

DEL AZUL DEL MEDITERRÁNEO AL COMBUSTIBLE NUCLEAR: LA SORPRENDENTE HISTORIA DE LA ESPECTROSCOPIA RAMAN



ISABEL DEL RÍO LUNA
Ingeniera Senior. Dirección de I+D+i
ENUSA



JONE ELORRIETA BAIGORRI
Investigadora Postdoctoral. Unidad de
Residuos Radiactivos de Alta Actividad
CIEMAT



ABEL MILENA PÉREZ
Investigador Postdoctoral. Unidad de
Residuos Radiactivos de Alta Actividad
CIEMAT



Pocas veces una pregunta tan sencilla como “¿por qué el mar es azul?” termina teniendo consecuencias para una tecnología tan compleja como la energía nuclear.

EL MISTERIO DE UN MAR AZUL

En la década de 1920, una explicación ampliamente difundida atribuía el color del mar principalmente al reflejo del cielo. Sin embargo, durante un viaje marítimo por el Mediterráneo, el físico indio Sir Chandrasekhara Venkata Raman quedó intrigado por el intenso azul de sus aguas y se preguntó si existía algo más detrás de aquel fenómeno.

Movido por la curiosidad científica y armado con instrumentos sencillos para la época, comenzó a estudiar la dispersión de la luz en el agua. En 1928 demostró que una pequeña fracción de la luz dispersada por una sustancia modifica su frecuencia al interactuar con las moléculas del material. Había descubierto un fenómeno nuevo, conocido desde entonces como efecto Raman, por el que recibiría en 1930 el premio Nobel de Física, convirtiéndose en el primer científico asiático en recibir el galardón [1].

Aquel descubrimiento surgido hace casi un siglo a partir de una cuestión fundamental de física, continúa en plena expansión. Ha encontrado aplicaciones en ámbitos tan diversos como la medicina, la conservación del patrimonio histórico, la exploración espacial y, de forma cada vez más relevante, en la tecnología nuclear.

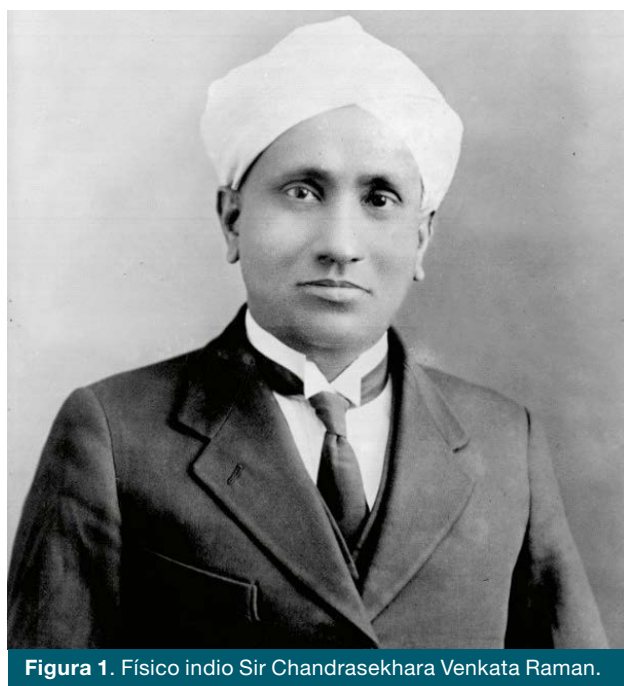


Figura 1. Físico indio Sir Chandrasekhara Venkata Raman.

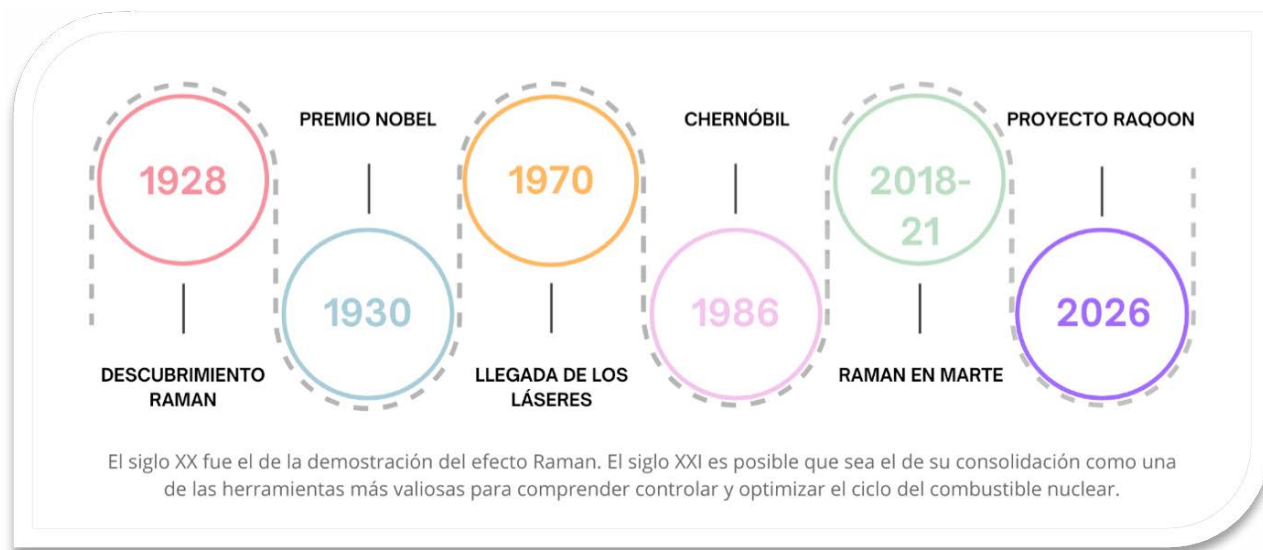


Figura 2. Cronología Raman. Fuente: creación propia.

Lo que comenzó como una investigación fundamental sobre la interacción entre la luz y la materia acabó convirtiéndose en una técnica analítica que da nombre a varios proyectos de investigación en Europa. Entre ellos se encuentra RAQOON (*Raman testbed for Accelerated Qualification Of Operations with Nuclear Fuel*), uno de los 17 proyectos seleccionados en la primera convocatoria europea CONNECT-NM para avanzar en la investigación de materiales nucleares.

LA HUELLA VIBRACIONAL DE LA MATERIA

“La espectroscopía Raman permite escuchar la huella vibracional de la materia sin tocarla ni destruirla, una capacidad especialmente valiosa cuando se trabaja con materiales nucleares.” [2]

Todas las moléculas vibran continuamente. Cuando un haz láser ilumina un material, la mayor parte de la luz se dispersa sin cambios apreciables. Sin embargo, una fracción extremadamente pequeña intercambia energía con esas vibraciones moleculares y regresa con una longitud de onda ligeramente diferente. Analizando esos cambios es posible obtener un espectro característico de la sustancia.

De forma análoga a una huella dactilar, cada material presenta una firma Raman única. Gracias a ello, se puede

determinar la composición química, identificar fases cristalinas o detectar transformaciones estructurales sin necesidad de destruir la muestra.

Actualmente, esta técnica se considera una de las herramientas más versátiles para la caracterización de materiales.

DE CURIOSIDAD CIENTÍFICA A HERRAMIENTA UNIVERSAL

Durante décadas la espectroscopía Raman permaneció confinada en los laboratorios de física y química. La razón era sencilla: la señal Raman es extraordinariamente débil, apenas uno de cada diez millones de fotones dispersados contiene información útil para los científicos.

Sin embargo, en los años setenta esta situación cambió radicalmente con la llegada de los láseres, los detectores digitales y las nuevas capacidades informáticas. A partir de ese momento la técnica empezó a desplegar todo su potencial.

La que había sido una técnica “académicamente elegante pero poco práctica” pasó a ser la favorita para identificar materiales sin necesidad de destruirlos. Característica

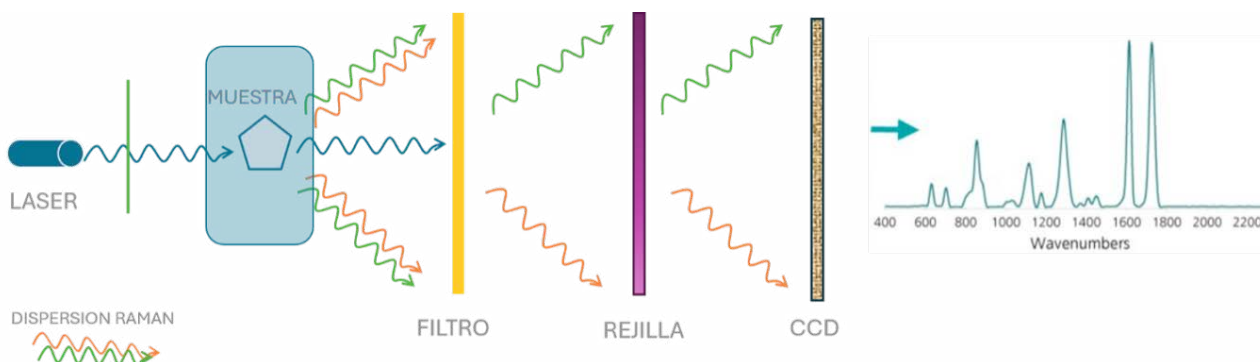


Figura 3. Principio básico de la espectroscopía Raman. Fuente: creación propia.



Figura 4. ExoMars2018. Copyright: ESA.

que acabaría despertando el interés de la industria nuclear.

En la actualidad, la espectroscopía Raman se utiliza en ámbitos tan diversos como la conservación del patrimonio histórico, la detección de falsificaciones o la exploración espacial. Su versatilidad es tal que los vehículos robóticos de la ESA y la NASA la emplean para analizar rocas marcianas en busca de señales de antiguos entornos capaces de albergar vida [3].

Sin embargo, las aplicaciones más exigentes de Raman no se encuentran ni en los museos ni en Marte, sino en las instalaciones nucleares.

CUANDO RAMAN ENTRÓ EN LAS INSTALACIONES NUCLEARES

En el sector nuclear existe un reto permanente: analizar con precisión la composición y el estado del combustible minimizando al máximo su manipulación.

Los procedimientos tradicionales de caracterización suelen requerir cortar muestras, disolver materiales o

hacer preparaciones complejas. La espectroscopía Raman ofrecía una alternativa muy atractiva, pero presentaba un problema evidente: la radiación.

Todo cambió cuando investigadores del *Joint Research Center (JRC)* de la Comisión Europea desarrollaron un método para introducir muestras altamente radiactivas dentro de una cápsula sellada con una ventana óptica de cuarzo. De esta forma podían utilizar espectrómetros Raman comerciales sin contaminar el equipo [2] y [4].

Este enfoque supuso un cambio de filosofía: **llevar el instrumento a la muestra**. En lugar de trasladar la muestra al laboratorio, se adaptó el instrumento para trabajar directamente con ella en entornos nucleares seguros. Gracias a ello, la espectroscopía Raman se ha consolidado como una herramienta clave para investigar combustible irradiado, residuos radiactivos y otros materiales estratégicos del ciclo del combustible.

En la actualidad, tanto el JRC como el *Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA)*, cuentan con espectrómetros Raman instalados en celdas calientes, lo que permite analizar directamente combustible irradiado de forma segura. Además, se cuenta con dispositivos que pueden realizar medidas a altas temperaturas y en atmósferas controladas, reproduciendo condiciones similares a las de operación y permitiendo estudiar in situ procesos como la oxidación del combustible.

APRENDER DEL PASADO: LO QUE LOS ACCIDENTES NUCLEARES TODAVÍA PUEDEN ENSEÑARNOS

Una de las demostraciones más espectaculares de la capacidad de la espectroscopía Raman es el estudio de los materiales generados durante el accidente de



Figura 5. Materiales formados durante la fusión del núcleo del reactor de Chernóbil. Fuente: © Universal History Archive/Universal Images Group/Getty Images.

Chernóbil. Tras el accidente del reactor número 4 en 1986, las temperaturas superaron los 2000 °C y parte del combustible nuclear fundido se mezcló con el hormigón, el acero y otros materiales estructurales del reactor y con el circonio de las vainas. El resultado fue la formación de masas sólidas heterogéneas conocidas como *Fuel-Containing Materials (FCM)* o Corium, de forma popular “lava de Chernóbil”, una especie de fósil de un accidente nuclear.

Décadas después, la espectroscopía Raman ha permitido identificar los compuestos presentes y reconstruir parte de la evolución química de estos materiales sin dañarlos. Gracias a estos estudios, ahora conocemos mejor cómo evolucionan los materiales nucleares tras un accidente severo, información esencial para las estrategias de confinamiento, desmantelamiento y gestión a largo plazo [5].

El caso de Three Mile Island (TMI-2) es distinto. Cuando se produjo el accidente, la espectroscopía Raman aún no formaba parte del repertorio habitual de técnicas para el estudio de materiales nucleares. Décadas después, su desarrollo permite volver a analizar estas muestras históricas desde una perspectiva completamente nueva.

COMPRENDER EL PRESENTE

Si los materiales de Chernóbil y Three Mile Island (TMI-2) constituyen valiosos testimonios de accidentes nucleares del pasado, las partículas emisoras de radiación alfa presentes en el agua contaminada de Fukushima siguen siendo objeto de investigación y caracterización activa [6]. La espectroscopía Raman permite identificar con precisión su composición, facilitando el desarrollo de estrategias seguras para su tratamiento y confinamiento. Así, la técnica no solo ayuda a reconstruir la historia de los accidentes nucleares, sino también a abordar algunos de los desafíos que plantean todavía hoy sus consecuencias.

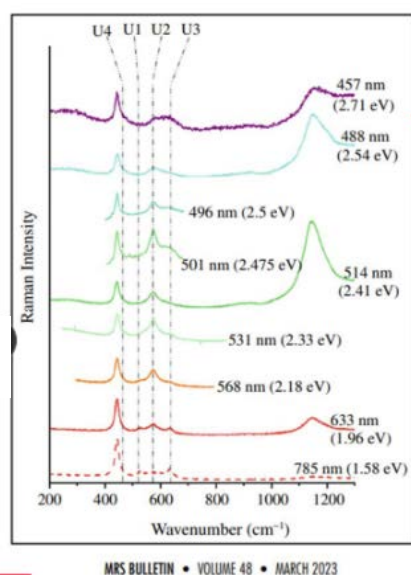


Figura 6. Espectroscopía Raman.

La utilidad de la espectroscopía Raman va mucho más allá de la investigación de accidentes nucleares. Uno de los ámbitos en los que está adquiriendo mayor relevancia es la investigación forense nuclear. Un estudio realizado por investigadores del JRC de la Comisión Europea analizó 95 muestras de materiales de uranio, entre ellas concentrados, UF_4 y UO_2 [7]. Los resultados demostraron que la firma espectral de cada compuesto permite diferenciarlos e identificarlos con gran precisión. Esta capacidad resulta clave para rastrear el origen y la trayectoria de materiales nucleares, una información fundamental para la seguridad nuclear y los esfuerzos internacionales de no proliferación.

DISEÑAR Y PREVER EL FUTURO

Las aplicaciones de Raman tampoco terminan en la caracterización forense. Los investigadores europeos han empleado esta técnica para estudiar combustible MOX (*Mixed Oxide Fuel*, o combustible de óxidos mixtos) [8] y [9], materiales basados en dióxido de uranio, precipitados de plutonio en matrices vitrificadas y combustible irradiado destinado al almacenamiento a largo plazo. Estos trabajos ilustran la versatilidad de la espectroscopía Raman para caracterizar materiales nucleares complejos en distintas etapas de su ciclo de vida.

Uno de los grandes retos de la gestión de residuos radiactivos es prever cómo evolucionará el combustible gastado a lo largo de décadas o incluso siglos en los futuros Almacenamientos Geológicos Profundos (AGP). En este contexto, la espectroscopía Raman permite monitorizar de manera rápida y no invasiva los cambios químicos y estructurales que experimentan estos materiales. Su capacidad para analizar tanto sólidos como líquidos la hace especialmente útil en ensayos de lixiviación, que estudian cómo podría comportarse el combustible al entrar en contacto con el agua en condiciones similares a las de un repositorio geológico, así como en el análisis de muestras medioambientales con presencia de uranio en medio acuoso [10].

La espectroscopía Raman también está cobrando especial relevancia en el desarrollo de los llamados *Accident Tolerant Fuels (ATF)*, combustibles avanzados diseñados para soportar mejor situaciones accidentales y ofrecer mayores márgenes de seguridad que los combustibles convencionales. Su capacidad para identificar fases cristalinas, detectar cambios microestructurales y seguir procesos de oxidación de forma rápida y prácticamente no destructiva la ha convertido en una técnica de referencia para evaluar el comportamiento de estos nuevos materiales. En particular, se emplea para estudiar combustibles basados en UO_2 dopado y otros conceptos ATF, tanto durante su fabricación como en ensayos que simulan condiciones de almacenamiento o accidente. Esta información resulta esencial para validar y acelerar el desarrollo de combustibles más resistentes para los reactores del futuro.

En este contexto, proyectos europeos como **RAQOON** [11], desarrollado en el marco de CONNECT-NM [12], exploran cómo utilizar esta técnica para seguir la calidad de los combustibles nucleares a lo largo de todo su ciclo de vida. En el proyecto participan centros de investigación,



Figura 7. Proyecto europeo RAQOON.

organismos públicos y empresas del sector nuclear europeo. El proyecto refleja una tendencia cada vez más presente en la investigación de materiales nucleares: complementar los ensayos tradicionales con herramientas avanzadas de caracterización capaces de proporcionar información rápida, precisa y mínimamente invasiva sobre el estado de los materiales.

LOS NUEVOS ALIADOS: INTELIGENCIA ARTIFICIAL Y VIGILANCIA EN TIEMPO REAL

Del mismo modo que los detectores digitales revolucionaron la espectroscopía Raman en los años setenta, la inteligencia artificial podría marcar su próximo gran salto tecnológico.

Los espectros generados por materiales nucleares contienen enormes cantidades de información. Gracias al aprendizaje automático, los investigadores podrían extraer de ellos patrones difíciles de identificar mediante métodos convencionales, acelerar la clasificación de muestras y detectar anomalías de forma más temprana. Además, estos sistemas podrían contribuir a obtener resultados más homogéneos, independientemente del equipo empleado o del analista.

Al mismo tiempo, los avances en sensores remotos y sistemas capaces de operar directamente en instalaciones nucleares permitirán seguir determinados procesos casi en tiempo real. La combinación de estas capacidades perfila un futuro en el que la espectroscopía Raman desempeñará

un papel cada vez más importante en la vigilancia y gestión segura del combustible nuclear.

UN SIGLO DESPUÉS

Cuando Raman contempló el azul del Mediterráneo difícilmente podía imaginar que, casi un siglo después, su descubrimiento acabaría convirtiéndose en una técnica de referencia para estudiar combustibles nucleares, comprender accidentes como Chernóbil o Fukushima, y diseñar materiales para los reactores del futuro.

Su historia demuestra que las preguntas más sencillas pueden acabar transformando tecnologías complejas; que la investigación fundamental y la innovación tecnológica forman parte de un mismo proceso.

REFERENCIAS

- [1] Nobel Prize. The Nobel Prize in Physics 1930: C. V. Raman.
- [2] Colle, J.Y.; Manara, D.; Geisler, T.; Konings, R.J.M. Advances in the Application of Raman Spectroscopy in the Nuclear Field. JRC, European Commission, 2020.
- [3] El Espectrómetro Láser Raman (RLS) en EXoMars, CSIC, 2016.
- [4] Colle, J.Y. et al. A Novel Technique for Raman Analysis of Highly Radioactive Samples Using Any Standard Micro-Raman Spectrometer. JoVE, 2017.
- [5] Shiryayev, A.A. et al. Study of Mineral Grains Extracted from the Chernobyl Lava. Mineralogy and Petrology, 2020.
- [6] Takumi Yomogida et al. Analysis of particles containing alpha-emitters in stagnant water at torus room of Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Station's Unit 2 reactor. 2022.
- [7] Doris Mer Lin HO et al. Raman spectroscopy of uranium compounds and the use of multivariate analysis for visualization and classification, 2015.
- [8] Zeynep Talip et al. Characterization of un-irradiated MIMAS MOX fuel by Raman spectroscopy and EPMA, 2018.
- [9] C. Jégou et al. Raman spectroscopy characterization of actinide oxides (U1-yPuy)O2: Resistance to oxidation by the laser beam and examination of defects, 2010.
- [10] Chuanmin Ruan et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy for uranium detection and analysis in environmental samples, 2007.
- [11] Proyecto RAQOON (Raman testbed for Accelerated Qualification of Operations with Nuclear Fuel).
- [12] CONNECT-NM European Partnership. Objetivos y líneas estratégicas. [enen.eu]. ■