



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE EDUCACIÓN A DISTANCIA
FACULTAD DE CIENCIAS
MÁSTER EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA QUÍMICA**

**TRABAJO DE FIN DE MÁSTER. PROYECTO DE INVESTIGACIÓN
MÓDULO QUÍMICA ORGÁNICA**

**“EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES CATALÍTICAS DE
MONTMORILLONITAS PROCEDENTES DE YACIMIENTOS DEL
SUROESTE DE LA PENÍNSULA IBÉRICA SOBRE LA SÍNTESIS
SOSTENIBLE DE 2-FENILQUINOLINA”**

Autor: Ester Ugarte Manzanares

Director: Dra. Begoña del Moral González

Tutor: Dra. Marta Pérez Torralba

Agradecimientos

La autora agradece a:

Mis tutoras, las Doctoras Marta Pérez Torralba (UNED) y Begoña del Moral González (IGME).

Las empresas responsables de la explotación de las canteras de las que proceden las bentonitas empleadas, Byk Additives Spain, S. L., encargada del yacimiento Los Trancos, y Clariant Ibérica Producción S.A., encargada de los yacimientos del Cortijo de Archidona y Morrón de Mateo.

El Departamento de Orgánica y Bio-orgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED), institución que imparte el Máster Universitario en Ciencia y Tecnología Química, por permitirme usar su laboratorio y aportarme los medios necesarios para completar un procedimiento sintético incluido en el Proyecto de Investigación.

La Dra. M^a Ángeles García Fernández por ayudarme con los análisis de RMN.

Los Laboratorios Generales del Instituto Geológico y Minero de España (IGME), Organismo Público de Investigación adscrito a la Secretaría de Estado de Investigación, Desarrollo e Innovación del Ministerio de Economía y Competitividad, por permitirme el uso de sus instalaciones para realizar el trabajo experimental y financiar la compra de reactivos y materiales.

A mis compañeros de los Laboratorios de Geoquímica, Mineralurgia y Ensayos Tecnológicos por su participación en la realización de los ensayos necesarios para sacar adelante este trabajo, a los miembros de la Unidad Administrativa y, en especial, a Doña Marta García Alonso y a Don Fernando García Campa gracias a quienes el disco de microondas volvió a casa.

A mi jefe directo Don Jesús Reyes Andrés, Responsable del Laboratorio de Geoquímica, por preocuparse y encontrar soluciones, y a mi compañero el Doctor Pable Valverde por aportar fondos de su proyecto de investigación para adquirir los últimos reactivos que me permitieron finalizar el trabajo de laboratorio. Gracias.

Y por último, gracias a Bego por poner a mi disposición todos sus recursos en un momento de su vida en el que la pequeña Inés requiere toda su atención.

ÍNDICE

	Pág.
1. OBJETIVOS	3
2. INTRODUCCIÓN	4
3. FUNDAMENTO TEÓRICO	7
3.1. Síntesis sostenible de 2-fenilquinolina	7
3.1.1. Reacciones en medio seco.....	7
3.1.2. Calentamiento por microondas.....	8
3.1.3. Catálisis.....	10
3.2. Arcillas como catalizadores: montmorillonita	12
3.2.1. Estructura y composición.....	12
3.2.2. Propiedades catalíticas.....	16
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	22
4.1. Reactivos y materiales	22
4.2. Equipos empleados en la caracterización de las muestras	22
4.3. Procedimientos de ensayo	23
4.3.1. Parte uno: extracción y caracterización de las montmorillonitas..	24
4.3.2. Parte dos: síntesis de 2-fenilquinolina.....	41
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	43
5.1. Análisis mineralógico	43
5.2. Análisis químico	46
5.2.1. Elementos mayores.....	46
5.2.2. Elementos traza.....	48

5.2.3. Determinación de Al, Cr, Fe, Mn y Zn en material amorfo de la fracción fina.....	49
5.2.4. Determinación de pH de la fracción fina.....	49
5.3. Análisis granulométrico de la fracción fina.....	50
5.4. Propiedades de adsorción de la fracción fina.....	51
5.4.1. Superficie específica y porosidad por adsorción de N ₂	51
5.4.2. Porosimetría por intrusión de mercurio.....	53
5.4.3. Capacidad de intercambio catiónico y cationes de cambio.....	54
5.5. Fórmulas estructurales.....	55
5.6. Síntesis de 2-fenilquinolina.....	57
5.6.1. Síntesis convencional no catalizada por arcilla.....	57
5.6.2. Síntesis catalizada por arcilla.....	58
6. CONCLUSIONES.....	62
7. BIBLIOGRAFÍA.....	64
8. ANEXOS.....	I
Anexo I. Materiales y aparatos.....	I
Anexo II. Análisis mineralógico.....	III
Anexo III. Elementos mayores por fluorescencia de rayos X.....	XIII
Anexo IV. Elementos traza por fluorescencia de rayos X y espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo.....	XV
Anexo V. Determinación de Al, Cr, Fe, Mn y Zn en material amorfo de la fracción fina.....	XVII
Anexo VI. Análisis de la distribución de tamaños por Sedigraph.....	XVIII
Anexo VII. Superficie específica y porosidad por adsorción de N₂.....	XXII
Anexo VIII. Porosimetría por intrusión de mercurio.....	XXVI
Anexo IX. Cationes de cambio y capacidad de intercambio catiónico.....	XXXII
Anexo X. Espectros de resonancia magnética nuclear.....	XXXIII

1. OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo de investigación es evaluar la acción catalítica de montmorillonitas no alteradas, extraídas de bentonitas de diferentes yacimientos procedentes de la provincia de Almería: Cortijo de Archidona, Morrón de Mateo y Los Trancos. Este estudio se llevará a cabo comparando los resultados obtenidos en la síntesis verde de 2-fenilquinolina para cada montmorillonita natural empleada, y para un catalizador comercial consistente en montmorillonita tratada con ácido (montmorillonita K-10), siguiendo el procedimiento descrito en el artículo “Synthesis of quinolines by a solid-catalyzed microwave-assisted domino cyclation-aromatization approach” de De Paolis *et al.*, 2009^[1], en el que se utiliza como catalizador la montmorillonita K-10.

Para ello se realizarán los siguientes procedimientos:

Parte uno: caracterización de las bentonitas con el fin de realizar una adecuada extracción de la fracción de arcilla en la que el mineral mayoritario es la montmorillonita, y posterior caracterización de la misma una vez extraída.

Parte dos: Utilización de las montmorillonitas como catalizadores en la síntesis verde de 2-fenilquinolina asistida por microondas en ausencia de disolvente. Se realizará además una síntesis de 2-fenilquinolina no catalizada por arcilla para utilizar la quinolina obtenida como referencia para el seguimiento de la síntesis sostenible. El producto de reacción en la síntesis verde se separará por simple filtración del catalizador, se aislará y purificará por cromatografía en columna y se caracterizará por RMN. Finalmente, se realizará la comparación de los rendimientos de reacción obtenidos para identificar qué montmorillonita es la que presenta mejores características como catalizador ácido, así como la comparación de estos datos con los resultados obtenidos para la misma reacción usando el catalizador comercial K-10.

2. INTRODUCCIÓN

Varios autores, Caballero, (1985)^[2], Caballero *et al.*, (1985)^[3] y Reyes *et al.*, (1987)^[4], han clasificado los yacimientos de bentonitas almerienses, en función de sus diferentes características mineralógicas y químicas, en tres grandes grupos:

- i) Serrata de Níjar.
- ii) Zona Norte de la Sierra de Cabo de Gata.
- iii) Zona Sur de la Sierra de Cabo de Gata.

Para la realización de este estudio se han seleccionado de cada grupo los yacimientos del Cortijo de Archidona, Los Trancos y Morrón de Mateo respectivamente para la obtención de muestra por ser los que contienen bentonitas con un mayor porcentaje de montmorillonita^[5].

El interés en conocer qué yacimiento es el que ofrece la montmorillonita con mejores propiedades como catalizador ácido es para determinar cuál de ellas se podría seleccionar para realizar, en función del tipo de reacción que se quiera catalizar, las modificaciones óptimas para dicha reacción y así potenciar su actividad catalítica, ya que de esta manera se podría conseguir un catalizador “a la carta” con mejor rendimiento que el que se obtendría con arcillas comerciales modificadas, entre las que no siempre se encuentra la que mejor se adecúa a las necesidades de nuestra reacción.

Como se ha expuesto en el apartado anterior, la preparación de 2-fenilquinolina según el procedimiento propuesto por De Paolis *et al.*^[1] es la reacción que se va a emplear como baremo de la capacidad catalítica de las montmorillonitas.

La quinolina, de fórmula química C_9H_7N , es uno de los compuestos aromáticos heterocíclicos nitrogenados más importantes. Fue descubierto por el químico alemán Friedlieb Ferdinand Runge en 1834 al destilar alquitrán de hulla, quien lo nombró como “*leukol*” (de $\lambda\epsilon\upsilon\kappa\sigma$ y *oleum*). Sin embargo, fue el químico francés Charles Frédéric Gerhardt quien le dio el nombre de quinolina o quinoleína cuando en 1837 obtuvo esta sustancia al destilar varios alcaloides, la quinina, la cinchonina y la estricnina^[6,7].

Los derivados de la quinoleína presentan una gran variedad de aplicaciones en diversas áreas como la química bioorgánica, la química industrial, la química orgánica sintética o la medicina^[8]. En el campo de la medicina la quinolina ha sido ampliamente utilizada como esqueleto estructural o plantilla a partir de la cual sintetizar derivados con actividad terapéutica, como por ejemplo agentes antipalúdicos, antitumorales,

antihelmínticos, antiinflamatorios, anticonvulsivos, analgésicos, antifúngicos o antibacterianos^[8,9].

Si bien la importancia de los derivados de la quinolina ha hecho que, desde finales del siglo dieciocho, se desarrollen diversos métodos convencionales que proporcionan de forma efectiva estas sustancias, como las síntesis de Skraup, Doebner-Miller, Friendlander, Pfitzinger, Conrad-Limpach o Combes, en muchos casos estos procedimientos requieren el uso de ácidos minerales como catalizadores y otros reactivos no benignos para el medio ambiente, necesitan tiempos de reacción largos, producen una gran cantidad de sustancias de desecho, y en algunos de ellos se originan cantidades relativamente grandes de subproductos cuya separación del producto principal es tediosa y, en ocasiones, causa una mayor producción de desperdicios^[8].

Como consecuencia ha crecido el interés en crear nuevas metodologías sintéticas para estos derivados quinolínicos más efectivas y amigables para el medio ambiente que los métodos tradicionales^[10-13]. Este tipo de síntesis “verdes” forman parte de la rama de la química denominada **Química Sostenible**.

El concepto de **Química Sostenible** o **Química Verde** surgió y se consolidó en la década de los noventa para paliar el impacto negativo que provocaban los procesos químicos al medio ambiente debido a un consumo desahogado de materias primas y energía, y al empleo de metodologías en las que intervenían de forma habitual reactivos químicos y disolventes contaminantes^[14,15].

P.T. Anastas y J.C. Warner definieron la Química Verde como la disciplina que “consiste en la utilización de una serie de principios encaminados a reducir o eliminar el uso y generación de sustancias peligrosas (tanto para las personas como para el medio ambiente) en el diseño, fabricación y aplicación de los productos químicos”, es decir, se trata de desarrollar nuevos métodos de síntesis más sencillos, eficaces y menos agresivos con el medio ambiente para minimizar la contaminación tanto a nivel industrial como a nivel de laboratorio de investigación. Ambos escribieron el que es considerado como el libro fundamental en esta área, “*Green Chemistry: Theory and Practice*”, en el que exponen sus 12 Principios de la Química Sostenible^[14].

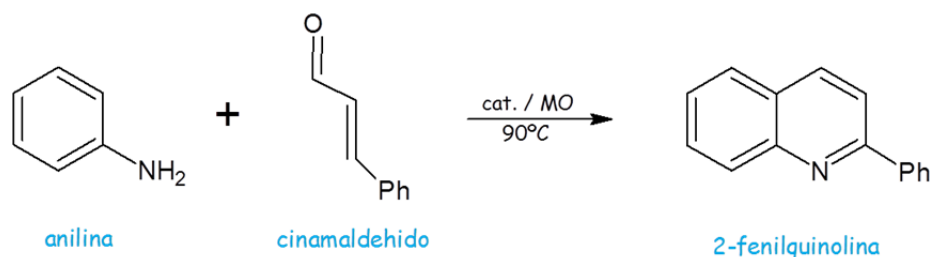
Actualmente, se puede encontrar en la bibliografía una gran cantidad de reacciones en las que se utiliza la montmorillonita como catalizador^[16-20]. Se ha seleccionado la síntesis de 2-fenilquinolina para evaluar la actividad catalítica de este material por su sencillez, como se verá más adelante, a lo largo de todo el procedimiento experimental,

por requerir únicamente dos reactivos de coste asequible, por el interés que despiertan las aplicaciones de muchos de los derivados de la quinolina en diversos sectores de la ciencia, y porque la reacción transcurre bajo condiciones (en ausencia de disolvente, por calentamiento con microondas, con catalizador heterogéneo) que permiten definir dicha síntesis como un proceso de Química Sostenible.

3. FUNDAMENTO TEÓRICO

3.1. Síntesis sostenible de 2-fenilquinolina

En el presente trabajo se pretende estudiar la eficacia como catalizador de tres montmorillonitas no alteradas procedentes de distintos yacimientos almerienses mediante comparación del rendimiento de reacción obtenido para cada una de ellas en la preparación de 2-fenilquinolina a partir de cinamaldehído y anilina, según el método de síntesis de derivados de quinolina presentado por De Paolis *et al.*^[1] (**Esquema 1**).



Este proceso sintético queda englobado dentro de las metodologías sostenibles ya que tiene lugar en medio seco, por calentamiento con microondas y empleando un catalizador heterogéneo.

3.1.1. Reacciones en medio seco

Entre los medios de reacción alternativos para síntesis limpias destacan los fluidos supercríticos, los líquidos iónicos, el agua o los medios libres de disolventes. Normalmente, en las publicaciones se habla de reacciones en ausencia de disolvente haciendo referencia a las reacciones estequiométricas entre reactivos sólidos o líquidos (incluyendo reacciones gas-sólido) con menos de un exceso de un 10% de un líquido o de un reactivo soluble y/o menos de un 10% de un líquido o un catalizador soluble^[14]. En la reacción que nos ocupa, la síntesis de 2-fenilquinolina, se emplea, como se verá más adelante en el apartado “4. Metodología experimental”, una pequeña cantidad (3 mL) de diclorometano para disolver los reactivos. Una vez disueltos se añade el catalizador sólido, la montmorillonita, y se agita la mezcla hasta que el diclorometano se evapora quedando los reactivos adsorbidos en el catalizador. Éste se introduce en el microondas y, de esta manera, la conversión de reactivos a productos transcurre sin necesidad de disolvente. Minimizar o incluso eliminar el uso de disolventes orgánicos

en las síntesis constituye una metodología “verde” ya que supone la posibilidad de reducir el impacto ambiental y los riesgos asociados al uso de estas sustancias que en muchos casos son tóxicas, inflamables y volátiles. Así, se requieren menos medidas de seguridad y en definitiva se disminuyen los costes. En muchas ocasiones trabajar en medio seco permite también acortar los tiempos de reacción, mejorar la selectividad y facilitar los procesos de separación y purificación del producto de reacción^[14].

3.1.2. Calentamiento por microondas

Algunas fuentes de energía alternativas empleadas en Química Sostenible son las microondas, los ultrasonidos y la radiación ultravioleta. Como ya se ha mencionado, el aporte energético en la preparación de la 2-fenilquinolina tiene lugar mediante calentamiento por microondas (MO). Las microondas son radiaciones que se corresponde con la región del espectro electromagnético comprendida entre 1 cm y 1 m de longitudes de onda y 30 GHz y 300 MHz de frecuencia. Dado que este tipo de radiación no es ionizante genera únicamente efectos térmicos o de conversión de una forma de energía en otra^[14,15].

El calentamiento por microondas sólo afecta a aquellas sustancias que sean iónicas o con altas constantes dieléctricas, siendo transparentes a este tipo de radiación todo material cristalino altamente ordenado y rígido y los metales, que reflejan las MO, lo que hace inútil la aplicación de reactivos de estas características en reacciones en fase sólida con calentamiento por microondas^[15,21].

El empleo de la energía de microondas como método alternativo de aporte térmico para acelerar las reacciones químicas ha ido aumentando considerablemente en el área de la síntesis de productos químicos debido a su gran efectividad, y a la cantidad de ventajas que presenta frente a los métodos tradicionales de calefacción basados en el uso de fuentes de calor externas (placas calefactoras, mantas, etc.). Por ello, la Síntesis Orgánica Asistida por Microondas (MAOS, Microwave Assisted Organic Synthesis) es una metodología cada vez más utilizada dentro de las industrias química, farmacéutica y en el campo de la investigación en general^[14,21].

Las principales ventajas que ofrece la calefacción por microondas frente a los métodos clásicos de calentamiento son^[14,15,21,22]:

- La radiación de microondas interacciona directamente con las moléculas de los reactivos y disolventes, lo que genera un rápido calentamiento (algunas reacciones se completan en pocos minutos), mientras que con los métodos tradicionales la transmisión de calor tiene lugar mediante mecanismos de convección o por conducción, teniendo que pasar la energía calorífica previamente desde la fuente de calor hasta el reactivo y disolvente a través de las paredes del recipiente que los contiene, lo que ralentiza el proceso.
- El calentamiento se produce de manera más homogénea ya que todo el volumen de la sustancia calentada alcanza la temperatura deseada simultáneamente por el acoplamiento directo de las microondas con las moléculas del medio de reacción. Cuando el calentamiento tiene lugar por métodos tradicionales la mezcla de reacción en contacto con las paredes del dispositivo que aporta el calor alcanza mayor temperatura y se calienta antes, por tanto el reparto de energía térmica es más heterogéneo.
- El hecho de que el calentamiento sea más rápido y homogéneo hace que el uso de radiación de microondas sea un método de mayor eficacia que el calentamiento tradicional.
- Al ser un calentamiento más eficaz se alcanzan mayores temperaturas, los tiempos de reacción disminuyen considerablemente, se obtienen compuestos orgánicos de mayor pureza pues normalmente se forman menos productos secundarios, se da una menor descomposición térmica, se obtiene una mayor quimio- y estereoselectividad de los productos sintetizados, rendimientos más altos y mayor reproducibilidad de resultados.
- Los costes de fabricación de productos industriales se reducen debido a la disminución en el gasto energético y en el tiempo necesario para los procesos.

En base a estas ventajas, el uso de la tecnología de microondas cumple con varios de los doce principios de la Química Sostenible.

Sin embargo, como la radiación de microondas provoca un rápido aumento del calor en el medio de reacción, se debe controlar que la mezcla de reactivos no alcance temperaturas de ebullición con las que puedan producirse pérdidas por evaporación de los reactivos y el disolvente, o incluso explosiones, ni temperaturas que conduzcan a la descomposición de reactivos y/o productos. Si el proceso transcurre en reactores cerrados el aumento de la presión en los mismos hace que sea necesario un mayor

control aún de presión y temperatura para evitar los fenómenos de evaporación y descomposición. En el caso que nos ocupa, la síntesis de 2-fenilquinolina, el calor se aplica sobre un medio sin disolvente por lo que se evitan los problemas de pérdidas por evaporación asociados a las altas temperaturas. Sin embargo, en medio seco el calentamiento del conjunto formado por el soporte inorgánico, de naturaleza cristalina, y los reactivos adsorbidos en él no es uniforme lo que dificulta la determinación precisa de la temperatura de reacción y el control de la misma, por lo que sí pueden producirse fenómenos de descomposición^[14,21].

3.1.3. Catálisis

La catálisis se define como el proceso por el cual se aumenta la velocidad de una reacción química debido a la intervención de una sustancia denominada catalizador, cuya función es disminuir la energía de activación de un intermedio de reacción favoreciendo así el camino energético entre reactivos y productos.

Aunque el noveno principio de la Química Sostenible está referido específicamente a la catálisis, se puede decir que ésta está involucrada en la mayor parte de los 12 principios, hasta el punto de que ha sido considerada como el “pilar fundamental” de la Química Verde^[14].

Según este noveno principio se debe potenciar, tanto a nivel industrial como a nivel de laboratorios de investigación, el uso de la catálisis en los procesos químicos ya que por definición mejora la eficiencia energética al reducir la energía de activación, lo que se traduce en menores temperaturas y tiempos de reacción^[15]. En la actualidad un gran porcentaje de los procesos químicos se llevan a cabo a escala industrial en presencia de catalizadores.

Así, la utilización de catalizadores de alta actividad, lo más selectivos posible y reutilizables permite desarrollar métodos de síntesis que cumplen con varios principios de la química sostenible, ya que su uso conlleva la obtención de productos de mayor pureza, se genera una menor cantidad de subproductos, y con rendimientos elevados, consumiéndose la mayor parte de los reactivos que actúan de sustrato para el catalizador, de manera que tiene lugar una menor producción de residuos que puedan provocar contaminación ambiental. El hecho de que se obtengan compuestos de mayor pureza y en mejores rendimientos supone una minimización del uso de sustancias auxiliares para llevar a cabo procedimientos de purificación y aislamiento de los productos finales deseados, lo que a su vez permite un ahorro en los costes de

producción. Además, el uso de catalizadores puede dar lugar al desarrollo de procesos que requieran menor número de etapas, en los que se empleen disolventes menos contaminantes, reactivos menos tóxicos, en condiciones de reacción más suaves y en los que se formen subproductos más inocuos, cumpliendo así con otro de los principios de la química sostenible en lo referente al diseño de metodologías de síntesis de toxicidad reducida que disminuyan el impacto medioambiental^[14,15].

La reacción de obtención de 2-fenilquinolina propuesta sólo transcurre en presencia de un catalizador ácido. El uso de **catalizadores “verdes”**, como la montmorillonita, asequibles, abundantes, fácilmente reciclables (por filtración) y reutilizables, mejoran la eficiencia de la reacción con respecto a los catalizadores tradicionales^[23].

En la síntesis que nos ocupa, los ácidos minerales empleados de forma convencional como catalizadores son reemplazados por la montmorillonita, un sólido ácido que constituye una alternativa más segura. Además, se trata de una sustancia con fuerte acidez, que permite condiciones de reacción más suaves, no tóxica, no corrosiva, de bajo coste, más estable, fácil de manejar y almacenar, no genera ningún material de desecho y que actúa de forma eficiente en una amplia variedad de reacciones orgánicas con mejor selectividad y mejores rendimientos^[23].

Este proceso sintético es, por lo tanto, un ejemplo de catálisis heterogénea en la que los reactivos, ambos en estado líquido, y el catalizador, un sólido de textura porosa, se encuentran en distinta fase. La reacción transcurre en los centros activos situados sobre la superficie (tanto externa como interna) del material arcilloso.

En el siguiente apartado se describe la montmorillonita así como las características químico-estructurales que permiten su uso como catalizador.

3.2. Arcillas como catalizadores: montmorillonita

3.2.1. Estructura y composición

En el campo de la geología el término **arcilla** puede emplearse con diferentes significados según el punto de vista con el que se defina:

i) Desde un punto de vista petrográfico: como un tipo de roca en sí misma de naturaleza terrosa^[24].

ii) Desde un punto de vista mineralógico: como el conjunto de minerales de tipo filosilicato que presentan características comunes (plasticidad cuando se mezclan con una cierta proporción de agua, propiedades coloidales, propiedades adsorbentes, capacidad de cambio catiónico, etc.), derivadas de su tamaño de partícula, de su estructura cristalina, y de su composición química caracterizada por la presencia de Si, Al, grupos hidroxilo y H₂O junto a cantidades variables de Mg, Mn, Fe, Ca, Na y K principalmente. A esta familia de minerales se los denomina minerales de la arcilla^[24,25].

iii) Desde un punto de vista granulométrico: como la fracción de una roca cuyos granos tienen un determinado tamaño. Según este sentido se considera arcilla aquel material que, en base a la norma D.I.N. 4022 para la clasificación granulométrica de suelos^[26], presenta un tamaño de partícula inferior a las 2 micras. Aunque existen otras clasificaciones en lo que a tamaño de grano se refiere, generalmente se toma esta norma como convenio debido a que experimentalmente se ha encontrado que los minerales de la arcilla de características específicas mencionados en el punto *ii)* se concentran en la fracción granulométrica comprendida entre 1 y 2 micras (lo que no implica que no existan minerales de la arcilla en fracciones de mayor y menor tamaño), y porque parece ser el tamaño máximo con el que una partícula se puede mantener suspendida coloidalmente. Por otra parte, en dicha fracción granulométrica también pueden encontrarse otros minerales no filosilicados como cuarzo, carbonatos, feldspatos y óxidos e hidróxidos de distintos metales como hierro, aluminio o manganeso^[25].

En base a todo lo anteriormente descrito, el término arcilla carece, en consecuencia, de connotaciones genéticas, esto es, no implica ningún tipo de información con respecto al origen de la roca (continental o marino, sedimentario, hidrotermal, etc.)^[24].

Las **esmeclitas**, del griego “*smectos*”, son arcillas altamente plásticas y expansivas que constituyen el mineral principal de las rocas denominadas **bentonitas**, nombre sugerido por primera vez por Knight en 1898 para un material arcilloso de propiedades jabonosas procedente de la formación de “Benton Shale” (Wyoming, USA)^[27]. Las bentonitas pueden contener adicionalmente pequeñas cantidades de materia orgánica y, dependiendo de su origen, también pueden presentar cuarzo, zeolitas, carbonatos, cristobalita, anfíboles, pirita, feldespatos, óxidos de hierro u otras arcillas (clorita, caolinita, illita y mica) como minerales secundarios^[28,29,30]. En este trabajo, como ya se ha mencionado en la introducción, se han empleado bentonitas procedentes de las canteras del Cortijo de Archidona, Los Trancos y Morrón de Mateo por ser bentonitas que presentan montmorillonita en un alto porcentaje.

El nombre de **montmorillonita** fue propuesto por Damour and Salvetat en 1847 para un material arcilloso encontrado en Montmorillon, Francia, de fórmula química $8\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ ^[31]. Hoy en día, este nombre se aplica a un grupo de minerales con un rango de composición variable que presentan una estructura característica.

ESTRUCTURA

Las montmorillonitas son, desde un punto de vista estructural, minerales que pertenecen al grupo de los aluminosilicatos, materiales basados en la repetición de unidades tetraédricas de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ que comparten vértices, y de unidades en las que se ha reemplazado en la posición de coordinación tetraédrica el ión Si^{4+} por Al^{3+} . En ellos la carga neta negativa generada por la sustitución queda compensada por la presencia en la estructura de cationes metálicos^[34]. Estas agrupaciones tetraédricas son el resultado del apilamiento de capas compactas y capas no compactas o hexagonales^[33], como se muestra en la **Figura 1**:

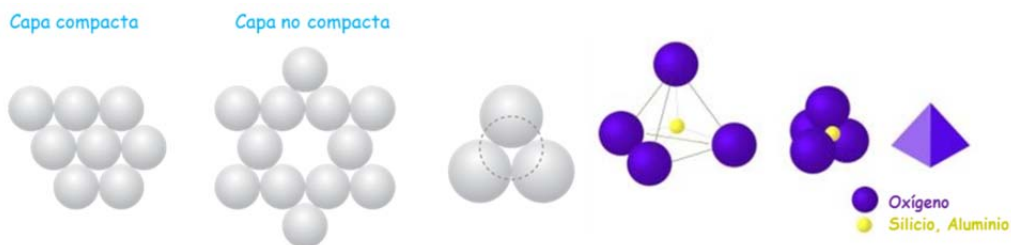


Figura 1: Constitución de los tetraedros de silicio^[33,35]

Dentro del grupo de los aluminosilicatos, las montmorillonitas forman parte del subgrupo de los **filosilicatos**, cuya estructura se caracteriza porque los tetraedros de silicio y aluminio, en función de cómo se agrupen, forman hojas tetraédricas y

octaédricas que a su vez se disponen formando láminas que se apilan para dar lugar a sólidos cristalinos laminares que presentan una morfología característica: hábitos tabulares y una exfoliación basal perfecta.

Las hojas tetraédricas, denominadas hojas de tipo T, se generan a partir de la unión de tetraedros por compartición de vértices basales para formar anillos de simetría pseudo-hexagonal^[32], como queda reflejado en la **Figura 2**:

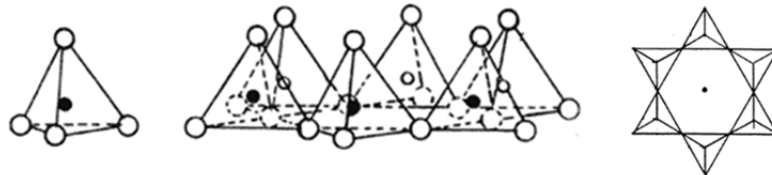


Figura 2: Anillos pseudo-hexagonales de tetraedros de silicio^[34]

En el caso de las hojas octaédricas, denominadas hojas de tipo O, el apilamiento de dos capas compactas formadas por oxígenos y grupos hidroxilo define agrupaciones de seis esferas en las que los vértices forman un octaedro en cuya posición de coordinación podemos encontrar cationes de aluminio, magnesio o hierro mayoritariamente^[32]. La unión de estos octaedros por compartición de aristas da lugar a cadenas como la representada en la **Figura 3**:

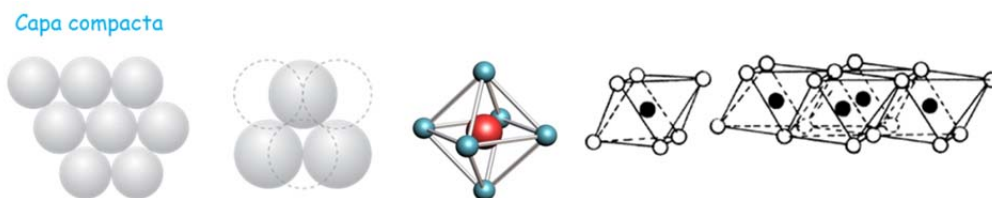


Figura 3: Constitución de los octaedros de aluminio y de las cadenas de octaedros^[33,34]

Finalmente, los filosilicatos se dividen en distintas familias en función de^[33]:

- i)* Cómo se combinen y apilen, con mayor o menor grado de ordenación, las hojas tetraédricas y octaédricas.
- ii)* De la existencia de sustituciones isomórficas en las posiciones de coordinación tetraédrica por cationes trivalentes de aluminio y en las posiciones de coordinación octaédrica por cationes divalentes, y del grado de compensación de la carga neta negativa creada con dichas sustituciones mediante la fijación de cationes (fundamentalmente K, Ca, Mg y Na), agua o líquidos polares tanto en el espaciado interlaminar, como en los bordes y superficies externas de los cristales y en otros espacios o huecos de la estructura (defectos cristalinos). Las láminas quedan así unidas por fuerzas de Van der Waals, enlaces de hidrógeno y otras atracciones

electroestáticas entre los cationes y/o moléculas polares y la carga negativa formada en las posiciones tetraédricas y octaédricas.

iii) Del número y tipo de iones di- o trivalentes que ocupen las posiciones de coordinación octaédricas.

Entre estas familias se encuentra la de las **esmeclitas** en la que se incluyen, entre otros minerales, a las montmorillonitas. En la mencionada familia el agrupamiento de las hojas, como se indica en la **Figura 4**, es de tipo 2:1 o tipo sandwich, es decir, una hoja octaédrica se sitúa entre dos hojas tetraédricas orientadas de tal manera que los oxígenos apicales de los tetraedros son compartidos con los octaedros de la hoja tipo O. El conjunto de estas tres hojas es denominado lámina, y presenta grosores de aproximadamente 1 nm^[34]. En el caso de las esmeclitas estas láminas se apilan irregularmente unas sobre otras^[36].

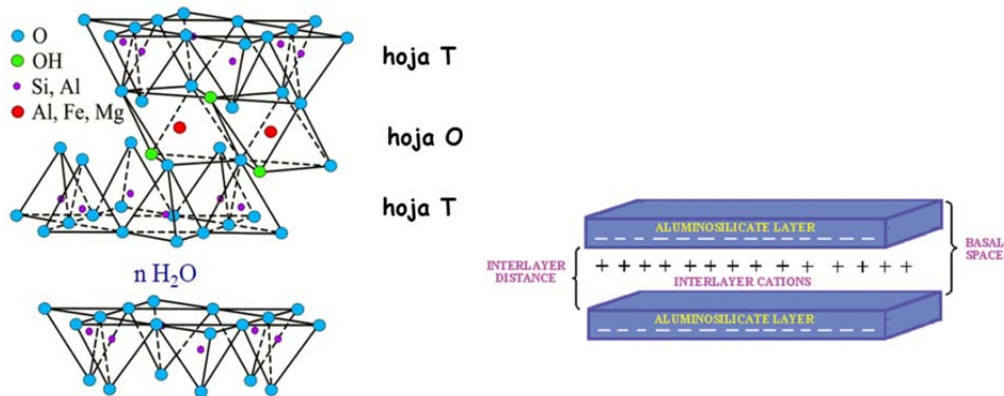


Figura 4: Capa 2:1^[37,38]

Por otro lado las esmeclitas pueden ser trioctaédricas, si todos los huecos octaédricos están ocupados por cationes divalentes (Mg, Fe, Cr, Mn), o dioctaédricas si 2/3 de los huecos los ocupan cationes trivalentes de Al que pueden ser sustituidos por, Fe, Cr, Mn, o por un catión divalente, mayoritariamente Mg^[32]. Es a esta última rama, la de las esmeclitas dioctaédricas, a la que pertenecen las montmorillonitas (**Figura 5**).

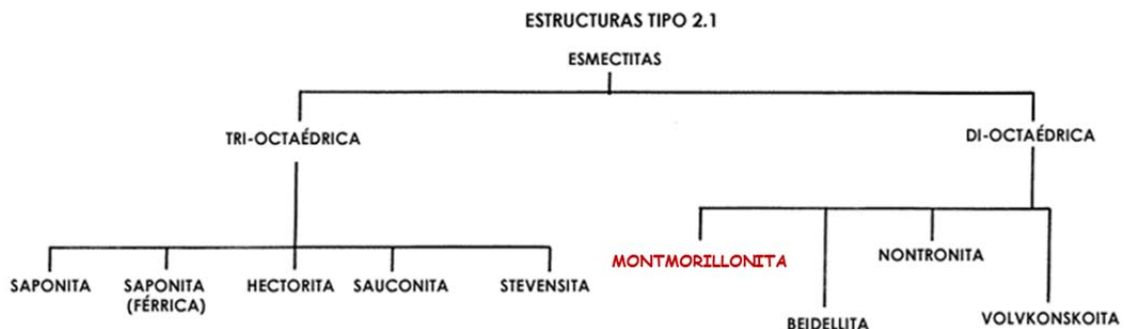
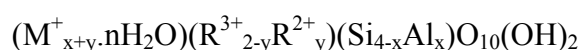


Figura 5: Filosilicatos de tipo 2:1^[34]

COMPOSICIÓN QUÍMICA

Las montmorillonitas se caracterizan por una composición no constante que es función del grado de sustitución en las posiciones tetraédricas, donde el silicio es sustituido por aluminio, y las posiciones octaédricas, donde el aluminio puede ser sustituido por cationes trivalentes como hierro, y en menor medida cromo y manganeso, y principalmente por cationes divalentes de magnesio, y en menor proporción de hierro, cromo, manganeso e incluso de zinc y níquel. La carga negativa generada procede principalmente de las sustituciones isomórficas en las capas octaédricas, y se ve parcialmente compensada por la presencia de cationes de sodio, calcio y magnesio como los cationes interlaminares más comunes, aunque también pueden encontrarse otros como K^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Co^{2+} . También, aparece agua asociada a cationes de cambio entre las láminas, y grupos hidroxilo sustituyendo a oxígenos en los vértices de los octaedros que constituyen la hoja octaédrica^[36,39]. Así, su fórmula química general es:



R = cationes de sustitución octaédrica

M = cationes de cambio interlaminares (compensan la carga negativa)

3.2.2. Propiedades catalíticas

Las arcillas cuentan con propiedades muy útiles para promover transformaciones químicas, es decir, para actuar como catalizadores. Hoy en día son materiales cada vez más utilizadas como alternativa “verde” a los catalizadores tradicionalmente empleados en síntesis orgánica. Su aplicación en distintos procedimientos sintéticos está bien documentada, incluyendo varios artículos recientes que resumen los actuales avances^[40-46].

Se trata de sustancias muy versátiles ya que, además de ser catalizadores ácidos naturales, pueden ser modificadas (tamaño de poro, superficie específica, polaridad, acidez) en función de las necesidades de una determinada reacción para reforzar su acción catalítica mediante sencillos procesos como el de intercambio catiónico (iones orgánicos e inorgánicos), la intercalación de compuestos orgánicos y la de polímeros de cationes hidroximetálicos por pilarización^[23,47], o pueden ser empleadas como soportes sobre los que sustentar otros catalizadores, permitiendo así su uso tanto en procesos de catálisis ácida como básica^[38,48,49]. Algunas de estas modificaciones pueden convertir a

las arcillas en materiales que presentan reconocimiento molecular hacia el sustrato dando reacciones de catálisis regioselectivas, estereoselectivas e incluso enantioselectivas; o pueden transformarlas en catalizadores ácido-básicos capaces de catalizar de forma secuencial ambos tipos de reacciones^[50].

Entre las arcillas, naturales y sintéticas, las esmectitas son las que mayor interés han despertado como catalizadores ácidos altamente selectivos. Aunque existen varios catalizadores de base arcillosa comercialmente disponibles, como claycopTM, clayzincTM, clayfenTM, envirocatTM, etc., los más usados de forma habitual en síntesis orgánica son las montmorillonitas modificadas K-10 y KSF. Ambas se obtienen a partir del tratamiento ácido de montmorillonitas naturales con heteropoliácidos como el ácido fosfowolfrámico, siendo la principal diferencia entre ellas la mayor superficie específica (BET) que exhibe la montmorillonita K-10 (aproximadamente 250 m²g⁻¹) frente a la KSF (10 m²g⁻¹). Estos catalizadores comerciales también son empleados como soportes sólidos^[23].

Su estructura abierta, no compacta, la convierten en un material poroso de alta superficie específica que puede actuar como anfitrión en procesos de química host-guest al ser capaz de albergar en su espaciado interlaminar moléculas de adecuado tamaño, tanto polares como neutras y no polares, que quedan adsorbidas a su superficie a través de interacciones de naturaleza no covalente reversibles, y en algunos casos por interacciones irreversibles, cuando la arcilla entra en contacto con medios líquidos, sólidos o gaseosos que contengan dichas moléculas^[51,52]. Dado que no pueden alojar moléculas de cualquier tamaño las arcillas pueden actuar como tamices moleculares naturales. Los diferentes mecanismos de adsorción molécula-arcilla han sido ampliamente investigados y revisados^[52]. Principalmente, este comportamiento de tipo anfitrión, junto con la presencia en su estructura de sitios ácidos activos, de tipos Lewis y de tipo Brønsted, hace de las arcillas un **catalizador heterogéneo natural**.

CAPACIDAD DE HINCHAMIENTO

La posibilidad por parte de la montmorillonita de alojar moléculas se debe a una de las principales propiedades que la caracterizan y que, entre otras, permite su uso como catalizador. Ésta es su capacidad expansible, es decir, su capacidad de aumentar con facilidad la distancia entre láminas por la intercalación de sustancias en su estructura, lo que hace que el espaciado (001) que generalmente se encuentra entre 13 Å y 15 Å, pase a valores de 17 Å. Dicha propiedad es consecuencia directa del apilamiento

desordenado de las capas que constituyen su esqueleto estructural, y de la compensación parcial mediante la presencia de iones positivos en la red cristalina de la carga residual negativa generada en la estructura. Esta carga negativa es debida a las sustituciones isomórficas, y a la existencia de enlaces insaturados y grupos hidroxilo disociados situados en los bordes y superficies externas con defectos cristalinos.

Ambos factores, desorden y carga, hacen que las fuerzas de unión interlaminar sean débiles, lo que posibilita la intrusión de sustancias (agua, compuestos orgánicos, complejos órgano-metálicos, nanopartículas, cationes orgánicos e inorgánicos)^[38] entre las láminas que se expanden para acomodarlas dando como resultado que la arcilla sea expandible o altamente hinchable^[53].

Por otra parte, la presencia de carga no compensada origina que su capacidad de adsorber cationes al poner la arcilla en contacto con un medio que los contenga sea también elevada, produciéndose la movilización de los cationes de compensación de carga ya existentes en la arcilla que son intercambiados por los presentes en la solución catiónica. A estos cationes se los denomina cationes de cambio y a esta propiedad capacidad de cambio catiónico (CEC), que puede definirse como la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede adsorber a un determinado pH (iones fijados en la superficie exterior de sus cristales, en los espacios interlaminares, o en otros espacios interiores de las estructuras), y que es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral. Normalmente se mide en miliequivalentes por cada 100 gramos de arcilla seca, y su valor aumenta cuanto mayor sea la descompensación de carga eléctrica en la arcilla. En el caso de las esmectitas este valor oscila entre 70 meq/100g y 150 meq/100g^[38]. Por otra parte, cabe mencionar que no todos los cationes quedan igualmente retenidos ya que es función de la energía de enlace que se establece entre el catión y la estructura, lo que a su vez está relacionado con el lugar donde se produce la sustitución isomórfica (hoja tetraédrica u octaédrica).

Así pues, los compuestos de naturaleza orgánica, tanto neutros como polares, además de poder quedar adsorbidos en las caras externas de las láminas cargadas negativamente por las sustituciones isomórficas, y de enlazarse con la arcilla a través de los bordes y superficies externas de láminas con defectos cristalinos que presenten enlaces insaturados o grupos hidroxilos, pueden, gracias a la naturaleza hinchable de la montmorillonita, quedar alojados por adsorción en los espacios internos de su estructura formándose complejos arcilla-compuesto o incluso complejos organometálicos por interacción con los cationes interlaminares^[53]. En el espaciado interlaminar la presencia de cationes hidratados tales como Na, K, Ca o Mg proporcionan la naturaleza hidrofílica

a la arcilla que permite la interacción con moléculas polares, ya que estos cationes tienen una considerable entalpía de ionización y sirven, en consecuencia, como sitios hidrofílicos fuertes^[54]. La intercalación, que en ocasiones origina el desplazamiento de moléculas de agua, libres o de hidratación de cationes de cambio, es posible debido a que la ganancia energética que provoca el acomodamiento de la especie orgánica en la estructura es mayor que la energía requerida para separar las láminas^[53,55]. Por ejemplo, las moléculas que contienen grupos hidroxilo o carbonilo, como el cinamaldehído usado como reactivo en la síntesis de 2-fenilquinolina, son capaces de desplazar el agua asociada a cationes duros como Al, Ca o Mg, mientras que bases suaves como las aminas, como es el caso del otro reactivo de partida de nuestra síntesis, la anilina, son capaces de desplazar las moléculas de agua asociadas a cationes blandos como Cu y Zn^[51].

Existen evidencias en las esmectitas, que en los sitios situados entre cationes hidratados en superficies basales de tipo siloxano, es decir, regiones no polares ubicadas entre sitios de sustitución isomórfica, la interacción con moléculas orgánicas no polares es significativa (Jaynes and Boyd, 1991; Laird et al., 1992; Boyd and Jaynes, 1994). La accesibilidad de los compuestos no polares a estos sitios está controlada por la densidad de carga superficial de la arcilla, y la naturaleza de los cationes de cambio y su entalpía de hidratación^[54]. No obstante, se puede fomentar la intercalación de compuestos no polares aumentando el carácter organofílico de las superficies activas. Para ello se puede modificar la arcilla bien por mecanismos de intercambio catiónico con iones de alquilamonio, o insertando agentes de tipo organosilano por reacción con los grupos silanol^[47]:



La estabilidad de estos derivados orgánicos es excelente, haciendo que los grupos así unidos sólo puedan ser eliminados por calentamiento a altas temperaturas, por combustión o pirólisis^[51].

La adsorción de las moléculas orgánicas puede darse mediante fuerzas de van der Waals, enlaces de hidrógeno, interacciones ión-dipolo, enlaces de coordinación, reacciones ácido base y reacciones de transferencia de carga^[51]. La baja dimensionalidad del espaciado entre capas origina restricciones en el movimiento y en la orientación de los sustratos, lo que favorece la selectividad y que haya una mayor concentración de reactivos y, por tanto, una mayor frecuencia de las colisiones en los sitios activos, lo que se traduce en un aumento de la reactividad^[38,53,55].

PRESENCIA DE SITIOS ÁCIDOS

Respecto a la acidez de las arcillas, ésta es debida a que poseen sitios ácidos activos tanto de tipo Brönsted como de tipo Lewis, siendo por lo general la acidez de tipo Brönsted más débil que la acidez de tipo Lewis. Estos sitios se encuentran tanto en superficies externas y bordes de las láminas, como en la superficie interior de los espacios interlaminares^[23].

La **acidez** de tipo **Brönsted** se debe:

i) A la presencia en la estructura de grupos -OH principalmente localizados en los bordes en las esmectitas, o en defectos estructurales generados por la ruptura de uniones O-Si-O^[54].

ii) Muy débilmente a los oxígenos puente de grupos siloxanos superficiales que pueden interaccionar con moléculas de agua disociables cuando su carga, pares de electrones no compartidos, es más accesible. La deslocalización de la carga generada por las sustituciones isomórficas, que aumentan la basicidad de los oxígenos superficiales, es mayor en sitios octaédricos que la deslocalización producida en sitios tetraédricos lo que atrae cationes intercambiables a las superficies que, en contacto con los grupos siloxanos, polarizan la carga de los oxígenos haciéndolos más receptivos a interaccionar débilmente con moléculas de agua^[54].

iii) A protones intercambiables que proceden de la hidrólisis o disociación del agua coordinada a los cationes de cambio, o de la hidrólisis de cationes insaturados procedentes de posiciones octaédricas que aparecen en los bordes y que han interaccionado con moléculas de agua^[54].

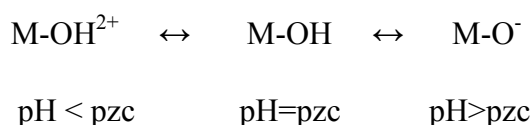
Estos últimos son los principales responsables de la acidez de tipo Brönsted, sobre todo cuando los cationes son metales poco polarizables de alta carga y bajo radio como Al³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, Mg²⁺ o Ni²⁺^[56,57]. La reacción de disociación sigue el siguiente esquema:



De esa forma las especies H₃O⁺ o cualquier molécula orgánica presente en el espacio entre láminas capaz de protonarse, están disponibles para reacciones que requieran medio ácido. Estas moléculas de agua que coordinan a los metales de cambio son más ácidas que las moléculas en estado libre ya que están más polarizadas y tienen menor tendencia a establecer interacciones intermoleculares^[55, 58].

Gracias a estos sitios ácidos la montmorillonita es capaz de catalizar una gran variedad de reacciones orgánicas que requieran la donación de un H^+ al sustrato orgánico. Algunos ejemplos de reacciones que las arcillas naturales pueden catalizar gracias a la acidez de tipo Brønsted son reacciones de formación de ésteres, amidas, péptidos, reacciones de protección/desprotección del grupo carbonilo, formación de heterociclos, etc^[55].

Con respecto a los grupos hidroxilos en sitios activos, en función del átomo metálico al que estén unido, del pH y la actividad iónica del medio pueden encontrarse en estado neutro, cargados positivamente o con carga negativa:



donde M puede ser silicio, aluminio o hierro, y pzc es el punto de carga cero, condición de pH para la que la arcilla está neutralizada. Este valor de pzc no tiene por qué ser neutro^[54].

En cuanto a la **acidez** de tipo **Lewis** se debe a^[55]:

- i)* Cationes de Al y Fe con su esfera de coordinación insaturada que han sido liberados de posiciones octaédricas por la ruptura de enlaces Si-O-Al(Fe), o por procesos de deshidroxilación que involucran grupos Al-OH presentes en la estructura, y que aparecen en bordes o se disponen en el espaciado interlaminar.
- ii)* Cationes de cambio insaturados en los que la acidez es mayor cuanto mayor sea su electronegatividad.

Los sitios ácidos de Lewis en arcillas permiten que éstas catalicen de forma natural reacciones en las que el sustrato orgánico requiera donar pares de electrones como por ejemplo en reacciones de craqueo, isomerización o sustituciones electrófilas aromáticas. Estas reacciones pueden verse aceleradas al formarse complejos orgánicos con los iones metálicos.

Por último, las arcillas también pueden catalizar reacciones rédox cuando hay metales de transición como Fe o Cu tanto en los interespacios como en los sitios octaédricos y tetraédricos^[55].

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1. Reactivos y materiales

Las bentonitas a partir de las cuales se extraen las montmorillonitas para el estudio de su actividad catalítica se solicitan a las empresas Byk Additives Spain, S. L., responsable de la explotación del yacimiento Los Trancos (zona Norte de la Sierra del Cabo de Gata), y a Clariant Ibérica Producción S.A., responsable de la explotación de los yacimientos del Cortijo de Archidona (Serrata de Níjar) y de Morrón de Mateo (zona Sur de la Sierra de Cabo de Gata). Dichas empresas enviaron gratuitamente muestras de 2 kilogramos de cada bentonita.

Los materiales y reactivos empleados en los procedimientos de laboratorio han sido proporcionados por la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED) para la síntesis de 2-fenilquinolina no catalizada por montmorillonita y su posterior purificación, y por los Laboratorios Generales del Instituto Geológico y Minero de España (IGME). Los reactivos, de las marcas comerciales Merck y Panreac, se indican en la descripción de los procedimientos experimentales en los que son empleados, expuestos en el apartado “4.3. Procedimientos de ensayo”.

Los materiales y aparatos utilizados en los procedimientos experimentales aparecen listados en el **Anexo I**.

4.2. Equipos empleados en la caracterización de las muestras

El estudio de las fracciones mineralógicas por difracción de rayos X se efectúa mediante la técnica del polvo poli-cristalino. El equipo empleado es un difractómetro X'Pert Pro de PANalytical con geometría Bragg-Bentano (θ - 2θ) dotado de tubo de cobre (45 kV, 40 mA), rendijas de divergencia programables (modo automático), plataforma portamuestras Spinner PW3064 y detector X'Celerator (modo scanning) con monocromador secundario de grafito.

El análisis de elementos mayoritarios y elementos traza por fluorescencia de rayos X por dispersión de longitudes de onda se realiza con el equipo Zetium* de PANalytical con tubo de rodio. Las fusiones se llevan a cabo en la perladora Perl'X 3 de Philips.

El equipo utilizado en la determinación de elementos traza por espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo es un Agilent 7500ce trabajando en modo colisión con He con un analizador de masas de tipo cuadrupolo.

El contenido en sodio de las muestras y los cationes de cambio K, Na, Ca y Mg son determinados empleando un espectrofotómetro de absorción atómica Varian 220-FS.

La determinación de metales intercambiables así como la de Al, Fe, Cr, Mn y Zn en fracción de óxidos amorfos se realiza por espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo con un equipo Varian Vista-MPX.

El análisis granulométrico se lleva a cabo con el analizador de tamaño de partícula Sedigraph III plus, y las medidas de densidad con picnómetro de helio Accupyc 1330.

El estudio de la macroporosidad y la mesoporosidad se efectúa con el porosímetro de mercurio AutoPore IV 9500. La superficie específica por el procedimiento convencional de Brunauer, Emmett y Teller (BET), el estudio de la mesoporosidad mediante el método BJH (Barret, Joyner y Halenda), y de la microporosidad con el modelo Horvath-Kawazoe y el modelo t-plot se realiza con el equipo ASAP 2020.

Los espectros de resonancia magnética nuclear en disolución son realizados en la Facultad de Ciencias de la UNED con un espectrómetro de RMN Bruker DRX-400 (400 MHz), utilizando como disolvente CDCl_3 .

* Equipo cofinanciado con fondos FEDER a través del Plan Estatal de Investigación Científica y Técnica y de Innovación 2013-2016.

4.3. Procedimientos de ensayo

Previamente a la descripción de los procedimientos de ensayo realizados en este trabajo cabe destacar que, a excepción del proceso de obtención y purificación de 2-fenilquinolina llevada a cabo a través de una síntesis convencional no catalizada por montmorillonita indicado en el apartado “4.3.2. Parte dos: Síntesis de 2-fenilquinolina”, que fue realizado en los Laboratorios de Investigación del Departamento de Química Orgánica y Bio-orgánica de la Facultad de Ciencias de la UNED, el resto de procedimientos han sido realizados en los Laboratorios Generales del IGME siguiendo en la mayor parte de las preparaciones de muestra los Procedimientos Técnicos de Ensayo (PTEs) elaborados según lo establecido por el Sistema de Gestión de Calidad implantado, basado en los requisitos de la Norma UNE-EN ISO/IEC 17025 por la cual se garantiza la conformidad de las actividades de ensayo con las normas o procedimientos establecidos que en cada caso resulten aplicables.

4.3.1. Parte uno: extracción y caracterización de las montmorillonitas

BENTONITAS

Una vez recibidas las muestras de bentonita el primer paso es designar a cada una un nombre por el que referirnos a ellas. Este nombre lo basamos en función de la procedencia del material arcilloso, de manera que las muestras son etiquetadas como B. Archidona, B. Los Trancos y B. Morrón de Mateo.

El procedimiento de extracción de la montmorillonita del resto de minerales que conforman la matriz betonítica se va a realizar por separación granulométrica de la fracción correspondiente a un tamaño menor a dos micras porque es en esta fracción en la que se concentran los minerales de la arcilla de tipo filosilicato, como es el caso de la montmorillonita, teniendo siempre en cuenta que a ese tamaño de grano se pueden encontrar también de forma natural otros minerales como cuarzo, carbonatos, feldspatos, zeolitas, anfíboles y óxidos e hidróxidos de distintos metales como hierro, aluminio o manganeso.

La operación de separación sólido-sólido se va a llevar a cabo por centrifugación, método gravimétrico en el que la concentración de la fracción deseada se basa en la distinta densidad que presentan las partículas minerales en medio acuoso. Sin embargo, para que la diferencia de densidad de las partículas sea tangible es necesario que éstas sean mineralógicamente puras, es decir, que no existan asociaciones entre partículas de diferentes especies. Para minimizar dichas asociaciones las muestras se someten a un proceso de reducción de tamaño por trituración que tiene como objetivo que las partículas alcancen un grado de liberación adecuado, y a un proceso de eliminación de toda aquella sustancia que pueda actuar como material cementante, es decir, especies que interactúan con el mineral deseado formando aglomerados de partículas.

En el caso de las montmorillonitas, y de las arcillas en general, la carga residual en su estructura conduce a la formación de interacciones de naturaleza electrostática con ciertos materiales presentes en la matriz de la muestra que actúan como agentes aglomerantes, como es el caso del yeso, los carbonatos, los óxidos e hidróxidos de hierro, la materia orgánica y las sales, especialmente aquellas constituidas por cationes de alta carga. Los procedimientos de eliminación de estas sustancias se denominan pretratamientos. Si estos minerales se hallan en bajo porcentaje, y se observa que el sólido forma una suspensión acuosa sin producirse fenómenos de coagulación no es estrictamente necesaria su eliminación.

En consecuencia, antes de comenzar el procedimiento de separación granulométrica es conveniente realizar un análisis mineralógico y de la composición química para identificar los posibles materiales cementantes presentes en las bentonitas. Para llevar a cabo estos análisis las muestras deben encontrarse finamente pulverizadas, ya que la determinación de especies minerales se efectúa mediante difracción de rayos X por el método del polvo poli-cristalino, y las determinaciones químicas por varias técnicas (fluorescencia de rayos X (FRX), espectroscopía de absorción atómica (AAS), espectroscopía de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo óptico (ICP-AES), y espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)), en las que la preparación de muestra requiere partir de un sólido finamente dividido. En los laboratorios del IGME el protocolo es molturar hasta obtener un tamaño de partícula máximo de aproximadamente 74 micras.

Por otra parte, aunque se debe partir de un material sometido a reducción de tamaño y eliminación de compuestos cementantes para realizar la separación granulométrica por centrifugación, en ningún caso esta reducción de tamaño se debe hacer por molienda, sino por trituración. Con la trituración se llegan a tamaños máximos de partícula de 10 mm a 30 mm mientras que con la molienda se alcanzan las micras. Si la bentonita de partida se muele, se estará generando de manera artificial fracciones mineralógicas de dos micras de especies distintas a los filosilicatos y que, por tanto, no se podrán separar de éstos.

Para solventar esta situación lo que se hace es obtener por cuarteo en un cuarteador mecánico dos sub-muestras representativas de cada muestra inicial de bentonita, una que se destinará para el análisis mineralógico y los análisis químicos, y otra que se empleará para la extracción por centrifugación de la fracción inferior a las dos micras previa realización de los pretratamientos de eliminación de material cementante si éstos fueran necesarios.

Las muestras de bentonita recibidas están directamente sacadas de las canteras, es decir, no han sido sometidas a ningún tipo de acondicionamiento. Esto significa que en ellas encontramos conglomerados de partículas de hasta 2 cm y 3 cm de grosor que no caben en el cuarteador mecánico que va a ser empleado. Por ello, las bentonitas primero se machacan ligeramente de forma manual en mortero de porcelana para conseguir disgregar los aglomerados hasta tamaños de no más de un centímetro de grosor y, una vez hecho esto, se introducen en el cuarteador **(Figura 6)**.



Figura 6 Mortero de porcelana y cuarteador

De esta manera se consigue para cada bentonita dos sub-muestras de un kilogramo aproximadamente. Una de las sub-muestras se reserva, y de la otra se separan 100 gramos que son molidos según lo indicado en el “Procedimiento técnico de ensayo para la preparación mecánica de materiales geológicos con fines analíticos (PTE-MI-008)”^[59], según el cual el material ya seco y disgregado se introduce en molino de anillos tema ágata donde es molido hasta alcanzar tamaño de análisis (tamaño de partícula inferior a 200 mallas, 74 micras). En muestras no consolidadas, como es el caso de las bentonitas, tres minutos de molturación es suficiente para obtener el tamaño de partícula deseado.

Como ya hemos expuesto, esta sub-muestra va a ser utilizada para el análisis químico y mineralógico de las bentonitas para determinar la presencia o ausencia de material cementante y actuar en consecuencia.

Análisis mineralógico

La determinación cualitativa de las especies minerales de cada bentonita se realiza siguiendo el “Procedimiento Técnico de Ensayo para análisis de fases cristalinas mediante difracción de rayos X (PTE-RX-004)”^[60] según el método del polvo policristalino. En esta técnica la muestra finamente pulverizada nos asegura que haya un número estadísticamente significativo de cristales con una distribución de orientaciones completamente al azar, lo que permite que se obtenga una señal óptima de todas las familias de planos que cumplan las condiciones de difracción. Por tanto, este método sólo requiere que la muestra se encuentre seca y perfectamente molida, lo que asegura su homogeneización, a un tamaño de partícula que, según la bibliografía, puede oscilar entre 75 y 10 micras para conseguir un resultado óptimo con el difractor de polvo. A partir de la muestra pulverizada la preparación se limita a introducirlas y prensarlas de forma manual en un portamuestras como el mostrado en la **Figura 7**:

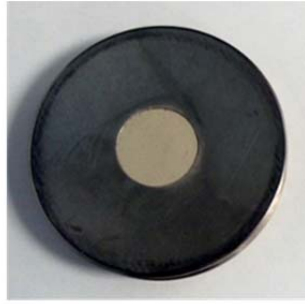


Figura 7 Portamuestras

Finalizado el análisis la muestra se recupera íntegramente^[61].

Análisis químico

1. Elementos mayoritarios: Si, Al, Fe, Ca, Ti, Mn, K, Mg, P y Na

i) Si, Al, Fe, Ca, Ti, Mn, K, Mg y P,

El análisis de estos elementos, expresados en óxidos, se realiza mediante **fluorescencia de rayos X (FRX)**. La preparación de muestra se lleva a cabo siguiendo el “Procedimiento técnico de ensayo para la determinación de elementos mayoritarios en muestras geológicas mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitudes de onda (PTE-FRX-001)”^[62] mediante el cual se obtiene un preparado fundido de la muestra llamado perla (**Figura 8**), de las mismas dimensiones que el portamuestras del espectrómetro, sobre el que se realiza la medida de fluorescencia de rayos X.



Figura 8 Perla

El proceso de fusión tiene como objetivo formar óxidos de los elementos que constituyen el analito, que quedan disgregados y disueltos en el fundido.

Para obtener la perla se procede del siguiente modo: se pesan en balanza analítica 0.3 gramos de muestra molida a tamaño análisis (200 mallas, 74 micras) con una precisión de 0.1 mg (si no se dispone de suficiente muestra se puede preparar la perla con 0.1 g), y en granatario 5,50 g \pm 0.01 g de fundente, tetraborato de litio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$; *Spectromelt® A1000*). Se mezclan muestra y fundente en mortero de ágata hasta su

completa homogeneización y se introduce la mezcla en un crisol de aleación de Pt-Au (95:5) (**Figura 9**).



Figura 9 Crisol, platillo y mortero de ágata

La fusión se realiza en un horno de inducción con pirómetro óptico denominado perladora, en el que se introduce el crisol para su calentamiento alcanzándose temperaturas máximas de 1200°C. Durante la fusión la muestra es sometida a agitación para conseguir una buena homogeneización de la mezcla muestra-fundente. Finalizado el tiempo de fusión (8 min), el material fundido es vertido sobre un platillo (**Figura 9**) de aleación Pt-Au-Rh (95:3:2) con las dimensiones del portamuestras del espectrómetro de fluorescencia de rayos X, donde es enfriado obteniéndose así la perla lista para ser medida.

ii) Na

El análisis de sodio se lleva a cabo mediante **espectroscopía de emisión atómica** en espectrofotómetro de absorción atómica siguiendo el “Procedimiento técnico de ensayo para la determinación de sodio en materiales geológicos por espectrofotometría de emisión atómica (PTE-QU-035)”^[63].

Los pasos a seguir para la preparación de la muestra son los siguientes: se pesan, utilizando como recipiente una cápsula de aleación platino-oro (95:5) de 90 mm de diámetro y 30 mm de altura (**Figura 10**), 0.2 g de muestra molida a 74 micras en balanza analítica con un precisión de 0.1 mg y se añaden, también pesados en balanza analítica con 0.1 mg de precisión, 0.7 gramos del fundente metaborato de litio (LiBO_2 ; *Spectromelt*® A20) molido.



Figura 10 Cápsula de platino:oro

Se homogeneiza la mezcla con varilla de vidrio y se funde en una mufla a 950 °C durante cinco minutos. Pasado ese tiempo, se observa el fundido y si no está lo suficientemente transparente se repite el proceso de calentamiento durante 1 min. Se retira la cápsula de la mufla y se deja enfriar hasta temperatura ambiente. En campana, se adiciona al fundido 10 mL de HCl, se introduce un imán agitador, se añade agua desionizada hasta que el agitador queda sumergido, y se calienta la cápsula en placa calefactora a 200 °C con agitación de 150 rpm durante aproximadamente 30 minutos hasta que el fundido se disuelva lo máximo posible. Durante este proceso se debe ir incorporando pequeños volúmenes de agua desionizada según ésta se vaya evaporando para que el imán quede siempre sumergido. Pasados los 30 minutos, la mezcla líquida se filtra para eliminar los posibles restos de fundido no disuelto en matraz aforado de 100 mL, usando papel de filtro de alta velocidad Whatman® de referencia 589/2 de banda blanca. Se lava la cápsula con agua desionizada y los líquidos de lavado se filtran. Se arrastran los restos de sólido que puedan quedar en el filtro con agua desionizada, se enrasa el matraz, se tapa y se homogeneiza quedando así la muestra preparada para ser medida con un espectrofotómetro de absorción atómica.

2. Pérdida por calcinación

La pérdida por calcinación es una determinación que complementa la cuantificación de elementos mayoritarios por fluorescencia de rayos X, cuyos resultados (como se verá más adelante en el apartado “5. Resultados y discusión”) se expresan en tanto por ciento, ya que tiene por objeto determinar qué porcentaje de componentes de la muestra se han volatilizado durante la preparación de la perla, proceso durante el cual se alcanzan temperaturas de hasta 1200°C. A esas temperaturas, en materiales geológicos, lo que normalmente se volatiliza es agua, dióxido de carbono, azufre elemental, sulfuros, materia orgánica y, parcialmente, tetrafluoruro de silicio, álcalis y algunos elementos traza.

La pérdida por calcinación se realiza siguiendo el “Procedimiento técnico de ensayo para la determinación de la pérdida por calcinación en materiales geológicos. Método Gravimétrico. (PTE-QU-006)”^[64].

Se detallan a continuación los pasos a seguir: se pesa 1 g de muestra molida a tamaño inferior a 200 mallas (74 micras) con precisión de 0.1 mg en balanza analítica en

cápsulas de porcelana rectangulares de 35 mm de ancho, 45 mm de largo, 12 mm de alto y 10 mL de capacidad (Figura 11), previamente pesadas con igual precisión.



Figura 11 Cápsula de porcelana

La muestra se extiende bien en la cápsula y se introduce a temperatura ambiente en la mufla, donde se calienta a 950°C durante dos horas. Una vez finalizado el tiempo de calentamiento se deja la cápsula en la mufla hasta el día siguiente para que se enfríe. Cuando está fría se pesa de nuevo en balanza analítica con precisión de 0.1 mg. Si se tienen varias muestras, éstas se meten en desecador para que, mientras se va pesando la primera muestra, el resto no adsorba humedad.

El resultado de la pérdida se obtiene por diferencia de pesadas.

3. Elementos traza

La determinación de elementos minoritarios o elementos traza se efectúa mediante las siguientes técnicas de análisis:

i) Fluorescencia de rayos X

La preparación de muestras para el análisis de elementos traza se realiza siguiendo el “Procedimiento técnico de ensayo de determinación de elementos traza en suelos, rocas y sedimentos mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X (PTE-RX-003)”^[65].

Según el procedimiento se parte de la muestra perfectamente seca y molida a tamaño inferior a las 200 mallas (74 micras). Se pesan 8.00 g \pm 0.01 g en granatario, se incorporan a un mortero de ágata, se añaden 4.0 mL de una disolución de Elvacite[®] en acetona al 20% y se mezcla con el mortero. El Elvacite[®] es una resina acrílica basada en polímero de metil metacrilato y n-butil metacrilato que actúa como aglomerante^[66]. Una vez que la muestra ha adsorbido el Elvacite[®] se muele hasta obtener un polvo fino que se prensa durante 30 segundos a una presión de 40 Tm/cm². La pastilla así obtenida se mide directamente en el espectrómetro.

ii) Espectrometría de masas por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)

Para el análisis de elementos traza en sólidos por ICP-MS la preparación óptima de la muestra se consigue mediante ataque triácido. Para este procedimiento se pesan 0.3 g de muestra en balanza analítica con una precisión de 0.1 mg. Se introducen en reactivos de Teflón[®] y se añaden 3 mL de HF (suprapur), 0.6 mL de HNO₃ (destilado) y 1 mL de HClO₄ (suprapur).

Los reactores de Teflón[®] deben ser sometidos previamente a un proceso de limpieza que consiste en llenarlos hasta la mitad con HNO₃ al 30% (destilado) y calentar a 70-80°C durante dos horas.

La mezcla de la muestra y los tres ácidos se deja durante una noche. A la mañana siguiente se lleva a sequedad calentando a 170-180°C y, a continuación, se añaden 10 mL de agua ultrapura y 6 mL de HNO₃ destilado. Una vez que esta mezcla se ha calentado se recoge en matraz del 100 mL ultralimpio con agua ultrapura y se diluye al 15%. La dilución se prepara en tubos de 10 mL añadiendo 0.5 mL de EPA2 100 ppb (patrón interno), 1.5 mL de muestra, 7.8 mL de agua ultrapura y 0.2 mL de ácido nítrico destilado.

MONTMORILLONITA

Extracción de la fracción fina

Al no encontrarse minerales cementantes en las bentonitas, no se realiza ningún pretratamiento y se procede a la separación de la fracción inferior a dos micras por centrifugación siguiendo la Ley de Stokes^[67].

Esta ley hace referencia a la fuerza de fricción que experimentan las partículas esféricas de sólidos al caer verticalmente debido a su propio peso a bajas velocidades en el seno de un fluido viscoso en régimen laminar. Cuando las partículas decantan en estas condiciones, la resistencia que ofrece el medio es debida casi exclusivamente a las fuerzas de rozamiento que se oponen al deslizamiento de unas capas de fluido sobre otras a partir de la capa límite adherida al cuerpo. Matemáticamente la velocidad de sedimentación viene dada por la expresión:

$$V_s = \frac{2gr^2(\rho_s - \rho_f)}{9\eta} \quad \text{(Ecuación 1)}$$

donde:

V_s es la velocidad de caída de las partículas (velocidad límite), igual a la distancia recorrida por la partícula partido por el tiempo, $V_s = x / t$

g es la aceleración de la gravedad

ρ_s es la densidad de las partículas (por convenio 2,65 g/cc; Jackson, 1969)

ρ_f es la densidad del fluido.

η es la viscosidad del fluido.

r es el radio equivalente de la partícula.

Según esta ecuación la velocidad de decantación varía según sea el tamaño de la partícula, por lo que se puede calcular para un determinado tamaño a una temperatura dada (afecta a la densidad del fluido y su viscosidad) el tiempo que tardan estas partículas en recorrer una determinada distancia x . Así, cuanto más pequeño sea el tamaño más tiempo tardarán en sedimentar.

En un proceso de centrifugación al aplicar una fuerza centrífuga varias veces superior al peso de las partículas durante un determinado tiempo se produce la separación de las mismas en función de su densidad. Si aplicamos la Ley de Stokes teniendo en cuenta la fuerza centrífuga y que la velocidad de sedimentación es la variación con el tiempo de la distancia a la que se encuentran las partículas respecto al eje de la centrífuga, la expresión que nos permitirá calcular el tiempo de sedimentación en minutos a 1000 rpm de una partícula de dos micras es:

$$t = \frac{1575\eta \log(R_2/R_1)}{\Delta\rho} + \frac{2}{3}(t_a + t_d) \text{ (Ecuación 2)}$$

donde:

R_2 es la distancia desde el eje de la centrífuga al punto de sedimentación en el tubo de centrífuga.

R_1 es la distancia desde el eje de la centrífuga a la superficie del fluido en el tubo de centrífuga.

$\Delta\rho$ es la diferencia de densidad entre el sólido y el líquido a una temperatura dada.

$2/3(t_a + t_d)$ es el término de corrección que tiene en cuenta los tiempos en minutos de aceleración (t_a) y desaceleración (t_d) de la centrífuga.

El proceso de extracción de la fracción fina se realiza a partir de la sub-muestra obtenida por cuarteo que no es sometida a molienda.

El procedimiento comienza preparando una dispersión de 50 g de muestra en medio litro de agua ultrapura en botes del volumen indicado con tapón de rosca. Estos botes se introducen en agitador de volteo, como el mostrado en la **Figura 12**, durante una hora.



Figura 12 Agitador de volteo y botes de centrifuga

En los diagramas de difracción de las bentonitas se aprecia un fondo elevado que puede ser debido a la falta de cristalinidad, y a la presencia de óxidos o hidróxidos amorfos (normalmente geles de sílice, aluminio, hierro o manganeso) o materia orgánica, ambos materiales cementantes, sin embargo, como se observa en las suspensiones de las muestras que las partículas no coagulan y se dispersan adecuadamente no se realiza la eliminación del contenido amorfo ni se comprueba la presencia de materia orgánica, por lo que se continua la agitación durante 24 horas, tiempo tras el cual se ve al parar la agitación que el sólido no empieza a decantar inmediatamente sino que queda en suspensión. A continuación, a partir del valor de densidad del agua para la temperatura de la disolución y los valores de R_2 y R_1 previamente medidos, siendo $R_2 - R_1$ la distancia que recorrerán en el bote de centrifuga las partículas de dos micras, se calcula el tiempo de sedimentación con la **Ecuación 2** y se procede a la centrifugación.

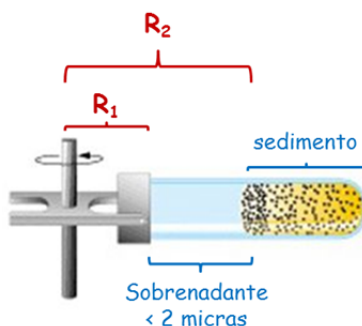


Figura 13: Distancias del eje al bote de centrifuga^[68]

Una vez terminada se extrae con pipeta el sobrenadante en el que se encontrará la fracción inferior a dos micras.

La Ley de Stokes presenta limitaciones por no tener en cuenta la forma real de las partículas, las considera esféricas (los filosilicatos son aplanados), y por asumir que están constituidas por material de igual densidad (que no tiene por qué coincidir con el valor de 2,65 g/cc tomado por convenio, Jackson, 1969), lo que afecta a la fuerza de rozamiento que el fluido ejerce sobre las partículas y, por tanto, a la velocidad de sedimentación. Además, cuanto menor sea el tamaño de la partícula la contribución de fuerzas a escala molecular se hace cada vez más importante por lo que la Ley de Stokes pierde validez^[69]. Por este motivo es fácil encontrar en el sobrenadante partículas de mayor tamaño al deseado. Dado que la montmorillonita se encuentra también en tamaños superiores a las 2 µm pasamos la suspensión pipeteada por un tamiz de 20 micras, y con las tres muestras encontramos que hay una muy pequeña cantidad de sólido que queda retenida, de manera que se da por bueno que el tamaño de partícula de la fracción recolectada sea menor de 20 micras. La fracción de finos así extraída se introduce varios días en estufa a 50°C hasta que evapora el agua, y, una vez ocurrido esto, el sólido se muele y se guarda.

Este proceso de dispersión, centrifugación, extracción de sobrenadante, tamizado y secado se repite varias veces (rellenando de nuevo el bote con agua ultrapura). Cuando se observa que el sobrenadante va quedando muy claro, indicativo de que apenas queda fracción fina en él, se vuelve a añadir sólido al bote de centrifuga y se repite el procedimiento hasta obtener 70 g de fracción fina de cada montmorillonita. Cada muestra es nombrada en función de la bentonita de la que procede, por lo que se referencian como Archidona, Morrón de Mateo y Los Trancos

Eliminación de materia orgánica

Como se ha indicado anteriormente la materia orgánica puede actuar como material cementante, dificultando la disgregación de las partículas arcillosas, y puede contribuir a la capacidad de intercambio catiónico debido a la presencia en la periferia de las partículas de humus de grupos hidroxilo, carbonilo o grupos nitrogenados susceptibles de generar carga dependiente del pH. Dado que interesa conocer los cationes de cambio de las arcillas, como el hierro o el aluminio, que contribuyen a la acidez, es conveniente eliminar la materia orgánica para que no se falseen los resultados.

La eliminación de materiales húmicos tiene lugar por interacción de las montmorillonitas con un agente oxidante. La metodología seguida es la indicada en el

“Procedimiento técnico de ensayo de análisis granulométrico por sedimentación mediante Sedigraph (PTE-MI-003)”^[70].

Se toman de 30 a 35 g de muestra que se colocan en un vaso de precipitados de 400 mL. Se añaden 50 mL de agua ultrapura y se adicionan 10 mL de agua oxigenada (110 volúmenes), agitando seguidamente durante unos minutos. Se tapa el vaso con un vidrio de reloj y se deja que la reacción inicial se complete (se deja de ver desprendimiento de CO₂) agitando periódicamente con varilla de vidrio.

A continuación, se calienta a 60°C y se agregan porciones de 5 mL de H₂O₂ cada 30 minutos hasta que no se observe reacción. Posteriormente se sigue calentando una hora para eliminar el exceso de agua oxigenada.

Se deja enfriar y sedimentar, y se elimina el sobrenadante por filtración a vacío con filtro de tamaño de poro de 0.45 µm. El sólido resultante se seca en estufa a 50°C y se muele manualmente en mortero de ágata.

Análisis mineralógico

El análisis cualitativo de las especies minerales presentes en la fracción fina se realiza de igual manera que con las bentonitas.

En las arcillas las reflexiones basales correspondientes a los planos (00l) son las que permiten identificar los distintos filosilicatos. Sin embargo, en las muestras en polvo estas reflexiones debidas a los planos a lo largo del eje c son poco intensas, ya que lo que tenemos es una gran cantidad de cristalitos orientados en todas las direcciones posibles para favorecer la difracción del mayor número de familias de planos que cumplan la Ley de Bragg. Para obtener un diagrama de difracción en el que las reflexiones basales queden reforzadas y aparezcan con gran intensidad, lo que se hace es disponer la muestra de tal forma que los cristalitos queden orientados preferentemente a lo largo de la dirección del eje c. Esto se logra mediante la preparación de los llamados agregados orientados (AO) según la cual, gracias a la estructura laminar de los filosilicatos, se consigue que los cristales se dispongan paralelamente de la forma más ordenada posible.

Se preparan los agregados orientados con el fin de estudiar la capacidad de hinchamiento de las esmectitas.

La metodología más habitual para obtener el agregado orientado es preparar una suspensión acuosa de la arcilla de entre 10 y 20 mg/cc y depositarla en dos portamuestras de vidrio por muestra.

Se procede de la siguiente manera: se pesan en granatario 0,2 g aproximadamente de fracción fina, se introducen en un tubo de ensayo y se añaden 10 mL de agua ultrapura. Los tubos se agitan por volteo durante una hora. Al observarse una adecuada dispersión no se procede a la eliminación del contenido amorfo (normalmente geles de sílice, alúmina, hierro...), detectado por un alto fondo en los diagramas de difracción, que puede actuar como cementante, y se continúa la agitación durante 24 horas. Además, los óxidos o hidróxidos amorfos no interfieren con el posterior proceso de catálisis en el que van a intervenir las montmorillonitas. En este periodo de tiempo también se procede tres veces a la sonicación durante treinta minutos en baño de ultrasonidos de las muestras para favorecer la disgregación y una dispersión homogénea de las partículas arcillosas.

Pasadas las 24 horas se toma con un cuenta gotas un volumen de suspensión de entre 2 cc y 3 cc, y se deposita lentamente sobre cada uno de los porta de vidrio esféricos (diámetro del portamuestras del difractómetro, **Figura 14**) de forma que la dispersión los cubra completamente y forme un ligero menisco. De esta manera, la tendencia natural de las partículas laminares es a depositarse sobre las caras de los cristales (planos basales). Finalmente se dejan secar los agregados orientados a temperatura ambiente.



Figura 14 Portamuestras y agregado orientado

Una vez secos, los AO se miden en el difractómetro.

En ocasiones dos clases distintas de filosilicatos presentan una reflexión basal a un valor igual o muy similar de espaciado, como por ejemplo las esmectitas sódicas y las vermiculitas, que generan un pico de difracción a 12,5 Å. En estos casos, para diferenciar el tipo de arcilla se somete a los AO a tratamientos que afectan de diferente manera a los espaciados entre sus planos basales (se modifica el parámetro c de la red cristalina). Los tratamientos más usuales son deshidratación por calentamiento y solvatación con etilenglicol.

Se realizan ambos tratamientos, un agregado orientado se calienta durante dos horas a 550°C, y el otro se deja 48h a 60°C en ambiente de etilenglicol. Posteriormente se realiza a cada uno el mismo barrido de difracción que al agregado secado al aire.

Análisis químico

Se efectúan los mismos análisis químicos que a las bentonitas siguiendo los mismos procedimientos de preparación de muestra. Además, se añaden las siguientes determinaciones:

1. Determinación de Al, Cr, Fe, Mn y Zn en fracción de óxidos amorfos^[71]

Esta determinación se lleva a cabo mediante la extracción de estos elementos metálicos de la fracción de material cuyo grado de ordenamiento cristalino es débil. La metodología a seguir se basa en el procedimiento propuesto por Tamm en 1922.

Se pesa 1.00 g. de muestra de fracción fina en balanza analítica con 0.1 mg de precisión y se coloca en un tubo de centrifuga de 50 mL. Se añaden 40 mL de reactivo de Tamm, que se prepara a partir de la disolución en 1 L de agua de 12.6 g de ácido oxálico y 24.8 g de oxalato amónico con pH ajustado a 3,3. Se recubre el tubo con papel de aluminio y se agita en agitador de volteo durante 30 minutos. Posteriormente se centrifuga a 3500 rpm durante 10 minutos y se decanta el extracto sobre un matraz aforado de 250 mL filtrando a través de un embudo colocado sobre el matraz con filtro Whatman® de tamaño de poro de 2.5 µm. Si en el extracto se observa turbidez se filtra a vacío con filtro de 0.45 µm. Se repite la operación sobre el residuo y se añade el extracto al matraz de 250 mL que se enrasa con agua ultrapura y se homogeneiza. El contenido en metales se determina mediante espectrometría de emisión atómica con plasma inductivo acoplado.

2. Determinación del pH en suspensión montmorillonita/agua

La determinación del pH se lleva a cabo como una medida de comparación de la acidez de las montmorillonitas procedentes de los yacimientos almerienses y la montmorillonita comercial K-10, cuya característica principal es que ha sido sometida a un proceso de acidificación para potenciar su acción catalítica.

La medición del pH se realiza siguiendo el procedimiento expuesto en la Norma UNE-ISO 10390:2012 “Calidad del suelo. Determinación del pH”^[72].

Se prepara una suspensión 1:5 (fracción en volumen) de montmorillonita y agua ultrapura en un vaso de precipitados partiendo de 10 g de muestra, y se agita en placa con agitación magnética durante una hora. La agitación debe realizarse a una velocidad tal que permita conseguir una suspensión razonablemente homogénea, pero evitándose la entrada de aire. Mientras tiene lugar la agitación se calibra el medidor de pH con electrodo de vidrio. Una vez transcurrida la hora se procede a la medición del pH de cada suspensión a la vez que se mantiene la agitación.

Análisis granulométrico.

La determinación de la distribución del tamaño de partícula se realiza por sedimentación con Sedigraph siguiendo el “Procedimiento técnico de ensayo de análisis granulométrico por sedimentación mediante Sedigraph (PTE-MI-003)^[70]”.

El análisis se inicia con la medición de la densidad según el “Procedimiento técnico de ensayo para la determinación de la densidad mediante picnómetro de helio (PTE-MI-004)^[73] con el equipo Accupyc 1330. Este aparato sólo requiere que la muestra este perfectamente seca y molida. En la **Tabla 1** se indican los pesos empleados y las densidades obtenidas para cada montmorillonita.

Tabla 1 Densidades y pesos de las muestras

	Densidad (g / cc)	Peso muestra (g)
K-10	2.3520	4.5410
Archidona	2.3001	5.7710
Morrón de Mateo	2.3436	5.3810
Los Trancos	2.2126	6.2610

A continuación, se realiza la dispersión de las muestras. Se pesan 5 g de arcilla, se traspasan a vasos de precipitados de 100 mL y se añaden 80 mL de una solución de polifosfato sódico al 0.5%. Se agita con varilla de vidrio y se deja 24 horas aproximadamente.

Pasado ese tiempo se agitan las muestras en placa con agitación magnética durante 30 minutos, se introducen después 10 minutos en baño de ultrasonidos y cuando se sacan del baño se agitan de manera inmediata con varilla de vidrio para mantener la dispersión hasta que se pasan a la cámara de mezcla del Sedigraph que posee un agitador magnético y mantiene la dispersión hasta que se realiza el análisis.

Determinación de la capacidad de intercambio catiónico y cationes de cambio

La capacidad de intercambio catiónico (C.I.C.) se lleva a cabo mediante el método del acetato amónico 1M a pH = 7.0 (Rhoades, 1982).

Se pesan 10 g de muestra molida y seca en balanza analítica con una precisión de 0.1 mg, se introducen en un bote de centrifuga de 200 mL y se añaden 100 mL de acetato amónico 1 M. Se agita la muestra en agitador de volteo durante dos horas y se deja en reposo hasta el día siguiente. Pasado ese tiempo se centrifugan las muestras a 5000 rpm durante 30 minutos y se filtra a vacío el sobrenadante para retener en el filtro (0.45 μm) las partículas finas que no han sedimentado. Se añaden a las muestras 80 mL de acetato amónico 1M y se vuelven a agitar durante 30 minutos. A continuación, se filtra el sólido a vacío recogiendo el percolado sobre la anterior fracción de 100 mL. El líquido se trasvasa a un matraz aforado de 200 mL y se enrasa con acetato amónico 1M. Esta disolución, que contiene los cationes de cambio intercambiados por la arcilla, se mide con espectrofotómetro de absorción atómica para la obtención de la concentración de Na, K, Ca y Mg, y por ICP-AES para el resto de metales.

Se continúa el procedimiento sometiendo a la muestra retenida en el embudo con placa filtrante a sucesivos lavados con alcohol etílico al 96% para eliminar el acetato amónico. El lavado se interrumpe cuando el lixiviado da negativo al test de Nessler. Este reactivo químico se usa para detectar pequeñas cantidades de amoníaco (NH_3) o catión amonio (NH_4^+) y consiste en una solución 0.09 M de tetrayodomercuriato (II) de potasio ($\text{K}_2[\text{HgI}_4]$) en una solución 2.5 M de hidróxido de potasio (KOH). En presencia de amoníaco o catión amonio, toma coloración amarilla-naranja y en grandes concentraciones se forma un precipitado de color naranja^[74].

Se transfiere la muestra de sólido y el papel de filtro a un matraz Kjeldahl, se añaden 400 mL de agua ultrapura, 10 g de NaCl y piedra pómez en cantidad suficiente como para que se cubra la casi totalidad de la superficie de la mezcla. En un Erlenmeyer de 250 mL se añaden 50 mL de ácido bórico al 4% y 10 gotas de rojo de metilo. Se coloca el Erlenmeyer de recogida de destilado en el montaje de destilación (**Figura 15**) procurando que el tubo toque el fondo del matraz.



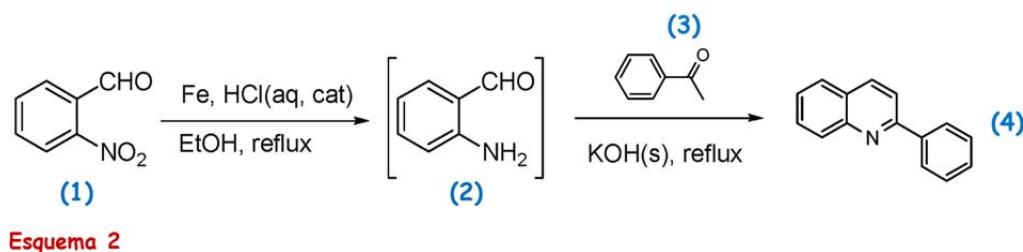
Figura 15 Montaje de destilación

Se añaden 40 mL de NaOH 1M al matraz Kjeldahl y se coloca en el equipo de destilación. Se abre el grifo del agua, se acopla la manta calefactora al matraz Kjeldahl y se comienza a calentar. La destilación se para cuando se obtienen en el Erlenmeyer 200 mL de destilado. Finalmente se valora el destilado con HCl 0,1M y se calcula la capacidad de intercambio catiónico en meq /100 g de muestra.

4.3.2. Parte dos: Síntesis de 2-fenilquinolina

SÍNTESIS NO CATALIZADA POR MONTMORILLONITA

En primer lugar se describe la metodología para la síntesis de 2-fenilquinolina no catalizada por montmorillonita presentada por Li *et al.*^[75] (**Esquema 2**).



La realización de este protocolo de síntesis tiene como objetivo disponer del producto 2-fenilquinolina para poder utilizarlo como referencia en el seguimiento por cromatografía en capa fina de la síntesis verde catalizada por montmorillonita.

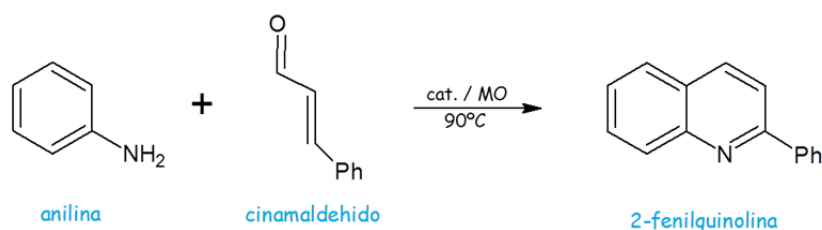
Procedimiento experimental: a una disolución de 1 mmol de *o*-nitrobenzaldehído (**1**) en 3 mL de etanol preparada en matraz de fondo redondo de 50 mL se le añaden 4.0 mmol de hierro pulverizado seguidos de 0.5 mL de una disolución acuosa de HCl 0.1 N. La mezcla de reacción se calienta a 95°C durante 40 minutos con agitación vigorosa.

A continuación, se añaden al medio de reacción 1.0 mmol de acetofenona (**3**) y después 1.2 mmol de KOH pulverizado. Éste último se adiciona lentamente en pequeñas porciones debido a que la reacción es exotérmica. Nuevamente se calienta la mezcla a 95 °C con agitación durante 30 minutos.

Cuando la mezcla final se ha enfriado a temperatura ambiente se le añaden 50 mL de diclorometano y se filtra a través de un filtro de celita. El filtrado se lava con 10 mL de agua, y se procede a la extracción de la fase acuosa con dos porciones de diclorometano de 15 mL cada una. Se combinan los extractos de fase orgánica, se secan con MgSO₄, se filtran y se elimina el disolvente. El crudo se purifica mediante cromatografía flash con sílica gel y la mezcla EtOAc/hexano como eluyente. Se obtiene un sólido amarillento que se confirma como 2-fenilquinolina (**4**) mediante ¹H-RMN y ¹³C-RMN.

SÍNTESIS VERDE CATALIZADA POR MONTMORILLONITA

La metodología a seguir es la propuesta por De Paolis *et al.*^[1] en la que se emplea un microondas CEM Discover Benchmate, un modelo especialmente diseñado para síntesis de emisión focalizada de la radiación microondas sobre el reactor. Esta característica hace que el calentamiento sea más rápido e intenso y que por tanto sólo sean necesarios 6 minutos de reacción (**Esquema 3**).



Esquema 3

Procedimiento experimental: Se disuelven 1.5 mmol de anilina y 1.0 mmol de cinamaldehído en 3 mL de diclorometano en el reactor que va a ser usado para el microondas (reactor OMNI XP 1500). Se agita la mezcla durante unos segundos para asegurar la disolución de los reactivos en el disolvente y se añaden 0.5 g de montmorillonita. Se vuelve a agitar vigorosamente la mezcla hasta que el disolvente se ha evaporado por completo, dando lugar a la arcilla seca en cuyos poros quedan los reactivos adsorbidos. Se introduce el reactor al microondas (CEM MARS 5) y se irradia a 1200 W durante 5 horas.

Pasado este tiempo, se procede a la separación por filtración del catalizador de los productos formados mediante la adición de diclorometano al sólido. Se comprueba por cromatografía en capa fina utilizando como referencia la 2-fenilquinolina sintetizada previamente con el procedimiento de Li *et al.*^[75] que el producto mayoritario de reacción tiene el mismo R_f. La completa separación se consigue tras la adición a la arcilla de 4 volúmenes de 20 mL de diclorometano, realizándose una cromatografía en capa fina con acetato de etilo/hexano como eluyente para asegurar que toda la quinolina ha sido separada de la montmorillonita.

Finalmente, se elimina el disolvente mediante rotavapor y el crudo se purifica a través de cromatografía en columna con sílica gel empleando como eluyente la mezcla acetato de etilo/hexano, obteniéndose un sólido amarillo que se confirma como 2-fenilquinolina mediante ¹H-RMN y ¹³C-RMN.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Análisis mineralógico

La mineralogía tanto de los materiales bentónicos como de la fracción fina se estudia mediante difracción de rayos X por el método del polvo policristalino, técnica que nos permite evaluar el orden a largo alcance de las fases cristalinas. Para ello se emplea el software de interpretación de datos de difracción HighScore 3.0.4 de PANalytical y la base de datos PDF-2 (ICDD).

Los diagramas de difracción tanto de las bentonitas, como de las fracciones finas correspondientes, se caracterizan por la presencia de picos de cierta anchura y asimétricos debidos al pequeño tamaño de los cristales que constituyen la muestra, a un posible grado de cristalinidad bajo y a que las esmectitas presentan desorden de apilamiento de las láminas según la dirección del eje c. Los resultados del análisis cualitativo mineralógico son los siguientes:

- **B. Archidona:** Filosilicatos (esmectita, mica), plagioclasa, cuarzo y cristobalita (indicios).
- **Archidona:** Montmorillonita y plagioclasa (indicios).

- **B. Morrón de Mateo:** Filosilicatos (esmectita, mica), feldespatos (plagioclasa y feldespato potásico), cuarzo, cristobalita, zeolita, anfíbol.
- **Morrón de Mateo:** Montmorillonita, beidellita, cristobalita, cuarzo, e indicios de zeolita y plagioclasa.

- **B. Los Trancos:** Filosilicatos (esmectita, caolinita (indicios)), plagioclasa y cuarzo.
- **Los Trancos:** Montmorillonita.

- **K-10:** Filosilicatos (mica, montmorillonita, caolinita (indicios)), cuarzo y plagioclasa (indicios).

En lo referente a la composición mineralógica de las bentonitas se indica la presencia de esmectita y no de montmorillonita porque ésta no puede determinarse con claridad, dado que en el perfil de difracción de las bentonitas pueden encajar otras esmectitas. Las esmectitas quedan identificadas por la presencia en todas las muestras de la reflexión basal (001) característica de estos filosilicatos entre los 12.5 Å y los 15 Å. También se confirma, gracias a la reflexión (060), que se trata de esmectitas dioctaédricas. Esta reflexión permite diferenciar entre esmectitas dioctaédricas y trioctaédricas porque las dimensiones del parámetro de celda b son más sensibles al

tamaño de los cationes de la capa octaédrica que las de los parámetro a y c. En el caso de las esmectitas dioctaédricas, salvo para la nontronita que aparece a 1.521 Å, la reflexión (060) se sitúa entre 1.492 Å y 1.505 Å, como es el caso de nuestras cuatro muestras^[57].

Sabemos que las bentonitas no tienen volkonskoita como esmectita debido a que se trata de un mineral que contiene un 15% aproximadamente de Cr₂O₃ (Ross, 1960)^[31], cantidad de cromo que los análisis químicos (apartado “5.2. Análisis químico”) no revelan en ninguna de las muestras.

Por otra parte, existe un test, el test de Greene-Kelly (Greene-Kelly, 1952, 1953), que permite diferenciar la montmorillonita de la saponita, la nontronita y la beidellita^[57]. Por las reflexiones (060) la saponita (trioctaédrica) y la nontronita son descartadas. Debido a que se solicitó expresamente a las canteras que enviaran muestras ricas en montmorillonita no se ha llevado a cabo este test, por lo que se emplean únicamente los resultados de difracción de la fracción fina, en la que la fase esmectita es más pura y, en consecuencia, más fácilmente identificable, como método de diferenciación entre la montmorillonita y la beidellita. El análisis de difracción de dicha fracción indica que la esmectita presente en el material bentónico es montmorillonita.

Sin embargo, el análisis de fases minerales arroja que la esmectita presente en la bentonita Morrón de Mateo es una mezcla de montmorillonitas, con sus reflexiones basales (001) a 12.9 Å y 15 Å, y beidellita, cuyo pico principal aparece a 12.4 Å, además de presentar la mayor cantidad de minerales adicionales a los filosilicatos, lo que se refleja también en su fracción fina. La beidellita se caracteriza porque la carga negativa de las láminas procede mayoritariamente de las sustituciones isomórficas de Al por Si en la capa tetraédrica, de manera que más del 50% de la carga total se concentra en dicha capa. En la región Sur de Cabo de Gata, de donde procede la muestra B. Morrón de Mateo, existe un menor grado de alteración hidrotermal de la roca original, lo que favorece la formación de esmectitas con mayor sustitución tetraédrica de aluminio y mayor contenido en hierro como es el caso de la beidellita, y da lugar a que la bentonita presente más concentración de minerales accesorios que las muestras procedentes del Cortijo de Archidona y Los Trancos^[76].

En cuanto a los minerales accesorios son los que aparecen comúnmente en la Serrata de Níjar y las zonas Norte y Sur de Cabo de Gata heredados de la roca volcánica original^[4,5]. En estas regiones las bentonitas se originaron por alteración hidrotermal de rocas volcánicas ácidas (Clasificación TAS (Total Alkali Silica)^[77]: >63% de sílice),

dacitas y riolitas, e intermedias (Clasificación TAS: $52\% < \text{SiO}_2 < 63\%$), andesita, y rocas subvolcánicas mediante fluidos de origen meteórico recalentados. La composición mineral de estas rocas incluye plagioclasas, feldespato potásico, cuarzo, anfíbol (hornblenda) y mica^[78-80]. También pueden aparecer minerales neoformados durante el proceso de alteración como la cristobalita encontrada en B. Archidona y B. Morrón de Mateo. La presencia de zeolitas de tipo mordenita, como la identificada en el análisis de difracción, es común en la zona de Morrón de Mateo^[76].

De las fracciones finas Los Trancos es la que presenta una fase más pura, aunque pueden existir otros minerales en concentraciones bajas no detectables por difracción de rayos X.

Los difractogramas interpretados están disponibles en el **Anexo II**.

El estudio de los **agregados orientados** obtenidos por secado al aire, por tratamiento de solvatación con etilenglicol, y por deshidratación mediante calentamiento a 550°C muestra, mediante los cambios del espaciado correspondiente a la reflexión basal (001), cómo las montmorillonitas hinchan al quedar retenido en su espacio interlamilar el etilenglicol, hecho que se traduce en un desplazamiento del pico principal con respecto al del agregado secado al aire a valores mayores de espaciado, en torno a los 17 \AA , y cómo las arcillas pierden el agua retenida en su interior al calentar, hecho que se observa al aparecer este pico a un espaciado menor debido al estrechamiento de la distancia entre láminas, en torno a los $9\text{-}10 \text{ \AA}$.

Por otro lado, también se pueden observar las reflexiones basales de mayor orden, (002), (003), (004) y hasta la (005) en el agregado con etilenglicol, características de las esmectitas.

En Archidona y Morrón de Mateo el valor de las reflexiones (002) y (003) en el agregado solvatado con etilenglicol podría indicar la presencia de interestratificado illita/esmectita, ya que el espaciado (002) aparece a un valor por encima del de una esmectita pura (8.46 \AA), y la reflexión (003) se encuentra a un valor de espaciado menor que el correspondiente a una esmectita pura (5.64 \AA), hechos que ocurren cuando hay este tipo de interestratificado^[57].

Para la muestra K-10 los picos son más irregulares, asimétricos y de menor intensidad que para Archidona, Morrón de Mateo y Los Trancos. Esto es debido a la pérdida de cristalinidad que se produce en la arcilla de partida cuando se realiza sobre ella el tratamiento ácido que da lugar a la obtención de la montmorillonita comercial.

Los difractogramas de los agregados orientados se encuentran reflejados en el **Anexo II**.

Finalmente, se realiza una estimación semicuantitativa del contenido de esmectita en las bentonitas, en las fracciones finas y en la montmorillonita comercial utilizando el método de los poderes reflectantes. Según este método, se divide el área (calculada por el software HighScore) de las reflexiones diagnóstico de cada fase mineral en el polvo total entre su correspondiente poder reflectante. Para la muestra K-10 se emplean para la montmorillonita y la mica, las áreas de los picos diagnóstico que aparecen en el agregado solvatado con etilenglicol.

En el **Anexo II** se encuentra la **Tabla 2** en la que se recogen los poderes reflectantes de cada mineral y las reflexiones sobre las que se aplican.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

- **B. Archidona:** 89% de montmorillonita.
- **Archidona:** 98% de montmorillonita.

- **B. Morrón de Mateo:** 74 % de montmorillonita-beidellita.
- **Morrón de Mateo:** 75% de montmorillonita-beidellita.

- **B. Los Trancos:** 83% de montmorillonita.
- **Los Trancos:** 100% de montmorillonita.

- **K-10:** 54% de montmorillonita.

Estos valores se encuentran en consonancia con los datos mineralógicos recopilados por Reyes *et al.*^[4] para una selección de 289 bentonitas de la región volcánica de Cabo de Gata. Los valores más bajos de esmectita en la bentonita Morrón de Mateo pueden ser consecuencia de la menor alteración sufrida por los materiales volcánicos de origen^[76].

5.2. Análisis químico

5.2.1. Elementos mayores

Los resultados del análisis de elementos mayores en las bentonitas y las fracciones finas realizados por fluorescencia de rayos X, espectrofotometría de absorción atómica para el Na, y los datos de la pérdida por calcinación se recogen en la **Tabla 3** del **Anexo III**.

Debido a que el equipo de FRX Zetium ha sido adquirido recientemente por los Laboratorios Generales del IGME, aún no se ha realizado la estimación de la

incertidumbre para cada elemento. De forma orientativa se indican en el **Anexo III** las incertidumbres calculadas con el anterior equipo MagiX (PANalytical). Respecto a los datos de Na obtenidos con el espectrofotómetro de absorción atómica en mg/L la precisión, expresada en %RSD, oscila entre 0.3 y 1.3 para las siete medidas realizadas.

Como se desprenden de los resultados de los elementos mayores existe una gran similitud entre los datos analizados para las bentonitas y para la fracción fina, hecho que es consistente con la presencia de un alto porcentaje de esmectita en las bentonitas.

Los valores y alternancias en el contenido porcentual de los elementos mayores son acordes con la mineralogía encontrada en las muestras, con porcentajes de aluminio y magnesio concordantes con la presencia de esmectitas dioctaédricas. Estos resultados son coincidentes con los datos reportados por Reyes *et al.*^[4] para las bentonitas y fracciones finas procedentes de la Serrata de Níjar y las zonas Norte y Sur de Cabo de Gata.

La variación más destacable se produce para el CaO entre B. Morrón de Mateo y su fracción fina, en la que disminuye casi seis veces su porcentaje con respecto a la bentonita. Únicamente podemos conjeturar que tal vez hubiera alguna sal cálcica que fue solubilizada durante la preparación de la suspensión acuosa de la muestra de bentonita.

El grado de alteración hidrotermal de las rocas originales disminuye de norte (Los Trancos) a sur (Morrón de Mateo), lo que explica que los contenidos de hierro sean mayores para la muestra procedente del yacimiento de Morrón de Mateo (contiene beidellita), y menores para el material obtenido del yacimiento Los Trancos^[76].

Respecto al alto contenido en sílice de la montmorillonita K-10, es debido al elevado porcentaje de mica (30%) apreciable en la mineralogía obtenida por difracción de rayos X. Por otro lado, su menor concentración de Mg con respecto a las arcilla naturales se debe a que el proceso de acidificación al que es sometida la montmorillonita original produce la disolución en sitios octaédricos de Mg y Al^[81], aunque en el caso de este último elemento no se ve una disminución severa con respecto a las muestras no modificadas debido a su contenido en mica.

5.2.2. Elementos traza

La determinación de elementos menores se ha realizado por fluorescencia de rayos X y por ICP-MS para cubrir entre ambas técnicas un mayor rango de elementos analizados. La estimación de la incertidumbre asociada a ambas técnicas fue obtenida tras el análisis de varios materiales de referencia certificados de diferentes matrices geológicas (estimación realizada para el anterior equipo de FRX, MagiX), encontrándose que la precisión de las medidas, expresada en %RSD, era menor al 10% y, en la mayoría de los elementos, menor al 6% salvo para el Cr (16%). Por otra parte, a excepción del Cr, Ni y Cu, los datos de concentración medidos se encontraban en el intervalo $RCV \pm U$ (RCV: Reference Certificated Value; U: error relativo) con errores relativos inferiores al 15% excepto para Sb, Co, Ni, Cu y Tl^[82].

Los resultados se indican en el **Anexo IV**, en las **Tablas 4 y 5**.

Para los valores de Cr existe una discrepancia entre los datos obtenidos por ambas técnicas. Aparecen más bajas las concentraciones analizadas por FRX, esto es debido a que el patrón de calibración correspondiente dio valores por debajo de lo esperado, de manera que se toman como buenos los resultados medidos con el ICP-MS.

El contenido de elementos traza depende fundamentalmente del tipo de roca original, buena parte procede de ella, y del grado de alteración. Las esmectitas pueden retener en su estructura cationes que por sus características pueden sustituir al silicio y aluminio en posiciones tetraédricas y octaédricas respectivamente, o pueden retenerlos como cationes de cambio, ya sean metales alcalinos o alcalinotérreos como Be y Ba, o elementos de transición^[83,84]. También, una pequeña parte de los elementos traza puede estar contenida en los minerales accesorios^[84], de manera que las disminuciones bruscas en la concentración de un elemento en la fracción fina con respecto a la bentonita de origen se asocian a que dichos elementos pertenecen a las fases minerales que acompañan a la arcilla.

Al igual que ocurre con el contenido de elementos mayoritarios, los resultados obtenidos para los elementos traza son los esperados en función de la mineralogía y el origen de las bentonitas estudiadas^[76].

En bentonitas ricas en esmectita, e incluso en esmectitas que proceden de rocas más básicas, las concentraciones de cationes de la primera serie de transición (Cr, Cu, Co, Ni, Fe, Mn) acumulados durante el proceso de alteración hidrotermal son suficientes como para producir bentonitas coloreadas en la zona de la Serrata de Níjar, en nuestro

caso la bentonita de Archidona tiene tonalidad verdosa, y en la zona Sur de la Sierra de Gata, como ocurre con la muestra Morrón de Mateo de coloración parda^[85]. El contenido relativamente alto de Ba también está relacionado con la coloración y en el caso de nuestras muestras su concentración es elevada con respecto a otros elementos. Junto con el Ba destacan los valores de Zr y Sr.

5.2.3. Determinación de Al, Cr, Fe, Mn y Zn en material amorfo de la fracción fina

El análisis de Al, Cr, Fe, Mn y Zn en la fracción de óxidos amorfos o de baja cristalinidad no detectados por difracción de rayos X se lleva a cabo mediante espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo. Para esta técnica las incertidumbres asociadas son similares a las calculadas para elementos traza medidos por fluorescencia de rayos X y espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo, indicadas en el apartado anterior.

Los resultados obtenidos en la determinación de estos elementos quedan resumidos en la **Tabla 6** del **Anexo V**.

A tenor de los datos expuestos, las concentraciones de materiales poco cristalinos o amorfos de estos elementos son mínimas. De nuevo, de entre las arcillas naturales, Morrón de Mateo es la que presenta un mayor contenido de hierro en material amorfo en consonancia con el quimismo de la roca original^[76].

Esta determinación se ha realizado para tener una mejor idea del contenido de Fe y Al que forma parte de la composición química de las esmectitas.

5.2.4. Determinación de pH de la fracción fina

A continuación se indican los valores de pH medidos en la suspensión formada entre el agua y la fracción fina extraída a cada bentonita:

- **Archidona:** pH = 7.88
- **Morrón de mateo:** pH = 9.46
- **Los trancos:** pH = 7.18
- **K-10:** pH = 3.67

De estos datos se desprende claramente que, como era lo esperado, la montmorillonita modificada K-10 es la que aporta una mayor acidez al medio acuoso con el que se pone

en contacto, puesto que se trata de una arcilla sometida a un proceso de acidificación en la que no sólo la concentración de protones es mayor, sino que también aumenta el número de grupos silanol activos en sitios accesibles^[81].

El valor tan alcalino para Morrón de Mateo se debe a que las bentonitas de esta zona proceden en gran medida de rocas de basicidad intermedia, andesitas, que no han sufrido un proceso muy intenso de alteración hidrotermal^[76].

5.3. Análisis granulométrico de la fracción fina

El objetivo de la separación de la fracción fina no sólo es eliminar o reducir al máximo todo mineral accesorio de las bentonitas para obtener una fase lo más pura posible de montmorillonita, sino también obtener la arcilla en un tamaño de partícula muy pequeño para que así la superficie específica activa pueda ser mayor, y, en consecuencia, se favorezca la actividad catalítica de estas esmectitas.

De los datos recogidos en las **Tablas 7, 8 y 9 del Anexo VI** se extrae que para la muestra Archidona el 99.4% de sus partículas tienen un tamaño inferior a 0.002 mm, para Morrón de Mateo este porcentaje es del 99.8% y para Los Trancos es del 98.9%, por lo que se puede concluir que el proceso de separación de la fracción inferior a 2 micras se ha realizado con éxito, y que de las tres muestras Morrón de Mateo es la que presenta la menor distribución de tamaños puesto que el 99.5% de sus partículas se encuentran por debajo de los 0.0002 mm, mientras que este porcentaje es del 86 % y 53% para Archidona y Los Trancos respectivamente.

En cuanto a la montmorillonita comercial K-10, a pesar de encontrarse finamente molida, según los resultados indicados en la **Tabla 10 del Anexo VI** es la que presenta un tamaño de partícula más grueso, lo que no afecta a sus capacidades catalíticas mejoradas por el tratamiento ácido de la arcilla original.

Se incluyen también en el **Anexo VI** las gráficas de la distribución granulométrica de cada muestra.

5.4. Propiedades de adsorción de la fracción fina

5.4.1. Superficie específica y porosidad por adsorción de N₂

La superficie específica o el área superficial de un material se define como el área por unidad de masa de las superficies externas e internas (poros y canales) de las partículas que constituyen el sólido, expresada en m²g⁻¹.

Se ha determinado este parámetro a partir de la adsorción de N₂ empleando el método BET (Brunauer, Emmett y Teller). Según este método, la adsorción se ajusta a una isoterma expresada por una ecuación matemática a partir de la cual se calcula el volumen de gas adsorbido sobre la superficie en una monocapa, parámetro que se relaciona, a través del área ocupada por una molécula de N₂, con el área superficial del sólido estudiado^[86].

Antes de determinar la isoterma de adsorción las muestras son desgasificadas durante 20 horas a una temperatura de 90°C.

La caracterización textural de una muestra realizada a partir de la determinación de isotermas de adsorción de nitrógeno permite también el estudio de la micro- y mesoporosidad, siempre que ésta sea una porosidad abierta. A bajas presiones relativas ($P/P^0 \approx 0.2$) se produce la adsorción en la superficie externa de las partículas y en la superficie interna de los microporos (0-2 nm). A mayores presiones ($0.4 < P/P^0 < 0.95$) comienza a producirse la adsorción de una segunda y tercera capa acompañada de la condensación en mesoporos (2-50 nm), hasta que a presiones relativas próximas a la unidad se produce la condensación en macroporos (>50 nm). (Clasificación IUPAC de tamaño de poro)^[87,88].

El estudio de la mesoporosidad se lleva a cabo mediante el método BJH que emplea la ecuación del espesor de Halsey para un rango de diámetro de poro de entre 2 nm y 300 nm, el de la microporosidad se realiza mediante el modelo Horvath-Kawazoe y el modelo t-plot, con el que se compara la isoterma de adsorción experimental con una isoterma de referencia obtenida de un sólido no poroso, y el volumen total de poros se calcula a partir del volumen adsorbido a la máxima presión relativa alcanzada por la isoterma de adsorción^[86].

Para las arcillas no modificadas, Archidona, Morrón de Mateo y Los Trancos, se obtiene el mismo resultado para la isoterma de adsorción: las muestras presentan una isoterma **tipo IV** según la clasificación de la IUPAC, que es característica de sólidos

mesoporosos. En estos sólidos tiene lugar un incremento importante de la cantidad de gas adsorbido a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas. El ciclo de histéresis es de tipo **H4**, característico de sólidos laminares que contienen poros en forma de rendija muy estrechos.

La arcilla modificada por tratamiento ácido, la K-10, presenta igualmente una isoterma de **tipo IV**, sin embargo, su ciclo de histéresis es de **tipo H3**, característico de materiales compuestos por partículas laminares y poros flexibles con morfología de tipo rendija abierta o poros de tipo capilar con cuerpos anchos y cuellos cortos y estrechos^[88,89].

En el **Anexo VII** se adjunta la representación de las isotermas de adsorción para cada muestra y una comparativa de las cuatro isotermas. La curva de histéresis aparece en el rango de multicapa y normalmente se asocia con la condensación capilar en los mesoporos. Si se observa la comparativa de las cuatro muestras se aprecia que el volumen de gas adsorbido para K-10 es mayor en todo el rango de presión relativa, indicativo de que este material presenta una mayor porosidad y distinta estructura porosa que las arcillas no modificadas.

También, se adjunta una comparativa para las cuatro montmorillonitas de la representación del término $1/[Q(P^0/P-1)]$ de la isoterma BET en el intervalo de presión relativa comprendido entre 0 y 0.26. En este intervalo se debe obtener una recta, cuantos más puntos formen dicha recta y cuanto mayor sea el intervalo de presión relativa abarcado más se acerca la muestra al comportamiento ideal por el cual la multicapa de gas adsorbido no empieza a formarse hasta que no se ha creado la monocapa. De nuestras cuatro muestras, K-10 es la que genera una recta con mayor coeficiente de correlación en un mayor intervalo de presión relativa con respecto a las esmectitas naturales, quienes tienen similar comportamiento entre sí.

El resto de datos obtenidos para cada una de las montmorillonitas se encuentran reflejados en la **Tabla 11** del **Anexo VII**.

Comparando los datos, la arcilla comercial K-10 es la que presenta mayor superficie específica, aunque es la de menor superficie de microporo, y mayor volumen total de poro, lo que concuerda con el hecho de haber sido sometida a tratamiento ácido, ya que este procedimiento tiene como resultado un aumento de la porosidad y la superficie específica^[23,90].

De las arcillas naturales encontramos que Morrón de Mateo es la que tiene mayor superficie específica (contiene beidellita cuya área superficial es más elevada que la de la montmorillonita), así como un valor de volumen total de poro también más alto. En cuanto a Archidona y Los Trancos sus resultados son similares.

5.4.2. Porosimetría por intrusión de mercurio

La caracterización de la macro- y mesoporosidad se realiza por porosimetría de intrusión de mercurio, técnica que consiste en la penetración controlada de mercurio como respuesta a una presión hidrostática aplicada, existiendo una relación matemática entre el diámetro de poro llenado por el mercurio y la presión necesaria para que se produzca tal intrusión. Permite estudiar el entramado poroso de los sólidos en un rango que oscila entre $0,003 \mu\text{m} - 360 \mu\text{m}$ ^[86].

En el **Anexo VIII** se incluye la **Tabla 12** donde se resumen los resultados obtenidos para cada muestra. De estos datos se desprende, como cabe esperar, que K-10 tiene una mayor estructura meso- y macroporosa, lo que queda reflejado en los valores del volumen total de poros, el área total de poros y el porcentaje de porosidad.

Para las esmectitas no modificadas los valores de la cantidad de mercurio introducida en los sólidos junto con el porcentaje de porosidad indican un entramado macro- y mesoporoso de mayor magnitud en Archidona, seguida de Los Trancos y Morrón de Mateo. Ésta última soporta una menor intrusión de mercurio, lo que concuerda con una mayor población de mesoporos respecto a los macroporos en su estructura.

En lo referente al área total de poros, es un dato que equivale a la superficie específica y que se determina suponiendo para los poros una geometría cilíndrica. Cuanto mayor sea este valor de área, mayor será la proporción de poros de menor tamaño^[86]. Según los resultados de la **Tabla 12**, que concuerdan con los obtenidos para la superficie específica por adsorción de N_2 , la mayor cantidad de poros de tamaño mesoporo es para K-10, seguida de Morrón de Mateo, Archidona y por último Los Trancos.

En el **Anexo VIII** se muestran las gráficas del volumen de intrusión/extrusión frente a la presión y el tamaño de poro para cada muestra, así como una comparativa para las cuatro muestras de las curvas de histéresis. En dicha comparativa se ve claramente como la montmorillonita K-10 es la que presenta un sistema poroso tal que permite la intrusión de valores superiores de mercurio.

5.4.3. Capacidad de intercambio catiónico y cationes de cambio

El estudio de la presencia de cationes intercambiables poco polarizables (relación carga/radio alta) se relaciona con la acidez de tipo Brønsted de las arcillas debido a que la hidrólisis del agua asociada a dichos cationes, junto con la de cationes procedentes de posiciones octaédricas que han interactuado con moléculas de agua por no tener su esfera de coordinación completa es la principal fuente de protones.

Se ha realizado el análisis de los cationes de cambio, Na, K, Ca y Mg, que se encuentran en mayor porcentaje, por espectroscopía de absorción atómica con una precisión de los datos obtenidos en mg/L, expresada en %RSD, que oscila entre 0.1 y 1.3. Debido a que las esmectitas son capaces de retener también, aunque en menores cantidades con respecto al Na, K, Ca y Mg, otros metales alcalinos y alcalinotérreos, y elementos de transición en su espaciado interlaminaar^[83,84], se ha llevado a cabo de forma complementaria un análisis por espectroscopía de emisión atómica para determinar si hay presentes otros metales intercambiables lo suficientemente ácidos como para provocar la hidrólisis del agua coordinada.

En la **Tabla 13** del **Anexo IX** se indican los valores, expresados en meq/100g, de los cationes de Na, K, Ca y Mg, la suma de los cationes de cambio (ΣC) y la capacidad de intercambio catiónico (CIC) obtenida por destilación.

A la hora de analizar los resultados de los cationes de cambio y la capacidad de cambio de las esmectitas se debe tener en cuenta que un valor de cambio ligeramente inferior a la suma de los cationes de cambio puede ser debido a la presencia de cationes solubles. Los datos obtenidos concuerdan con los esperados para esmectitas procedentes de las regiones estudiadas^[5,76,91].

Los valores calculados tanto de cationes de cambio como de capacidad de intercambio para la montmorillonita K-10 son menores que en el resto de arcillas naturales debido a que con el tratamiento ácido los cationes de cambio son reemplazados por H^+ .

En todas las muestras existe predominio de los cationes Ca, Mg y Na frente al K, que aparece como accesorio, hecho que encaja con los resultados obtenidos previamente para muestras analizadas en estos yacimientos^[76].

En el caso de la muestra Morrón de Mateo, el contenido en sodio intercambiable es ligeramente superior a la media obtenida en anteriores estudios para muestras sondeadas

en esta zona. Esto puede ser debido a que la muestra pudiera estar contaminada por sales marinas transportadas por la lluvia^[76].

El contenido en ppm y en meq/100g de los cationes de cambio minoritarios detectados por espectroscopía de emisión atómica se muestra en la **Tabla 14** del **Anexo IX**. No se ha realizado el cálculo de los meq/100g de Mn debido a que no se sabe cuál es su estado de oxidación.

Entre los cationes de mayor acidez destacan aquellos que son de pequeño radio, alta carga y poco electropositivos, de manera que su capacidad polarizante origina la hidrólisis de las moléculas del agua con las que se coordinan^[56,92].

De los principales cationes de intercambio, Na y K interaccionan muy débilmente con el agua debido a su alta entalpía de hidratación lo que implica que no tiene lugar la reacción de hidrólisis. Por su parte, Ca y Mg presentan una entalpía de hidratación menor que les permite una interacción más intensa con moléculas de agua, no obstante, son ácidos débiles, aunque el Mg muestra un mayor carácter ácido con respecto al Ca porque su tamaño es menor y su electronegatividad mayor, lo que hace que su capacidad polarizante sea relativamente más elevada^[56,93].

De los cationes de cambio analizados por ICP-AES vemos que las concentraciones son muy bajas y que, como su relación carga/radio es inferior a la del Mg, son cationes neutros que no contribuyen a la acidez de tipo Brönsted en las esmectitas.

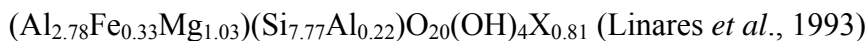
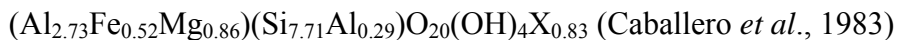
Los cationes trivalentes Fe, Al (en % en las muestras) y Cr (en ppm en las muestras), de mayor relación carga/radio que los cationes anteriores, son cationes ácidos que provocan con facilidad la hidrólisis del agua de coordinación aportando protones, sin embargo, no se encuentran como cationes de cambio sino formando parte de la estructura cristalina de las esmectitas.

5.5. Fórmulas estructurales

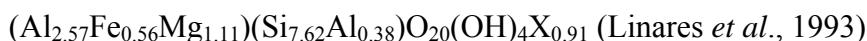
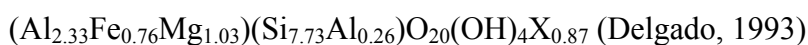
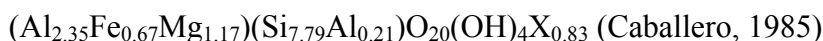
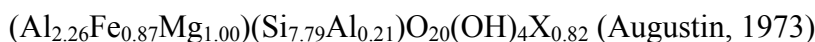
Las fórmulas estructurales deben ser determinadas a partir de fracciones finas en las que exista esmectita como único mineral, y en las que se hayan eliminado los geles amorfos y el Mg de cambio. Dado que no se han realizado estos tratamientos en las fracciones finas utilizadas en este estudio, y debido a que en el caso de Archidona y Morrón de Mateo hay pequeñas cantidades de otros minerales, se indican a continuación, a modo de referencia orientativa, la media de las fórmulas estructurales calculadas por varios

autores para esmectitas de muestras sondeadas en los yacimientos del Cortijo de Archidona, Morrón de Mateo y Los Trancos^[5,91]:

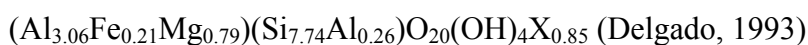
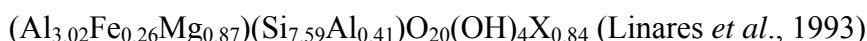
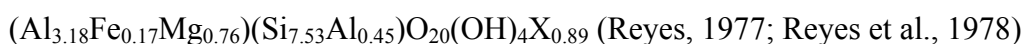
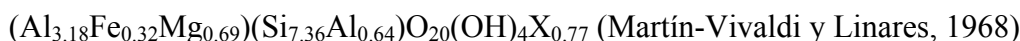
Cortijo de Archidona



Morrón de Mateo



Los Trancos



De las fórmulas expuestas se pueden extraer, en función de los valores medios, las siguientes conclusiones:

- Las sustituciones tetraédricas son mayores para las montmorillonitas del yacimiento Los Trancos y similares para Morrón de Mateo y el Cortijo de Archidona.

- Las sustituciones octaédricas son mayores para los materiales de Morrón de Mateo, seguidos por las arcillas del Cortijo de Archidona y por último por las del yacimiento de Los Trancos. Los porcentajes del contenido medio de Al, Fe y Mg en la capa octaédrica siguen el siguiente orden:

Al → Los Trancos (72%) > Archidona (67%) > Morrón de Mateo (61%)

Fe → Morrón de Mateo (12%) > Archidona (8%) > Los Trancos (6%)

Mg → Morrón de Mateo (26%) > Archidona (25%) > Los Trancos (22%)

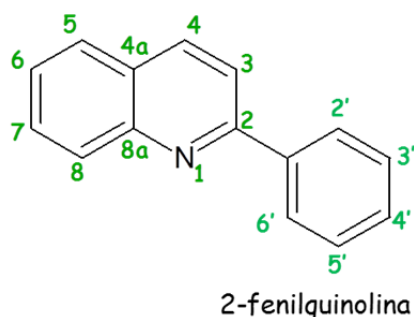
- El valor medio de la carga (X^+) es muy parecido para las tres arcillas, aunque ligeramente superior en las muestras procedentes de Morrón de Mateo

Teniendo en cuenta los contenidos de Al, Fe y Mg obtenidos por fluorescencia de rayos X (**Tabla 3** en **Anexo III**), los porcentajes de Al y Fe en amorfos (**Tabla 6** en **Anexo V**), los minerales accesorios en la fracción fina que pueden contener Al (apartado “5.1. Análisis mineralógico”), y el porcentaje de Mg procedente de los cationes de cambio (expresado en tanto por ciento de MgO se tiene: Archidona: 0.53%; Morrón de Mateo: 0.26%; Los Trancos: 1.03%), se concluye que los datos obtenidos para Archidona, Morrón de Mateo y Los Trancos encajan con las variaciones esperadas para estos elementos según las fórmulas estructurales arriba indicadas.

5.6. Síntesis de 2-fenilquinolina

5.6.1. Síntesis convencional no catalizada por arcilla

La preparación de 2-fenilquinolina a partir de *o*-nitrobenzaldehído y acetofenona^[75] dio como resultado la obtención de un sólido amarillo con un rendimiento del 99% que fue caracterizado por ¹H-RMN y ¹³C-RMN. Los resultados del espectro de resonancia magnética nuclear fueron comparados con datos bibliográficos^[94] confirmándose que era el producto buscado.



¹H-RMN (CDCl₃, δ 7.26 ppm): δ = 8.25-8.16 (mc, 4H, H3, H8, H2'/H6'), 7.89 (d, 1H, *J* = 8.6 Hz, H4), 7.84 (d, 1H, *J* = 8.1 Hz, H5), 7.74 (ddd, 1H, *J* = 8.1 y 1.4 Hz, H6), 7.56-7.49 (mc, 3H, H7, H3'/H5'), 7.47 (tt, 1H, *J* = 7.2 y 2.2 Hz, H4').

¹³C-RMN (100MHz, CDCl₃, δ 77.0 ppm): δ = 157.2, 137.1, 129.8, 129.4, 128.8, 127.6, 127.4, 127.1, 126.4, 119.0.

En el **Anexo X** se adjuntan los espectros ¹H-RMN y ¹³C-RMN para la 2-fenilquinolina.

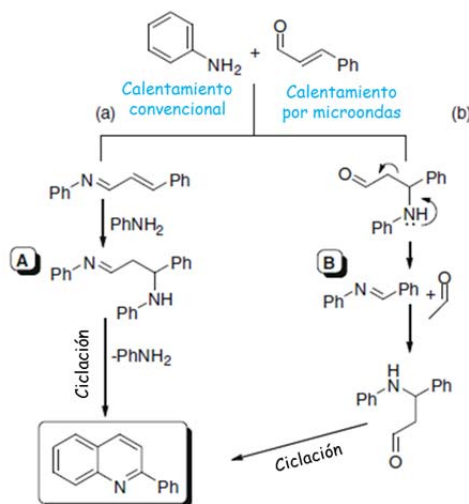
5.6.2. Síntesis catalizada por arcilla

Esta síntesis^[1] dio lugar a la obtención para cada una de las muestras de un sólido amarillento cuya caracterización por RMN confirmó que se trataba de 2-fenilquinolina. A continuación se indican en la **Tabla 15** los rendimientos de reacción:

Tabla 15: Rendimientos de la síntesis de 2-fenilquinolina catalizada por arcillas.

MUESTRAS	RENDIMIENTO
Archidona	23%
Morrón de Mateo	29%
Los Trancos	29%
K-10	28%

En el estudio realizado por De Paolis *et al*^[1], se proponen dos mecanismos de reacción principales (**Esquema 4**) según la síntesis tenga lugar por calentamiento convencional o mediante calentamiento por microondas basándose en la observación, bajo las diferentes condiciones, de la formación de los intermedios A y B sugeridos para cada mecanismo de reacción.



Esquema 4

Ambos mecanismos requieren que la reacción sea catalizada por un ácido de Brønsted, por lo que en las montmorillonitas los sitios ácidos de este tipo son los responsables de la catálisis.

Como se explicó en el fundamento teórico, la principal fuente de acidez de tipo Brønsted proviene de la hidrólisis de las moléculas de agua enlazadas a cationes polarizantes procedentes de posiciones octaédricas que aparecen en los bordes de las láminas o en defectos cristalinos, como escalones, en las superficies de las mismas, o procedentes de la hidrólisis del agua coordinada a los cationes de cambio ácidos. Entre estos cationes se encuentran el Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} o Zn^{2+} [56].

Por otra parte, propiedades como la capacidad de hinchamiento de las esmectitas, su superficie específica, su grado de porosidad y la dimensionalidad de estas cavidades porosas son factores que contribuyen a la hora de evaluar la actividad catalítica de estos sólidos. Respecto a la capacidad de adsorción por parte de las arcillas de los reactivos orgánicos no hay datos para realizar una comparación entre las muestras evaluadas.

En lo que se refiere a la capacidad expansiva de las muestras estudiadas, según los diagramas de difracción para los agregados orientados (**Figuras 23, 24, 25 y 26 del Anexo II**) todas ellas amplían su espaciado interlaminar (001) a valores prácticamente idénticos (16.8 Å -16.9 Å)

A tenor del resto de características analizadas para cada una de las esmectitas, es de esperar que la montmorillonita comercial K-10 sea, comparativamente hablando, un efectivo catalizador por su acidez incrementada, por su elevada superficie específica y por su alto grado de porosidad. No obstante, Los Trancos y Morrón de Mateo muestran una actividad catalítica ligeramente superior, hecho que puede tener relación con el menor contenido en montmorillonita que presenta K-10 respecto a las arcillas naturales, o con la menor superficie microporosa que tiene este catalizador comercial, ya que la baja dimensionalidad supone restricciones en el movimiento y orientación del sustrato que permiten una mayor concentración de reactivos en los sitios activos facilitándose así la frecuencia de las colisiones.

Según los datos de la **Tabla 15**, Los trancos y Morrón de Mateo son las esmectitas que mejor resultado catalítico han ofrecido. Desde un punto de vista composicional, lo lógico es deducir que su mayor capacidad de catálisis se debe a un mayor porcentaje en sitios accesibles de grupos -OH y de cationes estructurales (mayoritarios y minoritarios) que puedan aportar acidez de tipo Brønsted. Fijándonos en los valores medios de las fórmulas estructurales expuestas en el apartado “5.5. Fórmulas estructurales”, ambas arcillas son las que presentan mayor contenido en Al y Fe octaédrico respectivamente, cationes que destacan por su acidez. En cuanto al Mg, las tres montmorillonitas no

modificadas poseen en su capa octaédrica valores similares, y, aunque la acidez de este catión es menor que la del Fe y el Al, Los Trancos contiene una mayor cantidad de meq/100g de Mg intercambiable (**Tabla 13** en **Anexo IX**).

Por otro lado, Morrón de Mateo se distingue por ser la arcilla que mayor superficie específica tiene después de K-10, y mayor superficie de micro- y mesoporos. Por su parte, aunque Los Trancos presenta respecto a Archidona un porcentaje de porosidad ligeramente inferior y menor cantidad de mesoporos, su tamaño de mesoporo calculado tanto por adsorción de N₂ como por intrusión de Hg es menor (también lo es respecto a Morrón de Mateo), factor que, como ya se ha explicado, puede favorecer la catálisis.

A pesar de estos datos, los resultados desprendidos de los análisis de superficie específica y porosidad no ofrecen grandes diferencias entre las montmorillonitas naturales (**Tablas 11** y **12** de los **Anexos VII** y **VIII** respectivamente), por lo que se deduce que el factor de más peso a la hora de evaluar la actividad catalítica es la presencia de sitios ácidos accesibles.

Es destacable que, aunque Morrón de Mateo es la fracción fina con menor contenido en esmectita (según el método de los poderes reflectantes 75%) debido a los minerales accesorios que la acompañan, se ha obtenido con ella el mismo rendimiento que con Los Trancos. Esto indica que la cantidad de sitios ácidos accesibles en su estructura y sus propiedades superficiales y de porosidad compensan este hecho. Por otra parte, esta arcilla contiene beidellita (detectada por difracción de rayos X, **Figura 19** en **Anexo II**). Si la beidellita se encuentra en un porcentaje bajo, supondría que las propiedades catalíticas de la montmorillonita Morrón de Mateo son muy buenas, en cambio, si el contenido en beidellita es alto, supondría que dicha esmectita presenta también características catalíticas resaltables.

En cuanto a Archidona, su porcentaje de Al en la hoja octaédrica según las fórmulas estructurales calculadas para muestras procedentes del Cortijo de Archidona es próximo al de Morrón de Mateo; el porcentaje de Fe es próximo al de Los Trancos; tiene un valor más elevado de meq/100g de Mg intercambiable que Morrón de Mateo (**Tabla 13** en **Anexo IX**); y, aunque en cantidades traza, contiene cationes que pueden aportar cierta acidez, como Cr, Ni Cu y Zn, en valores superiores a Los Trancos (**Tablas 4** y **5** en **Anexo IV**). A pesar de estos datos, si bien su resultado catalítico no es significativamente mucho peor que el del resto de arcillas, es la montmorillonita que ha proporcionado el rendimiento más bajo, lo que nos lleva a deducir que esto se debe a

que presenta una exposición de sitios ácidos ligeramente menor en comparación con el resto de esmectitas.

Toda esta información expuesta se puede resumir en que los rendimientos obtenidos con las cuatro muestras estudiadas son muy bajos y no hay grandes diferencias entre ellos.

Finalmente, cabe mencionar que los porcentajes de los crudos de reacción extraídos de las arcillas tras el calentamiento en microondas se encuentran entre el 62 y 74% con respecto a la cantidad estequiométrica de producto que debería haberse obtenido, es decir, se han formado durante el proceso de reacción subproductos que quedan retenidos en las montmorillonitas mediante algún tipo de interacción fuerte no reversible.

6. CONCLUSIONES

Las conclusiones que podemos deducir de los resultados aportados en el estudio de la actividad catalítica de montmorillonitas de origen natural y de la montmorillonita comercial K-10 son las siguientes:

- En base a los rendimientos de reacción obtenidos para la síntesis sostenible de 2-fenilquinolina con el microondas utilizado, podemos decir que las características y propiedades de las arcillas naturales que permiten su empleo como catalizadores ácidos son comparables a las de la montmorillonita comercial K-10.
- De las tres muestras de montmorillonita evaluadas no existen diferencias importantes en cuanto a los rendimientos de reacción en la síntesis de la 2-fenilquinolina, ya que oscilan entre 23% y 29%, sin embargo, destaca la acción catalítica de Morrón de Mateo cuyo porcentaje en montmorillonita-beidellita es menor que los porcentajes de montmorillonita en Archidona y Los Trancos, que rozan el 100% de esmectita.
- Los datos aportados en cuanto a superficie específica, estructura mesoporosa y elevada capacidad de cambio catiónico sugieren que las arcillas procedentes de los yacimientos del Cortijo de Archidona, Morrón de Mateo y Los Trancos, serían buenos materiales para soportar modificaciones que condujeran a la obtención de catalizadores más eficaces.
- Es aconsejable una caracterización más completa de las esmectitas que incluya un estudio de los sitios ácidos y de la capacidad de adsorción de los reactivos de partida, anilina y cinamaldehído, para aportar información más exacta sobre la capacidad catalítica de estas montmorillonitas no modificadas.
- Los óptimos resultados reportados por De Paolis *et al.*^[1] para la síntesis de 2-fenilquinolina utilizando el catalizador comercial K-10 (rto: 95%), en comparación con los conseguidos para dicho catalizador en este trabajo, indican que la energía calorífica aportada por el microondas empleado no ha sido la adecuada para llevar a cabo de forma efectiva esta reacción, lo que ha provocado la generación de subproductos que, además, han quedado fuertemente retenidos en la estructura de las esmectitas.

- Según lo indicado en el punto anterior, se recomendaría seleccionar otra síntesis, o repetir esta misma con el microondas apropiado, para obtener conclusiones más fiables sobre las propiedades catalíticas de las montmorillonitas seleccionadas.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] De Paolis, O.; Teixeira, L.; Török, Bela. Synthesis of quinolines by a solid-catalyzed microwave-assisted domino cyclation-aromatization approach. *Tet. Lett.* **2009**, 50, 2939-2942.
- [2] Caballero, E. Quimismo del proceso de bentonización en la región volcánica de Cabo de Gata (Almería). Tesis Doctoral, Universidad de Granada, España, 1985.
- [3] Caballero, E.; Reyes, E.; Linares, J; Huertas, F. Hydrothermal solutions related to bentonite génesis, Cabo de Gata region, Almería, SE Spain. *Mineralogica et Petrografica Acta.* **1985a**, 29-A, 187-196. Caballero E.; Reyes, E.; Yusta, A. Las bentonitas de la zona Sur de Cabo de Gata, Almería. Geología y Mineralogía. *Acta Geológica Hispánica.* **1985b**, 20, 267-287.
- [4] Reyes, E.; Caballero, E.; Huertas, F.; Linares, J. Bentonite deposits from Cabo de Gata region, Almería, Spain. *Field Book Guide, Euroclay-87, Excursion A.* **1987**, 9-32.
- [5] Delgado, A.; Caballero, E; Reyes, E. Bentonite deposits at Cabo de Gata (Almería, Spain). *2 nd Biennial SGA Meeting, Granada. Field Trip Guide Book.* **1993**, 81-100.
- [6] Quinoleína. <https://es.wikipedia.org/wiki/Quinole%C3%ADna> (acceso 8 mayo 2016).
- [7] Quinolines.
http://samples.sainsburysebooks.co.uk/9780470188538_sample_378752.pdf (acceso 8 mayo 2016).
- [8] Prajapati, S. M.; Patel, K. D.; Vekariya, R. H. Recent advances in the synthesis of quinolones: a review. *RCS Adv.* **2014**, 4, 24463-24476.
- [9] Marella, A.; Prakash, O.; Saha, R. Quinoline: A versatile heterocyclic. *Saudi Pharm. Jour.* **2013**, 21, 1-12. [Online]
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1319016412000278> (acceso 8 mayo 2016).

- [10] Ranu, B. C.; Hajra, A.; Jana, U. Microwave-assisted simple synthesis of quinolines from anilines and alkyl vinyl ketones on the surface of silica gel in the presence of indium(III) chloride. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 531-533.
- [11] Goswami, S. J.; Hazra, A.; Adak, A. K. One-pot solvent and catalyst-free synthesis of functionalized 1,8-naphthyridines and quinolines by microwave irradiation. *J. Heterocyclic Chem.* **2007**, 44, 1191-1194.
- [12] Kulkarni, A.; Török, B. Microwave-assisted multicomponent domino cyclization–aromatization: an efficient approach for the synthesis of substituted quinolones. *Green Chem.* **2010**, 12, 875-878.
- [13] Mirza, B.; Samiei, S. S. Microwave Assisted One-Pot Preparation of Quinoline Derivatives without any Solvent According to Green Chemistry. *J. Chem. Chem. Eng.* **2011**, 5, 644-647.
- [14] Cabildo, M.P.; Cornago M.P.; Escolástico, C.; Esteban, S.; Farrán, M.A.; Pérez, M.; Sanz, D. Procesos orgánicos de bajo impacto ambiental. Química verde, 1ª ed.; UNED, Madrid, 2006; pp 13-37, 89-113, 219.
- [15] Cavildo, V.; Martín, R.M.; López, A.J. Catálisis heterogénea y radiación microondas, una tecnología alternativa para un desarrollo sostenible. *100cias@uned.* **2008**, 1, 116-121. [Online] <http://e-spacio.uned.es:8080/fedora/get/bibliuned:revista100cias-2008-1ne-2003/Documento.pdf> (acceso 5 mayo 2016).
- [16] Varma, R. S.; Dahiya, R.; Kumar, S. Clay catalyzed synthesis of imines and enamines under solvent-free conditions using microwave irradiation. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 2039-2042.
- [17] Marvi, O.; Giahi, M. Montmorillonite KSF Clay as Novel and Recyclable Heterogeneous Catalyst for the Microwave Mediated Synthesis of Indan-1,3-Diones. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2009**, 30, 2918-2920.
- [18] Marvi, O.; Alizadeh, A.; Zarrabi, S. Montmorillonite K-10 Clay as an Efficient Reusable Heterogeneous Catalyst for the Solvent-Free Microwave Mediated Synthesis of 5-Substituted 1*H*-Tetrazoles. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2011**, 32, 4001-4004.

- [19] Safari, J.; Javadian, L. Montmorillonite K-10 as a catalyst in the synthesis of 5,5-disubstituted hydantoins under ultrasound irradiation. *J. Chem. Sci.* **2013**, 125, 981-987.
- [20] Rocchi, D.; González, J. F.; Menéndez, C. Montmorillonite Clay-Promoted, Solvent-Free Cross-Aldol Condensations under Focused Microwave Irradiation. *Molecules.* **2014**, 19, 7317-7326.
- [21] Crecente, J. Síntesis orgánica asistida por microondas. Obtención de enolcarbamatos, tetrahidroisoquinolinas, benzoazepinas, tiazolinas, sulfuros de fosfoles, isoflavonas, arilcumalinas, cumarinocumarinas, y núcleos de dendrímeros. Aplicaciones, 1ª ed.; USC, Santiago de Compostela, 2010; pp 1-46. [Online] <https://goo.gl/qPbR9f> (acceso 5 mayo 2016).
- [22] Aradilla, D.; Pujol, R.O.; Estrany, F. La química de la radiación de microondas. *Técnica Industrial.* **2009**, 284, 55-58. [Online] <http://www.tecnicaindustrial.es/tiadmin/numeros/66/75/a75.pdf>. (acceso 5 mayo 2016).
- [23] Kaur, N.; Kishore, D. Montmorillonite: An efficient, heterogeneous and green catalyst for organic synthesis. *J. Chem. Pharm. Res.* **2012**, 4, 991-1015.
- [24] Arcillas.
http://caminos.udc.es/info/asignaturas/grado_tecic/211/algloki/pdfs/ARCILLAS.pdf (acceso 22 mayo 2016).
- [25] U. S. Geological Survey. www.usgs.gov/ (acceso 12 junio (2016)
- [26] Clasificaciones normalizadas de suelos.
<http://www.udc.es/dep/dtcon/estructuras/ETSAC/Publicaciones/pub-val/Suelos/suelos.pdf> (16 mayo 2016).
- [27] Geología. Bentonitas.
www.loseskakeados.com/joomla/index.php?option=com_docman&task=doc_download&gid=2569&Itemid=486.> (acceso 15 mayo 2016).

- [28] Kaufhold, S.; Dohrmann, R.; Ufer, K.; Meyer, F.M. Comparison of methods for the quantification of montmorillonite in bentonite. *Applied Clay Science*. **2002**, 22, 145-151.
- [29] Tuohi, C. H.; Grillet, A.; Reinert, L. Separation and purification of montmorillonite and polyethylene oxide modified montmorillonite from Vietnamese bentonites. *Applied Clay Science*. **2010**, 49, 229-238.
- [30] Montmorillonite.
<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/montmorillonite.pdf> (acceso 16 mayo 2016).
- [31] Minerals of the Montmorillonite Group. Their Origin and Relations to Soils and Clays. <http://pubs.usgs.gov/pp/0205b/report.pdf> (acceso 12 junio 2016).
- [32] Mineralogía Tema 27.5 Filosilicatos.
http://ocw.uniovi.es/pluginfile.php/730/mod_resource/content/1/1C_C11_812_A/contenidos%20en%20pdf%20para%20descargar/27-5.pdf (acceso 14 mayo 2016).
- [33] Filosilicatos.
www2.montes.upm.es/Dptos/dsrn/Edafologia/aplicaciones/GIMR/page.php?q=5e4e6af6cd9 (acceso 15 mayo 2016).
- [34] Las arcillas. El barro noble.
<http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/109/html/arcillas.html> (acceso 08 junio 2016).
- [35] Silicati. <http://www.whatischemistry.unina.it/it/silicate.html> (acceso 15 mayo 2016).
- [36] MacEwan, D. M. C. Montmorillonite Minerals. En *The X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals*; Brown, G., Ed.; Jarrold and Sons LTD., Norwich, 1961; pp 143-207.
- [37] Ponencia RMN en arcillas.
<http://es.slideshare.net/nefferyanez/ponencia-rmn-en-arcillas>. (15 mayo 2016).

- [38] Kumar, B. S.; Dhakshinamoorthy, A.; Pitchumani, K. K10 montmorillonite clays as environmentally benign catalysts for organic reactions. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, 4, pp 2378-2396.
- [39] Brindley, G. W. Order-Disorder in Clay Minerals Structures. En Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification; Brindley, G. W.; Brown, G., Ed.; Spottiswoode Ballantyne LTD., Colchester and London, 1980; pp 125-195.
- [40] Nikalje, M. D.; Phukan, P.; Sudalai, A. Recent advances in clay-catalyzed organic transformations. *Org. Prep. and Proc. Intern.: T. N. Jour. for Org. Synth.* **2000**, 32, pp 1-40.
- [41] Nagendrappa, G.; Organic synthesis using clay and clay-supported catalysts. *Appl. Clay Sci.* **2011**, 53, 106-138.
- [42] Varma, R. S. Clay and clay supported reagents in organic synthesis. *Tetrahedron.* **2002**, 1235-1255.
- [43] Vogels, R. J. M. J.; Kloprogge, J. T.; Geus, J. W. Catalytic activity of synthetic saponite clays: effects of tetrahedral and octahedral composition. *J. Catal.* **2005**, 231, 443-452.
- [44] Dasgupta, S.; Török, B. Application of clay catalysts in organic synthesis. A review. *Org. Prep. Proced. Int.* **2008**, 40, 1-65.
- [45] Ranu B. C.; Chattopadhyay, K. Green procedures for the synthesis of useful molecules avoiding hazardous solvents and toxic catalysts. Eco-friendly synthesis of fine chemicals. *Royal Society of Chemistry, Cambridge, U. K.* **2009**, 186-219.
- [46] Zhou, C.-H. Emerging trends and challenges in synthetic clay-based materials and layered double hydroxides. *Appl. Clay Sci.* **2010**, 48, 1-4.
- [47] Ruiz-Hitzky, E.; Van Meerbeek, A. Clay mineral and organoclay polymer composite. En Handbook of Clay Science; Bergaya, F.; Theng, B. K. G.; Lagaly, G., Ed.; Developments in Clay Science; Elsevier, LTD., 2006; pp 592-595.
- [48] Singh, B.; Patial, J.; Sharma, P. Influence of acidity of montmorillonite and modified montmorillonite clay minerals for the conversion of

- longifolene to isolongifolene. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2007**, 266, 215-220.
- [49] Moronta, A.; Oberto, T.; Carruyo, G. Isomerization of 1-butene catalyzed by ion-exchanged, pillared and ion-exchanged/pillared clays. *Appl. Catal. A Gen.* **2008**, 173-178.
- [50] Motokura, K.; Fujita, N.; Mori, K. An acidic layered clay is combined with a basic layered clay for one-pot sequential reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9674-9675. Motokura, K.; Matsunaga, Tada, M.; Iwasawa, Y. Layered materials with coexisting acidic and basic sites for catalytic one-pot reaction sequences. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 7944-7945.
- [51] Lagaly, G.; Ogawa, M.; Dékány, I. Clay mineral organic interactions. En *Handbook of Clay Science*; Bergaya, F.; Theng, B. K. G.; Lagaly, G., Ed.; *Developments in Clay Science*; Elsevier, LTD., 2006; pp 318-320.
- [52] Naeimi, H; Rabiei, K. Montmorillonite as a Heterogeneous Catalyst in the Efficient, Mild and One Pot Synthesis of Schiff Bases under Solvent-Free Conditions. *J. Chin. Chem. Soc.* **2011**, 58, 1-5.
- [53] Ferris, J. P. Mineral Catalysis and Prebiotic Synthesis: Montmorillonite-Catalyzed Formation of RNA. *Elements.* **2005**, 1, 145-149.
- [54] Schoonheydt, R. A.; Johnston, C. T. Surface and interface chemistry of clay minerals. En *Handbook of Clay Science*; Bergaya, F.; Theng, B. K. G.; Lagaly, G., Ed.; *Developments in Clay Science*; Elsevier, LTD., 2006; pp 87-99.
- [55] Adams, J. M.; McCabe, R. W. Clay minerals as catalysts. En *Handbook of Clay Science*; Bergaya, F.; Theng, B. K. G.; Lagaly, G., Ed.; *Developments in Clay Science*; Elsevier, LTD., 2006; pp 541-581.
- [56] Burriel, F; Lucena, F; Arribas, S; Hernández, J. *Química Analítica Cualitativa*, 18^a ed.; Paraninfo S. A., Madrid, 2008; pp 235-241.
- [57] Moore, D. M.; Reynolds, R. C. *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, 1^a ed.; Oxford University Press, Inc., 1989; pp 219-224, 251.

- [58] Fundamentos de reactividad inorgánica.
http://www3.uah.es/edejesus/resumenes/QI/Tema_3A.pdf (acceso 15 junio 2016).
- [59] García, M. Procedimiento técnico de ensayo para la preparación mecánica de materiales geológicos con fines analíticos. (PTE-MI-008), 2001. IGME.
- [60] del Molaral, B.; Ugarte, E. Procedimiento técnico de ensayo para análisis de fases cristalinas mediante difracción de rayos X. (PTE-RX-004), 2011. IGME.
- [61] Aplicaciones de la difracción de rayos X por el método de polvo.
www.drxp.info (acceso 1 de julio 2016).
- [62] Bellido, E. Procedimiento técnico de ensayo para la determinación de elementos mayoritarios en muestras geológicas mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitudes de onda. (PTE-FRX-001), 2013. IGME.
- [63] Reyes, J. Procedimiento técnico de ensayo para la determinación de sodio en materiales geológicos por espectrofotometría de emisión atómica. (PTE-QU-035), 2002. IGME.
- [64] Reyes, J. Procedimiento técnico de ensayo para la determinación de la pérdida por calcinación en materiales geológicos. Método Gravimétrico. (PTE-QU-006), 2006. IGME.
- [65] Bellido, E. Procedimiento técnico de ensayo de determinación de elementos traza en suelos, rocas y sedimentos mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X. (PTE-RX-003), 2004. IGME.
- [66] Ficha de datos de seguridad.
<http://geiic.com/files/fichas%20productos/elvacite.pdf> (acceso 12 julio 2016).
- [67] Ley de Stokes. https://es.wikipedia.org/wiki/Ley_de_Stokes (acceso 16 julio 2016).

- [68] Tema 3. Propiedades de los ácidos nucleicos. Métodos de análisis. <http://slideplayer.es/slide/3615910/> (acceso 16 julio 2016).
- [69] Bravo, J. A. Determinación de la distribución de tamaño de partícula en suelos. Teoría. *Revista de Investigación de Física*. 2001, 4, 51-64.
- [70] García, M. Procedimiento técnico de ensayo de análisis granulométrico por sedimentación mediante Sedigraph (PTE-MI-003), 2016. IGME.
- [71] Hernández, J.; Meurer, E. Óxidos de hierro en los suelos: sus propiedades y su caracterización con énfasis en los estudios de retención de fósforo. *Agrociencia*. 1997, 1, 1-14. [Online] <http://www.acuedi.org/ddata/5070.pdf> (acceso 8 julio 2016).
- [72] AENOR. Norma UNE-ISO 10390, Calidad del suelo. Determinación del pH. 2012.
- [73] García, M. Procedimiento técnico de ensayo para la determinación de la densidad mediante picnómetro de helio (PTE-MI-004), 2004. IGME.
- [74] Reactivo de Nessler.
https://es.wikipedia.org/wiki/Reactivo_de_Ne%C3%9Fler (acceso 18 julio 2016).
- [75] Li, A.; Ahmed, E.; Chen, X. A highly effective one-spot synthesis of quinolines from o-nitroarylcarbaldehydes. *Org. Biomol. Chem*. 2007, 5, 61-64.
- [76] Linares, J. et al. Investigación de bentonitas como materiales de sellado para almacenamiento de residuos radiactivos de alta actividad. Publicación Técnica N° 01/93, Enresa.
- [77] Clasificación TAS.
https://es.wikipedia.org/wiki/Clasificaci%C3%B3n_TAS (acceso 10 septiembre 2016).
- [78] Dacita. <https://es.wikipedia.org/wiki/Dacita> (acceso 10 septiembre 2016).
- [79] Andesita. <https://es.wikipedia.org/wiki/Andesita> (acceso 10 septiembre 216).
- [80] Riolita. <https://es.wikipedia.org/wiki/Riolita> (acceso 10 septiembre 2016).

- [81] Darehkordi, A.; Sadegh Hosseini, S. M.; Tahmooresi, M. Montmorillonite modified as an efficient and environment friendly catalyst for one-pot synthesis of 3,4-dihydropyrimidine-2(1H)ones. *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*. **2012**, 9, 49-57.
- [82] Castillo-Carrión, M.; Martín, J.A. Comparision of ICP-MS, ICP-AES and XRF: performance optimization of trace elements analysis in rocks.
- [83] Caballero, E.; Reyes, E.; Huertas, F. Elementos traza en las bentonitas de Almería. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*. **1986**, 9, 63-70.
- [84] Linares, J.; Caballero, E.; Reyes, E.; Huertas, F. Trace elements mobility in bentonite formation. En *The Practical Applications of Trace Elements and Isotopes to Enviromental Biogeochemistry and Mineral Resources Evaluation*; Hurts, R. W.; Davis, T. E.; Augustithis, S. S., Ed; Theophrastus Publications, Athens, 1987; pp 230-250.
- [85] Linares, J.; Huertas, F.; Lachica, M. Geochemistry of trace elements during the genesis of coloured bentonites. En *Proceedings of the International Clay Conference 1972*; Serratosa, J. M., Ed; CSIC, Madrid, 1973; PP 351-360.
- [86] Campos, R.; Barrios, I.; González, A. M. Caracterización Petrofísica de las Formaciones Geológicas de la Antiforma de Arroyal (Aguilar de Campoo-Palencia) como Posibles Rocas Almacén y Sello en la Planta de Desarrollo Tecnológico de Almacenamiento Geológico de CO₂ (Hontomín-Burgos). Informe Técnico CIEMAT, 2013.
- [87] Mintova, S.; Cejka, J. Micro/mesoporous composites. En *Introduction to Zeolite Science and Practice*; Cejka, J.; van Bekumm, H.; Corma, A.; Schüth, F., Ed.; *Studies in Surface Science and Catalysis*; Elsevier B.V., 2007; pp 301–326.
- [88] Adsorción de gases por sólidos. Isotermas de adsorción-desorción. Porosidad. <http://www.uco.es/~iq2sagrl/TranspAdsGases.pdf> (acceso 12 septiembre 2016).

- [89] Adsorción física de gases y vapores por carbones. https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/4291/6/adsorcion_fisica_4.pdf (acceso 13 septiembre 2016).
- [90] Ravichandran, J; Sivasankar, B. Properties and catalytic activity of acid-modified montmorillonite and vermiculite. *Clays and Clay Minerals*. **1997**, 45, 854-858.
- [91] Caballero, E.; Jiménez de Cisneros, C.; Huertas, F.J. Bentonites from Cabo de Gata, Almería, Spain: a mineralogical and geochemical overview. *Clay Minerals*. **2005**, 40, 463-480.
- [92] Ácidos y bases. <http://www.bdigital.unal.edu.co/1735/2/9583367125.2.pdf> (acceso 11 septiembre 2016).
- [93] Meunier, A. *Clays*, 1ª ed.; © Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 2005; pp 191-230.
- [94] Giménez, A; Ávila, A; Ruiz, G. Estudios químicos, biológicos y farmacológicos de Galipea Longiflora, Krause. *Revista Boliviana de Química*. **2005**, 22, 94-107. Xu, X.; Zhang, X.; Liu, W. Synthesis of 2-substituted quinolines from alcohols. *Tetrahedron Lett*. **2015**, 56, 3790–3792.

8. ANEXOS

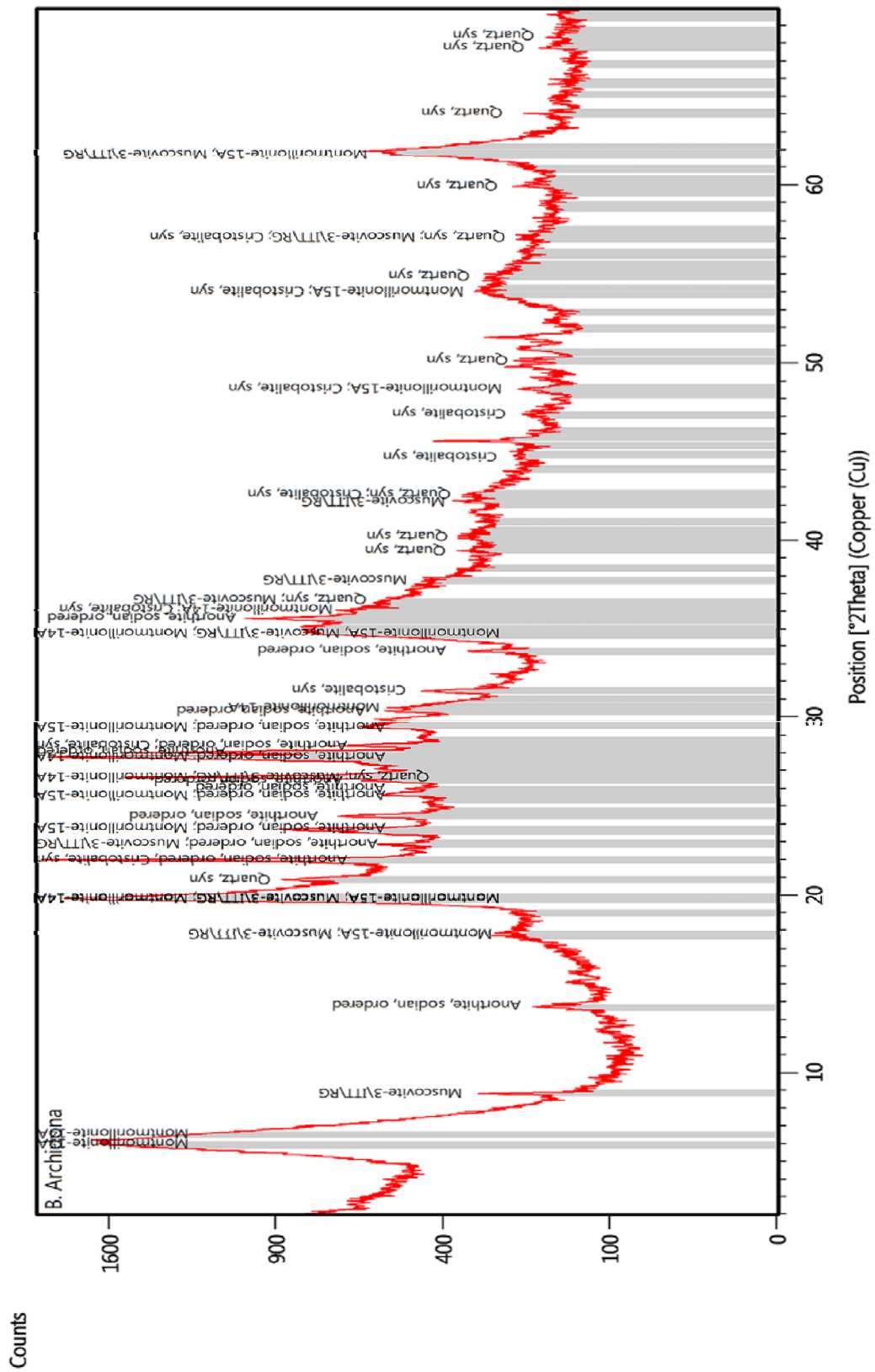
Anexo I. Materiales y aparatos

- Mortero de porcelana (20 cm diámetro)
- Cápsula de aleación Pt:Au (95:5)
- Balanza de precisión Mettler AX105DR
- Matraces aforados 100, 200 y 250 mL
- Filtro Whatman® 589/2 banda blanca
- Platillo de aleación Pt:Au:Rh (95:3:2)
- Cápsulas de porcelana (35x45x12)
- Botes centrífuga de 50, 200 mL y 0.5 L
- Purificador de agua Elix®, Merck
- Agitador de volteo Heildoph Reax 2
- Tubos de polipropileno de 10 mL
- Centrífuga Selecta macrotronic-BL
- Purificador de agua Milli-Di® (Merck)
- Tubos de ensayo con tapón de 10 mL
- Vasos de precipitados de 100 y 400 mL
- Portas de vidrio de 3 cm de diámetro
- Baño de ultrasonidos TranssonicTS540
- Baño de ultrasonidos Selecta
- Erlenmeyer de 50 y 250 mL
- Manta calefactora Fibroman-N
- Medidor de pH Crison microPH 2000
- Balanza analítica Sartorius A200S
- Matraz de fondo redondo de 50 y 250mL
- Micropipetas intervalo de 20 µL a 10 mL
- Balanza analítica Sartorius LE244S
- Microondas CEM MARS 5
- Rotavapor Tokyo Rikakakai
- Placa Selecta Plactronic
- Mortero de ágata (12 cm diámetro)
- Tubos de ensayo de 10 y 15 mL
- Cubeta para TCL
- Lámpara UV Raytech a 365 y 254 nm
- Destilador a subebullición de ácidos Saville
- Cuarteador mecánico
- Embudos de vidrio
- Mufla Hobersal HD-230
- Granatario Mettler PJ400
- Crisoles aleación Pt:Au (95:5)
- Imanes agitadores
- Mufla Nabertherm
- Prensa Herzog
- Reactores de Teflón®
- Frasco de polietileno
- Pipeta de 3 y 100 mL
- Centrífuga Sigma 6-16
- Tamiz de 20 µm
- Estufa Selecta
- Cuenta gotas
- Granatario Sartorius TE612
- Filtro Whatman® 5, 90 mm
- Embudo con placa filtrante
- Bureta de 50 mL
- Matraz Kjeldahl
- Molino Siebtechnik
- Micropipetas de
- Varilla de vidrio
- Vidrios de reloj
- Reactores OMNI XP 1500
- Cristalizador
- Filtro de celita
- Embudo de extracción
- Probetas de 10 y 100 mL
- Jeringuillas de 1 y 5 mL
- Placa Selecta Rotaterm
- Accupyc 1330
- Filtro 0.45 µm Millipore

- Placas 20x20 cm para TLC de sílica gel 60 F₂₅₄
- Placa de agitación magnética con calor Heidolph
- Destilador a subebullición de ácidos Berghoh BSB-939
- Columna cromatográfica de 2x44 cm con reservorio de 250 mL

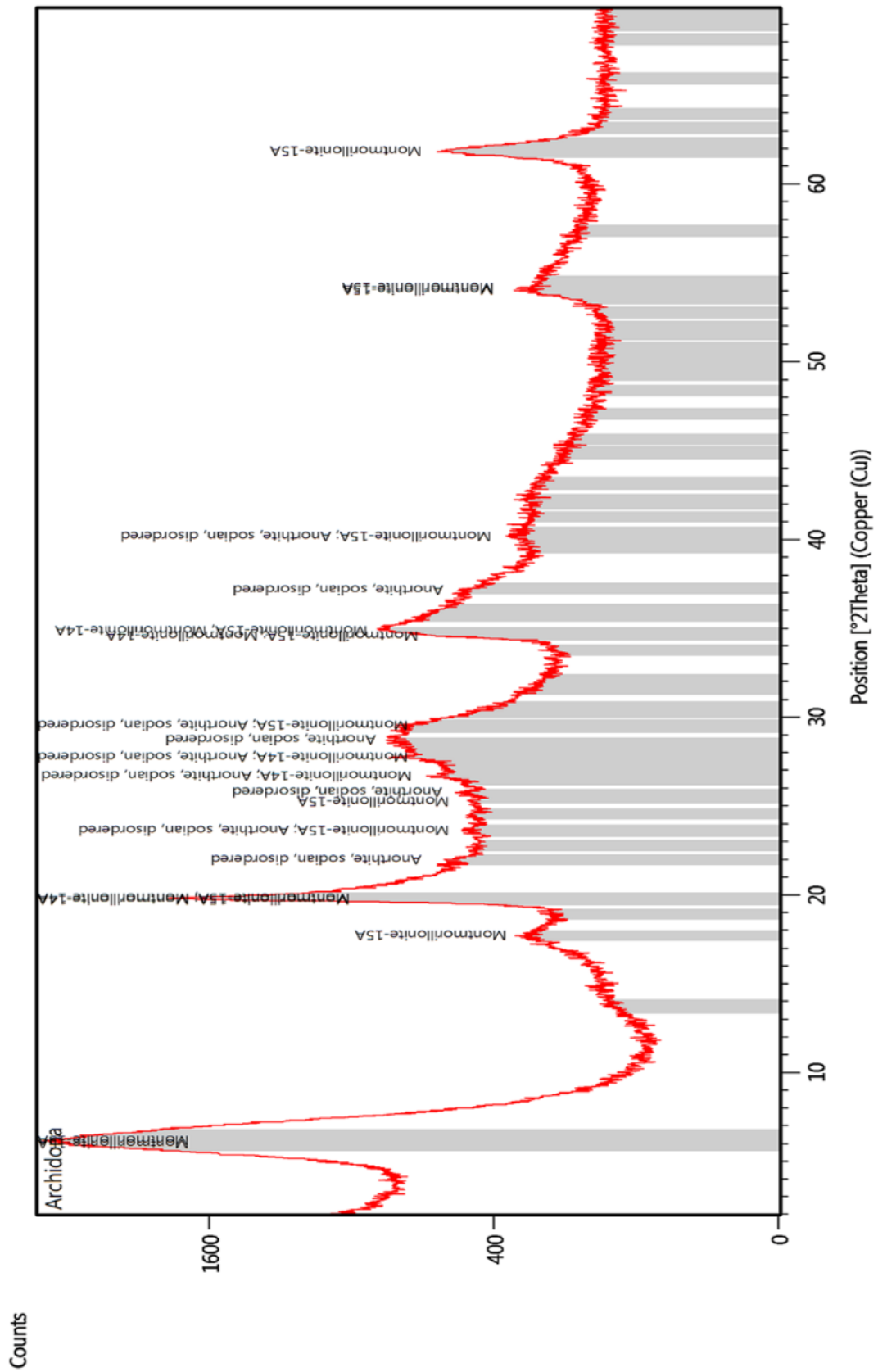
Anexo II. Análisis mineralógico

Figura 16: Difractograma B. Archidona



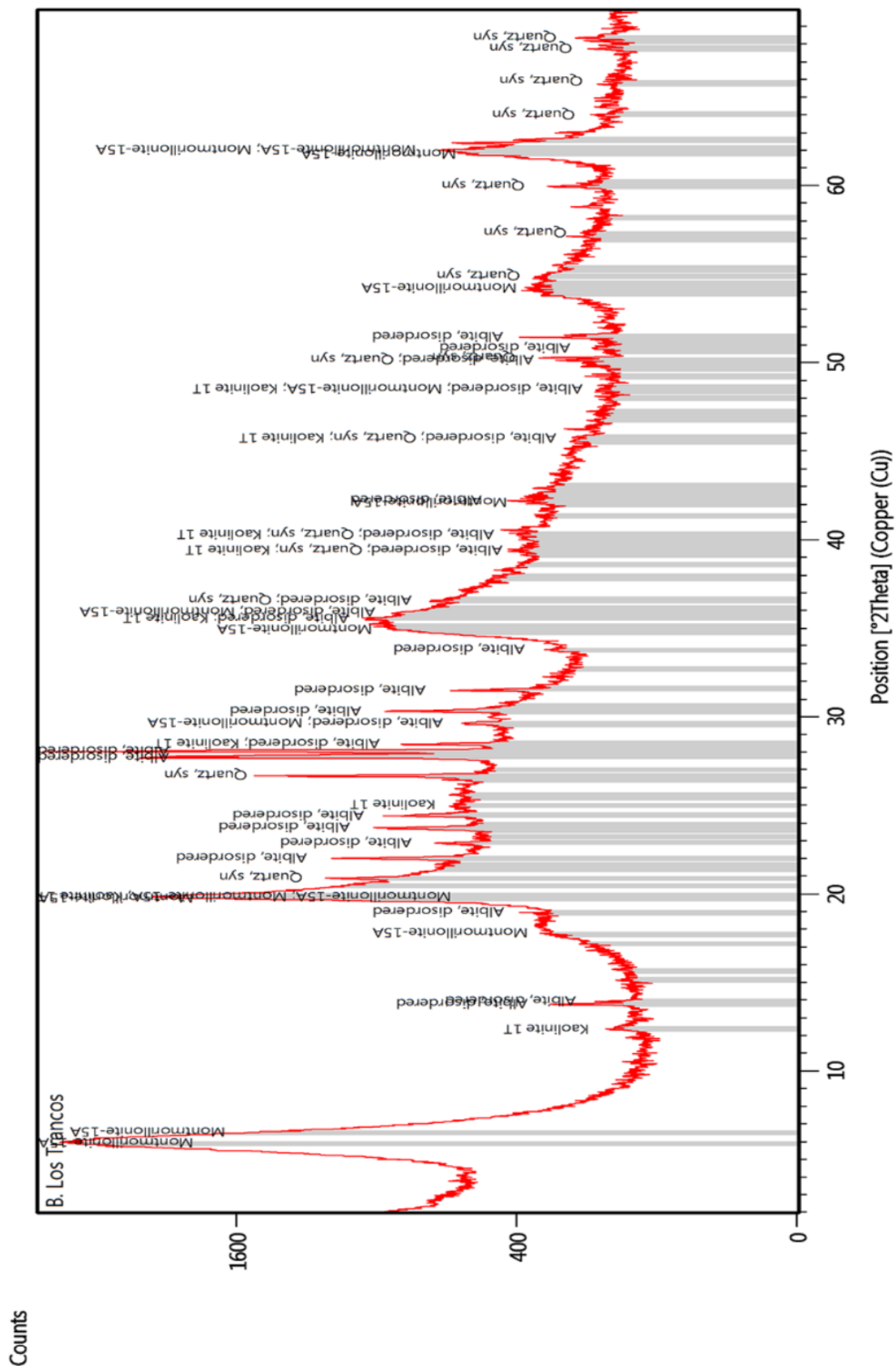
Anexo II (cont.). Análisis mineralógico

Figura 17: Difractograma Archidona



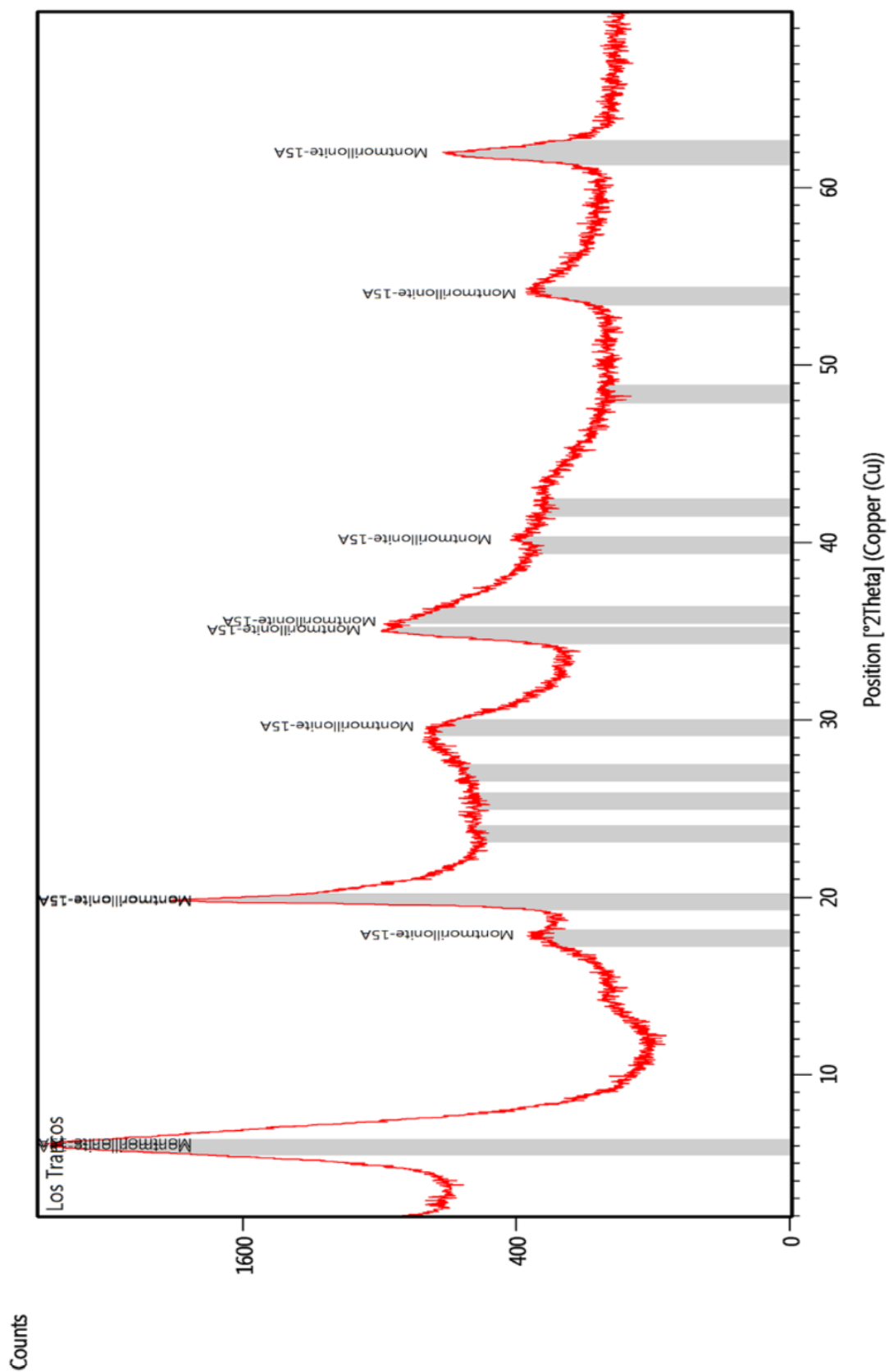
Anexo II (cont.). Análisis mineralógico

Figura 20: Difractograma B. Los Trancos



Anexo II (cont.). Análisis mineralógico

Figura 21: Difractograma Los Trancos



Anexo II (cont.). Análisis mineralógico. A (aire), E (etilenglicol), T (térmico)

Figura 23: Difractograma agregados orientados Archidona

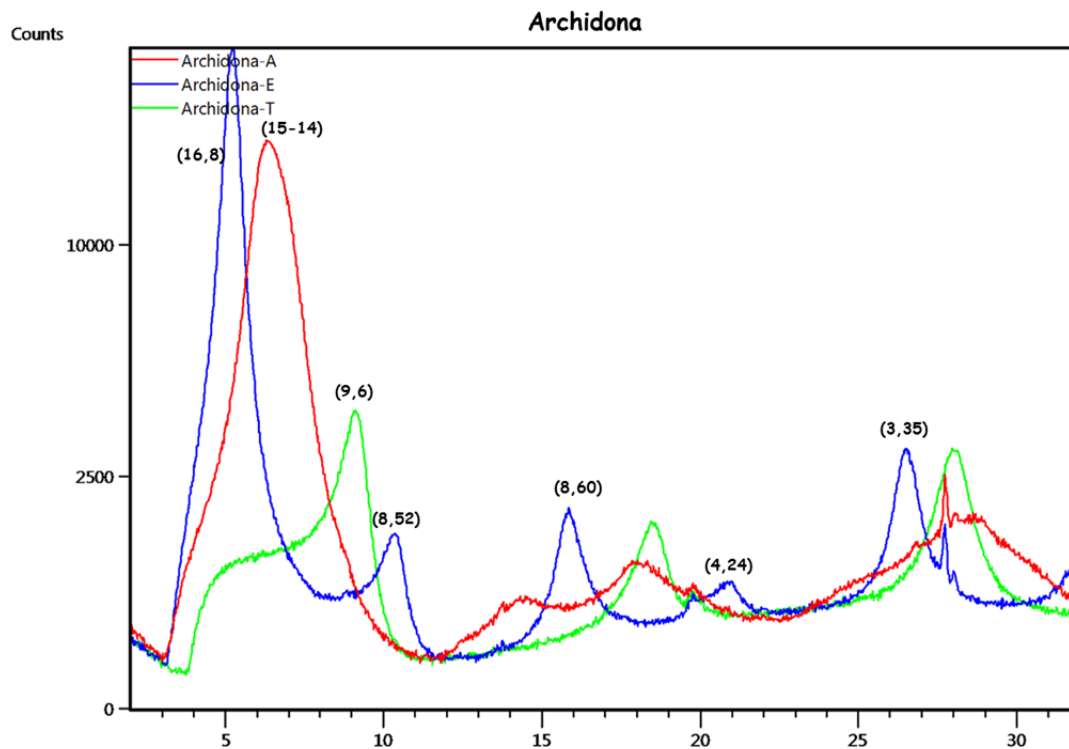
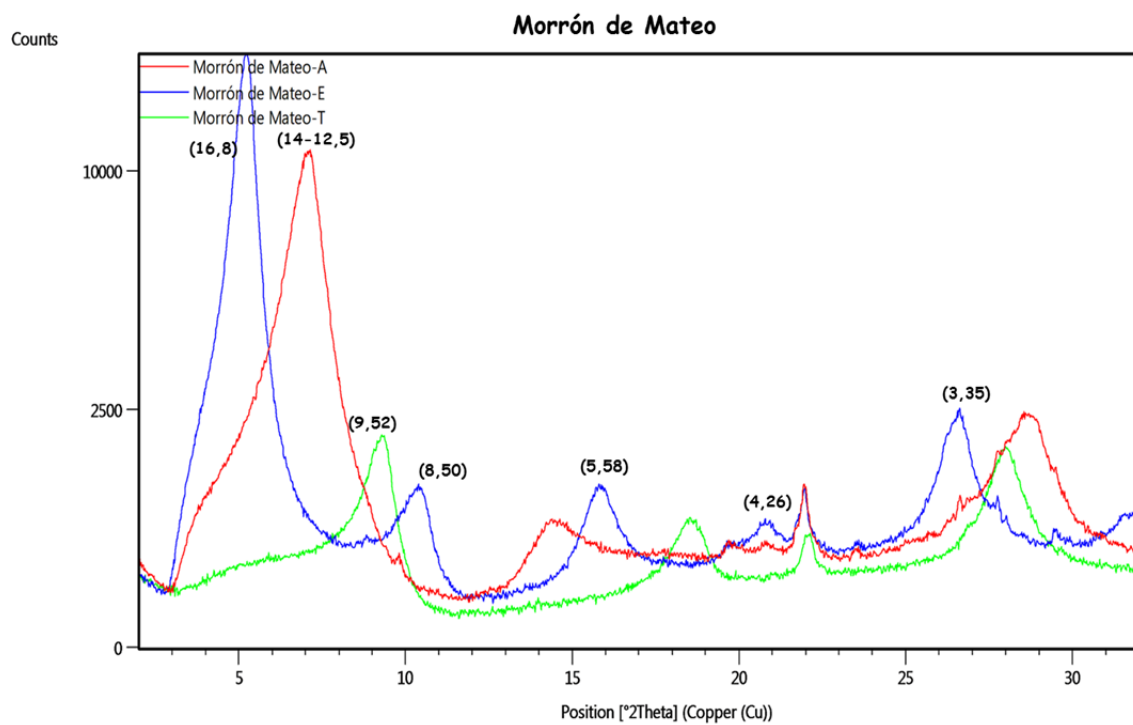


Figura 24: Difractograma agregados orientados Morrón de Mateo



Anexo II (cont.). Análisis mineralógico. **A** (aire), **E** (etilenglicol), **T** (térmico)

Figura 25: Difractograma agregados orientados Los Trancos

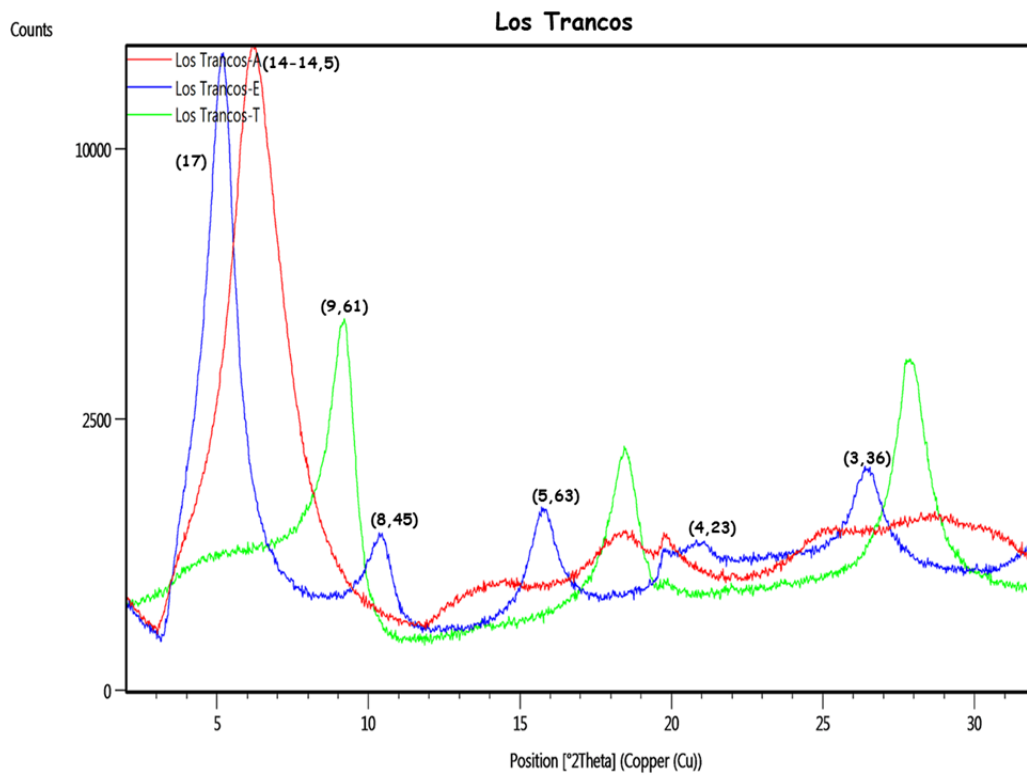
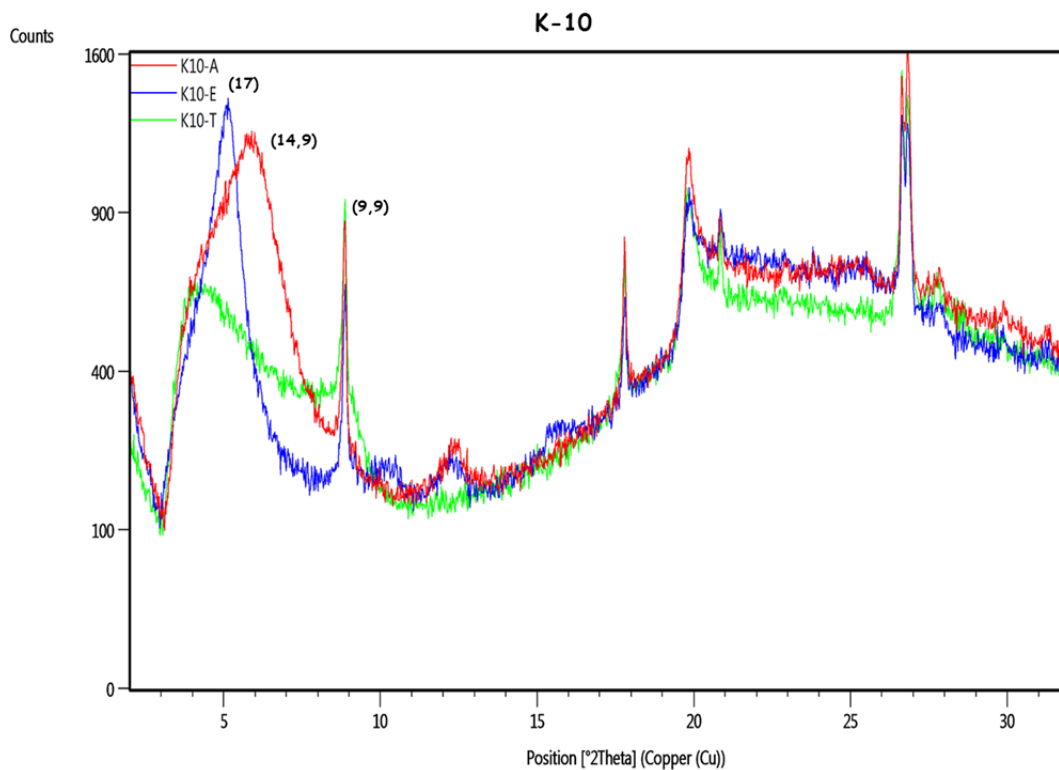


Figura 26: Difractograma agregados orientados K-10



Anexo II (cont.). Análisis mineralógico

Tabla 2. Podres reflectantes y reflexiones diagnóstico.

Mineral	Reflexión (Å)	Poder Reflectante
MÉTODO DEL POLVO		
Filosilicato	4.46	0.1
Cuarzo	4.26	1.5
Plagioclasa	3.18	1.0
Feldespato-K	3.24	1.0
Anfíbol	8.40	1.0
Cristobalita	4.04	1.0
Zeolita	8.90	1.0
AGREGADOS ORIENTADOS		
Montmorillonita	17	4.0
Mica	9.9	1.0

(Schultz, 1964; Barahona, 1974 y Diebold *et al.*, 1963)

Anexo III. Elementos mayores por fluorescencia de rayos X.

Tabla 3. Elementos mayores de bentonitas y esmectitas.

MUESTRA	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃	%CaO	%TiO ₂	%MnO
B. Archidona	57.04	15.97	3.55	2.10	0.21	<0.050
B. Morrón de Mateo	54.34	14.95	4.27	6.58	0.48	<0.050
B. Los Trancos	53.83	18.15	2.42	1.71	0.20	0.099
Archidona	54.44	15.70	4.01	1.13	0.15	<0.050
Morrón de Mateo	55.54	13.81	5.05	1.80	0.28	<0.050
Los Trancos	52.26	17.53	2.19	1.19	0.13	<0.050
k-10	67.86	14.72	2.82	0.35	0.43	<0.050

Tabla 3 (cont.). Elementos mayores de bentonitas y esmectitas.

MUESTRA	%K ₂ O	%MgO	%P ₂ O ₅	%Na ₂ O	%PPC
B. Archidona	1.53	4.333	0.045	1.533	14.58
B. Morrón de Mateo	1.02	3.56	0.083	2.370	13.39
B. Los Trancos	0.25	4.86	<0.045	0.879	18.82
Archidona	0.95	5.48	0.412	1.085	17.73
Morrón de Mateo	0.78	5.20	0.189	2.413	16.02
Los Trancos	0.14	5.26	0.90	0.865	20.40
K-10	1.47	1.57	<0.045	0.338	10.49

Anexo III (cont.). Elementos mayores por fluorescencia de rayos X.

Las **incertidumbres** de los ensayos para el equipo MagiX (PANalytical) se han calculado a partir de los datos de validación de los mismos, obtenidos con materiales de referencia certificados. La incertidumbre que se expresa es una incertidumbre expandida con un factor de seguridad $k=2$, que da un nivel de confianza de aproximadamente 95%.

Parámetro	MCR	Valor Referencia (%)	I (%)*	Intervalo de aplicación I (%)*
SiO₂	DC71306	0.62	5.90	De 0.5 a 4.5 (I = 5.9) De 4.5 a 98.0 (I = 2.6)
	NBS-1B	4.92	2.22	
	SO-3C	17.74	0.94	
	DC72301	34.34	2.62	
	GBW07104	60.62	1.13	
	BCS-314	96.20	0.68	
Al₂O₃	DC72301	0.67	10.58	De 0.5 a 15 (I = 11.57) De 15 a 62 (I = 3.78)
	BCS-372	5.35	11.57	
	GBW07104	16.17	3.78	
	BCS-309	61.10	2.40	
Fe₂O₃	DC71036	0.20	8.72	De 0.20 a 5.0 (I = 9.55) De 5.0 a 25.00 (I = 2.92)
	BCS-309	1.51	9.55	
	DC 72301	6.90	2.92	
	GBW07105	13.40	1.60	
	DC71304	24.75	0.85	
CaO	DC71305	0.59	6.80	De 0.60 a 10.0 (I = 6.80) De 10.0 a 56.0 (I = 3.47)
	BCS-314	1.81	4.00	
	DC71304	9.86	5.87	
	DC71306	30.02	3.47	
	IPT-35	53.80	3.20	
TiO₂	DC71305	0.30	8.37	De 0.30 a 3.0 (I = 8.37) De 3.0 a 8.0 (I = 1.28)
	BCS-309	1.92	5.20	
	DC71304	7.69	1.28	
MnO	BCS-372	0.026	9.31	De 0.05 a 0.80 (I = 9.31)
	GBW 07104	0.077	2.80	
	NIM-P	0.22	8.77	
	NIM-L	0.77	6.78	
K₂O	BCS-309	0.46	19.94	De 0.40 a 2.0 (I = 19.94) De 2.0 a 15.5 (I = 2.77)
	DC71305	5.43	2.70	
	NIM-S	15.50	1.79	
MgO	NIM-S	0.46	7.96	De 0.50 a 5.00 (I = 7.96) De 5.0 a 50.0 (I = 2.63)
	DC71304	5.25	2.63	
	DC71306	21.80	0.87	
	SO-3C	50.02	1.34	
P₂O₅	DC71305	0.045	10.95	De 0.045 a 0.20 (I = 10.95) De 0.20 a 1.0 (I = 3.93)
	GBW07104	0.24	3.93	
	GBW07105	0.95	2.37	

Anexo IV. Elementos traza por fluorescencia de rayos X y espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo

Tabla 4. Elementos trazas por fluorescencia de rayos X

MUESTRA	Ag ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	As ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Ba ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Bi ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Br ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Ce ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Co ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Cr ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Cs ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Ga ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Ge ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Hf ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	I ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	La ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Mo ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Nb ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Nd ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
LIMITE . DETECCION	6.00	2.68	8.41	1.00	0.80	10.00	10.0	2.41	1.50	6.00	1.35	0.54	1.00	2.87	3.95	5.08	1.00	1.00	6.10
ARCHIDONA	<LD	<LD	25.01	<LD	5.02	<LD	66.4	2.73	<LD	6.57	8.48	16.32	1.16	6.03	<LD	31.9	<LD	8.19	21.50
LOS TRANCOS	<LD	<LD	186.26	<LD	8.25	<LD	17.14	<LD	<LD	<LD	<LD	18.11	<LD	4.89	<LD	49.37	<LD	10.77	29.89
MORRÓN DE MATEO	<LD	21.38	117.04	<LD	4.39	<LD	39.94	6.70	5.16	14.78	9.39	14.55	<LD	4.57	4.05	23.75	<LD	6.41	16.51
B. ARCHIDONA	<LD	10.25	122.08	<LD	1.01	<LD	74.90	2.77	2.01	<LD	13.23	17.78	1.49	5.91	<LD	40.5	<LD	10.81	29.37
B. LOS TRANCOS	<LD	<LD	344.23	<LD	1.67	<LD	77.34	<LD	<LD	<LD	<LD	19.83	1.14	4.72	<LD	45.2	<LD	10.56	26.39
B. MORRÓN DE MATEO	<LD	27.30	259.64	<LD	4.10	<LD	44.70	7.42	6.80	16.97	8.23	13.65	<LD	2.93	6.56	31.2	<LD	5.66	20.82
K-10	<LD	5.30	216.42	<LD	<LD	<LD	26.15	<LD	20.95	<LD	1.46	17.42	<LD	8.19	3.45	10.96	1.36	24.31	10.81

MUESTRA	Ni ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Rb ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Sb ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Sc ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Se ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Sm ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Sn ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Sr ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Ta ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Th ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Tl ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	U ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	V ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	W ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Y ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Zr ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
LIMITE DETECCION	1.01	1.12	0.39	2.37	2.47	1.00	7.23	2.10	0.40	2.47	1.50	1.60	1.20	2.73	2.21	0.48	0.55	0.46
ARCHIDONA	16.57	27.68	52.51	<LD	10.75	<LD	<LD	9.00	140.62	<LD	11.72	<LD	<LD	13.48	<LD	18.54	67.38	146.49
LOS TRANCOS	0.33	35.37	9.55	1.27	3.39	<LD	7.68	6.76	59.90	<LD	19.00	<LD	<LD	3.37	<LD	13.36	39.65	99.24
MORRÓN DE MATEO	4.06	13.54	41.09	2.23	16.04	<LD	<LD	3.55	98.63	<LD	8.32	<LD	<LD	64.54	<LD	15.23	53.16	127.93
B. ARCHIDONA	14.85	30.71	51.10	<LD	10.20	<LD	<LD	7.92	175.81	<LD	16.97	<LD	<LD	15.12	<LD	27.96	59.17	160.34
B. LOS TRANCOS	1.28	47.68	17.27	<LD	3.36	<LD	<LD	6.02	118.19	<LD	14.54	1.94	<LD	7.50	<LD	21.89	43.59	154.55
B. MORRÓN DE MATEO	3.66	19.17	43.69	<LD	16.18	<LD	<LD	3.06	163.58	<LD	5.82	<LD	1.83	78.75	<LD	23.96	40.80	109.50
K-10	4.91	7.37	54.76	<LD	9.15	<LD	<LD	3.24	31.36	<LD	5.51	<LD	<LD	33.72	<LD	12.16	21.54	247.23

Anexo IV (cont.). Elementos traza por fluorescencia de rayos X y espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo

Tabla 5. Elementos trazas por espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo

MUESTRA	Be (µg/g)	V (µg/g)	Cr (µg/g)	Co (µg/g)	Ni (µg/g)	Cu (µg/g)	Zn (µg/g)	As (µg/g)	Se (µg/g)	Mo (µg/g)	Ag (µg/g)	Cd (µg/g)	Sb (µg/g)	Ba (µg/g)	Tl (µg/g)	Pb (µg/g)	Th (µg/g)	U (µg/g)
B.A	3,38	15,1	6,79	2,24	13,3	18,1	57,1	10,8	2,44	< 0,5	0,10	< 0,5	1,39	144	0,13	31,2	14,9	1,65
B.M	1,56	89,9	12,5	7,82	4,20	9,60	40,8	29,5	2,72	< 0,5	0,11	0,98	1,09	313	0,48	19,9	8,31	2,52
B.T	6,37	8,78	3,09	0,55	1,08	1,84	44,7	1,69	1,55	< 0,5	< 0,1	< 0,5	1,07	522	1,19	46,3	10,7	0,19
A	3,51	15,7	8,52	2,45	16,6	9,86	69,8	6,39	1,62	< 0,5	0,10	< 0,5	0,87	14,0	< 0,1	28,6	9,40	0,85
M	1,49	71,6	12,2	6,47	3,71	10,5	55,6	21,9	1,37	< 0,5	0,11	< 0,5	0,94	132	0,30	13,9	8,32	2,72
T	7,30	4,71	3,33	< 0,2	< 1	1,63	38,3	2,18	2,21	< 0,5	< 0,1	< 0,5	0,97	198	0,56	37,9	19,3	0,28
K10	1,22	38,5	30,3	1,35	6,16	2,73	22,1	5,37	1,01	1,09	0,12	< 0,5	1,14	258	0,31	7,22	7,42	0,94

B.A (B. Archidona); B.M (B. Morrón de Mateo); B.T (B. Los Trancos); A. (Archidona); M. (Morrón de Mateo); T. (Los Trancos)

Anexo V. Determinación de Al, Cr, Fe, Mn y Zn en material amorfo de la fracción fina

Tabla 6: Al, Fe, Cr, Mn y Zn en fracción de óxidos amorfos.

Muestras	Al %	Fe %	Cr (µg/g)	Mn (µg/g)	Zn(µg/g)
Archidona	0.10	0.04	< 3	25.32	< 13
M. de Mateo	0.19	0.10	< 3	51.02	< 13
Los Trancos	0.26	0.03	< 3	210.62	< 13
K-10	0.29	0.12	< 3	5.92	< 13

Anexo VI. Análisis de la distribución de tamaños por Sedigraph

Tabla 7: Granulometría Archidona

Archidona	
TAMAÑO DE ABERTURA NOMINAL (mm)	PASO (%)
0,100	100,0
0,080	100,0
0,060	100,0
0,050	100,0
0,040	100,0
0,030	99,9
0,025	99,8
0,020	99,8
0,015	99,8
0,010	99,6
0,008	99,5
0,006	99,5
0,005	99,5
0,004	99,4
0,003	99,4
0,002	99,4
0,0015	99,4
0,0010	98,7
0,0008	98,4
0,0006	98,0
0,0005	97,1
0,0004	94,6
0,0003	90,9
0,0002	86,0

Tabla 8: Granulometría M. de Mateo

Morrón de Mateo	
TAMAÑO DE ABERTURA NOMINAL (mm)	PASO (%)
0,100	100,0
0,080	100,0
0,060	100,0
0,050	100,0
0,040	100,0
0,030	100,0
0,025	100,0
0,020	100,0
0,015	100,0
0,010	100,0
0,008	100,0
0,006	100,0
0,005	100,0
0,004	100,0
0,003	99,8
0,002	99,8
0,0015	99,8
0,0010	99,7
0,0008	99,7
0,0006	99,7
0,0005	99,7
0,0004	99,6
0,0003	99,6
0,0002	99,5

Anexo VI (cont.). Análisis de la distribución de tamaños por Sedigraph

Tabla 9: Granulometría Los Trancos

Los Trancos

TAMAÑO DE ABERTURA NOMINAL (mm)	PASO (%)
0,100	100,0
0,080	100,0
0,060	100,0
0,050	100,0
0,040	100,0
0,030	100,0
0,025	100,0
0,020	100,0
0,015	99,9
0,010	99,8
0,008	99,8
0,006	99,6
0,005	99,6
0,004	99,6
0,003	99,4
0,002	98,9
0,0015	97,6
0,0010	94,3
0,0008	91,7
0,0006	86,9
0,0005	82,7
0,0004	76,6
0,0003	67,6
0,0002	53,2

Tabla 10: Granulometría K-10

K-10

TAMAÑO DE ABERTURA NOMINAL (mm)	PASO (%)
0,100	99,8
0,080	99,8
0,060	98,9
0,050	97,7
0,040	95,6
0,030	91,8
0,025	88,4
0,020	83,1
0,015	75,7
0,010	64,8
0,008	58,1
0,006	49,0
0,005	43,5
0,004	36,9
0,003	29,3
0,002	21,0
0,0015	16,5
0,0010	11,3
0,0008	9,7
0,0006	7,6
0,0005	6,2
0,0004	4,9
0,0003	3,8
0,0002	3,1

Anexo VI (cont.). Análisis de la distribución de tamaños por Sedigraph.

Figura 29: Gráfica de la granulometría de Los Trancos

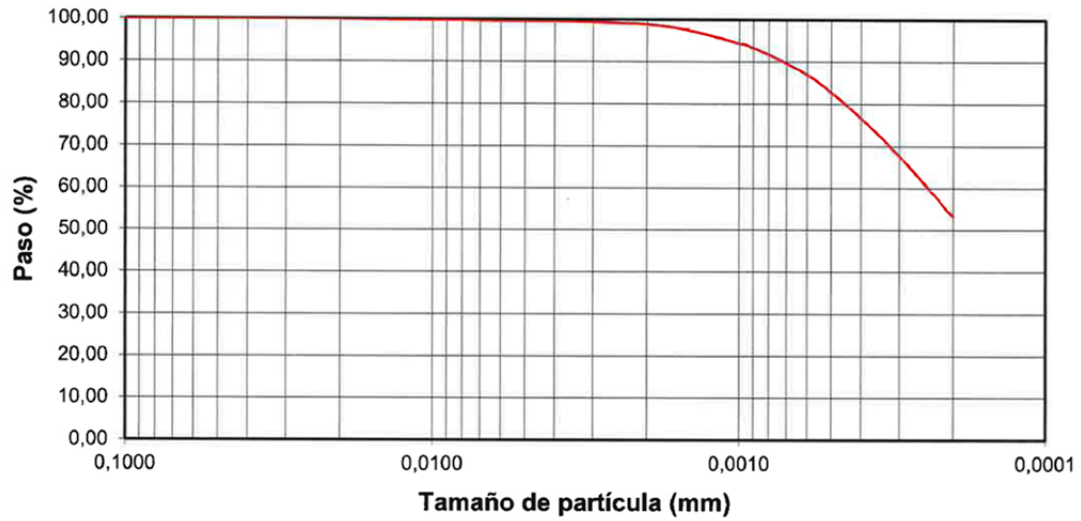
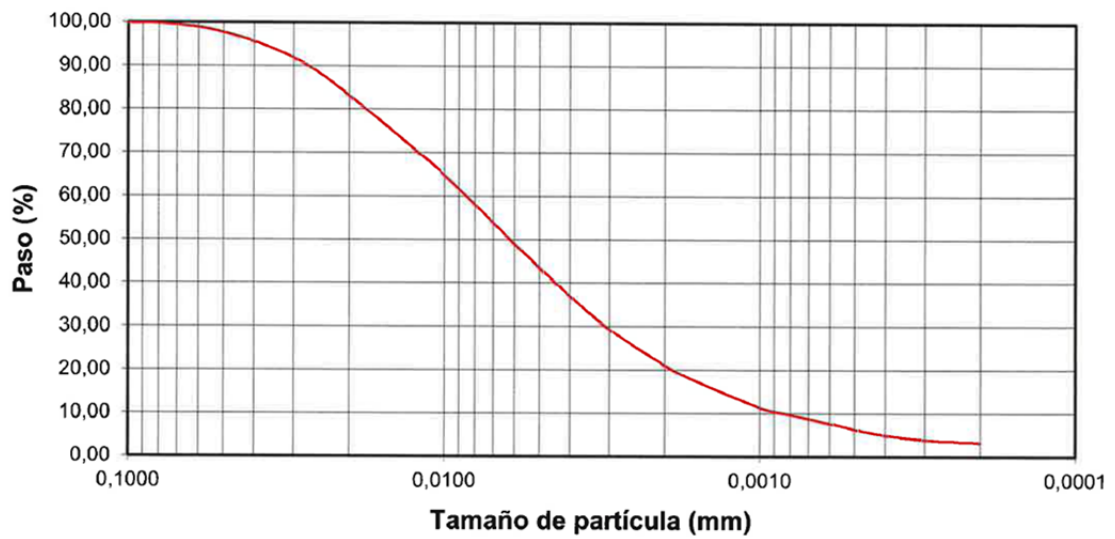


Figura 30: Gráfica de la granulometría de K-10



Anexo VII. Superficie específica y porosidad por adsorción de N₂

Figura 31: Isotherma de adsorción de N₂ Archidona

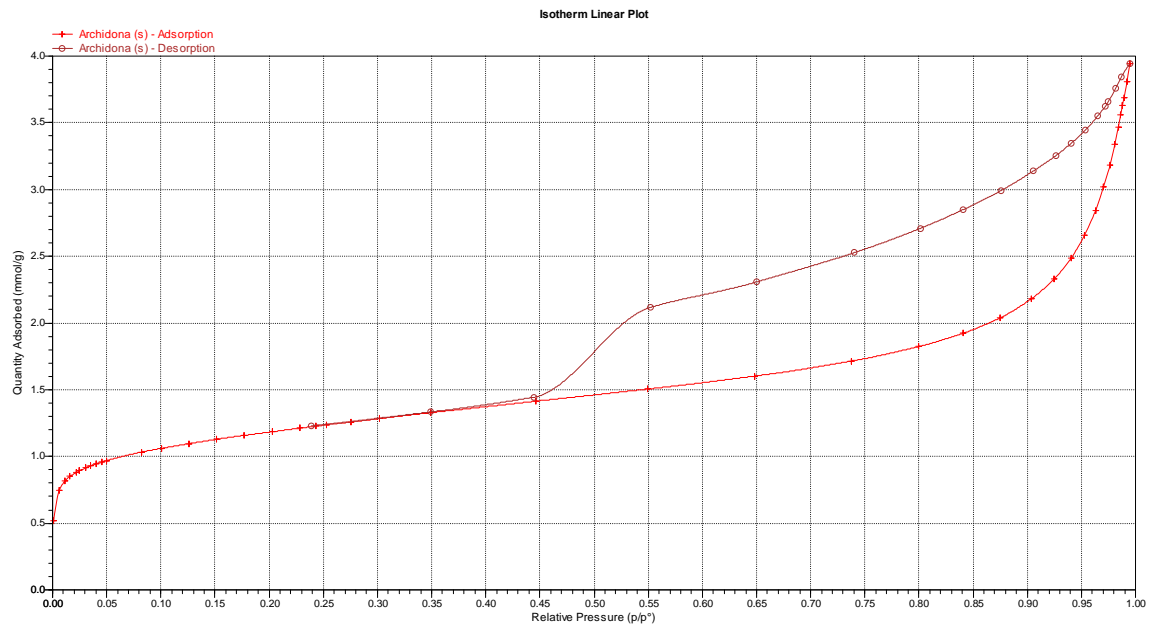
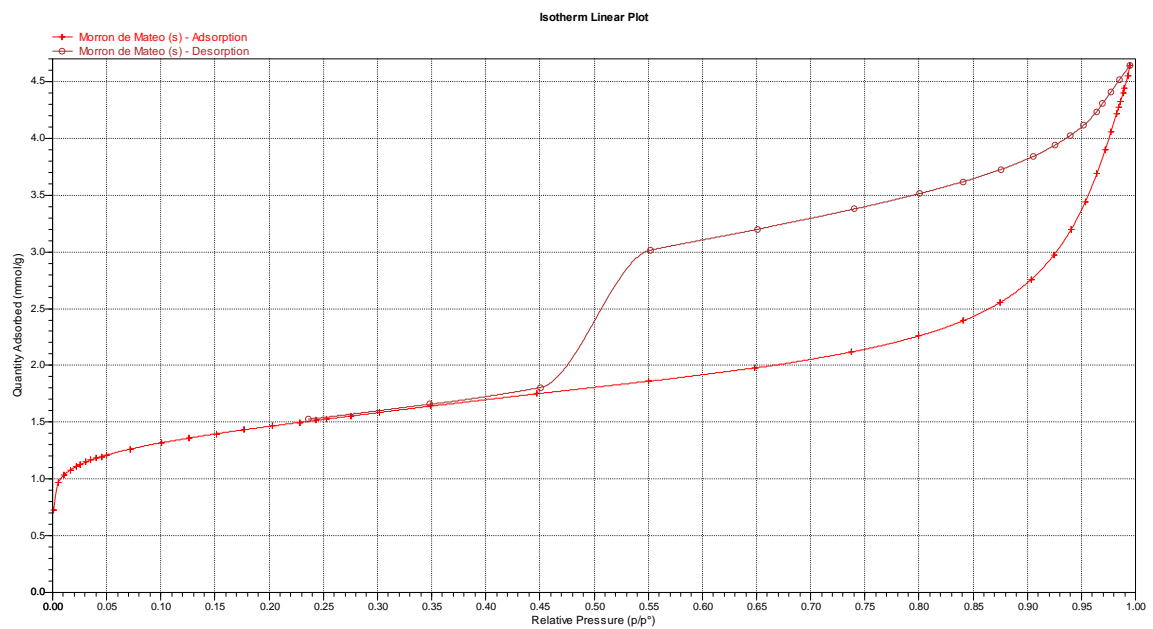


Figura 32: Isotherma de adsorción de N₂ Morrón de Mateo



Anexo VII (cont.). Superficie específica y porosidad por adsorción de N₂

Figura 33: Isotherma de adsorción de N₂ Los Trancos

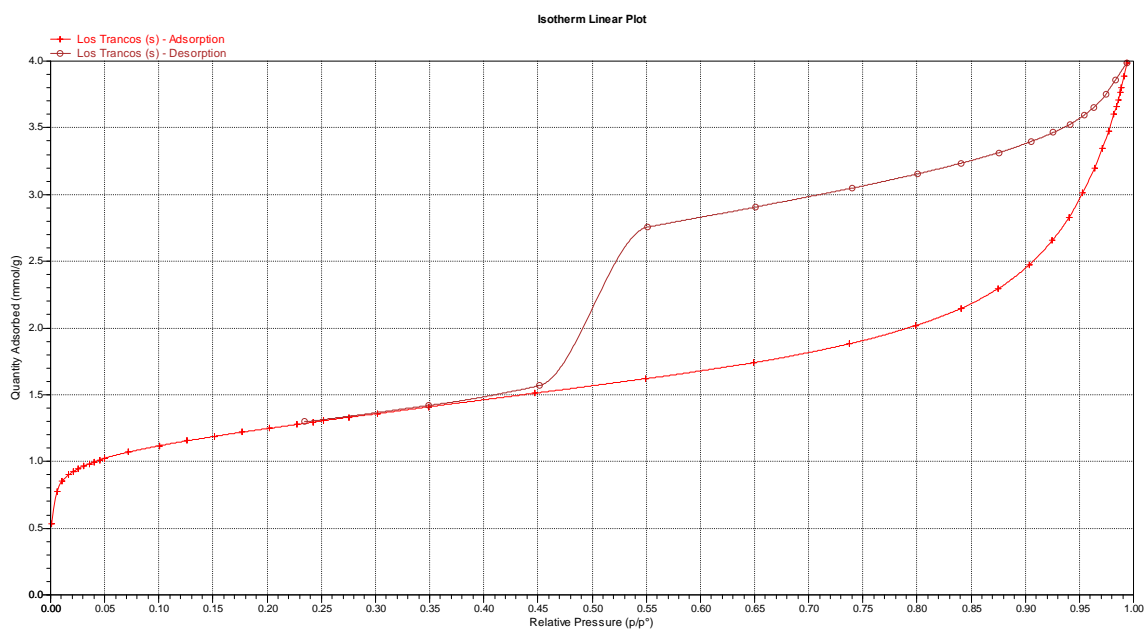
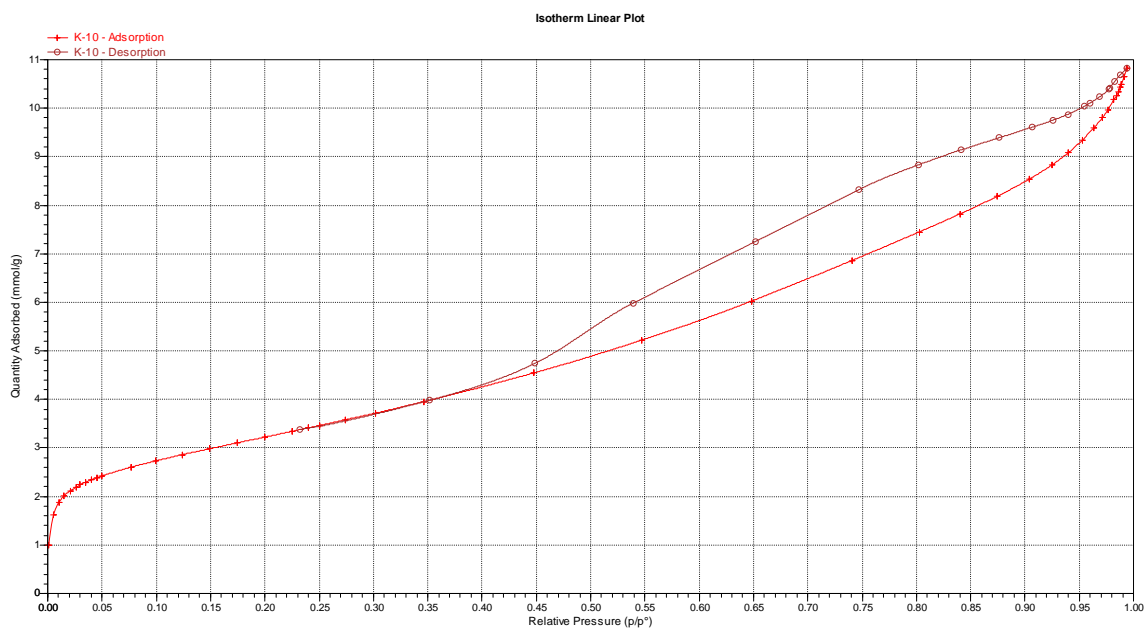


Figura 34: Isotherma de adsorción de N₂ K-10



Anexo VII (cont.). Superficie específica y porosidad por adsorción de N₂

Figura 35: Comparativa de las isoterma de adsorción de N₂

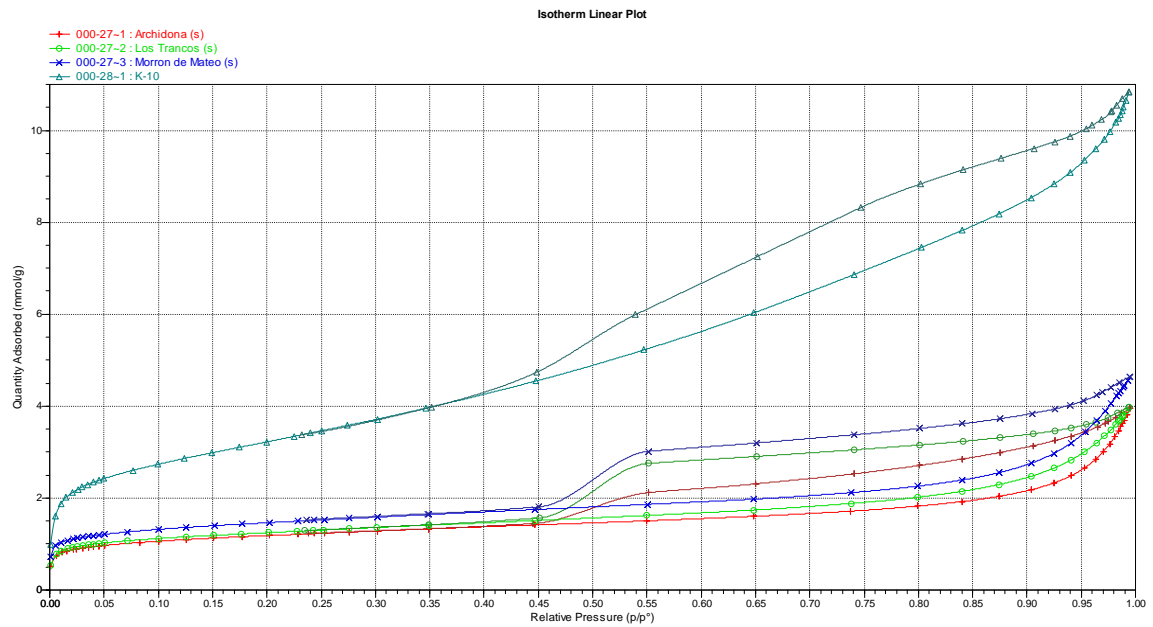
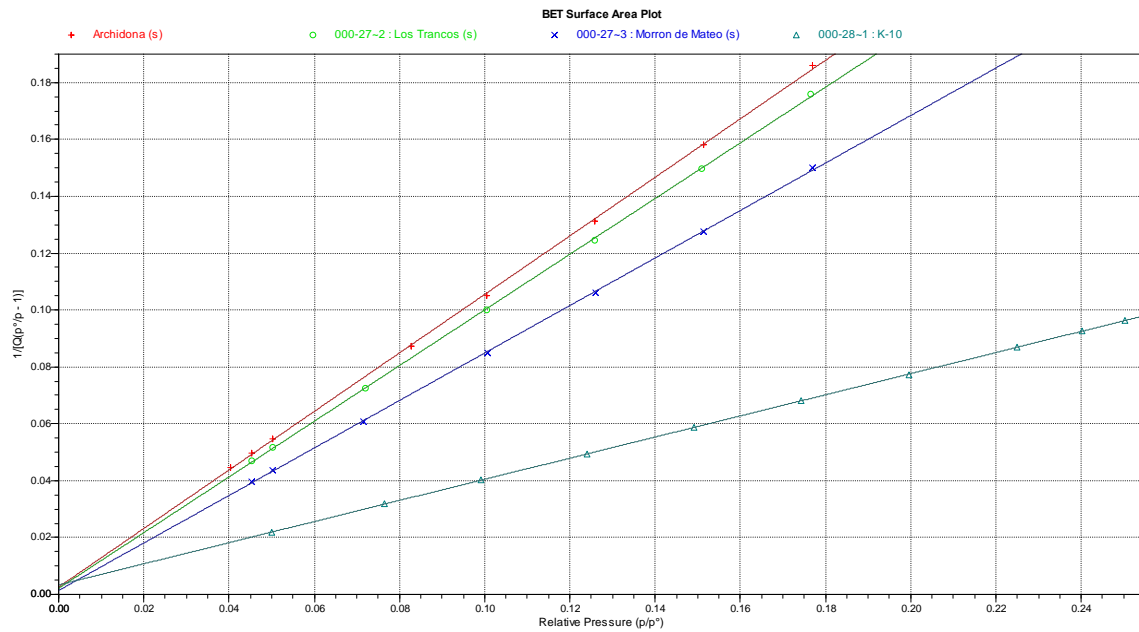


Figura 36: Comparativa de las isoterma de adsorción de N₂ entre 0.0 < (P/P⁰) < 0.25



Archidona

Los trancos

Morrón de Mateo

K-10

Anexo VII (cont.). Superficie específica y porosidad por adsorción de N₂

Tabla 11: Datos de superficie específica y porosidad por adsorción de N₂.

	ARCHIDONA	M. DE MATEO	LOS TRANCOS	K-10
SUPERFICIE ESPECÍFICA				
1	95	117	99	260
2	35	47	37	10
3	59	70	63	250
VOLUMEN DE PORO				
4	0.1368	0.1609	0.1382	0.3755
Mesoporosidad				
5	0.1185	0.1403	0.1218	0.3860
6	79.617	78.065	74.146	53.821
7	67.399	57.306	53.947	53.254
Microporosidad				
8	0.0149	0.0202	0.0157	0.0026
9	7.75	7.60	7.80	8.80

1. Superficie específica BET (m²/g)
2. Superficie de microporos t-plot (m²/g)
3. Superficie externa t-plot (m²/g)
4. Volumen total de poros a P/P₀ = 0.994 por debajo de 3271 Å (cm³/g), (P₀ es la presión de saturación)
5. Volumen acumulado de poros en adsorción BJH entre 17 Å y 3000 Å (cm³/g)
6. Diámetro medio de poro en adsorción BJH (4V/A) (Å)
7. Diámetro medio de poro en desorción BJH (4V/A) (Å)
8. Volumen de microporos t-plot (cm³/g)
9. Tamaño medio de microporo Horvath-Kawazoe (Å)

Anexo VIII. Porosimetría por intrusión de mercurio

Tabla 12. Datos porosimetría por intrusión de mercurio.

	Archidona	Morrón de Mateo	Los Trancos	K-10
Volumen total (mL/g)	0.6734	0.5187	0.6027	1.1480
Área total de poros (m ² /g)	23.680	24.084	18.814	54.244
Diámetro medio de poro (Volumen) (µm)	10.0259	6.5155	3.8233	2.9655
Diámetro medio de poro (Área) (µm)	0.0108	0.0101	0.0093	0.0107
Diámetro medio de poro (4V/A) (µm)	0.1137	0.0861	0.1281	0.0847
Porosidad (%)	59.1779	52.0822	55.6515	66.0511
Porosidad intersticial (%)	47.6300	47.6300	47.6300	38.6580

Los parámetros tabulados son los siguientes^[86,88]:

- El **volumen total** es el volumen total de mercurio introducido en la muestra. Es equivalente al volumen de poros específico o al volumen total de poros por gramo de muestra.
- El **área total de poros** se calcula suponiendo que la geometría de los poros es cilíndrica.
- El **diámetro medio de poro** se determina en función del volumen total de poro, del área total de poros y a partir de la relación entre estos dos valores.
- **Porosidad (%)** es la relación entre el volumen total de poros y el volumen de sólido.
- **Porosidad intersticial (%)** es la relación entre el volumen situado entre partículas y el volumen total del sólido.

Anexo VIII (cont.). Porosimetría por intrusión de mercurio

Figura 37: Gráfica Volumen de intrusión / Presión Archidona

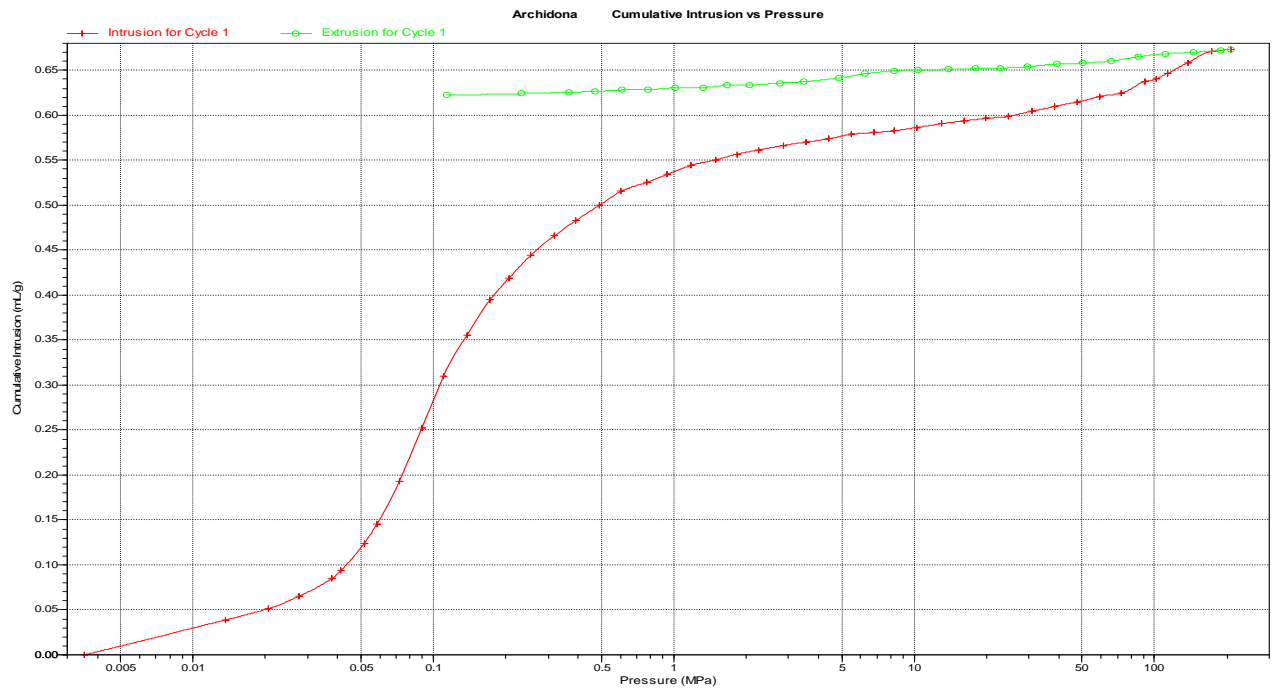
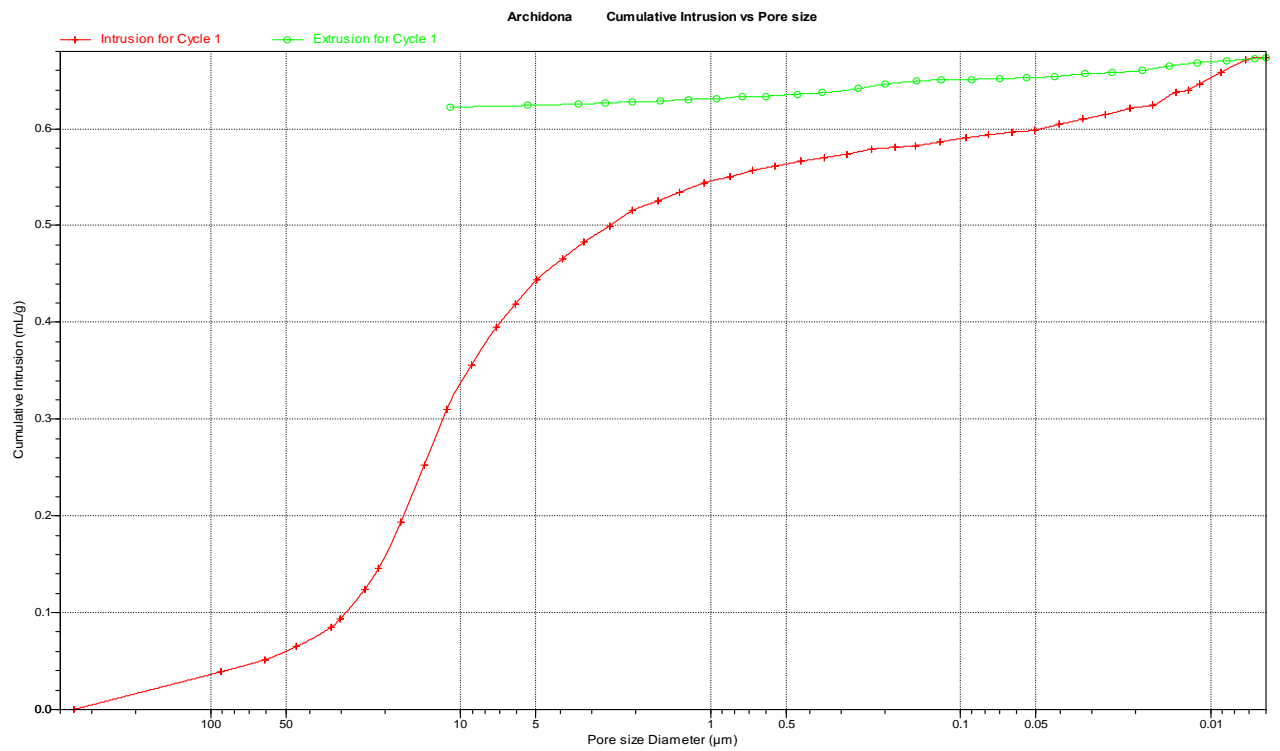


Figura 38: Gráfica Volumen de intrusión / Diámetro de poro Archidona



Anexo VIII (cont.). Porosimetría por intrusión de mercurio

Figura 39: Gráfica Volumen de intrusión / Presión Morrón de Mateo

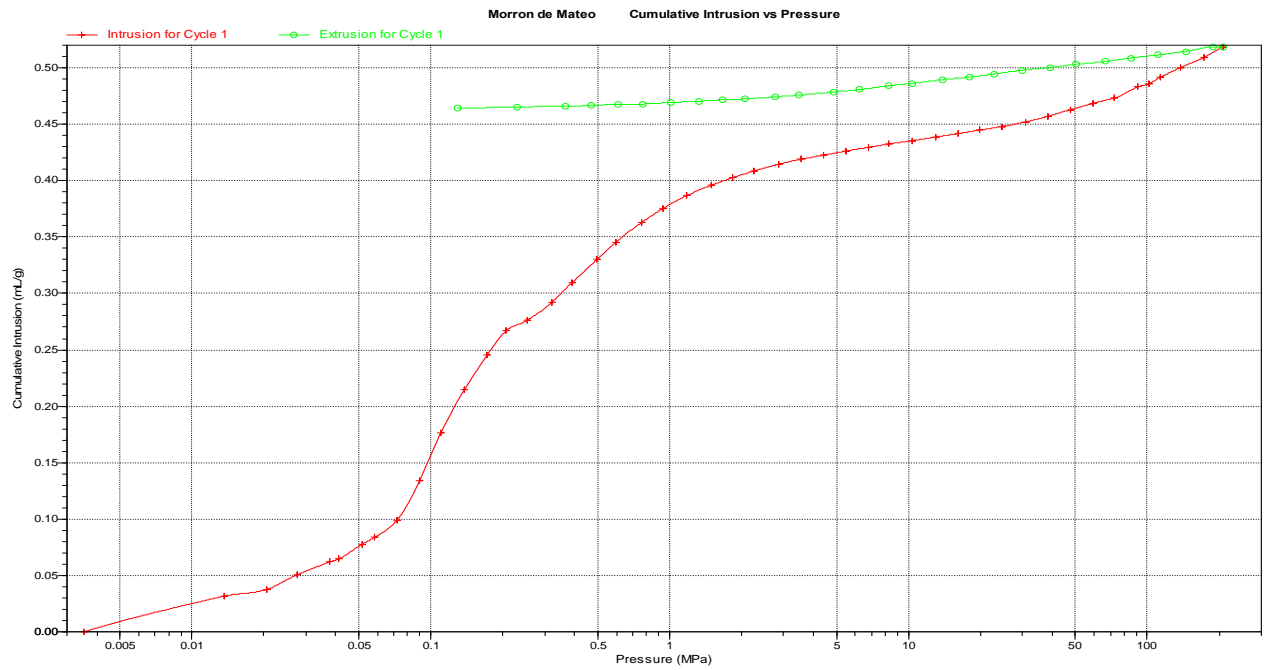
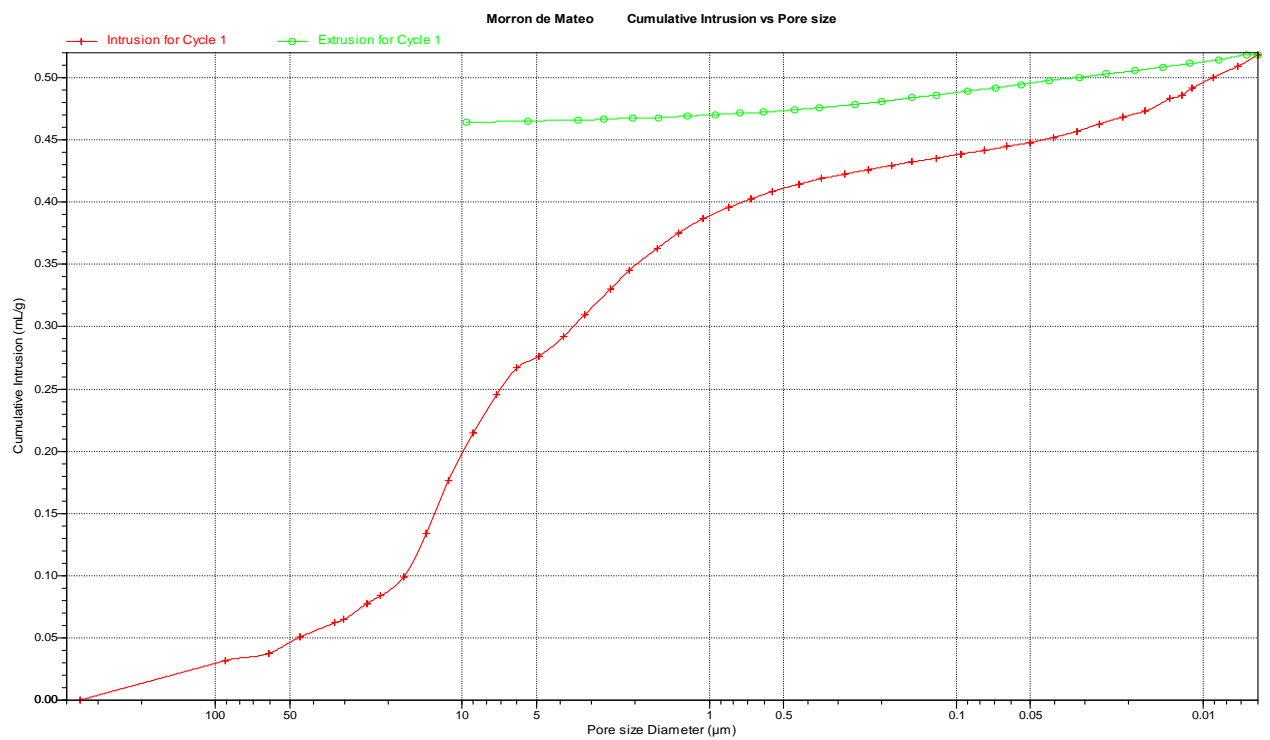


Figura 40: Gráfica Volumen de intrusión / Diámetro de poro Morrón de Mateo



Anexo VIII (cont.). Porosimetría por intrusión de mercurio

Figura 41: Gráfica Volumen de intrusión / Presión Los Trancos

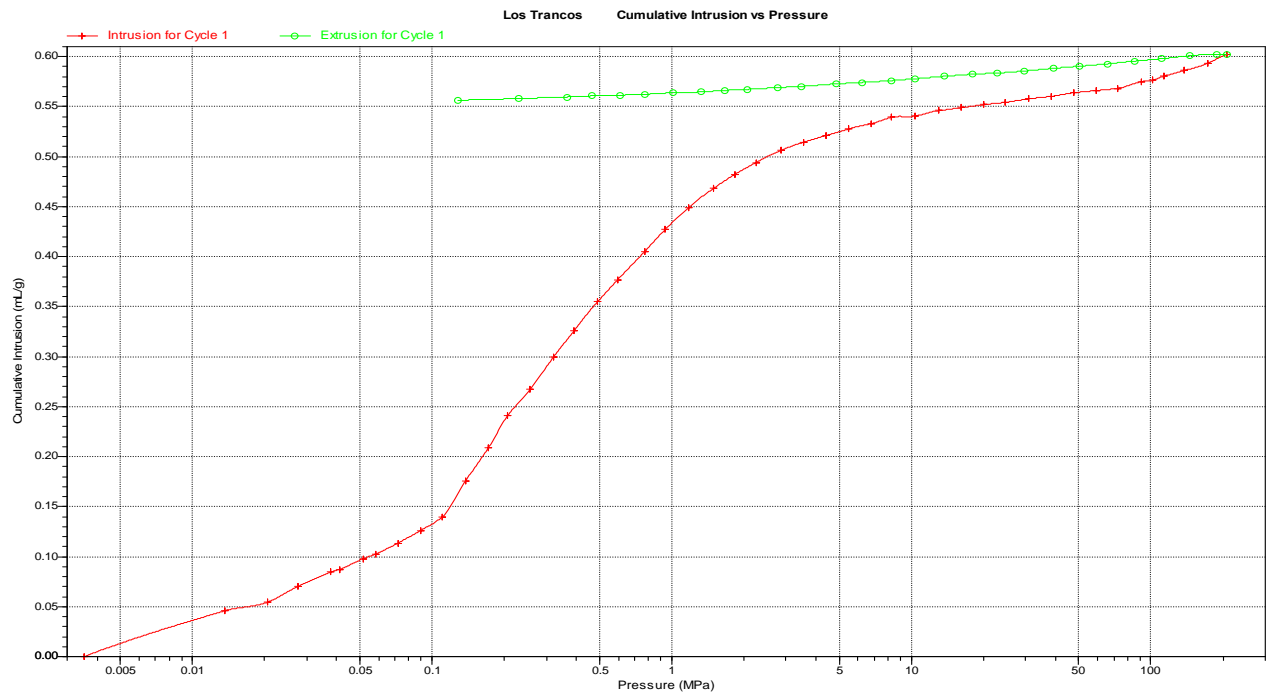
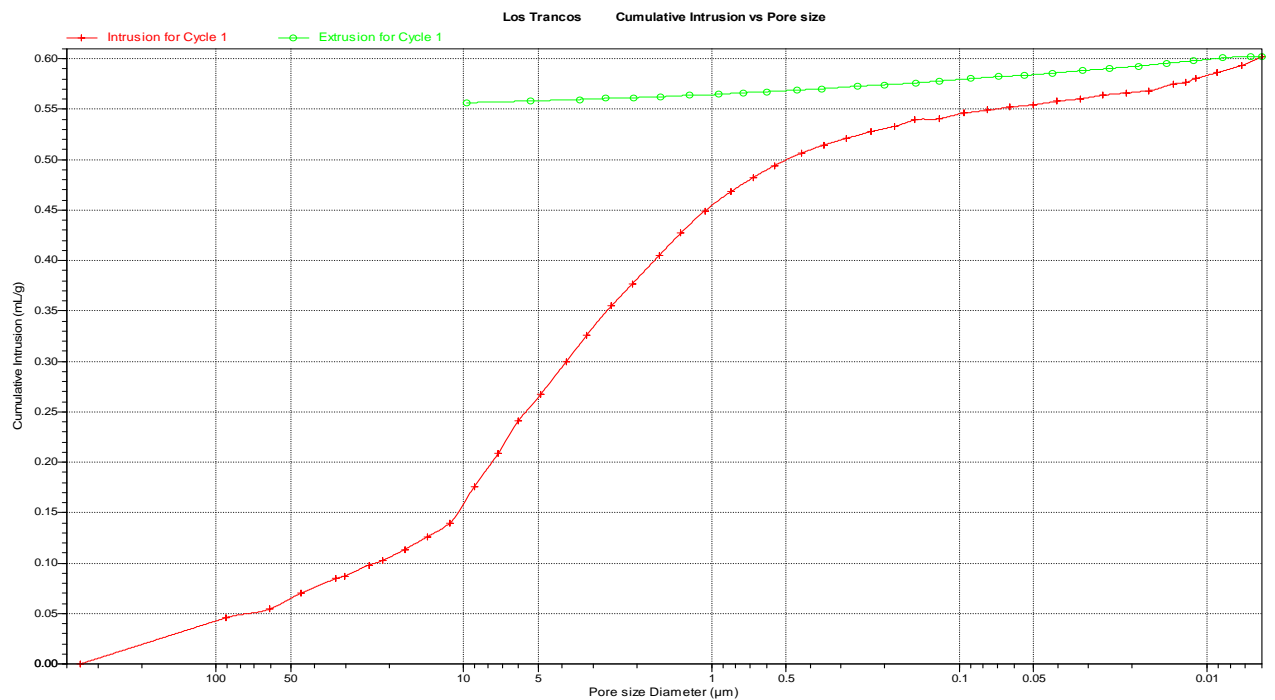


Figura 42: Gráfica Volumen de intrusión / Diámetro de poro Los Trancos



Anexo VIII (cont.). Porosimetría por intrusión de mercurio

Figura 43: Gráfica Volumen de intrusión / Presión K-10

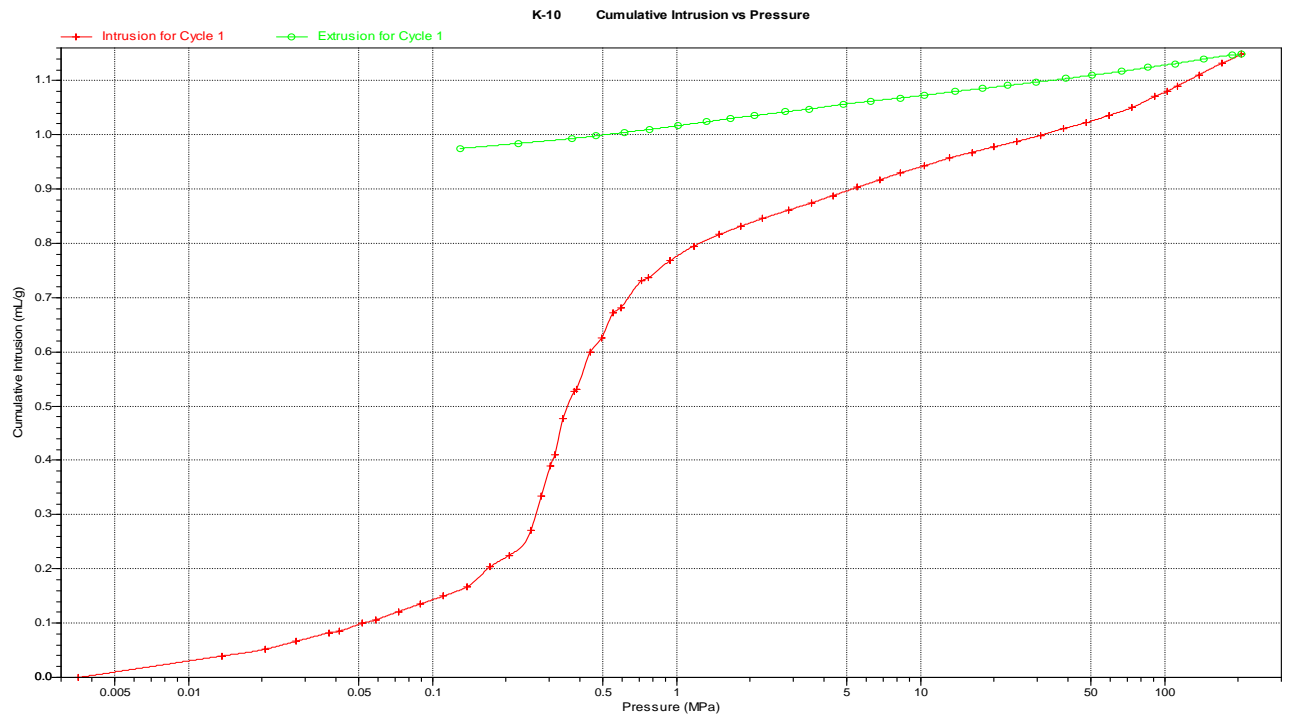
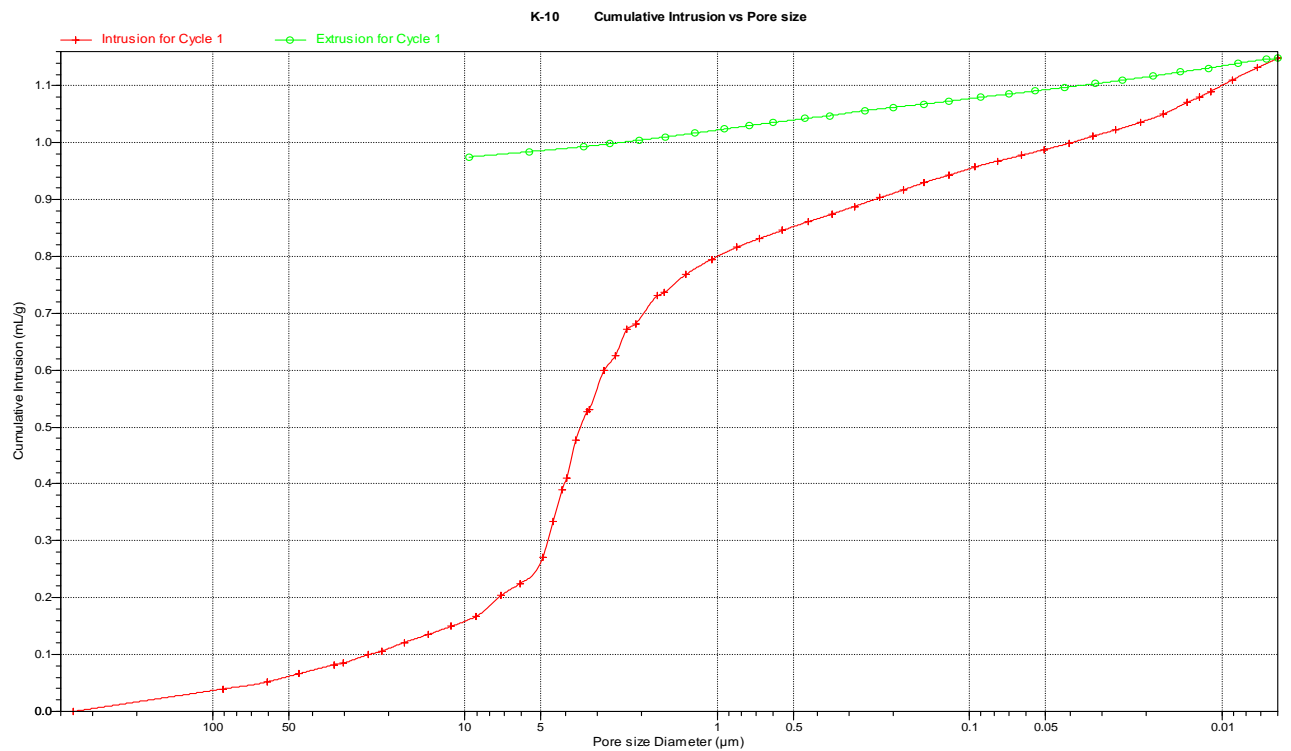
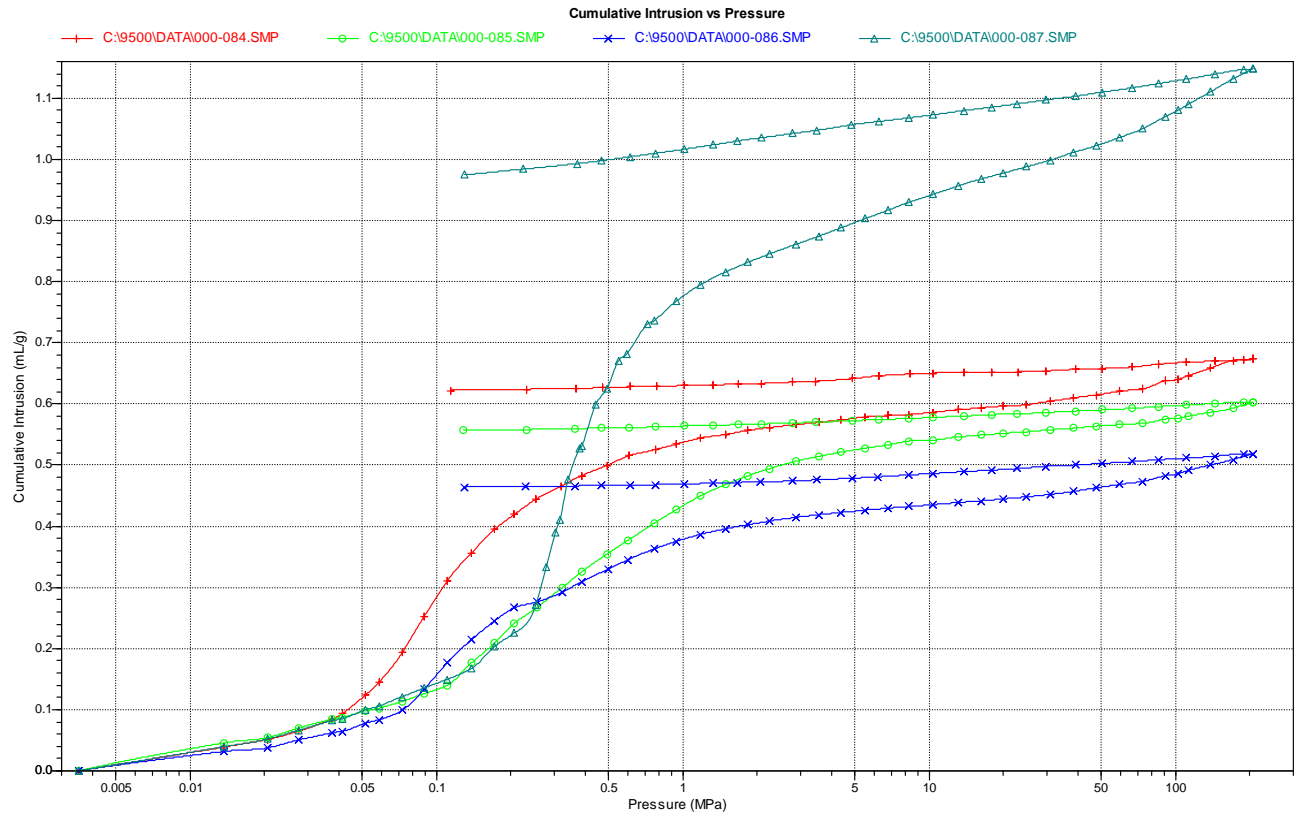


Figura 44: Gráfica Volumen de intrusión / Diámetro de poro K-10



Anexo VIII (cont.). Porosimetría por intrusión de mercurio

Figura 45: Gráfica comparativa Volumen de intrusión / Presión



Archidona

Los trancos

Morrón de Mateo

K-10

Anexo IX. Cationes de cambio y capacidad de intercambio catiónico

Tabla 13: Na, K, Ca y Mg intercambiables en meq/100g, ΣC y CIC.

Muestras	Na	K	Ca	Mg	ΣC	CIC
Archidona	27.04	2.41	35.76	26.33	91.54	90.42
M. de Mateo	38.04	2.60	19.90	12.88	73.42	70.51
Los Trancos	21.29	1.46	37.28	51.33	111.36	109.84
K-10	0.47	0.40	7.46	4.55	12.88	13.03

Tabla 14: Cationes de cambio minoritarios en ppm y meq/100g.

Muestras	Ba ($\mu\text{g/g}$)	Ba (meq/100g)	Mn ($\mu\text{g/g}$)	Rb ($\mu\text{g/g}$)	Rb (meq/100g)	Sr ($\mu\text{g/g}$)	Sr (meq/100g)
Archidona	22.14	0.03	2.31	5.63	0.006	149.21	0.34
M. de Mateo	24.50	0.04	0.57	4.73	0.005	49.90	0.11
Los Trancos	80.73	0.12	10.90	5.75	0.007	50.30	0.11
K-10	6.99	0.01	2.42	3.70	0.004	7.27	0.02

Anexo X. Espectros de resonancia magnética nuclear

Figura 46: ^1H -RMN 2-fenilquinolina

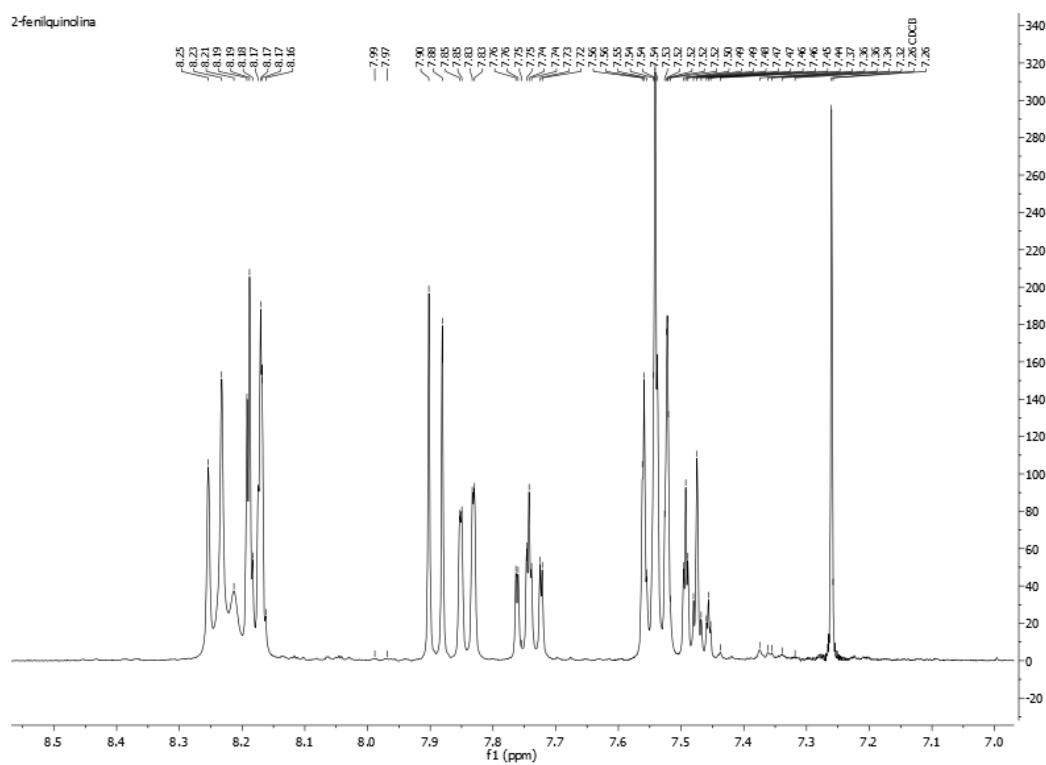


Figura 47: ^{13}C -RMN 2-fenilquinolina

