

TRABAJO FINAL DE MASTER

Síntesis y caracterización de nanoarcillas para la encapsulación y monitorización de residuos radioactivos

Presentado por: Elvira Vidal Martín

**Realizado en: Departamento de Química e
Ingeniería de Procesos y Recursos de la
Universidad de Cantabria**

**Bajo la dirección de: Rosa Martín Rodríguez
y Ana C. Perdigón Aller**

Leioa-Santander, Septiembre 2023

ÍNDICE

RESUMEN	2
1. INTRODUCCIÓN	3
1.1. Antecedentes del trabajo	3
1.2. Saponita	4
1.3. Propiedades ópticas de los lantánidos trivalentes	5
1.4. Métodos de síntesis de nanoarcillas	7
1.5. Objetivos	8
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	9
2.1. Reactivos.....	9
2.2. Método de síntesis	9
2.3. Intercambio catiónico	11
2.4. Técnicas de caracterización	11
2.5. Propiedades ópticas.....	14
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	14
3.1. Materiales de partida.....	15
3.2. Materiales funcionalizados	21
4. CONCLUSIONES	28
5. BIBLIOGRAFÍA.....	30

RESUMEN

Existe un gran interés en el desarrollo de nuevos nanomateriales con propiedades ópticas y su aplicación en ámbitos muy diferentes, desde la energía a la biomedicina. Las arcillas, tanto naturales como sintéticas, son un tipo de materiales con estructura laminar que presenta numerosas aplicaciones. En particular, en el ámbito de la energía nuclear, las arcillas forman parte de una de las barreras de los depósitos geológicos profundos, cuya finalidad es retener o retardar la difusión de los residuos radioactivos. La saponita es una esmectita trioctaédrica en la que se pueden incorporar iones de lantánidos para combinar la emisión eficiente y de líneas finas de los mismos con la estabilidad estructural y la alta capacidad de adsorción de dichas arcillas.

En este trabajo, tras llevar a cabo la síntesis de las nano-arcillas y el intercambio catiónico, se estudiaron las propiedades físicas antes y después de ser funcionalizadas con Eu^{3+} . Se utilizaron técnicas como la difracción de rayos X, la termogravimetría o la microscopía electrónica de transmisión para la caracterización estructural y morfológica de las muestras. También se emplearon las técnicas espectroscópicas de luminiscencia, excitación y medida del tiempo de vida para el estudio de las propiedades ópticas de las arcillas intercambiadas con Eu^{3+} .

Las muestras de partida presentan dimensión nanométrica en sus capas teniendo la saponita un escaso orden de apilamiento. En el caso de las muestras funcionalizadas se ha comprobado que la laponita permanece intacta tras el intercambio mientras que la saponita se descompone parcialmente. Por último, el tiempo de vida medio indica que el entorno en el que se encuentra el Eu^{3+} es único en las 3 muestras.

There is great interest in the development of new nanomaterials with optical properties and their application in many different fields, from energy to biomedicine. Clays, both natural and synthetic, are a type of materials with a lamellar structure that have numerous applications. In particular, in the field of nuclear energy, clays form part of one of the barriers in deep geological repositories, the purpose of which is to retain or retard the diffusion of radioactive waste. Saponite is a trioctahedral smectite in which lanthanide ions can be incorporated to combine efficient, fine-line emission of lanthanide ions with the structural stability and high adsorption capacity of such clays.

In this work, after carrying out the synthesis of the nanoclays and cation exchange, the physical properties were studied before and after being functionalised with Eu^{3+} . Techniques such as X-ray diffraction, thermogravimetry and transmission electron microscopy were used for the structural and morphological characterisation of the samples. Luminescence, excitation and lifetime spectroscopic techniques were also used to study the optical properties of the clays exchanged with Eu^{3+} .

The starting samples have nanometric dimension in their layers, with the saponite having a low stacking order. In the case of the functionalised samples, it has been found that the laponite remains intact after exchange while the saponite partially decomposes. Finally, the half-life indicates that the environment in which Eu^{3+} is found is unique in all 3 samples.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes del trabajo

La mayor preocupación relacionada con el uso de la energía nuclear es la generación de residuos radioactivos, como las barras de uranio y combustible nuclear gastado. La solución adoptada por la mayoría de los países para el aislamiento de residuos radiactivos de alta actividad, teniendo en cuenta periodos de almacenamiento comprendidos entre 500 y 10^6 años¹, se basa en un concepto de multibarrera, y consiste en aislar los residuos en depósitos geológicos profundos (DGP). Estos DGP están formados por una serie de barreras cuya finalidad es retener o retardar la difusión de los residuos radioactivos hacia la biosfera ante un posible accidente. Las bentonitas, arcillas con capacidad de hinchamiento compuestas en un 85 % por montmorillonita, han sido elegidas como material para la barrera de ingeniería². Por otro lado, el desarrollo de técnicas de caracterización que permita realizar un seguimiento y control in situ de los residuos radiactivos tras su incorporación en los DGP es muy importante para asegurar la viabilidad de las instalaciones a lo largo de su vida útil.

En este sentido, en el grupo de investigación Química Inorgánica se ha propuesto previamente el uso de la familia constituida por unos fluoro-silicatos denominados micas de alta carga (Na-n-micas) para el almacenamiento y monitorización de residuos radiactivos³. Estas arcillas presentan una capacidad de adsorción del orden de las zeolitas ricas en aluminio, con valores teóricos de capacidad de intercambio catiónico cuatro veces superior a las bentonitas. De forma adicional, los iones de tipo lantánido con propiedades luminiscentes se han usado de forma habitual como modelos para el estudio de la interacción y de los procesos de retención de los actínidos trivalentes en arcillas. Bajo esta premisa, se ha desarrollado recientemente un nuevo sensor óptico basado en la incorporación de iones Eu^{3+} en micas de alta carga¹, que permite el seguimiento del comportamiento físico-químico de los residuos radiactivos en los DGP bajo condiciones hidrotermales suaves.

Por otro lado, tiene también mucho interés el desarrollo de arcillas con tamaño en el rango de los nanómetros, con nuevas propiedades electrostáticas, con la doble finalidad de mejorar su funcionalidad, como barrera de ingeniería y sensor óptico en los DGP. De forma específica y en comparación con las arcillas sintéticas de mayor tamaño de

partícula, las nanoarcillas presentarían un mayor valor de superficie específica, debido a su tamaño nanométrico, una carga superficial diferente (no solo el valor total de la carga laminar sino su localización) y una mayor estabilidad coloidal.

1.2. Saponita

Podemos definir los filosilicatos como arcillas compuestas por láminas de dos tipos: tetraédricas externas de SiO_4 (T) y octaédricas internas de Al^{3+} o Mg^{2+} (O). Los filosilicatos únicamente tienen carga neutra cuando no se produce ninguna sustitución en la estructura como la pirofilita o el talco. Sin embargo, se adquiere carga neta negativa cuando se sustituyen iones en las capas tetraédricas (como silicio por aluminio) u octaédricas (como magnesio por litio), la cual es compensada con la introducción de cationes en el espacio interlaminar. Además, la interlámina contiene moléculas de agua, pudiendo estar formando una capa de hidratación alrededor de los cationes o no coordinadas.

De forma general las arcillas se pueden clasificar en función de la distribución de las capas y atendiendo a la carga por celda unidad (q/cu) de la arcilla (Tabla 1). Además, también se pueden dividir en función de la ocupación de la capa octaédrica en trioctaédricas (cada ion de O o de OH está rodeado por 3 cationes divalentes como Mg^{2+} o Fe^{2+}) y dioctaédricas (cada ion de O o de OH está rodeado por 2 cationes trivalentes como Al^{3+}).

Tabla 1: Clasificación de los principales minerales de arcilla^{4,5}.

Estructura	Carga de la arcilla (q/cu)	Grupo	Subgrupo	Especies
1:1	0	Serpentina - Caolinita	Serpentina	Berthierita
			Caolinita	Caolinita
1:2 (TOT)	0	Pirofilita - Talco	Pirofilita	Pirofilita
			Talco	Talco
	0,4 – 1,2	Esmectitas	Dioctaédricas	Montmorillonita
			Trioctaédricas	Saponita, hectorita
	1,2 – 1,8	Vermiculitas	Dioctaédricas	Divermiculitas
			Trioctaédricas	Trivermiculitas
	1,8 – 2,0	Micas	Dioctaédricas	Ilita
			Trioctaédricas	Biotita
	2,0 – 4,0	Micas frágiles	Micas frágiles	Antofilita, Margarita
	Variable	Clorita	Dioctaédricas	Sudoita
			Trioctaédricas	Chamosita
	Variable	Sepiolita - Palygorskita	Sepiolita	Sepiolita
Palygorskita			Palygorskita	

La saponita ($\text{Na}_{0,6}\text{Mg}_6\text{Al}_{0,8}\text{Si}_{7,2}\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $P_m = 771,52 \text{ g/mol}$) es un silicato de sodio (o calcio), hierro y magnesio, hidroxilado e hidratado de origen natural que pertenece al grupo de las esmectitas (Figura 1).

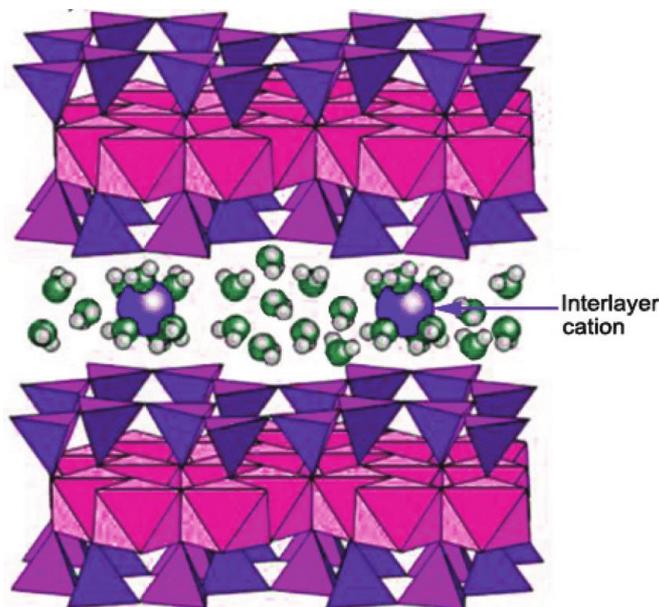


Figura 1: Estructura química de las esmectitas⁴.

Su estructura consiste en un silicato estratificado trioctaédrico 2:1 (TOT) en el que la carga aniónica de la lámina se origina a partir de la sustitución isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} en la capa tetraédrica. Los cationes del espaciado interlaminar se pueden intercambiar fácilmente por numerosos cationes de interés para su futura aplicación en catálisis o adsorción de contaminantes entre otras⁶.

La saponita presenta un interés científico debido a sus propiedades físicas y químicas como su alta capacidad de intercambio catiónico, sus propiedades de hinchamiento y reológicas, hidratación y deshidratación, alta plasticidad, capacidad de unión y capacidad de reaccionar con reactivos orgánicos e inorgánicos. Estas propiedades se deben, por ejemplo, a la posibilidad de realizar numerosas variaciones en la composición química o a la naturaleza estratificada de la estructura cristalina la cual contiene cationes débilmente unidos⁷.

1.3. Propiedades ópticas de los lantánidos trivalentes

Los iones trivalentes de lantánidos (TR^{3+}) presentan propiedades ópticas en el rango infrarrojo-visible-ultravioleta debidas a transiciones entre los sub-niveles de la

configuración electrónica 4f. Los TR^{3+} tienen una configuración electrónica externa $5s^25p^64f^n$, donde n varía desde n=1 (Ce^{3+}) a n=13 (Yb^{3+}) e indica el número de electrones en la capa incompleta 4f. La interpretación de los espectros de absorción y emisión de los iones TR^{3+} en distintos materiales se basa en las medidas sistemáticas realizadas por Dieke y su grupo⁸, las cuales se resumen en el llamado diagrama de Dieke (Figura 2), donde se representa el número de onda de los estados $^{S+1}L_J$ de los TR^{3+} . A partir de este diagrama se puede estimar la energía o longitud de onda necesaria para provocar una transición entre niveles energéticos. Dichas transiciones son las que originan las bandas de absorción o emisión propias de cada ión ópticamente activo.

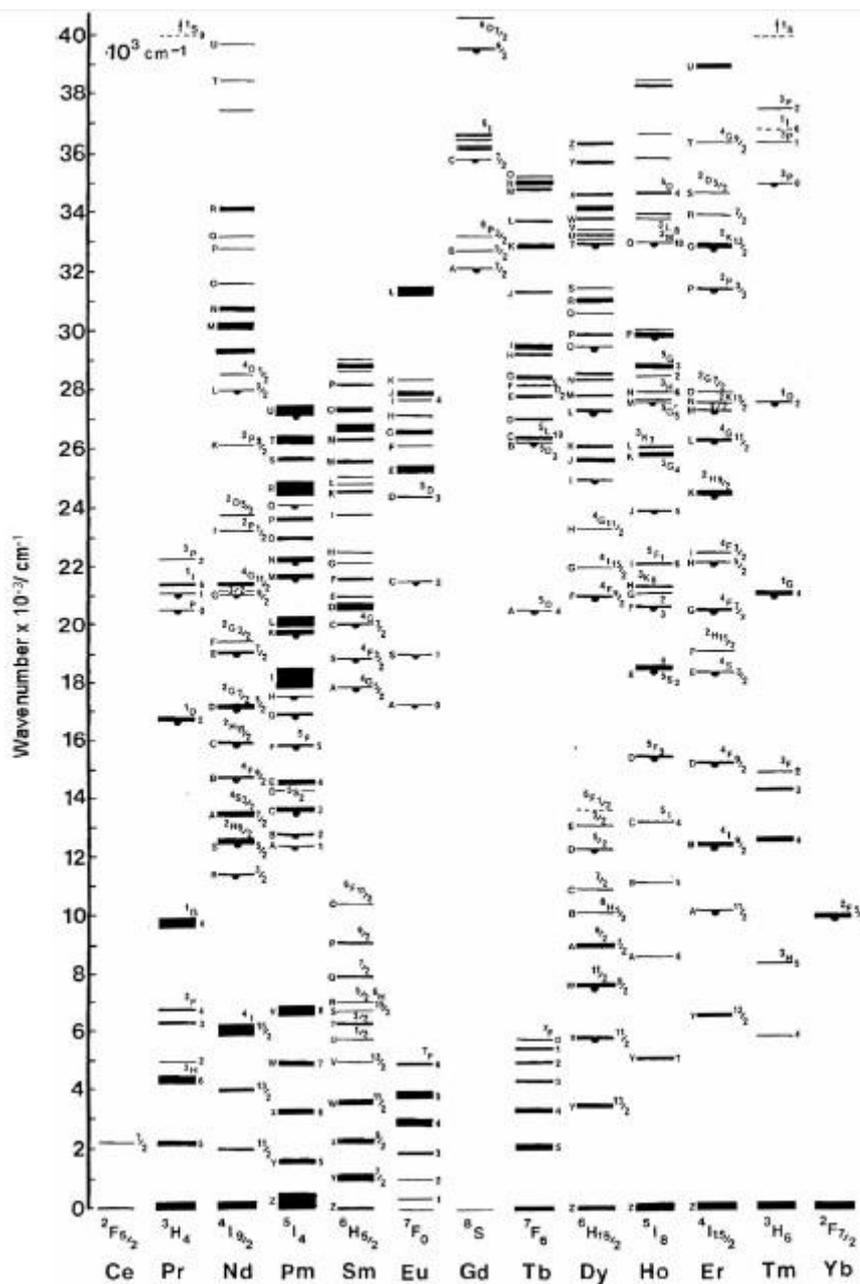


Figura 2: Diagrama de Dieke⁸.

En los últimos años, ha aumentado el interés en la incorporación de iones de lantánidos en minerales arcillosos sintéticos, para así combinar la emisión eficiente y de líneas finas de los lantánidos con la estabilidad estructural única y la alta capacidad de adsorción de las arcillas⁹.

Los lantánidos trivalentes, y en particular el Eu^{3+} , también se han utilizado como sondas locales luminiscentes para analizar la estructura cristalina y la simetría del sitio local en diversos materiales inorgánicos¹⁰ mediante la luminiscencia de los estados excitados $^5\text{D}_0$ y $^5\text{D}_1$ a todos los estados bajos y así como el tiempo de vida de dichas emisiones¹.

Por otro lado, los cationes de Eu^{3+} son ampliamente utilizados como simuladores de actínidos para evaluar los procesos de reacción entre el material arcilloso y los actínidos radiactivos. Además, los radionucleidos activos ^{153}Eu , ^{154}Eu y ^{155}Eu están presentes en el combustible nuclear gastado, aunque el uranio es el componente principal (aprox. 95 % del combustible nuclear gastado).

1.4. Métodos de síntesis de nanoarcillas

La hectorita ($\text{Na}_{0,3}\text{Mg}_{2,7}\text{Li}_{0,3}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) es un mineral arcilloso trioctaédrico con una peculiar capacidad de intercambio catiónico, reactividad superficial y adsorción, y fácil laminación en agua en nanocapas individuales, las cuales luego pueden volver a ensamblarse de varias maneras. La dispersión acuosa de hectorita exhibe propiedades reológicas y tixotrópicas muy buenas. Además, la hectorita y los materiales derivados de hectorita se pueden usar como adsorbentes, catalizadores, indicadores fluorescentes, hidrogeles y biomateriales.

Los métodos actuales más comunes para sintetizar hectorita son la síntesis hidrotermal o la síntesis por fusión. La modificación de la hectorita se puede realizar mediante distintos métodos como intercambio iónico o intercalación. Además, se pueden formar una gran variedad de híbridos y nanocompuestos que contengan hectorita (películas, membranas o cápsulas entre otros) mediante el ensamblaje capa por capa, el ensamblaje de plantillas y el ensamblaje jerárquico¹¹.

El tipo de síntesis llevada a cabo influye en las propiedades obtenidas en las esmectitas. Las síntesis hidrotermales de alta temperatura producen nanopartículas de hectorita pura mientras que las síntesis hidrotermales a baja temperatura contienen hasta un 25 % de

capas de querolita no expansivas y estevensita. La presencia de una fracción significativa de capas de querolita no expansivas podría afectar las propiedades de estos materiales en aplicaciones industriales, especialmente cuando se dispersan en sistemas acuosos y en la formulación de nanocompuestos de polímeros de arcilla. Los nanomateriales de esmectita obtenidos mediante fusión no contienen querolita, pero aún contienen capas de estevensita. Por otro lado, el recocido disminuye el número de capas de estevensita debido a la migración de la capa intermedia de litio a los sitios octaédricos vacantes¹².

El término laponita fue introducido por Industrias Laporte y apareció en textos científicos en la década de 1960 para describir minerales arcillosos sintéticos similares a la hectorita, utilizados por la industria de la pintura debido a sus excelentes propiedades coloidales. Desde entonces el término se utiliza como sinónimo de nanopartículas sintéticas de hectorita. La definición actualmente aceptable sugiere que laponita es un mineral arcilloso trioctaédrico sintético con una composición similar a la hectorita y fórmula estructural indicativa $\text{Na}_{0,7}\text{Si}_8\text{Mg}_{5,5}\text{Li}_{0,3}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ ($P_m = 764 \text{ g/mol}$)¹². Además, se trata de la única arcilla de tamaño nanométrico comercial existente en la actualidad. Por ello, en este trabajo se emplea la laponita comercial para comparar la estabilidad estructural y sus propiedades ópticas con las de la saponita sintetizada.

Las nanopartículas de hectorita sintética presentan varias ventajas respecto a las arcillas naturales para su uso industrial:

- Sus propiedades físicas y químicas se pueden adaptar en función de las necesidades requeridas por cada industria.
- Tienen una mayor pureza.
- Se podrán sintetizar nuevas variedades de arcillas con mejores propiedades y que no tengan análogos naturales.
- Mediante la obtención de las arcillas a través de su síntesis se contribuye a preservar los recursos naturales.

1.5. Objetivos

La finalidad principal de este Trabajo de Fin de Máster es el desarrollo de un nuevo material con aplicación en la barrera de ingeniería de los DGP, a partir de la síntesis de nanoarcillas y su intercambio catiónico con Eu^{3+} .

Para ello, se definieron los siguientes objetivos:

- Búsqueda bibliográfica y desarrollo de métodos novedosos para la síntesis de la arcilla saponita con tamaño de partícula nanométrico.
- Incorporación del Eu^{3+} en la arcilla mediante intercambio catiónico como modelo de catión luminiscente.
- Caracterización estructural mediante diversos métodos de las arcillas sintetizadas antes y después del intercambio catiónico.
- Estudio de las propiedades ópticas de las arcillas funcionalizadas.
- Análisis comparativo de los resultados obtenidos para la saponita con los resultados descritos para la arcilla sintética de referencia laponita.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Reactivos

En la tabla 2 se muestran los reactivos empleados en este trabajo:

Tabla 2: Reactivos de Sigma-Aldrich empleados, su fórmula, CAS, pureza y peso molecular (P_m).

Nombre	Fórmula	CAS	Pureza	P_m (g/mol)
Vidrio soluble o metasilicato de sodio	Na_2SiO_3	338433-1L	27 % sílice 14 % NaOH	122,063
Nitrato de aluminio	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	7784-27-2	99,997 %	375,134
Nitrato de magnesio	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	13446-18-9	99 %	256,407
Hidróxido sódico	NaOH	1310-73-2	98 %	39,997
Nitrato de europio (III)	$\text{EuN}_3\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	63026-01-7	99,9 %	428,06

2.2. Método de síntesis

El método de síntesis que se ha seguido (Figura 3) es una adaptación del descrito por Shao, H., & Pinnavaia, T. J.⁶ en el cual se sigue la siguiente reacción:



La relación molar de Si:Al:Mg:NaOH que se ha empleado en esta síntesis es de 3,6:0,4:3,0:5,0 por 400 mol de agua (sin tener en cuenta el NaOH del vidrio soluble).

Inicialmente se pesan 1,83 g de vidrio soluble sobre un matraz de fondo redondo. A continuación, se añade 0,344 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 16,5 g de agua desionizada, dejándolo a temperatura ambiente y bajo agitación durante 1 hora y media. Después se añaden 0,46 g de NaOH en la suspensión blanca y se continúa agitando durante otra hora y media a temperatura ambiente.

A continuación, se calienta la mezcla hasta los $90\text{ }^\circ\text{C}$ sobre un baño de arena y se mantiene bajo agitación durante 30 minutos. Una vez pasado ese tiempo, se añaden 1,76 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y se mantiene en las mismas condiciones y a reflujo durante 24 horas.

Por último, el producto obtenido se centrifuga (15 min a 5000 rpm) y se filtra lavando con agua desionizada empleando un filtro de nitrocelulosa con un tamaño de poro de 100 nm. Como el líquido resultante obtenido era bastante blanquecino, se centrifuga (15 min, 5000 rpm) 3 veces lavando con agua desionizada. Finalmente, los dos sólidos obtenidos se muelen con un mortero de ágata, se etiquetan y secan en una estufa a $80\text{ }^\circ\text{C}$. Se obtienen 0,6060 g de saponita filtrada y 0,5105 g de la centrifugada las cuales se denominan de dicha forma a lo largo de todo el trabajo.

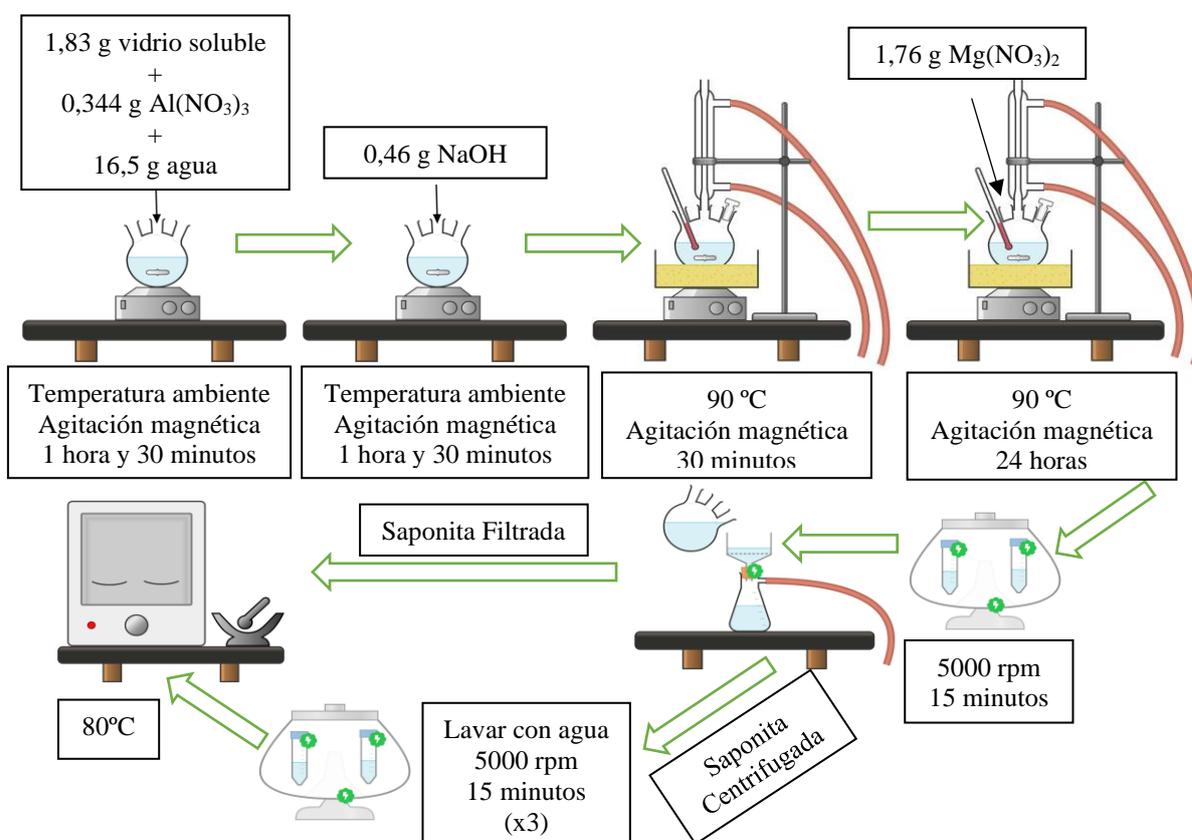


Figura 3: Visualización esquemática del procedimiento de síntesis seguido en el trabajo.

2.3. Intercambio catiónico



Figura 4: Visualización esquemática del procedimiento de intercambio catiónico seguido en el trabajo.

Una vez realizada la síntesis, se procede a realizar el intercambio catiónico (Figura 4) para los dos tipos de arcillas obtenidas. Se realizan 4 intercambios de 24 horas con Eu³⁺ empleando 25 mL de una disolución que contenga 10 veces la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de la arcilla.

Acorde a la bibliografía¹³ la capacidad de intercambio catiónico de la saponita es de 155 meq / 100 g de arcilla, por tanto, la disolución empleada deberá tener 1550 meq / 100 g de arcilla. Como se realiza el intercambio sobre 250 mg de arcilla se pararan 100 mL de una disolución que contenga 553 mg de nitrato de europio pentahidratado.

El proceso de intercambio se realiza de forma análoga e independiente a la saponita obtenida desde el filtro y a la obtenida desde la centrifuga. Finalizado este proceso, ambas arcillas se etiquetan y se secan en una estufa a 75 °C. Se obtienen 0,2323 g de saponita intercambiada filtrada y 0,2614 g de la centrifugada que a lo largo del trabajo se denominan como saponita filtro funcionalizada y saponita centrífuga funcionalizada respectivamente.

2.4. Técnicas de caracterización

2.4.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es un fenómeno físico que se produce al interaccionar un haz de rayos X con una muestra cristalina. Esta técnica se emplea principalmente para identificar los compuestos cristalinos presentes en una muestra debido a que cada sustancia produce un diagrama de difracción único. Las condiciones necesarias para que se produzcan interferencias constructivas de

los rayos dispersados por los átomos del cristal vienen expresadas de una forma matemáticamente simple por la ecuación de Bragg¹⁴:

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

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

En concreto en este trabajo se utilizó la técnica de difracción en polvo, donde un haz monocromático de rayos X se dirige hacia la muestra, previamente pulverizada. Se midieron las 4 muestras en un difractómetro de rayos X (las dos saponitas de partida y las dos funcionalizadas) y el equipo utilizado fue un difractómetro de la marca BRUKER, modelo D8 Advance con radiación de Cu $K\alpha$ de 40 kV y 30 mA. Los diagramas de difracción se adquirieron en un intervalo 2θ entre 1,5-70°, para un paso de $\Delta 2\theta = 0,03^\circ$ y un tiempo de adquisición de 30 segundos.

2.4.2. Termogravimetría

En un análisis de termogravimetría (TG) se registra continuamente la masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura, o de tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica.

En una medida de TG, las curvas muestran idealmente solo cambios de masa durante el calentamiento. La derivada de la curva termogravimétrica, la curva del análisis termogravimétrico diferencial (DTG), muestra cambios en la pendiente TG que pueden no ser obvios a partir de la curva TG y permite conocer de forma precisa la duración del proceso que se quiere estudiar¹⁴.

Se midieron las curvas termogravimétricas de las 4 muestras. El equipo empleado es un analizador termogravimétrico de la marca PerkinElmer. El método empleado consiste en el calentamiento de la muestra desde los 20 °C a los 900 °C con un incremento de 10 °C/min en atmósfera de aire.

2.4.3. Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) ha resultado ser una técnica fundamental para la caracterización de diversas muestras en áreas como ciencia de materiales, química, física, biología y medicina.

El microscopio electrónico de transmisión utiliza un fino haz de electrones acelerados a gran velocidad como fuente de iluminación. Dichos electrones atraviesan la muestra, produciéndose la dispersión de los mismos en diferentes trayectorias características de la ultraestructura del material observado. Colocando una barrera física de pequeña apertura angular por debajo del plano de la muestra, los electrones dispersados según ciertos ángulos serán eliminados del haz, siendo la imagen formada menos intensa en aquellas zonas correspondientes a una mayor masa de la misma.

La imagen de alta resolución formada es aumentada y proyectada sobre una pantalla fluorescente para su visualización en tiempo real, pudiendo registrarse digitalmente o en negativos para su estudio posterior. Mediante TEM se consiguen aumentar las muestras incluso 50 millones de veces con una excelente resolución. El principal inconveniente de esta técnica es su alto coste y la preparación de la muestra dado que su grosor debe ser del orden de nanómetros¹⁵.

Las muestras de saponita sin funcionalizar se midieron mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). Para ello se tomó una punta de espátula de cada una de las muestras, se disolvieron con ayuda de ultrasonidos en aproximadamente 1,5 mL de etanol y se añadió una gota de esa disolución sobre el porta-muestras de Cu. A continuación, se tomó 0,5 mL de esa disolución, se añadió metanol hasta un volumen de 1,5 mL y se homogeneizó la disolución sonificando. Se añadió en otro porta-muestras de Cu una gota de esta nueva disolución. Este proceso se realizó de forma independiente para cada una de las saponitas sintetizadas (la del filtro y la de la centrífuga). Todas esas muestras se midieron en el equipo de TEM y las mejores imágenes se obtuvieron en la muestra más concentrada para la saponita procedente del filtro y en la muestra más diluida para la saponita procedente de la centrífuga. El equipo empleado es un microscopio JEOL JEM 1011.

2.5. Propiedades ópticas

La espectroscopia es el estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia en función de la longitud de onda, λ . En este trabajo se estudian materiales luminiscentes formados por una matriz de arcilla en la cual se ha introducido un ión ópticamente activo (Eu^{3+}). Esta técnica se basa en la absorción o emisión de radiación por un material, a determinadas longitudes de onda, debida a transiciones entre distintos niveles energéticos de los centros ópticamente activos¹⁶.

El espectro de luminiscencia consiste en la medida de la intensidad de la luz emitida en función de la longitud de onda cuando la muestra se excita a una longitud de onda determinada. Por el contrario, en un espectro de excitación se escanea un rango de longitudes de onda y se detecta a una única longitud de onda. El tiempo de vida media es la medida de la evolución temporal de la luminiscencia tras una excitación pulsada. Se mide la intensidad de emisión en función del tiempo para longitudes de onda de emisión y excitación concretas. En el caso más sencillo, se ajusta esta medida a una exponencial sencilla dando como resultado el tiempo que tarda la intensidad en decaer a $1/e$ su valor.

Se midieron las propiedades ópticas de las dos muestras de saponita funcionalizadas con Eu^{3+} . En concreto los experimentos de emisión, excitación y vida útil se llevaron a cabo utilizando un espectrofluorómetro FLSP920 (Edinburgh Inst.) equipado con monocromadores dobles, una lámpara de Xe de onda continua de 450 W y una lámpara de Xe pulsada de 60 W para excitación, junto con un fotomultiplicador Hamamatsu R928P tubo para la detección. Para la emisión, se fija la longitud de onda de excitación en 392 nm y se emplea un filtro de corte de 455 nm. Para la excitación se fija la longitud de onda de emisión en 612 nm y se emplea un filtro de corte de 550 nm. En ambos casos el paso empleado es de 0,5 nm, el tiempo de integración de la señal es de 0,5 segundos y se realizan 3 integraciones por punto. Por último, en cuanto al tiempo de vida se fijaron la longitud de onda de excitación en 392 nm, la longitud de onda de emisión en 612 nm y se realizó la medida en un rango total de 4 milisegundos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se describe la caracterización estructural (DRX, TG y DTG) y morfológica (TEM) de las arcillas de saponita sintetizadas en este trabajo antes y después

de funcionalizarlas con europio. Además, también se estudian las propiedades ópticas de las arcillas funcionalizadas.

3.1. Materiales de partida

3.1.1. Difracción de rayos X

Los difractogramas medidos experimentalmente recogen datos de intensidad en función del ángulo de difracción (2θ) obteniéndose así una serie de picos de difracción característicos del material como resultado de su estructura¹⁷. Los sistemas con estructura laminar, como es el caso de la saponita, se caracterizan por presentar dos tipos de reflexiones¹⁸:

- Reflexiones generales o estructurares (hk0): se caracterizan por ser picos asimétricos como consecuencia de la estructura bidimensional de la arcilla.
- Reflexiones basales (00l): 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.

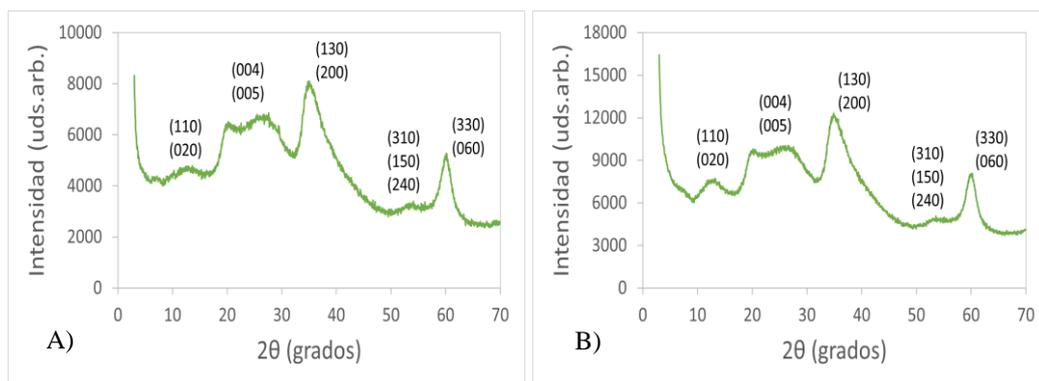


Figura 5: Difractogramas de la saponita obtenida del filtro (A) y centrifugada (B).

En la Figura 5 se muestran los difractogramas adquiridos para las muestras de saponita obtenidas del filtro (A) y de la centrífuga (B) y las reflexiones mostradas en las figuras se han asignado acorde a la bibliografía¹⁷. Como se puede apreciar, ambos difractogramas son prácticamente idénticos, lo que indica que entre ambas

muestras no existen grandes diferencias. Asimismo, los difractogramas obtenidos se corresponden a una única fase de saponita^{17,19}, es decir, que no se han obtenido otras fases secundarias durante la síntesis. Esto era de esperar debido a que la síntesis se ha realizado con una relación de NaOH/Si inferior de 1,38. Se ha encontrado en la bibliografía⁶ que aumentando la alcalinidad de la síntesis (empleando una relación de NaOH/Si superior a 1,39) se obtiene junto a la saponita la co-cristalización primero de fases de zeolita garronita y después de fases de cancrinita. También se menciona en la bibliografía⁶ que la reducción del contenido de magnesio en la síntesis da lugar a un aumento de la fase de cancrinita obteniéndose finalmente cancrinita en fase pura al eliminarlo por completo.

Por un lado, las reflexiones (hkl) son bastante anchas lo que se puede deber a la dimensión nanométrica de las partículas de saponita, como se ha confirmado mediante TEM, o a la baja cristalinidad de la arcilla sintetizada. Además, cabe remarcar la ausencia de la reflexión basal (001) característica de las arcillas laminares con la cual se puede obtener una estimación del espacio interlaminar, lo que se puede deber al escaso orden en el apilamiento mismas.

Por otro lado, las reflexiones generales (hk0) aparecen como líneas asimétricas con forma de “diente de sierra”, lo cual es característico de las estructuras en 2D. De forma más concreta, la reflexión general (060) en torno a $2\theta = 60^\circ$ es característica de la fase esmectita trioctaédrica ($0,52 \text{ \AA}$)¹⁹.

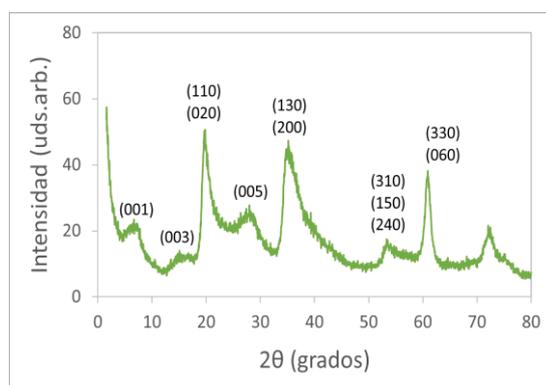


Figura 6: Difractograma de la laponita.

En la Figura 6 se ha incluido el difractograma de la laponita con la finalidad de compararlo con los difractogramas obtenidos para las muestras de saponita y cuyas reflexiones también se han asignado acorde a la bibliografía¹⁷.

Lo primero que se aprecia es que se observan las mismas reflexiones, es decir que en las tres muestras la estructura se corresponde con la de una arcilla laminar. Por otro lado, las reflexiones observadas en la laponita son más estrechas lo que puede indicar una mayor cristalinidad. Además, se puede apreciar la presencia de la reflexión (001) lo que indica que en este caso la estructura si es periódica en la tercera dimensión. De dicha reflexión se puede obtener que el espacio interlaminar es de unos 12,63 Å ($2\theta = 7^\circ$) lo que acorde a la bibliografía se corresponde con un catión monovalente de sodio hidratado¹⁹.

Por tanto, a partir de los resultados obtenidos se observa que la laponita comercial presenta cierto orden a lo largo del eje c, mientras que la saponita aparece delaminada y sin orden en ese eje. Además, no se aprecian diferencias significativas entre la saponita obtenida del filtro y la centrifugada. Por último, si se comparan estos datos con los obtenidos en la bibliografía²⁰ para la saponita natural se puede apreciar que hay una diferencia significativa en cuanto al espaciado interlaminar siendo de unos 178 Å en el caso de las muestras naturales.

3.1.2. Termogravimetría

El análisis termogravimétrico permite determinar el grado de hidratación del catión interlaminar y la cantidad de agua superficial adherida a la estructura de la arcilla a través del estudio de las variaciones de masa sufridas en las muestras al aumentar la temperatura. Por otro lado, esta técnica también permite el seguimiento de los procesos de deshidroxilación de la estructura con la temperatura.

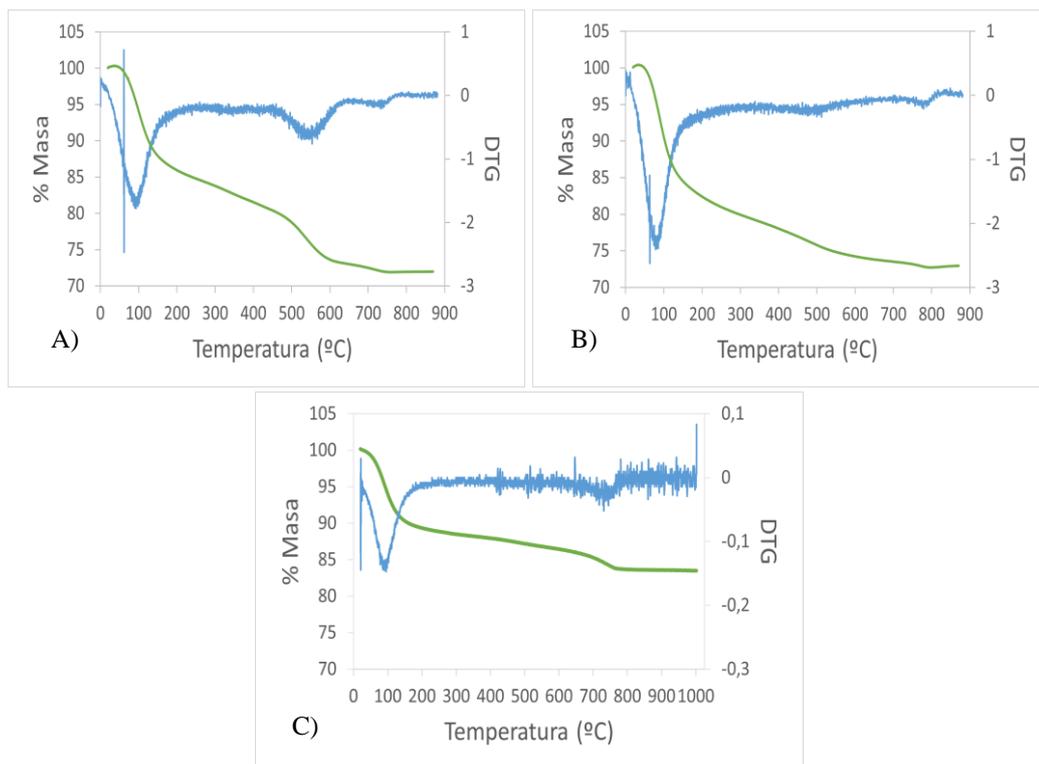


Figura 7: Curvas termogravimétricas (verde) y análisis termogravimétrico diferencial (azul) para la saponita obtenida del filtro (A), la centrifugada (B) y la laponita (C).

En la Figura 7 se muestran las curvas termogravimétricas correspondientes a las tres muestras estudiadas. Las curvas TG y DTG típicas de las arcillas suelen presentar dos eventos térmicos: el primero se corresponde con la liberación de moléculas de agua y ocurre en el rango de temperatura de 30 a 230 °C, mientras que el segundo se relaciona con el es el colapso de la estructura debido a un proceso de deshidroxilación y ocurre en el rango de temperatura de 620 a 830 °C. En estas muestras se pueden apreciar 3 pérdidas de masa tanto para la saponita obtenida del filtro (A) como para la centrifugada (B). Sin embargo, en la laponita (C) se observan solo dos pérdidas de masa.

La primera pérdida de masa (15 %, 18 % y 11 % para la saponita filtrada, centrifugada y la laponita respectivamente) producida en torno a los 90 °C se corresponde en los tres casos con la pérdida del agua presente en la interlámina y adsorbida en la superficie. A partir de los datos de pérdida de masa se han calculado las moléculas de agua adheridas. Por tanto, esta pérdida indica que hay 6,42; 7,71 y 4,67 moléculas de agua por celda unidad para la saponita filtrada, centrifugada y la laponita respectivamente. Se ha calculado también el número de moléculas de agua por catión interlamilar. Teniendo en cuenta que por cada celda

unidad de saponita hay 0,6 cationes de sodio interlaminares, habría 10,7 moléculas de agua por cada catión interlaminares para la saponita filtrada y 12,9 en el caso de la centrifugada. En el caso de la laponita, como por cada celda unidad hay 0,7 cationes de sodio interlaminares, habría 6,7 moléculas de agua por cada catión interlaminares.

La segunda pérdida de masa de las dos muestras de saponita (6 % para la obtenida del filtro y 4 % para la centrifugada) se produce en torno a los 520 °C y se puede corresponder con la pérdida de nitratos (NO_3^-) que hayan permanecido de manera residual tras la síntesis. La menor presencia de nitratos en la saponita centrifugada que en la obtenida del filtro puede indicar que la muestra se ha lavado mejor en el proceso de centrifugado que en el de filtrado.

Para finalizar, la última pérdida de masa de las tres muestras se correspondería con la deshidroxilación de la saponita y de la laponita (1 % en los tres casos). Este proceso ocurre en torno a los 750 °C.

Los datos obtenidos de los tres termogramas se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 3: Información obtenida por termogravimetría para las dos muestras de saponita y la de laponita donde T_i , T_p y T_f son respectivamente la temperatura inicial, en el pico de la derivada y final del proceso.

		H ₂ O	NO ₃ ⁻	OH ⁻
Saponita Filtro (M _{inicial} = 17,823 mg)	% Masa perdida	15	6	1
	Masa perdida (mg)	2,673	1,069	0,178
	T_i (°C)	20	480	680
	T_p (°C)	90	540	740
	T_f (°C)	220	620	780
Saponita Centrífuga (M _{inicial} = 15,012 mg)	% Masa perdida	18	4	1
	Masa perdida (mg)	2,702	0,600	0,150
	T_i (°C)	20	400	750
	T_p (°C)	90	500	780
	T_f (°C)	220	640	820
Laponita	% Masa perdida	11	-	1
	T_i (°C)	20	-	740
	T_p (°C)	90	-	770
	T_f (°C)	210	-	790

Por último, si se comparan los resultados obtenidos con los presentes en la bibliografía^{20,21} para muestras de saponita natural las diferencias más llamativas son la ausencia de nitratos en la estructura (como era de esperar dado que se introducen durante el proceso de síntesis) y la pérdida correspondiente a la

deshidroxilación es algo mayor (en torno al 3%). Además, cabe destacar que la pérdida de masa correspondiente a la deshidroxilación de la estructura es la misma en los tres casos (1%).

3.1.3. Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión se ha empleado para estudiar la morfología de las muestras de saponita y obtener una aproximación de la forma y el tamaño de las partículas.

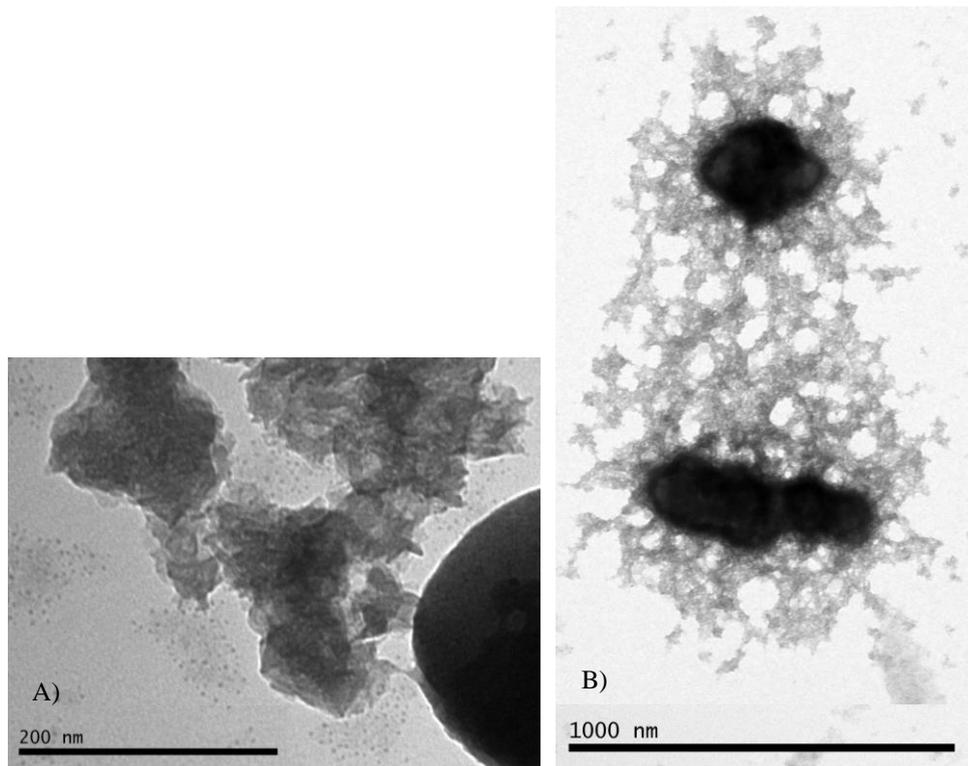


Figura 8: Imagen de TEM de la saponita obtenida del filtro (A) y de la obtenida por centrifugado (B).

En la Figura 8A se muestra una imagen de TEM de la saponita obtenida del filtro, en la cual se puede apreciar que el tamaño de las partículas es bastante pequeño (unos 20 o 25 nm de diámetro) y que se encuentran formando pequeños agregados.

En la imagen de la derecha de la Figura 8B se muestra una imagen TEM de la saponita obtenida centrifugando, en la cual se puede apreciar que el tamaño sigue siendo bastante pequeño (entre 10 y 25 nm de diámetro) y que las partículas también se encuentran formando pequeños agregados. No obstante, en comparación con la obtenida del filtro la dispersión es mayor.

3.2. Materiales funcionalizados

3.2.1. Difracción de rayos X

En este apartado, se realiza un estudio de los difractogramas obtenidos para las muestras funcionalizadas con la finalidad de determinar si se producen modificaciones en la estructura de partida durante el intercambio.

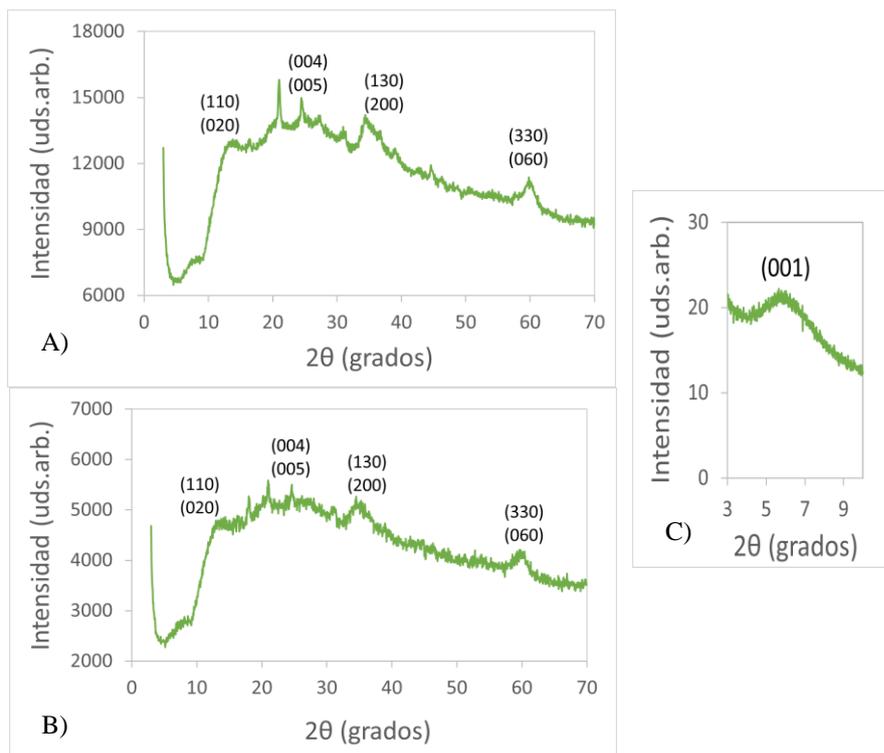


Figura 9: Difractograma de la saponita obtenida del filtro (A) y por centrifugado (B) ambas funcionalizada con Eu^{3+} . Difractograma de ángulo bajo (hasta los 10°) para la lapointite funcionalizada con Eu^{3+} (C).

En la Figura 9A y 9B se muestran los difractogramas obtenidos para las muestras de saponita funcionalizada, del filtro y de la centrifuga respectivamente, cuyas reflexiones generales (hk0) y basales (00l) se han asignado acorde a la bibliografía¹⁷. Como era de esperar, ambos difractogramas son prácticamente idénticos y en ambos casos se puede apreciar la presencia de dos fases. En primer lugar, una fase más amorfa correspondiente a la propia saponita, aunque la intensidad de las reflexiones ha bajado mucho lo cual se puede deber a una descomposición de la arcilla. Sin embargo, se puede apreciar que en el caso de la saponita obtenida del filtro (9A) las reflexiones basales y estructurales aparecen

ligeramente mejor definidas que en el caso de la muestra de la centrífuga (9B) lo que se puede deber a una menor descomposición de la saponita.

En segundo lugar, se puede apreciar (Figura 10) una fase más cristalina con unas reflexiones bastante más estrechas la cual se puede deber a la formación durante el intercambio de un hidróxido carbonatado de europio ($\text{Eu}(\text{CO}_3)\text{OH}$).



Figura 10: Coincidencias entre el difractograma obtenido para la saponita funcionalizada obtenida por centrifugado y el difractograma correspondiente al hidróxido carbonatado de europio.

En la Figura 10 se muestran las coincidencias entre el difractograma del $\text{Eu}(\text{CO}_3)\text{OH}$ y el difractograma obtenido para las muestras de saponita. Además, se ha encontrado en la bibliografía²² la síntesis de dicho compuesto bajo condiciones similares a las existentes durante el intercambio catiónico, es decir, partiendo de una disolución acuosa de nitrato de europio y empleando el CO_2 atmosférico como única fuente de carbono. Sin embargo, en dicha síntesis se añade bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) para que sirviera como plantilla durante la síntesis.

Por otro lado, en la Figura 9C se muestra el difractograma de ángulo bajo de la muestra de laponita funcionalizada, donde se puede de nuevo apreciar la presencia de la reflexión (001) lo que indica que la estructura sigue siendo periódica en el eje c, sin apenas alterarse tras el intercambio. No obstante, se obtiene un espacio interlaminaar de unos 14,73 Å ($2\theta = 6^\circ$), ligeramente superior al obtenido antes del intercambio.

Por tanto, en consideración con los datos obtenidos se puede apreciar que la estructura de las muestras de saponita sí varía al realizar el intercambio mientras que la muestra de laponita permanece sin alterar. Además, durante el intercambio catiónico de las muestras de saponita se ha formado una impureza de $\text{Eu}(\text{CO}_3)\text{OH}$.

3.2.2. Termogravimetría

El objetivo de este apartado es estudiar cómo se ha visto afectado el entorno local del catión interlaminar tras ser intercambiado mediante el análisis termogravimétrico de las dos muestras de saponita y la de laponita funcionalizadas.

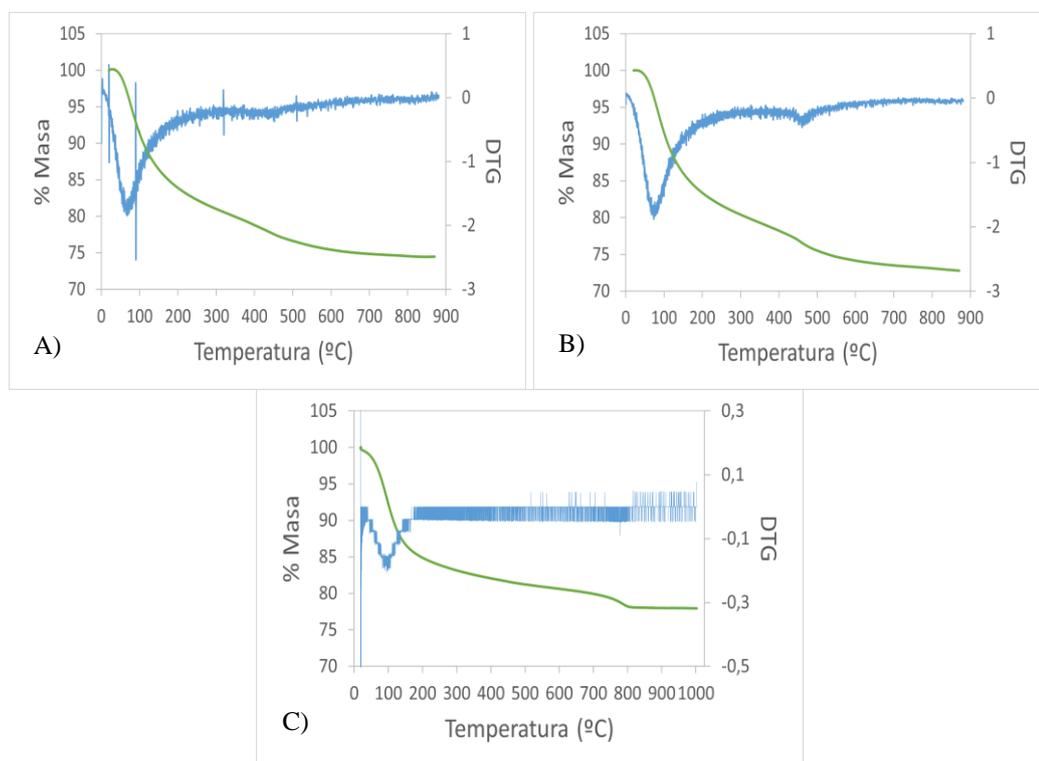


Figura 11: Curvas termogravimétricas (verde) y análisis termogravimétrico diferencial (azul) para la saponita funcionalizada con Eu^{3+} obtenida del filtro (A), la centrifugada (B) y la laponita también funcionalizada con Eu^{3+} (C).

En la Figura 11 se muestran las curvas termogravimétricas correspondientes a las tres muestras funcionalizadas, las cuales siguen pareciéndose a las curvas típicas de las arcillas. Se pueden apreciar 2 pérdidas de masa en todas las muestras: la saponita obtenida del filtro (A), la centrifugada (B) y la laponita (C).

La primera pérdida de masa (18 %, 19 % y 16 % para la saponita filtrada, centrifugada y la laponita respectivamente) producida en torno a los 90 °C se

corresponde en los tres casos con la pérdida del agua presente en la interlámina y adsorbida en la superficie, de igual manera que en las muestras sin funcionalizar. Por tanto, esta pérdida indica que hay 7,88; 8,31 y 6,91 moléculas de agua por celda unidad para la saponita filtrada, centrifugada y la laponita respectivamente.

La segunda pérdida de masa de las dos muestras de saponita (3 % para la obtenida del filtro y 2 % para la centrifugada) se produce en torno a los 460 °C y se puede corresponder con la descomposición del hidróxido carbonatado de europio observado en los difractogramas^{23,24}.



Por otro lado, la segunda pérdida de masa en la laponita (1 %) se puede corresponder con la deshidroxilación de la misma. Cabe destacar que en este caso no aparece ninguna pérdida de masa correspondiente a la deshidroxilación de la saponita en ninguna de las dos muestras, lo que se puede deber a que al haberse descompuesto parcialmente la arcilla y al ser una pérdida de masa muy pequeña no sea apreciable.

Los datos obtenidos de los tres termogramas se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 4: Información obtenida por termogravimetría para las dos muestras de saponita y la de laponita funcionalizadas con Eu^{3+} donde T_i , T_p y T_f son respectivamente la temperatura inicial, en el pico de la derivada y final del proceso.

		H ₂ O	Eu(CO ₃)OH	OH ⁻
Saponita Filtro (M _{inicial} = 10,925 mg)	% Masa perdida	18	3	-
	Masa perdida (mg)	1,967	0,328	-
	T_i (°C)	20	370	-
	T_p (°C)	70	450	-
	T_f (°C)	240	500	-
Saponita Centrífuga (M _{inicial} = 17,810 mg)	% Masa perdida	19	2	-
	Masa perdida (mg)	3,384	0,356	-
	T_i (°C)	20	440	-
	T_p (°C)	80	460	-
	T_f (°C)	260	540	-
Laponita	% Masa perdida	16	-	1
	T_i (°C)	20	-	740
	T_p (°C)	90	-	770
	T_f (°C)	210	-	790

Por último, cabe destacar que la pérdida de masa correspondiente a la deshidroxilación de la estructura continúa presente en la laponita funcionalizada, pero desaparece en las muestras de saponita.

3.2.3. Estudio de las propiedades ópticas

La luminiscencia del Eu^{3+} se caracteriza por presentar líneas finas muy sensibles al entorno cristalino por lo que representa una sonda excelente para investigar la estructura cristalina de diferentes materiales. En particular, la incorporación de dicho catión luminiscente en arcillas resulta de utilidad como sensor para caracterizar el almacenamiento de residuos radiactivos.

Por todo ello, es interesante estudiar la luminiscencia de los iones trivalentes de europio intercalados en las arcillas sintetizadas en este trabajo. Para ello, se midieron los espectros de excitación y de emisión de las tres muestras funcionalizadas.

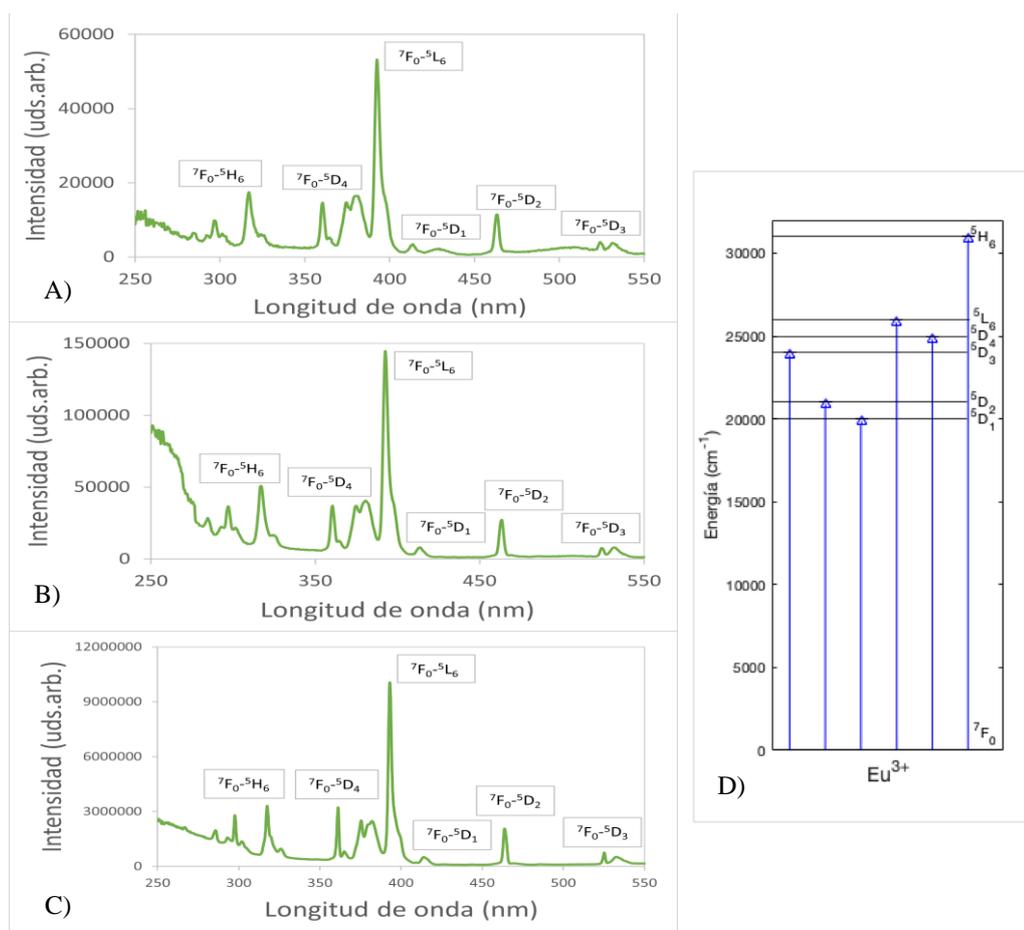


Figura 12: Espectros de excitación del Eu^{3+} en la saponita obtenida del filtro (A), la saponita obtenida de la centrifuga (B) y en la laponita (C). Diagrama de niveles de energía del Eu^{3+} (D) con las transiciones correspondientes desde el estado fundamental ${}^7\text{F}_0$ (azul).

En la Figura 12 se muestra los espectros de excitación de las muestras de saponita del filtro (A), saponita centrifugada (B) y laponita (C) intercambiadas con Eu^{3+} . Como se puede apreciar, los tres espectros son prácticamente idénticos, tanto en la posición de los picos como en sus intensidades relativas. Además, en la figura 12D se muestra una representación de las transiciones a las que se asignan las bandas observadas en todas las muestras.

Los espectros se midieron detectando el máximo de emisión a 612 nm. Como puede observarse, todos los espectros presentan un conjunto de picos estrechos que pueden asignarse a las diferentes transiciones f-f del Eu^{3+} desde el estado fundamental a diferentes estados excitados²⁵. En particular, se observan transiciones desde el estado fundamental ${}^7\text{F}_0$ a los estados ${}^5\text{H}_6$, ${}^5\text{D}_4$, ${}^5\text{L}_6$, ${}^5\text{D}_1$, ${}^5\text{D}_2$ y ${}^5\text{D}_3$ a las longitudes de onda 315, 365, 395, 413, 463 y 525 nm, respectivamente.

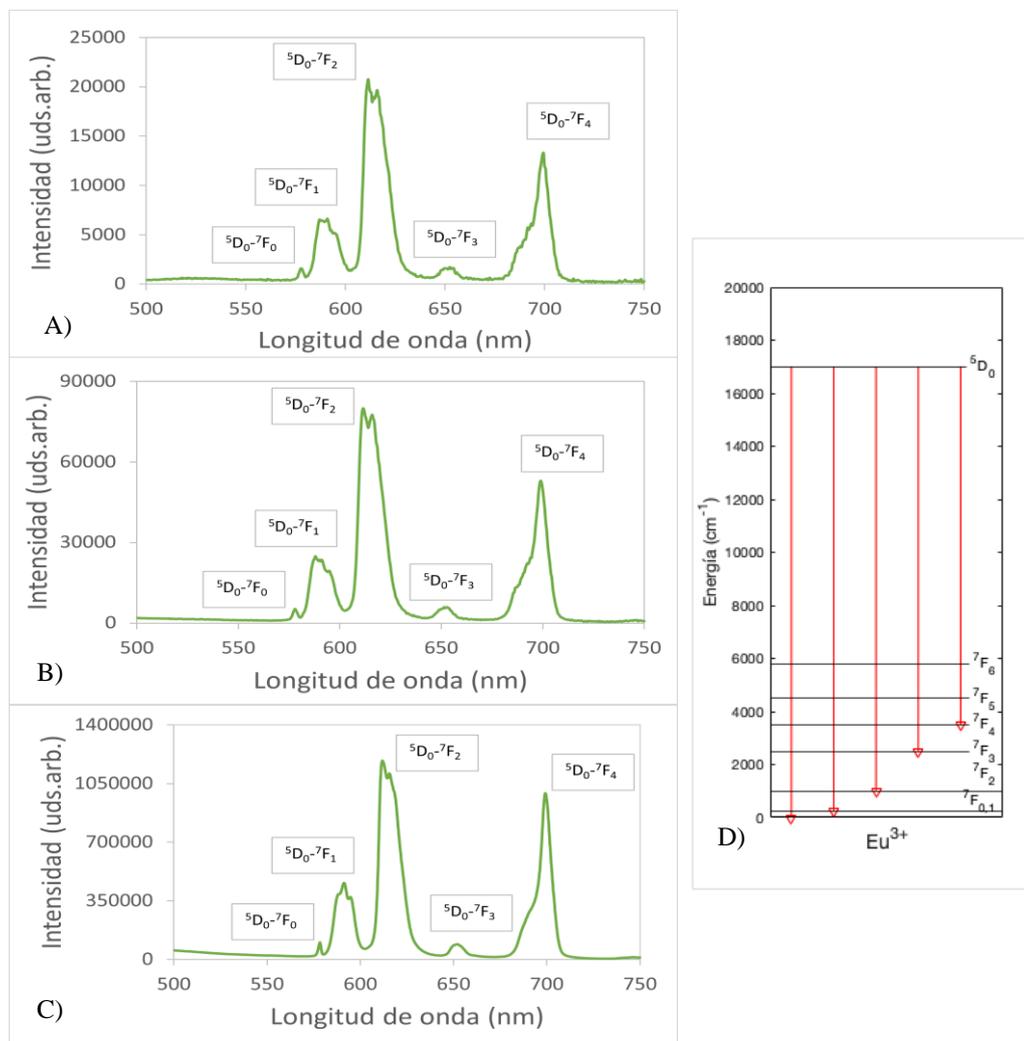


Figura 13: Espectros de emisión del Eu^{3+} en la saponita obtenida del filtro (A), en la obtenida de la centrífuga (B) y en la laponita (C). Diagrama de niveles de energía del Eu^{3+} (D) con las transiciones correspondientes desde el estado excitado ${}^5\text{D}_0$ (roja).

La Figura 13 muestra los espectros de emisión de las 3 arcillas intercambiadas con Eu^{3+} excitando a 392 nm, los cuales también son prácticamente idénticos en las 3 muestras. Las bandas observadas se pueden asignar²⁵ a las transiciones del Eu^{3+} desde el estado excitado $^5\text{D}_0$ a diferentes estados del multiplete fundamental $^7\text{F}_j$. En particular, es interesante destacar lo siguiente:

- La transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (577 nm) está prohibida por las reglas de selección, pero su presencia se puede deber a la existencia de alteraciones en el campo cristalino. Además, esta transición indica que el europio ocupa un sitio con geometría C_{nv} , C_n o C_s .
- La transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (590 nm) se trata de una transición de dipolo magnético y es independiente del entorno del Eu^{3+} por lo que a veces se emplea para calibrar la intensidad de los espectros.
- La transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (615 nm) se llama transición hipersensible debido a que su intensidad es la más influenciada por la simetría y el entorno de los iones de Eu^{3+} . Al ser prácticamente idéntica en las 3 arcillas se puede intuir que los entornos en los que se encuentra son iguales.
- La transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (652 nm) es débil porque también está prohibida por las reglas de selección.
- La transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (700 nm) se ve afectada por condiciones de simetría y de composición química del compuesto huésped.

La intensidad de emisión es un parámetro que dificulta la comparación entre diversas muestras, porque puede verse afectado por diferentes factores de la medida experimental, como la intensidad de la lámpara usada en la excitación o la propia colocación de la muestra.

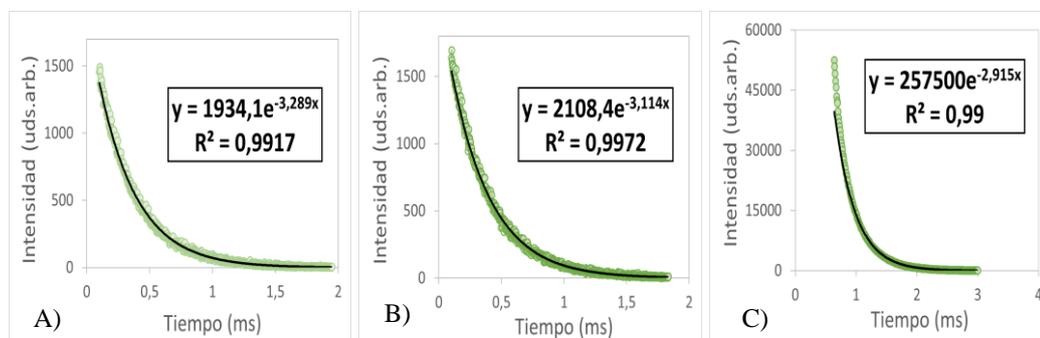


Figura 14: Evolución temporal de la luminiscencia del Eu^{3+} en las muestras de saponita obtenida del filtro (A), la obtenida de la centrifuga (B) y en la muestra de laponita (C) excitando a 392 nm y detectando la emisión a 612 nm.

Sin embargo, la medida del tiempo de vida de la emisión, esto es, el análisis de la dependencia temporal de la luminiscencia, permite una comparación cuantitativa entre muestras. La Figura 14 muestra la evolución temporal de la luminiscencia del Eu^{3+} en las 3 arcillas estudiadas, excitando a 392 nm y detectando la emisión desde el nivel $^5\text{D}_0$ a 612 nm. Como puede observarse, en las tres muestras el tiempo de vida puede ajustarse a una exponencial sencilla, siendo el valor observado 304, 321 y 343 μs para las muestras de saponita obtenidas del filtro, por centrifugado y laponita, respectivamente. De estas medidas pueden sacarse varias conclusiones. La primera es que, el hecho de que en todos los casos se observe un decaimiento que puede ajustarse a una exponencial sencilla corrobora la existencia de un entorno único para todos los iones de Eu^{3+} en cada muestra. Además, en las muestras de saponita se puede apreciar un tiempo de vida algo menor lo que puede deberse a que el entorno en el que se encuentra el Eu^{3+} es ligeramente menos estable, aunque también puede deberse a un aumento de los procesos no radiactivos. Por último, los datos obtenidos concuerdan en orden de magnitud con la bibliografía⁹ (en torno a 200 μs).

4. CONCLUSIONES

De forma general, se puede concluir que en este trabajo se ha llevado a cabo de forma satisfactoria un método de síntesis de saponita, su funcionalización con iones de Eu^{3+} como modelo de catión luminiscente y la caracterización de las arcillas antes y después de ser funcionalizadas. Como estudios futuros se podría plantear una investigación acerca de la viabilidad del empleo de estas nanoarcillas de saponita en la encapsulación y monitorización de residuos radioactivos. De los resultados obtenidos, se pueden destacar principalmente las siguientes conclusiones:

- A. Se ha llevado a cabo de forma satisfactoria un método de síntesis a baja temperatura (90°C) de arcilla saponita pura con tamaño de partícula nanométrico.
- B. Se ha incorporado Eu^{3+} en la arcilla mediante un proceso de intercambio catiónico.
- C. Los resultados de DRX indican que las 3 muestras iniciales poseen una estructura muy similar correspondiente con la de una única fase de una arcilla laminar, aunque las de la laponita sean más estrechas denotando una mayor cristalinidad.

Sin embargo, en las dos muestras iniciales de saponita se observan reflexiones (hkl) anchas, por lo tanto, las capas poseen dimensión nanométrico y además, la ausencia de la reflexión (001) y la forma “diente de sierra” de las reflexiones generales (hk0) denota un escaso orden en el apilamiento.

- D. Mediante DRX también se ha podido apreciar que la estructura de las muestras funcionalizadas de saponita varía al realizar el intercambio y además, se forma una fase cristalina de $\text{Eu}(\text{CO}_3)\text{OH}$. En cambio, la muestra de laponita funcionalizada apenas se altera salvo que presenta un espacio interlaminar ligeramente mayor.
- E. En el caso de los resultados obtenidos por termogravimetría para las muestras iniciales de saponita se observan 3 pérdidas de masa que de mayor a menor se corresponden a pérdidas de agua, nitratos y a un proceso de deshidroxilación. Sin embargo, en la muestra de partida de laponita solo se observan dos pérdidas de masa correspondientes al agua y a la deshidroxilación.
- F. En las curvas termogravimétricas de las muestras de saponita funcionalizadas se deja de observar la pérdida de masa correspondiente a la deshidroxilación y además se aprecia una nueva pérdida de masa correspondiente a la descomposición del hidróxido carbonatado de europio formado durante el intercambio.
- G. Respecto a las imágenes obtenidas mediante TEM de las muestras de saponita iniciales se puede concluir que el tamaño obtenido para las partículas de saponita filtrada oscila entre 20 y 25 nm mientras que el obtenido para la centrifugada oscila entre unos 10 y 25 nm mostrando además una mayor dispersión.
- H. Se han medido las propiedades ópticas de las arcillas funcionalizadas empleando el Eu^{3+} como modelo de catión luminiscente concluyendo que la posición y las intensidades relativas de las bandas observadas son prácticamente iguales para las 3 muestras. Además, se pone de manifiesto la existencia de un entorno único para los iones de europio al ajustarse el tiempo de vida medio en los tres casos a una exponencial sencilla.

5. BIBLIOGRAFÍA

- (1) 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 in Geological Repositories. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (7), 7559–7565. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b20030>.
- (2) Faybishenko, B.; Swift, P. *International Approaches for Deep Geological Disposal of Nuclear Waste: Geological Challenges in Radioactive Waste Isolation: Fifth Worldwide Review*; Lawrence Berkeley National Laboratory, 2016.
- (3) Perdigón, A. C.; Martín, R.; Aguado, F.; Valiente, R.; Alba, M. D.; Pavón, E.; García, M. J. SENSOR LUMINISCENTE PARA LA MONITORIZACIÓN DE RESIDUOS RADIATIVOS Y USO DEL MISMO, 2021.
- (4) *Phys. Rev. E* **87**, 062317 (2013) - Dynamics of water in synthetic saponite clays: Effect of trivalent ion substitution. <https://journals.aps.org/pre/abstract/10.1103/PhysRevE.87.062317> (accessed 2023-06-15).
- (5) Al Ani, T.; Sarapää, O. Clay and Clay Mineralogy. *Geol. Surv. Finl. Rep. M193232200841 Espoo* **2008**.
- (6) Shao, H.; Pinnavaia, T. J. Synthesis and Properties of Nanoparticle Forms Saponite Clay, Cancrinite Zeolite and Phase Mixtures Thereof. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *133* (1), 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.04.002>.
- (7) Chanturiya, V. A.; Minenko, V. G.; Makarov, D. V.; Suvorova, O. V.; Selivanova, E. A. Advanced Techniques of Saponite Recovery from Diamond Processing Plant Water and Areas of Saponite Application. *Minerals* **2018**, *8* (12), 549. <https://doi.org/10.3390/min8120549>.
- (8) Dieke, G. H. SPECTRA AND ENERGY LEVELS OF RARE EARTH IONS IN CRYSTALS. **1968**.
- (9) *Bifunctional Paramagnetic and Luminescent Clays Obtained by Incorporation of Gd³⁺ and Eu³⁺ Ions in the Saponite Framework | Inorganic Chemistry*. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.1c01455> (accessed 2023-07-10).
- (10) Martín-Rodríguez, R.; Aguado, F.; Alba, M. D.; Valiente, R.; Pavón, E.; Perdigón, A. C. Exploring the Local Environment of the Engineered Nanoclay Mica-4 under Hydrothermal Conditions Using Eu³⁺ as a Luminescent Probe. *J. Alloys Compd.* **2022**, *921*, 166086. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166086>.
- (11) Zhang, J.; Zhou, C. H.; Petit, S.; Zhang, H. Hectorite: Synthesis, Modification, Assembly and Applications. *Appl. Clay Sci.* **2019**, *177*, 114–138. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.05.001>.
- (12) Christidis, G. E.; Aldana, C.; Chryssikos, G. D.; Gionis, V.; Kalo, H.; Stöter, M.; Breu, J.; Robert, J.-L. The Nature of Laponite: Pure Hectorite or a Mixture of Different Trioctahedral Phases? *Minerals* **2018**, *8* (8), 314. <https://doi.org/10.3390/min8080314>.
- (13) Klopogge, J. T. Characterization of Mg-Saponites Synthesized from Gels Containing Amounts of Na⁺, K⁺, Rb⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, or Ce⁴⁺ Equivalent to the CEC of the Saponite*. *Clays Clay Miner.* **1994**, *42* (1), 18.

- (14) Grande, J. C. Principios de Análisis Instrumental; Skoog Douglas A, Holler F. James, Crouch Stanley R; Sexta Edición; Cengage Learning Editores ; 2008; México. *Princ. Análisis Instrum. Skoog Douglas Holler F James Crouch Stanley R Sexta Ed. 2008* **2007**.
- (15) Inkson, B. J. 2 - Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) for Materials Characterization. In *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*; Hübschen, G., Altpeter, I., Tschuncky, R., Herrmann, H.-G., Eds.; Woodhead Publishing, 2016; pp 17–43. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X>.
- (16) Binnemans, K. Interpretation of Europium(III) Spectra. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *295*, 1–45. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015>.
- (17) R. Cunha, V. R.; A. Lima, F. C. D.; Y. Sakai, V.; C. Vêras, L. M.; A. Leite, J. R. S.; M. Petrilli, H.; L. Constantino, V. R. LAPONITE®-Pilocarpine Hybrid Material: Experimental and Theoretical Evaluation of Pilocarpine Conformation. *RSC Adv.* **2017**, *7* (44), 27290–27298. <https://doi.org/10.1039/C7RA02017A>.
- (18) Alba, M. D.; Becerro, A. I.; Castro, M. A.; Perdigón, A. C. Hydrothermal Reactivity of Lu-Saturated Smectites: Part I. A Long-Range Order Study. *Am. Mineral.* **2001**, *86* (1–2), 115–123. <https://doi.org/10.2138/am-2001-0112>.
- (19) Alba, M. D.; Castro, M. A.; Chaín, P.; Hurtado, S.; Orta, M. M.; Pazos, M. C.; Villa, M. Interaction of Eu-Isotopes with Saponite as a Component of the Engineered Barrier. *Appl. Clay Sci.* **2011**, *52* (3), 253–257. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.02.027>.
- (20) Kooli, F.; Jones, W. Characterization and catalytic properties of a saponite clay modified by acid activation. *Clay Miner.* **1997**, *32* (4), 633–643. <https://doi.org/10.1180/claymin.1997.032.4.13>.
- (21) Földvári, M. *Handbook of Thermogravimetric System of Minerals and Its Use in Geological Practice*; Geological Institute of Hungary (=Magyar Állami Földtani Intézet), 2011.
- (22) Hämmer, M.; Höpfe, H. A. Crystalline Orthorhombic Ln[CO₃][OH] (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) Compounds Hydrothermally Synthesised with CO₂ from Air as Carbonate Source. *Z. Für Naturforschung B* **2019**, *74* (1), 59–70. <https://doi.org/10.1515/znb-2018-0170>.
- (23) Zhang, Y.; Xu, Z.; Yin, X.; Fang, Z.; Zhu, W.; He, H. Controllable Synthesis of EuCO₃OH Microspheres and Their Thermal Conversion to Eu₂O₃. *Cryst. Res. Technol.* **2010**, *45* (11), 1183–1188. <https://doi.org/10.1002/crat.201000342>.
- (24) Zhao, D.; Yang, Q.; Han, Z.; Sun, F.; Tang, K.; Yu, F. Rare Earth Hydroxycarbonate Materials with Hierarchical Structures: Preparation and Characterization, and Catalytic Activity of Derived Oxides. *Solid State Sci.* **2008**, *10* (8), 1028–1036. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.11.019>.
- (25) Iturrioz-Rodríguez, N.; Martín-Rodríguez, R.; Renero-Lecuna, C.; Aguado, F.; González-Legarreta, L.; González, J.; Fanarraga, M. L.; Perdigón, A. C. Free-Labeled Nanoclay Intracellular Uptake Tracking by Confocal Raman Imaging. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *537*, 147870. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147870>.