



Facultad de Ciencias

Estudio de la incorporación de Eu^{3+} en micas de alta carga para aplicaciones biomédicas y almacenamiento de residuos radiactivos

(Study of the incorporation of Eu^{3+} in high-charge micas for biomedical applications and storage of radioactive waste)

**Trabajo de Fin de Máster
para acceder al**

MÁSTER EN NUEVOS MATERIALES

Autor: Marina Teresa Candela de Aroca

Director: Fernando Aguado Menéndez

Julio - 2018

Agradecimientos

Me gustaría mostrar mi agradecimiento a todas las personas que han hecho posible que se lleve a cabo este proyecto:

En primer lugar, a Fernando Aguado, mi tutor de este TFM. Gracias por toda tu ayuda, paciencia, comprensión, simpatía y, sobre todo, por la confianza que me has mostrado a lo largo de estos dos cursos que llevamos trabajando juntos.

A Ana Perdigón, por todo lo enseñado sobre las arcillas y su proceso de síntesis. Por estar siempre disponible cuando he tenido dudas en el laboratorio y por la confianza que ha depositado en mí. También agradecer al resto de profesores del departamento de Química e Ingeniería de Procesos y Recursos que me han ayudado cuando lo he necesitado (Carmen, Rosa, Fernando...).

A Mónica Ruíz, por ayudarme en el proceso de síntesis de las arcillas en el laboratorio y acompañarme las primeras veces. Pero, sobre todo, por tu compañía en el máster. Sin ti las clases no hubieran sido lo mismo. También a Andrea Diego, por su ayuda y compañía en el laboratorio cuando lo he necesitado.

A Jesús González, por su entera disponibilidad, su asesoramiento y la realización de las medidas de Raman. También a Fabio, por realizar algunas medidas de difracción.

A Sofía Díaz-Moreno, nuestra *local contact* en el sincrotrón, por su entera disposición y su buen trato durante los días que estuvimos allí.

A Lucía y a Diego, por hacer más amenas las horas de trabajo en la sala de ordenadores.

Y, por último, pero no por ello menos importante, a mi familia y amigos, por apoyarme siempre y ayudarme en todo lo que he necesitado. Por comprenderme cuando el tiempo me faltaba y por los ánimos que siempre me dais.

Resumen

En este trabajo se han caracterizado estructuralmente dos micas de alta carga, Mica-2 y Mica-4, en las que se ha incorporado europio con el objetivo principal de conocer su localización dentro de la arcilla y su entorno de coordinación. Los cationes Na^+ de las micas sintéticas fluorinadas se han intercambiado con iones de europio (Eu^{3+}). Las técnicas de caracterización utilizadas han sido la difracción de rayos X, y la absorción de rayos X (EXAFS y XANES), que han sido complementadas con la espectroscopia Raman. Diferentes escenarios de incorporación han sido evaluados en este trabajo.

Palabras clave: mica , intercambio catiónico, Eu^{3+} , difracción de rayos X, XANES, EXAFS

Abstract

This work deals with the structural characterization of two high-charge micas, Mica-2 and Mica-4, in which europium has been incorporated. The main objective is to determine its location within the clay, as well as its coordination environment. Fluorinated synthetic micas have been exchanged by europium ions (Eu^{3+}). The main characterization techniques in this work were x-ray diffraction and x-ray absorption (EXFAS and XANES), which have been complemented by Raman spectroscopy. Different structural scenarios for the incorporation of europium have been evaluated.

Key words: mica, cation exchange, Eu^{3+} , x-ray diffraction, XANES, EXAFS.

ÍNDICE

1. Introducción	1
1.1 Estructura de las Na-n Micas	2
1.2 Intercambio catiónico	3
1.3 Objetivos del trabajo	4
2. Técnicas experimentales	5
2.1 Difracción de rayos X	5
2.1.1 Dispositivo experimental	6
2.2 Espectroscopía de absorción de rayos X (XAS)	6
2.2.1 EXAFS	8
2.2.2 XANES	9
2.2.3 Dispositivo experimental	10
2.3 Espectroscopía Raman (ER)	11
3. Metodología	12
3.1 Síntesis de las micas	12
3.2 Intercambio catiónico	12
3.3 Medidas de absorción de rayos X	13
3.4 Caracterización estructural de las micas.	13
4. Resultados y análisis	14
4.1.1 Difracción de rayos X y espectroscopía Raman	14
5. Referencias	31

1. Introducción

El estudio de compuestos que contienen iones trivalentes de lantánidos (tierras raras, TR^{3+}) embebidos en una matriz ha experimentado un gran auge en los últimos tiempos, debido a su gran potencial en aplicaciones tales como amplificadores ópticos, guías de ondas, OLED's, láseres, bioimagen, etc.)¹. Los elementos pertenecientes a la serie de los lantánidos, con una configuración electrónica externa $5s^25p^64f^m$ (con m que varía desde 1 hasta 14), obtienen sus propiedades características (en particular, luminiscentes) de sus electrones en la capa $4f^m$, que son los responsables de las transiciones ópticas².

La incorporación de complejos lantánidos en una matriz inorgánica, y en concreto en un tipo de arcillas sintéticas denominadas micas de alta carga, ha despertado un gran interés en las últimas décadas, debido a su capacidad de adsorción y de intercambio catiónico, así como por sus propiedades estructurales. Todo ello hace que hayan sido propuestas como candidatas idóneas para su utilización como adsorbentes eficientes para la eliminación de contaminantes en el agua o para la captura, inmovilización y almacenamiento de residuos radiactivos³. En particular destaca esta última aplicación, ya que el manejo de desechos radiactivos con presencia de actínidos es actualmente un problema medioambiental muy importante, dado que es necesario que se almacenen de forma segura y eficiente a largo plazo⁴. En concreto, estas micas presentan una selectividad única para ciertos elementos radiactivos, siendo las candidatas ideales para captar radio y uranio. Sin embargo, la efectividad de estos sistemas para el almacenamiento definitivo de los contaminantes, depende en gran medida de las características de su incorporación. En este sentido, el estudio de la inmovilización de cationes lantánidos químicamente análogos a los actínidos (como el Eu^{3+}) en micas de alta carga es una herramienta muy útil para conocer el comportamiento físico-químico de los contaminantes. De esta forma, los estudios de caracterización mediante técnicas estándar, como la difracción o absorción de rayos X, pueden efectuarse de forma segura y sencilla, lo que les convierte en sistemas ideales para el estudio planteado en este trabajo. Sin embargo, las micas, especialmente si son naturales, son sistemas muy flexibles que permiten la incorporación de múltiples iones en distintos sitios de la red. Además, muestran generalmente cierto grado de desorden laminar (semicristalinidad), lo que dificulta su correcta caracterización. Por otra parte, las propiedades ópticas de iones de tierras raras, en particular la luminiscencia, permiten obtener información estructural adicional de forma indirecta, complementando las técnicas convencionales para una adecuada determinación de la estructura local de los iones objeto de estudio.

Estas micas (Na- n Micas, con una carga laminar n con valores entre 2 y 4,) con una composición ideal $Na_n[Mg_6]^{VIII}[Si_{8-n}Al_n]^{IV}O_{20}F_4$, son también materiales prometedores en el ámbito de los sensores luminiscentes basados en la incorporación de iones lantánidos³. Algunas razones son: i) se evita la presencia de impurezas de hierro, propias de arcillas naturales (como la hectorita y montmorillonita), lo que beneficia que la emisión del lantánido no se vea disminuida o eliminada. ii) En otras arcillas la energía liberada durante la desexcitación del lantánido puede ser absorbida por vibraciones de la red (relajación multifonónica), debido a la presencia de grupos hidroxilos, impidiendo

la emisión de luz. Sin embargo, este tipo de mica sintética está fluorinada (los grupos hidroxilos que tiene se encuentran sustituidos por flúor), lo que limita la relajación multifonónica. iii) Los lantánidos se encuentran distribuidos homogéneamente en la interlámina, lo que evita la pérdida de luminiscencia debido a la posible agregación de lantánidos si se aumenta su concentración.

1.1 Estructura de las Na-n Micas

Las arcillas sintéticas Mica-2 y Mica-4 utilizadas en este trabajo presentan la misma estructura que las micas naturales, que son filosilicatos constituidos por un apilamiento de capas (una tetraédrica, otra octaédrica y otra tetraédrica) y un espacio interlaminar en el que se sitúan cationes (en este trabajo Na^+), que compensan la carga negativa de la capa tetraédrica. A este tipo de estructura laminar se le suele denominar estructura tipo 2:1 ó TOT (ver Figura 1) y consiste en⁵:

- Dos capas compuestas principalmente por cationes silicio (Si^{4+}) y aluminio (Al^{3+}) que se encuentran rodeados por oxígenos en una coordinación tetraédrica. Los tetraedros se unen entre sí compartiendo todos los vértices de sus bases, que se encuentran en el mismo plano, y forman anillos hexagonales con diferentes grados de distorsión. Los oxígenos situados en los vértices opuestos a las bases de los tetraedros (oxígenos apicales) se sitúan también en un mismo plano y forman parte de los octaedros de la capa octaédrica.
- Una capa octaédrica situada entre las dos tetraédricas, a modo de *sándwich*, en la cual se encuentran cationes divalentes (por ejemplo, Mg^{2+}) o trivalentes (por ejemplo, Al^{3+}) rodeados por oxígenos (grupos OH) y aniones flúor. Según la ocupación octaédrica, los silicatos 2:1 se denominan trioctaédricos si todas las posiciones octaédricas se encuentran ocupadas (catión divalente) o dioctaédricos, si solo 2/3 de las posiciones octaédricas se encuentran ocupadas (catión trivalente).

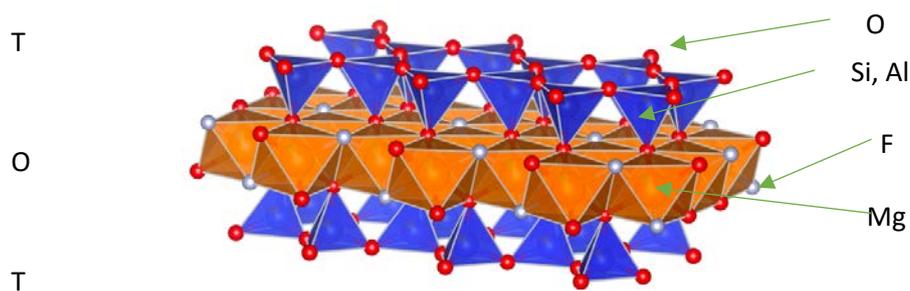


Figura 1. Estructura TOT de las micas

Cabe destacar que para que haya la mayor densidad de carga negativa en la capa tetraédrica, parte de los sitios ocupados por el silicio (Si^{4+}) pueden ser sustituidos isomórficamente por iones aluminio (Al^{3+}). Esta densidad de carga negativa es compensada por los cationes de sodio (concretamente dos cationes por celda unidad para el caso de la Mica-2 y cuatro para el caso de la Mica-4), que se encuentran situados sobre las cavidades hexagonales que forman los tetraedros⁵. Estos iones en la zona interlaminar dan lugar a dos fenómenos importantes: el *hinchamiento* (*swelling*) de la

mica y el intercambio catiónico. El primero se refiere a la admisión de moléculas de agua en el espacio interlaminar, mientras que el segundo se refiere a la sustitución de los iones Na^+ originales por otros cationes, como los lantánidos, que se encuentren en una disolución acuosa⁶.

Este tipo de arcillas suele presentar cierto desorden cristalino. Dicho desorden ocurre debido a rotaciones y/o traslaciones entre las capas en los apilamientos que dan lugar al cristal⁷. Por otra parte, las rotaciones entre tetraedros causan que la cavidad hexagonal se encuentre distorsionada y no formando una estructura ideal⁸.

Las micas naturales son sistemas químicamente complejos, que pueden incorporar elementos de diferente tamaño en sus estructuras. Esto produce variaciones de mica a mica, que generalmente añaden grados adicionales de distorsión o desorden. Para describir las micas sintetizadas en este trabajo se ha partido del modelo estructural de micas naturales trioctaédricas obtenido por R.M. Hazen y L.W. Finger a partir de difracción en monocristal⁹ (ver Figura 2). Puesto que las micas sintéticas son químicamente diferentes, se esperan variaciones en los parámetros de red obtenidos. En particular, la separación entre láminas (que depende de c y β) puede aumentar considerablemente con el intercambio por otros iones y con el agua de hidratación, por lo que este modelo estructural ha tenido que ser adaptado, manteniendo los parámetros estructurales correspondientes la capa TOT de partida.

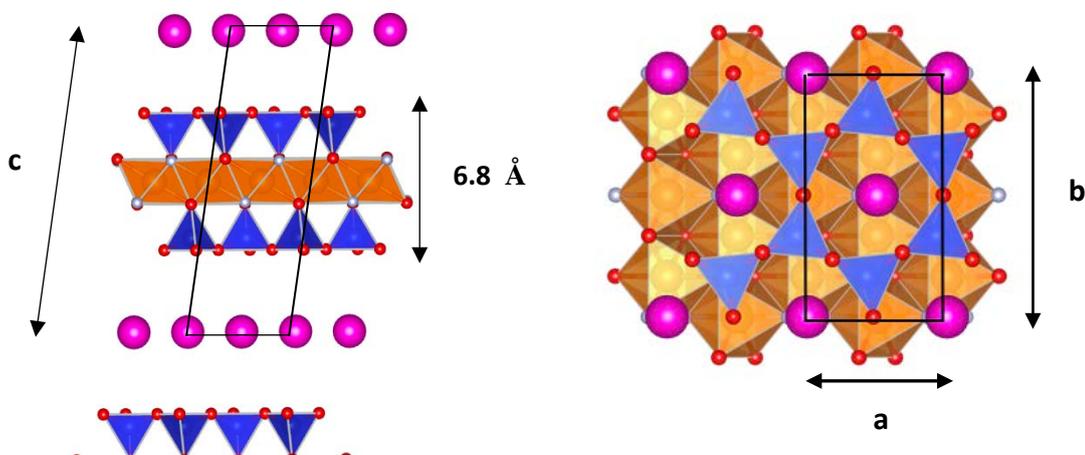


Figura 2. Celda unidad de la arcilla utilizada.

1.2 Intercambio catiónico

La capacidad de intercambio catiónico (CEC) se puede definir como la capacidad que tiene un soporte, como pueden ser las arcillas, para retener o liberar iones positivos. En el caso de la Mica-2 y la Mica-4, estas capacidades son 247 meq/100g y 468 meq/100g, respectivamente.

El intercambio catiónico está fuertemente influenciado por el tamaño del ion que se encuentra en la solución acuosa, siendo menos efectivo conforme el radio de éste aumenta¹⁰. También hay que tener en cuenta que la estructura puede colapsar, evitando que el proceso de intercambio continúe.

Al producirse el intercambio, diferentes mecanismos de retención del catión pueden tener lugar, como se muestra en la Figura 3. En los complejos de esfera interna, el catión interactúa con los oxígenos de las capas TOT, mientras que en los de esfera externa, no (estos se pueden encontrar en la interlámina o en la superficie externa).

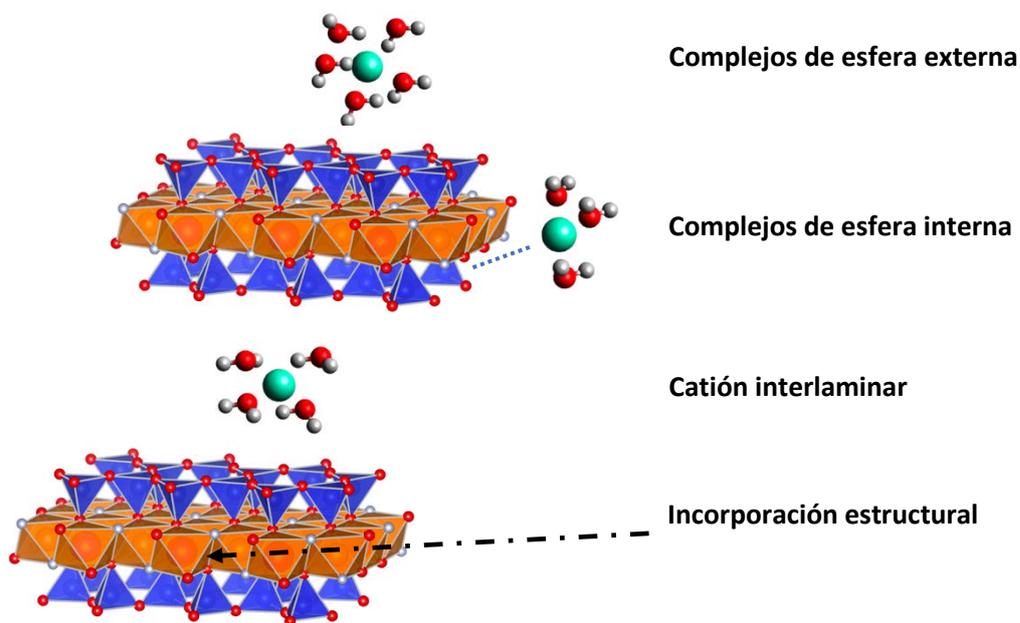


Figura 3. Mecanismos de retención de los iones intercambiados.

A su vez, hay diferentes posibilidades de retención de los cationes, es decir, tras el intercambio puede haber diferentes localizaciones en las que se podría encontrar al catión. Una posibilidad es que el catión se encuentre en la interlámina, a diferentes alturas sobre la cavidad hexagonal. También podría incorporarse estructuralmente en un sitio octaédrico, bien sustituyendo iones Mg^{2+} o bien ocupando vacantes. Si bien hay que tener en cuenta el tamaño del ion a intercambiar (en este caso Eu^{3+}), dado que si la diferencia de tamaños con el Mg^{2+} es elevada, esto resultaría en tensiones y distorsiones en la red, lo que sería energéticamente más desfavorable¹¹. Otra posibilidad es que se encuentre encima de la triada de oxígenos del tetraedro. Estas posibles ubicaciones son también aplicables para el catión Na^+ en la mica sin intercambiar, existiendo aún controversia sobre su posición en la arcilla y su estado de hidratación (que además puede variar dependiendo de la mica concreta). Por otra parte, para mantener la neutralidad de carga la ocupación del europio no puede ser la misma que la del sodio (debería haber dos europios por cada tres celdas unidad en el caso ideal).

1.3 Objetivos del trabajo

El principal objetivo de este trabajo es la caracterización estructural de micas de alta carga, Mica-2 y Mica-4 (la mayor parte del trabajo se centra en la primera), en las que se ha incorporado el lantánido Eu^{3+} . Se pretende determinar el ordenamiento y la estructura local del lantánido (posición y coordinación) en la arcilla, así como caracterizar la estructura cristalina (o semicristalina) de la arcilla donde se incorpora. A su vez, se quiere conocer la cantidad de europio que puede ser incorporada. Para ello

se han empleado principalmente las técnicas de difracción de rayos X y absorción de rayos X, complementadas con la espectroscopía Raman.

2. Técnicas experimentales

En esta sección se van a describir las técnicas utilizadas para la caracterización de las arcillas sintetizadas e intercambiadas: difracción de rayos X (XRD), absorción de rayos X (XAS) y espectroscopía Raman.

2.1 Difracción de rayos X

El fenómeno de difracción se basa en el *scattering* elástico de los rayos X cuando éstos interactúan con la nube electrónica de los átomos de un cristal. Si el material presenta una estructura regular con orden a largo alcance, se producirá un proceso de interferencia (aumentando la intensidad de difracción para ciertas diferencias de camino recorrido por las ondas incidentes), creándose de tal manera un patrón de difracción. La ley de Bragg (Ec. (1)) proporciona la condición de interferencia constructiva, relacionando el ángulo de incidencia de los rayos X y la separación entre planos de átomos:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta) \quad (1)$$

Siendo n un entero (orden de difracción), λ la longitud de onda de los rayos X, d_{hkl} la distancia entre planos de átomos consecutivos de la red (distancia interplanar) y θ el ángulo de incidencia de los rayos X.

En la técnica de difracción de rayos X en polvo (es decir, en sistemas policristalinos orientados aleatoriamente), que es la utilizada en este trabajo, se barre el ángulo de difracción (2θ), obteniendo la intensidad en cada paso y generando los denominados patrones de difracción. Dichos patrones tienen dos observables principales: la posición de los picos (que viene dada por la ley de Bragg y permite obtener información sobre los parámetros de malla, el grupo espacial o el sistema cristalino) y la intensidad de éstos (que proporciona información sobre la disposición de los átomos en la celda unidad), si bien existen otros muchos otros parámetros que afectan a la intensidad de los picos de diferente forma. La resolución de una estructura cristalina desde cero, puede ser una tarea complicada o irrealizable a partir de la difracción en polvo, siendo más adecuada en la técnica de difracción en monocristal. No obstante, un problema frecuente para aplicar esta última es la imposibilidad de sintetizar monocristales de calidad adecuada. El estudio de los patrones de difracción en base a un modelo estructural de partida permite refinar parámetros de la estructura cristalina, bien analizando la posición de los picos de difracción (refinamiento de perfiles o tipo Pawley) o las posiciones e intensidades (refinamiento Rietveld), que permite la determinación estructural completa¹².

En el caso de las arcillas, donde frecuentemente aparece cierto grado de desorden estructural en relación a la disposición de las láminas, no es posible realizar un refinamiento completo (Rietveld). No obstante, hay diferentes aproximaciones que permiten estudiar las estructuras total o parcialmente desordenadas. Por otra parte, los

minerales de la arcilla, sobre todo si son naturales, presentan diferentes iones en un mismo sitio cristalográfico, lo que complica más su caracterización estructural, incluso en caso de buena cristalinidad (ausencia de desorden).

Finalmente, otro observable importante en difracción en polvo es la forma del pico, que está relacionado, entre otros factores, con el tamaño de los granos del policristal, lo que permite detectar muestras nanométricas de forma sencilla, así como estimar su tamaño medio aproximado.

2.1.1 Dispositivo experimental

En los experimentos de difracción de rayos X realizados en el presente trabajo se ha usado un difractómetro Bruker D8 Advance, con una geometría típica Bragg-Brentano (Figura 4). El equipo dispone de una fuente de rayos X de cobre ($\lambda_{K\alpha_1/K\alpha_2} = 1.5418 \text{ \AA}$) y de un detector de energía dispersiva unidimensional (Bruker Lynxeye). A su vez consta de una serie de rendijas para controlar la divergencia del haz (*Soller* para el plano axial y de *divergencia* para el plano ecuatorial). En el haz difractado se coloca una ventana intercambiable antes del detector y de forma optativa un filtro de Ni para eliminar la radiación $K\beta$ del Cu. Los parámetros geométricos del difractómetro se muestran en la Tabla 1.

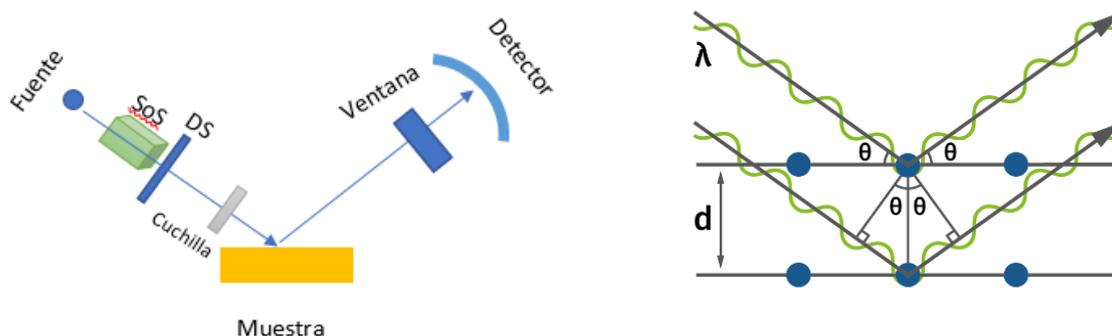


Figura 4. Esquema de la geometría del difractómetro (izq) y ley de Bragg (dcha).

Para la medida en el rango 2° - 10° (2θ) se coloca una cuchilla centrada sobre la muestra, que evita las colas a bajos ángulos típicas de esta configuración. Por otro lado, también se pueden emplear una configuración alternativa con un detector de centelleo y un monocromador de grafito en el haz difractado.

$\langle \lambda \rangle / \text{\AA}$	Radio del goniómetro/mm	Apertura SoS/°	Apertura DS/°	Apertura detector/°
1.5418	217.5	2.5	0.5	3

Tabla 1. Parámetros geométricos del difractómetro. SoS hace referencia a las rendijas Soller, DS a la rendija de divergencia.

2.2 Espectroscopía de absorción de rayos X (XAS)

El fenómeno de absorción de rayos X se basa en el efecto fotoeléctrico de rayos X, en el cual un fotón de rayos X que incide sobre un átomo, es absorbido y libera un electrón de un orbital interno (electrones del core), denominado fotoelectrón. Tratando al

electrón como una onda esférica, ésta es dispersada por los átomos situados alrededor del átomo absorbente (Figura 5), produciéndose interferencias que dependen de ciertos parámetros estructurales de interés.

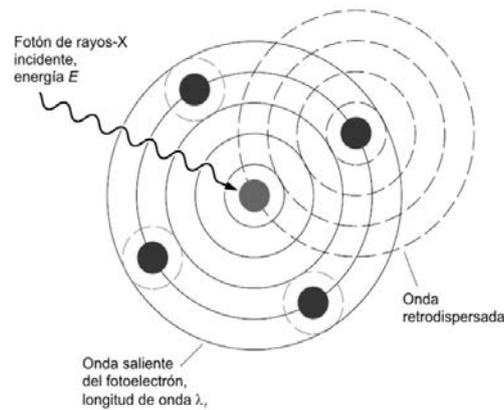


Figura 5.. Esquema del proceso de absorción de rayos-X.

El coeficiente de absorción de rayos X de un átomo, $\mu(E)$, es directamente proporcional a la probabilidad de absorción de un fotón de rayos X y es una función decreciente dependiente de la energía. Esta función presenta algunas discontinuidades (saltos), denominados bordes de absorción (E_0), que tienen lugar cuando la energía incidente de los fotones es igual o mayor a la energía de enlace de los electrones internos del átomo y se clasifican con letras mayúsculas (K, L, M...), seguidas de un subíndice ($n=1,2,3\dots$) que indica el número cuántico principal del electrón en su estado fundamental. Los bordes de absorción (o líneas blancas) son propios de cada átomo. Para el caso de un átomo aislado, tras el borde de absorción, el coeficiente de absorción decrece monótonamente con la energía. Esto es debido a que el fotoelectrón que ha sido liberado se puede propagar como una onda que no sufre ninguna perturbación. Cuando hay otros átomos alrededor del absorbente, aparecen oscilaciones producto de las interferencias entre la onda del fotoelectrón saliente y las dispersadas por los átomos que rodean al absorbente. En caso de interferencia constructiva, el coeficiente aumenta y viceversa. Las oscilaciones producto de estas interferencias dependen tanto de la distancia entre el átomo absorbente y sus dispersores (frecuencia), como de su número atómico (amplitud). Si se representa el coeficiente de absorción en función de la energía de los fotones, se pueden apreciar dos regiones principales en el espectro típico¹³, como se muestra en la Figura 6.

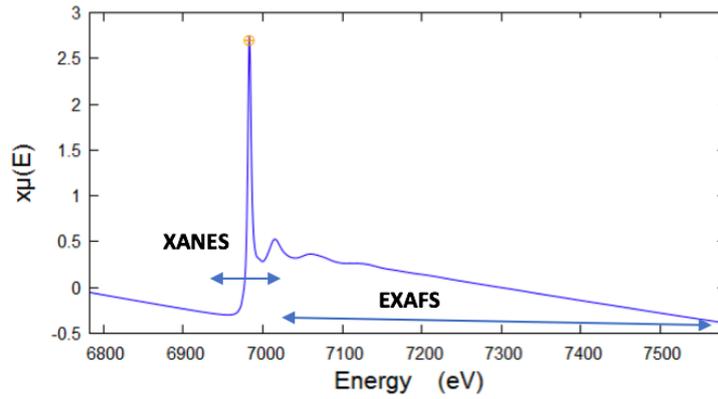


Figura 6. Ejemplo de un espectro del coeficiente absorción en función de la energía del haz de rayos X.

La primera región es la región denominada **XANES** (*X-ray Absorption Near Edge Structure*). Esta región abarca hasta los 30-50 eV sobre el borde de absorción E_0 y proporciona información sobre el estado de oxidación y la simetría de coordinación (octaédrica, tetraédrica...etc) del átomo absorbente¹³.

La segunda región es la denominada **EXAFS** (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*). Esta región abarca desde el final de la región XANES hasta unos 1000 eV sobre el borde de absorción y proporciona información sobre el número de coordinación o la distancia entre el átomo absorbente y los átomos más cercanos¹³. Se trata, por tanto, de una técnica que proporciona información estructural a corto alcance, es decir, proporciona una visión de la estructura promedio que rodea a cada átomo absorbente y, presenta la ventaja de que no es necesario que el compuesto sea cristalino, a diferencia de la difracción de rayos X, siendo válido también para sólidos amorfos y especies químicas en disolución.

2.2.1 EXAFS

Para el análisis EXAFS, son fundamentales las oscilaciones que ocurren por encima del borde de absorción. Se puede definir la función de EXAFS, $\chi(k)$, como¹³:

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\Delta\mu_0(k)} \quad (2)$$

donde $\mu(k)$ es el coeficiente de absorción medido, $\mu_0(k)$ es una función suave que modela el fondo, $\Delta\mu_0(k)$ se corresponde con el salto de $\mu(k)$ en el borde de absorción y $k = \sqrt{\frac{2m(E-E_0)}{\hbar^2}}$. Las contribuciones de diferentes frecuencias que aparecen en las oscilaciones de $\chi(k)$, se corresponden con las distintas esferas de coordinación de los vecinos más cercanos al átomo absorbente, que pueden ser descritas en función del sumatorio (Ec.(3))¹⁴:

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_i N_i \frac{f_i(k)}{kR_i^2} e^{-\frac{2R_i}{\lambda(k)}} e^{-2k^2\sigma_i^2} \sin(2kR_i + \delta_i(k)) \quad (3)$$

Donde ^{15,16} :

- **S_0^2 (factor reductor de amplitud):** Es un factor que aproxima las pérdidas (en la amplitud de la señal) debidas a múltiples excitaciones electrónicas en el átomo absorbente, causadas por la creación de un hueco en el *core* además del fotoelectrón. Estas pérdidas suelen denominarse pérdidas intrínsecas.
- **N_i (degeneración):** Es el número de átomos de tipo i a una distancia R_i del átomo absorbente.
- **σ (Factor de Debye-Waller):** Da cuenta de las posibles fluctuaciones en las distancias debido a desórdenes térmicos o estáticos.
- **$f_i(k)$:** Es una función de la amplitud de dispersión característica de cada i -átomo.
- **$\delta(k)$:** Es un cambio de fase de la onda del fotoelectrón cuando sale del átomo absorbente y/o se acerca al átomo dispersor, como consecuencia de los potenciales atómicos existentes.
- **$\lambda(k)$: Es el recorrido libre medio.** Representa cuanta distancia es capaz de viajar el fotoelectrón sin presentar un *scattering* inelástico.

La parte oscilatoria de la función EXAFS decae rápidamente con k , por lo que es habitual multiplicarla por k , k^2 o k^3 para enfatizar las oscilaciones de valores altos de k (por otra parte, más ruidosas). Además, es habitual utilizar la transformada de Fourier de $\chi(k)$ para la representación de la señal EXAFS, ya que proporciona una información visual directa (espacio real) de las diferentes esferas de coordinación. Sin embargo, cabe destacar que la magnitud de la transformada de Fourier no es una función de distribución radial, esto es, las posiciones de los máximos no se corresponden directamente con las distancias a los átomos dispersores. Las distancias reales suelen encontrarse a $+0.5 \text{ \AA}$ de aquellas correspondientes a la transformada de Fourier, debido al cambio de fase del fotoelectrón¹³.

Para obtener información sobre las distancias y números de coordinación en torno al átomo seleccionado, es necesario disponer de las funciones $f(k)$ y $\delta(k)$. Sus valores deben determinarse de la forma más precisa posible y se pueden calcular partiendo de diferentes aproximaciones. El programa FEFF¹⁷, empleado en este trabajo, calcula los potenciales atómicos dentro de la denominada aproximación *Muffin-Tin* y simula como un fotoelectrón con una determinada energía es emitido por el átomo absorbente y se propaga a lo largo de una serie de trayectorias de *scattering* calculadas dentro de un radio R (alrededor del átomo absorbente), partiendo de una estructura de partida.

2.2.2 XANES

La interpretación de la parte XANES del espectro es generalmente más complicada que la de EXAFS, dado que no existe una descripción analítica simple de XANES. Sin embargo, esto no impide que se pueda conocer cierta información química sobre la muestra, como puede ser la simetría del sistema o el estado de oxidación.

La región XANES está dominada por las transiciones del fotoelectrón a estados ligados desocupados o a estados de baja energía en el continuo. La probabilidad de transición del fotoelectrón a un orbital diferente puede ser expresada mediante un elemento de matriz, $|M_{gf}|^2$, que involucre un estado inicial (orbital del núcleo atómico), un estado final (estado ligado desocupado o estado del continuo) y un operador de transición.

$$|M_{gf}|^2 = |\langle f | H | i \rangle|^2 \quad (4)$$

Para que no sea cero esta probabilidad, se tienen que cumplir unas reglas de selección. La principal contribución viene dada por las transiciones de tipo dipolar, con reglas de selección $\Delta l = \pm 1$, $\Delta j = \pm 1$, $\Delta s = 0$. Sin embargo, también puede haber ciertas características dominadas por transiciones de tipo cuadrupolar, como puede ser el **pre-pico** existente en algunos espectros de XANES. Por otra parte, el fotoelectrón puede ser excitado al continuo. En este caso, tiene una energía cinética baja, lo que implica que el espacio que viaja la partícula puede ser grande. Por tanto, el fotoelectrón puede sufrir muchos eventos de *scattering* con los átomos vecinos y sirve para sondear el entorno del átomo absorbente y por tanto, conocer la **simetría local del sistema**. Es por ello que, en esta región, el principal fenómeno que determina el espectro es el *scattering* múltiple (a diferencia de en la parte EXAFS, que predomina el *scattering* simple, debido a que la energía cinética del fotoelectrón es mayor).

Por otra parte, la sensibilidad al **estado de oxidación** se muestra como un desplazamiento del borde de absorción, generalmente a más altas energías conforme aumenta el estado de oxidación. El origen de este desplazamiento se puede explicar partiendo de un modelo electrostático, esto es, estados de oxidación más altos necesitan rayos X más energéticos para excitar un electrón del núcleo, debido a que éste se encuentra más cargado y menos blindado.

Para la interpretación de espectros XANES se pueden comparar las muestras objeto de estudio con otros patrones conocidos del mismo elemento (de forma cualitativa) o bien se puede simular (e incluso ajustar) esta región del espectro partiendo de diferentes aproximaciones. En este trabajo se ha empleado el programa FDMNES¹⁸, que puede emplear dos técnicas, diferenciándose en la forma de calcular los estados finales. La primera está basada en el denominado *Finite Difference Method (FDM)*. El FDM es una forma de resolver ecuaciones diferenciales al discretizarlas en una red de puntos en el volumen de interés y, en este caso, se aplica a la resolución de la ecuación de Schrödinger sobre un clúster de átomos centrados en el átomo absorbente. En esta aproximación¹⁹, el volumen se divide en tres regiones, atendiendo a la forma del potencial: la región del núcleo atómico (hasta 0.5-0.7 Å), donde el potencial es esféricamente simétrico, la región interatómica, donde no se hace ninguna aproximación sobre la forma del potencial (es libre) y, la región exterior al clúster considerado, donde se supone al potencial constante. La segunda técnica está basada en el formalismo de Green (aproximación de *Scattering* Múltiple), en el cual el potencial es de tipo *Muffin-Tin*. Este potencial se caracteriza por ser esféricamente simétrico en torno a los átomos y constante en las regiones intersticiales. Este método es menos preciso, pero más rápido que el anterior¹⁸.

2.2.3 Dispositivo experimental

Las medidas de XAS de las arcillas presentadas en este trabajo se realizaron en en la línea I20-Scanning del sincrotrón Diamond Light Source, previa propuesta experimental aceptada (SP19223: *Ln³⁺ substituted high charge micas with biosensing and waste management applications*). Esta línea está equipada con un monocromador de diseño

propio (Four-bounce monochromator), que proporciona un alto flujo ($>10^{12}$ Ph/s) y alta pureza espectral (resolución $\Delta E/E=1.3 \cdot 10^{-4}$ para Si(111)), así como una gran reproducibilidad, lo que la hace ideal para muestras complicadas (p.ej. con baja concentración de iones absorbentes). La configuración utilizada (Figura 7) es la de XAS convencional en modo de transmisión, es decir, se compara la intensidad que llega a la muestra con la que pasa a través de ella (aunque también se puede configurar en modo de fluorescencia). Como detectores para medir las intensidades I_r , I_t e I_0 se utilizan cámaras de ionización con He.

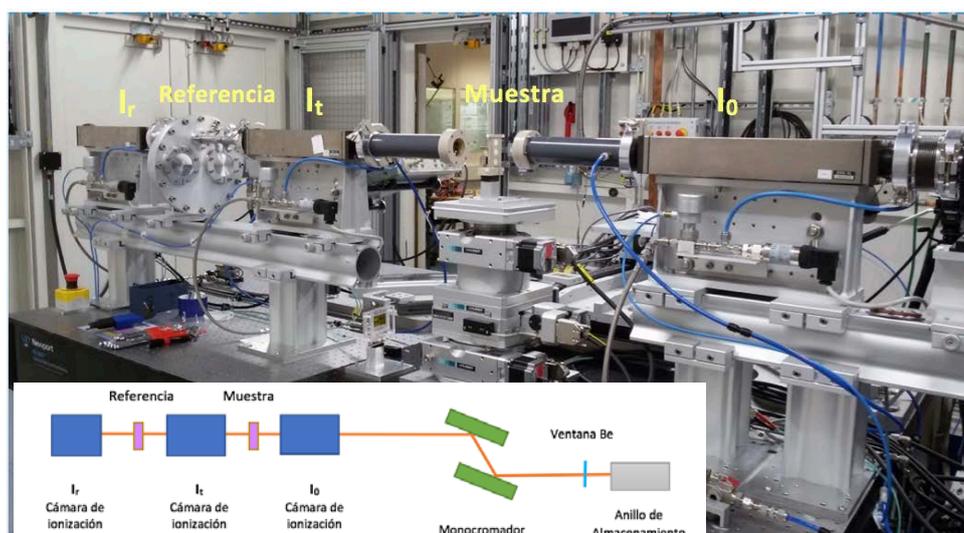


Figura 7. Dispositivo experimental de la línea I20 del sincrotrón Diamond Light Source (arriba) y esquema de las partes principales..

2.3 Espectroscopía Raman (ER)

La espectroscopía Raman es una técnica que proporciona información sobre la composición y estructura molecular de los materiales, a partir del estudio de sus transiciones vibracionales. Esta técnica se basa en hacer incidir un haz de luz monocromático, de frecuencia ν_0 , sobre la muestra que se desea estudiar y se analiza posteriormente la frecuencia (o longitud de onda) de la luz dispersada. Según la frecuencia resultante de los fotones dispersados se pueden diferenciar tres casos: dispersión elástica Rayleigh (la frecuencia de los fotones incidentes es la misma que la de los dispersados), dispersión inelástica Stokes (frecuencia del fotón incidente es mayor que la del dispersado) y dispersión inelástica anti-Stokes (frecuencia del fotón incidente menor que la del dispersado). Para los espectros Raman se suele utilizar la línea Stokes, debido a que suele ser más intensa, ya que según la distribución de energías de Maxwell-Boltzmann, la mayoría de las moléculas se encontrarán en el estado vibracional de menor energía.

En este trabajo se ha utilizado la técnica Raman para caracterizar las arcillas, antes y después de la incorporación de lantánidos en su estructura laminar.

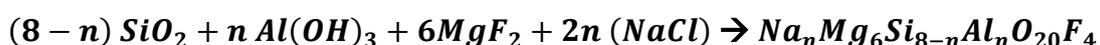
2.3.1 Dispositivo experimental

Para obtener los espectros Raman se empleó un espectrómetro Raman T64000 de la marca Jobin Yvon, que consta de tres monocromadores de 640 nm de focal cada uno. Como fuente de excitación se utilizó un láser de kriptón-argón con $\lambda=488$ nm y como detector, una CCD enfriada en nitrógeno líquido. Los espectros se obtuvieron en el rango 200-4000 cm^{-1} con ayuda de un microscopio equipado con un objetivo 20X.

Metodología

2.4 Síntesis de las micas

La síntesis de la Mica-2 y de la Mica-4 se ha llevado a cabo mediante el método denominado *NaCl melt*²⁰. La reacción, ajustada estequiométricamente, que se ha utilizado para la producción de las micas mediante dicho método, es la siguiente:



donde $n=2$ para la Mica-2 y $n=4$ para la Mica-4.

En primer lugar, los reactivos a utilizar se colocan en una estufa a 110°C durante 24 horas para eliminar el posible agua de hidratación que puedan tener. Posteriormente, se mezclan en un mortero de ágata las cantidades estequiométricas de cada reactivo y se depositan en un crisol de platino para llevar a cabo la reacción en una mufla a 900°C durante 15 h (con una rampa de calentamiento de 10°C/min). Pasado este tiempo y, dejadas enfriar las muestras, se procede a lavarlas con agua desionizada. Para el lavado se emplea un sistema de filtrado a vacío, utilizando un papel de filtro con tamaño de poro de 0.45 μm . Posteriormente se secan en una estufa a 65° durante 24h y se vuelven a moler.

2.5 Intercambio catiónico

Para llevar a cabo el intercambio de los iones presentes en la zona interlamina de las micas (en este caso Na^+ por cationes Eu^{3+}), se ponen en contacto las arcillas con una disolución de Nitrato de Europio ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Para el intercambio, tanto de la Mica-2 como de la Mica-4, se ha dispersado una cantidad en torno a 0.3 g de dichas arcillas en 50 ml de una solución de agua desionizada con $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, de manera que la capacidad de intercambio catiónico (CEC) sea 2.5 veces la de la mica. La mezcla se agita magnéticamente en una placa calefactora durante 24 h. Tras este proceso de agitación se procede a centrifugarlas a 5000 r.p.m. durante 15 minutos. El proceso se repite hasta 3 veces más (para un total de cuatro intercambios). Las muestras se pueden analizar en cada intercambio para comprobar el grado de incorporación de lantánidos alcanzado.

En los dos casos, tras el último centrifugado se procede a su lavado con agua desionizada y se repite el proceso de centrifugado, con el objetivo de eliminar cualquier resto de Eu^{3+} que hubiera quedado en la superficie de las arcillas. Tras esto, se depositan las muestras en una estufa a 60°C durante 24h.

Además de la síntesis e intercambio con cationes Eu^{3+} de la Mica-2 y la Mica-4, durante la realización de este TFM se realizaron también otros intercambios del mismo catión en otras arcillas con propiedades diferentes, como la Montmorillonita de Wyoming y la Laponita. Además se han realizado intercambios de otros lantánidos, como gadolinio o terbio, en las micas. Finalmente también se exploró la incorporación mixta de cationes en las mismas muestras de partida. Las condiciones de intercambio catiónico en todos los casos fueron idénticas a las descritas anteriormente para la Mica-2 Eu y la Mica-4 Eu.

2.6 Medidas de absorción de rayos X

Las medidas de XAS presentadas en este trabajo se realizaron en el rango de energía correspondiente a los iones absorbentes de interés. En particular se exploró en entorno del borde de absorción L_{III} del europio y del gadolinio, que están muy próximos entre sí (6977 eV y 7243 eV, respectivamente).

Para poder hacer las medidas, se hicieron *pellets* (pastillas) de 13 mm de diámetro, mezclando el polvo de las arcillas sintetizadas con celulosa. Se utilizaron aproximadamente 35 mg de las arcillas intercambiadas y 100 mg de celulosa por *pellet*. A su vez, se midieron también dos estándares, el óxido de europio (Eu_2O_3) y el óxido de gadolinio (Gd_2O_3). En este caso se utilizaron aproximadamente 7 mg de óxido y 120 mg de celulosa en cada pastilla. La cantidad utilizada de cada muestra (m) viene dada para obtener una muestra que se corresponda con un grosor de tres longitudes de absorción, según la expresión (5):

$$m = 3 \cdot \frac{A}{\mu_m} \quad (5)$$

donde A es el área de la muestra (*pellet*) y μ_m es el coeficiente de absorción, que viene dado por $\mu_m = \rho_m \sum_i \frac{m_i}{M} \sigma_i$, con ρ_m la densidad del material, $\frac{m_i}{M}$ la fracción de masa de cada elemento i de la muestra y σ_i la sección eficaz de absorción de cada elemento.

Una vez hechas las *pellets* y alineado el sistema se realizaron las medidas de absorción sobre tres posiciones distintas de la pastilla, y en cada posición se midieron tres espectros. En las primera medidas con la Mica-2-Eu se observó que esta presentaba daño por radiación: la intensidad de la línea blanca cambiaba y algunos hombros que aparecían en el espectro se hacían más pronunciados. Además, en la muestra aparecían puntos amarillos donde el haz había incidido. Por ello se midió la muestra otra vez, en cinco puntos diferentes (3 repeticiones en cada punto), utilizando menos flujo. Por otro lado, se midió el polvo de la arcilla en kapton, para comprobar si la presión a la que se somete la arcilla al hacer la pastilla (en torno a 4000 bar) introducía cambios en la estructura. Se observó que los espectros eran iguales en ambos casos.

2.7 Caracterización estructural de las micas.

Para caracterizar estructuralmente las micas se han utilizado principalmente las técnicas de difracción de rayos X y de absorción de rayos X (EXAFS y XANES). Para el análisis de

los difractogramas de rayos X se ha utilizado el programa TOPAS 5 ²¹, de la empresa Bruker AXS, con el cual se han hecho refinamientos de perfiles tipo Pawley.

Por otra parte, para analizar los espectros de EXAFS obtenidos se han procesado los diferentes espectros a partir del programa ATHENA²², siguiendo varias etapas: calibración de la energía, determinación del borde de absorción, eliminación de posibles *glitch* (saltos en el espectro) y la normalización del espectro (ajuste pre-borde y post-borde de absorción). También se puede convertir $\mu(E)$ en $\chi(k)$ y transformarla al espacio real (R) mediante una transformada de Fourier. Una vez procesados los datos, se procede al ajuste del espectro con el programa ARTEMIS²². En este paso, se analizan una serie de trayectorias de los fotoelectrones seleccionadas y calculadas a partir de un modelo estructural preliminar. Partiendo de este modelo se determinan las distintas trayectorias posibles absorbente-dispersor, así como las posibles vías de *scattering* múltiple. Con ello, se calcularán los parámetros $f_i(k)$ y $\delta(k)$ asociados a las distintas trayectorias. Todo ello se hace con los programas ATOMS y FEFF, incorporados en la interfaz ARTEMIS. En el ajuste del espectro de EXAFS hay cinco variables principales a ajustar (según la ecuación (3)): N , S_0^2 , σ^2 , ΔR y ΔE_0 , donde ΔR representa el cambio en la distancia interatómica respecto a la longitud de la trayectoria inicial ($R_i=R_{oi} + \Delta R$) y ΔE_0 , que está relacionado con un cambio de energía del fotoelectrón. El programa permite establecer ligaduras y restricciones para los diferentes parámetros.

En cuanto al análisis de la señal XANES, se han simulado los espectros para diferentes escenarios de ubicación del europio en la arcilla, así como diferentes estructuras con iones Eu (estándares). Para ello se ha utilizado el programa FDMNES utilizando tanto el método de las diferencias finitas como el método de Green (*Muffin Tin*). Se han realizado cálculos para clúster de distinto tamaño, hasta la adecuada convergencia.

Por otra parte, como técnica complementaria para caracterizar las micas y la incorporación del Eu^{3+} se utilizó la espectroscopía Raman.

3. Resultados y análisis

En este apartado se van a mostrar los resultados obtenidos con las diferentes técnicas de caracterización utilizadas. A su vez, estos resultados se centrarán sobre todo en la Mica-2 intercambiada con europio, que es el sistema principal estudiado en este trabajo.

3.1.1 Difracción de rayos X y espectroscopía Raman

La difracción de rayos X se ha utilizado para obtener información estructural parcial de las micas sintetizadas, ya que la determinación completa (análisis de intensidades) no es posible. Así, el análisis de los difractogramas de las arcillas permitió determinar propiedades de cristalinidad y calcular los parámetros de red, en base a modelos estructurales previos para micas naturales⁹. Además, la técnica se empleó para conocer si el intercambio de los iones sodio por europio se ha realizado con éxito y la cantidad que es incorporada en cada intercambio realizado. Esta cuantificación tiene una especial relevancia para la aplicación de las arcillas como sistemas de almacenamiento de iones pesados, en particular de residuos radiactivos.

Los sistemas con estructura laminar, como es el caso de estas arcillas, se caracterizan por presentar dos tipos de reflexiones: generales o estructurales (hk0) y basales (00l). Las reflexiones generales se caracterizan por ser picos asimétricos, reflejo de la estructura bidimensional de la arcilla. Las reflexiones basales proporcionan información sobre la distancia entre las capas TOT (planos basales) de la arcilla. Este tipo de reflexiones aparecen en el difractograma como picos más simétricos y generalmente más intensos. La distancia entre las capas d_{00l} , así como la intensidad del pico de difracción, dependerán tanto de los cationes como de la cantidad de agua de hidratación presentes en la interlámina.

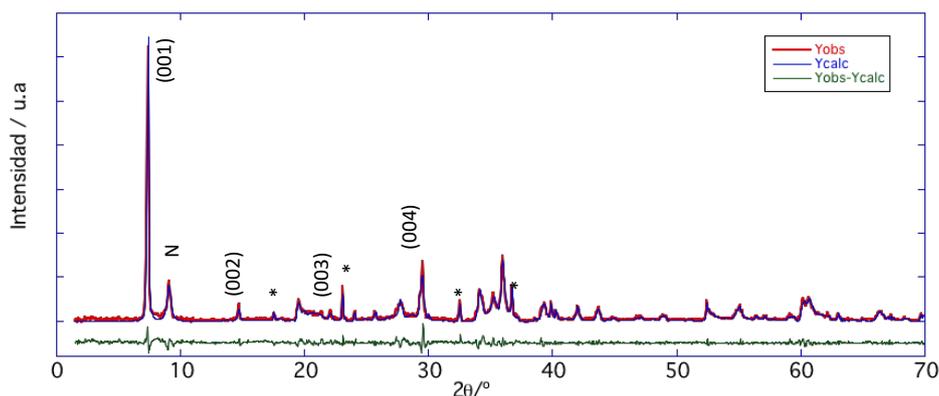


Figura 8. Difractograma de la Mica 2 (rojo) y refinamiento Pawley (azul).

En la Figura 8 se muestra el diagrama de la Mica-2, que puede interpretarse en función de tres fases principales. En primer lugar, la mayoría de las reflexiones observadas se pueden atribuir a la fase de la mica-2 con iones Na^+ hidratados en el espacio interlaminar. La indexación de las reflexiones (00l) principales se incluye en el difractograma. A su vez, existe una fase secundaria, que se asocia con una estructura de capas igual a la anterior, pero con un espacio interlaminar ocupado exclusivamente por iones Na^+ (cuya reflexión basal principal, N, se indica en el difractograma), es decir, los iones Na^+ no se encuentran rodeados de moléculas de agua. Finalmente, existen un grupo de reflexiones asociadas a impurezas de Forsterita (Mg_2SiO_4), generadas durante el transcurso de la reacción, y cuya presencia se ha observado en estudios previos²³ (se muestran con un asterisco en el difractograma).

Partiendo de grupo espacial $C2/m$ (simetría monoclinica) que ya se ha utilizado para describir micas de origen natural⁹, se ha realizado un refinamiento tipo Pawley, incluyendo las dos fases de la arcilla y la de la impureza. Los parámetros estructurales de las dos fases se recogen en la Tabla 2.

Compuesto	Grupo espacial	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β
Mica 2 hidratada	$C2/m$	5.319	9.236	12.232	97.9
Mica-2 deshidratada	$C2/m$	5.319	9.236	10.019	99.1
Forsterita	$Pbnm$	4.756	10.207	5.980	90.0

Tabla 2. Parámetros de malla de las fases utilizadas para el refinamiento Pawley de la Mica-2.

Los parámetros de red para las dos fases de la mica están en buena consonancia con los reportados previamente²⁴. La reflexión basal (001) para la fase hidratada (pico en torno a 7.3°) proporciona un espaciado basal de 12.11 Å. Por otro lado, la fase no hidratada, para la que se han empleado usado los mismos valores de a y b , proporciona un espaciado basal de 9.89 Å. La reducción en esta distancia es debida a la ausencia de aguas de hidratación.

En la Figura 8 se puede observar que existen saltos de la función de fondo (*background*) del difractograma en torno a las reflexiones estructurales, por ejemplo, en el rango 20°-23° (2θ), que se pueden atribuir a la existencia de un cierto grado de desorden laminar en la arcilla. No obstante, éste sería mucho menor que el observado en otras arcillas laminares, como la montmorillonita, por lo que la mica sintetizada tiene un grado elevado de cristalinidad.

En la Figura 9 se representan los patrones de difracción de la Mica-2 antes y después de la sustitución de sodio por europio (tras 4 intercambios).

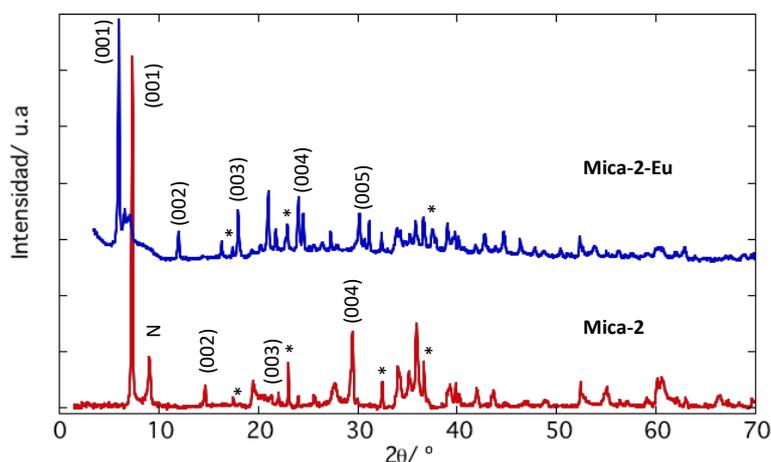


Figura 9. Difractograma de la Mica-2 (abajo) y La Mica-2 intercambiada con Eu^{3+} (arriba).

En la Mica-2 intercambiada con europio (Mica-2-Eu) se observan también reflexiones correspondientes a las dos fases de mica-2, relacionadas con la diferente distancia interlamilar, causadas por la presencia de iones Eu^{3+} . Tras realizar el proceso de intercambio catiónico, la reflexión (001) de la fase hidratada se desplaza a menores valores de 2θ (en torno a 6°) lo que corresponde a una distancia interplanar (espaciado basal) de 14.76 Å. Esto se debe al incremento del parámetro de malla $c=14.90$ Å (obtenido también tras un refinamiento Pawley). Este aumento del espaciado basal es atribuido a la incorporación de los iones Eu^{3+} en el espacio interlamilar, con una mayor cantidad de aguas de hidratación, lo que expande la arcilla.

No se han detectado fases adicionales tras el intercambio y lavado, que pudieran corresponder a estructuras cristalinas con europio, como el propio nitrato de europio utilizado en la síntesis, o diferentes fases de óxidos o fluoruro de europio.

La incorporación del Eu^{3+} en la estructura de la arcilla es progresiva, tal y como desprende el análisis de los difractogramas realizados tras cada intercambio. Así, se observa una disminución de la intensidad del pico basal en torno a 7.3° a medida que aumenta la del pico a 6° , correspondiendo a la disminución de sodio en la interlámina en favor de europio más hidratado (Figura 10). Se puede estimar el porcentaje de cada fase (cantidad de europio) a partir de las intensidades integradas de estos picos, queriendo obtener la cantidad que se incorpora a la mica tras diferentes intercambios. Se puede observar que el mayor porcentaje de Eu^{3+} se incorpora tras el primer intercambio. La sustitución esperada es de aproximadamente 3 iones de Na^+ por cada ión de Eu^{3+} . Teniendo en cuenta la cantidad de Na^+ presente en la arcilla, eso supondría menos de 1 ion Eu^{3+} por celda unidad. A partir del tercer intercambio no se observan cambios significativos en el porcentaje de Eu^{3+} . Además, en el tercer intercambio se produce un ensanchamiento del pico asociado a los iones Na^+ , que presenta cierta estructura. Esto puede indicar una dispersión en el valor de la distancia basal asociada al sodio hidratado, que implicaría celdas unidad diferentes originadas por el grado de hidratación variable de los iones Na^+ , que ya no abandonan la Mica-2.

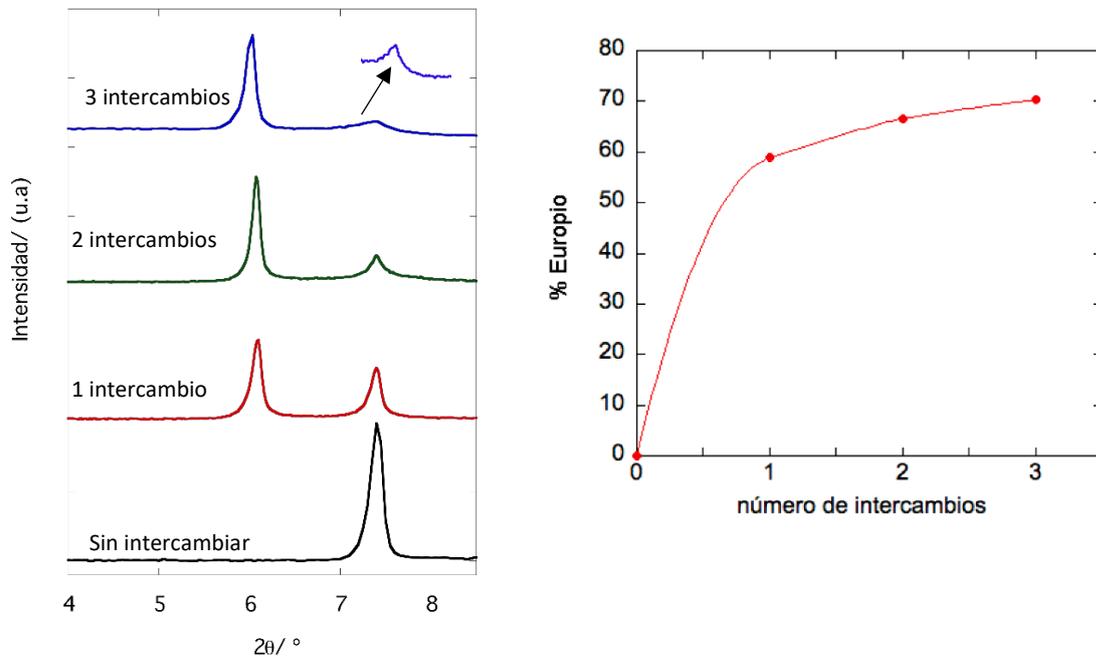


Figura 10. Comparación de los difractogramas de los tres primeros intercambios en el rango $2\theta= 4-8.5^\circ$ (izq) y porcentaje de Europio incorporado en cada intercambio (dcha).

Por otra parte, con el objetivo de caracterizar la Mica-2 antes y después del intercambio, se han obtenido los espectros Raman de ambas muestras (ver Figura 11). Se han explorado tres regiones características: la región de baja frecuencia (hasta 300 cm^{-1}), la región de alta frecuencia ($300\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$) y la región de los grupos hidroxilo ($3000\text{-}3750\text{ cm}^{-1}$). La mayor parte de los picos observados en los espectros son comunes a las micas con y sin intercambio de Eu^{3+} . Algunos modos asignados son²⁵: el pico en torno a 360 cm^{-1} , que se debe a vibraciones Si-O y suele aparecer típicamente en micas de sodio trioctaédricas. A su vez, el pico intenso en torno a 690 cm^{-1} , se debe a vibraciones Si-O-Si, mientras que el hombro que aparece a 650 cm^{-1} se puede atribuir a vibraciones Si-O-Al. Por otra parte, se han detectado al menos dos picos que se pueden atribuir a la incorporación de europio en la arcilla (ver Figura 11 (izq), flechas verdes). Por otra parte, se ha intentado obtener información de la posible coordinación del Eu^{3+} con moléculas de agua de la interlámina, explorando la región de $3000\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$. Sin embargo, el europio presenta una fuerte luminiscencia que enmascara esa zona del espectro (ver Figura 11 (dcha)). No obstante, la estructura de líneas finas observadas concuerda con los resultados experimentales obtenidos previamente en este sistema³, lo que permite corroborar una correcta incorporación del Eu^{3+} en la estructura de la arcilla, que además se encontraría en el espacio interlaminar, coordinado con 3 moléculas de agua.

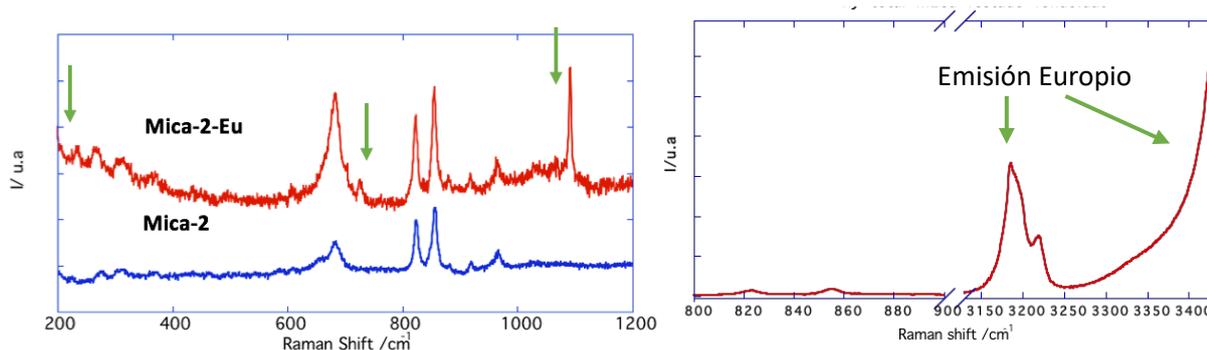


Figura 11. Comparación del espectro Raman de la Mica 2 y la Mica-2-Eu en el rango de 200 a 1500 cm^{-1} (izq) y espectro Raman de la Mica-2-Eu mostrando el rango de 3150 a 3450 cm^{-1} , donde se produce la emisión del europio (dcha).

A modo de comparación se ha estudiado la incorporación de iones Eu^{3+} en las Mica-4. En la Figura 12 se muestran los patrones de difracción correspondientes (antes y después de 4 intercambios con europio).

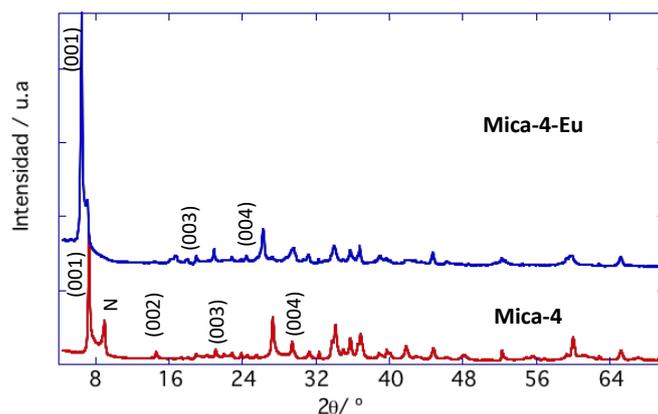


Figura 12. Difractograma de la Mica-4 (abajo) y Mica-4 intercambiada con Eu^{3+} (arriba). Se indican las principales reflexiones basales (00l).

Los difractogramas de la Mica-4 antes y después del intercambio pueden describirse también en términos del mismo tipo de reflexiones que la Mica-2, como se observa en la indexación incluida en Figura 12. Además en esta mica también se han detectado picos de la forsterita (no mostrados en este difractograma). El refinamiento estructural se ha realizado de manera análoga al caso de la Mica-2 (y la Mica-2-Eu), ya que la estructura de partida es similar. La principal diferencia entre ambas reside en la cantidad de sustituciones isomórficas de aluminio por silicio en la capa tetraédrica, lo que afecta principalmente a la intensidad de ciertos picos de difracción y puede introducir pequeñas variaciones de los parámetros de red. Por tanto, para una simetría $C2/m$ monoclinica, se han obtenido los siguientes parámetros correspondientes a la fase de la mica-4 con Na^+ hidratado en la interlamina: $a=5.327 \text{ \AA}$, $b= 9.253 \text{ \AA}$, $c=12.343 \text{ \AA}$, $\beta=99.25^\circ$, que son similares a los obtenidos para la Mica-2 y están en concordancia con los publicados para el mismo sistema²⁶. Para esta fase, el espaciado basal es 12.18 \AA (obtenido de la reflexión (001) en torno a 7.3°). En cuanto a la fase deshidratada, el espaciado basal se reduce a 10.09 \AA , correspondiente a los parámetros $c=10.196 \text{ \AA}$ y $\beta=98.19^\circ$. Para la Mica-4-Eu, como sucede con la Mica-2-Eu, la reflexión (001) se desplaza a $2\theta \approx 6^\circ$, lo que corresponde a un espaciado basal de 14.63 \AA ($c=14.788 \text{ \AA}$, $\beta=98.18^\circ$). Como en el caso anterior, este aumento del espaciado basal se atribuye a la incorporación de los iones Eu^{3+} en el espacio interlaminar, con un número mayor de moléculas de agua de hidratación.

Las intensidades relativas en los patrones de difracción de la Mica-2 y la Mica-4 (y sus respectivos intercambios) cambian notablemente de uno a otro. Además del grado de sustitución isomórfica que las diferencia (que por tanto afecta a su estructura), otros factores que explican este cambio pueden ser el diferente grado de cristalinidad y la existencia de orientaciones preferenciales, que pueden afectar severamente a la apariencia de los difractogramas en estos sistemas laminares.

3.1.2 EXAFS y XANES

Las técnicas de EXAFS y XANES se han utilizado para obtener información acerca del entorno local del Eu^{3+} en las micas intercambiadas y así intentar conocer la localización exacta del ion dentro de la arcilla, partiendo de suposiciones razonables.

La Figura 13 muestra la parte XANES del espectro de absorción de rayos X de la Mica-2-Eu y la mica-4-Eu. Estas se encuentran acompañadas del estándar utilizado, el óxido de europio (Eu_2O_3).

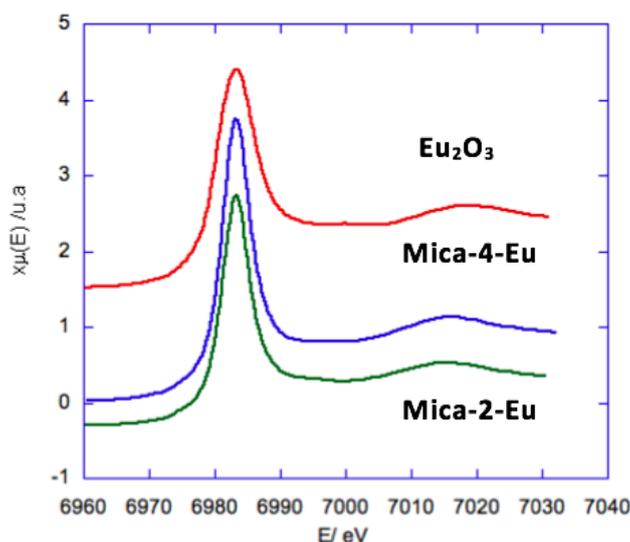


Figura 13. Espectro XANES de la Mica-2-Eu, Mica-4-Eu y Eu_2O_3

La posición de la línea blanca de los espectros de la Mica-2-Eu y la Mica-4-Eu es igual a la del Eu_2O_3 , que se sitúa en torno a 6983.3 eV. Esto permite corroborar que el ion europio incorporado en ambas micas tiene el mismo estado de oxidación que el del óxido de europio (Eu_2O_3), es decir, oxidación 3+. Otro posible estado de oxidación del europio es el 2+ (p.ej. en EuO ó EuS). Este no es el caso, ya que la línea blanca se encontraría en torno a 6975 eV²⁷. Por otra parte, en la parte del espectro previa al salto de absorción de ambas micas no se observa ningún pre-pico, lo cual es indicativo de que el entorno del europio presenta una gran simetría y el número de coordinación es probablemente elevado. De hecho, el ion europio suele tener generalmente un número de coordinación alto, de entre 7 y 9²⁸. Por otra parte, la intensidad de la línea blanca de ambos espectros es similar (siendo un poco mayor en el caso de la Mica-4 Eu). A su vez, se puede observar que la parte XANES de ambas micas intercambiadas es bastante parecida, lo que parece sugerir que el europio se encuentra en entornos de coordinación similares. Por otro lado, la señal del Eu_2O_3 se asemeja bastante a ambas micas, si bien la oscilación que aparece tras la línea blanca se encuentra centrada a mayores energías. Este parecido en las señales puede ser indicativo de que el entorno de la primera esfera coordinación del europio en las micas es semejante a la del Eu_2O_3 , que tiene 6 oxígenos como primeros vecinos.

En la Figura 14 se muestra la señal de EXAFS (ya tratada con el programa ATHENA) de la Mica-2-Eu en el espacio k (pesada por k^2) y en el espacio R (obtenida mediante la transformada de Fourier de la señal $k^2\chi(k)$ en el rango k de 2 a 10 \AA^{-1}).

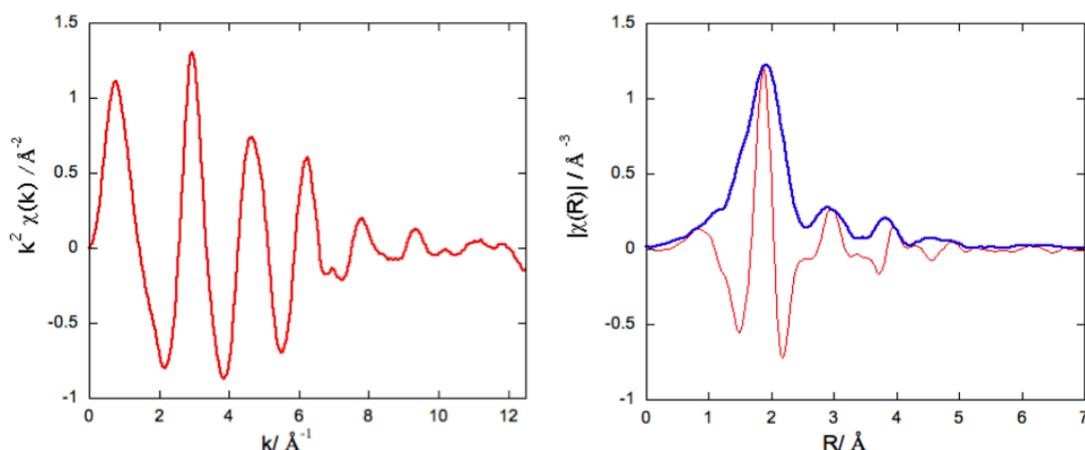


Figura 14. Espectro EXAFS pesado por k^2 de la Mica-2-Eu (izq) y magnitud de su transformada de Fourier junto con la parte imaginaria (dcha). No están hechas las correcciones correspondientes al desfase.

En este espectro de la derecha (Figura 14) se pueden observar claramente cuatro contribuciones, centradas en las posiciones 1.93 \AA , 2.93 \AA , 3.83 \AA y 4.60 \AA , respectivamente. La magnitud de la transformada de Fourier no es una función de distribución radial, debido al cambio de fase que experimenta el fotoelectrón en el proceso de *scattering*, por lo que el europio no tendrá vecinos a estas distancias. El cambio de fase típico es de aproximadamente 0.5 \AA .

Previamente al análisis del espectro de EXAFS de la Mica-2-Eu, es preciso obtener del valor del factor reductor de amplitud, S_0^2 , dada la total correlación entre este parámetro y el número de coordinación N (véase Ec. (3)), haciendo bastante difícil obtener este último sin conocer el primero. Para estimar el valor de S_0^2 se considera que éste es *químicamente transferible*, es decir, se considera que tendría el mismo valor independientemente del entorno del europio. Para ello se usa un *estándar* del cual se conoce bien el entorno del Eu^{3+} (distancias y número de coordinación). En este caso, el estándar utilizado es el óxido de europio (Eu_2O_3), que tiene una estructura cúbica, con grupo espacial $Ia-3$ y parámetro de red $a = 10.868 \text{\AA}$.

El ajuste del espectro de EXAFS de dicho estándar se ha realizado en el espacio real, en el rango 1.2-4.4 \AA . Las trayectorias de *scattering* utilizadas para realizar el ajuste (mostrado en la Figura 15), se muestran en la Tabla 3. Las distancias obtenidas se han comparado con resultados previos²⁹, que se han tomado de referencia.

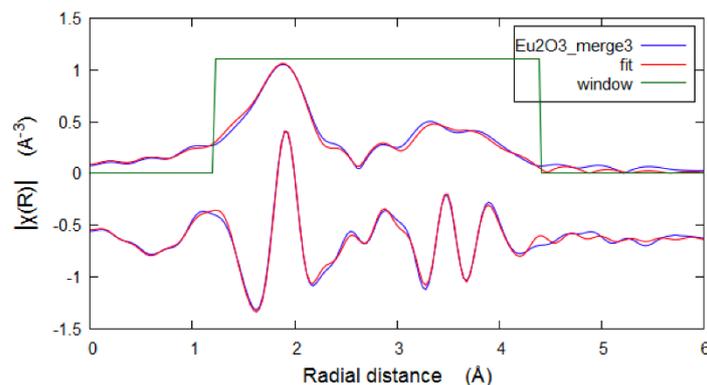


Figura 15. Ajuste EXAFS del estándar Eu_2O_3 .

Trayectoria	NC	$R_{\text{XRD}}/\text{Å}$	$R_{\text{ajuste}}/\text{Å}$	$R_{\text{referencia}}/\text{Å}$	$\sigma^2_{\text{ajuste}}/\text{Å}^2$
Eu-O₁	6	2.345	2.342	2.345	0.010
Eu-Eu₁	6	3.612	3.653	3.632	0.008
Eu-Eu₂	6	4.088	4.136	4.119	0.011
Eu-O₂	6	4.297	4.200	4.191	0.012

Tabla 3. Trayectorias utilizadas para el ajuste del Eu_2O_3 . En la segunda columna se muestra el número de coordinación; en la tercera, la distancia ion absorbente-átomo dispersor de la estructura de partida; en la cuarta las distancias ajustadas, y en la quinta se muestran esas mismas distancias, pero tomadas del artículo de referencia. Por último, en la sexta columna se muestran los factores de Debye-Waller obtenidos.

El valor obtenido para el parámetro de reducción de amplitud es $S_0^2=1.04$. Este valor se tomará como fijo para los ajustes de la Mica-2-Eu. Este valor es muy próximo al considerado en otros estudios de EXAFS que involucran al ion europio como átomo absorbente^{29,30} ($S_0^2= 1.0$).

Para realizar el ajuste del espectro de la Mica-2-Eu se han considerado diferentes modelos estructurales para la localización del europio en la arcilla:

- **Modelo 1 (M1):** El europio se encuentra en la capa O, sustituyendo a un magnesio en un octaedro.
- **Modelo 2 (M2):** El europio se encuentra situado en el centro del espacio interlamilar coordinado con varias moléculas H_2O (complejo de esfera externa).
- **Modelo 3 (M3):** El europio se encuentra encima de una triada de oxígenos correspondiente a un tetraedro (complejo de esfera interna).
- **Modelo 4 (M4.1 y M4.2):** El europio se encuentra en la cavidad hexagonal (complejo de esfera interna).

Para el ajuste de todos los modelos se ha utilizado la magnitud de la transformada de Fourier de $k^2\chi(k)$.

Modelo 1

En este modelo el europio ocupa un sitio correspondiente a los magnesios de la capa octaédrica de la mica. La primera esfera de coordinación del europio está formada por 4 oxígenos y 2 flúor que componen el octaedro (Figura 16 (izq)). En el ajuste los valores

de los parámetros ΔR fueron restringidos a en un cierto rango ($\pm 0.2 \text{ \AA}$), evitando así grandes distorsiones en las capas TOT, que hicieran la estructura final implausible. El mejor ajuste se muestra en la Figura 16 (dcha).

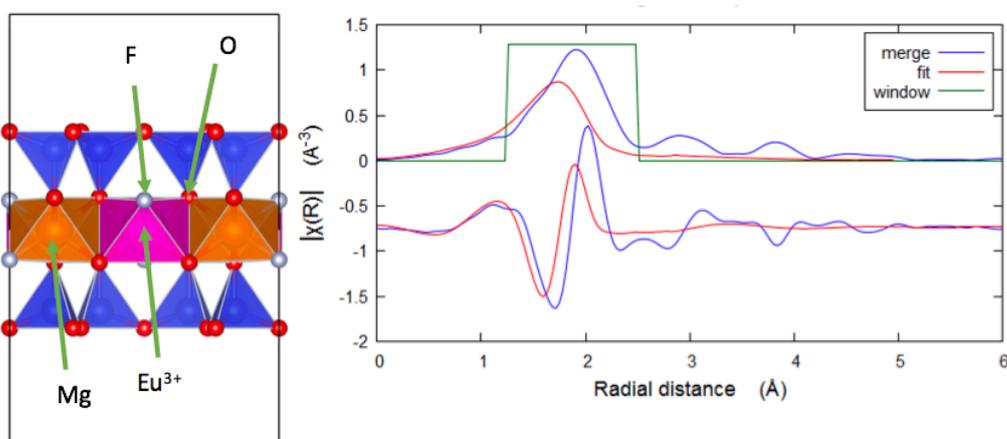


Figura 16. Esquema de la localización del Europio en la celda unidad para el Modelo 1 (izq) y mejor ajuste EXAFS obtenido (dcha).

En la **Tabla 4** se muestran los parámetros del ajuste obtenidos:

Trayectoria	NC	$R_{\text{modelo}}/\text{\AA}$	$R_{\text{obtenido}}/\text{\AA}$	$\sigma^2/\text{\AA}^2$
Eu-O	4	2.072	2.272	0.012
Eu-F	2	2.079	2.279	0.010

Tabla 4. Parámetros del ajuste EXAFS del Modelo 1. NC es el número de coordinación, R_{modelo} la distancia átomo absorbente-dispersor según el modelo utilizado, R_{obtenido} la distancia obtenida tras el ajuste y σ^2 el valor del factor de Debye Waller.

La calidad del ajuste se ha estimado por el parámetro R-Factor, que representa la diferencia cuadrática media entre los datos experimentales y el ajuste. Se puede definir³¹ matemáticamente como $R = \frac{\sum_i (\text{dato}_i - \text{ajuste}_i)^2}{\sum_i \text{dato}_i^2}$. En general, valores menores a 0.02 indican un buen ajuste y valores entre 0.02 y 0.05 indican que el modelo utilizado es aproximadamente correcto, aunque haya detalles erróneos. Valores superiores de este factor son indicativos de que el modelo utilizado es incorrecto¹⁴. En este caso, el valor del R-Factor es 0.43, lo que indica que el modelo utilizado es claramente incorrecto. Se puede apreciar que los valores de R obtenidos se encuentran en el límite del rango permitido para la variación de los ΔR . Eliminando la restricción sobre este parámetro y aumentando el ajuste a una segunda esfera de coordinación se obtienen resultados inconsistentes, esto es, las distancias Eu-O y Eu-F aumentan hasta 2.386 \AA y 2.521 \AA respectivamente y sin embargo, las distancias a los siguientes vecinos, Eu-Mg y Eu-Si, no aumentan en proporción (su $\Delta R \approx 0.01 \text{ \AA}$).

Ubicar el europio en esta posición es desfavorable, dado que hay una diferencia notable entre los radios iónicos del Eu^{3+} (0.94 \AA) y del Mg^{2+} (0.72 \AA). Por lo que su inclusión en este sitio induciría necesariamente enormes distorsiones en las capas, lo que es poco probable.

Modelo 2

En este modelo el europio se localiza justo en el centro del espacio interlaminar (posición $z=0$). En esta hipótesis los primeros vecinos del europio serían oxígenos basales de las capas tetraédricas superior e inferior (ver Figura 16 (izq)), que se encontrarían a distancias de 4.59 Å (NC=2), 4.82 Å (NC=8) y 5.06 Å (NC=2), respectivamente. Sin embargo, estas distancias Eu-O no pueden dar cuenta de las dos primeras contribuciones del espectro EXAFS, que podrían ser debidas a moléculas de agua (agua de hidratación). El programa ARTEMIS permite realizar un ajuste a una primera esfera de coordinación sin proporcionar un modelo estructural previo. Simplemente considerando el tipo de átomo absorbente y dispersor, la distancia entre ellos y el borde de absorción (L_{III}) se calculan los valores $f(k)$ y $\chi(k)$ correspondientes. Se ha realizado un ajuste de este tipo suponiendo que la primera esfera de coordinación se debe trayectorias Eu-O (aguas de hidratación), lo que proporciona 7.0 ± 0.5 oxígenos a una distancia de 2.42 Å. Esta distancia es bastante similar a las obtenidas en europio incorporado en hidrocalcita³² (2.41 Å), zeolitas³³ (2.43 Å), o incluso de europio en disolución acuosa³⁴ (2.42 Å). La primera esfera de coordinación en todos ellos está formada por un número de oxígenos entre 6.6 y 8.9. Es posible extender este ajuste a una segunda esfera de coordinación, aunque los resultados no son tan fiables³⁵. Suponiendo que la segunda contribución del espectro se deba también a aguas de hidratación se obtienen 3.3 ± 1.3 oxígenos a 3.57 Å. El ajuste a estas dos primeras esferas se muestra en la Figura 17 (dcha). Se puede observar que el máximo de la contribución calculada para la segunda esfera de coordinación se encuentra desplazado a una distancia ligeramente superior a la observada.

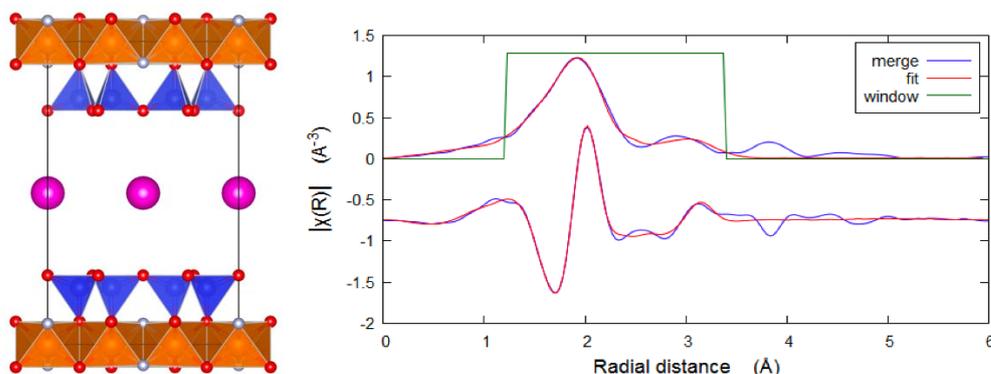


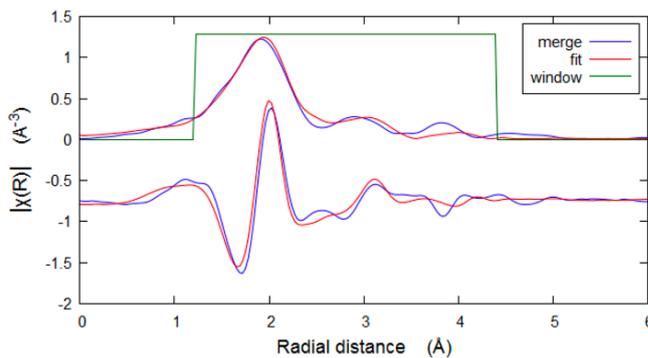
Figura 17. Esquema de la localización del Europio en la celda unidad para el Modelo 1 (izq) y ajuste EXAFS a las dos primeras esferas de coordinación (dcha).

Como sucedía en el modelo anterior, las distancias que involucren átomos de las capas TOT deben estar sometidas a ligaduras estructurales, es decir, los rangos de variación ΔR deben ser pequeños y no se pueden dejar variar libremente. Para este modelo se ha ajustado la tercera esfera con $\Delta R=0$ y con una pequeña variación, $\Delta R= \pm 0.03$ Å, para evaluar las diferencias de los ajustes. En Tabla 5 muestran los parámetros refinados para la tercera esfera con ambas restricciones.

Trayectoria	NC	$R_{\text{modelo}}/\text{Å}$	$\sigma_{\text{modelo}}^2/\text{Å}^2$	$R_{0.03}/\text{Å}$	$\sigma_{0.03}^2/\text{Å}^2$
Eu-O ₁	2	4.594	0.006	4.564	0.004
Eu-O ₂	8	4.829	0.070	4.799	0.050

Tabla 5. Parámetros del ajuste EXAFS del Modelo 2. Subíndice “modelo” se corresponde con el ajuste cuando $\Delta R=0$ y el subíndice 0.03 a cuando $\Delta R=\pm 0.03$ Å.

El factor residual *R-factor* obtenido para ambos ajustes es 0.09. Se puede observar que, si ΔR se deja variar dentro de un rango final se encuentra siempre en el límite inferior (se ha probado hasta $\Delta R=\pm 0.1$ Å). Si el Eu³⁺ permanece en el centro de las capas superior e inferior, implicaría una reducción del espaciado interlaminar respecto al obtenido por



DRX, dado que se están acercando los oxígenos de las capas tetraédricas. Para evitar inconsistencias, se ha considerado $\Delta R=0$ para los modelos analizados posteriormente. En la Figura 18 se muestra el mejor ajuste mediante este modelo. Se puede observar que la tercera esfera de coordinación no se ajusta de forma adecuada.

Figura 18. Ajuste EXAFS para el Modelo 2 con $\Delta R=0$.

Modelo 3

Otra hipótesis posible es que el europio se encuentre situado sobre el centro de uno de los tetraedros que conforman la cavidad hexagonal (triada de oxígenos), de tal manera que se encuentre a una distancia de 2.42 Å de los tres oxígenos basales (

Figura 20). Según los resultados del modelo anterior, 7.0 ± 0.5 oxígenos contribuyen a la primera esfera de coordinación. Esto implicaría cuatro moléculas de agua adicionales en el presente modelo.

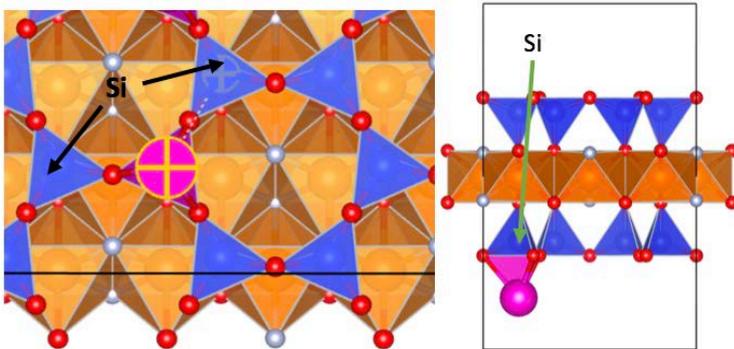


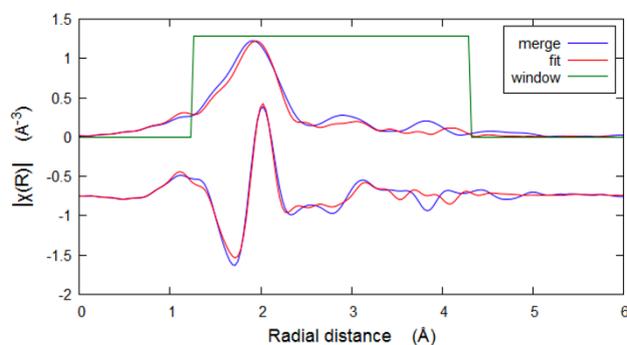
Figura 19. Esquema de la ubicación del europio.

Trayectoria	NC	$R/\text{Å}$	$\sigma^2/\text{Å}^2$
Eu-O ₁	7	2.416	0.009
Eu-Si ₁	1	2.417	0.005
Eu-Si ₂	1	3.686	0.003
Eu-Si ₃	1	3.907	0.006
Eu-O ₁ -Si ₂	2	3.774	0.003
Eu-O ₂	1	4.070	0.004
Eu-Si ₄	1	4.116	0.032
Eu-O ₅	1	4.168	0.023
Eu-O ₆	2	4.249	0.017
Eu-O ₇	2	4.650	0.003

Tabla 6. Parámetros ajuste EXAFS Modelo 3.

El ajuste se ha realizado hasta la tercera esfera de coordinación y se muestra en la

Figura 20, mientras que la Tabla 6 recoge las distancias que contribuyen a la señal ajustada. Es importante señalar que en los modelos utilizados no es posible tratar el desorden en un sitio cristalográfico, es decir, las ocupaciones parciales. En todos los ajustes realizados en este modelo que involucren capas T se ha considerado que no hay



ocupación parcial de átomos de Al y solo se consideran, por tanto, átomos de Si en el centro de los tetraedros. Por otro lado, para la tercera esfera de coordinación se han tenido en cuenta las trayectorias de scattering múltiple que tienen más relevancia (probabilidad superior al 30%): Eu-O₁-Si₃, Eu-Si₁-O₂, Eu-Si₁-O₂-Si₁. El mejor factor de ajuste obtenido fue: $R\text{-Factor}=$

0.054.

Figura 20. Ajuste EXAFS para el modelo 3.

Modelo 4

En este modelo, el europio se encuentra localizado aproximadamente en el centro de la cavidad hexagonal, situado en el mismo plano que los oxígenos de ésta (M4.1) (Figura 21 (izq)). La primera esfera de coordinación del europio está formada por un flúor de la capa octaédrica y seis oxígenos basales de la cavidad (nombrados 1-6 en la Figura 21 (izq)). Sin embargo, es preciso considerar los resultados proporcionados por la DRX. A partir del parámetro de red a se puede estimar la distancia media Eu-O considerando los hexágonos regulares: $\langle r_{\text{Eu-O}} \rangle = a/2 = 2.66 \text{ \AA}$, distancia considerablemente superior a la distancia obtenida para la primera esfera (2.42 Å). Este resultado puede ser compatible considerando cierto grado de distorsión en los hexágonos. De hecho, todas las distancias Eu-O serían distintas en este caso (ninguno de ellos se encuentra a 2.42 Å). En cualquier caso, para ajustar la primera esfera de coordinación se requerirían 6.5 ± 0.5 oxígenos adicionales (todos correspondientes a agua de hidratación) a 2.43 Å si no se refinan las distancias Eu-O del hexágono. El ajuste realizado hasta la tercera esfera de coordinación se muestra en la Figura 21 (dcha). En la Tabla 7 se muestran los parámetros principales que han contribuido al ajuste.

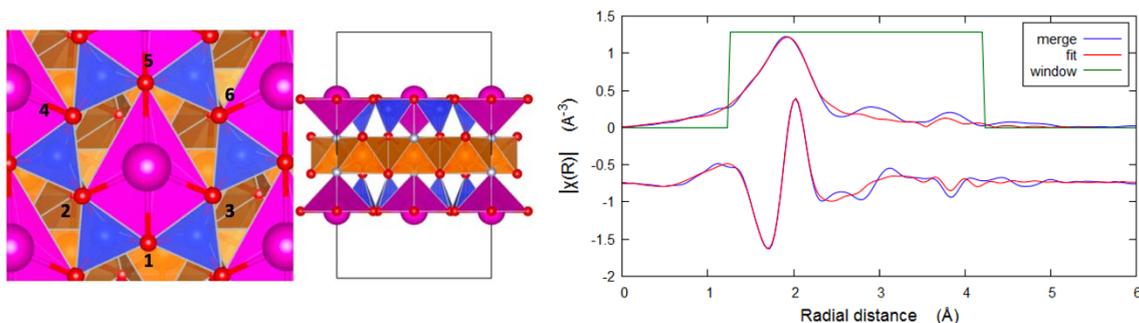


Figura 21. Esquema localización del europio y ajuste EXAFS para este modelo.

Trayectoria	NC	R/Å	$\sigma^2/\text{Å}^2$
Eu-O ₁	1	2.518	0.343
Eu-O _{2,3}	2	2.371	0.097
Eu-O ₅	1	2.799	0.014
Eu-O _{4,6}	1	2.971	0.584
Eu-F	2	3.377	0.132
Eu-Si ₁	2	2.864	0.015
Eu-Si ₂	2	3.142	0.499
Eu-Si ₃	2	3.398	0.015
Eu-Mg	2	3.730	0.558
Eu-O ₇	2	3.825	0.641
Eu-O ₈	2	4.361	0.001
Eu-O ₉	2	4.077	0.004
Eu-Si-O ₈	4	4.446	0.567

Los factores de Debye Waller que se obtienen (Tabla 7) son muy elevados para ciertas trayectorias, lo cual es indicativo de que el modelo no es bueno. Así, estos factores suelen tener un valor de entre 0.001-0.03 Å (un poco más elevado es consistente con estructuras un poco desordenadas).

Tabla 7. Parámetros ajuste EXAFS modelo 4.1.

Por otra parte, existe la posibilidad de que el europio se encuentre descentrado en la cavidad hexagonal y a una cierta altura: $h=0.92$ Å, posición $(x,y,z)=(0.42, 0.5, 0.21)$, tal y como se muestra en la Figura 22(Modelo M4.2). De esta manera, el Eu³⁺ se encontraría a 2.42 Å de tres oxígenos de la cavidad hexagonal (1-3 en Figura 22) debiéndose el resto de oxígenos de la primera esfera de coordinación a agua de hidratación. El ajuste obtenido con este modelo hasta una tercera esfera de coordinación se muestra en la Figura 22(dcha) y los parámetros utilizados en la Tabla 8.

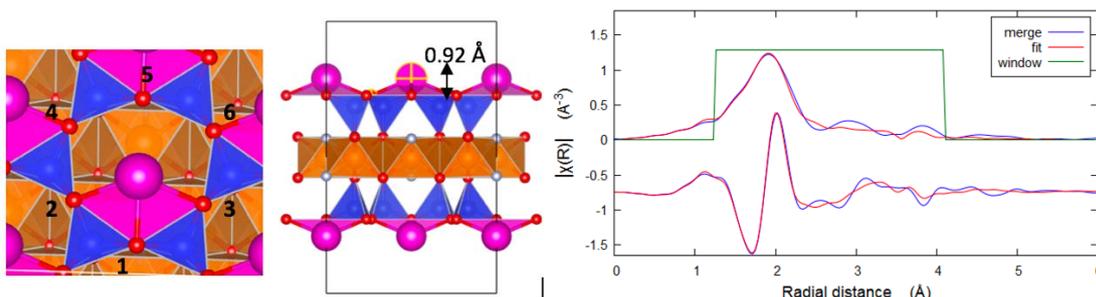


Figura 22. Esquema localización Eu en el modelo M 4.2 y ajuste EXAFS obtenido.

El ajuste proporciona un R-factor= 0.027. Los factores de Debye-Waller son elevados para algunas trayectorias, si bien se encuentran dentro de límites razonables para estructuras que presenten cierto grado de desorden.

Trayectoria	NC	R/Å	$\sigma^2/\text{Å}^2$
Eu-O _{1,2,3}	7	2.419	0.011
Eu-Si ₁	2	2.973	0.045
Eu-O ₅	1	3.227	0.064
Eu-O _{4,6}	2	3.907	0.064
Eu-F	1	3.335	0.008
Eu-Si ₁	2	3.474	0.077
Eu-Si ₂	2	3.913	0.077
Eu-O ₁ -Si ₁	8	3.522	0.003
Eu-O ₇	2	4.053	0.002
Eu-O ₈	2	4.221	0.010
Eu-O ₉	1	4.287	0.010
Eu-O ₁₀	2	4.644	0.002

Tabla 8. Parámetros del ajuste EXAFS del modelo M4.2

Considerando todos los ajustes realizados y la plausibilidad de los parámetros obtenidos (distancias y factores Debye-Waller), la localización más probable para los iones Eu^{3+} es la que representa el modelo M 4.2, en el cual éste se encuentra como complejo de esfera interna. No obstante, es necesario realizar algunas consideraciones adicionales. En primer lugar, es necesario indicar que no todas las posibles distorsiones de la red y el desorden estructural han sido consideradas en los modelos, lo que podría proporcionar resultados ligeramente diferentes. Por otra parte, en todos los ajustes se ha considerado que el europio ocupa siempre el mismo sitio, es decir no se ha tenido en cuenta la posibilidad de dos sitios de Eu^{3+} diferentes. Por otra parte, en los modelos empleados se ha incorporado un número de moléculas de agua necesario para ajuste de la primera y segunda esferas, aunque posibles moléculas de agua a distancias superiores podrían modificar el resultado de los ajustes. Esto estaría en concordancia con estudios de termogravimetría publicados sobre esta mica³, donde se infieren dos tipos de moléculas de agua ligadas al europio, cuyo comportamiento es diferente (se observan dos saltos en el espectro de TG). Es posible que estas aguas contribuyan a la mejora del ajuste en la segunda y tercera esfera de coordinación en los modelos propuestos.

Finalmente, para tratar de esclarecer la ubicación de europio se han realizado simulaciones XANES correspondientes a los modelos ya analizados por EXAFS. Los resultados incluidos corresponden a simulaciones utilizando el método de Diferencias Finitas con clústeres de radios entre 5 y 7 Å. Las simulaciones se han realizado en el rango de -5 eV a 50 eV sobre el borde de absorción L_{III} del europio (6977 eV).

En la Figura 23 se muestran los resultados para los modelos M1 y M2.

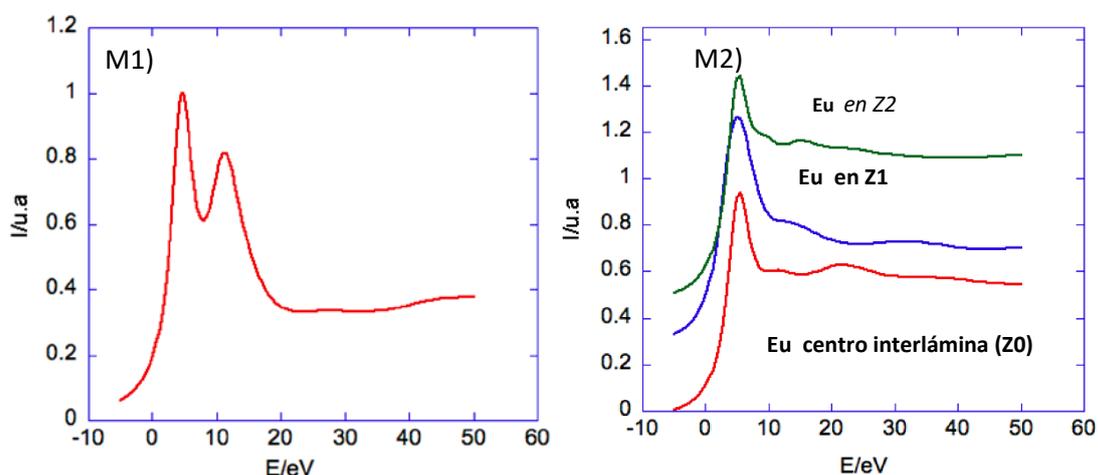
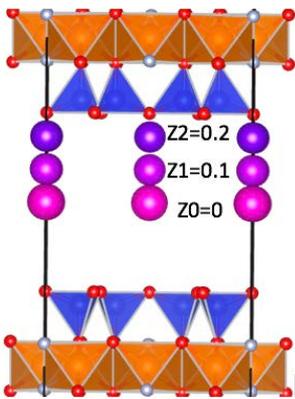


Figura 23. Espectros XANES simulados para los modelos M1 y M2.

En el espectro correspondiente al europio sustituyendo a un magnesio del octaedro (M1) se puede apreciar notablemente la presencia de un doble pico en la línea blanca (máximos situados en 4.6 eV y en 11.2 eV). Este doble pico no aparece en el espectro medido de la Mica-2-Eu (Figura 13), lo que indica que el modelo estructural de partida sin modificar no es el adecuado.

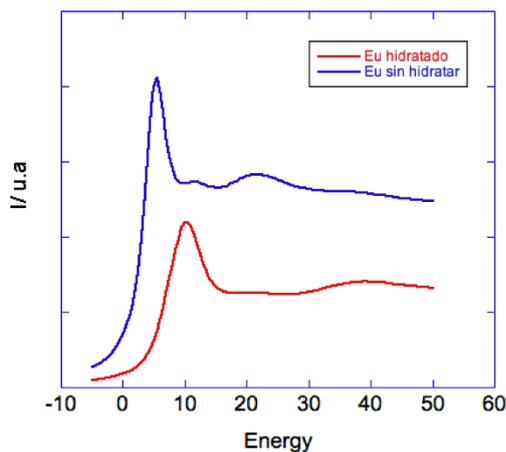
Para el modelo del europio en el espacio interlamilar se ha simulado no el caso en que se encuentre exactamente en el centro de la interlámina, sino también variaciones a diferentes alturas del centro de ésta, según se esquematiza en la Figura 24. Z0, Z1 y Z2



se corresponden con las coordenadas fraccionales z de la posición del europio en la celda unidad. En todos los casos, el borde de absorción se encuentra situado en torno a 5.4 eV, presentando una o dos oscilaciones tras la línea blanca, que van variando según la posición del europio en la interlámina. Se puede observar como en todas ellas aparece un hombro tras la línea blanca, más pronunciado para los casos en los que el europio se acerca a la cavidad hexagonal (Z1 y Z2).

Figura 24. Posición del europio en el espacio interlamilar.

Para el caso del europio en el centro de la interlámina se ha simulado también el europio coordinado con agua de hidratación (Figura 25), de acuerdo a lo obtenido por EXAFS. Se puede observar que el espectro cambia notablemente, modificándose incluso la posición del borde de absorción, así como la posición y estructura de las oscilaciones tras el borde.



coordinado con agua de hidratación (Figura 25), de acuerdo a lo obtenido por EXAFS. Se puede observar que el espectro cambia notablemente, modificándose incluso la posición del borde de absorción, así como la posición y estructura de las oscilaciones tras el borde.

Figura 25. Comparación europio en la interlámina hidratado y sin hidratar.

En el del europio situado sobre la triada de oxígenos (M3) se ha simulado tanto el caso de europio deshidratado como con 3 y 4 moléculas de agua.

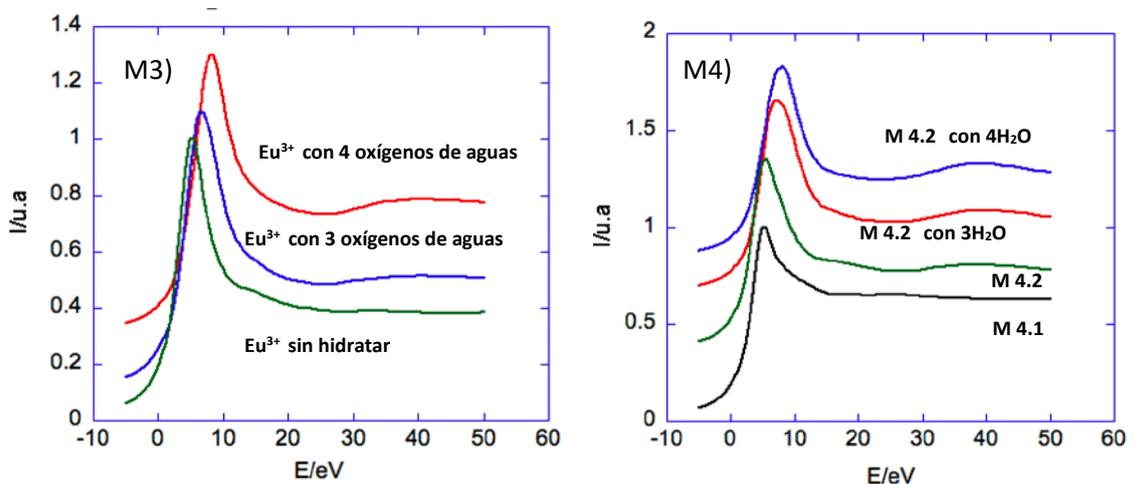
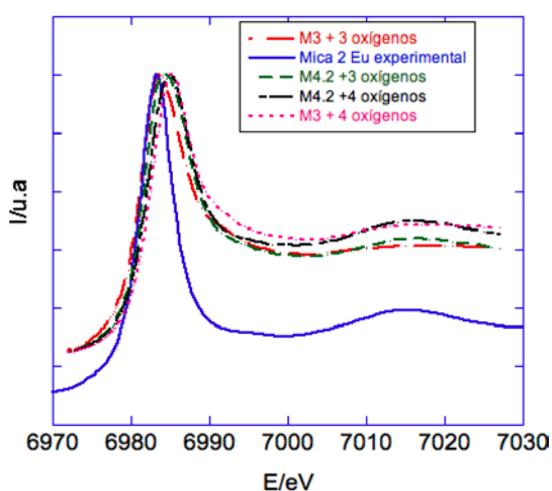


Figura 26. Espectros XANES simulados para los modelos M3, M4.1 y M4.2.

Una diferencia notable es un pequeño hombro tras la línea blanca para el caso del Eu^{3+} deshidratado, que no aparece en caso de incluir oxígenos correspondientes a agua de hidratación y que también se observa en el caso del europio en el espacio interlaminar. A su vez, el borde de absorción se desplaza ligeramente según el número de oxígenos que se incluyan (+1.2 eV para el caso de 3 oxígenos y +2.8 eV para el caso de 4, respecto al caso sin hidratar). Para el modelo 4 (4.1 y 4.2) se observa el mismo hombro en la fase deshidratada, que se va desvaneciendo a medida que aumenta el número de moléculas de agua. Por otra parte, el borde de absorción se desplaza ligeramente al aumentar el número de oxígenos que rodean al europio, mientras que la amplitud de la oscilación en torno a 40 eV sobre el borde también aumenta con el número de moléculas de agua consideradas.

Teniendo en cuenta la posición y anchura de la línea blanca, junto con la apariencia del



resto del espectro, los modelos que proporcionan resultados más parecidos al experimental en la región XANES son el modelo 3 y el modelo 4.2 con 3 ó 4 moléculas de agua (Figura 27). La coordinación con 3 moléculas de agua supondría una discrepancia en el número de coordinación obtenido por EXAFS (7.0). Por otra parte, se puede observar una diferencia notable en las intensidades calculadas para la línea blanca en todos los casos.

Figura 27. Comparación espectros simulados (M3 y M4.2) y experimental.

4. Conclusiones

Las conclusiones más importantes obtenidas en este trabajo son:

- Las micas 2 y 4 sintetizadas mediante el método descrito por M. Park y colaboradores²⁰, se han tomado como matriz para el intercambio con iones Eu^{3+} , que se han incorporado con éxito a la estructura de forma estable, de acuerdo a todas las evidencias experimentales.
- La difracción de rayos X permitió caracterizar estructuralmente estos sistemas de forma parcial, obteniéndose parámetros relevantes para la evaluación de los modelos propuestos y analizados por absorción de rayos X. Además, se utilizó para constatar la correcta incorporación del Eu^{3+} en el espacio interlaminar de la arcilla, lo que se manifiesta por el desplazamiento de la reflexión basal (001). Por otra parte, la técnica se empleó también para la estimación cuantitativa del grado de sustitución catiónica. Así, la mayor parte de los iones se incorpora tras el primer intercambio, pudiéndose considerar éste completo a partir de la tercera iteración.

- Diferentes escenarios estructurales para la incorporación del Eu^{3+} han sido propuestos y evaluados a partir de la absorción de rayos X sobre el borde del europio. La técnica EXAFS se ha empleado para obtener el número de coordinación y las distancias de enlace para las diferentes esferas. El número de moléculas de agua de hidratación calculada para una primera esfera es de 7.0(5), lo que concuerda con estudios previos en sistemas de Eu^{3+} .

- La región XANES del espectro se ha utilizado para comprobar el estado de oxidación del europio incorporado en la arcilla, que es exclusivamente Eu^{3+} . Los resultados obtenidos en el análisis EXAFS se han empleado como modelos de partida para simular los espectros XANES, tratando de determinar la ubicación y coordinación más probable de los iones Eu^{3+} , lo que permite descartar algunos casos analizados.

- A partir de las evidencias experimentales analizadas, el modelo más probable para la incorporación de iones Eu^{3+} en la Mica-2 es un escenario de esfera interna, en el que el Eu^{3+} estaría coordinado con tres oxígenos de la red y tres o cuatro moléculas de agua de hidratación. El primer caso estaría en consonancia con medidas previas de luminiscencia³ y con la similitud con el Eu_2O_3 , coordinado con 6 oxígenos en la primera esfera. El segundo caso, permitiría conciliar los resultados del análisis EXAFS y XANES realizado.

5. Referencias

¹ K. Binnemans. *Chem. Rev.* 109, 4283–4374 (2009).

² M. R. Cicconi et al. *Journal of Non-Crystalline Solids.* 356, 1749-1753 (2010).

³ R. Martín-Rodríguez et al. *J. Mater. Chem. C.* 5, 10360-10368 (2017).

⁴ M.J. García-Jiménez et al. *Chem. Eng. J.* 284, 1174-1183 (2016).

⁵ J.H Kim, H. J Kim, M. Park. *Appl. Clay Sci.* 101, 272-276 (2014).

⁶ E. Pavón et al. *J.Phys. Chem. C.* 118, 2115-2121 (2014).

⁷ J.W. Stucki, B.A Goodman, U. Schwertmann. *Iron in Soils and Clay Minerals. Nato Science Series C.* Vol 217. Springer Netherlands (1988).

⁸ D.M. Moore, R.C. Reynolds Jr. *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals.* Oxford University Press (1989).

⁹ R.M Hazen, L.W. Finger. *American Mineralogist.* 66, 586-591 (1981).

¹⁰ C. Pesquera et al. *Microporous and Mesoporous Materials.* 263, 77–85 (2018).

¹¹ N. Finck, et al. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 71, A279 (2007).

-
- ¹² V.K. Pecharsky and P.Y. Zavalij. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer (2005).
- ¹³ M.Newville. *Fundamentals of XAFS*. Consortium for Advanced Radiation Sources. University of Chicago (2004).
- ¹⁴ S. Calvin. *XAFS for Everyone*. CRC Press. 2013.
- ¹⁵ G. Vlais, L.Olivi. *Croatica Chemica Acta*. 77 (3), 427-433 (2004).
- ¹⁶ M.Roy, S.J Gurman. *J. Synchrotron Rad.* 6, 228-230 (1999).
- ¹⁷ S.I. Zabinsky et al. *Phys. Rev. B*. 52, 2995 (1995).
- ¹⁸ O. Bunau, Y. Joly *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 345501 (2009)
- ¹⁹ Y. Joly. *Phys. Rev. B*. 63 (12), 125120 (2001)
- ²⁰ M. Park et al. *Chem. Mater.* 14, 2582-2589 (2002).
- ²¹ Bruker AXS, TOPAS 5 Manual. Technical Reference (2014).
- ²² B. Ravel, M. Newville. *Journal of Synchrotron Radiation* 12, 537–541 (2005).
- ²³ A. C. Larson, R. B. Von Dreele, GSAS: General Structural. Analysis system 1994, Los Alamos National Laboratory.
- ²⁴ M. D. Alba et al. *Chem. Mater.* 18, 2867 (2006,)
- ²⁵ A. Tilili et al. *Mineralogical Magazine*. 53, 165–79 (1989).
- ²⁶ A. C. Perdigón et al. *J.Mater.Chem. A*. 1,1213-1219 (2013)
- ²⁷ K. Korthout et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 8678--8683 (2013)
- ²⁸ M. Atanassova, V. Kurteva, I. Billard. *Analytical Sciences*.31, 917-922 (2015)
- ²⁹ M.L. Schlegel et al. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4423-4431 (2004).
- ³⁰ G. Sheng et al. *Chemical Engineering Journal*. 245, 10-16 (2014).
- ³¹ M. Siebecker. A Practical Workshop on EXAFS Shell Fitting for Environmental Samples. Delaware Environmental Institute (2016).
- ³² T. Stumpf et al. *Environ. Sci. Technol.* 41, 3186-3191 (2007).

³³ F.J. Berry et al. *J. Mater. Chem.* 10, 2131-2136 (2000).

³⁴ G. Sheng et al. *Chemical Engineering Journal.* 245, 10-16 (2014).

³⁵ B. Ravel. *Artemis Manual* (2016).