

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 875 699**

21 Número de solicitud: 202030404

51 Int. Cl.:

G01N 21/00 (2006.01)

C09K 11/04 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

07.05.2020

43 Fecha de publicación de la solicitud:

10.11.2021

Fecha de concesión:

25.03.2022

45 Fecha de publicación de la concesión:

01.04.2022

73 Titular/es:

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA (80.0%)

Avenida de los Castros, s/n

39005 Santander (Cantabria) ES y

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (20.0%)**

72 Inventor/es:

PERDIGÓN ALLER, Ana Carmen;

MARTÍN RODRÍGUEZ, Rosa;

AGUADO MENÉNDEZ, Fernando;

VALIENTE BARROSO, Rafael;

ALBA CARRANZA, María Dolores;

PAVÓN GONZÁLEZ, Esperanza y

GARCÍA JIMÉNEZ, María José

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **SENSOR LUMINISCENTE PARA LA MONITORIZACIÓN DE RESIDUOS RADIATIVOS Y USO DEL MISMO**

57 Resumen:

Sensor luminiscente para la monitorización de residuos radiactivos y uso del mismo

El objeto de la presente invención es un sensor luminiscente para el seguimiento de los mecanismos de adsorción y retención de residuos radiactivos de alta actividad en la barrera de ingeniería de depósitos geológicos profundos.

El sensor está formado por la combinación de la mica de carga 4, como componente mayoritario, y cationes Eu^{3+} para el seguimiento de los mecanismos de interacción de los residuos radiactivos y la barrera de ingeniería. Los cationes Eu^{3+} se encontrarían en forma de sal, cloruro o nitrato, incorporados en el contenedor o barrera física. La luminiscencia se produce bajo excitación del Eu^{3+} adsorbido en la arcilla.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.
Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

ES 2 875 699 B2

DESCRIPCIÓN

Sensor luminiscente para la monitorización de residuos radiactivos y uso del mismo

5

SECTOR DE LA TECNICA Y OBJETO DE LA INVENCION

La presente invención se encuadra en el sector tecnológico de preparación de nuevos materiales multifuncionales. Se trata de un sensor luminiscente para el seguimiento de los mecanismos de adsorción y retención de residuos radiactivos de alta actividad en la barrera de ingeniería de depósitos geológicos profundos.

10

ESTADO DE LA TECNICA

La utilización creciente de tecnología nuclear ha generado un problema importante de gestión y almacenamiento de residuos radiactivos. Los residuos radiactivos de alta actividad son aquellos que presentan la particularidad de emitir grandes cantidades de calor generados por el decaimiento radioactivo del radionucleido (General Safety Guide No. GSG-1: Classification of radioactive Waste; IAEA, 2009).

15

Según el Documento: "Origen y gestión de residuos radiactivos" editado por el Ilustre Colegio Oficial de Físicos (3ª Edición, julio de 2000, ISBN: 84-87338-02-X) el objetivo final de la gestión de los residuos consiste en su inmovilización y aislamiento por el periodo de tiempo necesario, mediante la interposición de una serie de barreras artificiales (matrices de inmovilización, paredes de hormigón, arcillas, etc.) y naturales (formaciones geológicas diversas) entre los residuos y el ser humano, que impidan la llegada de los radionucleidos al medio ambiente, hasta que hayan perdido su actividad.

25

En cuanto al almacenamiento definitivo de los residuos radiactivos de alta actividad, la opción internacional, científica y tecnológicamente más segura, consiste en su almacenamiento en formaciones geológicas de gran estabilidad a profundidades de varios centenares de metros (en adelante, Depósitos Geológicos Profundos, DGP)

30

A continuación, se detallan las distintas barreras de contención contempladas en los DGP:

- La primera barrera denominada “barrera química” tiene la función de inmovilizar los residuos en una matriz sólida, estable y duradera, que sea químicamente estable.
- 5 - La segunda barrera o “barrera física” es el contenedor, donde se confinan los residuos inmovilizados con el fin de evitar su contacto con los agentes exteriores y su posible dispersión.
- La tercera barrera o “barrera de ingeniería” la constituye la instalación en donde se colocan los residuos. Su diseño incluye estructuras, blindajes y sistemas que
10 permitan, por un lado, limitar o impedir la penetración de agua hacia los residuos, y por otro, contribuir a la retención de los radionucleidos, limitando el escape y retrasando el comienzo de la lixiviación de los mismos.
- La cuarta barrera o “barrera geológica” la constituye el medio de la corteza terrestre en el que se ubican los residuos. Esta barrera geológica debe ser
15 altamente estable e impermeable. Su misión es detener o retardar el acceso de los radionucleidos al medio ambiente en el caso de que superasen las tres primeras barreras anteriores.

Una de las barreras de ingeniería, cuya función principal es el retardo de la difusión del radionucleido hacia la biosfera, estaría formada por el material denominado bentonita,
20 una mezcla de arcillas naturales formada mayoritariamente por montmorillonita. Las bentonitas han sido propuestas por su abundancia natural, bajo costo, estabilidad y su capacidad de hinchamiento, capaz de retener y absorber las posibles filtraciones de agua subterránea en la instalación. Las bentonitas son filosilicatos 2:1 con una carga
25 laminar baja y con capacidad de alojar entre las láminas cationes de distinta naturaleza. La adsorción de cationes radiactivos en su estructura retardaría la salida del material radioactivo hacia la siguiente barrera de contención.

Se han descrito dos mecanismos principales de interacción entre los radionucleidos y
30 las bentonitas bajo las condiciones esperadas de presión y temperatura en los DGP:

- 1) Un primer mecanismo de interacción superficial gobernado mayoritariamente por una interacción de tipo electrostática que incluiría un proceso de intercambio catiónico.

2) Un segundo mecanismo en el cual el radionucleido reaccionaría químicamente con la estructura del silicato formando nuevas fases cristalinas, fundamentalmente de tipo disilicato [Trillo, J.M.; Alba, M.D.; Alvero, R.; Castro, M.A.; Muñoz-Páez, A.; Poyato, J. Interaction of multivalent cations with layered clays. Generation of lutetium disilicate upon hydrothermal treatment of Lu-Montmorillonite. Inorg. Chem. 1994, 33, 3861-3862].

Como sustituto de las bentonitas como barrera de ingeniería en los DGP se ha propuesto el uso de una mica de alta carga, de composición, $\text{Na}_4\text{Al}_4\text{Si}_4\text{Mg}_6\text{O}_{20}\text{F}_4$, sintetizada por primera vez por Gregorkiewitz y col.

[Gregorkiewitz, M.; Raussell-Colom, J.A. Characterization and properties of a new synthetic silicate with highly charged mica-type layers. *Am. Mineral.* **1987**, 72, 515-527]. Las micas de alta carga presentan propiedades de adsorción mejoradas y una mayor reactividad que sus homólogas, las arcillas naturales de baja carga [Alba, M.D.; Castro, M.A.; Naranjo, M.; Pavón, E. Hydrothermal reactivity of Na-n-micas(n=2,3,4). *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2867-2872].

Además, se ha descrito la captura selectiva de los isótopos radiactivos ^{137}Cs y ^{226}Ra , entre otros, por esta mica a temperatura ambiente [Paulus, W.J.; Komarneni, S.; Roy, R. Bulk synthesis and selective Exchange of strontium ions in $\text{Na}_4\text{Mg}_6\text{Al}_4\text{O}_{20}\text{F}_4$ mica. *Nature* **1992**, 357, 571-573]; [Komarneni, S.; Kozai, N.; Paulus, W.J. Superselective clay for radium uptake. *Nature* **2001**, 410, 771]; [US4808318: Process for Cesium decontamination and immobilization].

El uso de técnicas de caracterización que permita realizar un seguimiento y control *in situ* de los residuos radiactivos tras su incorporación en los DGP es de fundamental importancia para asegurar la viabilidad de las instalaciones a largo plazo. Así, el seguimiento de los mecanismos de interacción entre la barrera de ingeniería formada por arcillas y los residuos nucleares en el caso de que hubiera algún tipo de fisura en la primera barrera de contención, los bidones de acero, es de vital importancia. Las propiedades ópticas de lantánidos trivalentes (Ln^{3+}), en particular Eu^{3+} , que es un

excelente análogo químico de los actínidos, se han usado previamente como sonda para investigar procesos de adsorción y cambios estructurales en bentonitas [Bauer, A.; Rabung, T.; Claret, F.; Schafër, T.; Buckau, G.; Fanghanel, T. Influence of temperature on sorption of europium onto smectite: The role of organic contaminants.

5 *Appl. Clay Sci.* **2005**, *30*, 1-10];

[Stumpf, T.; Bauer, A.; Coppin, F.; Kim, J.; Fanghanel, T. Inner-sphere, outer-sphere and ternary Surface complexes: a TRLFS study of the sorption process of Eu(III) onto smectite and Kaolinite. *Radiochim. Acta* **2002**, *90* (6), 345-349].

10 Sin embargo, el uso de técnicas de caracterización espectroscópicas se ha visto comprometido por la baja intensidad y resolución de la luminiscencia, debido principalmente a la poca cristalinidad de dichas arcillas por su origen natural.

En el documento “Influence of temperature and time on the Eu³⁺ reaction with synthetic Na-mica-n (n = 2 and 4)” se menciona la idoneidad de las micas de carga 2 y carga 4 para la absorción de cationes Eu³⁺ bajo las condiciones hidrotermales esperadas en los DGP. [García-Jiménez, M.J.; Cota, A.; Osuna, F.J.; Pavón, E.; Alba, M.D. Influence of temperature and time on the Eu³⁺ reaction with synthetic Na-Mica-n (n = 2 and 4). *Chem. Eng. J.* **2016**, 1174-1183].

20 En el documento “Highly efficient photoluminescence from isolated Eu³⁺ ions embedded in high charge mica” se hace un estudio del proceso de emisión de la mica de carga 2 dopada con iones Eu³⁺ y se sugiere además su posible uso en aplicaciones medioambientales y en biomedicina. [Martín-Rodríguez, R.; Valiente, R.; Aguado, F.; Perdigón, A.C. Highly efficient photoluminescence from isolated Eu³⁺ ions embedded in high-charge mica. *J. Mater. Chem. C*, **2017**, *5*, 10360-10368.

25 En el documento “Eu³⁺ luminescence in high charge mica: An in situ probe for the encapsulation of radioactive waste in geological repositories” se presenta la combinación de Eu³⁺ y la mica de carga 2 como un nuevo sensor luminiscente capaz de monitorizar los cambios de naturaleza físico-química en la barrera de ingeniería y su interacción con los residuos radiactivos. [Martín-Rodríguez, R.; Aguado, F.; Alba, M.D.; Valiente, R.; Perdigón, A.C. Eu³⁺ luminescence in high charge mica: An in situ probe for the encapsulation of radioactive waste. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 7559-7565].

En el documento “Estudio de la incorporación de Eu^{3+} en micas de alta carga para aplicaciones biomédicas y almacenamiento de residuos radiactivos” se realiza un análisis detallado de la incorporación de Eu^{3+} en las micas de carga 2 y 4 mediante la técnica absorción de rayos X [Candela de Aroca, M. Estudio de la incorporación de Eu^{3+} en micas de alta carga para aplicaciones biomédicas y almacenamiento de residuos radiactivos” Proyecto de fin de Máster. Universidad de Cantabria. 2018].

Problema derivado del estado de la técnica

Las propiedades luminiscentes de Ln^{3+} han servido para conocer de forma precisa su localización en soportes inorgánicos, como zeolitas y otros materiales [Baker, M.D.; Olken, M.M.; Ozin, G.A. Laser-induced fluorescence, far-infrared spectroscopy, and luminescence quenching of europium zeolite-Y-site-selective probes of extraframework. *J.Am.Chem.Soc.* **1988**, *110*, 5709-5714]. En concreto, la emisión del catión Eu^{3+} es altamente sensible al entorno, siendo especialmente indicado su uso como sonda luminiscente para el seguimiento de procesos superficiales, como son los procesos de adsorción o mecanismos de complejación en arcillas. Sin embargo, su aplicación en filosilicatos se ha visto limitada principalmente por las características estructurales del mineral además de la naturaleza prohibida de las transiciones f-f de los iones lantánidos cuya consecuencia directa es una débil absorción. Entre los principales problemas que comprometen la eficiencia y resolución de la luminiscencia cabe destacar:

a) procesos de desexcitación no radiactiva causados por las vibraciones de alta energía de los grupos hidroxilo estructurales;

b) procesos de transferencia de energía a impurezas o defectos presentes en el material, como por ejemplo hierro y

c) disminución de la intensidad de la luminiscencia causada por agregación de los Eu^{3+} al aumentar la concentración.

Debido a estos procesos, arcillas dopadas con iones lantánidos presentan una emisión no eficiente, y en el caso concreto del Eu^{3+} , además de los procesos anteriormente descritos, se producen procesos de transferencia de carga a los oxígenos estructurales de la red de la arcilla desde los iones Eu^{3+} que compromete aún más la luminiscencia del material. La obtención de espectros de emisión suficientemente

intensos en otras arcillas dopadas con iones lantánidos requiere de una complejación previa de los cationes con ligandos orgánicos aromáticos en la estructura. [Lezhnina, M.; Benavente, E.; Bentlage M.; Echevarría, Y.; Klumpp, E.; Kynast, U. Luminescent hybrid material based on a clay mineral, Chem. Mater. 2007, 19, 1098-1102].

5

La aparición de un nuevo sensor luminiscente basado en la combinación de la mica de carga 2, e iones Eu^{3+} sin necesidad de emplear una antena orgánica para la obtención de una emisión eficiente por parte del material ha supuesto un avance respecto a la técnica anterior. Su gran capacidad de absorción, superior a las arcillas naturales y
10 sintéticas propuestas con anterioridad para su aplicación en el almacenamiento de residuos radiactivos de alta actividad en DGP, viene determinada por una CIC de 247 meq/100g.

Sin embargo, el uso de otra arcilla perteneciente a la familia de micas de alta carga
15 con una mayor capacidad de adsorción que la mica 2 (mica de carga 4 con una CIC de 468 meq/100g de arcilla) como sensor luminiscente, no es evidente. La eficiencia en la resolución del espectro de emisión de iones Eu^{3+} soportados por la mica 2, se ha relacionado entre otras razones con el contenido de aluminio y su distribución en la capa tetraédrica de la arcilla. El aluminio distribuido de forma homogénea por la red en
20 la proporción óptima de 2 átomos de aluminio frente a 4 átomos de silicio por celda unidad, actúa como un agente dispersante de los iones europio, previniendo fenómenos de agregación y la consecuente disminución o pérdida de la luminiscencia.

Sin embargo, según la bibliografía existente, el aumento de la cantidad de iones Eu^{3+}
25 incorporados en sólidos inorgánicos y concretamente en micas, debido a un aumento de la carga laminar y de la CIC de la arcilla, está íntimamente relacionado con la pérdida de eficiencia e intensidad en la emisión debido a procesos de agregación. Así aparece reflejado en el documento "Adsorption of Eu^{3+} to smectites and fluoro-tetrasilicic mica" en el que se presenta un estudio de la luminiscencia de los
30 iones Eu^{3+} incorporados en distintas arcillas de baja y alta carga (saponita y mica, respectivamente). La pérdida de la intensidad en la emisión de la arcilla tipo mica se relaciona directamente con el aumento de la cantidad de Eu^{3+} adsorbida respecto a la arcilla de menor carga saponita, debido a fenómenos de agregación. [Okada, T.; Ehara, Y.; Ogawa, M. Adsorption of Eu^{3+} to

smectites and fluoro-tetrasilic mica. *Clays Clay Miner.* **2007**, 55 (4), 348-353].

Por tanto, existe una limitación importante en el estado de la técnica en el uso de arcillas que mejoren la capacidad de adsorción como soportes de cationes
 5 luminiscentes de las ya existentes y que funcionen como sensor luminiscente. Es de esperar, según la literatura, que el aumento del contenido de aluminio en la red del aluminosilicato hasta una proporción de 4 átomos de aluminio por 4 átomos de silicio en la capa tetraédrica, como ocurre en la mica de carga 4, produzca una disminución de la intensidad y eficiencia de la emisión del material, actuando el aluminio en este
 10 caso como un elemento agregante de los iones Eu^{3+} , produciendo efectos de pérdida de luminiscencia por fenómenos de agregación.

EXPLICACION DE LA INVENCION

Se propone en esta invención un nuevo sensor luminiscente formado por la combinación de la mica de carga 4 y cationes Eu^{3+} para el seguimiento de los
 15 mecanismos de interacción de los residuos radiactivos y la barrera de ingeniería.

La mica sintética de carga 4 de fórmula estructural $\text{Na}_4\text{Al}_4\text{Si}_4\text{Mg}_6\text{O}_{20}\text{F}_4$, es un fluorosilicato laminar sintético formado por láminas de carga negativa, compensada por cationes sodio en la interlámina. Las láminas están formadas por dos capas
 20 externas tetraédricas de óxido de silicio y una intermedia de óxido de magnesio. Cuatro de los átomos de silicio están sustituidos por aluminio en la capa tetraédrica. La separación entre las láminas (distancia basal) es de 1,23 nm (12,3 Å). La mica de carga 4 sería el componente mayoritario (más de un 80 %) de la barrera de ingeniería formada por material adsorbente, siendo el minoritario otras arcillas naturales como montmorillonita, saponita, hectorita o cualquier otra arcilla tipo esmectita natural. Los
 25 cationes Eu^{3+} se encontrarían en forma de sal, cloruro o nitrato, incorporados en el contenedor o barrera física en una concentración, expresada como concentración de intercambio catiónico (CEC) comprendida entre 0,5 y 5 CEC, preferiblemente 1 CEC.

El seguimiento de los cationes Eu^{3+} por técnicas espectroscópicas se lleva a cabo mediante la monitorización de la barrera de ingeniería a través de un sistema de fibra
 30 óptica equipado con una lámpara de Xe pulsada o un láser de diodo pulsado, frecuencia entre 50 Hz y 1 kHz, y sintonizable en el rango 350 – 425 nm para la excitación, y un tubo fotomultiplicador de visible como detector. La adquisición de los

espectros de luminiscencia y la medida del tiempo de vida se realiza tras la excitación del material a una longitud de onda óptima de 393 nm.

La mica de carga 4 presenta propiedades de adsorción mejoradas respecto a otras arcillas con una capacidad de intercambio catiónico superior, específicamente una
 5 capacidad de cambio de 468 meq/100 g de arcilla. Sin embargo, de forma general, se ha relacionado el aumento de la cantidad de iones Eu^{3+} incorporados en sólidos inorgánicos y concretamente en micas, con la pérdida de eficiencia e intensidad en la emisión debido a procesos de agregación. [Okada, T.; Ehara, Y.; Ogawa, M. Adsorption of Eu^{3+} to smectites and fluoro-tetrasilic mica. Clays and Clay Minerals, 55,
 10 4, 2007, 348-353]

Constituye un primer objeto de la presente invención un sensor luminiscente para la monitorización de residuos radioactivos que comprende:

- mica sintética de carga 4 de fórmula estructural $\text{Na}_4\text{Al}_4\text{Si}_4\text{Mg}_6\text{O}_{20}\text{F}_4$ constituyendo al menos el 80% del material del sensor
- 15 - iones Eu^{3+} en concentración comprendida entre 0,5 y 5 CEC en forma de sal seleccionada entre cloruro o nitrato.

La capacidad de carga de la mica sintética de carga 4 es 468 meq/100 g de arcilla.

Preferentemente, la concentración de iones Eu^{3+} es de 1 CEC.

Constituye un segundo objeto de la presente invención el uso del sensor descrito
 20 anteriormente produciéndose la luminiscencia bajo excitación del Eu^{3+} adsorbido en la arcilla en el rango comprendido entre 350 y 425 nm, preferentemente a 393 nm.

La captura e inmovilización de los radionucleidos, en particular del catión modelo Eu^{3+} , en la mica 4 ocurre, dependiendo de las condiciones de presión y temperatura, por dos mecanismos diferentes:

- 25 - el primer mecanismo de interacción consiste en la difusión y retención temporal del europio en la superficie o en la interlámina de la arcilla.
- el segundo mecanismo se produce por la interacción química entre los cationes europio y la arcilla dando lugar a la formación de nuevas fases cristalinas de tipo aluminato y disilicato.

La luminiscencia visible del Eu^{3+} , en el rango $14000\text{-}17000\text{ cm}^{-1}$, que se debe a distintas transiciones desde el estado excitado $^5\text{D}_0$ a los multipletes $^7\text{F}_J$ del estado fundamental, permite distinguir ambos mecanismos de retención. En particular, la posición en energía, anchura y resolución de las bandas de emisión es diferente para los dos procesos de retención descritos y sirve como sensor luminiscente. Asimismo, la dependencia temporal de la intensidad de emisión varía en función del mecanismo y puede usarse también como sonda.

BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

Figura 1: Difractograma de rayos X de la mica de carga 4.

Figura 2: Espectro de emisión del Eu^{3+} situado en la interlámina de la mica de carga 4, adquirido excitando a 393 nm.

Figura 3: Espectro de emisión del Eu^{3+} tras la formación de aluminatos y disilicatos a partir de su interacción con la mica de carga 4, excitando a 393 nm.

Figura 4: Evolución temporal de la luminiscencia del Eu^{3+} , excitando a 393 nm y detectando a 614 nm, en la mica 4 (línea gruesa) y en las fases cristalinas (línea fina).

Figura 5: Espectros de emisión y tiempo de vida del Eu^{3+} obtenidos en un sistema compuesto por la mica de carga 4 y una disolución de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, sometido a tratamientos hidrotermales durante 1 mes a diferentes temperaturas de reacción.

DESCRIPCION DETALLADA Y MODO DE REALIZACION DE LA INVENCION

Síntesis de la mica 4

La síntesis de la mica de carga 4 se lleva a cabo mediante reacción en estado sólido, a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 15 horas, en cantidades estequiométricas de los reactivos SiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, MgF_2 , y en exceso de NaCl , según el método descrito por Alba y col. [Alba, M.D.; Castro, M.A.; Naranjo, M.; Pavón, E. Hydrothermal reactivity of Na-n-Micas ($n=2,3,4$); *Chem. Mater.* 2006, 18, 2867-2872].

Tratamientos hidrotermales

300 mg de mica de carga 4 y 50 mL de disolución de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 5×10^{-2} M se someten a 150, 200 y 300 °C durante 1 mes en un reactor de acero T316SS de capacidad nominal de 72 mL, con una resistencia físico-química a la corrosión adecuada a la temperatura seleccionada. Los productos de la reacción se recogen por filtración
 5 usando un filtro Millipore de 0,45 μm de diámetro de poro, se lava con agua destilada y se seca a 60 °C.

Caracterización de la mica de carga 4

La mica 4 se ha caracterizado mediante la técnica de difracción de rayos X. Las medidas se han realizado en un difractómetro Bruker D8 Advance con radiación tipo
 10 $\text{Cu K}\alpha$ a 40 kV y 30 mA. El diagrama de rayos X se adquirió en el rango 2theta de 1,5 a 70 grados con un paso de 0,03° y tiempo acumulado de 30 s por paso.

Medidas de luminiscencia

Las medidas de luminiscencia y tiempo de vida se han realizado utilizando un espectrofluorímetro equipado con una lámpara de Xe continua (450 W) y otra pulsada
 15 (60 W) y un fotomultiplicador Hamamatsu R928.

La figura 1 muestra el diagrama de difracción de rayos x de la mica 4.

El espectro de emisión del Eu^{3+} adsorbido en la arcilla, adquirido bajo excitación a 393 nm se muestra en la figura 2. La transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, que es particularmente sensible
 20 al entorno en el que se encuentra el Eu^{3+} , aparece centrada en 17305 cm^{-1} y presenta una anchura a media altura de 55 cm^{-1} . Además, las transiciones $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=1, 2, 4$) aparecen como bandas anchas no resueltas. Los rasgos característicos descritos se asocian unívocamente al primer mecanismo de captura de los radionúclidos consistente en la incorporación de los mismos en la estructura laminar de la arcilla.

La figura 3 presenta el espectro de luminiscencia asociado al segundo proceso de retención, correspondiente a cationes Eu^{3+} incorporados en estructuras cristalinas tales como disilicato y aluminato, obtenido excitando a 393 nm. La transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$
 25 se desplaza a hacia menores energías, y aparece centrada en 17280 cm^{-1} . Además, hay también una clara diferencia en la anchura de línea, que disminuye hasta 20 cm^{-1} .
 30 El espectro de emisión correspondiente al segundo mecanismo de retención presenta

además bandas de emisión más resueltas, en concreto un triplete y un doblete en las bandas correspondientes a las transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ y $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, respectivamente.

Por último, la figura 4 muestra la dependencia temporal de la luminiscencia $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ del Eu^{3+} . El tiempo de vida promedio del Eu^{3+} en la estructura de la arcilla es de 240 μs , mientras que la misma emisión del Eu^{3+} en la fase cristalina disilicato se alarga hasta un valor próximo a los 800 μs .

10 **Ejemplo: Influencia de la temperatura en los mecanismos de reacción del Eu^{3+} con la mica 4.**

En la figura 5 se presentan los resultados obtenidos en el estudio de los mecanismos de retención de iones Eu^{3+} en la mica de carga 4 en condiciones hidrotermales durante 1 mes. Se ha estudiado la influencia de la temperatura de reacción en los mecanismos de interacción mediante medidas ópticas.

15 Las muestras sometidas a 150°C y 200°C presentan las siguientes características comunes, asociadas al primer mecanismo de retención:

1) La transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, centrada en 17305 cm^{-1} , presenta una anchura a media altura de 55 cm^{-1} .

2) Las transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=1, 2, 4$) aparecen como bandas anchas no resueltas.

20 3) El tiempo de vida promedio del Eu^{3+} es de 240 μs .

Por el contrario, la muestra sometida a 300°C se caracteriza por los siguientes rasgos, asociados a una retención definitiva asociada a la formación de fases cristalinas tales como aluminatos y disilicatos:

25 1) La transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ se desplaza a menores energías, 17280 cm^{-1} , y se estrecha hasta 20 cm^{-1} .

2) Las bandas de emisión aparecen más resueltas, y se observa un triplete y un doblete en las bandas correspondientes a las transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ y $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, respectivamente.

3) El tiempo de vida del Eu^{3+} se alarga hasta 800 μs .

REIVINDICACIONES

1. Sensor luminiscente para la monitorización de residuos radioactivos que comprende:
 - 5 - mica sintética de carga 4 de fórmula estructural $\text{Na}_4\text{Al}_4\text{Si}_4\text{Mg}_6\text{O}_{20}\text{F}_4$ constituyendo al menos el 80% del material del sensor
 - iones Eu^{3+} en concentración comprendida entre 0,5 y 5 CEC en forma de sal seleccionada entre cloruro o nitrato.
- 10 2. Sensor luminiscente según la reivindicación 1, donde la concentración de iones Eu^{3+} es de 1 CEC.
3. Sensor luminiscente según las reivindicaciones 1 o 2 donde la capacidad de carga de la mica sintética de carga 4 es 468 meq/100 g de arcilla.
- 15 4. Uso de un sensor luminiscente según se define en las reivindicaciones 1 a 3, donde la luminiscencia se produce bajo excitación del Eu^{3+} , incorporado en la mica sintética de carga 4, en el rango comprendido entre 350 y 425 nm.
- 20 5. Uso según la reivindicación 4 donde la luminiscencia se produce bajo excitación a 393 nm.

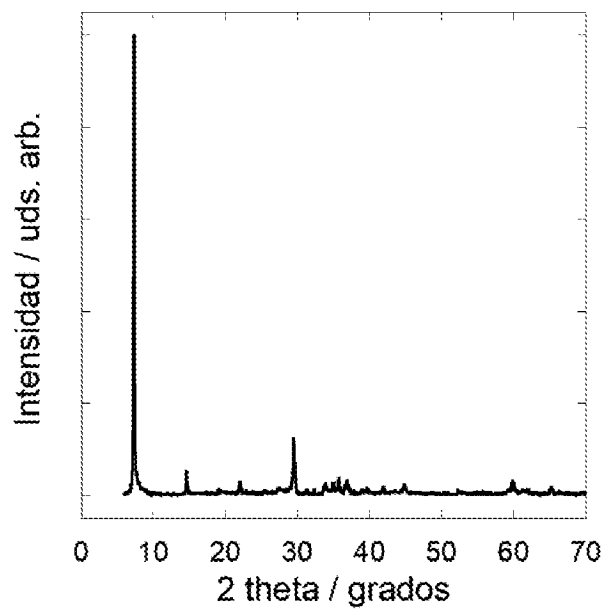


Figura 1

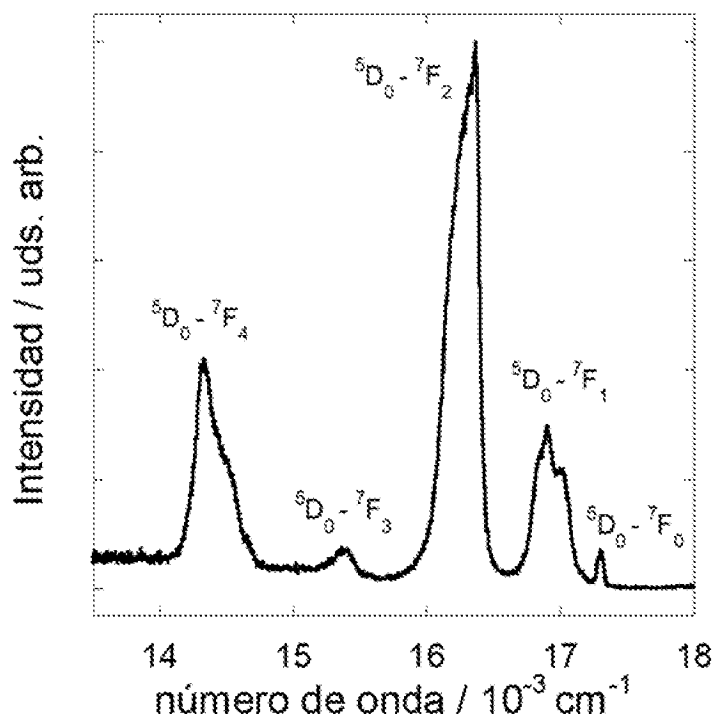


Figura 2

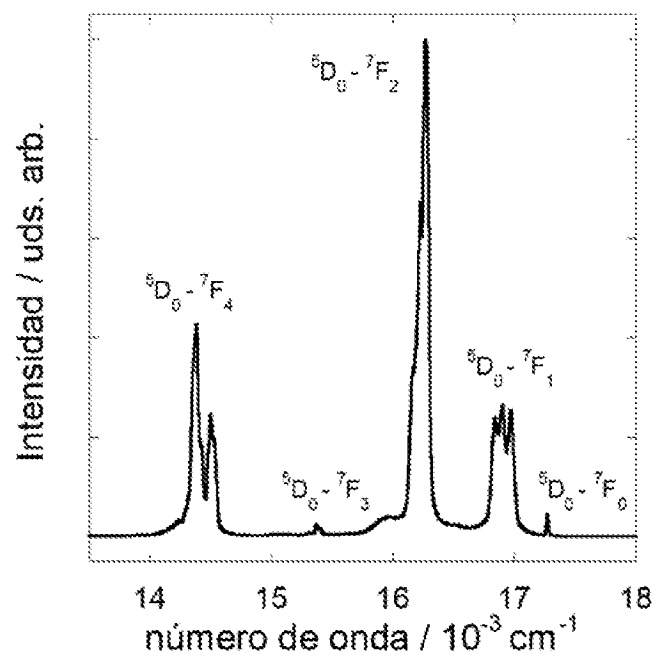


Figura 3

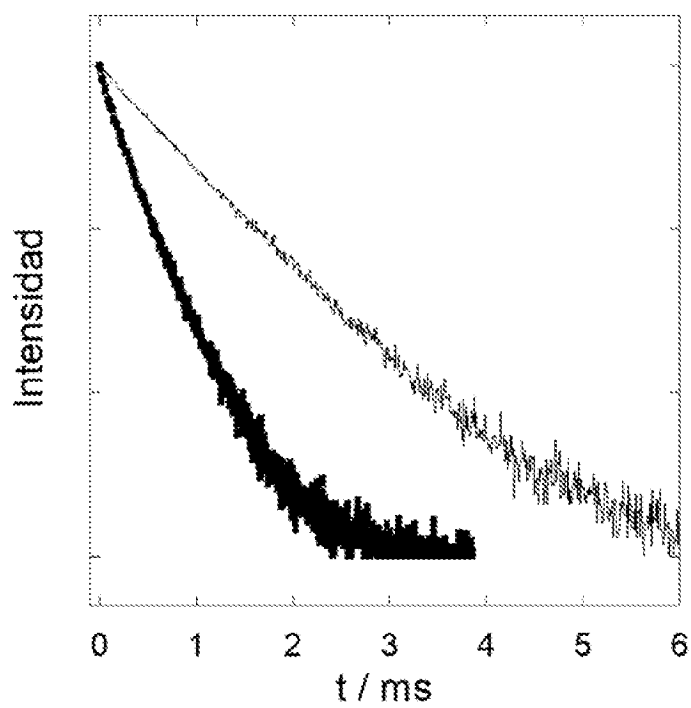


Figura 4

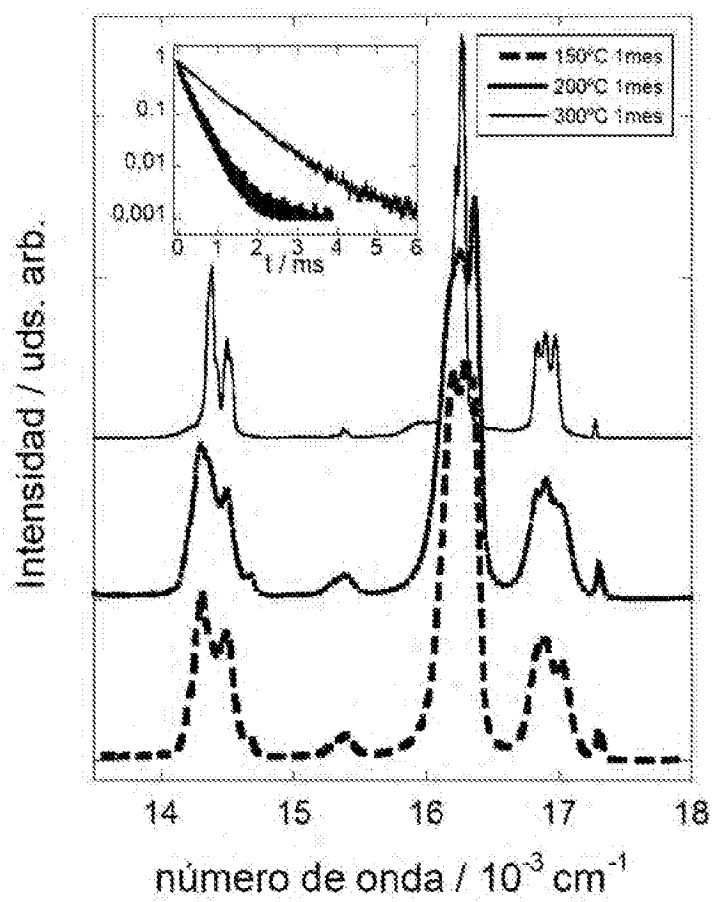


Figura 5