



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Química

**Análisis Raman de percloratos en condiciones
marcianas: ciencia de apoyo para las misiones
NASA/Mars 2020 y ESA/ExoMars**

Autor/a: Lidia Asenjo Estévez.

Tutor/es/as: Jose Antonio Manrique, M^a Isabel Peña

Año 2024

Abstract.

The SuperCam instrument on NASA's Mars 2020 Perseverance rover uses multiple spectroscopic techniques to analyze Martian mineralogy. One of the most interesting materials detected by Raman is sodium perchlorate, a compound that has important implications for the preservation of traces of life. Considering this, the present work will consist in performing a series of experiments and laboratory tests with the aim of evaluating the chemical and structural stability (at molecular level) of perchlorates in general, and of sodium perchlorate in particular, especially regarding the different hydration phases of such material, in order to understand in greater depth if the Martian environment (temperature, pressure) can have any effect on the hydration state of the material. This is especially relevant considering that the analyzed material was exposed to the Martian environment for only a few hours before analysis, after the surface abrasion. To perform the tests, a Martian environment chamber coupled to a Raman spectrometer will be used to evaluate the dynamics of structure modification and molecular hydration of perchlorate under different temperature conditions. The results of this study will have a potentially high impact on present and future missions to Mars, facilitating the interpretation of the results obtained by planetary exploration missions on the red planet.

Resumen.

El instrumento SuperCam del rover Perseverance de la misión Mars 2020 de la NASA, utiliza múltiples técnicas espectroscópicas para analizar la mineralogía marciana. Uno de los materiales más interesantes detectados por Raman es el perclorato de sodio, un compuesto que tiene importantes implicaciones con la preservación de trazas de vida. Considerando esto, el presente trabajo consistirá en realizar una serie de experimentos y pruebas de laboratorio con el objetivo de evaluar la estabilidad química y estructural (a nivel molecular) de los percloratos en general, y del perclorato de sodio en particular, especialmente en lo relativo a las diferentes fases de hidratación de dicho material, con el objetivo de comprender en mayor profundidad si el ambiente marciano (temperatura, presión) puede tener algún efecto en el estado de hidratación del material. Esto es especialmente relevante teniendo en cuenta que el material analizado estuvo expuesto al ambiente marciano solamente durante unas horas antes de analizarlo, tras realizar la abrasión de la superficie. Para realizar las pruebas se utilizará una cámara de ambiente marciano acoplada a un espectrómetro Raman, con el que se evaluarán la dinámica de modificación de la estructura e hidratación molecular del perclorato en diferentes condiciones de temperatura. Los resultados de este estudio tendrán un alto impacto en las presentes y futuras misiones a Marte, facilitando la interpretación de los resultados obtenidos por misiones de exploración planetaria en el planeta rojo.

Índice.

1. Introducción.....	6
1.1. Investigación en Astrobiología.	6
1.2. ¿Por qué se buscan formas de vida en Marte?	7
1.3. La espectroscopía Raman en misiones astrobiológicas actuales y futuras a Marte.	9
1.3.1. Misión NASA/Mars 2020.....	9
1.3.2. Misión ESA/ ExoMars 2028.....	14
1.4. Cómo el análisis Raman de objetivos minerales apoya la búsqueda de biofirmas.	18
1.5. Efecto de los percloratos marcianos en la conservación de los bioseñales.....	18
1.6. El papel de la espectroscopía Raman en la detección y discriminación de percloratos.....	18
2. Objetivos.	19
3. Materiales y métodos.	20
3.1. Reactivos.....	20
3.2. Instrumentación:	20
3.2.1. Espectrómetro Raman:	20
3.2.2. Cámaras de temperatura:	21
4. Resultados.	23
4.1. Análisis Raman de percloratos en condiciones atmosféricas terrestres.....	23
4.1.1. Perclorato de sodio monohidratado ($\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).	24
4.1.2. Perclorato de magnesio hexahidratado ($\text{MgClO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).	25
4.1.3. Perclorato de calcio tetrahidratado ($\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).....	25
4.2. Análisis Raman de percloratos en presiones atmosféricas Marcianas.....	27
4.2.1. Perclorato de sodio.	27
4.2.2. Perclorato de magnesio.....	29
4.2.3. Perclorato de calcio.	30
4.3. Análisis Raman del perclorato de sodio en presiones atmosféricas y temperaturas Marcianas.	32
4.3.1. Monitorización de la deshidratación del perclorato de sodio cuando es expuesto a temperaturas de -5°C	32
4.3.2. Monitorización de la deshidratación del perclorato de sodio cuando es expuesto a temperaturas de -40°C	34
4.3.3. Monitorización de la deshidratación del perclorato de sodio cuando es expuesto a temperaturas de -75°C	35
4.4. Evaluar los resultados obtenido en perspectiva de las misiones Mars 2020 y ExoMars.....	37
4.4.1. Mars 2020.....	37
4.4.2. ExoMars.....	37

5. Conclusiones.	38
6. Bibliografía.	39

1. Introducción.

1.1. Investigación en Astrobiología.

En 1960, J. Lederberg acuñó el término Exobiología, que definía el campo de estudio de la biología extraterrestre, reconociendo así la legitimidad de la búsqueda de vida extraterrestre como tema científico. Otros nombres utilizados para esta disciplina han sido bioastronomía, cosmobiología o astrobiología (Cottin et al., 2017a). En la actualidad, el término más usado es este último debido al programa de Astrobiología que inició la NASA en 1997, cuando comunicó el Anuncio de Cooperación y creó el Instituto de Astrobiología.

Una primera definición sería el estudio de la vida en el universo, incluyendo la química, física y todas las adaptaciones que influyen en sus orígenes, evolución y destino (Soffen, 1999). Sin embargo, con el paso de los años podemos definirla como un campo científico interdisciplinar que pretende buscar vida extraterrestre, así como encontrar una explicación que nos permita entender el porqué de la vida terrestre. La comprensión de los parámetros químico-físicos que permiten la existencia de la vida en la Tierra es fundamental no solo para el descubrimiento de nuevas formas de vida en otros planetas sino para entender nuestro entorno (Cottin et al., 2017a).

La astrobiología se basa en la búsqueda de *biosignatures* o bioseñales. Una bioseñal es una característica, elemento, molécula, sustancia o rasgo que pueda usarse como una prueba de vida pasada o presente. Podemos distinguir entre biofirma morfológica y biofirma química. Las primeras son una formación o estructura que procede de los seres vivos, por ejemplo, minerales estratificados de una roca que pudiéramos encontrar en Marte. Las biofirmas químicas son más amplias, engloba todas aquellas huellas posibles que han dejado un rastro químico orgánico o inorgánico. Por ejemplo, macromoléculas biológicas como lípidos, proteínas o ácidos nucleicos, la proporción de isótopos de elementos químicos o, incluso, la composición atmosférica (NASA, s.f.).

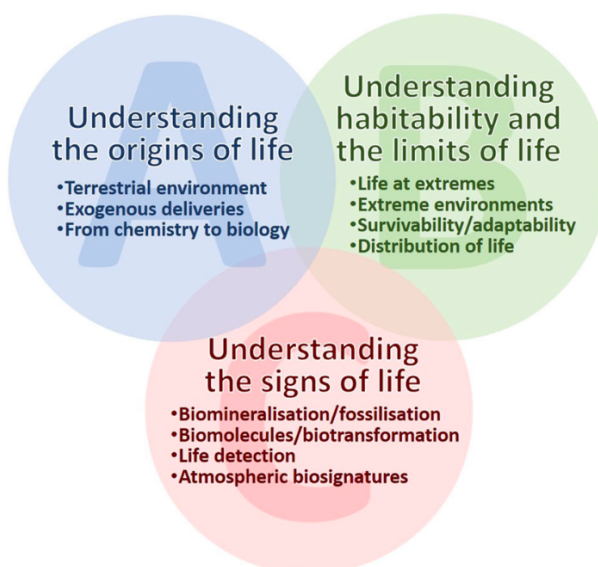


Figura 1. Campos que engloba el estudio de la Astrobiología. A: entender el origen de la vida terrestre; B: entender la posibilidad de habitabilidad terrestre y extraterrestre; C: encontrar posibles signos de vida interplanetaria, distintas bioseñales(Elsaesser et al., 2023).

Desde 1995, cuando se descubren los primeros exoplanetas la detección de vida en otros planetas o sistemas solares ha cambiado completamente gracias al desarrollo de nuevas tecnologías que permiten detectar biofirmas en los espectros de atmósferas exoplanetarias, como el proyecto Darwin o el telescopio espacial James Webb. Algunos de los gases más indicativos de vida son el oxígeno y el ozono, productos de la fotosíntesis oxigénica. En el espectro infrarrojo que emite un planeta podemos ver una línea de absorción del ozono atmosférico a 9,6 μm . Los modelos atmosféricos desvelan que es probable que la atmósfera de un planeta que contenga cantidades similares a las de la Tierra de oxígeno, también contenga ozono de forma que este se considera una biofirma de vida en planetas templados. Hoy en día sabemos que el proceso de fotosíntesis oxigénica es un proceso propio de seres vivos evolucionados, que surgieron en la Tierra bastante tarde. Por tanto, el oxígeno y el ozono podrían utilizarse como indicadores de vida ya desarrollada.

Además de estos dos gases, existen otros como el CH_4 y el N_2O , ambos detectables por los telescopios espaciales, que pueden indicar la presencia de vida. No obstante, la fotosíntesis oxigénica es más interesante puesto que una atmósfera que contiene oxígeno posibilita la respiración aerobia, lo que es indispensable para el desarrollo complejo multicelular y, en el futuro, de seres inteligentes (Cottin et al., 2017a).

El futuro de la Astrobiología es muy amplio y, actualmente, las agencias espaciales estatales están acelerando los programas de exploración espacial humana. En esta última década se han planteado y lanzado muchas misiones para buscar trazas de vida y otros posibles planetas que puedan colonizarse, Marte en especial (Thombre & Vaishampayan, 2022). Algunas de estas misiones han sido: Mars 2020 (Perseverance Rover), MAVEN (Mars Atmosphere and Volatile Evolution), MARS Odyssey, MRO (Mars Reconnaissance Orbiter) o MSL (Mars Science Laboratory); y las futuras serán: Rosalind Franklin Mars Rover o la misión Artemis, en la que participan la mayor parte de agencias espaciales y en la que se enviará de nuevo y tras 50 años humanos a la Luna, como preparación a futuras misiones a Marte (NASA, s.f.). Además, hoy en día, no solo contamos con las agencias espaciales estatales si no con empresas privadas que también avanzan hacia el futuro de la exploración espacial.

1.2. ¿Por qué se buscan formas de vida en Marte?

Se piensa que en Marte pudo haber existido vida debido a varias evidencias científicas obtenidas por diversas misiones y estudios. En primer lugar, la detección de antiguos lechos de ríos y minerales hidratados indica la presencia de agua líquida en el pasado, lo

cual es esencial para la vida tal como la conocemos. Además, ha sido demostrado que Marte tuvo un clima más cálido y húmedo hace miles de millones de años, condiciones que podrían haber sido favorables para la vida microbiana. Estos descubrimientos, junto con la posibilidad de que Marte haya tenido un campo magnético protector y una atmósfera más densa en el pasado, refuerzan la hipótesis de que el planeta pudo haber albergado formas de vida en algún momento de su historia. En detalle, la hipótesis más aceptada es que de haber existido vida en Marte habría sido en su edad más temprana, durante su periodo pre-Noeico a Noeico (este periodo abarca desde la formación del planeta hace 4,6 mil millones de años hasta 3,7 mil millones de años) (Westall et al., 2015), aunque podría extenderse hasta el Hespérico temprano (desde el final del período Noeico hasta hace 3 mil millones de años) (Cottin et al., 2017b).

En cuanto a la vida marciana, se consideran varias hipótesis: la existencia de vida emergente, su desaparición tras el enfriamiento climático y la desaparición de agua, la existencia de vida subterránea o incluso, su existencia en la superficie dependiendo de las condiciones de la misma. El problema de esta última hipótesis es, precisamente, esas condiciones, ya que se necesita agua y carbono, al igual que elementos donantes (moléculas orgánicas e hidrógeno) y aceptores (hierro y sulfato) de electrones para la supervivencia de los organismos microbianos (Westall et al., 2015).

Con las misiones *Viking*, cuyo objetivo era encontrar vida en suelo marciano, se sugirió la presencia de varios tipos de sustancias químicas reactivas en ese suelo que no estaban bien conservadas. Aunque los resultados de estas misiones no han llegado a ser concluyentes esta hipótesis se ha reforzado gracias a misiones posteriores como *Phoenix* y *MSL (Mars Science Laboratory)* que descubrieron el agotamiento de estos compuestos orgánicos.

Si en la actualidad existiera vida en Marte se debería, al igual que en el caso de la Tierra, a la evolución de los distintos organismos que se habrían adaptado a las condiciones menos húmedas y calientes observadas en las etapas posteriores al Hespérico. Se puede pensar en organismos procariotas similares a los terrestres que hubieran evolucionado de forma sencilla y rápida.

Marte se convirtió en un buen candidato en la búsqueda de materia orgánica debido a que tiene una larga historia de bombardeo de cometas, meteoritos y llegada de partículas de polvo de modo que estos materiales se han ido acumulando en la superficie marciana, pudiendo preservar estos compuestos. Además, al igual que en la Tierra, la radiación ultravioleta, choques atmosféricos e incluso los rayos han podido desempeñar un papel en Marte, originando materia orgánica de forma endógena.

La misión *Viking*, compuesta de dos módulos de aterrizaje y dos sondas orbitales (uno por cada *Viking*, *Viking 1* y *Viking 2*), fue la primera en explorar la superficie marciana en busca de vida microbiana. El cromatógrafo de gases-espectrómetro de masas que contenía, detectó agua (0.1-1.0% en masa), dióxido de carbono (0.05-0.06 ppm) y moléculas orgánicas como benceno y tolueno, además de trazas de clorometano y

diclorometano. A pesar de que estas observaciones no proporcionaron respuestas concluyentes, los resultados prometedores alimentaron el interés hacia la búsqueda de trazas de vida en Marte.

1.3. La espectroscopía Raman en misiones astrobiológicas actuales y futuras a Marte.

Entre las numerosas misiones enviadas a Marte para buscar trazas de vida (Viking 1 y 2, Phoenix, Curiosity), los últimos rovers desarrollados por la NASA (Mars 2020/Perseverance) y por la ESA (ExoMars 2028/Rosalind Franklin) destacan por incluir espectrómetros Raman en su carga científica.

La espectroscopía Raman funciona mediante el análisis de la luz dispersada cuando un haz de luz monocromática (laser) interactúa con una muestra. Debido a la interacción con los modos de vibración de las moléculas en la muestra, una pequeña fracción de la luz incidente es dispersada con cambios en su energía. La luz dispersada es direccionada hacia un detector, que captura la intensidad de la luz en función de la longitud de onda, generando un espectro Raman.

Considerando que cada molécula genera una dispersión Raman característica, es posible identificar los compuestos analizados comparando el espectro obtenido con los presentes en bases de datos de moléculas estándar. Su capacidad de detectar tanto moléculas orgánicas como inorgánicas, así como de realizar análisis no destructivos y sin contacto físico, hace de la espectroscopia Raman una técnica ideal para misiones de astrobiología.

A continuación, se detallan las misiones de exploración espacial en las cuales espectrómetros Raman juegan (o jugarán) un papel importante en la búsqueda de vida en Marte.

1.3.1. Misión NASA/Mars 2020.

La misión espacial Mars 2020 se encuentra dentro del Programa de Exploración de Marte de la NASA, se lanzó el 30 de julio de 2020 aterrizando el rover Perseverance en el cráter Jezero el 18 de febrero de 2021.

El objetivo principal de la misión es la búsqueda de biofirmas que pudieran encontrarse en distintas rocas. La diferencia al resto de misiones es que Perseverance coleccionará y almacenará alrededor de 20 a 30 muestras de rocas que en la futura misión *MARS Sample Return Mission (MSR)* serán devueltas a la Tierra para poder ser analizadas en laboratorios terrestres. Los objetivos específicos son:

- 1- Comprender la geología del cráter Jezero y caracterizarlo.
- 2- Identificar aquellos minerales con mayor probabilidad de preservación de bioseñales y analizarlas in situ.

- 3- Recoger muestras que contengan posibles biofirmas bien conservadas para que puedan analizarse con mayor profundidad en laboratorios físico-químicos terrestres.

Para esta misión se eligió el cráter Jezero como lugar de aterrizaje, con una amplia historia geológica donde buscar trazas de vida. Este cráter es el fondo de un antiguo lago formado durante el periodo Noeico, mide unos 45 km de diámetro y presenta depósitos de fases minerales (carbonatos, filosilicatos) relacionados con la antigua presencia de agua (Goudge et al., 2017).



Figura 2. Vista general del cráter Jezero por Mars Express Orbiter (MSO), lugar de aterrizaje elegido para el Rover Perseverance. En el círculo blanco será donde aterrice más específicamente (NASA, s.f.).

El rover encargado de la misión, *Perseverance*, es similar a *Curiosity* pero con nuevos y mejorados instrumentos. La carga científica de la misión consta de siete instrumentos: PIXL y SHERLOC, en el brazo robótico, Mastcam-Z y SuperCam, en el mástil; RIMFAX, en la parte posterior inferior del rover; MEDA, alrededor del rover; y, MOXIE, en el interior. Además, por primera vez, se ha incluido un helicóptero, *Ingenuity*, que probará la viabilidad de vuelo en la atmósfera marciana. Realizará vuelos cortos y controlados sobre la superficie de Marte, recopilando datos durante los mismos (Farley et al., 2020).

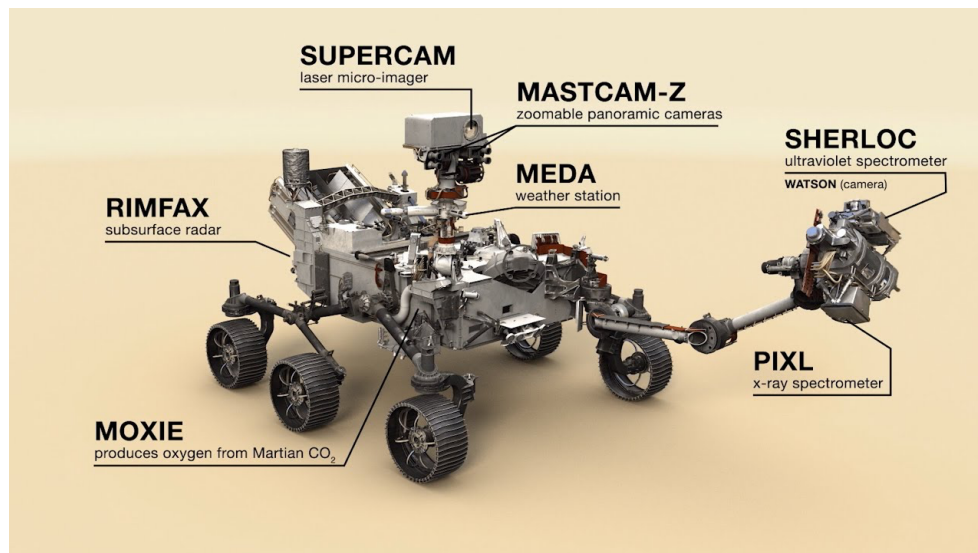


Figura 3. Estructura del Rover Perseverance y situaciones de toda su carga útil (NASA, Mars 2020 Mission Overview, s.f.). Perseverance sera el primer rover con capacidad de realizar análisis Raman *in situ*.

A continuación, se describen los instrumentos, aunque posteriormente nos centraremos en SuperCam y SHERLOC, los dos instrumentos que usan la espectroscopía Raman.

- **PIXL (Planetary Instrument for X-Ray Lithochemistry)**: se utiliza para ciencia de proximidad, sin necesidad de contacto con la superficie. Utiliza el análisis de Rayos X para caracterizar la composición química elemental de rocas y suelos.
- **SHERLOC (Scanning Habitable Environments with Raman and Luminescence for Organics Chemicals)**: no necesita contacto con la superficie y está diseñado para detectar compuestos orgánicos y minerales (Bhartia et al., 2021). Más abajo se describirá con más detalle.
- **Mastcam-Z**: sistema de imágenes estéreo, permite obtener imágenes en color de alta resolución. Además, es capaz de hacer zoom en objetos específicos.
- **SuperCam**: instrumento de teledetección que combina técnicas como LIBS, Raman y espectroscopía visible e infrarroja que permitirá analizar la composición química de rocas y suelo a distancia.
- **RIMFAX (Radar Imager for Mars' Subsurface Experiment)**: es un radar penetrante en el suelo que estudiará la estructura subsuperficial de Marte.
- **MEDA (Mars Environmental Dynamics Analyzer)**: es un conjunto de sensores que se sitúan alrededor del rover y que miden las condiciones atmosféricas (temperatura, humedad, velocidad del viento y polvo) ayudándonos a comprender el clima marciano y como este afecta a la superficie.
- **MOXIE (Mars Oxygen ISRU Experiment)**: se trata de una tecnología que permite producir oxígeno a partir del dióxido de carbono atmosférico. Se trataría de un recurso esencial para futuras misiones de exploración humana que utilizan el oxígeno tanto para soporte vital como para utilizarlo como propelente de cohetes.

Además de realizar análisis in situ, el rover Perseverance también equipa la instrumentación necesaria para preparar, recoger y almacenar muestras de regolito y roca para su futuro retorno a la tierra (Mars Sample Return misión). El Sistema de Muestreo y Almacenamiento (*Sampling and Caching System, SCS*) recogerá mínimo 31 muestras en tubos ultralimpios y estériles y ha sido diseñado para evitar y, en caso de haberla, conocer la posible contaminación de las muestras. El SCS no solo va a adquirir y administrar las muestras con posibilidad de retorno si no que apoyará la exploración in situ. Cuenta con una broca rotatoria-percutora que genera núcleos de roca, varias brocas rotatorias que permiten la perforación de las rocas y recolectar regolito y un *adaptive caching assembly (ACA)* que, con ayuda de un brazo robótico, puede fotografiar, sellar, almacenar e incluso colocar los distintos tubos de muestra en la superficie marciana.

Para la investigación in situ, el sistema de abrasión prepara parches de roca para que puedan ser analizadas por PIXL y SHERLOC. Por otro lado, cuenta con un sistema que gracias a un chorro de gas nitrógeno elimina el polvo y otras partículas derivadas de la abrasión limpiando los objetivos de análisis. Para la recolección de muestras, el ACA inserta uno de los tubos de muestra vacío en una broca de perforación que se acoplará al taladro. El taladro puede perforar siguiendo un modo rotatorio-percutor o, únicamente rotatorio, en función de la muestra seleccionada, hasta 10 cm de profundidad. Una vez el tubo este lleno, se fotografiará y se evalúa el volumen recogido hasta sellarse y almacenarse para, posteriormente, colocarse en alguna ubicación elegida del suelo de Marte para ser recogida en una misión futura (Cabrol & Grin, 2018). Además de los tubos de muestra, el ACA contiene 5 “tubos testigo” que contienen materiales que pueden capturar contaminantes durante el mismo proceso de recolección de muestra. Junto a un tapón perforable de Perseverance se podrá conocer la contaminación de la misión.

a. The SuperCam instrument.

SuperCam es el descendiente del instrumento ChemCam de MSL. Se trata de un equipo de varios elementos que en su conjunto van a ser usados para aportar información sobre el color, textura, química y mineralogía de la superficie marciana (Farley et al., 2020). Para ello, se valdrá de un total de cinco técnicas analíticas: Espectroscopía de Descomposición Inducida por Láser (LIBS), Espectroscopía Raman y de luminiscencia en tiempo resuelto (Raman y TRLS), Espectroscopía de reflectancia Visible e Infrarroja cercana (VIS e IR), Microimágenes remotas a color de alta resolución (RMI) y un micrófono que realizará el análisis acústico de impactos LIBS, sonidos del entorno y sonidos del propio rover (Farley et al., 2020).

SuperCam se compone de tres partes: *Mast Unit, MU*, que se encuentra en la parte superior del mástil sobre Mastcam-Z y Navcams y contiene el telescopio, láser, cámara, espectrómetro IR y micrófono (Maurice et al., 2021); *Body Unit, BU*, con los espectrómetros LIBS, Raman y Vis, es el cuerpo del rover (Wiens et al., 2020); y, *SuperCam Calibration Targets, SCCT*, el objetivo de calibración de SuperCam, en la

cubierta del rover (Manrique et al., 2020). Del SCCT, el Grupo de Investigación ERICA de la Universidad de Valladolid ha sido el responsable del desarrollo y diseño del mismo.

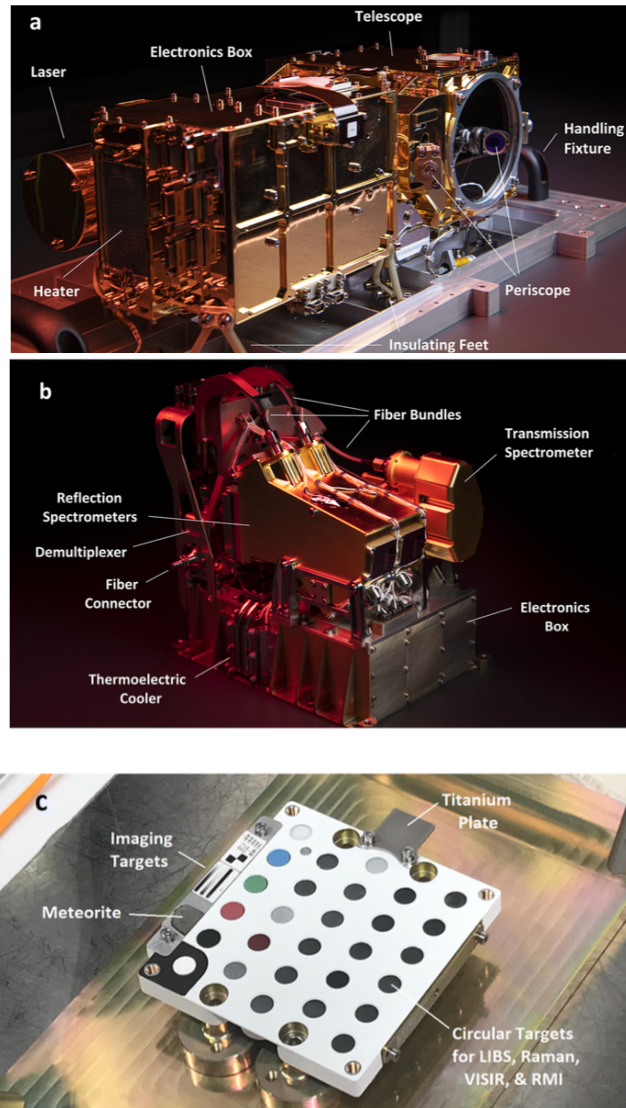


Figura 4. Las diferentes partes de SuperCam: Mast Unit (MU) en a, Body Unit (BU) en b y SuperCam Calibration Targets (SCCT) en c (Wiens et al., 2020).

En concreto y para la finalidad de este trabajo, vamos a describir el instrumento Raman. Se trata de una técnica que actúa a distancia, a través de un telescopio usando un láser pulsado y un detector, sincronizados para exposiciones de 100 ns de modo que las señales de luminiscencia del mineral o la luz diurna no interfieran en el análisis. Los espectros registrados durante las pruebas de SuperCam han determinado que los polimorfos son totalmente distinguibles, las moléculas OH/H₂O son detectables y tiene suficiente resolución espectral pudiendo distinguir diferencias en desplazamientos de los picos principales al tratarse de moléculas de distinta composición (Wiens et al., 2020).

b. The SHERLOC instrument.

SHERLOC es el segundo los dos instrumentos Raman a bordo de Perseverance, su principal objetivo es el análisis de compuestos orgánicos y minerales donde puedan encontrarse biorfirmas preservadas que puedan retornar a la Tierra, además de la evaluación del terreno y fuentes de energía que posibiliten la vida en el futuro (Bhartia et al., 2021)..

Situado en el brazo del rover, SHERLOC utiliza un láser de barrido de 248.6nm. Utilizar una fuente de DUV induce la dispersión Raman más débil en el rango de 253-274nm y la fluorescencia ocurre a partir de los 270nm hasta el rango del visible. Esto evita la interferencia de la fluorescencia en la detección Raman, sensibilizando la técnica. El láser de DUV genera fluorescencia en compuestos orgánicos aromáticos y dispersión Raman de resonancia DUV de orgánicos alifáticos y aromáticos además de otros minerales importantes (Cabrol & Grin, 2018). Se pueden detectar minerales como carbonatos, percloratos, sulfatos y filosilicatos, y enlaces C-H, C=O, CN y C=C.

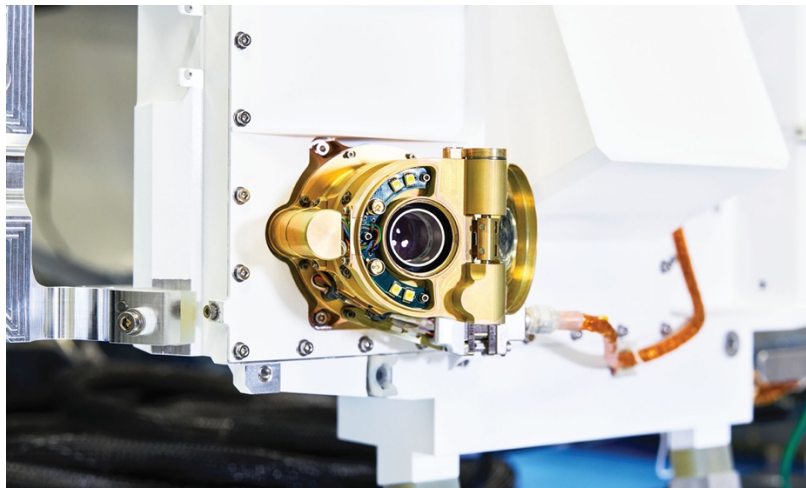


Figura 5. SHERLOC, visión general del instrumento a bordo del Perseverance. (NASA, Mars 2020's SHERLOC Instrument, s.f.)

1.3.2. Misión ESA/ ExoMars 2028.

ExoMars se trata de un conjunto de misiones que nacieron en 2005 cuando fue aprobada en la Conferencia Ministerial de la ESA.

La primera misión de ExoMars fue lanzada en 2016 y estaba formada por el Orbitador de Gases de Rastro (TGO) y Schiaparelli, el módulo demostrador de entrada, descenso y aterrizaje (EDM). TGO analizaría los gases atmosféricos además de buscar posible actividad en la superficie y serviría como satélite de comunicaciones en futuras misiones.

Por su parte, EDM tendría que demostrar la tecnología para un aterrizaje controlado. Sin embargo, la última fase del aterrizaje falló y el módulo se perdió.

La segunda misión tendría fecha en 2023 cuando el rover ExoMars llegaría al planeta rojo. No obstante, esta fecha no pudo cumplirse debido a la invasión rusa de Ucrania que conllevó la cancelación de Roscosmos como colaborador de la misión dando la bienvenida de nuevo a la colaboración NASA/ESA de la misión y estableciendo el 2028 como nueva fecha de lanzamiento.

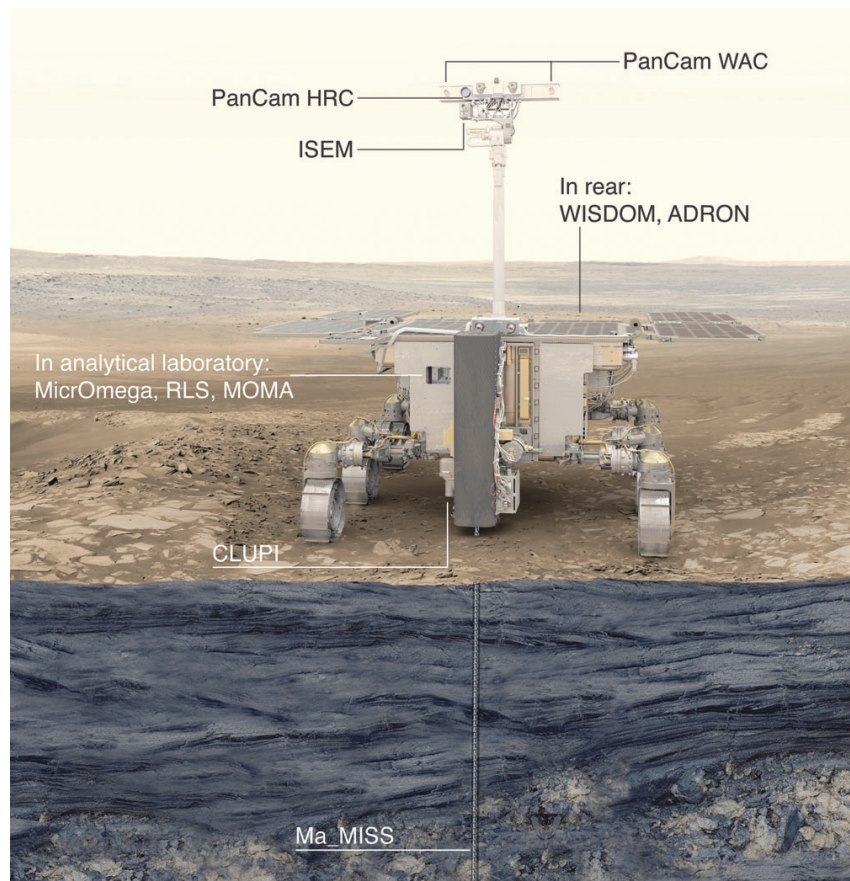


Figura 6. Rover Rosalind Franklin. En la imagen podemos ver los instrumentos que forman parte del rover y como actuaría el taladro (Vago et al., 2017).

Los objetivos para el rover son: aterrizar en una superficie con un interés exobiológico importante donde puedan encontrarse bioseñales, recoger muestras de diferentes sitios tanto de la superficie como más en profundidad; y realizar los análisis científicos necesarios para determinar la posible presencia de vida. Para ello, la carga útil Pasteur del rover se puede diferenciar en tres tipos de instrumentos:

- *Instrumentos panorámicos:* que caracterizan el contexto geológico. Incluye: *Panoramic camera System (PanCam)*, dos cámaras gran angular y una de alta resolución, es importante no solo para la caracterización si no para la selección de objetos a investigar; *Ground Penetrating Radar (WISDOM, water, ice, and*

subsurface deposit observations on Mars), permite la caracterización de la estratigrafía a profundidades de 3-5m, permitiendo construir mapas subsuperficiales siendo capaces de seleccionar depósitos sedimentarios enterrados que puedan albergar muestras interesantes de analizar; y *European's New Fluorescence Yield Spectrometer (ENFYS)*, capaz de detectar y analizar minerales fluorescentes y compuestos orgánicos en la superficie marciana.

- *Instrumentos de contacto:* estudiarán rocas y muestras recogidas. Incluye: *CLUPI (Close-Up Imager)*, estudio a corta distancia (50cm), también de los productos que se obtengan durante las actividades del taladro y, además, puede obtener imágenes de alta resolución a más distancia; *Ma_MISS (Mars Multispectral Imager for Subsurface Studies)*, estudiara la mineralogía de las paredes del agujero perforado por el taladro.
- *Laboratorio Analítico, ALD:* previamente se han preparado las muestras por el Sistema de Preparación y Distribución de Muestras, incluye un espectrómetro VIS+IR, *MicrOmega*, analizará la muestra triturada caracterizando su estructura y composición; un espectrómetro Raman, *RLS*, con el que se identificará la presencia de carbono (orgánico/inorgánico) y se determinará la composición de las muestras; y, un sistema de cromatografía de gases con espectrometría de masas por impacto de electrones (puede usar hasta tres agentes de derivatización), *MOMA (Mars organic molecule analyzer)*, el más grande del rover, tiene mucha sensibilidad y buscará compuestos orgánicos. Además, tiene dos modos de operación: *LDMS (Laser Desorption Mass Spectrometer)*, que estudia macromoléculas y minerales inorgánicos; y, *GCMS (Gas Chromatographer Mass Spectrometer)*, para analizar moléculas orgánicas volátiles. Los tres instrumentos trabajan de manera combinada.

La misión ExoMars 2028 tendrá lugar en Oxia Planum, un terreno de 200km de ancho con regiones de la era Noeica. En ella podemos encontrar depósitos de arcillas hidratadas ricas en hierro y magnesio, lo que indica que en el pasado hubo agua líquida. Además, según evidencias, se han identificado varios ambientes acuosos que pudieron haber formado un abanico deltaico donde estarían presentes depósitos de sílice hidratada. (Quantin-Nataf et al., 2021).

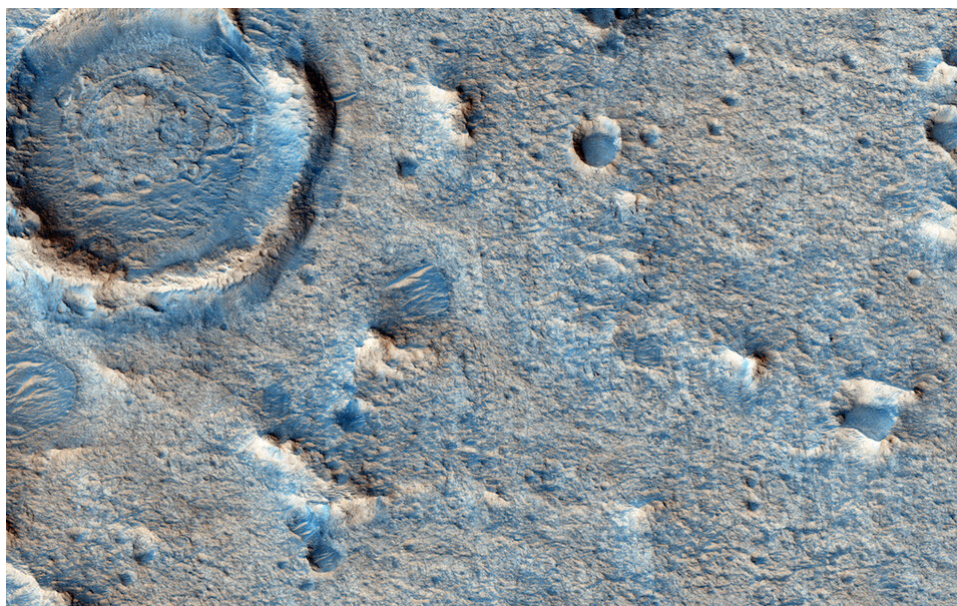


Figura 7. Visión general de Oxia Planum, el sitio de aterrizaje elegido para la misión ExoMars (ESA, s.f.).

a. The RLS instrument.

El Raman Laser Spectrometer (RLS) es un espectrómetro Raman continuo, cuyo desarrollo ha sido liderado por el Grupo de Investigación ERICA de la Universidad de Valladolid. El instrumento está formado por tres unidades: Unidad del espectrómetro (SPU), unidad óptica de cabeza (iOH) y la unidad de control electrónica (ICEU). Además de las partes principales, encontramos el objetivo de calibración (CT), que se usa en tierra y durante la misión; arnés eléctrico (EH), responsable de enviar señales y energía entre las unidades; y, el arnés óptico (OH) que conecta el láser a la cabeza óptica.

Los requisitos científicos para los que RLS ha sido creado son:

- Identificar compuestos orgánicos y trazas de vida.
- Identificar minerales y bioseñales.
- Caracterizar las fases minerales relacionadas con el agua.
- Caracterizar minerales ígneos.
- Caracterizar el ambiente geoquímico del agua en función de la profundidad.

RLS operará con muestras no solo de la superficie sino del subsuelo, con ayuda del taladro del rover ExoMars, que permitirá recoger muestras a una profundidad de 2 metros (Vago et al., 2017). Las muestras se triturarán previamente a ser analizadas y el carrusel del rover aplanará la superficie de la muestra que se ha depositado en un contenedor. Después, los instrumentos del ALD la analizarán. RLS es capaz de medir múltiples puntos de la muestra en modo automático, y puede actuar en modo cooperativo en conjunto al resto de instrumentos del ALD (MicrOmega y MOMA). (López Reyes et al., 2021).

1.4. Cómo el análisis Raman de objetivos minerales apoya la búsqueda de biofirmas.

A lo largo de los años que llevamos investigando Marte, se han detectado numerosos minerales como silicatos, óxidos, sulfuros, carbonatos o percloratos. Los más interesantes son aquellos que, por su mecanismo de formación y su estructura cristalina, favorecen la adsorción y preservación de moléculas orgánicas (por ejemplo, filosilicatos (Westall et al., 2015)). Sin embargo, la posible presencia de minerales adicionales como los percloratos pueden causar la degradación de los orgánicos debido a su naturaleza oxidante. Por este motivo, alcanzar una caracterización exhaustiva Raman de las fases minerales que componen la muestra geológica bajo análisis es un proceso clave para la selección de los materiales a investigar con el MOMA.

1.5. Efecto de los percloratos marcianos en la conservación de los bioseñales.

Los percloratos son compuestos muy reactivos que pueden acelerar la degradación de moléculas orgánicas. A pesar de que la reacción de oxidación de compuestos orgánicos por percloratos es lenta a bajas temperaturas, algunos de los instrumentos empleados para la detección de trazas de vida (como es el MOMA, cuando trabaja en modalidad GC-MS) necesitan aplicar un tratamiento térmico a la muestra (pirólisis). Cuando se aplican altas temperaturas, los percloratos se descomponen en cloro y oxígeno, y estos pueden oxidar y clorar las moléculas orgánicas presentes, dando lugar a dióxido de carbono y los compuestos clorados detectados en Marte. El potencial oxidante depende de la temperatura de pirólisis y del catión que acompaña al perclorato ya que variará la temperatura de descomposición. La oxidación de los compuestos orgánicos por percloratos también depende de su naturaleza y de los minerales que los acompañan.

1.6. El papel de la espectroscopía Raman en la detección y discriminación de percloratos.

Si consideramos todo lo previsto en las secciones anteriores, una cosa está clara, detectar la presencia de percloratos en las muestras que vayan a analizarse in situ es muy importante y la técnica de espectroscopía Raman va a hacerlo posible. Además, la espectroscopia Raman ofrece la oportunidad de diferenciar de qué perclorato se trata ya que cada tipo tiene un espectro característico.

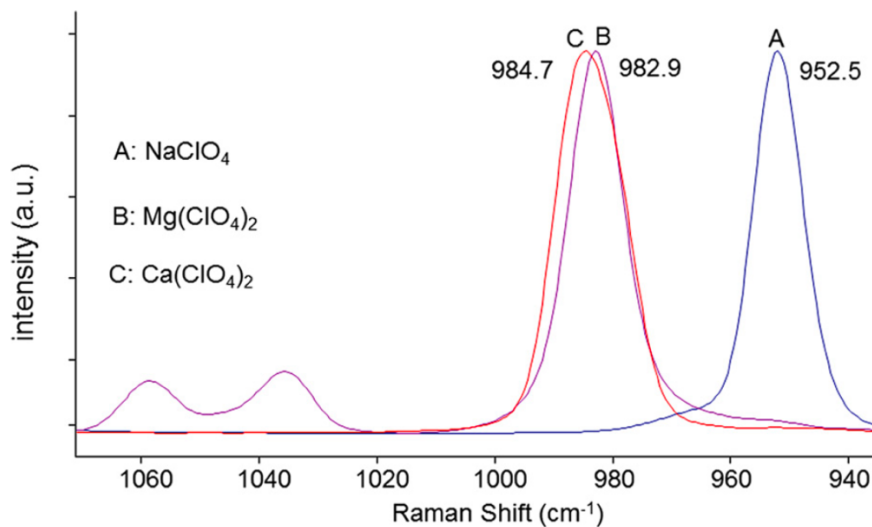


Figura 8. Espectros Raman para el NaClO_4 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ y $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ donde podemos ver los picos principales (entre 985 y 952 cm^{-1}) y los secundarios para el $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (Wu et al., 2016).

Así, por ejemplo, en los tres percloratos analizados en la anterior imagen observamos que el perclorato de sodio tiene el pico principal más desplazado hacia longitudes de onda más altas (953 cm^{-1}) respecto a los percloratos de magnesio y calcio, cuyos máximos se encuentran a 983 and 985 cm^{-1} .

Además, otra de las ventajas de la espectroscopía Raman es que es capaz de distinguir percloratos con grados de hidratación diferentes, observando que tanto el pico principal como los picos característicos de H_2O varían (Wu et al., 2016).

Por lo tanto, teniendo en cuenta esto la espectroscopía Raman tiene un rol fundamental tanto en la misión Mars2020 actual como en la futura misión ExoMars, donde podrá identificar las muestras mineralógicas que presenten percloratos y que será clave para seleccionar aquellas muestras que se analizaran más en profundidad para buscar trazas de vida en Marte.

2. Objetivos.

Tomando todo lo que se comenta en la introducción, el objetivo general de este TFG es:

Determinar el papel que la espectroscopía Raman podría desempeñar en la correcta caracterización de las muestras mineralógicas portadoras de perclorato (que serán) investigadas por los rovers de exploración Mars 2020 y ExoMars.

Para alcanzar este objetivo general, se han definido 4 objetivos parciales, que se describen a continuación:

1. Evaluar la capacidad de la espectroscopia Raman de discriminar distintos tipos de percloratos.
2. Monitorizar la posible deshidratación de percloratos cuando se encuentran en condiciones de presión atmosférica marcianas.
3. Determinar el efecto combinado que presión y temperaturas marcianas puedan tener sobre el proceso de deshidratación.
4. Evaluar de qué manera estas variables pueden afectar a la correcta identificación de los percloratos potencialmente detectados por los instrumentos Raman a bordo de los rovers Perseverance (Mars 2020) y Rosalind Franklin (ExoMars).

3. Materiales y métodos.

3.1. Reactivos.

Teniendo en cuenta la información proporcionada por la instrumentación analítica que ha operado y sigue operando en Marte, los principales percloratos presentes en el planeta rojo son los asociados a los cationes de sodio (Na, el más abundante), calcio (Ca), y magnesio (Mg). Por este motivo, este trabajo ha sido enfocado en el estudio de los 3 percloratos hidratados que se describen a continuación:

- Perclorato de sodio monohidratado ($\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), (pureza >99,9%), Sigma Aldrich.
- Perclorato de calcio tetrahidratado ($\text{CaClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), (pureza >99,9%), Sigma Aldrich.
- Perclorato de magnesio hexahidratado ($\text{MgClO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), (pureza >95,0%), Sigma Aldrich.

Antes de realizar las pruebas de laboratorio descritas posteriormente, todos los reactivos se pulverizaron previamente para conseguir una muestra más homogénea.

3.2. Instrumentación:

3.2.1. Espectrómetro Raman:

Los análisis espectroscópicos fueron llevados a cabo mediante el uso de un instrumento portátil ensamblado por el equipo de investigación ERICA acoplando componentes comerciales. El instrumento consta de 3 partes principales:

- Un láser BWTEK de longitud de onda de 532 nm (verde) y una potencia regulable que va desde los 0 a los 50 mW. Además, consta de un software de control instalado en un ordenador de sobremesa.

- Un espectrómetro Kayser con una red de difracción de doble track y un detector Andor Newton de 2048 píxeles refrigerado hasta -80 °C, para la visualización de los datos y el control del espectrómetro, dispone de una interfaz gráfica instalada en el ordenador de sobremesa.
- Una sonda Raman de la marca BWTEK, compuesta de una fibra óptica para guiar la luz de emisión desde el dispositivo LASER hasta la muestra y la luz dispersada hasta el detector.

El conjunto de estos componentes permite obtener espectros con una resolución espectral de 4 cm^{-1} . Los análisis fueron llevados a cabo de manera automática, adquiriendo espectros de manera continua y secuencial, aplicando un tiempo de integración de entre 2 y 9 segundos, (dependiendo del perclorato bajo análisis), y 5 acumulaciones. El tratamiento de los espectros fue realizado usando el software SpectPro, que ha sido desarrollado por parte del grupo ERICA para recibir, decodificar, visualizar y manejar los espectros Raman del instrumento RLS a bordo del rover Rosalind Franklin.

Este espectrómetro se ha empleado para el análisis de las muestras en condiciones ambientales terrestres (sección 4.1), así como para realizar ensayos de deshidratación en condiciones Marcianas (secciones 4.2 y 4.3).

3.2.2. Cámaras de temperatura:

La posible deshidratación de los tres percloratos cuando están expuestos a condiciones de presión atmosférica marciana se evaluó mediante el uso de dos cámaras de temperatura.

- *ACME (Athmospheric Chamber for Measurements in Environment).*

Para los análisis a temperatura ambiente, hemos usado la cámara marciana ACME, desarrollada por el Grupo ERICA. ACME (Figura 9) consta de un módulo de control de gases, uno de presión que incluye un sensor de presión y una bomba de vacío pudiendo llegar a presiones desde 10 mBar hasta 3 Bar. Cuenta además con un módulo de radiación que permite realizar experimentes con exposiciones de radiación UV diferentes. Tiene una ventana óptica a través de la cuál es posible realizar análisis Raman colocando la sonda Raman dentro de la cámara.

Esta cámara ha sido empleada para realizar los ensayos a temperatura y presión controlada que se describen en el apartado 4.2.

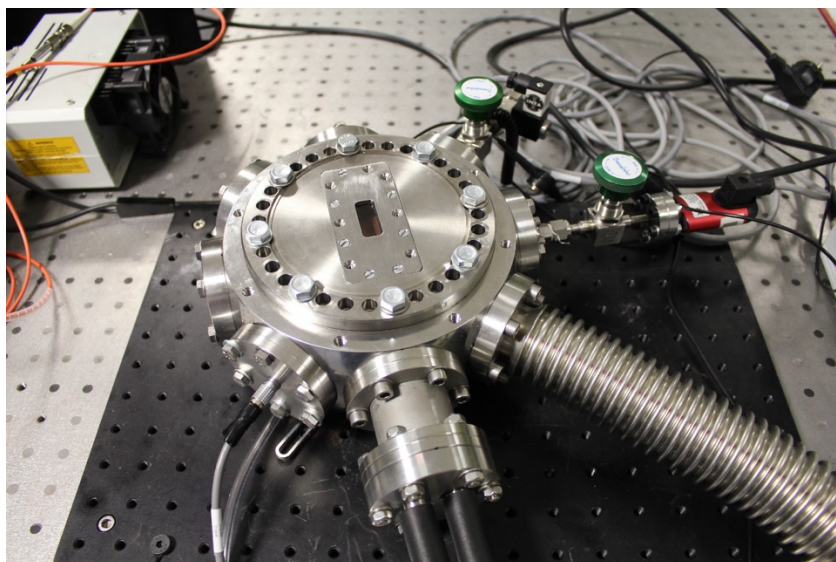


Figura 9. Cámara ACME

El procedimiento analítico empleado para el uso de esta cámara en nuestro caso ha sido el siguiente:

- Se introduce una muestra de perclorato dentro de ella.
- Se baja la presión a niveles marcianos (6.5 mbar).
- Espectros Raman se colectan de manera continuada, para monitorizar la posible deshidratación del compuesto analizado.

- ***Cámara Linkam.***

Para los análisis en condiciones de temperatura y presión Marciana, se ha empleado la cámara comercial LINKAM (Linkam Scientific). La cámara trabaja en un rango de temperaturas entre -195°C y 600°C, con una rampa térmica de 150°C/min, y una estabilidad de temperatura <0.01°C. El sistema incluye un bloque de calentamiento de plata con inyección directa del refrigerante en ella. Como se observa en la Figura 10, cuenta con tapa de ventana de 0.5mm. Esta cámara ha sido empleada para realizar los ensayos que se describen en el apartado 4.3.



Figura 10. Cámara Linkam.

El procedimiento analítico empleado para el uso de esta cámara es el siguiente:

- Introducimos la muestra en la cámara, se calibra el láser y se mide su espectro Raman a presión atmosférica terrestre.
- Se baja la presión a niveles marcianos (6.5 mbar).
- Se baja la temperatura a niveles marcianos (entre -5 y -70°C).
- Espectros Raman se colectan de manera continuada a lo largo de hasta 3 horas, para monitorizando la posible deshidratación del compuesto analizado.

4. Resultados.

4.1. Análisis Raman de percloratos en condiciones atmosféricas terrestres.

En la primera fase, los tres percloratos se midieron a temperatura y presión terrestre para evaluar la capacidad de la espectroscopia Raman de discriminar su composición molecular. Por un lado, la posición aproximada de los picos Raman relacionados con los principales modos vibracionales del anión ClO_4^- se resumen en la Tabla 1.

<i>Modo</i>	$\nu_1 (A_1)$	$\nu_2 (E)$	$\nu_3 (T_2)$	$\nu_4 (T_2)$
<i>Estiramiento</i>	Simétrica	Deformación	Anti-simétrica	Anti-simétrica
<i>Raman Shift (cm-1)</i>	950-930	470-445	1150-1040	635-625

Tabla 1. Modos de vibración teóricos para el anión NaClO_4 . Los modos T_2 no son activos en Raman a excepción de su estado cristalino (Zapata & García-Ruiz, 2018).

Considerando que el catión asociado a al ClO_4^- influye sobre los modos vibracionales de la molécula, se deduce que la posición exacta de los picos descritos en la Tabla 1 varía dependiendo del tipo de molécula analizada.

Además, cabe destacar que la espectroscopia Raman también es sensible a la detección de las aguas de hidratación, lo que puede ser empleado como indicador adicional sobre el posible estado de hidratación del perclorato. En detalle, la molécula de H_2O , tiene 3 modos de vibración y podemos detectarla por la aparición de dos bandas anchas alrededor de $3450\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ y de 1600 cm^{-1} .

Los espectros Raman de los tres compuestos se describen a continuación.

4.1.1. Perclorato de sodio monohidratado ($\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

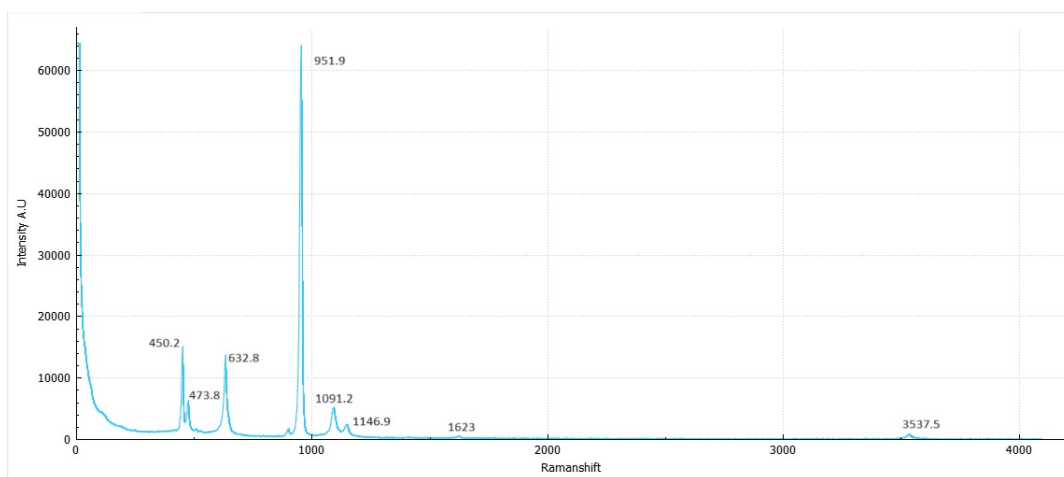


Figura 11. Espectro Raman medido a presión atmosférica (1atm) y temperatura ambiente (22°C) para el $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

En el espectro del perclorato de sodio hidratado (Figura 11) puede observarse un pico principal medido a 951.9 cm^{-1} correspondiente al modo vibracional ν_1 , estiramiento simétrico del enlace Cl-O. En torno a este pico, se encuentran varios más que corresponden a los modos vibracionales ν_2 y ν_3 , deformación simétrica y estiramiento anti-simétrico, respectivamente. Las bandas que se sitúan a 1091.2 y 1146.9 cm^{-1} indican el estiramiento anti-simétrico. La banda desdoblada que aparece a 450.2 y 473.8 cm^{-1} es el indicativo de la deformación simétrica. Por último, la deformación asimétrica, modo de vibración ν_4 . Aparece como una banda estrecha a 632.8 cm^{-1} . Por otro lado, se trata de una molécula hidratada por lo que, además, a 3537.5 cm^{-1} vemos otro pico que se trata del modo de vibración ν_1 del enlace O-H del agua y a 1623 cm^{-1} se manifiesta el modo de flexión (ν_2) H-O-H como una banda de muy baja intensidad, pero apreciable.

En teoría, los modos de vibración ν_3 y ν_4 son inactivos en Raman pero debido a una ruptura en la simetría tetraédrica ideal al tratarse de un estado cristalino, podemos verlos en los espectros (Zapata & García-Ruiz, 2018).

4.1.2. Perclorato de magnesio hexahidratado ($\text{MgClO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

En la Figura 12 se presenta el espectro de $\text{MgClO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, esta vez la banda principal se sitúa en 933.8 cm^{-1} indicando la presencia de ClO_4^- . Los picos laterales aparecen a 1112, 462, 504.4, 531.3 y 627.9 cm^{-1} y, por último, alrededor de 3532.5 cm^{-1} vemos un pico más pronunciado que para el espectro anterior, tratándose del correspondiente a la vibración O-H de agua. A 1629.5 cm^{-1} se manifiesta el modo de flexión (ν_2) H-O-H.

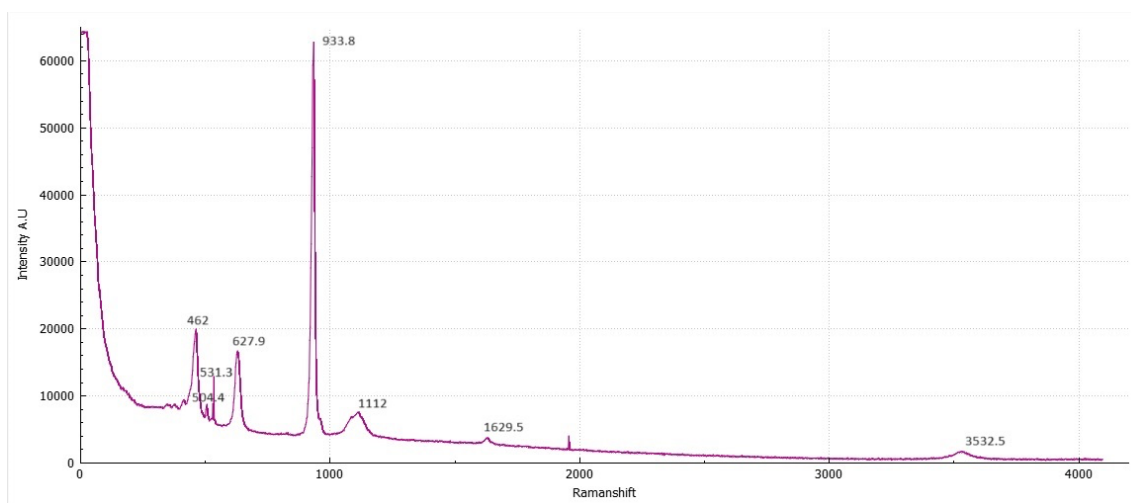


Figura 12. Espectro de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ medido a presión atmosférica (1atm) y temperatura ambiente (22°C).

4.1.3. Perclorato de calcio tetrahidratado ($\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

En la Figura 13, aparece el espectro del último compuesto estudiado, el $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. La banda característica del anión perclorato aparece a 951.8 cm^{-1} (ClO_4^-) y sus picos alrededor que han cambiado de forma y de desplazamiento respecto a los anteriores, situándose esta vez en 457.2, 632.1, 1090.8 y 1128.2 cm^{-1} . Esta vez, la presencia de agua se puede demostrar gracias a una banda más ancha que se encuentra en torno a los 3510 cm^{-1} y la banda de 1637.4 cm^{-1} correspondiente a la flexión H-O-H.

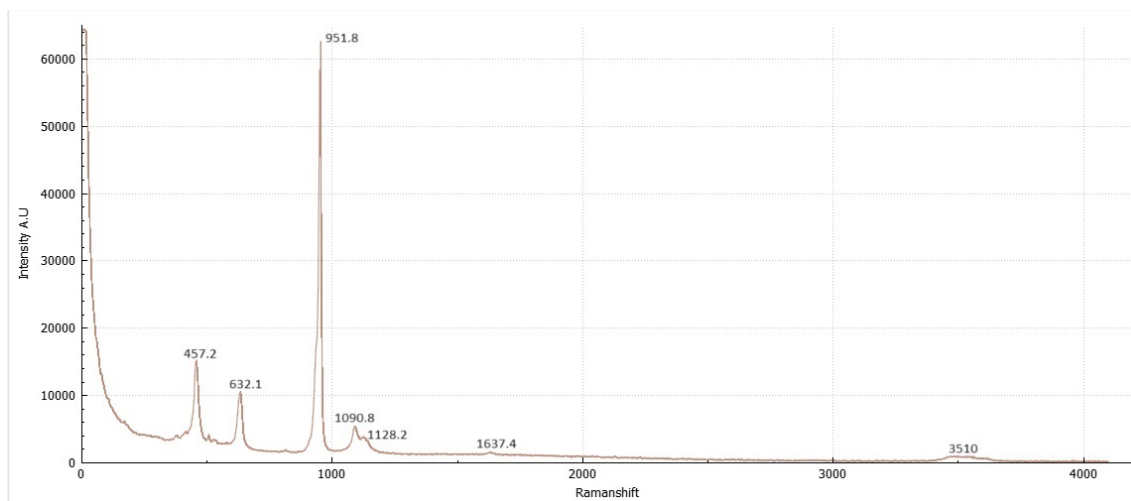


Figura 13. Espectro de $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ medido a presión atmosférica (1atm) y temperatura ambiente (22°C).

4.1.4. Comparación de los tres espectros Raman

Si comparamos los tres percloratos observamos varias diferencias que se pueden apreciar en la figura 14. En rasgos generales se observa el desplazamiento de algunas bandas y su desdoblamiento como ocurre, por ejemplo, en el caso del $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en las bandas que aparecen para los modos ν_2 y ν_3 . Por otro lado, las bandas que proporcionan las moléculas de H_2O también son diferentes, siendo más ancha para el perclorato de calcio y más intensa para el de magnesio, el perclorato de mayor estado de hidratación de los tres.

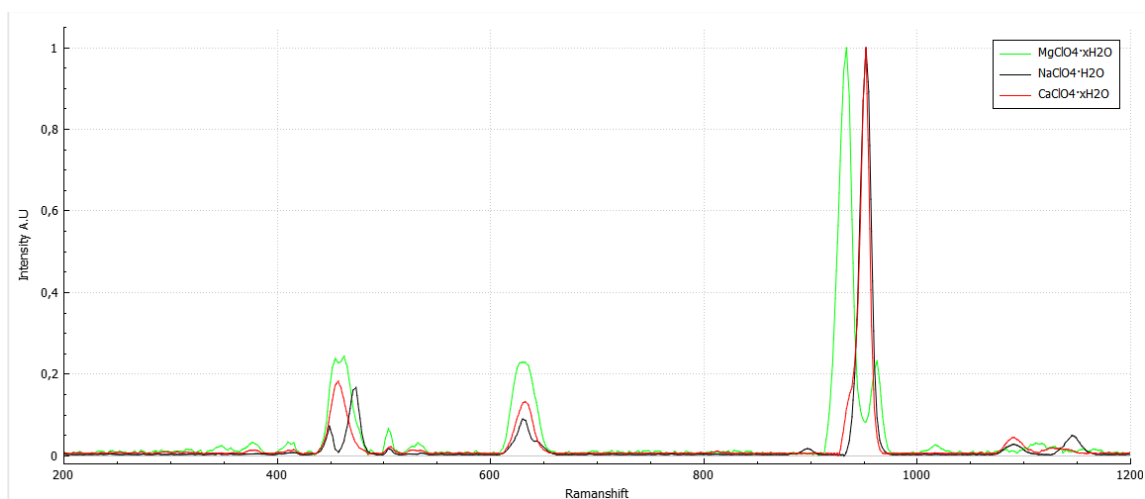


Figura 14. Conjunto de espectros recogidos a presión atmosférica y temperatura ambiente.

Comparando los espectros de los 3 compuestos podemos confirmar que el catión que acompaña al perclorato influye en su espectro, no solo en la forma de los picos (desdoblamiento de bandas) si no en el desplazamiento de los mismos. La banda principal

de estiramiento simétrico del Cl-O para los percloratos de calcio y sodio se sitúa en 951.9 cm^{-1} mientras que para el perclorato de magnesio esta se desplaza a 933.8 cm^{-1} y se encuentra desdoblada. La discriminación Raman entre los compuestos de Ca y Na se puede llevar al cabo evaluando la posición de los picos secundarios. En detalle, las bandas laterales que se sitúan entre 400 y 700 cm^{-1} también son muy diferentes. para el perclorato de Ca solo se observa una única banda (457 cm^{-1}) mientras que para el NaClO_4 (474 cm^{-1}) y para el Mg (462 cm^{-1}) se pueden observar dobletes.

Por todo lo anterior, se comprueba que la espectroscopía Raman es capaz de discriminar los percloratos según el catión que le acompaña (Na, Mg o Ca), por el desplazamiento y forma de las bandas, y su estado de hidratación, si hay o no presencia de las bandas OH.

4.2. Análisis Raman de percloratos en presiones atmosféricas Marcianas.

En la segunda fase, los tres percloratos hidratados fueron medidos a temperatura ambiente terrestre (20°C) y presión Marciana (6.5mBar), para evaluar el efecto que este último parámetro tiene en la deshidratación de las muestras. Para ello, los análisis Raman de las muestras se realizaron empleando la cámara atmosférica ACME.

4.2.1. Perclorato de sodio.

Después de posicionar la muestra en el interior de la cámara ACME, se capturó un primer espectro Raman sin variar las condiciones de presiones atmosférica. Después de bajar la presión atmosférica en el interior de la cámara a $P=6.5\text{mbar}$, se tomó una serie de 57 espectros Raman de manera secuencial ajustando el tiempo de adquisición a 5000ms y fijando el número de acumulaciones en 5. La duración total del experimento fue aproximadamente de 26 minutos.

Durante el experimento, fue posible observar como a medida que avanza el tiempo las bandas ν_2 y ν_4 cambian. En detalle, la banda ν_2 (deformación) se desplaza y la ν_4 (estiramiento anti simétrico) se desdobra hasta apreciar un doblete claro y el inicio de uno nuevo (619 y 627 cm^{-1} , Figura 17). Además, se va apreciando la pérdida de agua, la banda menos intensa a 1622 cm^{-1} va desapareciendo hasta que ya no se aprecia al igual que en la banda a 3532cm^{-1} que desaparece por completo tras 22 minutos.

En Figura 15 se comparan los espectros Raman obtenidos de la muestra de perclorato de sodio en distintas fases del experimento.

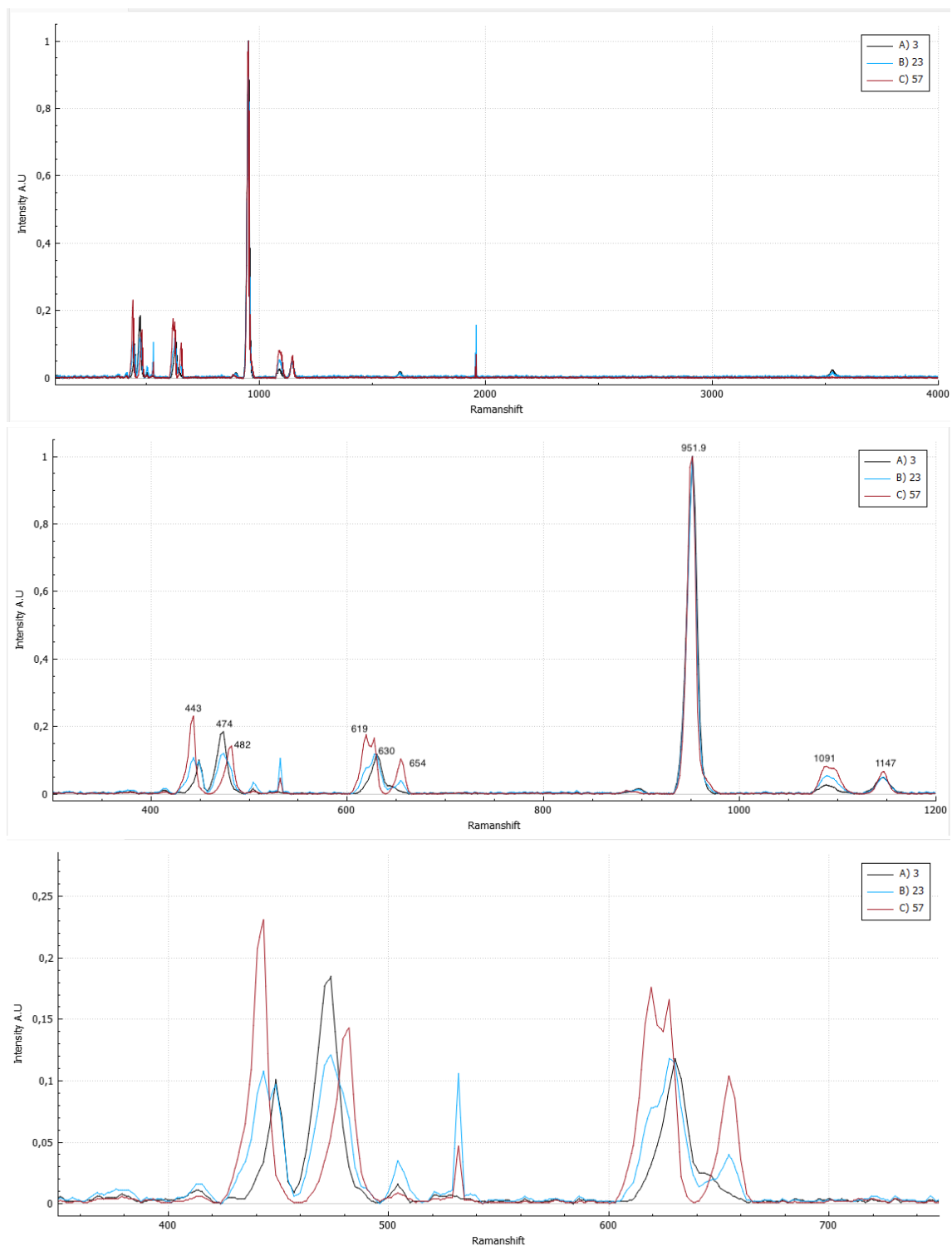


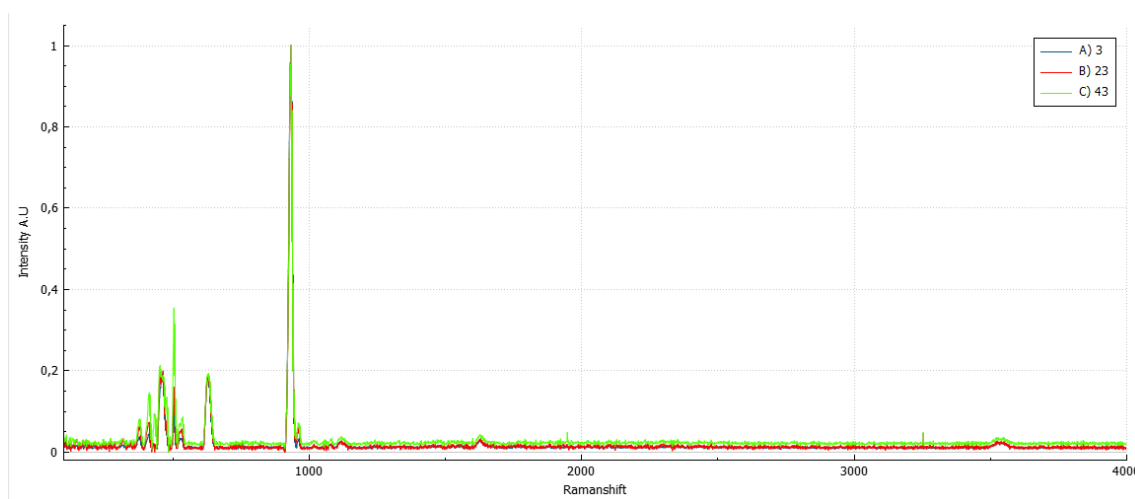
Figura 15. Espectros Raman del perclorato de Na, registrados a $P=6.5$ mbar con un tiempo de adquisición de 5000ms y 5 acc. Arriba: comparativa general de los espectros. Centro: comparativa del pico principal; Abajo: Comparativa de los picos secundarios; A: espectro n°3 (2 minutos tras el principio del experimento); B: espectro n° 23 (10 minutos); C: espectro n° 57 (25 minutos).

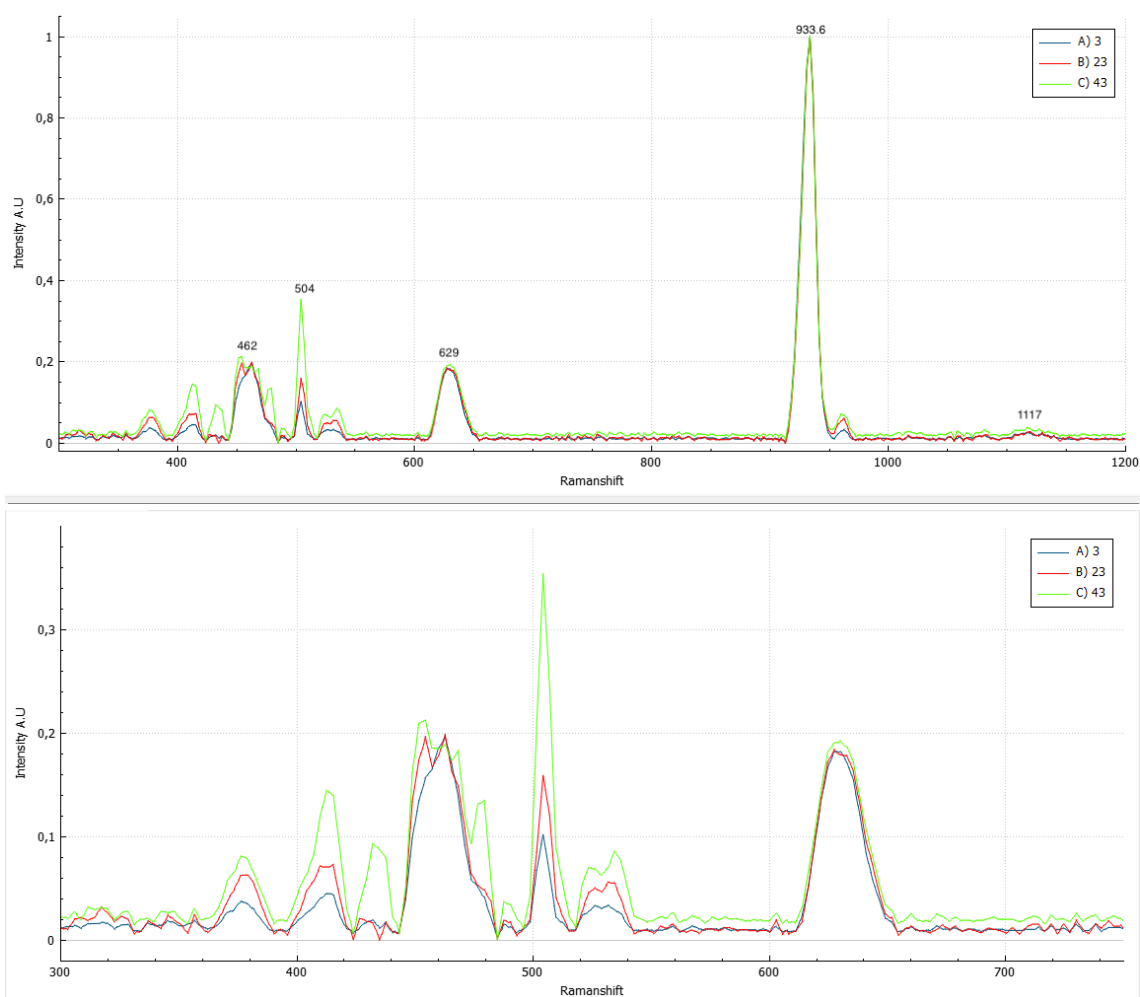
Considerando los cambios observados en los espectros Raman obtenidos, podemos determinar que el experimento se concluyó con la deshidratación completa del $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

4.2.2. Perclorato de magnesio.

Para el perclorato de magnesio, se prosiguió de la misma manera que para el de sodio y se analizó en la cámara ACME. Al no observarse ningún cambio se introdujo la muestra durante 72 horas a Presión marciana (6.5mbar) en la misma cámara y, una vez pasado el tiempo, se registró una nueva serie de 68 espectros con tiempo de adquisición de 12 segundos y 5 acumulaciones.

En Figura 16 se comparan los espectros Raman obtenidos de la muestra de perclorato de magnesio en distintas fases del experimento.





*Figura 16. Espectros Raman del perclorato de Mg registrados a $P=6.5$ mbar con un tiempo de adquisición de 12000ms y 5 acc. Arriba: comparativa general de los espectros. Centro: comparativa del pico principal; Abajo: Comparativa de los picos secundarios; **A**: espectro n° 3 (3 minutos tras el principio del experimento); **B**:espectro n° 23 (23 minutos); **C**: espectro n°43 (43 minutos).*

Durante el experimento, pudimos observar como las bandas laterales posicionadas entre 350 y 500 cm^{-1} han cambiado su forma, apreciando el inicio del desdoblamiento de una de ellas (Figura 18). Esto podría ser un indicativo del inicio de la deshidratación parcial del perclorato. Sin embargo, a pesar de alargar el experimento durante 3 días, no ha sido posible alcanzar la deshidratación completa del compuesto. Por lo cual llegamos a la conclusión de que el $\text{MgClO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sufre una deshidratación parcial cuando resulta expuesto a presión atmosférica marciana.

4.2.3. Perclorato de calcio.

Con el perclorato de calcio tetrahidratado se actuó de forma similar al $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. En primer lugar, se realizaron los experimentos con la cámara ACME

y no se observó ningún cambio. Después, la muestra permaneció en ACME durante 72 horas a una presión de 6.5mbar. Tras esto, se registraron un total de 30 espectros con un tiempo de adquisición de 5.5 segundos y 5 acumulaciones.

En Figura 17 se comparan los espectros Raman obtenidos de la muestra de perclorato de calcio en distintas fases del experimento.

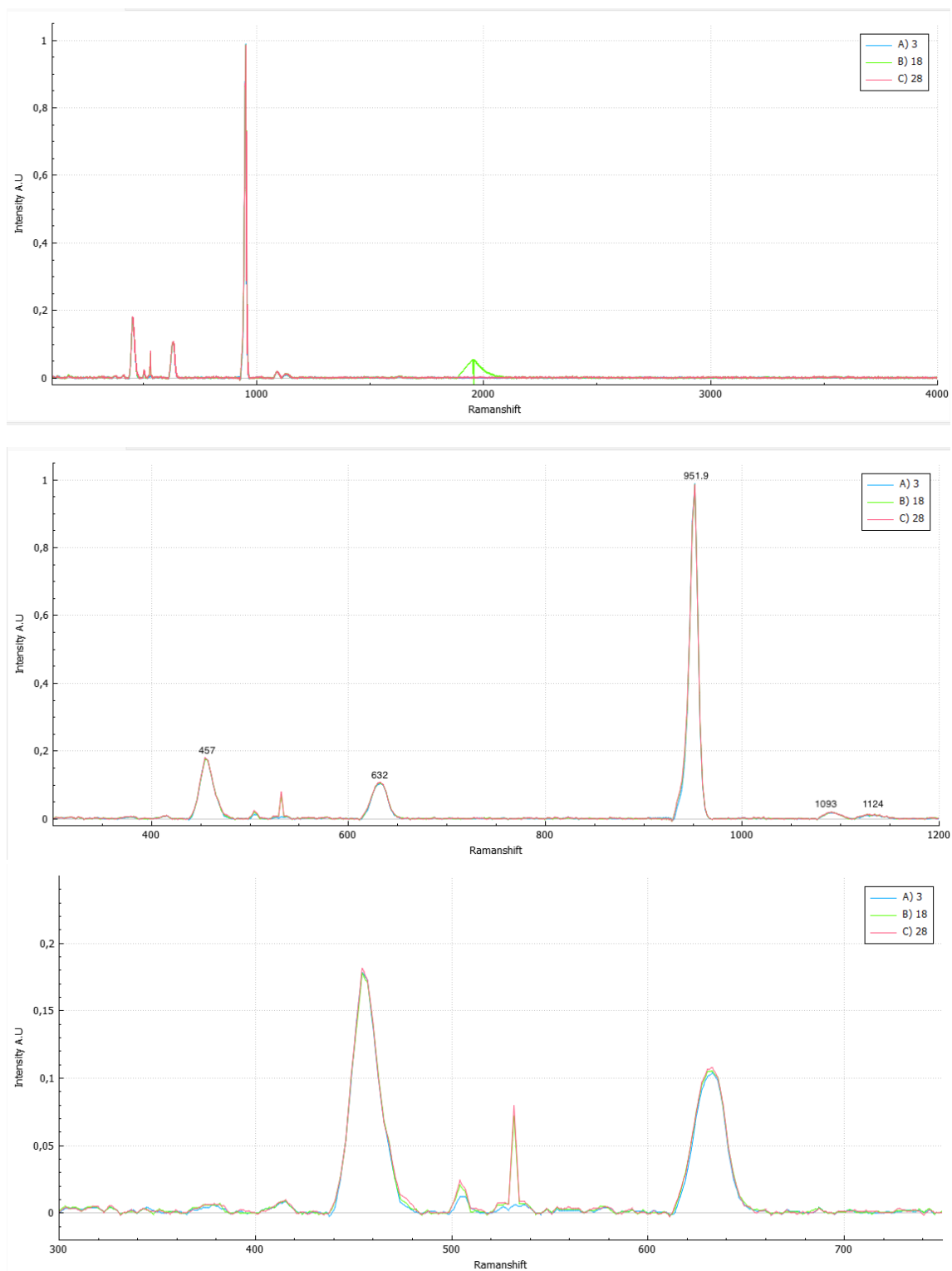


Figura 17. Espectros Raman del perclorato de Ca registrados a $P=6.5$ mbar con un tiempo de adquisición de 5500ms y 5 acc. Arriba: comparativa general de los espectros. Centro: comparativa del pico principal; Abajo: Comparativa de los picos secundarios; A: espectro n°3 (2 minutos tras el principio del experimento); B: espectro n° 18 (8 minutos); C: espectro n°28 (14 minutos).

A lo largo del experimento no se observó ningún desplazamiento ni alteración en la forma de ninguna de las bandas, concluyendo que, a diferencia de los compuestos anteriores, este no sufre ningún proceso de deshidratación (ni total ni parcial) cuando resulta expuesto a presión atmosférica marciana.

4.3. Análisis Raman del perclorato de sodio en presiones atmosféricas y temperaturas Marcianas.

En la tercera fase, se ha monitorizado la posible deshidratación del perclorato de sodio hidratado en condiciones de temperatura y presión Marciana (6.5mBar), siendo esto el perclorato más abundante en el planeta rojo. En este caso, se realizaron experimentos a tres temperaturas distintas que, como se describirá en el apartado 4.4, son relevantes para las misiones NASA/Mars 2020 y ESA/ExoMars:

- -5 °C (temperatura interna del laboratorio analítico a bordo del rover de la misión ExoMars);
- -40 °C (temperatura teórica a 2 metros bajo la superficie de Marte, siendo esta la profundidad alcanzada por el taladro del rover de la misión ExoMars);
- -75 °C (temperatura mínima superficial detectada en el cráter Jezero, donde está operando el rover de la misión NASA/Mars 2020);

Para ello, los análisis Raman de las muestras se realizaron empleando la cámara atmosférica LINKAM.

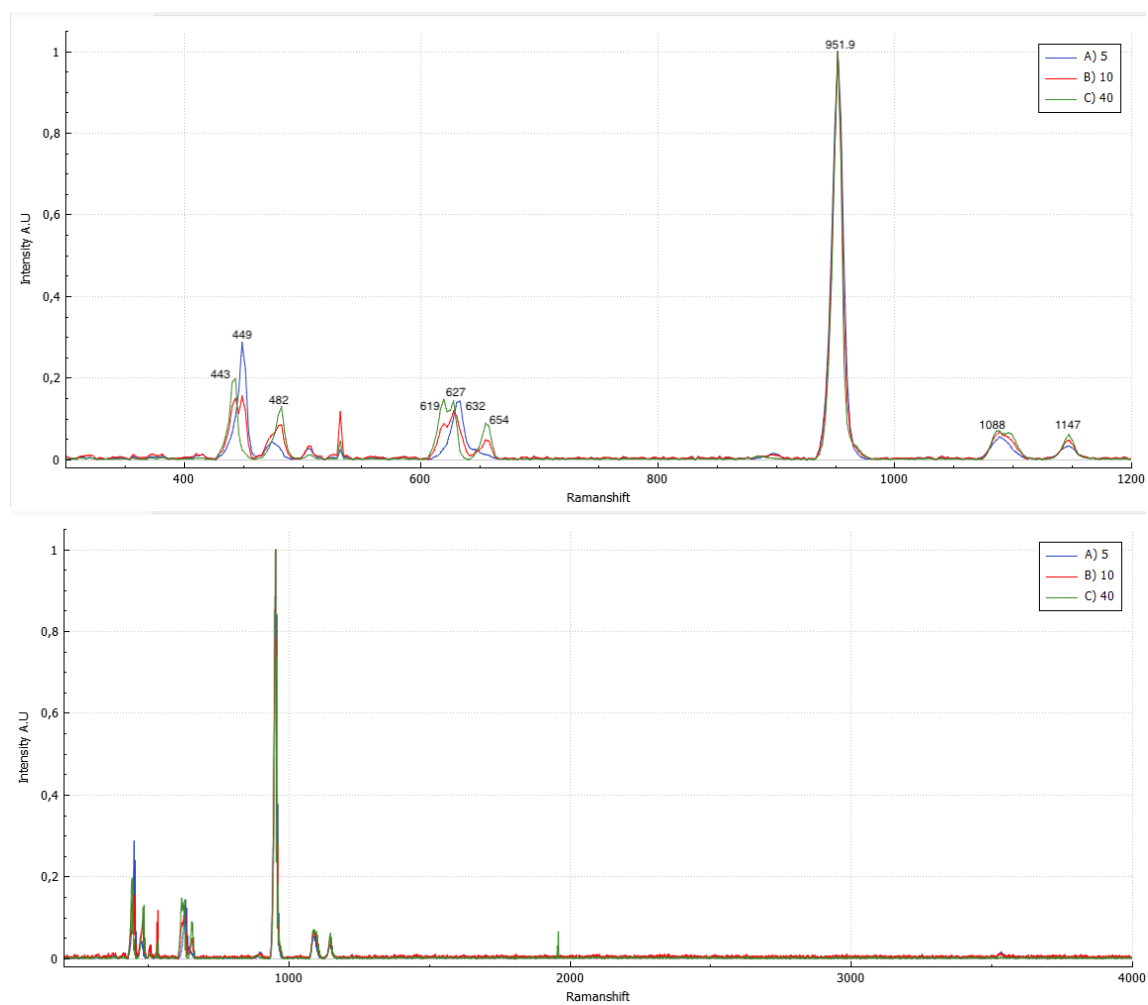
4.3.1. Monitorización de la deshidratación del perclorato de sodio cuando es expuesto a temperaturas de -5°C.

Después de posicionar la muestra en la cámara LINKAM y bajar los valores de presiones y temperatura hasta los valores deseados (-5 °C y 6.5mbar, respectivamente), se tomó una serie de 45 espectros Raman de manera secuencial ajustando el tiempo de adquisición a 5000ms y fijando el número de acumulaciones en 5. La duración total del experimento fue aproximadamente de 20 minutos).

En la Figura 18 se aprecia con facilidad el cambio entre los primeros espectros medidos y los últimos. El pico principal no se desplaza y tampoco varía su forma. Sin embargo, en los picos laterales esto sí ocurre. Podemos ver que las bandas que se coloca en 445 cm^{-1} ,

empieza a desdoblarse como ocurre en el espectro 10 (azul) para que después acabe desplazándose al igual que la banda situada inicialmente en 470cm^{-1} , como hemos visto que ocurre en apartados anteriores. Sucede lo mismo para la banda medida a 640 cm^{-1} se desdoblan pudiendo distinguir dos bandas y el inicio en una de ellas de desdoblamiento.

La posición de las nuevas bandas desplazadas y desdobladas coincide con la posición característica de para el perclorato de sodio deshidratado como se menciona en literaturas anteriores (Zapata & García-Ruiz, 2018).



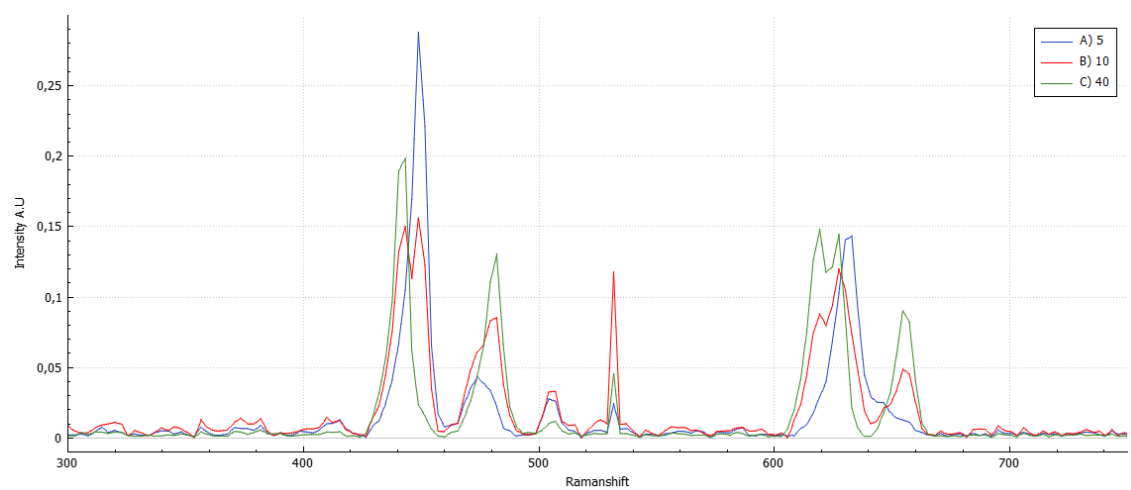
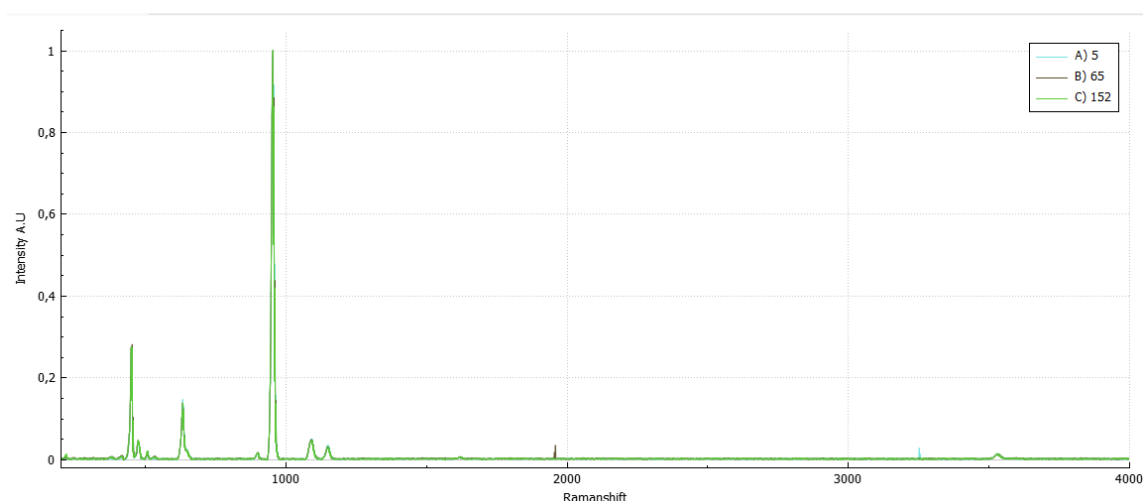


Figura 18. Espectros Raman del perclorato de Na, registrados a $P=6.5$ mbar con un tiempo de adquisición de 5000ms y 5 acc. Arriba: comparativa general de los espectros. Centro: comparativa del pico principal; Abajo: Comparativa de los picos secundarios; A: espectro n°5 (3 minutos tras el principio del experimento); B: espectro n° 10 (6 minutos); C: espectro n° 40 (24 minutos).

Estos resultados demuestran que, al bajar la temperatura desde $+22^{\circ}\text{C}$ (apartado 4.21) a -5°C (valor relevante para la misión ExoMars, como se ha descrito anteriormente), seguimos observando la deshidratación del compuesto.

4.3.2. Monitorización de la deshidratación del perclorato de sodio cuando es expuesto a temperaturas de -40°C .

Procedemos de la misma forma que para la monitorización a -5°C .



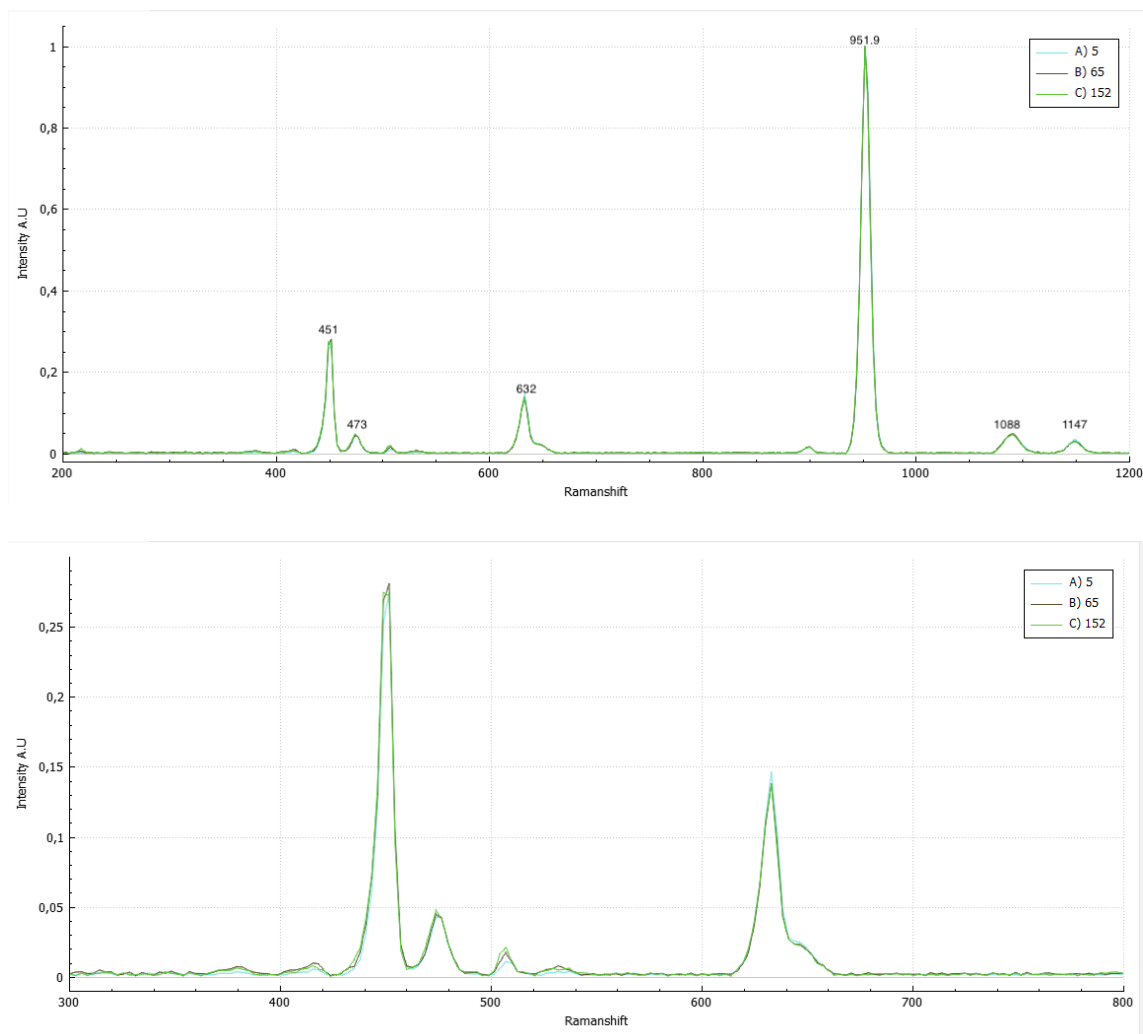


Figura 19. Espectros Raman del perclorato de Na, registrados a $P=6.5$ mbar con un tiempo de adquisición de 2100ms y 5 acc. Arriba: comparativa general de los espectros. Centro: comparativa del pico principal; Abajo: Comparativa de los picos secundarios; A: espectro n°5 (1 minuto tras el principio del experimento); B:espectro n° 65 (11 minutos); C: espectro n° 152 (26 minutos).

Al contrario que para la monitorización a -5°C , en este caso los picos del perclorato de sodio no varían de posición o intensidad. Además, no se observa la formación de ningún pico adicional (Figura 19). Estos resultados demuestran que, al bajar la temperatura a -40°C (valor relevante para la misión ExoMars), la deshidratación no ocurre.

4.3.3. Monitorización de la deshidratación del perclorato de sodio cuando es expuesto a temperaturas de -75°C .

Al igual que para los dos experimentos anteriores, se toma uno a Presión y Temperatura ambiente, después se baja la temperatura hasta -75°C y cuando esta es estable se ajusta el tiempo de adquisición y empieza la monitorización.

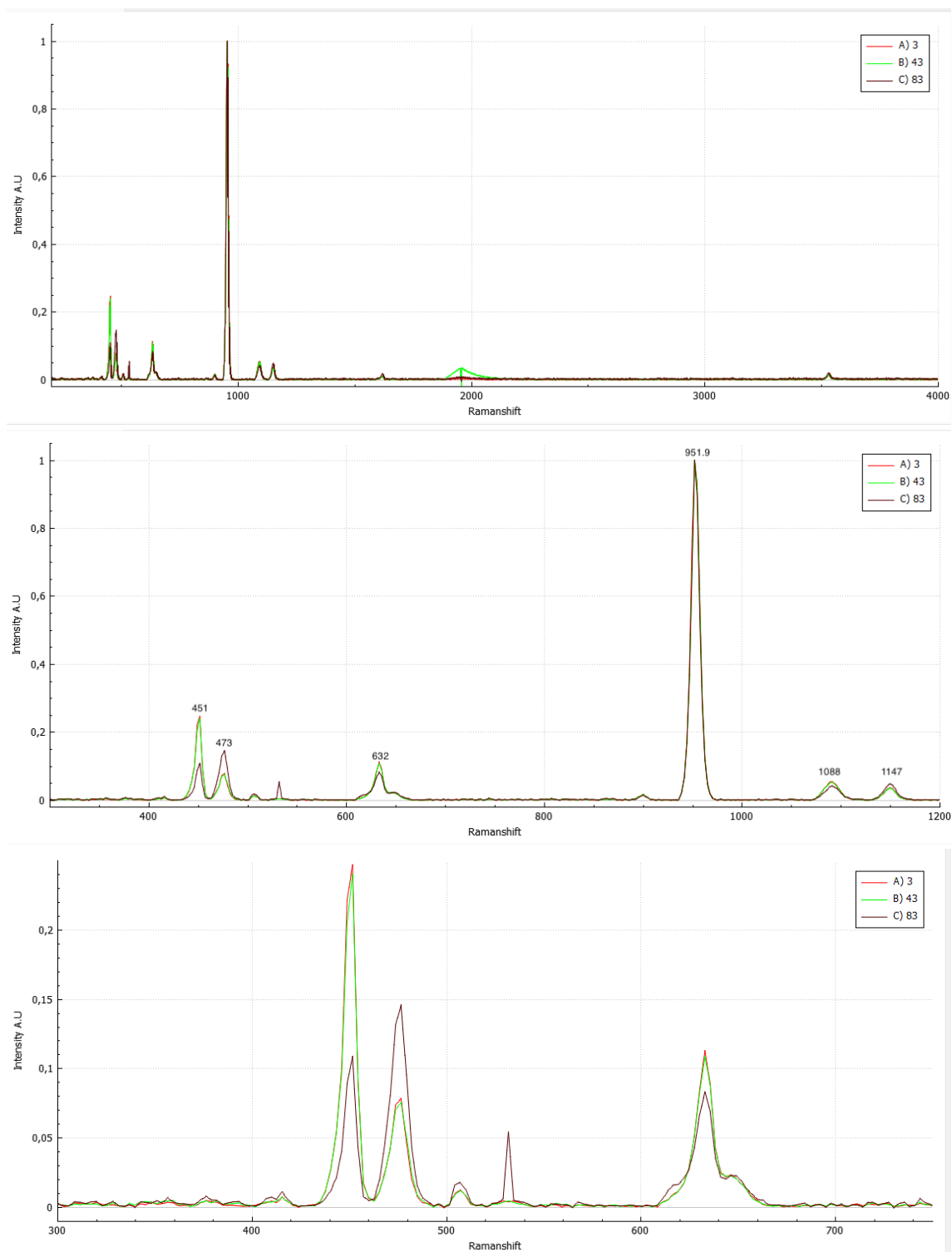


Figura 20. Espectros Raman del perclorato de Na, registrados a $P=6.5$ mbar con un tiempo de adquisición de 3800ms y 5 acc. Arriba: comparativa general de los espectros. Centro: comparativa del pico principal; Abajo: Comparativa de los picos secundarios; **A**: espectro n°3 (1,5 minutos tras el principio del experimento); **B**: espectro n° 43 (14 minutos); **C**: espectro n° 83 (27 minutos).

Como se observa en la Figura 20, en estos experimentos no ha sido posible observar la formación de picos adicionales. Sin embargo, hay un cambio en la intensidad entre los

picos que medimos en 450 y 475 cm^{-1} . Estos resultados demuestran que, al bajar la temperatura a -75°C (valor relevante para la misión Mars 2020), la deshidratación no ocurre. Además, demuestra que temperaturas muy bajas afectan a la intensidad a la que vibran los enlaces moleculares responsables del modo de vibración ν_2 (deformación simétrica), causando una variación en el ratio de intensidad de los picos característicos del compuesto.

4.4. Evaluar los resultados obtenido en perspectiva de las misiones Mars 2020 y ExoMars

4.4.1. Mars 2020.

Una de las características del rover Perseverance que lleva a cabo esta misión es la preparación de *abraded patches* a pocos centímetros de profundidad exponiendo la superficie interna de la roca a las condiciones atmosféricas del exterior. Las temperaturas registradas en Jezero por MEDA bajan hasta un mínimo de -75°C .

Si analizamos los resultados que hemos obtenido durante el trabajo, indican que al exponer el perclorato al exterior este puede irse deshidratando, dependiendo del catión que le acompañe y de la temperatura externa a la hora de realizar el análisis del *abraded patch*. Para el caso del sodio, la deshidratación es más rápida que para el resto, hablando de tan solo minutos, de forma que, aunque instrumentos como SuperCam o Sherloc sean capaces de discriminar la hidratación de los percloratos, la efectiva detección de perclorato de sodio hidratado solo puede ocurrir en el caso de que el *abraded patch* quede expuesto a temperaturas muy bajas ($<40^{\circ}\text{C}$) desde el momento de su preparación hasta el de su análisis Raman.

4.4.2. ExoMars.

Durante la misión ExoMars, el rover Rosalind Franklin tomará muestras a 2 metros de profundidad. Las temperaturas a esta altura del subsuelo son de aproximadamente -40°C (Jones et al., 2011). Después, estas muestras se enviarán al interior del rover (donde se localizan los instrumentos analíticos) que se mantendrán a una temperatura constante de -5°C .

A diferencia de la misión anterior, las muestras se mantienen a una temperatura constante sin importar cuál es la temperatura exterior. Aun así, según nuestros estudios, el perclorato de sodio a -5°C se deshidrata igualmente, aunque lo haga más lentamente que a temperatura ambiente. Por lo tanto, podemos deducir que, a pesar de que el RLS puede discriminar percloratos hidratados de los anhidros, la efectiva capacidad de identificar la posible hidratación de los percloratos depende del catión que lleve asociado. En el caso

del sodio, la detección Raman de la fase hidratada es muy difícil, ya que estos experimentos demuestran que el compuesto se deshidratará una vez entregado en el interior del rover. Para el perclorato de magnesio y de calcio habría posibilidades bastantes superiores de que durante el proceso de manipulación de la muestra esta no se deshidrate ya que a temperaturas superiores el de calcio no se deshidrata y el de magnesio sólo lo hace parcialmente. Por tanto, al disminuir la temperatura, en caso de deshidratarse este fenómeno se ralentizaría aún más.

5. Conclusiones.

Desde el principio del trabajo, aprendimos que la espectroscopía Raman es una herramienta muy útil para analizar compuestos como los percloratos pudiendo identificar el catión que lleva asociado y su estado de hidratación, además de comprender mejor esta espectroscopía y el tratamiento de sus resultados.

Con los experimentos a presiones marcianas pudimos ver cuál es el efecto que esta presión conlleva sobre el estado de hidratación de los percloratos concluyendo que este varía mucho en relación con el tipo de catión que acompaña al perclorato. El de sodio se deshidrata rápidamente, el de calcio se deshidrata parcialmente y en cuestión de días mientras que el de Mg no se deshidrata o, en caso de hacerlo, se llevaría a cabo de forma extremadamente lenta.

Durante la monitorización del perclorato de sodio, vimos el efecto que tiene la temperatura en el proceso de deshidratación: cuanto más baja, más tiempo necesita el compuesto para perder las moléculas de agua que lo acompañan.

Por tanto, concluimos el trabajo aprendiendo lo importante que es el proceso de manipulación de las muestras marcianas y su efecto en las fases minerales hidratadas. En ambas misiones, los rovers que las llevan a cabo están dotados de metodologías diferentes por lo que la toma de muestras es distinta en ellos, pero, en ninguna de las dos se puede asegurar que los percloratos detectados no estuvieran hidratados previamente. Esto se hace más notable para el caso del perclorato de sodio.

Para poder detectar fases hidratadas en Marte, la espectroscopía Raman es muy interesante y potente analíticamente, pero los análisis deberían hacerse nada más la muestra se recoja o, si fuera necesario, tras realizar el pretratamiento oportuno.

A la luz de los resultados obtenidos en este trabajo, en futuro sería conveniente seguir investigando el proceso de deshidratación de los percloratos en condiciones marcianas. Por ejemplo, ensayando los percloratos de calcio y magnesio a distintas temperaturas (tal y como se ha llevado al cabo con el de sodio), y hacer estudios comparativos para evaluar más en profundidad de qué manera el catión afecta la estabilidad del perclorato.

6. Bibliografía.

- Bhartia, R., Beegle, L. W., DeFlores, L., Abbey, W. J., Hollis, J. R., Uckert, K., Monacelli, B., Edgett, K. S., Kennedy, M. R., Sylvia, M., Aldrich, D., Anderson, M. S., Asher, S. A., Bailey, Z. J., Boyd, K., Burton, A. S., Caffrey, M., Calaway, M. J., Calvet, R. J., ... Zan, J. A. (2021). Perseverance's Scanning Habitable Environments with Raman and Luminescence for Organics and Chemicals (SHERLOC) Investigation [Article]. *Space Science Reviews*, 217(58). <https://doi.org/10.1007/s11214-021-00812-z>
- Cabrol, N. A., & Grin, E. A. (2018). The NASA Mars 2020 Rover Mission and the Search for Extraterrestrial Life [Bookitem]. In *From Habitability to Life on Mars*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809935-3.00010-4>
- Cottin, H., Kotler, J. M., Bartik, K., Cleaves, H. J., Cockell, C. S., de Vera, J.-P. P., Ehrenfreund, P., Leuko, S., Ten Kate, I. L., Martins, Z., Pascal, R., Quinn, R., Rettberg, P., & Westall, F. (2017b). Astrobiology and the Possibility of Life on Earth and Elsewhere [Article]. *Space Science Reviews*, 209(1–4), 1–42. <https://doi.org/10.1007/s11214-015-0196-1>
- Elsaesser, A., Burr, D. J., Mabey, P., Urso, R. G., Billi, D., Cockell, C., Cottin, H., Kish, A., Leys, N., van Loon, J. J. W. A., Mateo-Marti, E., Moissl-Eichinger, C., Onofri, S., Quinn, R. C., Rabbow, E., Rettberg, P., de la Torre Noetzel, R., Slenzka, K., Ricco, A. J., ... Westall, F. (2023). Future space experiment platforms for astrobiology and astrochemistry research [Article]. *NPJ Microgravity*, 9(1), 43–43. <https://doi.org/10.1038/s41526-023-00292-1>
- Farley, K. A., Williford, K. H., Stack, K. M., Bhartia, R., Chen, A., de la Torre, M., Hand, K., Goreva, Y., Herd, C. D. K., Hueso, R., Liu, Y., Maki, J. N., Martinez, G., Moeller, R. C., Nelessen, A., Newman, C. E., Nunes, D., Ponce, A., Spanovich, N., ... Wiens, R. C. (2020). Mars 2020 Mission Overview [Article]. *Space Science Reviews*, 216(8), 142. <https://doi.org/10.1007/s11214-020-00762-y>
- Goudge, T. A., Milliken, R. E., Head, J. W., Mustard, J. F., & Fassett, C. I. (2017). Sedimentological evidence for a deltaic origin of the western fan deposit in Jezero crater, Mars and implications for future exploration. *Earth and Planetary Science Letters*, 458, 357–365. <https://doi.org/10.1016/J.EPSL.2016.10.056>
- Jones, E. G., Lineweaver, C. H., & Clarke, J. D. (2011). An extensive phase space for the potential martian biosphere [Article]. *Astrobiology*, 11(10), 1017–1033. <https://doi.org/10.1089/ast.2011.0660>
- López Reyes, G. E., Veneranda, M., Manrique Martínez, J. A., González Martín, Á., Moral Inza, A. G., Pérez Canora, C., Rodríguez Prieto, J. A., Sanz Arranz, J. A., Saiz Cano, J., Lalla, E. A., Konstantinidis, M., Prieto Ballesteros, O., Medina García, J., González Delgado, M. Á., Charro Huerga, M. E., López Rodríguez, J. M., & Rull Pérez, F. (2021). The Raman laser spectrometer ExoMars simulator (RLS Sim): A heavy-duty Raman tool for ground testing on ExoMars [Article]. *J Raman Spectrosc* 2022, 53(3), 382. <https://doi.org/10.1002/jrs.6281>

- Manrique, J. A., López Reyes, G., Cousin, A., Rull, F., Maurice, S., Wiens, R. C., Madsen, M. B., Madariaga Mota, J. M., Gasnault, O., Aramendia, J., Arana, G., Beck, P., Bernard, S., Bernardi, P., Bernt, M. H., Berrocal, A., Beyssac, O., Caïs, P., Castro, C., ... Veneranda, M. (2020). *SuperCam Calibration Targets: Design and Development* [Article]. *Space Sci Rev* 216, 138 (2020).
<https://doi.org/10.1007/s11214-020-00764-w>
- Maurice, S., Wiens, R. C., Bernardi, P., Caïs, P., Nelson, T., Reess, J.-M., Deleuze, M., Rull, F., Manrique, J.-A., André, Y., Angel, S. M., Beck, P., Beyssac, O., Bousquet, B., Boutillier, M., Cadu, A., Chide, B., Clark, K., Clegg, S., ... Wong, K. W. (2021). The SuperCam Instrument Suite on the Mars 2020 Rover: Science Objectives and Mast-Unit Description [Article]. *Space Science Reviews*, 217(3).
<https://doi.org/10.1007/s11214-021-00807-w>
- Quantin-Nataf, C., Carter, J., Mandon, L., Thollot, P., Balme, M., Volat, M., Pan, L., Loizeau, D., Millot, C., Breton, S., Dehouck, E., Fawdon, P., Gupta, S., Davis, J., Grindrod, P. M., Pacifici, A., Bultel, B., Allemand, P., Ody, A., ... Broyer, J. (2021). Oxia Planum: The Landing Site for the ExoMars “Rosalind Franklin” Rover Mission: Geological Context and Prelanding Interpretation [Article]. *Astrobiology*, 21(3), 345-366. <https://doi.org/10.1089/ast.2019.2191>
- Soffen, G. A. (1999). Astrobiology [Article]. *Advances in Space Research*, 23(2), 283–288. [https://doi.org/10.1016/S0273-1177\(99\)00048-4](https://doi.org/10.1016/S0273-1177(99)00048-4)
- Thombre, R., & Vaishampayan, P. (2022). Future of life in the Solar System and beyond [Bookitem]. In *New Frontiers in Astrobiology*. Elsevier.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824162-2.00001-4>
- Vago, J. L., Westall, F., Coates, A. J., Jaumann, R., Korablev, O., Valérie, C., Mitrofanov, I., & Rull Pérez, F. (2017). *Habitability on Early Mars and the Search for Biosignatures with the ExoMars Rover* [Article]. *Astrobiology*, 17(6-7), 471-510. <https://doi.org/10.1089/ast.2016.1533>
- Westall, F., Foucher, F., Bost, N., Bertrand, M., Loizeau, D., Vago, J. L., Kminek, G., Gaboyer, F., Campbell, K. A., Bréhéret, J.-G., Gautret, P., & Cockell, C. S. (2015). Biosignatures on Mars: What, Where, and How? Implications for the Search for Martian Life [Article]. *Astrobiology*, 15(11), 998-1029.
<https://doi.org/10.1089/ast.2015.1374>
- Wiens, R. C., Maurice, S., Robinson, S. H., Nelson, A. E., Cais, P., Bernardi, P., Newell, R. T., Clegg, S., Sharma, S. K., Storms, S., Deming, J., Beckman, D., Ollila, A. M., Gasnault, O., Anderson, R. B., André, Y., Michael Angel, S., Arana, G., Auden, E., ... Willis, P. (2020). *The SuperCam Instrument Suite on the NASA Mars 2020 Rover: Body Unit and Combined System Tests* [Article]. *Space Sci Rev* 217, 4 (2021). <https://doi.org/10.1007/s11214-020-00777-5>
- Wu, Z., Wang, A., & Ling, Z. (2016). Spectroscopic study of perchlorates and other oxygen chlorides in a Martian environmental chamber [Article]. *Earth and Planetary Science Letters*, 452, 123–132.
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.07.044>

Zapata, F., & García-Ruiz, C. (2018). The discrimination of 72 nitrate, chlorate and perchlorate salts using IR and Raman spectroscopy [Article]. *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 189, 535–542.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.08.058>