amostras).

Nas amostras arenosas o quartzo é o componente principal, mas a proporção de filossilicatos (40-50 %) ainda é considerável. Trabalhos anteriores [3] revelam que os vários minerais de ferro (óxidos e sulfuretos) resultaram de diferentes condições paleoambientais de oxi/redução, estando os níveis mais redutores associados à presença de abundante matéria carbonosa (lignito).

Não ocorre diferenciação na mineralogia da fracção argilosa entre os arenitos e as argilas. Os filossilicatos presentes correspondem à ilite e caulinite que ocorrem em proporções relativamente semelhantes nas amostras de Vales Nº 5, e com ligeiro predomínio da ilite nas amostras de Mem Moniz.

Ocorrem ainda vestígios de interstratificados. A Ilite é um mineral ubíquo, mas a presença de caulinite está sobretudo relacionada com uma proximidade relativa das áreas expostas [4], sugerindo grande acarreio detrítico pelo menos para a zona central da bacia algarvia, durante o Cretácico inferior.

Para o estudo geoquímico a comparação com o NASC mostrou que a maioria dos elementos da série de amostras cretácicas apresentam valores semelhantes, embora sejam de destacar alguns enriquecimentos, por vezes extremamente elevados. O caso mais notório de anomalia geoquímica é o do Br que ocorre em 6 amostras, cujo enriquecimento varia de 5 a 19 vezes o NASC. Tal enriquecimento observa-se sobretudo nas amostras de Vales Nº 5, sendo apenas uma proveniente de Mem Moniz. Outros enriquecimentos englobam o Al, significando que as argilas cretácicas são ricas em minerais de argila, como observado na mineralogia. Estão também enriquecidas em Ti, Cs, Fe e U, em algumas amostras de Vales Nº 5, com valores cerca de 3 vezes superiores ao NASC.



Em relação às terras raras (TR) observa-se que as argilas são 3 vezes mais ricas que as rochas arenosas. No grupo das argilas verifica-se maior variação no conteúdo de terras raras leves (TRL) do que intermédias e pesadas (TRP). De facto, em média, as TRL (La, Ce, Nd) são 3.7 vezes mais variáveis do que as TRP (Yb, Lu), o que indica maior mobilidade das TRL durante a meteorização. Podem ser identificados dois grupos de argilas: 1) com fraccionação entre TRL e TRP, sendo a média da razão (La/Lu)n = 1.37; 2) sem fraccionação ou com maior enriquecimento em TRP, com valor médio de (La/Lu)n = 0.94. A maior proporção de TR nas argilas e a variação na razão (La/Lu)n devem estar relacionadas com a mobilização das TR consequência de uma meteorização química. Trabalhos experimentais [6] deixam poucas dúvidas acerca da mobilização de TR durante a diagénese e da importância da adsorção pelos minerais de argila nessa fraccionação.

A inexistência de minerais como apatite, monazite ou zircão, potenciais controladores da distribuição das TR, aliada à elevada abundância de minerais de argila e forte correlação das TR com o Al, sugerem estes minerais como os principais candidatos à retenção das TR.
A provável baixa concentração de TR associada ao quartzo, outro importante silicato presente no material erodido, reflecte-se no facto dos arenitos serem mais pobres em TR que as argilas.

Referências

[1] Prudêncio, M.I., Gouveia, M.A., Cabral, J.P. (1986). Instrumental neutron activation analysis of two french geochemical reference samples-basalt BR and biotite mica-Fe. Geostandards Newsletter, 10, 29-31.

[2] Dai Kin, F., Prudêncio, M. I., Gouveia, M. A. & Magnusson, E., 1999. Determination of rare earth elements in geological reference materials: A comparative study by INAA and ICP-MS. Geostandards Newsletter, 23, 47-58.

[3] Trindade, M.J., Rocha, F., Dias, M.I., in press. Geochemical and mineralogical characterization of a lower Cretaceous sedimentary profile from central Algarve (Portugal). Actas do 7th International Symposium on the Geochemistry of the Earth's surface (GES-7), Aix-en-Provence, France, 23-27 Agosto, 2005.

[4] Ortega Huertas, M., 1995. The geochemistry and mineralogy of clay sedimentation as a contribution to basin analysis. In: Incontri Scientifici, S. Fiore (Ed.), Istituto di Ricerca sulle Argille 1, 161-177.

[5] Rollinson, H., 1993. Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Longman, 352 pp.

[6] Aja, S.U., 1998. The sorption of the rare earth element Nd onto kaolinite at 25 ºC. Clays Clay Miner., 46, 103-109.

Modificaciones texturales y cristaloquímicas inducidas por calentamiento en la bentonita del yacimiento de Morrón de Mateo (Cabo de Gata, Almería)

Meaza Tsige (1), L. Pérez del Villar (2), M. Pelayo (2)
(1): Dpto. de Geodinámica. Fac. de Ciencias Geológicas, Univ. Complutense de Madrid
(2): Dpto. de Medioambiente, CIEMAT, Madrid.

Este trabajo es parte de una investigación más extensa sobre las posibles transformaciones de las bentonitas por efecto de la temperatura (T≈100ºC) y la salinidad en medios naturales. El yacimiento de bentonita estudiado encaja en la formación piroclástica bentonitizada localizada en las proximidades del domo volcánico de Morrón de Mateo, en la región de Cabo de Gata, Almería (Delgado, 1993). El objetivo fundamental del estudio ha sido establecer las modificaciones texturales y cristaloquímicas inducidas en las citadas esmectitas por el aumento de temperatura debido a la intrusión del domo volcánico de Morón de Mateo. Para ello se han estudiado muestras situadas en las proximidades del domo y otras alejadas del mismo, a fin de establecer las comparaciones oportunas entre ambas. Las muestras se han estudiado desde el punto de vista mineralógico y químico mediante DRX, MET-EDX.

En general, las muestras estudiadas contienen aproximadamente un 90 % de esmectita, con cantidades subordinadas de cuarzo, plagioclasa y carbonatos. De acuerdo con los diagramas de DRX, los dos grupos de muestras contienen esmectitas dioctaédricas, similares a las descritas en otros yacimientos de la región de Cabo de Gata (Delgado, 1993). Sólo en una muestra cercana coexisten las esmectitas di y trioctaédricas. El estudio por TEM pone de manifiesto que las muestras cercanas y lejanas presentan las mismas características texturales, observándose la morfología típica de las esmectitas. Así, las láminas de esmectita aparecen formando agregados o dominios que seudomorfizan cristales anteriores. No obstante, en las muestras cercanas al domo, las láminas individuales de esmectita desarrollan ocasionalmente bordes con flecos más agudos que las esmectitas lejanas. La composición química, obtenida por análisis puntual mediante TEM-EDX, muestra la existencia de dos grupos bien diferenciados de esmectitas, que se corresponden con la situación de las muestras respecto al domo. Así, el contenido en SiO_2 de las esmectitas cercanas es menor que en las lejanas, al tiempo que son más ricas en MgO y Fe_2O_3. En éstas, se destaca la existencia de una gran cantidad de partículas (30% de las analizadas) con cantidades de Fe_3O_2 y MgO muy elevadas. Además, el contenido en Al_2O_3 es prácticamente constante en las esmectitas lejanas, mientras en las cercanas es más variable (Tabla 1)

Las fórmulas estructurales calculadas sobre la base de $O_{20}(OH)_4$ (Tabla 1) corroboran la existencia de varios tipos de esmectita. Así, en el caso de las muestras lejanas, las esmectitas presentan fórmulas muy semejantes entre sí y que permiten clasificarlas como esmectitas alumínicas dioctaédricas del tipo montmorillonita, con una carga interlaminar muy baja. Por el contrario, en las muestras cercanas se observa una gran variación en las fórmulas estructurales, incluso para las diferentes partículas de una misma muestra. Algunas de ellas, por el número de cationes de la capa octaédrica, se aproximan más a las esmectitas trioctaédricas, del tipo saponita, que a las dioctaédricas.

Al representar en un diagrama ternario los cationes de la capa octaédrica (Fig.1) se observa que las esmectitas de las muestras alejadas del domo determinan una nube de puntos situada en las proximidades del vértice Al^{3+}, indicando, por un lado, que dichas esmectitas tienen una composición similar a la de las esmectitas dioctaédricas alumínicas, y por otro, una gran homogeneidad en su composición. Por otra parte, las partículas de esmectita de las muestras cercanas determinan dos tendencias evolutivas claramente definidas, partiendo ambas de la nube de puntos determinada por las esmectitas lejanas. La primera se orienta hacia el vértice Mg^{2+}, indicando esmectitas ricas en Mg, mientras que la segunda se orienta hacia el vértice Fe^{3+}, o hacia las esmectitas ricas en Fe. Además, el hecho de que exista un cierto solapamiento entre las esmectitas cercanas y lejanas, así como que existan partículas de esmectita con características intermedias entre las más ricas en Al y las más ricas en Mg y/o Fe, sugiere que estas últimas pudieron haberse formado a partir de las esmectitas ricas en

Al, por la influencia del domo volcánico, que pudo ser, además de carácter térmico, de carácter geoquímica con circulación de fluidos cargados de estos elementos.

En consecuencia, se puede argumentar que la esmectita original rica en Al^{3+} evolucionó hacia esmectitas ricas en Mg^{2+} o Fe^{3+} en las cercanías y por efecto del domo volcánico. Esta evolución se manifiesta por un incremento de Mg y Fe en la capa octaédrica, en detrimento del Al octaédrico. Estos hechos sugieren un proceso de transformación, más o menos incipiente, de una esmectita dioctaédrica alumínica a otra trioctaédrica rica en Mg (del tipo saponita), más o menos rica en Fe. Esto parece corroborarse por la coexistencia de esmectitas di y trioctaédricas observada en el diagrama de DRX de una muestra cercana al domo.

Agradecimientos. Este trabajo ha sido financiado por CIEMAT-ENRESA a través del proyecto de colaboración entre el CIEMAT y La Universidad Complutense de Madrid.

Referencia. A. Delgado. 1993. Estudio isotópico de los procesos diagenéticos e hidrotermales relacionados con la génesis de bentonitas (Cabo de Gata, Almería). Tesis Doctoral, CSIC (Granada).

Óxidos %	**Muestras cercanas**				**Muestras lejanas**			
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**
SiO_2	59.68	59.89	60.86	62.68	66.90	65.97	67.00	67.22
Al_2O_3	18.89	17.93	17.18	16.57	18.70	19.45	16.50	18.00
Fe_2O_3	7.76	8.95	7.49	8.73	5.65	5.39	5.80	5.65
MgO	9.85	9.77	10.25	9.96	7.61	7.27	7.61	7.61
K_2O	0.59	0.5	0.42	0.24	0.85	0.33	0.35	1.04
CaO	1.6	1.51	2.21	1.72	0.20	1.46	2.41	0.49
Na_2O	1.64	1.44	1.58	0.1	0.10	0.13	0.33	0.00
Total	100	100	100	100	100.0	100.0	100.0	100.0
C. Tet.	**Número de cationes sobre la base de $O_{20}(OH)_4$**							
Si^{4+}	7.28	7.31	7.42	7.57	7.92	7.82	7.98	7.97
Al^{3+}	0.72	0.69	0.58	0.43	0.08	0.18	0.02	0.03
∑ Tet.	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
C. Oct.								
Al^{3+}	1.99	1.89	1.88	1.93	2.51	2.54	2.30	2.48
Fe^{3+}	0.76	0.88	0.73	0.85	0.53	0.51	0.55	0.54
Mg^{2+}	1.79	1.78	1.86	1.79	1.33	1.28	1.35	1.34
∑ Oct	4.54	4.55	4.48	4.57	4.37	4.34	4.21	4.36
Inter.								
Ca^{2+}	0.21	0.20	0.29	0.22	0.05	0.19	0.31	0.06
Na^{+}	0.39	0.34	0.37	0.02	0.05	0.03	0.08	0.00
K^{+}	0.09	0.08	0.07	0.04	0.16	0.05	0.05	0.16
Carga Inter.	0.83	0.90	1.02	0.51	0.30	0.45	0.74	0.28

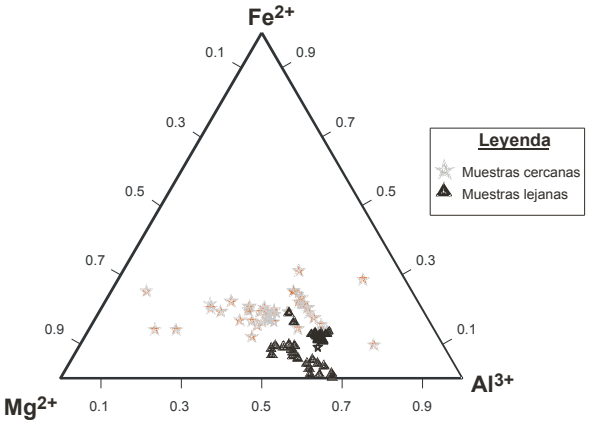


Tabla 1. Composición química y formula estructural de las esmectitas en muestras cercanas y lejanas al domo volcánico.
Figura 1. Representación ternaria de los cationes octaédricos.

Interacciones vesículas-minerales de la arcilla: Implicaciones estructurales para el desarrollo de formulaciones de liberación lenta de herbicidas.

Tomás Undabeytia[1], Shlomo Nir[2], María José Gomara[3]

[1]Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (CSIC). Reina Mercedes 10. Apdo 1052. 41080 Sevilla.

[2]Faculty of Agriculture, Hebrew University of Jerusalem, 76100 Rehovot, Israel.

[3]Unidad de Biofísica (CSIC-UPV/EHU). Universidad del País Vasco. Apdo 644. 48080 Bilbao.

La investigación de las interacciones minerales de la arcilla-vesículas tiene aplicaciones potenciales en varias áreas de investigación: síntesis de materiales mesoporosos que pueden ser usados como catalizadores; sistemas huésped para la inclusión de compuestos y como filtros moleculares; tecnologías medioambientales para purificación de aguas y reducción de la contaminación presente en suelos; estabilidad coloidal de suspensiones de arcillas, etc. El sistema vesículas-minerales de la arcilla exhibe también aplicación potencial para el desarrollo de formulaciones de herbicidas que presenten una lixiviación reducida a lo largo del perfil del suelo, en comparación con las formulaciones comerciales.

En el presente estudio se examinan estas interacciones mediante la combinación de medidas de adsorción, difracción de rayos X con estudios de fluorescencia para las vesículas formadas por didodecildimetilamonio (DDAB) y dioctadecildimetilamonio (DDOB) con montmorillonita. Los datos de adsorción y rayos X indican que las vesículas que se adsorben se transforman tras tres días en estructuras de tipo bicapas y parafínicas. Los estudios de fluorescencia muestran que la adsorción era completa tras cinco minutos para una carga del catión por debajo de la capacidad de intercambio catiónica (CEC). La agregación y sedimentación de las partículas arcilla-surfactantes ocurre en varios minutos. Las medidas de fluorescencia de los sobrenadantes indican descomposición de las vesículas a una alta relación arcilla/surfactante debido a la rápida adsorción de monómeros catiónicos. Las cinéticas de transferencia de energía entre vesículas marcadas con la prueba fluorescente NBD-PE y montmorillonita marcada con rodamina-B sigue la de la agregación de partículas arcilla-surfactantes y los cambios estructurales de las vesículas transcurren en la escala de

tiempo de minutos a horas. Los experimentos sobre la reducción de la fluorescencia de NBD-PE por la adición de ditionito indican una permeabilidad más rápida de las vesículas de DDOB que de DDAB, lo que fue confirmado por experimentos de liberación. Esta rápida permeabilidad de vesículas de DDOB en la presencia de arcilla se correlaciona con su inferior idoneidad para la preparación de formulaciones de liberación lenta de herbicidas aniónicos basadas en arcillas.

Composición mineral y características texturales de sólidos "madurados" en aguas mineromedicinales

C. Viseras[1], P. Cerezo[1], A. Garcés[1], C. Aguzzi[2], M. Setti[3] y A. López-Galindo[4].

[1]Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica, Universidad de Granada.
[2]Dipartimento di Chimica Farmaceutica, Università di Pavia, Italia
[3]Dipartimento di Science della Terra, Universitá di Pavia, Italia
[4]Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, CSIC-UGR, Granada.

Los fangos o lodos terapéuticos son sistemas dispersos formados por una fracción sólida muy rica en arcilla interpuesta en agua mineromedicinal. Las propiedades técnicas de dichos fangos dependerán de las aguas usadas en cada caso, de los minerales de la arcilla suspendidos y otros componentes, y por último, del estado de agregación de la fase sólida presente.

El contacto de la fase sólida con el medio de dispersión y su interacción mutua durante un tiempo prolongado, en un proceso que se denomina "maduración" del fango, se realiza de manera habitual antes de su empleo, y puede inducir cambios sustanciales en la mineralogía, quimismo y textura del sólido interpuesto. En un reciente trabajo (1) se ha puesto de manifiesto los cambios mineralógicos producidos en una arcilla por su maduración en aguas mineromedicinales de distintos balnearios italianos.

El presente estudio plantea como primer objetivo determinar la composición mineralógica de una serie de fangos empleados en distintos balnearios españoles, comparándola con la que presenta la arcilla usada antes de la maduración. Como quiera que algunas propiedades técnicas del peloide o fango terapéutico, en particular sus propiedades reológicas (2) derivan del estado de agregación de las partículas de sólido interpuesto, se planteó complementariamente la caracterización textural de la fracción sólida antes y después de la formación de las suspensiones.

Material y métodos

Los materiales estudiados fueron muestras de fangos terapéuticos y arcillas usadas en su elaboración, provenientes de cinco balnearios españoles. En total se trabajó con 5 arcillas no tratadas y 6 arcillas maduradas, dado que uno de los balnearios nos proveyó de dos peloides de idéntica composición inicial, pero distintos tiempos de maduración. Los sólidos en suspensión presentes en los peloides se centrifugaron, secaron en estufa a 60ºC, manteniéndose en esas condiciones, junto con las arcillas no tratadas, hasta su caracterización.

Las muestras se molieron en un mortero de ágata, y el polvo fue sometido a su estudio mediante difracción de rayos X. La distribución de tamaños de las muestras se determinó mediante un analizador de tamaños de partícula Galai® CIS-1, empleando agua destilada como vehículo para la dispersión. Por último, la forma y tamaño de las partículas individuales se evaluó a partir de las microfotografías obtenidas usando un microscopio electrónico de barrido Zeiss® DSM 950.

Resultados y discusión

Las fases minerales mayoritarias de cada muestra aparecen recogidas en la tabla 1. Las muestras son relativamente ricas en minerales de la arcilla, variando el tipo de filosilicato

dominante, que en las muestras 1 y 2 es fundamentalmente esmectita, y en las restantes es illita o, eventualmente, palygorskita. Otras arcillas existentes son caolinita y clorita. El resto de fases presentes lo constituyen cuarzo, feldespatos y carbonatos, tanto calcita como dolomita. Las proporciones en que estas fases inertes aparecen son, en ocasiones, relativamente elevadas.

Tabla 1. Composición mineral de las muestras estudiadas.

	Esmectitas	Palygorskita	Illita	Caolinita	Clorita	Cuarzo	Albita	Feld. K	Goethita	Calcita	Dolomita
1	XXXX					X	XX				
2	XXXX					XX	XX			X	
3	XX		XX		X	XX	X	X		XXX	X
4	X	XXX	XXX	X		XX	X	X		XXX	
5	X		XXX			XX		XX	X	XXX	XX

XXXX 40-85%
XXX 15-40%
XX 5-15%
X < 5%

Por lo que respecta al análisis de las microfotografías de SEM, las muestras aparecen formando agregados globulares constituidos mayoritariamente por partículas planares y pseudoplanares. La dimensión de estas partículas se sitúa en torno a 2 μm, en tanto que los agregados alcanzan las 200 μm.

El proceso de maduración no parece haber afectado ni a la composición mineral ni a la textura observada mediante microscopia electrónica. El quimismo de las muestras medido antes y después de este proceso no sufre grandes modificaciones.

En conclusión, la mineralogía presente es bastante variable, observándose que en algunos casos existe una baja proporción de filosilicatos. Algunas mejoras significativas en las propiedades técnicas de los sistemas podrían esperarse si se aumentase la proporción de arcillas hinchables. Las diferencias observadas, composicionales y texturales después del tratamiento de maduración no son relevantes en comparación con la variabilidad composicional inicial.

Agradecimientos. Este trabajo ha sido financiado por el proyecto MAT2003-06606, del Ministerio de Ciencia y Tecnología.

Referencias

1. Veniale F., Barberis E., Carcangiu G., Morandi N., Setti M., Tamanini M., Tessier D., 2004. Formulation of muds for pelo-therapy: effects of "maturation" by different mineral waters. *Applied Clay Science*, 25, 135-148.
2. Viseras, C., Meeten, GH and López-Galindo, A., 1999. Pharmaceutical grade phyllosilicate dispersions: The influence of shear history on floc structure. *International Journal of Pharmaceutics* 182, 7-20.

ÍNDICE DE AUTORES

LISTADO ALFABÉTICO DE AUTORES

Aguilar, J. P-32
Aguzzi, C. P-01, P-10, P-21, P-49
Almendro-Candel, M.B. P-29
Alonso-Azcárate, J. P-08, P-09
Alvarez, A. P-23, P-41
Andrades M.S. P-39, P-43
Annaba-Bergaya, Faiza P-44
Aranda, Pilar O-06, P-20, P-31, P-41
Armenteros, I. O-02, P-27
Aróstegui, Javier O-01, P-02
Arroyo, Xabier O-01, P-02
Autié, Miguel A. P-33
Autié Castro, Giselle P-33
Aznar, Antonio O-06
Barbería, A. P-30
Barrenechea, J.F. P-08
Barrera, M. P-03
Barriga, C. P-35
Bauluz, B. P-25
Belver, Carolina O-13
Benito, P. P-04, P-05, P-06
Bermejo, A. P-47
Blanco, Carmen P-07
Blanco, J.A. O-02, O-03
Blanco García, I. P-08, P-09
Bravo, Julio O-06
Breen, C. O-07
Cappuyns, V. P-09
Carrott, M. O-07
Casal, Blanca P-37, P-44
Castilho, P. O-07
Catrinescu, Cezar O-04, O-07
Celis, R. P-11

Cerezo González, Pilar PL-03, P-01, P-10, P-21, P-49
Cornejo, Juan PL-04, P-11
Costa, C.A. O-14
Cózar, J.S. P-36
Cruz-Guzmán, M. P-11
Cuevas, J. O-05, O-12
Darder, Margarita O-06, P-20
de Juan, Francisco P-41
de Lucas, A. P-12, P-13
del Arco, M. P-14
del Hoyo-Martínez, C. P-17
del Pico, Y. P-15
Delgado, A. P-36
Delgado, J. P-15
Dias, M.I. P-16, P-48
Díez, M. P-32
Dondi, M. P-08
Dorado, F. P-12, P-13
Dorado-Paniagua, C. P-17
Dorronsoro, C. P-32
Doval, M. P-23
Duch, Ignacio P-41
Durán Benito, Adrián P-18
Elmchaouri, Abdellah P-19
Elmouuzdahir, Yassine P-19
Elsen, J. P-09
Fernandes, C. O-07
Fernández, A. P-14
Fernández, A.M. P-36
Fernández, J.M. P-35
Fernández, R. O-05
Fernández-Nieto, C. P-25
Fernández-Saavedra, R. P-20
Fernández-Soler, J.M. P-36
Ferrer, M. P-47
Fesharaki, O. O-08

Fiore, S. O-09
Galindo, M. P-10
Garcés, A. P-01, P-10, P-21, P-49
García, A. P-30
García, I. P-32
García, P.B. P-12, P-13
García, R. O-12
García-Meléndez, E. P-47
García-Palma, S. O-09
García Romero, E. O-08, P-22, P-23, P-46
García-Sánchez, E. P-29
Garralón, A. O-12
Garrido, A. O-12
Garrido, Agustín P-12, P-13
Gich Garcia, Martí O-04
Gil, Antonio O-13, P-03, P-19, P-30
Gomara, María José O-16
Gomes, Celso de Sousa Figueiredo P-24
Gómez, A. P-20
Gómez-Fernández, F. O-10
González, Fernando P-07
González López, J.M. P-25
Guerra, Magali P-33
Guinea, I. P-05
Gutiérrez-Zorrilla, Juan Manuel P-02
Hermosín, M.C. P-11
Hernández-Crespo, M.S. P-29
Herrero, M. P-04
Holgado M.J. P-26
Huerta, Pedro P-27
Huertas, F.J. O-09
Infante de la Torre, Ana P-18
Iriarte, A. P-32
Jaubertie, C. P-26
Jiménez de Haro, Mª Carmen P-18, P-28
Jiménez-López, Antonio P-33

Jordán, M.M. P-29
Justo Erbez, Ángel P-18, P-34
Kettrup Antonius O-04
Korili, Sophia A. O-13, P-03, P-19, P-30
Krstic, Vesna P-07
Labajos, F.M. P-04, P-05, P-06
Lambert, Jean-François O-11, P-45
Leguey, S. O-05, O-12
Lerf, A. P-38
Letaïef, S. P-31
Linares, J. O-09
López-Blanco, Mar O-06
López-Galindo, Alberto PL-03, P-10, P-49
López-García, J.A. P-22
Luque, F.J. P-08
Madeira, L.M. O-14
Mahboub, Rabii P-19
Manova, E. P-31
Maqueda, Celia P-40, P-44
Martín, C. P-14
Martín, F. P-32
Martín, L. O-12
Martín-Aranda, Rosa Mª P-37
Martín-Luengo, M.A. P-31
Mata, Guiomar O-13, O-14
Mayayo, M.J. P-25
Mbemba, Kiele P-45
Medina, J. P-15
Meunier, Alain PL-01
Miehe-Brendlé, Jocelyne O-04
Moreno-Tost, Ramón P-33
Morillo, Esmeralda P-40, P-44
Neamtu, Mariana O-04
Nir, Shlomo O-16
Oyarzun, R. P-22
Pardo, R. P-15

Pascual-Cosp, J. P-34
Pelayo, M. O-15, P-36
Pérez, M.R. P-35
Pérez, X. P-30
Pérez Bernal, Mª Elena P-42
Pérez del Villar, L. O-15, P-36
Pérez-Rodríguez, José Luis P-18, P-28, P-34, P-38
Perozo-Rondón, E. P-37
Pesquera, Carmen P-07
Poyato, J. P-38
Procopio, J.R. O-12
Prudêncio, M.I. P-16
Quesada, A. O-12
Ramírez, J.H. O-14
Ramírez del Valle A.J. P-34
Ramírez-Valle, V. P-38
Redondo, S. P-06
Regueiro, M. P-22
Reyes, E. P-36
Reyes Valerio, C. P-46
Riaza, A. P-47
Rives, V. P-04, P-05, P-06, P-14, P-26, P-35, P-42
Rocha, F. P-48
Rodas, M. P-08, P-09
Rodríguez-Castellón, Enrique P-33
Rodríguez-Cruz, M.S. P-17, P-39, P-43
Romero, A. P-12, P-13
Romero, Aguas Santas P-40
Rossi, S. P-01
Rozalén, M.L. O-09
Ruano Casero, Ricardo J. P-42
Ruiz de León, D. O-05
Ruiz-Hitzky, Eduardo O-06, P-20, P-31, P-41
Russo, P. O-07
Sainz, C. P-21
Salvador, Raquel P-41

Sánchez, Ángela P-42
Sánchez, C.J. P-08, P-09
Sánchez, L. O-05
Sánchez-Camazano M. P-39, P-43
Sánchez del Río, M. PL-02, P-46
Sánchez-Martín, M.J. P-17, P-39, P-43
Sánchez-Verdejo, Trinidad P-44
Sanfeliu, T. P-29
San Román, M.S. P-26
Santaren, J. P-23
Setti, M. P-21, P-49
Sevilla, T. O-12
Sierra, M. P-32
Sigüenza Carballo, Mª Belinda P-18
Simón, M. P-32
Stievano, Lorenzo P-45
Suárez, M. P-22, P-23, P-27, P-46, P-47
Swennen, R. P-09
Train, Cyrille P-45
Trindade, M.J. P-48
Trujillano, Raquel O-13, P-19
Tsige, M. O-15, P-36
Ulibarri, M.A. P-35
Undabeytia, Tomás O-16, P-44
Valencia, J. P-03
Valverde, J. P-12, P-13
Vicente, M.A. O-11, O-13, O-14, P-03, P-19, P-30
Vigil de la Villa, R. O-05, O-12
Viseras Iborra, César PL-03, P-01, P-10, P-21, P-49
Viseras, M.T. P-01
Wagner, Friedrich E. P-45
Ward C. R. O-10
Yuste, A. P-25

DIRECCIÓN DE LOS PARTICIPANTES

Álvarez, Antonio
Tolsa S.A., Ctra. Vallecas-Mejorada del Campo km 1,600, 28031 Madrid.

Aranda, Pilar
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, Cantoblanco, 28049-Madrid.

Aróstegui García, Javier
Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad del País Vasco, Apartado 644, 48080 Bilbao.

Arroyo Rey, Xabier
Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad del País Vasco, Apartado 644, 48080 Bilbao.

Barbería Múgica, Ainara
Departamento de Química Aplicada, Edificio Los Acebos, Universidad Pública de Navarra, Campus de Arrosadía, s/n, 31006 Pamplona.

Barriga Carrasco, Cristobalina
Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química. Campus de Rabanales. Universidad de Córdoba.

Bastida Cuairán, Joaquín
Departamento de Geología. Facultad de Química. Universidad de Valencia. 46100-Burjasot, Valencia.

Bauluz Lázaro, Blanca
Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza. Pedro Cerbuna, 12. 50009 Zaragoza.

Blanco Delgado, Carmen
Grupo de Química Inorgánica. Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica. Universidad de Cantabria. Avda. de las Castros, s/n. 39005-Santander.

Blanco García, Iván
Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria s/n, 28040, Madrid y Fysico-Chemische Geologie, K.U. Leuven, Celestijnenlaan 200C, B-3001 Heverlee, Bélgica.

Blanco Sánchez, José Antonio
Área Geodinámica Externa. Departamento de Geología. Universidad de Salamanca.

Brime, Covadonga
Facultad de Geología. Campus de Llamaquique. Jesús Arias de Velasco s/n. 33005 Oviedo

Casal Piga, Blanca
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, 28049 Madrid.

Catrinescu, Cezar
Centro de Química da Madeira, Campus da Penteada, 9000-390 Funchal. Portugal.

Cornejo, Juan
Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla - CSIC. Avda. Reina Mercedes 10, Apdo. 1052, 41.018. Sevilla.

Cuevas, Jaime
Universidad Autónoma de Madrid. Facultad de Ciencias. Departamento de Química Agrícola, Geología y Geoquímica. Campus de Cantoblanco. 28049 Madrid.

Darder Colom, Margarita
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid - CSIC, Cantoblanco, 28049-Madrid.

Del Hoyo Martínez, Carmen María
Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias Químicas. P. de la Merced s/n, 37008 Salamanca.

Delgado Iglesias, Jaime
Departamento Fis. Mat. Cond., Crist. y Mineralogía. Facultad de Ciencias. Univ. Valladolid.

Dias, M. Isabel
Instituto Tecnológico e Nuclear, Est. Nacional 10, 2686-953 Sacavém, Portugal.

Dorado Paniagua, Carmen
Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología - CSIC. Apdo. 257. 37071 Salamanca.

Dorronsoro, Carlos
Departamento de Edafología. Facultad de Ciencias. Campus Fuentenueva. Universidad de Granada.

Durán Benito, Adrián
Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla - CSIC-UNSE, C/ Américo Vespucio, s/n. 41092 Sevilla

Fernandes, Cesar Esmeraldo
Centro de Química da Madeira, Campus da Penteada, 9000-390 Funchal. Portugal.

Fernández, Raúl
Universidad Autónoma de Madrid. Facultad de Ciencias. Departamento de Química Agrícola, Geología y Geoquímica. Campus de Cantoblanco. 28049 Madrid.

Fernández Barrenechea, José
Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria s/n, 28040, Madrid.

Fernández Díez, Alicia
Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, 37007-Salamanca.

Fernández Saavedra, Rocío
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, Cantoblanco 28049 Madrid.

Ferreira Trindade, Maria José
Instituto Tecnológico e Nuclear. Estrada Nacional 10, 2686-953 Sacavém, Portugal.

Fesharaki Tabatabaei, Omid
Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense, Madrid.

Galán Huertos, Emilio
Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Facultad de Química. Universidad de Sevilla. Apdo. 553. 41071-Sevilla.

García Bogarra, Prado Belén
Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Castilla-La Mancha, Campus Universitario s/n, 13071 Ciudad Real.

García Meléndez, Eduardo
Área de Geodinámica Externa. Universidad de León, Campus de Vegazana s/n, 24071, León.

García Dachary, Ángela
Departamento de Química Aplicada, Edificio Los Acebos, Universidad Pública de Navarra, Campus de Arrosadía, s/n, 31006 Pamplona.

García-Palma, Susana
Estación Experimental del Zaidín - CSIC. Profesor Albareda 1, 18008 Granada.

García Romero, Emilia
Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense, Madrid.

García Talegón, Jacinta
Departamento de Geología, Universidad de Salamanca, Plaza de la Merced s/n, 37008 Salamanca.

Garrido Fernández, Agustín
Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Castilla-La Mancha, Campus Universitario s/n, 13071 Ciudad Real

Gil Bravo, Antonio
Departamento de Química Aplicada, Edificio Los Acebos, Universidad Pública de Navarra, Campus de Arrosadía, 31006-Pamplona.

Gomes, Celso de Sousa Figueiredo
Centro de Investigação MIA (Minerais Industriais e Argilas) da Fundação para a Ciência e a Tecnologia, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal.

Gómez Fernández, Fernando
Departamento de Ingeniería Minera. Universidad de León. C/ Jesús Rubio 2. 24004-León.

Gómez Parrales, Isidoro A.
Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Universidad de Sevilla. C/ Prof. García González, 1. 41012 Sevilla.

Guinea Gómez, Iván
Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, 37007-Salamanca.

Herrero Rodríguez, Mar
Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, 37007-Salamanca.

Huerta Hurtado, Pedro
Área de Estratigrafía, Departamento de Geología. Universidad de Salamanca.

Huertas Puerta, Fco. Javier

Estación Experimental del Zaidín - CSIC. Profesor Albareda 1, 18008 Granada.

Jaubertie, Christelle
Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, 37008 Salamanca.

Jiménez de Haro, Mª Carmen
Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. CSIC-UNSE, C/ Américo Vespucio, s/n. 41092 Sevilla.

Jiménez López, Antonio
Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias. Universidad de Málaga. Campus de Teatinos. 29071 Málaga.

Jordán Vidal, Manuel
GEA-Grupo de Edafología Ambiental. Dpto. Agroquímica y Medio Ambiente. Universidad Miguel Hernández. Edif. Alcudia. Av. de la Universidad s/n 03202 Elche, Alicante.

Justo Erbez, Ángel
Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. CSIC-UNSE, C/ Américo Vespucio, s/n. 41092 Sevilla.

Korili, Sophia
Departamento de Química Aplicada, Edificio Los Acebos, Universidad Pública de Navarra, Campus de Arrosadía, 31006-Pamplona.

Lambert, Jean-François
Laboratoire de Reactivité de Surface. Université Pierre et Marie Curie. 4 Place Jussieu, Tour 54, Casier 178. 75252 Paris Cedex 05. Francia.

Leguey, Santiago
Universidad Autónoma de Madrid. Facultad de Ciencias. Departamento de Química Agrícola, Geología y Geoquímica. Campus de Cantoblanco. 28049 Madrid.

Linares González, José
Estación Experimental del Zaidín - CSIC. Profesor Albareda 1, 18008 Granada.

López Galindo, Alberto
Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra. CSIC - Universidad de Granada. 18071 Granada

Luque del Villar, Francisco Javier
Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria s/n, 28040, Madrid.

Martín Luengo, María Angeles
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, 28049 Cantoblanco, Madrid.

Mata Ortiz, Guiomar
Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, Plaza de la Merced, s/n, 37008-Salamanca.

Meunier, Alain
HydrASA UMR 6532 CNRS, Université de Poitiers, 40 av. Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex, France.

Menéndez, Rosa
Ministerio de Educación y Ciencia. Paseo de la Castellana, 160. 28071-Madrid.

Morillo González, Esmeralda
Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla - CSIC. Reina Mercedes 10. Apdo 1052. 41080 Sevilla.

Pérez Pérez, María del Rosario
Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química. Campus de Rabanales. Universidad de Córdoba.

Pérez Rodríguez, José Luis
Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. CSIC-UNSE, C/ Américo Vespucio, s/n. 41092 Sevilla.

Perozo Rondón, Elizabeth
Dpto. de Química Inorgánica y Química Técnica. Universidad Nacional de Educación a Distancia. Paseo Senda del Rey, 9. 28040-Madrid.

Ramírez del Valle, Verónica
Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)- Universidad de Sevilla. Avda. Américo Vespucio s/n. 41092 Sevilla.

Ramírez Franco, José Herney
Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería. Universidade de Porto. Oporto, Portugal.

Redondo Muñoz, Silvia
Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, 37008-Salamanca.

Rives Arnau, Vicente Rafael
Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, 37008-Salamanca.

Rodríguez Castellón, Enrique
Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía Facultad de Ciencias. Universidad de Málaga. Campus de Teatinos. 29071 Málaga.

Romero Quiles, Aguas Santas
Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (CSIC). Reina Mercedes 10. Apdo 1052. 41080 Sevilla.

Rozalez Astudillo, María Luisa
Estación Experimental del Zaidín - CSIC. Profesor Albareda 1, 18008 Granada.

Ruano Casero, Ricardo Jesús
Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Salamanca, 37008-Salamanca.

Ruiz Hitzky, Eduardo
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid - CSIC. Cantoblanco, 28049-Madrid.

Salvador Álvarez, Raquel
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, Cantoblanco 28049 Madrid

Sánchez, Laura
Universidad Autónoma de Madrid. Facultad de Ciencias. Departamento de Química Agrícola, Geología y Geoquímica. Campus de Cantoblanco. 28049 Madrid.

Sánchez del Río, Manuel
European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, Francia.

Sánchez Martín, María Jesús
Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología, CSIC. Apdo. 257. 37071 Salamanca.

Sanfeliú Montoliu, Teófilo
Unidad de Mineralogía Aplicada y Ambiental. Departamento de Ciencias Experimentales. Universitat Jaume I. Campus de Riu Sec s/n. 12080. Castellón.

Suárez Barrios, Mercedes
Departamento de Geología, Universidad de Salamanca, Plaza de la Merced s/n, 37008 Salamanca.

Trujillano Hernández, Raquel
Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, Plaza de la Merced, s/n, 37008-Salamanca.

Tsige, Meaza
Departamento de Geodinámica. Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense de Madrid

Ulibarri Cormenzana, María Ángeles
Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química. Campus de Rabanales. Universidad de Córdoba.

Undabeytia López, Tomás
Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla - CSIC. Reina Mercedes 10. Apdo 1052. 41080 Sevilla.

Vicente Rodríguez, Miguel Ángel
Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, Plaza de la Merced, s/n. 37008-Salamanca.

Viseras Iborra, César
Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica, Universidad de Granada.

Yuste Oliete, Alfonso
Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza. Pedro Cerbuna, 12. 50009 Zaragoza.