ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Grado

Propiedades ópticas de fases cristalinas generadas a partir de silicatos laminares de alta carga

(Optical properties of crystalline phases from high-charge layered silicates)

Para acceder al Título de

Graduado/a en Ingeniería Química

Autor: Estela Abascal Carral

| TÍTULO | Propiedades ópticas de fases cristalinas generadas a partir de silicatos laminares de alta carga | | | |
|---------------------|---|-------|------------|--|
| AUTOR | Estela Abascal Carral | | | |
| DIRECTOR/CODIRECTOR | Rosa Martín Rodríguez, Ana Carmen Perdigón Aller | | | |
| TITULACIÓN | Grado en Ingeniería Química | FECHA | 13/07/2017 | |
| | | | | |

PALABRAS CLAVE

Radionucleido, arcilla, mica, europio, luminiscencia, tiempo de vida.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La utilización de tecnología nuclear ha generado un problema importante de gestión y almacenamiento de residuos radiactivos. Para el almacenamiento de los residuos de alta actividad se ha aceptado el almacenamiento geológico profundo (AGP) como la solución más adecuada de retención a largo plazo, siendo éste un almacenamiento multibarrera. La barrera de ingeniería propuesta actualmente como material de relleno y sellado estaría constituida por unas arcillas pertenecientes al grupo de las esmectitas denominadas bentonitas. Estudios posteriores sugieren su sustitución por arcillas de alta carga con propiedades de adsorción mejoradas.

Esta barrera tiene dos procesos diferenciados de retención. En primer lugar, se produciría la incorporación de los cationes radioactivos en la interlámina de la arcilla mediante un proceso de intercambio catiónico con los cationes sodio. En segundo lugar, bajo las condiciones de presión y temperatura esperadas en los repositorios, se produce otro mecanismo de interacción química entre la red y el radionúclido por el que se generan nuevas fases a partir de la descomposición de la estructura del silicato. Se trata por tanto de un proceso definitivo de retención por el que los cationes radioactivos quedarían incorporados en la red de nuevas fases cristalinas.

Para la determinación de la interacción entre la arcilla y el actínido se propone en este trabajo de Fin de Grado un método espectroscópico consistente en la medida de la luminiscencia, la excitación y el tiempo de vida de un catión luminiscente, el europio incorporado en la arcilla de alta carga Mica-2. Se ha utilizado el Eu³⁺ además como simulador de los actínidos.

RESULTADOS

Las muestras de Mica-2 intercambiadas con Eu³⁺ han sido sometidas a tratamientos hidrotermales que simulan las condiciones en los AGP y se ha analizado la influencia de la temperatura y del tiempo en la estructura del silicato. Para el estudio de la influencia de la temperatura se han tratado las muestras a temperaturas de 150, 200 y 300 °C durante un mes y para el estudio de la influencia del tiempo se han tratado las muestras a 300 °C durante 0 días, 2 días, 1 semana, 2 semanas y 1 mes. Se han llevado a cabo los estudios de luminiscencia, excitación y tiempo de vida y el posterior análisis de los espectros obtenidos.

CONCLUSIONES

Tras la realización de este trabajo se han obtenido las siguientes conclusiones:

- Tras analizar la influencia de la temperatura se concluye que a temperaturas de 150 y 200 °C se ha producido la incorporación de los cationes Eu³⁺ en la red de la mica, mientras que a 300 °C las muestras se han transformado en una mezcla de fases cristalinas, Eu₂SiO₄ y Eu₂Si₂O₇.
- Tras analizar la influencia del tiempo se concluye que a partir del segundo día las muestras se han transformado en una mezcla de nuevas fases cristalinas, Eu₂SiO₄ y Eu₂Si₂O₇.

BIBLIOGRAFÍA

M. Park, D. H. Lee, C. L. Choi, K. S. Kim, Chem. Mater. 2002, 14, 2582.

García-Jiménez, M.J. et al. 2016. Influence of temperature and time on the Eu3+ reaction with synthetic Na-Mica-n (n=2 and 4). *Chemical engineering journal*. 284, 1174-1183.

J. Astudillo, El almacenamiento geológico profundo de los residuos radiactivos de alta actividad, Principios básicos y tecnología, Editorial ENRESA, 2001.

G.H. Dieke, editor. "Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions". Wiley Int. New York, 1968.

S. J. Ryu, A. Kim, M. D. Kim, S. W. Hong, S. S. Min, J. H. Lee, J. K. Lee, H. Jung, *Appl. Clay Sci.*, 2014, **101**, 52.

| TÍTULO | Propiedades ópticas de fases cristalinas generadas a partir de silicatos laminares de alta carga | | | |
|---------------------|---|--|------------|--|
| AUTOR | Estela Abascal Carral | | | |
| DIRECTOR/CODIRECTOR | Rosa Martín Rodríguez, Ana Carmen Perdigón Aller | | | |
| TITULACIÓN | Grado en Ingeniería Química | | 13/07/2017 | |
| | | | | |

KEYWORDS

Radionuclide, clay, mica, europium, luminescence, life time.

SCOPE

The use of the nuclear technology has generated an important problem about radioactive waste management and storage. The deep geological repository has been accepted as a long-term storage for high-level radioactive waste, based on a multibarrier concept. The proposed material for the engineering seal is a clay mineral called, bentonite which belongs to the smectites group. Substitution of bentonites for other clays with improved adsorption properties, high charge micas, has been recently suggested.

Two different mechanisms have been described for the retention process of the radioactive wastes. On the one hand, the radioactive cations are incorporated in the interlayer by a cationic exchange with sodium cations. On the other hand, under the expected conditions of pressure and temperature in the repositories, new phases are generated from the decomposition of the structure of the silicate. This is a permanent retention processes in which the radioactive cations are incorporated in the network of the new crystalline phases.

In this study, a spectroscopic method to determinate the interaction between the clay and the actinide is proposed, that consists in luminescence, excitation and life time measurements of europium incorporated in the high charge clay, Mica-2. We also use europium cation as an actinide simulator.

RESULTS

The mica-2 samples exchanges with Eu³⁺ have been hydrothermally treated to analyse the effect of the temperature and time on the structure of the aluminosilicate. To study the influence of the temperature, samples have been treated at 150, 200 and 300 °C for a month and to study the influence of time, samples have been treated for 0 days, 2 days, 1 week, 2 weeks and for a month at 300 °C. Luminescence, excitation and life time studies of the material have been carried out.

CONCLUSIONS

After finishing this current study the following conclusions have been obtained:

- After analyzing the influence of temperature in the sample it is concluded that at temperatures of 150 and 200 °C, the europium is incorporated in the aluminosilicate network, whereas at 300 °C the samples have been transformed into a mixture of crystalline phases, mainly Eu₂SiO₄ and Eu₂Si₂O₇.
- After analyzing the influence of time it is concluded that from the second day the samples were transformed to a mixture of crystalline phases, Eu₂SiO₄ and Eu₂Si₂O₇.

REFERENCES

M. Park, D. H. Lee, C. L. Choi, K. S. Kim, Chem. Mater. 2002, 14, 2582.

García-Jiménez, M.J. et al. 2016. Influence of temperature and time on the Eu3+ reaction with synthetic Na-Mica-n (n=2 and 4). *Chemical engineering journal*. 284, 1174-1183.

J. Astudillo, El almacenamiento geológico profundo de los residuos radiactivos de alta actividad, Principios básicos y tecnología, Editorial ENRESA, 2001.

G.H. Dieke, editor. "Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions". Wiley Int. New York, 1968.

S. J. Ryu, A. Kim, M. D. Kim, S. W. Hong, S. S. Min, J. H. Lee, J. K. Lee, H. Jung, *Appl. Clay Sci.*, 2014, **101**, 52.

<u>ÍNDICE</u>

| | INTRODUCCIÓN | 1 |
|----|---|----------------|
| 2. | TECNICAS INSTRUMENTALES | 8 |
| | 2.1 Síntesis, intercambio y tratamientos hidrotermales | 8 |
| | 2.2 Difracción de rayos X | 9 |
| | 2.3 Espectroscopia: luminiscencia, excitación y tiempo de vida1 | 10 |
| 3. | RESULTADOS1 | 12 |
| | 3.1 Síntesis de mica-2 e intercambio con Eu ³⁺ . Caracterización estructural y | |
| | espectroscópica1 | 12 |
| | | LZ |
| | 3.2 Tratamientos hidrotermales. Estudio de propiedades ópticas1 | LZ L7 |
| | 3.2 Tratamientos hidrotermales. Estudio de propiedades ópticas13.2.1 Influencia de la temperatura1 | LZ L7 L9 |
| | 3.2 Tratamientos hidrotermales. Estudio de propiedades ópticas | L7 L9 24 |
| 4. | 3.2 Tratamientos hidrotermales. Estudio de propiedades ópticas | L7 L9 24 |

LISTA DE ACRÓNIMOS

RBMA: Residuos de baja y media actividad RAA: Residuos de alta actividad AGP: Almacenamiento geológico profundo TR³⁺: iones de tierras raras CIC: Capacidad de intercambio iónico DRX: Difracción de rayos X

LISTA DE TABLAS

| \mathbf{T} | Tabla 1: Temperatura | s y tiempo del tr | atamiento hidrotermal | l con Eu ³⁺ de | Na-Mica-28 |
|--------------|----------------------|-------------------|-----------------------|---------------------------|------------|
|--------------|----------------------|-------------------|-----------------------|---------------------------|------------|

| Tabla 2: Transiciones correspondientes a cada longitud de onda, nm y su energía, cm ⁻¹ | |
|---|---|
| equivalente1 | 6 |

LISTA DE FIGURAS

| Figura 1. Componentes y barreras de un almacén geológico profundo2 |
|--|
| Figura 2. Estructura de una arcilla laminar vista lateralmente4 |
| Figura 3. Diagrama de Dieke6 |
| Figura 4. Difracción de rayos X en un cristal de acuerdo con la ley de Bragg10 |
| Figura 5. Imagen y esquema de configuración del espectrofotómetro de fluorescencia FLS-920 utilizado para la medida de la luminiscencia, la excitación y el tiempo de vida. 11 |
| Figura 6. Diagrama de DRX de la Mica-2 de partida13 |
| Figura 7. Espectro de difracción de rayos X de la Mica-2 y de Eu-Mica-214 |
| Figura 8. Espectro de excitación detectando luminiscencia a 610 nm de Eu-Mica-2 antes de la realización del tratamiento hidrotermal15 |
| Figura 9. Espectro de emisión excitando a 393 nm de Eu-Mica-2 antes de la realización del tratamiento hidrotermal16 |
| Figura 10. Niveles de energía del Eu ³⁺ 16 |
| Figura 11. Diagramas de DRX de las muestras de Eu-Mica-2 sometidas a distintos tratamientos hidrotermales. (a) Estudio de la influencia de la temperatura y (b) estudio de la influencia del tiempo de reacción. Estos resultados se han reproducido con permiso de la referencia 2 |
| Figura 12. Espectros de luminiscencia de las muestras Mica-2 con Eu ³⁺ tratadas durante 1 mes a diferentes temperaturas: 150, 200 y 300°C20 |
| Figura 13. Espectro de excitación de la Mica-2 con Eu ³⁺ tratada durante 1 mes a diferentes temperaturas: 150, 200 y 300°C22 |
| Figura 14. Espectro de tiempo de vida de las muestras de Mica-2 con Eu ³⁺ tratadas durante un mes a diferentes temperaturas: 150, 200 y 300 °C23 |
| Figura 15. Espectro de luminiscencia de la Mica-2 con Eu ³⁺ tratada a 300°C durante diferentes periodos de tiempo: 0 días, 2 días, 1 semana, 2 semana y 1 mes25 |
| Figura 16. Espectro de excitación de la Mica-2 con Eu ³⁺ tratada a 300°C durante diferentes periodos de tiempo: 0 días, 2 días, 1 semana, 2 semanas y 1 mes27 |
| Figura 17. Espectro de tiempo de vida de las muestras de Mica-2 intercambiadas con Eu ³⁺ tratadas a 300°C durante diferentes periodos de tiempo: 0 días y 1 mes28 |

1. INTRODUCCIÓN

El hombre ha estado expuesto desde siempre a fuentes de radiación natural que forman parte del entorno en el que vive, tanto de origen externo, como los rayos cósmicos, o como materiales radiactivos que forman parte de la corteza terrestre. Sin embargo, la era industrial y el uso de la tecnología nuclear desarrollada durante el s. XX, han hecho que el hombre se encuentre actualmente expuesto a fuentes de radiación artificial procedentes fundamentalmente de la producción de energía eléctrica en centrales nucleares, ensayos nucleares y aplicaciones médicas y de diagnóstico. [1]

La utilización creciente de tecnología nuclear ha generado un problema importante de gestión y almacenamiento de residuos radiactivos. Los residuos radiactivos se definen como materiales que no tienen ningún uso y contienen isótopos radiactivos. Para su gestión, éstos se clasifican en dos tipos, los residuos de baja y media actividad (RBMA) y los residuos de alta actividad (RAA). Los RBMA son aquellos con periodos de desintegración menores a 30 años, mientras que los RAA son aquellos que tienen periodos de desintegración superiores a 30 años y además pueden emitir calor y estar activos durante miles de años. Para los RBMA debe asegurarse un aislamiento de al menos 300 años y esto se realiza mediante materiales como el hormigón o el acero; mientras que para los RAA se necesitan unos sistemas que garanticen un aislamiento de miles de años, para lo que se ha propuesto como solución definitiva el almacenamiento geológico profundo (AGP).[1]

Los residuos de alta actividad varían en función del proceso de quemado (período durante el cual el combustible está en el interior del reactor). Durante este proceso se da lugar a productos de fisión, de activación y a la generación de plutonio y actínidos minoritarios. La generación de estos radionucleidos junto con las condiciones de presión y temperatura modifican las propiedades físicas iniciales del combustible. Estas propiedades condicionan el comportamiento y distribución de los radionucleidos generados. Los principales radionucleidos generados además del plutonio son actínidos minoritarios (Np, Am y Cm), productos de fisión (elementos de la tabla periódica generados por la fisión del ²³⁵U, ²³⁹Pu, ²⁴¹Pu), y productos de activación (⁹³Zr,

1

⁹⁴Nb, ⁵⁹Ni, ¹⁴C).[1] Entre las especies radiactivas descritas como componentes de los residuos radiactivos se encuentran también los isótopos de europio ¹⁵²Eu, ¹⁵³Eu, ¹⁵⁴Eu y ¹⁵⁵Eu. [2]

El AGP es la solución aceptada como más segura y viable. Se basa en el aislamiento del material radiactivo mediante su almacenamiento en una zona geológica idónea. Ésta debe reunir características de estabilidad, espesor, ausencia de vías de migración y capacidad de retención. Este aislamiento se refuerza con una serie de barreras de ingeniería alrededor de los residuos, esto se denomina principio multibarrera. Estas barreras pueden ser artificiales o de ingeniería (forma química del residuo, capsulas metálicas de almacenamiento y materiales de relleno y sellado) y naturales (geosfera y biosfera) y cada una de ellas impone unas características de aislamiento y retardo específicas. [1]

Las barreras de ingeniería deben aislar el residuo del agua procedente de la barrera geológica, suministrar protección mecánica frente a seísmos y retardar la salida de los radionucleidos. En la figura 1 podemos ver un esquema de las barreras de AGP.





Figura 1. Componentes y barreras de un AGP. [1]

Como material para las barreras de ingeniería se han propuesto las arcillas, en particular bentonitas, arcillas del grupo de las esmectitas. La utilización de este tipo de arcilla se debe a sus propiedades físicas. Tiene capacidad de absorber agua de forma que sella el repositorio y evita las deformaciones, es de gran duración ya que es una arcilla natural, el desplazamiento de los solutos será largo ya que el agua en su interior se desplaza mediante difusión y disipa el gas y el calor de forma adecuada.

Las esmectitas son silicatos laminares 2:1 formadas por dos capas de tetraedros de SiO₄ entre las cuales existe una capa de octaedros que contiene Al, Fe, Mg rodeados de oxígeno. Las láminas presentan carga negativa que es compensada por cationes hidratados en la interlámina, intercambiables por otros. La cantidad de cationes necesarios para compensar dicha carga negativa se denomina capacidad de intercambio catiónico (CIC), su capacidad de intercambio es la principal forma de retención de los radionucleidos mediante un proceso de difusión. Además, la porosidad de la arcilla ayuda a la retención del agua en el interior de los poros de esta. [1]

Como alternativa a la esmectita, en este Proyecto de Fin de Grado se ha propuesto utilizar como barrera de ingeniería la arcilla Mica-2. Ésta es una arcilla laminar 2:1 al igual que la esmectita pero con la principal ventaja de tener una mayor carga, 2 cargas por celda unidad frente a una carga de entre 0.4 y 1.2 de las esmectitas, y por tanto presenta una capacidad de almacenamiento mejorada respecto a la de las bentonitas.[3]

La Mica-2 es una arcilla laminar trioctaédrica, donde todas sus posiciones octaédricas se encuentran ocupadas, en la figura 2 se representa un esquema de esta estructura. Estas presentan sustituciones de silicio por aluminio en las capas tetraédricas y magnesio en la capa octaédrica. Estas sustituciones isomórficas por cationes con una menor carga originan una carga laminar negativa, que es compensada por cationes sodio situados en la región interlaminar. [3]

3



Figura 2. Estructura de una arcilla laminar vista lateralmente.

En el caso de que los radionúclidos difundan hacia la barrera de ingeniería existen dos procesos diferenciados de retención. En primer lugar, se produciría la incorporación de los cationes radioactivos en la interlámina de la arcilla a través de un proceso de intercambio catiónico con los cationes sodio. Se trataría de un mecanismo de retención temporal y reversible por el que se prevé una difusión continuada de los radionúclidos a través de las partículas de la arcilla. En segundo lugar, se ha comprobado que bajo las condiciones de presión y temperatura esperadas en los repositorios, se produce otro mecanismo de interacción química entre la red y el radionúclido por el que se generan nuevas fases a partir de la descomposición de la estructura del silicato. Se trata por tanto de un proceso definitivo de retención por el que los cationes radioactivos quedarían incorporados en la red de nuevas fases cristalinas.

Para la determinación de la interacción entre la arcilla y el actínido proponemos un método espectroscópico consistente en la medida de la luminiscencia, la excitación y el tiempo de vida de un catión luminiscente debido al hecho de que la luminiscencia es una técnica no invasiva, que no requiere de un tratamiento previo de la muestra, y además permite medidas *in-situ* en el emplazamiento donde se encuentren los residuos radiactivos. Se ha utilizado como simulador de los actínidos el europio trivalente, Eu³⁺. Se ha elegido este catión luminiscente debido a su similitud tanto en tamaño como en estructura electrónica con los actínidos. Además, sus propiedades ópticas, en concreto su emisión de líneas finas y tiempo de vida, lo convierten en el catión ideal para la utilización de dicho método.

Las propiedades ópticas del ion trivalente Eu^{3+} y del resto de iones pertenecientes al grupo de los lantánidos o tierras raras (TR³⁺) son debidas a las transiciones de los electrones *f* cuya configuración electrónica en la última capa es $5s^2 5p^6 4f^n$ donde n varía desde n=1 a n=13 (para el Eu³⁺ n=6). Dieke y su grupo realizaron medidas sistemáticas recogidas en el llamado diagrama de Dieke (Figura 3) el cual representa el número de onda de los estado ^{S+1}L_J de las TR³⁺. [4] Mediante este diagrama se puede determinar el número de onda, k(cm⁻¹) o longitud de onda, λ (nm), correspondiente a las distintas transiciones de electrones entre los niveles energéticos que dan lugar a bandas de absorción, emisión y excitación características de cada ión TR³⁺.



Figura 3. Diagrama de Dieke. [5]

Por tanto se propone como objetivo principal del proyecto el estudio de la viabilidad de la Mica-2 intercambiada con Eu³⁺como sonda óptica que permita el seguimiento de

las distintas reacciones químicas entre la estructura de la red del silicato y los cationes radiactivos para su aplicación como barrera de ingeniería en un almacenamiento geológico profundo.

Para ello se han propuesto los siguientes objetivos concretos:

1) Realizar la síntesis de la mica de carga 2, Mica-2, mediante el método descrito por Park y col.

2) Realizar el intercambio de la arcilla Mica-2 con cationes luminiscentes Eu³⁺.

3) Someter la Mica-2 a tratamientos hidrotermales con una disolución de nitrato de europio en condiciones subcríticas de presión y temperatura.

 Realizar un estudio de las propiedades ópticas de las fases cristalinas generadas tras los tratamientos hidrotermales.

El objetivo 3 del Proyecto se ha llevado a cabo por el Grupo de Investigación Química del Estado Sólido de la Universidad de Sevilla.

2. TÉCNICAS INSTRUMENTALES

2.1 SÍNTESIS, INTERCAMBIO Y TRATAMIENTOS HIDROTERMALES

Como material de partida se ha sintetizado una mica de alta carga con 2 cargas negativas por celda unidad y composición química ideal Na₂Mg₆Si₆Al₂O₂₀F₄ siguiendo el método descrito por Park y col. [6] Este método de síntesis en estado sólido consiste en mezclar reactivos en polvo en cantidades estequiométricas junto con un exceso de NaCl. Los reactivos de partida para la realización de la síntesis de Na-Mica-2 fueron: SiO₂ (Sigma, CAS nº 112945-52-5, 99% de pureza), Al(OH)₃ (Riedel-de Häen, CAS nº 21645-51-2, 99% de pureza), MgF₂ (Aldrich, CAS nº 20831-0, 98% de pureza) y NaCl (Panreac, CAS nº 131659, 99.5% de pureza). Los reactivos se sometieron a una temperatura de 900°C en un crisol de platino durante 15h previamente mezclados y molidos. Tras el enfriamiento se lavaron con agua desionizada para eliminar las impurezas solubles y se secaron a temperatura ambiente. La muestra obtenida, denominada Mica-2, presenta una capacidad teórica de intercambio catiónico (CIC) de 247.5 meq/100g. [7]

Tras la síntesis de la Mica-2 se realizó el proceso de intercambio catiónico con cationes Eu^{3+} . Para ello la arcilla se puso en contacto con una disolución de nitrato de europio $(Eu(NO_3)_3)$ con una concentración de 10 CIC en agitación. La recuperación del sólido se llevó a cabo mediante centrifugación a 5000 rpm durante 15 minutos. La muestra obtenida se denominó Eu-Mica-2.

Los tratamientos hidrotermales en condiciones subcríticas de presión y temperatura se realizaron en las instalaciones del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (CSIC), en colaboración con el Grupo de Investigación Química del Estado Sólido de la Universidad de Sevilla. En cada tratamiento 300mg de muestra Na-Mica-2 en polvo en contacto con 50ml de una disolución de Eu(NO₃)₃ $5 \cdot 10^{-2}$ M se calentaron en un reactor de acero inoxidable a las temperaturas y los tiempos recogidos en la tabla 1. Los productos de la reacción se recogieron mediante filtración utilizando un filtro Millipore de 0.45µm de diámetro de poro, fueron lavados con agua destilada y secados a 60° C. [7]

8

Tabla 1. Temperaturas y tiempo del tratamiento hidrotermal con Eu³⁺ de Na-Mica-2. (Las regiones sombreadas son los tratamientos llevados a cabo)

| Temperatura | Тіетро | | | | |
|-------------|--------|--------|--------|---------|-------|
| | 0h | 2 días | 1 | 2 | 1 mas |
| C | on | 2 0105 | semana | semanas | 1 mes |
| 150 | | | | | |
| 200 | | | | | |
| 300 | | | | | |

2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X (DRX) se obtiene como resultado de las interferencias tanto constructivas como destructivas de la difusión de un haz de rayos X a través de un material cristalino. Esta técnica se utiliza principalmente para identificar compuestos cristalinos en una muestra ya que cada sustancia produce un diagrama de difracción único. [8] Asimismo, la DRX da también información del tamaño de partícula en materiales nanocristalinos, y de la distancia entre los planos en sistemas laminares.

En la figura 4 se muestra un esquema de la DRX producida por un cristal cuyos átomos están representados por puntos. Para que tenga lugar la DRX es necesario que la separación interatómica sea del orden de la longitud de onda de la radiación y que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera regular, estas condiciones se expresan mediante la Ley de Bragg: [9]

$$n\lambda = 2d \ sen \ \theta$$

Donde λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la longitud interplanar de la red cristalina y θ es el ángulo de difracción.



Figura 4. Difracción de rayos X en un cristal de acuerdo con la ley de Bragg.

Para el análisis de las muestras estudiadas en este trabajo se utilizó la técnica de difracción en polvo, donde un haz monocromático de rayos X se dirige hacia la muestra, previamente pulverizada con el fin de evitar orientaciones preferenciales que puedan interferir en el patrón de difracción. El equipo utilizado fue un difractómetro BRUKER D8 Advance con radiación de Cu K α de 40 kV y 30mA. Los diagramas de DRX se adquirieron en un intervalo de 20 entre 1.5-70°, para un paso de $\Delta 20=0.03^\circ$ y un tiempo de adquisición de 30 segundos.

2.3 ESPECTROSCOPIA: LUMINISCENCIA, EXCITACIÓN Y TIEMPO DE VIDA

La espectroscopia es el estudio de la interacción entre la luz y la materia en función de la longitud de onda, λ . Los materiales luminiscentes estudiados en este trabajo consisten en una matriz en la que se han introducido iones ópticamente activos.

El espectro de luminiscencia consiste en la medida de la intensidad de la luz emitida en función de la longitud de onda cuando la muestra se excita a una longitud de onda determinada. Por el contrario en un espectro de excitación se escanea un rango de longitudes de onda y se detecta a una única longitud de onda.

El tiempo de vida es la medida de la evolución temporal de la luminiscencia tras una excitación pulsada. Se mide la intensidad de emisión en función del tiempo para

longitudes de onda de emisión y excitación concretas. En el caso más sencillo, se ajusta esta medida a una exponencial, $I = I_0 e^{-t/t}$, y el resultado es el tiempo de vida; el tiempo que tarda la intensidad en decaer a 1/*e* su valor.

El equipo utilizado para la medida tanto de los espectros de luminiscencia y excitación en la región ultravioleta-visible como del tiempo de vida fue el espectrofotómetro de fluorescencia FLS-920 (Edinburgh Instruments) equipado con diferentes fuentes de luz, así como diferentes detectores y monocromadores. Para la obtención de los espectros de luminiscencia y excitación se ha utilizado la lámpara continua de Xenón de 450W y un sistema de detección compuesto de un monocromador que permite la selección de la longitud de onda de detección y de un detector, un fotomultiplicador Hamamatsu R928. Para la obtención del tiempo de vida se utilizó una lámpara pulsada de Xenón de 60W (µF920) para la excitación y el mismo fotomultiplicador R928 en la detección.

En la figura 5 se muestra una imagen del espectrofotómetro de fluorescencia utilizado en la medida de la luminiscencia, la excitación y el tiempo de vida así como un esquema de la configuración del mismo.



Figura 5. Imagen y esquema de configuración del espectrofotómetro de fluorescencia FLS-920 utilizado para la medida de la luminiscencia, la excitación y el tiempo de vida.

3. RESULTADOS

3.1 SÍNTESIS DE MICA-2 E INTERCAMBIO CON Eu³⁺. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y ESPECTROSCÓPICA

La estructura cristalina de la arcilla Mica-2 sintetizada y el intercambio con Eu³⁺ se analizaron utilizando la técnica de DRX. En el diagrama de DRX de la Mica-2 de partida mostrado en la figura 6 se observan picos correspondientes a dos fases cristalinas. La primera de ellas y más importante es la fase cristalina tipo mica, la segunda, representada con asterisco en la figura, se corresponde con una impureza de forsterita Mg₂SiO₄. Como consecuencia de la estructura laminar de las arcillas, las reflexiones basales (00I), dependen únicamente del parámetro d, por lo que su posición en el difractograma proporciona información sobre la distancia entre los planos basales. La reflexión basal más intensa en la Mica-2 aparece en torno a 2θ =7.4°, lo que se corresponde con un espaciado basal de 12.2-Å, de acuerdo con la ley de Bragg.



Figura 6. Diagrama de DRX de la Mica-2 de partida.

La figura 7 compara los diagramas de DRX de las muestras de Mica-2 antes y después del intercambio con Eu³⁺. Se observa un desplazamiento en el pico principal de DRX (001) hacia ángulos de menor valor, lo que se corresponde con un espaciado basal mayor. En concreto, el pico (001) en la muestra intercambiada con Eu³⁺ aparece a 2θ =6.0°, correspondiente a un espaciado basal de 14.8Å. Este desplazamiento confirma claramente el intercambio de los cationes Na⁺ presentes en la interlámina de la arcilla por cationes luminiscentes Eu³⁺.



Figura 7. Espectro de difracción de rayos X de la Mica-2 y de Eu-Mica-2.

Las figuras 8 y 9 muestran los espectros de excitación y luminiscencia de la Mica-2 intercambiada con Eu³⁺. El espectro de excitación se midió recogiendo la emisión del Eu³⁺ centrada en 610 nm y consiste en un conjunto de picos estrechos que se corresponden con las transiciones f-f del Eu³⁺ desde el estado fundamental, ⁷F₀, a distintos estados excitados, ⁵D₁, ⁵D₂, ⁵D₃, ⁵L₆, ⁵G₂, ⁵D₄ y ⁵H₆. El pico de excitación más intenso es el centrado en 393 nm, que se corresponde con la transición ⁷F₀ \rightarrow ⁵L₆ del Eu³⁺. El espectro de emisión se midió excitando a 393 nm y presenta dos grupos de bandas. Las líneas de emisión observadas en el rango 570-720 nm se asignan a las transiciones ⁵D₀ \rightarrow ⁷F_J (J=0-4) del Eu³⁺ y se corresponden con la luminiscencia roja del Eu³⁺. Esta emisión se ha observado previamente en otras arcillas, particularmente laponita y montmorillonita, sin embargo la intensidad era considerablemente más baja que en la mica.[10] [11] El hecho de que la transición ⁵D₀ \rightarrow ⁷F₀, que es extremadamente sensible al entorno del catión, aparezca como un único pico estrecho es importante a la hora de utilizar el Eu³⁺ como sonda luminiscente, e indica la existencia de un solo sitio para el Eu³⁺ en la mica 2. Los picos menos intensos detectados en el rango 500-570nm se deben a la emisión verde del Eu³⁺ correspondiente a las transiciones ${}^{5}D_{1} \rightarrow {}^{7}F_{J}$. Es importante destacar que, al contrario de la emisión roja del Eu³⁺, que se ha observado en numerosos materiales luminiscentes, hay muy pocos ejemplos en la literatura de emisión verde del Eu³⁺ desde el estado ${}^{5}D_{1}$. El hecho de que se observe esta misión indica que los Eu³⁺ no están agregados en la mica 2, si no que están homogéneamente distribuidos en la muestra. Para facilitar la comprensión de los resultados, la figura 10 muestra los niveles energéticos del Eu³⁺ y las transiciones responsables de la luminiscencia roja y verde del Eu³⁺ en la mica 2. Además en la tabla 2 se recogen las longitudes de onda correspondientes a cada transición.



Figura 8. Espectro de excitación detectando luminiscencia a 610 nm de Eu-Mica-2 antes de la realización del tratamiento hidrotermal.



Figura 9. Espectro de emisión excitando a 393 nm de Eu-Mica-2 antes de la realización del tratamiento hidrotermal.



Figura 10. Niveles de energía del Eu³⁺.

Tabla 2. Longitud de onda en nm y número de onda en cm⁻¹ correspondientes a cada transición responsable de la luminiscencia del Eu³⁺.

| Longitud de onda / nm | Número de onda / cm ⁻¹ | Transición |
|-----------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|
| 525 | 19050 | ${}^{5}D_{1} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ |
| 534 | 18730 | ${}^{5}D_{1} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ |
| 555 | 18020 | ${}^{5}D_{1} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ |
| 577 | 17330 | ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ |
| 590 | 16950 | ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ |
| 615 | 16260 | ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ |
| 650 | 15385 | ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{3}$ |
| 690 | 14495 | ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{4}$ |

3.2 TRATAMIENTOS HIDROTERMALES. ESTUDIO DE PROPIEDADES ÓPTICAS

Se ha llevado a cabo el estudio espectroscópico de dos series de muestras de Mica-2 intercambiadas con Eu³⁺, una de ellas tratada a diferentes temperaturas durante un mes y otra tratada a 300°C durante diferentes periodos de tiempo. El grupo de investigación colaborador del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla ha llevado a cabo los tratamientos hidrotermales y ha analizado la influencia de la temperatura y el tiempo de reacción en la estructura cristalina de los materiales por DRX. En la figura 11(a) se presentan los diagramas de DRX de la Mica-2 intercambiada con Eu³⁺ sometida a diferentes tratamientos hidrotermales durante 1 mes a distintas temperaturas: 150°C, 200°C y 300°C. Se observa la aparición de nuevas fases cristalinas, tales como ortosilicatos, Eu₂SiO₄ y disilicatos, Eu₂Si₂O₇, como resultado de la interacción del europio con la arcilla a esas temperaturas. La figura 11(b) muestra los diagramas de DRX de la Mica-2 intercambiada con Eu³⁺ tras distintos tratamientos hidrotermales a 300°C durante diferentes tiempos de reacción: 0 días, 2 días, 4 días, 1 semana, 2 semanas y 1 mes. A partir de los 2 días, se observa una amorfización parcial de la muestra, así como la aparición de nuevos picos correspondientes a las fases cristalinas Eu_2SiO_4 y $Eu_2Si_2O_7$, que permanecen hasta 1 mes.



Figura 11. Diagramas de DRX de las muestras de Eu-Mica-2 sometidas a distintos tratamientos hidrotermales. (a) Estudio de la influencia de la temperatura y (b) estudio de la influencia del tiempo de reacción. Estos resultados se han reproducido con permiso de la referencia 7.

Como se mencionó en la introducción, las arcillas se han propuesto como materiales ideales para barreras de ingeniería entre los residuos radiactivos de alta actividad y el medio ambiente. La utilización del europio trivalente, Eu³⁺, en el estudio de las arcillas como almacenamiento de residuos radiactivos se debe a la gran similitud, tanto en

tamaño como en estructura electrónica, de este elemento perteneciente a los lantánidos con los elementos radiactivos pertenecientes en su mayoría a los actínidos. Además, el hecho de que el Eu³⁺ sea luminiscente permite estudiar la evolución de las arcillas mediante el estudio de las propiedades ópticas de este catión. En concreto, se han analizado espectros de luminiscencia y excitación, así como medidas del tiempo de vida. En el caso de los espectros de luminiscencia y excitación, tanto la forma de los picos como la intensidad relativa de los mismos están directamente relacionados con la estructura cristalina de la red en la que se encuentra el Eu³⁺. En particular, las características más importantes a la hora de utilizar el Eu³⁺ como sensor son la posición y anchura de la línea de emisión ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$, la forma de la emisión ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$, y la presencia o no de emisión desde el estado excitado ${}^{5}D_{1}$.

3.2.1 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

En la figura 12 se muestra el espectro normalizado de emisión de las muestras de Mica-2 intercambiadas con Eu³⁺ sometidas a tratamientos hidrotermales con temperaturas de 150°C, 200°C y 300°C durante un mes.





La medida de la luminiscencia de las muestras tratadas a las temperaturas de 300, 200 y 150° C se ha llevado a cabo excitando las muestras dopadas con Eu³⁺ desde el estado fundamental ⁷F₀ al estado excitado ⁵L₆, con una longitud de onda de 393 nm (ver Figura 10). Los picos de emisión observados en el rango 570-720 nm se asignan en todos los casos a transiciones desde el estado excitado ⁵D₀ del Eu³⁺. Se observan diferencias claras entre los espectros de emisión de las distintas muestras.

Las muestras tratadas a 150 y 200°C presentan emisión de banda ancha, lo cual se asigna al hecho de que continúan siendo arcillas intercambiadas con Eu³⁺ ligeramente distorsionadas, mientras que en la muestra tratada a 300°C las bandas de emisión presentan estructura de líneas finas, lo cual se corresponde con la formación de nuevas fases cristalinas, tales como Eu₂SiO₄ y Eu₂Si₂O₇, de acuerdo con los resultados de DRX presentados en la figura 11. En concreto, en la transición ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$, a 577 nm, se observa una banda más ancha en el caso de las muestras tratadas a 150 y 200 °C. En la transición ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$, centrada en 590 nm, se puede observar como las muestras tratadas a 150 y 200°C presentan una banda ancha, mientras que la muestra tratada a 300°C muestra estructura con varios picos. En la transición ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$, cuyo máximo aparece a 615 nm, se puede ver como el pico formado por la muestra tratada a 300°C es más estrecho que el pico formado en las muestras tratadas a 150 y 200°C. Además podemos observar como la emisión debida a la transición ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{3}$ presenta mayor intensidad para las muestras tratadas a 150 y 200°C. Por último, analizando la emisión ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{4}$ centrada en 690 nm, se observa que la muestra tratada a 300°C forma dos picos consecutivos mientras que el resto de las muestras forman un pico ancho.

Además de lo anterior, en el estudio de la luminiscencia se observa como sólo para las muestras tratadas a 150° C y 200° C se observa luminiscencia desde el estado excitado ${}^{5}D_{1}$, obteniéndose el espectro de emisión mostrado con el nombre x10 en la figura 12. El hecho de que la emisión verde del Eu ${}^{3+}$ desde el estado excitado ${}^{5}D_{1}$ sólo se observe en las muestras tratadas a 150 y 200°C es otra característica de que dichas muestras mantienen la estructura laminar de la arcilla tras el tratamiento, mientras que las muestras tratadas a 300°C se han transformado ya en una mezcla de nuevas fases cristalinas, Eu₂SiO₄ y Eu₂Si₂O₇.

En la figura 13 se muestra el espectro normalizado de excitación de las muestras de Mica-2 intercambiadas con Eu³⁺ sometidas a tratamientos hidrotermales a temperaturas de 150°C, 200°C y 300°C durante un mes.



Figura 13. Espectro de excitación de la Mica-2 con Eu³⁺ tratada durante 1 mes a diferentes temperaturas: 150, 200 y 300°C.

Para la obtención del espectro de excitación se ha detectado la emisión a una longitud de onda de 614 nm. Al igual que en la emisión se ven claras diferencias entre los espectros de las muestras tratadas a 150 y 200 °C y el espectro de la muestra tratada a 300 °C. En la transición ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}H_{6}$, centrada en 300 nm, se observa una banda ancha en los espectros de las muestras tratadas a 150 y 200 °C, mientras que en el espectro de la muestra tratada a 300 °C se observa estructura de varios picos. En la transición ${}^{7}F_{0}$ $\rightarrow {}^{5}D_{4}$, a 320 nm, se puede ver como en los espectros de las muestras tratadas a 150 y 200 °C aparecen dos picos siendo el segundo poco definido, mientras que en el espectro de la muestra tratada a 300 °C se puede ver una estructura de varios picos bien definidos. En la transición ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}G_{2}$, centrada en 360 nm, se puede observar una estructura de varios picos en la muestra tratada a 300 °C, mientras que en las muestras tratadas a 150 y 200 °C forman una banda ancha. Por último, podemos observar que para las transiciones ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}L_{6}$, a 393 nm; ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{3}$, a 413 nm; ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{2}$, a 463 nm; ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{1}$, centrada en 525 nm; la muestra tratada a 300 °C forma picos más estrechos que las muestras tratadas a 150 y 200 °C.

En la figura 14 se muestra la evolución temporal de la luminiscencia o tiempo de vida, representado en escala logarítmica, de las muestras de Mica-2 intercambiadas con Eu³⁺ sometidas a temperaturas de 150, 200 y 300 °C durante un mes.





En el tiempo de vida de las muestras tratadas a diferentes temperaturas podemos ver una clara diferencia entre la muestra tratada a 300 °C y las muestras tratadas a 150 y 200 °C. La evolución temporal de la luminiscencia en la muestra tratada a 300 °C ajusta a una exponencial simple, $I = I_0 e^{-t/t}$ lo que indica que a dicha temperatura las muestras se han transformado, el entorno del Eu³⁺ es distinto a las arcillas de partida, lo cual es compatible con la formación de nuevas fases cristalinas tales como Eu_2SiO_4 y $Eu_2Si_2O_7$.

A partir de los resultados obtenidos en las medidas de emisión, excitación y tiempo de vida, podemos deducir que las muestras tratadas a 150 y 200 °C mantienen la estructura inicial de arcilla, mientras que las muestras tratadas a 300 °C se han transformado en nuevas fases cristalinas, concretamente Eu₂SiO₄ y Eu₂Si₂O_{7.}

3.2.2 INFLUENCIA DEL TIEMPO DE REACCIÓN

En la figura 15 se muestra el espectro de emisión de la Mica-2 intercambiada con Eu³⁺ expuesta a 300°C durante diversos periodos de tiempo: 0 días, 2 días, 1 semana, 2 semanas y 1 mes.





La medida de la luminiscencia de las muestras tratadas durante 0 días, 2 días, 1semana, 2 semanas y 1 mes se ha llevado a cabo excitando las muestras dopadas con Eu³⁺ desde el estado fundamental ⁷F₀ al estado excitado ⁵L₆, con una longitud de onda de 393 nm. Los picos de emisión observados en el rango 570-720 nm se asignan en todos los casos a transiciones desde el estado excitado ⁵D₀ del Eu³⁺. Se observan diferencias claras entre los espectros de emisión de las distintas muestras. Es importante destacar que sólo se observa emisión verde desde el estado excitado ⁵D₁ para la muestra sometida a 300°C durante 0 días.

La muestra tratada a 300 °C durante 0 días presenta una emisión de banda ancha, lo cual se asigna al hecho de que continúa siendo arcilla intercambiada con Eu³⁺, mientras que las muestras tratadas a 300 °C durante 2 días o más muestran bandas de emisión con estructura de líneas finas, lo que corresponde a la formación de nuevas fases cristalinas, tales como Eu2SiO4 y Eu2Si2O7, de acuerdo con los resultados de DRX presentados en la figura 11. En concreto, en la transición $^5D_0 \rightarrow \,^7F_0$, a 577 nm, se observa una banda más ancha y más intensa en el caso de la muestra tratada durante 0 días. En la transición ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$, centrada en 590 nm, se puede observar como la muestra tratada durante 0 días forma una banda ancha, mientras que el resto de las muestras forman una estructura de varios picos. En la transición ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$, cuyo máximo aparece a 615 nm, se puede ver como el pico formado por la muestra tratada durante 0 días es más ancho que el pico formado por el resto de muestras. Además podemos observar como en la transición ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{3}$ solo se produce emisión para la muestra tratada durante 0 días. Por último analizando la emisión ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{4}$, centrada en 690 nm, se observa que las muestras tratadas durante 2 días, 1 semana, 2 semanas y 1 mes forman dos picos consecutivos mientras que la muestra tratada durante 0 días forma un pico ancho.

Asimismo, como ya se ha mencionado, en el estudio de la luminiscencia para la muestra tratada durante 0 días se observó también emisión desde el estado ⁵D₁, representada en el espectro de emisión mostrado con el nombre x10 en la figura 15. La emisión verde del Eu³⁺ desde el estado excitado ⁵D₁ sólo se observa en la muestra tratada durante 0 días, esta es otra característica de que dichas muestras mantienen la estructura laminar de la arcilla tras el tratamiento, mientras que las muestras tratadas

durante 2 días, 1 semana, 2 semanas y 1 mes se han transformado ya en una mezcla de nuevas fases cristalinas, Eu₂SiO₄ y Eu₂Si₂O₇.

En la figura 16 se muestra el espectro normalizado de excitación de las muestras de Mica-2 intercambiadas con Eu³⁺ tratadas a una temperatura de 300°C durante varios periodos de tiempo: 0 días, 2 días, 1 semana, 2 semanas y 1 mes.





Para la obtención del espectro de excitación se ha detectado la emisión a una longitud de onda de 614 nm. Al igual que en la emisión se ven claras diferencias entre los espectros de la muestra tratada durante 0 días y el espectro de las muestras tratadas durante 2 días, 1 semana, 2 semanas y 1 mes. En la transición ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}H_{6}$, centrada en 300nm, se observa una banda ancha en el espectro de la muestra tratada durante 0 días, mientras que en el espectro del resto de las muestras se observa estructura de varios picos. En la transición ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{4}$, a 320 nm, se puede ver como en el espectro de la muestra tratada durante 0 días aparecen dos picos siendo el segundo poco definido, mientras que en el espectro del resto de muestras se puede ver una estructura de varios picos bien definidos y de mayor intensidad. En la transición ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}G_{2}$, centrada en 360 nm, se puede observar una estructura de varios picos en las muestras tratadas durante 2 días, 1 semana, 2 semanas y 1 mes, mientras que en la muestra tratada durante 0 días forma una banda ancha y de menor intensidad. En las transiciones ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}L_{6}$, a 393 nm y ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{2}$, a 463 nm, se puede observar como la banda formada por la muestra tratada durante 0 días es menos intensa y más ancha que la formada en el resto de muestras. Por último, podemos observar que para las transiciones, ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{3}$, a 413 nm y ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{1}$, centrada en 525 nm, la muestra tratada durante 0 días no forma bandas, mientras que el resto de las muestras si las forman.

En la figura 17 se muestra el tiempo de vida de las muestras de Mica-2 intercambiadas con Eu³⁺ expuestas a temperaturas 300°C para los dos periodos de tiempo extremos empleados en este proyecto: 0 días y 1 mes.





En el tiempo de vida de las muestras tratadas durante diferentes tiempos de reacción podemos ver una clara diferencia entre la muestra tratada durante 0 días y la muestra tratada durante 1 mes. La evolución temporal de la luminiscencia en la muestra tratada durante 1 mes ajusta a una exponencial simple, $I = I_0 e^{-t/t}$ lo que indica que tras un mes las muestras se han transformado, el entorno del Eu³⁺ es distinto a las arcillas de partida, lo cual es compatible con la formación de nuevas fases cristalinas tales como Eu₂SiO₄ y Eu₂Si₂O₇.

Los resultados de luminiscencia, excitación y tiempo de vida permiten concluir que los tratamientos hidrotermales llevados a cabo en la Mica-2 intercambiada con Eu³⁺ a 300°C mantienen la estructura de la arcilla inicial sólo para períodos de tiempo cortos,

inferiores a 2 días, mientras que se produce una transformación en nuevas fases cristalinas, Eu_2SiO_4 y $Eu_2Si_2O_7$ a partir del segundo día.

4. CONCLUSIONES

Tras la realización de este trabajo se han obtenido las siguientes conclusiones:

- Se ha sintetizado correctamente la mica de alta carga Mica-2 mediante el método descrito por Park y col.
- Se ha realizado correctamente el intercambio de la arcilla Mica-2 con cationes luminiscentes Eu³⁺
- 3) Se ha determinado mediante medidas de luminiscencia la influencia de la temperatura en los mecanismos propuestos de retención temporal o permanente de los residuos radiactivos en la red de la arcilla. Se concluye que a temperaturas de 150 y 200 °C el europio se incorpora en la interlámina de la arcilla de forma temporal, mientras que a 300 °C el europio forma parte de nuevas fases cristalinas, Eu₂SiO₄ y Eu₂Si₂O₇, de forma permanente.
- 4) Tras analizar la influencia del tiempo en el mecanismo de reacción se concluye que a partir del segundo día las muestras se han transformado en una mezcla de fases cristalinas, Eu₂SiO₄ y Eu₂Si₂O₇ incorporando europio en su estructura.

REFERENCIAS

[1] J. Astudillo, El almacenamiento geológico profundo de los residuos radiactivos de alta actividad, Principios básicos y tecnología, Editorial ENRESA, 2001.

[2] Collaborative project. "Fast/ instant release of safety relevant radionuclides from spent nuclear fuel". Contract number: FP7-295722

[3] Gómez Lantazón, I. "Formación de arcillas porosas heteroestructuradas (APHs) a partir de una mica sintética de alta carga: Síntesis y caracterización". PERDIGÓN, A. C. (dir.). Proyecto Fin de Carrera, Universidad de Cantabria. 2009

[4] G.H. Dieke, editor. "Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions". Wiley Int. New York, 1968.

[5] García-Solé, J.; Basuá, L.; Jaque, D. "An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids", Wiley and sons, 2005.

[6] M. Park, D. H. Lee, C. L. Choi, K. S. Kim, Chem. Mater. 2002, 14, 2582.

[7] García-Jiménez, M.J. et al. 2016. Influence of temperature and time on the Eu3+ reaction with synthetic Na-Mica-n (n=2 and 4). *Chemical engineering journal*. 284, 1174-1183.

[8] Williart, Merrit, Dean, Settle. Métodos Instrumentales de Análisis. Ed. Iberoamericana.

[9] Skoog, Holler y Crouch. Principios de Análisis Instrumental. Cengage Learning Ed. 6ª Ed., 2011

[10] S. J. Ryu, A. Kim, M. D. Kim, S. W. Hong, S. S. Min, J. H. Lee, J. K. Lee, H. Jung, Appl. Clay Sci., 2014, 101, 52.

[11] H. Li, M. Li, Y. Wang, W. Zhang, Chem. Eur. J., 2014, 20, 10392