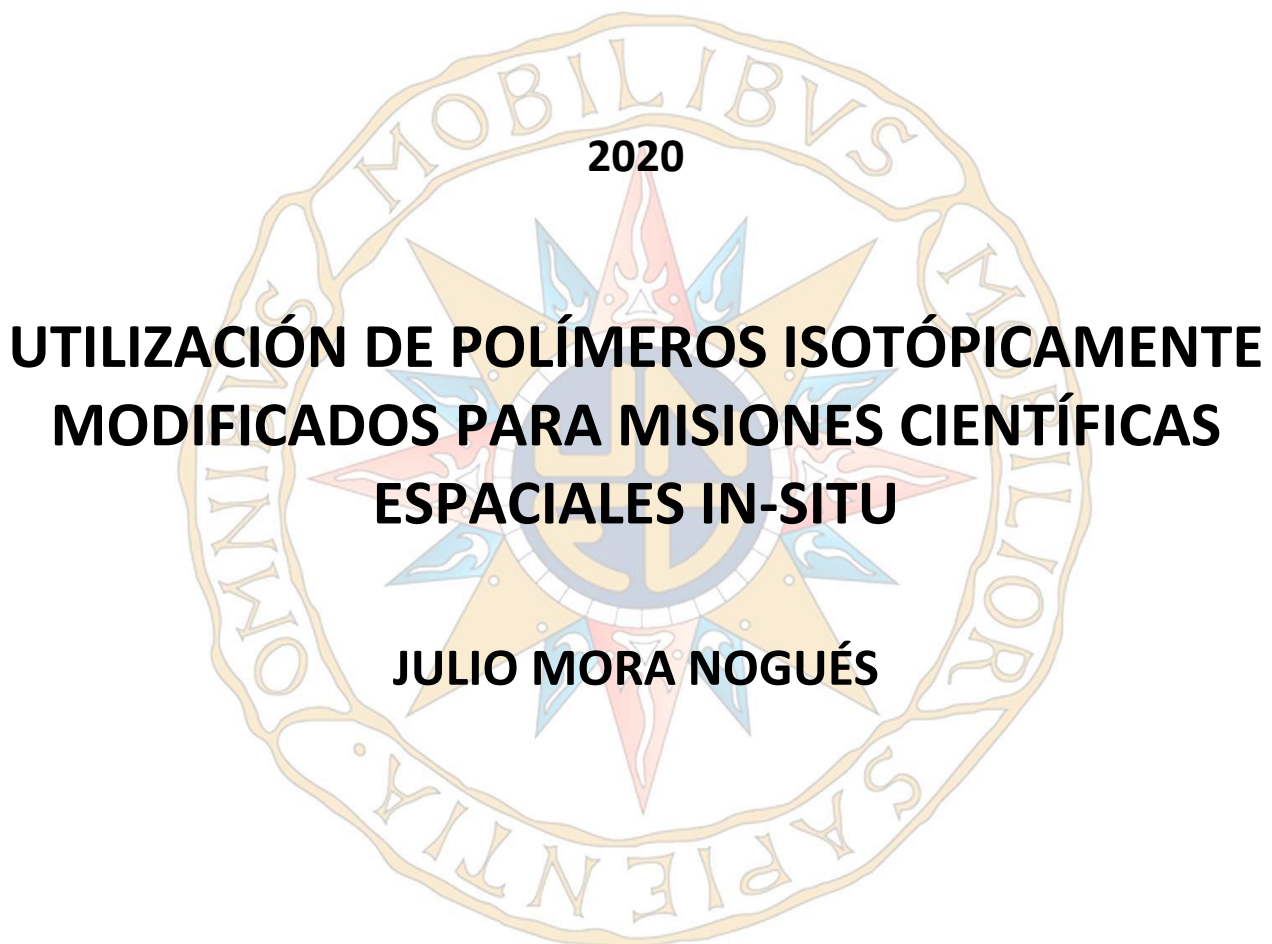


TESIS DOCTORAL



**UTILIZACIÓN DE POLÍMEROS ISOTÓPICAMENTE
MODIFICADOS PARA MISIONES CIENTÍFICAS
ESPACIALES IN-SITU**

JULIO MORA NOGUÉS

PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS

DIRECTOR: Dr. RICARDO ATIENZA PASCUAL

CODIRECTOR: Dr. AMADOR GARCÍA-SANCHO

TUTOR: Dr. JESÚS ÁLVAREZ RODRÍGUEZ



Escuela
Internacional
de Doctorado
EIDUNED

Programa de Doctorado en Ciencias

Madrid, Marzo de 2020

**UTILIZACIÓN DE POLÍMEROS ISOTÓPICAMENTE
MODIFICADOS PARA MISIONES CIENTÍFICAS
ESPACIALES IN-SITU**

JULIO MORA NOGUÉS

Memoria para optar al grado de Doctor en Ciencias

Dirigida por:

Dr. RICARDO ATIENZA PASCUAL
Científico Titular de la Defensa
Instituto Nacional de Técnica
Aeroespacial (INTA)

Dr. AMADOR GARCÍA-SANCHO
Director de Tecnología
Instituto Tecnológico del Plástico
(AIMPLAS)

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a mis Directores de Tesis, Ricardo y Amador, todos sus consejos, su guía, la libertad de acción que me han brindado y, sobre todo, su apoyo personal incondicional durante estos cuatro años, ¡muchas gracias!

A mi tutor, el Dr. Jesús Álvarez Rodríguez, por su asesoramiento y sus buenos consejos para preservar la confidencialidad en los primeros compases del estudio, y al Coordinador del Programa de Doctorado de Ciencias, el Profesor José Luis Martínez Guitarte, por toda su colaboración.

Muy especialmente a Guillermo López-Reyes que ha sido fundamental en que esta prueba de concepto tomase cuerpo, ha sido una guía y apoyo constante. A todos los compañeros que han participado en este trabajo: Margarita, José Antonio, Andoni, Rafa, Aurelio, Pepe, Pauline y sobre todo a mi compañero Alejandro. A mis Jefes por favorecer esta línea de investigación.

En la parte personal no he podido sentirme más respaldado, animado y apoyado. Gracias a todos mis amigos de dentro y fuera de INTA por interesarse siempre y brindarme grandes consejos.

Y como no, a mi familia, a los que siempre están a mi lado, y a los que sin estar ya, siempre llevo dentro, sois indispensables. A mi madre, pilar indiscutible en mi vida, apoyo incondicional y ejemplo personal y referente a seguir.

Para acabar, gracias infinitas a Vero, Lucía y Carlos. Gracias por toda vuestra ayuda y paciencia en todos los momentos que esta tesis nos ha quitado, este trabajo es tan mío como vuestro. Sois mi mayor inspiración y todo lo que hago es para y por vosotros.

ÍNDICE

ABREVIATURAS UTILIZADAS	vii
GLOSARIO DE FIGURAS, IMÁGENES, ESQUEMAS, TABLAS Y GRÁFICOS.....	xi
RESUMEN	xvii
PARTE I: ANTECEDENTES Y MARCO	1
1. CAPÍTULO 1: BÚSQUEDA DE VIDA EN EL ESPACIO Y PROTECCIÓN PLANETARIA	1
1.1. Exploración espacial	1
1.2. Misiones a Marte: ExoMars	6
1.3. Protección planetaria: contaminación bacteriana, molecular y de partículas.....	18
2. CAPÍTULO 2: VALIDACIÓN DE MATERIALES POLIMÉRICOS PARA USO ESPACIAL	39
3. CAPÍTULO 3: RADIOQUÍMICA Y MARCAJE ISOTÓPICO	55
3.1. Isótopos: características y abundancia natural	55
3.2. Marcaje isotópico y aplicaciones. Efecto isotópico	59
3.3. Análisis de isótopos	62
4. CAPÍTULO 4: OBJETIVOS DE LA TESIS	70
PARTE II: METODOLOGÍA	75
5. CAPÍTULO 5: SÍNTESIS DE POLÍMEROS.....	75
5.1. PET: Métodos de síntesis.....	75
5.2. Caracterización polimérica: TGA y DSC.....	78
6. CAPÍTULO 6: CARACTERIZACIÓN ANALÍTICA MEDIANTE LAS MISMAS TÉCNICAS QUE SE EMPLEARÁN EN LA MISIÓN EXOMARS.....	84
6.1. Espectroscopía Vibracional	84
6.1.1. Espectroscopía Raman.....	84
6.1.2. Espectroscopía FTIR (Fourier-Transform InfraRed)	86
6.2. Cromatografía de gases con espectrometría de masas (GC/MS)	88
7. CAPÍTULO 7: ENSAYOS DE VALIDACIÓN ESPACIAL.....	93
7.1. Desgasificación según ECSS-Q-ST-70-02C, <i>Thermal vacuum Outgassing test for the screening of space materials</i>	94
7.2. Desgasificación dinámica según ECSS-Q-TM-70-52A <i>Kinetic Outgassing of materials for space</i>	99
PARTE III: DISCUSIÓN DE RESULTADOS	101
8. CAPÍTULO 8: RESULTADOS. DISCUSIÓN	101

8.1. RESULTADOS DE OBJETIVO 1: SÍNTESIS DE UN MATERIAL FUNCIONAL INTEGRAL O PARCIALMENTE MARCADO ISOTÓPICAMENTE	102
8.1.1. Proceso de síntesis y purificación	102
8.1.2. Ensayos de caracterización de polímeros sintetizados mediante TGA y DSC ...	106
8.1.3. Resumen de resultados y adecuación al objetivo 1	109
8.2. RESULTADOS DE OBJETIVO 2: ESTUDIO DE LAS DIFERENCIAS ISOTÓPICAS INTRODUCIDAS MEDIANTE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS Y ESPECTROMÉTRICAS	111
8.2.1. Estudio de precursores monoméricos mediante Raman, FTIR y GC/MS.....	111
8.2.2. Caracterización por espectroscopía vibracional: Raman y FTIR de los polímeros sintetizados	131
8.2.3. Caracterización por espectrometría de masas de los polímeros sintetizados ..	149
8.2.4. Estudio de contaminación forzada mediante desgasificación en polímeros sin desgasificación térmica	157
8.2.5. Resumen de resultados y adecuación al objetivo 2	162
8.3. RESULTADOS DE OBJETIVO 3: ENSAYOS DE VALIDACIÓN ESPACIAL PARA LOS POLÍMEROS PROPUESTOS.....	166
8.3.1. Ensayo de desgasificación de los polímeros sintetizados	166
8.3.2. Resumen de resultados y adecuación al objetivo 3	172
9. CAPÍTULO 9: CONCLUSIONES	175
TRABAJOS FUTUROS.....	179
BIBLIOGRAFÍA	181

ABREVIATURAS UTILIZADAS

AE	Activation Energy
AIV	Assembly, Integration and Verification
ALD	Analytical Laboratory Drawer
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATOX	Atomic Oxygen
ATR	Attenuated total reflection
CAP	Cold Atmospheric Plasma
CARS	Coherent anti-Stokes Raman spectroscopy
CCD	Charge Coupled Device
CETEX	Committee on the Exploration of Extraterrestrial Space
CI	Chemical Ionization
CNES	Centre National d'Études Spatiales
COSPAR	Committee on space research
COSY	Correlation spectroscopy
CVCM	Collected Volatile Condensable Material
DHMR	Dry Heat Microbiological Reduction
DMT	Dimetiltereftalato
DOP	Dioctyl Phthalate - Dioctilftalato
DSC	Differential scanning calorimetry
ECSS	European Cooperation for Space Standardization
EI	Electronic Impact
EIC	Efecto Isotópico Cinético
EIE	Efecto isotópico de Equilibrio
END	Ensayos no destructivos
EMC	Electromagnetic compatibility
ESA	European Space Agency
ESI	Electrospray ionization
ExoMars	Exobiology on Mars
EXSY	Exchange spectroscopy
FAB	Fast atom bombardment
FD	Field desorption
FTIR	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy
GC/FID	Gas chromatography/Flame ionization detector
GC/MS	Gas chromatography/mass spectrometry
HabCat	Catalog of Nearby Habitable Systems
HMBC	Heteronuclear multiple Bond Correlation
HMQC	Heteronuclear multiple quantum coherence
HR	Humedad relativa
HSQC	Heteronuclear single quantum coherence

ICP-MS	Inductively coupled plasma mass spectrometry
IPA	Isopropilic alcohol – Alcohol isopropílico
IRMS	Isotope-ratio mass spectrometry
ISO	International Organization for Standardization
ISS	International Space Station
JAXA	Japan Aerospace Exploration Agency
LD/MS	Laser desorption mass spectrometry
LEO	Low Earth Orbit
MAIT	Manufacturing, Assembly, Integration, and Testing
MALDI	Matrix-assisted laser desorption/ionization
MEK	Methyl Ethyl Ketone – Metiletilcetona
MOMA	Mars Organics Molecule Analyser
NAS	National Academy of Science
NASA	National aeronautics and space administration
NOE	Nuclear Overhauser Effect
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
OCSSG	Organic Contamination Science Steering Group
OF	Obscuration Factor
PCB	Printed Circuit Boards
PD	Plasma Desorption
PET	Polietileno tereftalato
PFO	Particle fallout
PFTBA	Perfluorotributilamina
PPB	Partes por billón
PPM	Partes por millón
PPT	Partes por trillón
PTA	Terephthalic acid - Ácido tereftálico
PTFE	Politetrafluorotileno
PVC	Polyvinyl chloride - Policloruro de vinilo
QCM	Quartz crystal microbalance
QMS	Quadrupole mass analyzer
RLS	Raman Laser spectrometer
RML	Recovered Mass Loss
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
RRS	Resonance Raman spectroscopy
RSF	Russian space forces
RT	Room Temperature
SAL	Sterility Assurance Level
SD	Standard deviation
SERS	Surface-enhanced Raman spectroscopy
SETI	Search for ExtraTerrestrial Intelligence
SIMS	Secondary-ion mass spectrometry

SMAC	Spacecraft Maximum Allowable Concentration
SORS	Spatially offset Raman spectroscopy
SRS	Stimulated Raman spectroscopy
SWIFT	Stored Waveform Inverse Fourier Transform
T _c	Temperatura de cristalización
T _d	Temperatura de degradación
T _g	Glass transition temperature - Temperatura de transición vítrea
TGA	Thermogravimetric analysis
T _m	Melting temperature - Temperatura de fusión
TML	Total Mass Loss
TOCSY	Total correlation spectroscopy
TOF	Time of flight
TOF-SIMS	Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry
TS	Thermospray
UCZ	Ultraclean Zone
URSS	Unión de Repúblicas Socialistas Soviéticas
UV	Ultravioleta
VE	Vehículo Espacial
VLA	Very Large Array
VLC	Viking Lander capsule
WCOT	Wall coated open tube
WVR	Water Vapour regained
Z _p E	Zero point energy - Energía del punto cero
ΔH _{cc}	Entalpía de cristalización en frío
ΔH _m	Melting enthalpy - Entalpía de Fusión

GLOSARIO DE FIGURAS, IMÁGENES, ESQUEMAS, TABLAS Y GRÁFICOS

FIGURAS

Figura 1-2: Esquema del instrumental científico a bordo del Mars 2020, que le permitirá adquirir información acerca de la geología marciana, la atmósfera, las condiciones ambientales y los potenciales biomarcadores.	13
Figura 1-3: Dibujo esquemático del rover Exomars.	14
Figura 1-4: Esquema del equipamiento analítico a bordo del rover de Exomars 2020 y su alcance. A la derecha en el recuadro amarillo se muestran los equipos que irán en el interior del Analytical Laboratory Drawer (ALD).	15
Figura 1-5: Esquema de MOMA (Mars Organics Molecule Analyser).....	17
Figura 1-6: En verde participantes, amarillo firmantes y en rojo no participantes.	19
Figura 1-7: Clasificación de salas limpias según la norma UNE-EN-ISO 14644	36
Figura 1-8: Representación gráfica de los límites de las concentraciones de las clases ISO.	37
Figura 2-1: (Izquierda) Variación de la temperatura con la altura en la atmósfera de la tierra hasta 100 Km. (Derecha) Temperaturas de equilibrio Mercurio, Venus y Órbitas Terrestres con exposición al sol.	44
Figura 2-2: Sensibilidad a la radiación de materiales poliméricos de empleo espacial	47
Figura 2-3: Aumento de la basura espacial con el tiempo.....	49
Figura 2-4: Variación de la presión de vacío con la altura hasta el espacio exterior.	51
Figura 2-5: Esquema modelo de saltos de TML con la temperatura y el tiempo	54
Figura 3-1: Los puntos negros representan los nucleídos estables, menos de 300 respecto a los cerca de 2500 conocidos.....	56
Figura 3-2: Ratios D/H medidos y calculados en agua en el sistema solar. Los rombos representan medidas <i>in situ</i> y los círculos medidas astronómicas.....	58
Figura 3-3: la diferencia en ZpE del intercambio H-D (izquierda) es mayor que la del ¹² C- ¹³ C y las diferencias tanto de reactividad como analíticas serán más notorias.....	60
Figura 3-4: Reacción de equilibrio isotópico entre el agua y el CO ₂	61
Figura 3-5: Radiación Infrarroja dentro del espectro electromagnético	62
Figura 3-6: En el espectro de FTIR de la acetona de pueden observar varias diferencias ocasionadas por el marcaje con deuterio de sus 6 posiciones de hidrógeno. Entre ellas, se puede apreciar el desplazamiento de las bandas procedentes de la tensión C-H entre 2850-3000 cm ⁻¹ (imagen izquierda), a 2100-2250 cm ⁻¹ del C-D en el espectro de la acetona-d ₆ (espectro derecha).	64
Figura 3-7: En la imagen se puede observar el desplazamiento que se produce en los espectros Raman de láminas de grafeno marcadas con distintos porcentajes de ¹³ C.....	64
Figura 3-8: A la izquierda el espectro de masas del clorobenceno, la flecha indica el 33% aproximado de M+2 correspondiente al ion molecular con el ³⁷ Cl. A la derecha el espectro del diclorobenceno, que posee dos cloros con su abundancia natural de ³⁷ Cl, que representa un 66% de M+2, como se puede ver señalado con la flecha. A M+4 aparece otra banda por la unión de los dos ³⁷ Cl.	66
Figura 3-9: A la izquierda espectro de masas de acetona, con su patrón de fragmentación característico 15/43/58. A la derecha la acetona-d ₆ con su patrón de fragmentación marcado por el aumento de masa de los deuterios introducidos, 18/46/64.....	67
Figura 3-10: A la izquierda se muestra un espectro monodimensional de RMN- ¹³ C de tolueno sin marcaje con deuterio y a la derecha del tolueno-d ₈ . Los desplazamientos químicos están prácticamente inalterados en el marcado, pero las bandas de los carbonos unidos a deuterio aparecen duplicadas. En un espectro de RMN- ¹ H no se apreciarían bandas.	68

Figura 5-1: En verde (ordenada izquierda) está representada la pérdida de masa total y en azul (ordenada derecha) la pérdida respecto a una unidad de tiempo, en el caso del estudio se han empleado minutos.	79
Figura 5-2: Perfil genérico de saltos obtenidos en termograma DSC.	81
Figura 6-1: En el portamuestras reutilizable rectangular las muestras se analizarán con los sistemas XRD, MicrOmega IR instrument, MOMA LD/MS. Tras ese análisis se seleccionaran los 22 candidatos que se analizarán mediante GC/MS en las 22 posiciones no reutilizables.....	88
Figura 6-2: Diagrama de factores de dilución de distintos disolventes para fibras de PET obtenido por Mahalingam.	91
Figura 6-3: Espectro MALDI-TOF de un polímero de PET. Si la unidad básica tuviese las 8 posiciones hidrogenadas deuteradas, la diferencia entre los fragmentos sería de 200 m/Z en lugar de 192 m/Z.	92
Figura 7-1: diagrama extraído de la norma ECSS donde se representan las condiciones del ensayo y el sentido físico de las pérdidas y ganancias de masa experimentadas por la muestra.	95
Figura 7-2: diagrama de condiciones de preparación y ensayo de discos colectores.	96
Figura 7-3: Diagrama modelo de saltos de TML con la temperatura y el tiempo.....	100
Figura 8-1: la diferencia en ZpE del intercambio H-D (izquierda) es mayor que la del $^{12}\text{C} - ^{13}\text{C}$ y las diferencias en su reactividad y en las analíticas serán más notorias.....	105
Figura 8-2: Análisis TGA de polímeros de PET a) ExoMars, b) PETD-0 %, c) PETD-35% y d) PETD-100%.	106
Figura 8-3: Termogramas de DSC (segundo calentamiento a 20 °C/min) para a) PET ExoMars, b) PETD-0 %, c) PETD-35 %, d) PETD-100 %.....	108
Figura 8-4: (Arriba) Espectro del precursor etilenglicol analizado en este estudio. (Abajo) Espectro de etilenglicol encontrado en bibliografía	113
Figura 8-5: Espectro Raman del etilen-d4-glicol utilizado como precursor polimérico en el estudio	114
Figura 8-6:(Arriba) Espectro Raman del precursor Cloruro de tereftaloilo analizado en este estudio. (Abajo) Espectro Raman de Cloruro de tereftaloilo encontrado en bibliografía	115
Figura 8-7: Espectro Raman del cloruro de tereftaloilo-d4 utilizado como precursor polimérico en el estudio.....	116
Figura 8-8: Espectro FTIR del precursor etilenglicol analizado en este estudio.....	118
Figura 8-9: Espectro FTIR de etilenglicol encontrado en bibliografía.	119
Figura 8-10: Espectro FTIR del etilen-d4-glicol utilizado como precursor polimérico en el estudio	119
Figura 8-11: (Arriba) Espectro FTIR del precursor Cloruro de tereftaloilo analizado en este estudio. (Abajo) Espectro FTIR de Cloruro de tereftaloilo encontrado en bibliografía	120
Figura 8-12: Espectro FTIR del Cloruro de Tereftaloilo-d4.....	121
Figura 8-13: En el cromatograma se puede apreciar una adecuada separación entre picos de especies próximas de compuestos ligeros polares, y una buena resolución con picos estrechos y definidos.....	123
Figura 8-14: arriba cromatograma de mezcla de etilenglicoles (todas las masas), en medio, representación de las masas características del etilenglicol (33, 45, 63) y debajo las del etilen-d4-glicol (33, 49, 67).	124
Figura 8-15: Los espectros presentan desplazamiento total en las bandas 45/49 y 63/67. En la banda 33/36, la más complicada de justificar, existe un porcentaje mayoritario todavía de la banda 33.....	126
Figura 8-16: En el espectro encontrado las intensidades relativas son diferentes, pero el acuerdo con las masas principales es aceptable.....	127
Figura 8-17: Interpretación de fragmentación y desplazamiento isotópico.....	127

Figura 8-18: (Arriba) Espectro del Cloruro sin marcar. (Abajo) Cloruro íntegramente deuterado.	129
Figura 8-19: Interpretación de fragmentos encontrados en los espectros de masas de los dos cloruros analizados.....	130
Figura 8-20: Comparativa del espectro obtenido (arriba) con el espectro de la librería NIST asignado con una coincidencia del 91%.....	130
Figura 8-21: (Arriba) Espectro Raman del PETD-0% analizado en este estudio. (Abajo) Espectro Raman de PET encontrado en bibliografía.....	132
Figura 8-22: Espectro Raman del PETD-100% sintetizado.	133
Figura 8-23: Arriba espectro del PET sin marcar. Abajo el del PET íntegramente marcado con deuterio. Las bandas más características han sido numeradas en el PETD-0% y con la misma numeración acompañada de prima, las bandas equivalentes y desplazadas, según la interpretación de la Tabla 7-9, para el PETD-100%.	134
Figura 8-24: Espectro Raman del PETD-35% y correspondencia con las señales identificadas para el PETD-0% y PETD-100%.	137
Figura 8-25: Las bandas más características han sido numeradas en el PETD-35% atendiendo a la numeración de la Figura 7-22 y la Tabla 7-9.	138
Figura 8-26: Espectros comparados del PET sin marcar y marcado al 35%.	141
Figura 8-27: Para 1615/1587 (Ratio 2.2:1) y 631/614 (Ratio 1.7:1), la relación de señales es cercana al ratio esperado (1.85:1).	142
Figura 8-28: Espectros FTIR de los tres polímeros sintetizados en este estudio.	144
Figura 8-29: Detalles de zonas 1 y 2 para los 3 polímeros.	145
Figura 8-30: Detalles de zona 3 para los 3 polímeros.	146
Figura 8-31: Detalles de zona 4 para los 3 polímeros.	147
Figura 8-32: Espectro de masas encontrado en bibliografía []	149
Figura 8-33: Espectro de masas obtenido del PETD-0% y asignación de algunas de las bandas más representativas.	150
Figura 8-34: Interpretación de fragmentos característicos de PETD-0%.....	150
Figura 8-35: Comparativa de espectros de masas del PETD-0% (arriba) y PETD-100% (abajo), e interpretación de los desplazamientos de los fragmentos ocasionados por el marcaje introducido.	151
Figura 8-36: las señales de fragmentos no deuterados han sido marcadas con letras, mientras que las afectadas por la deuteración han sido destacadas con una línea negra.	153
Figura 8-37: El espectro del PET no marcado es más definido que el marcado al 35%.....	155
Figura 8-38: Comparativa de espectros de células de condensables de polímeros no sometidos a desgasificación térmica previa.	158
Figura 8-39: Detalle de comparativa de espectros de FTIR del condensable de los 3 polímeros.	159
Figura 8-40: a) El aumento de masa del DOP al DDP es del 7,2%. b) En el polimetilfenilsiloxano se aumenta la masa en un 63%. c) En el PETD-100% la masa aumenta un 4,2% debido al marcaje.	172

IMÁGENES

Imagen 1-1: El VLA consta de 27 radio-antenas de 25 metros de diámetro, que mediante la interferometría simulan una antena con una base máxima de 36 Km.....	2
Imagen 1-2: Imagen del Allen telescope Array. Actualmente se encuentra en su fase de construcción 1, consistente en 42 antenas, cuando se complete toda la red se alcanzará un total de 350 antenas, que le permitirá abarcar un área de observación 17 veces mayor que el VLA.	2
Imagen 1-3: (Izquierda) Histórica imagen del Sputnik 1. (Derecha) Científicos anunciando el lanzamiento del Explorer1	3
Imagen 1-4: Imagen compuesta del cometa 67P/Churyumov-Gerasimenko tomada a 31 Km desde la nave Rosseta.....	4
Imagen 1-5: La Voyager 1 ha aportado importantes datos sobre el sistema solar durante casi 40 años.	5
Imagen 1-6: (Izquierda) Imagen de casquete polar de Marte. (Derecha) Región de 1500 m de Newton Basin sugiere flujo de un acuífero reciente.....	7
Imagen 1-7: Imagen de restos con forma de microorganismos fosilizados encontrados en ALH84001. (Derecha) Meteorito Nakhla.....	8
Imagen 1-8: Imágenes tomadas desde el Spirit: brazo robotizado analizando roca sobre superficie marciana (izquierda) y detalles marcados sobre la roca Humpfrey, que muestran minerales que confirman la existencia de agua líquida en el pasado.....	10
Imagen 1-9: (Arriba) Autorretrato de Curiosity el 11 de mayo de 2016 en el sitio de perforación Okoruso en la meseta Naukluft. (Abajo) La formación Kimberly fotografiada por el Curiosity, son una serie de sedimentos que evidencian la pasada presencia de un lago.	12
Imagen 1-10: módulo Raman en pruebas en sala limpia del Instituto Nacional de Tecnología Aeroespacial (INTA).....	16
Imagen 1-11: Tomando muestras microbiológicas de Schiaparelli, dentro de la sala limpia, en Baikonur. Crédito: ESA	28
Imagen 1-12: (Izquierda) testigos de contaminación de partículas. En el del fondo puede verse la placa de sensor (en negro) descubierta. (Derecha) Medidor fotométrico de PFO. El testigo se coloca en el acceso de la izquierda y el equipo lo introduce, destapa y analiza automáticamente.	38
Imagen 2-1: El traje presurizado de Neil Amstrong con el que realizó el primer paseo lunar de la historia, fabricado por ILC Industries Inc., tenía en su composición neopreno, nylon, gomas y algún plástico.	39
Imagen 5-1: Imagen del equipo TGA utilizado	80
Imagen 5-2: imagen del equipo DSC utilizado	82
Imagen 6-1: Equipo Raman utilizado para los análisis en la Unidad Asociada UVa – CSIC – Centro de Astrobiología.	85
Imagen 6-2: (Izquierda) imagen del equipo Jasco FTIR-4200 utilizado. (Derecha) detalles del módulo ATR de análisis.	87
Imagen 6-3: Cromatógrafo de gases con espectrómetro de masas utilizado en el estudio.....	90
Imagen 7-1: Equipo de INTA de desgasificación diseñado y certificado por ESA.	97
Imagen 7-2: Microbalanza empleada en los ensayos.	97
Imagen 7-3: Imagen de placas calefactoras y detalle de la posición de muestras en sus habitáculos	98
Imagen 7-4: Detalle de discos colectores y capsulas con muestras.....	99
Imagen 8-1: Montaje de reacción de polimerización del PET.....	103
Imagen 8-2: Cápsulas de los polímero de PET sintetizados (ensayadas tres de cada uno). En la izquierda PETD-0%, en el medio PETD-35% y en la derecha PETD-100%. El creciente color marrón	

de los polímeros marcados se debe al color oscuro del monómero precursor del cloruro de *d*4-tereftaloilo.....166

ESQUEMAS

Esquema 4-1: Reacción de formación del PET en sus los tres grados de marcaje (0, 35 y 100%).	72
Esquema 4-2: Metodología de trabajo utilizada en el estudio.	74
Esquema 5-1: Síntesis de PET partiendo de Etilenglicol y ácido tereftálico	76
Esquema 5-2: Síntesis de PET partiendo de Etilenglicol y dimetiltereftalato.	76
Esquema 5-3: Síntesis de PET partiendo de Etilenglicol y de cloruro de tereftaloilo.....	77
Esquema 8-1: Síntesis de PET partiendo de Etilenglicol y de cloruro de tereftaloilo.....	102

TABLAS

Tabla 1-1: Lista de algunas de las misiones científicas espaciales más relevantes:.....	4
Tabla 1-2: Lista de las 36 misiones a Marte ya finalizadas.....	9
Tabla 1-3: Lista de las 8 misiones en curso actualmente en Marte.	11
Tabla 1-4: Resumen de los métodos de limpieza más utilizados en bioburden:	25
Tabla 1-5: Resumen de métodos de limpieza incluidos en norma ECSS-Q-ST-70-01C.	32
Tabla 1-6: Bandas de estudio en norma ECSS-Q-ST-70-05C.	34
Tabla 3-1: Los valores promedios del sistema solar fueron recapitulados y calculados por Anders y Ebihara mediante el estudio de meteoritos y medidas astronómicas. El ratio ¹⁷ O/ ¹⁶ O en Marte presenta un incremento anómalo de 3 partes por 10.000, no apreciable en los valores porcentuales.....	59
Tabla 6-1: Resumen de características comparadas del RLS y el Raman utilizado en el estudio: .	85
Tabla 6-2: Resumen de características comparadas del GC/MS de MOMA y el GC/MS utilizado en el estudio:.....	89
Tabla 6-3: Columnas disponibles en el GC/MS de Moma	89
Tabla 8-1: Resumen de reacciones, condiciones y resultados de polimerización de PET.	103
Tabla 8-2: Valores de temperatura de degradación obtenidos en TGA:	107
Tabla 8-3: Resumen de principales datos obtenidos del DSC.	108
Tabla 8-4: Resumen de datos encontrados en bibliografía de asignación de bandas en Raman para PET sin marcar y deuterado. En negrita están marcadas las bandas en las que hay desplazamiento con el marcaje, las demás no se ven afectadas:	112
Tabla 8-5: Resumen de bandas principales de los espectros Raman de etilenglicol y etilen-d4-glicol, e interpretación según resultados de bibliografía encontrados:.....	114
Tabla 8-6: Resumen de bandas principales de los espectros Raman de los cloruros de tereftaloilo (marcado y sin marcar), e interpretación según resultados de bibliografía encontrados:.....	117
Tabla 8-7: Sumario de principales bandas no afectadas y afectadas por el marcaje con deuterio.	118
Tabla 8-8: Resumen de bandas más relevantes de los cloruros marcados y sin marcar, e interpretación según los trabajos de referencia.	122
Tabla 8-9: Resumen de datos encontrados en bibliografía de asignación de bandas en Raman para PET sin marcar y deuterado:	131
Tabla 8-10: Interpretación de principales desplazamientos en los espectros del PET sin marcar y marcado.	135

Tabla 8-11: Principales grupos funcionales y tipos de señales generadas, posibles de encontrar en la zona espectral 2200-2400 cm^{-1} :	136
Tabla 8-12: Resumen de señales e interpretaciones de los 3 polímeros sintetizados.	139
Tabla 8-13: Comparativa de señales Raman de monómeros precursores y polímeros sintetizados, e interpretación.....	140
Tabla 8-14: Sumario de principales bandas no afectadas y afectadas por el marcaje con deuterio en los 3 polímeros sintetizados:.....	143
Tabla 8-15: Tabla resumen comparativa de bandas de FTIR de precursores y polímeros.	148
Tabla 8-16: Interpretación de justificación de aumento de masas en fragmentos en PETD-0% y PETD-100%.	152
Tabla 8-17: Comparativa de espectros FTIR de contaminaciones condensadas de los 3 polímeros sintetizados y sus monómeros precursores:.....	161
Tabla 8-18: Resumen de diferencias más destacadas en estudio mediante Raman:	162
Tabla 8-19: Resumen de diferencias más destacadas en estudio mediante FTIR:	163
Tabla 8-20: Resumen de resultados de ensayo de screening tras primera pesada a final de ensayo:	167
Tabla 8-21: Valores de RML y WVR obtenidos tras 24 horas de aclimatación en sala.	169

GRÁFICOS

Gráfico 8-1: Ratio de señales y en rojo el ratio de composición teórica, 1.86.....	142
Gráfico 8-2: la línea roja representa el ratio teórico de la composición del polímero, $65/35 = 1,9$	154
Gráfico 8-3: Los límites fijados por la norma (línea roja en los gráficos) son <1% para el TML y <0,1% para el CVC.	168
Gráfico 8-4: El ratio RML/TML es un parámetro muy útil para estudiar el carácter higroscópico de los materiales ensayados. Altos ratios alta higroscopicidad y bajos ratios baja higroscopicidad.	170
Gráfico 8-5: Comparativa de valores de RML.....	170

RESUMEN

Desde el comienzo de la carrera espacial ha existido la preocupación por la posible contaminación producida sobre los cuerpos celestes visitados (*Forward contamination*) y la recibida en las misiones con retorno (*Backward contamination*).

Las agencias espaciales han adoptado rigurosos protocolos de Protección Planetaria, estrictamente seguidos en todas las misiones espaciales. Los procedimientos de limpieza y los sistemas de control de la contaminación biológica, molecular y de partículas, son indispensables en cualquier misión y están presentes en todas sus fases: diseño, fabricación, ensamblaje, integración, ensayos, almacenamiento, transporte, preparación para lanzamiento, lanzamiento y órbita.

Especialmente sensible a las contaminaciones cruzadas, son las misiones científicas *in situ* cuyo objetivo es la búsqueda de precursores de vida. Los equipos analíticos embarcados a bordo de los *rovers* y sondas, son cada vez más sensibles y el rango de detección cada vez es más pequeño (partes por billón, ppb). Una contaminación natural o accidental, producida por el material transportado desde la tierra en la misión presente o en pasadas, puede producir un falso positivo en la búsqueda de precursores de vida, donde se buscan rastros biológicos tan sencillos como enlaces C-H, C-O o C-N.

Los avances en la tecnología de polímeros, han permitido mejorar las propiedades mecánicas y térmicas, lo que unido a su ligereza, los ha convertido en unos candidatos muy interesantes para su uso espacial, incluso en materiales estructurales de grandes requerimientos. Como materiales funcionales su utilización está más generalizada aún: cableado, adhesivos, conectores plásticos, lubricantes o juntas, se encuentran presentes en cualquier misión.

Sin embargo, las señales sencillas de enlaces mencionadas, podrían ser detectadas en gran número de los polímeros, de los que son base fundamental de su composición y en caso de contaminación, producir un falso positivo en los análisis de las muestras.

Los sistemas de control están basados exclusivamente en protocolos de limpieza, procedimientos de trabajo orientados a reducir la contaminación y sistemas de análisis de la contaminación producida, pero no se han reportado otras estrategias de identificación de contaminantes.

En el presente trabajo, se describe la prueba de concepto de una tecnología novedosa, que propone el marcaje isotópico, íntegro y selectivo, de los materiales poliméricos susceptibles de contaminar utilizados en misiones científicas espaciales.

Como demostrador, se sintetizarán polímeros de Polietileno tereftalato (PET), con las mismas características técnicas que el que se empleará como *calibration target* del espectrómetro Raman que irá a bordo del ExoMars 2020. Se fabricarán 3 composiciones en orden creciente de marcaje isotópico: 0%, 35% y 100% de polímero marcado. Se

caracterizaran mediante TGA y DSC y se compararan los resultados con los del PET de ExoMars.

A continuación se evaluará su identificación diferencial mediante dos de las técnicas analíticas utilizadas en el *rover* de la misión Exomars 2020: espectroscopía Raman y cromatografía de gases con espectrometría de masas (GC/MS). Se estudiarán las diferencias generadas por el material marcado isotópicamente y se analizará la capacidad de detección en un ratio mixto (35% de marcaje).

Se completará el estudio con análisis mediante espectroscopía FTIR, comúnmente utilizada en estudio de contaminación molecular orgánica y determinación de material condensado en ensayos de desgasificación. Se analizarán los productos condensados durante el ensayo, para evaluar su capacidad de identificación en una contaminación dada.

Por último, los polímeros se someterán a los ensayos pertinentes de validación espacial, requeridos para todos los materiales que participen en misiones espaciales y que vienen determinados por el tipo de misión, la función del componente y su exposición a los agentes del entorno.

En este trabajo y para continuar con el demostrador del calibrador de PET utilizado en el Exomars, se ha seguido la normativa de la ESA (Agencia espacial europea) y los ensayos de validación han sido los determinados por las normas: ECSS-E-ST-10-03C: *Space Engineering-Testing*. En el caso del calibration target, alojado en el interior del Analytical Laboratory Drawer (ALD), los ensayos pertinentes son los de validación para vacío. En este trabajo se realizó el *screening* de desgasificación según ECSS-Q-ST-70-02C *Thermal vacuum Outgassing test for the screening of space materials*, y se estudiaron sus resultados comparándolos con los del PET de referencia.

PARTE I: ANTECEDENTES Y MARCO

1. CAPÍTULO 1: BÚSQUEDA DE VIDA EN EL ESPACIO Y PROTECCIÓN PLANETARIA

1.1. Exploración espacial

La búsqueda de precursores de vida en otros cuerpos cósmicos, ha sido amplio objeto de estudio en las últimas décadas. Si bien la idea de que otros planetas puedan albergar vida es muy antigua y ha sido tratada tanto en la Filosofía como en las Ciencias Físicas, hacia el final del siglo XX se produjeron dos grandes avances en esta materia:

- La exploración robótica y la observación de otros planetas y satélites del Sistema Solar, ha proporcionado información esencial para definir los criterios de habitabilidad y han permitido establecer comparaciones geofísicas sustanciales entre la Tierra y otros cuerpos.
- El descubrimiento de planetas extrasolares, que comenzó en 1992 [1] y se ha disparado desde entonces. Confirmó que el Sol no es único albergando planetas y extendió el horizonte de la investigación sobre habitabilidad más allá del Sistema Solar.

Para acotar la búsqueda en los numerosos sistemas planetarios detectables, se restringió el estudio a aquellos que son capaces de cumplir con unos requisitos mínimos de compatibilidad con la vida, tal y como la conocemos. A este rango de valores se le denomina ventana de habitabilidad y está restringida por parámetros físicos y bioquímicos, criterios geofísicos, geoquímicos y astrofísicos para que un cuerpo cósmico sea capaz de sustentar vida. En 2002 dentro del proyecto Phoenix del SETI (Search for ExtraTerrestrial Intelligence), Margaret Turnbull y Jill Tarter desarrollaron el *HabCat* (o Catálogo de Sistemas Estelares Habitables) [2]. El catálogo fue confeccionado cribando las casi 120 000 estrellas del Catálogo Hipparcos [3] hasta quedarse con un grupo de 17.129 *HabStars* y los criterios de selección que utilizaron proporcionan un buen punto de partida para comprender por qué son necesarios los factores astrofísicos para que un planeta sea habitable.

El estudio a distancia desde la tierra, se ha focalizado en aquellos sistemas compatibles con estos criterios, incluyendo medidas espectroscópicas y con los radiotelescopios como principal instrumento de medida. Especialmente las redes interferométricas de radiotelescopios, como el Very large Array (VLA, en Nuevo México) han proporcionado

valiosos datos científicos [4] gracias a la alta resolución que ofrecen (Imagen 1-1) o el Allen Telescope Array de San Francisco (Imagen 1-2).



Imagen 1-1: El VLA consta de 27 radio-antenas de 25 metros de diámetro, que mediante la interferometría simulan una antena con una base máxima de 36 Km.



Imagen 1-2: Imagen del Allen telescope Array. Actualmente se encuentra en su fase de construcción 1, consistente en 42 antenas, cuando se complete toda la red se alcanzará un total de 350 antenas, que le permitirá abarcar un área de observación 17 veces mayor que el VLA.

Más relevantes por su impacto tecnológico y científico y el desafío que suponen, han sido las misiones espaciales que se han realizado a los cuerpos cósmicos accesibles con la tecnología de cada momento.

Desde 1957, año en que fue lanzado el primer satélite con éxito por parte de la Unión Soviética, el Sputnik 1 y que fue rápidamente respondido por la NASA en 1958 con el Explorer 1 (Imagen 1-3), la carrera espacial se lanzó, hasta alcanzar una primera meta con más repercusión política que científica, que fue la misión Apollo 11 con la llegada de una nave tripulada a la luna y el primer paseo lunar a cargo del Comandante Neil Armstrong (21 de julio de 1969).

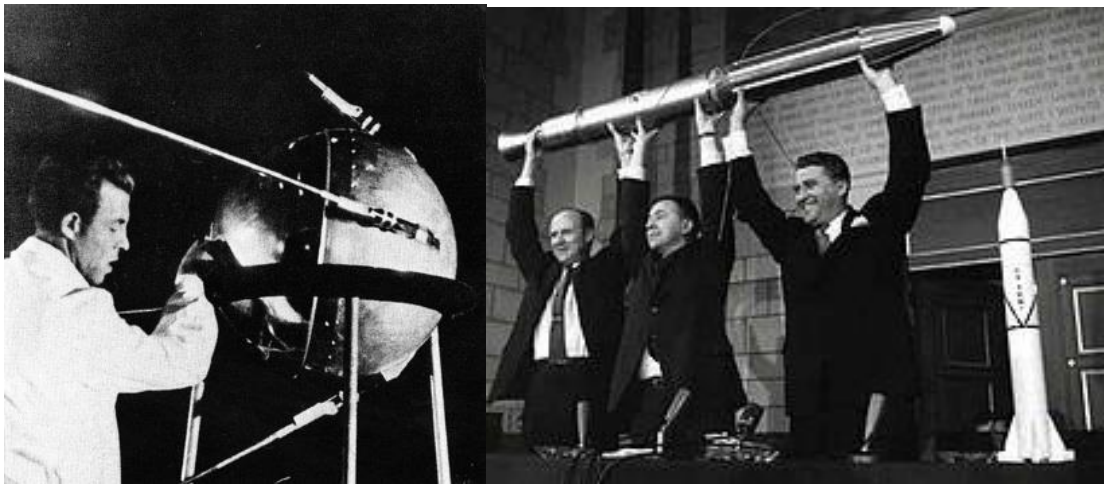


Imagen 1-3: (Izquierda) Histórica imagen del Sputnik 1. (Derecha) Científicos anunciando el lanzamiento del Explorer1

Afortunadamente, toda esta inversión y el avance tecnológico que trajo consigo, tuvo su repercusión en los siguientes años donde la actividad en misiones espaciales se mantuvo y ha permitido hasta nuestros días, la realización de cientos de misiones espaciales (satélites, sondas, naves tripuladas, *rovers in situ*, etc.) que han contribuido a un crecimiento exponencial de los conocimientos en las ciencias del espacio.

Algunos ejemplos relevantes de misiones exitosas y sus hitos tecnológicos/científicos se muestran en Tabla 1-1:

Tabla 1-1: Lista de algunas de las misiones científicas espaciales más relevantes:

MISIONES A ASTEROIDES Y COMETAS

<u>Año</u>	<u>Nombre misión</u>	<u>Objetivos / Descripción</u>
1998	Deep Space 1 (DS1) / NASA	Diseñada por la NASA como demostrador de una docena de tecnologías, tenía como objetivo sobrevolar el asteroide 9969 Braille y el cometa Borrelli, lo que permitió tomar las mejores imágenes cercanas a un asteroide hasta la fecha [5]. Su motor de propulsión iónica supuso un salto tecnológico en misiones a cometas y asteroides.
2003	Hayabusa / NASA y JAXA	Fue la primera misión que permitió traer una muestra de material de la superficie de un objeto que pasase cerca de la tierra, el asteroide Itokawa [6].
2003-2014	Microwave Instrument for the Rosetta Orbiter (MIRO) / ESA	En 2004 se lanzó a bordo de la nave de la ESA Rosseta, el analizador de microondas MIRO [7], que permitiría la monitorización de los gases emitidos por el cometa 67P/Churyumov-Gerasimenko (Imagen 1-4) 10 años más tarde. Esta misión tuvo una gran repercusión por su complejidad técnica y los datos científicos recopilados sobre los cambios que sufren los cometas cuando se aproximan al sol.

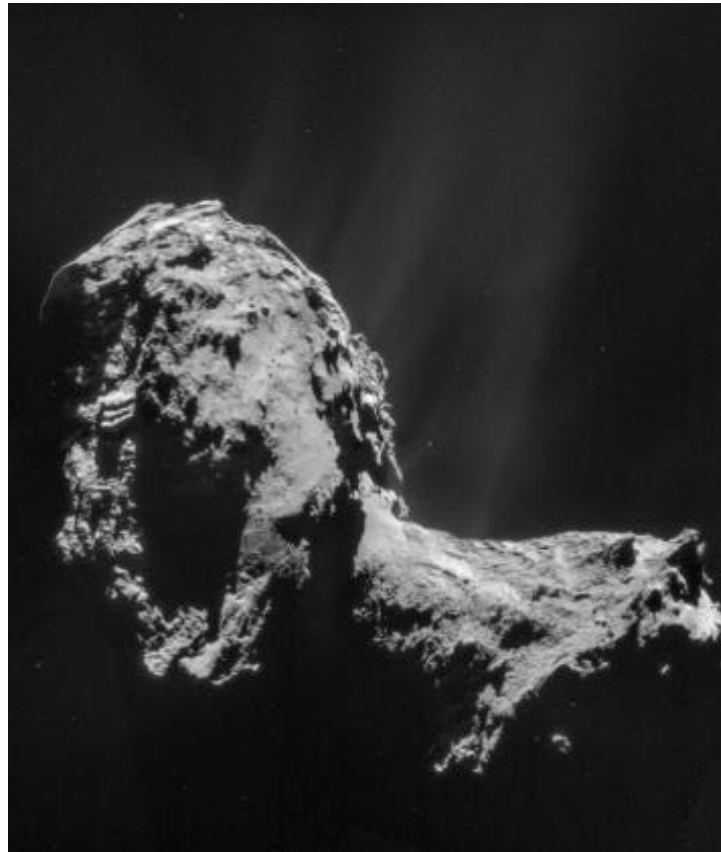


Imagen 1-4: Imagen compuesta del cometa 67P/Churyumov-Gerasimenko tomada a 31 Km desde la nave Rosseta.

MISIONES A JUPITER Y SATURNO

<u>Año</u>	<u>Nombre misión</u>	<u>Objetivos / Descripción</u>
1977- Ahora	Voyager 1 y 2 / ESA	Lanzadas en 1977 para estudiar los sistemas de Júpiter [8] y Saturno [9], han ofrecido importantes datos acerca de la actividad volcánica de estos planetas, descubriendo nuevas lunas y aportado gran información sobre el exterior del sistema solar (Imagen 1-5). En agosto de 2012 la Voyager 1 alcanzó el espacio interestelar, ofreciendo reveladores datos del plasma interestelar [10]. Actualmente es el objeto fabricado por el hombre más lejano a la tierra. La Voyager 1 ha aportado importantes datos sobre el sistema solar durante casi 40 años.
1989	Galileo / NASA	Su objetivo era estudiar las lunas de Júpiter [11], tarea que consiguió con éxito, además de visitar dos asteroides Gaspra e Ida [12]. Proporcionó las únicas imágenes de un cometa colisionando con un planeta y aportó importantes datos y evidencias sobre sus lunas: la existencia de un océano de agua salada bajo la superficie helada de Europa, la gran actividad volcánica o el campo magnético generado por Ganymede.
2011	Juno / NASA	Su objetivo es revelar información sobre el origen e historia de Júpiter y ha sido la primera nave que ha penetrado en la densa capa de nubes que cubre el planeta.

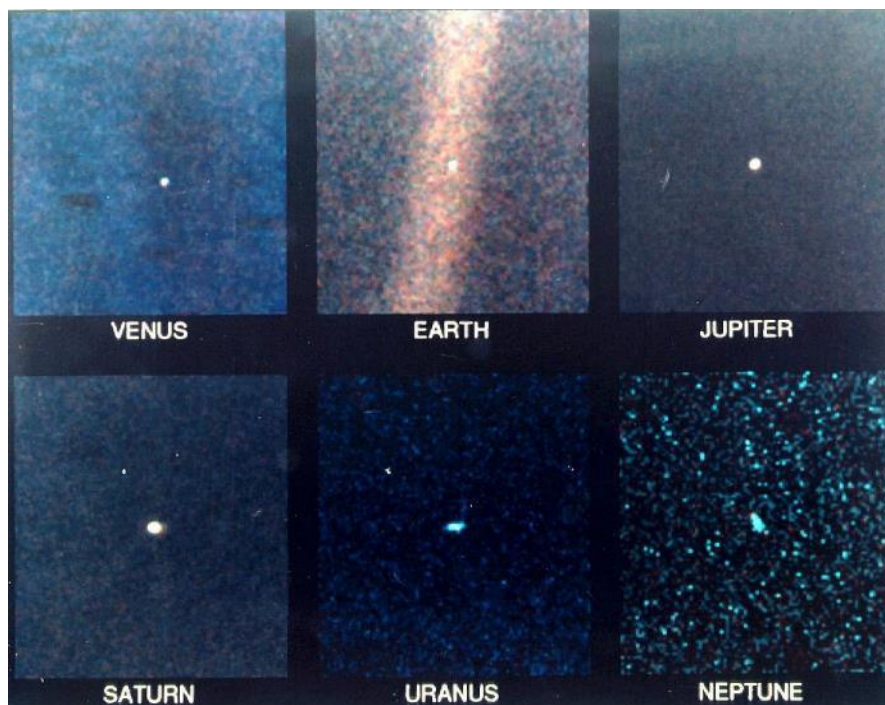


Imagen 1-5: La Voyager 1 ha aportado importantes datos sobre el sistema solar durante casi 40 años.

MISIONES A VENUS Y MERCURIO

<u>Año</u>	<u>Nombre misión</u>	<u>Objetivos / Descripción</u>
1973-1975	Mariner 10 / NASA	Fue la primera misión que empleó la asistencia gravitacional de las órbitas para modificar la velocidad y trayectoria de la nave. Sobrevoló los dos planetas obteniendo imágenes y datos reveladores como que el campo magnético de Mercurio corresponde a un núcleo metálico que comprende el 80% de la masa del planeta [14].

SOL Y VIENTO SOLAR

<u>Año</u>	<u>Nombre misión</u>	<u>Objetivos / Descripción</u>
1990-2009	Ulysses / NASA	Inicialmente planeada para estudiar los polos del sol durante 5 años, extendió su vida útil y arrojó valiosos datos durante 13 años más, acerca de viento solar, polvo interestelar, una caracterización tridimensional de la radiación solar [15]. Es la misión que más ha contribuido al conocimiento del ciclo de la actividad solar.

1.2. Misiones a Marte: ExoMars

El cuerpo celeste que suscita más interés y ha sido más estudiado *in situ* por su proximidad y posibilidad de haber albergado vida en un pasado, es Marte.

Hasta el momento no se han encontrado evidencias que confirmen la existencia presente o pasada de vida en Marte, pero existe un consenso general de la comunidad científica en descartar la posibilidad de vida presente en Marte.

Aunque la existencia de condiciones habitables no indica necesariamente la existencia de vida, se posee evidencia acumulativa que favorece la posibilidad de que Marte, en un pasado, haya albergado agua y que esta haya sido óptima para poder sostener vida, cuando su atmósfera era más densa y el agua existía en abundancia sobre su superficie. Varios puntos sustentan esta posibilidad:

- Marte y el sistema solar cumplen todos los requisitos mínimos marcados en el Habcat para tener condiciones de habitabilidad. Respecto a su estrella, el Sol, cumple con la metalicidad, constancia en la luminosidad (ciclos de brillo y oscuridad) y masa suficiente para sostener las condiciones climáticas de Marte. El planeta, tuvo agua, atmósfera densa protectora y elementos atómicos pesados, también marcados por el Habcat como requisitos.

- Evidencias de agua pasada [16]: se ha podido detectar agua en estado sólido (hielo) en la superficie y se especula que bajo tierra pueden darse las condiciones ambientales para que el agua se mantenga en estado líquido. El agua líquida no puede existir sobre la superficie de Marte bajo las condiciones actuales de su atmósfera [17].

Se han encontrado evidencias de que Marte tuvo abundantes cursos de agua, incluso un océano tan grande como el océano Atlántico [18], debido a la mayor presión y temperaturas proporcionadas por la atmósfera mucho más densa. Al disiparse la mayor parte de esa atmósfera en el espacio y disminuir así la presión y bajar la temperatura, el agua desapareció de la superficie de Marte. Sin embargo, subsiste en la atmósfera en estado de vapor, aunque en escasas proporciones, así como en los casquetes polares, constituidos por grandes masas de hielos perpetuos [19](Imagen 1-6 izquierda).

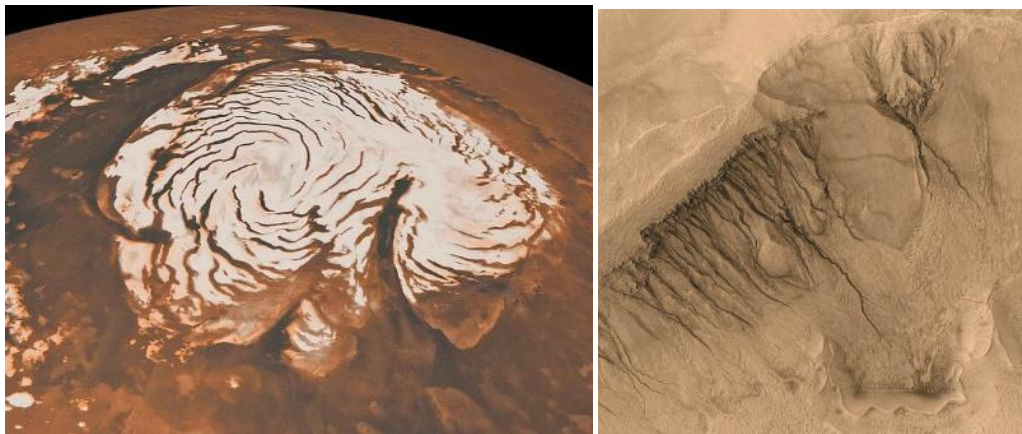


Imagen 1-6: (Izquierda) Imagen de casquete polar de Marte [20]. (Derecha) Región de 1500 m de Newton Basin sugiere flujo de un acuífero reciente [21].

En las últimas décadas se han detectado evidencias que sugieren el flujo de agua líquida en las paredes de un cráter; imágenes por el Mars Global Surveyor muestran barrancos y sedimentos formados por torrentes de agua [22](Imagen 1-6 derecha). Por comparación con la geología terrestre se sugiere que se trata de los restos de un suministro superficial de agua similar a un acuífero.

A través de la sonda espacial Phoenix, en 2008 se comprobó que cuando la temperatura se eleva por encima de cierto límite, junto con la radiación solar y cósmica, el hielo superficial sublima y se convierte directamente en vapor [23]. Así es como se forma la proporción ínfima presente de vapor de agua en la atmósfera del planeta (0,01%).

Más recientemente, en 2015, la NASA encontró evidencias concluyentes de canales de agua líquida intermitentes en Marte, basados en mediciones espectrométricas [24].

- Meteoritos marcianos: en el catálogo de meteoritos disponible por la NASA [25] a fecha presente, de los cerca de 60.000 encontrados en la tierra, sólo 124 han sido identificados como provenientes de Marte y su importancia reside en que son las únicas muestras físicas disponibles de Marte para estudiar en la Tierra. Entre ellos, hay 3 que han llamado la atención de la comunidad científica, por su posibilidad de albergar restos de moléculas orgánicas naturales, e incluso huellas de microfósiles:
 - Meteorito ALH84001 (Antártida, 1984): en la (Imagen 1-7 Izquierda) se ven unas formas regulares, que podrían ser microorganismos fosilizados, similares a los nanobios o nanobacterias [26], estructuras filamentosas diminutas descubiertas en 1998 por un grupo de investigadores australianos en algunas rocas y sedimentos [27]. También se ha encontrado un tipo de magnetita, que en los estudios de microorganismos en la tierra aparece asociada a procesos biológicos [28].

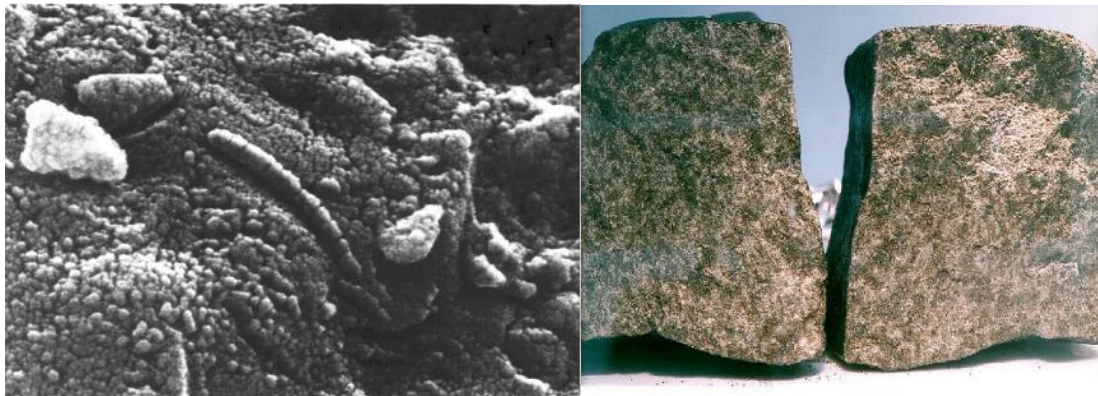


Imagen 1-7: Imagen de restos con forma de microorganismos fosilizados encontrados en ALH84001 [29]. (Derecha) Meteorito Nakhla [30].

- Meteorito Nakhla (1911, Egipto)(Imagen 1-7 derecha): mediante microscopia óptica y electrónica se observaron partículas esféricas de tamaño homogéneo [31] y tras analizar mediante cromatografía de gases y espectrometría de masas (GC/MS), para estudiar los hidrocarburos aromáticos de alto peso molecular, se concluyó que al menos un 75% del material orgánico presente no podía ser contaminación terrestre [32].
- Meteorito Shergotty (India, 1865): compuesto por piroxeno y datado en Marte hace 165 millones de años, fue expuesto y transformado por agua líquida por muchos años. Algunas características estudiadas en este meteorito sugieren la presencia de restos de membranas o películas de posible origen biológico [28].
- Metano en la atmósfera: entre 2003 y 2004, distintos estudios [33], [34] detectaron trazas de metano, alrededor de 10 ppm. Esta presencia se consideraba un misterio ya que bajo las condiciones atmosféricas de Marte, el metano es inestable y desaparece después de varios años, lo que indica que debe de existir en Marte una fuente productora de metano que mantiene esa concentración en

su atmósfera la cual debe de producir un mínimo de 150 toneladas de metano cada año [35].

Para confirmar su origen, en el Mars Science Laboratory, se incluyó un espectrómetro de masas capaz de medir la diferencia entre ^{14}C y ^{12}C para determinar si el metano era de origen biológico o geológico [36].

Sin embargo, en 2013, Curiosity mostró que se había sobreestimado la cantidad y era 6 veces inferior (1,3 ppm), descartando origen biológico o geológico y como causa más probable se atribuye a impacto de meteoritos.

Por estas evidencias y algunas otras que con el paso de los años y el avance de los estudios han ido rechazando, tras la Luna, Marte ha sido el cuerpo celeste que más misiones ha generado en la historia espacial.

En los últimos 57 años, se han realizado 44 misiones científicas a Marte, 36 de ellas ya finalizadas y enumeradas en la Tabla 1-2:

Tabla 1-2: Lista de las 36 misiones a Marte ya finalizadas.

Nombre de la misión	Agencia	Lanzamiento	Llegada a Marte	Amartizaje
Korabl 4 (Marsnik 1)	URSS	10/10/1960	Falló	
Korabl 5 (Marsnik 2)	URSS	14/10/1960	Falló	
Korabl 11 (Sputnik 22)	URSS	24/10/1962	Falló	
Mars 1 (Sputnik 23)	URSS	01/11/1962	Falló	
Korabl 13 (Sputnik 24)	URSS	04/11/1962	Falló	
Mariner 3	NASA	05/11/1964	Falló	
Mariner 4	NASA	28/11/1964	14/07/1965	
Zond 2	URSS	30/11/1964	Falló	
Mariner 6	NASA	24/02/1969	31/07/1969	
Mariner 7	NASA	27/03/1969	05/08/1969	
Mars 1969 ^a	URSS	27/03/1969	Falló	
Mars 1969B	URSS	02/04/1969	Falló	
Mariner 8	NASA	08/05/1971	Falló	
Kosmos 419	URSS	10/05/1971	Falló	
Mariner 9	NASA	30/05/1971	14/11/1971	
Mars 2	URSS	19/05/1971	27/11/1971	
Mars 3	URSS	28/05/1971	02/12/1971	
Mars 4	URSS	21/07/1973	20/02/1974	
Mars 5	URSS	25/07/1973	12/02/1974	
Mars 6	URSS	05/08/1973	12/03/1974	
Mars 7	URSS	09/08/1973	Falló	
Viking 1	NASA	20/08/1975	19/06/1976	20/07/1976
Viking 2	NASA	09/09/1975	07/08/1976	03/09/1976

Phobos 1	URSS	07/07/1988	Falló	
Phobos 2	URSS	12/07/1988	29/01/1989	
Mars observer	NASA	25/09/1992	Falló	
Mars Global Surveyor	NASA	07/11/1996	12/09/1997	
Mars 96	RSF	16/11/1996	Falló	
Mars Pathfinder & Sojourner	NASA	4/12/19978	04/07/1997	04/07/1997
Mars climate orbiter	NASA	11/12/1998	Falló	
Nozomi (Planet-B)	JAXA	03/07/1998	14/12/2003	
Mars polar Lander	NASA	03/01/1999	03/12/1999	Falló
Mars exploration rover spirit	NASA	10/06/2003	03/01/2004	03/01/2004
Phoenix	NASA	04/08/2007	25/05/2008	25/05/2008
Yinghuo-1	China	15/01/2012	Falló	
Phobos-soil	RSF	15/01/2012	Falló	

La misión Spirit (Imagen 1-8) tuvo significativos hallazgos, entre ellos, encontró evidencia de que Marte alguna vez estuvo mucho más húmedo de lo que está hoy y ayudó a los científicos a comprender mejor el viento marciano [37].

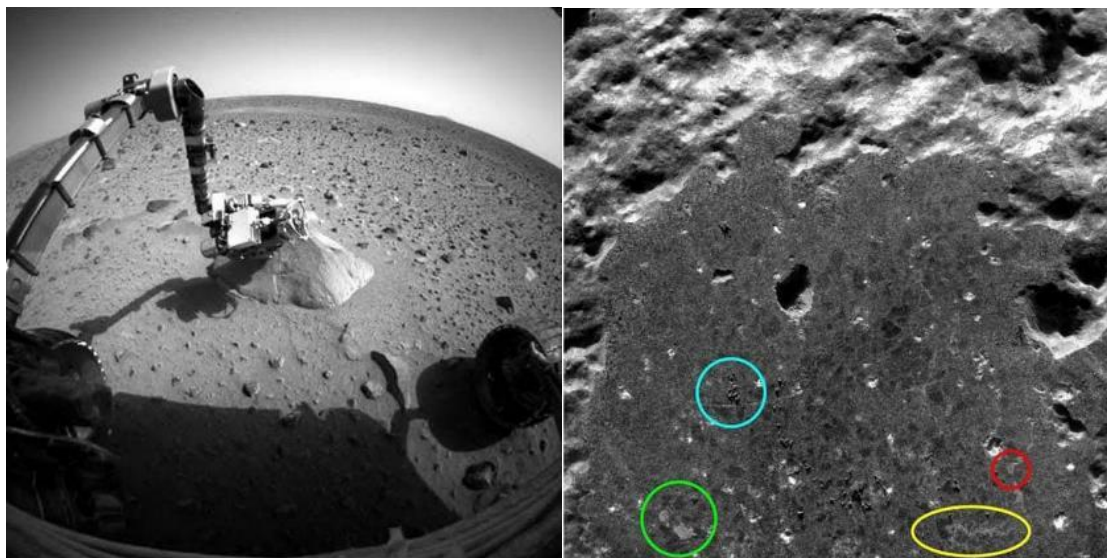


Imagen 1-8: Imágenes tomadas desde el Spirit: brazo robotizado analizando roca sobre superficie marciana (izquierda) y detalles marcados sobre la roca Humpfrey, que muestran minerales que confirman la existencia de agua líquida en el pasado.

Además de las anteriores otras 8 misiones continúan activas (Tabla 1-3).

Tabla 1-3: Lista de las 8 misiones en curso actualmente en Marte.

Nombre de la misión	Agencia	Lanzamiento	Llegada a Marte	Amartizaje
ExoMars trace gas orbiter	ESA	14/03/2016	19/10/2016	Falló el módulo de aterrizaje
Maven	NASA	18/11/2013	22/09/2014	
Mars orbiter mission (MOM)	ISRO	05/11/2013	24/09/2014	
Curiosity (Mars science Laboratory) (MSL)	NASA	26/11/2011		06/08/2012
Mars reconnaissance orbiter (MRO)	NASA	12/08/2005	10/03/2006	
Mars exploration rover opportunity	NASA	07/07/2003		24/01/2004
Mars express and Beagle 2	ESA	02/06/2003	26/12/2003	Falló el módulo de aterrizaje
2001 Mars odyssey	NASA	07/04/2001		24/10/2001

Entre ellas destaca la misión de Curiosity, cuyo objetivo es determinar si el Planeta Rojo alguna vez fue o es habitable para la vida microbiana. El *rover* (Imagen 1-9), que tiene aproximadamente el tamaño de un MINI Cooper, está equipado con 17 cámaras y un brazo robótico que contiene un conjunto de herramientas e instrumentos especializados similares a los de un laboratorio.

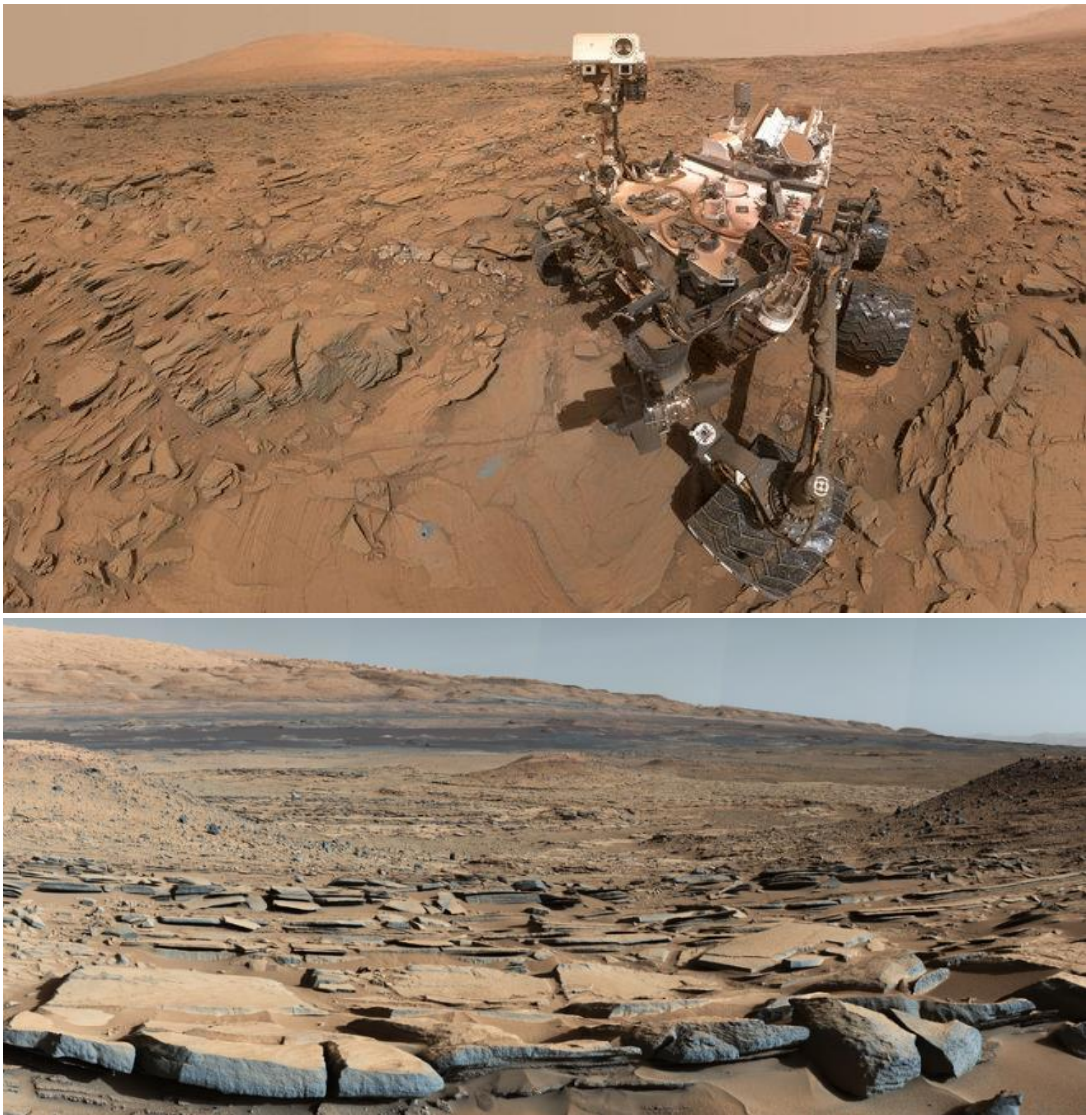


Imagen 1-9: (Arriba) Autorretrato de Curiosity el 11 de mayo de 2016 en el sitio de perforación Okoruso en la meseta Naukluft. (Abajo) La formación Kimberly fotografiada por el Curiosity, son una serie de sedimentos que evidencian la pasada presencia de un lago.

En los próximos años hay planificadas tres misiones al planeta rojo:

InSight (NASA-Mayo 2018) [38]: Es el acrónimo de Interior Exploration using Seismic Investigations, Geodesy and Heat Transport, e incluirá un vehículo completamente equipado para realizar estudios geofísicos. Utilizará un sismómetro, una sonda de flujo térmico y un sofisticado sistema de GPS para investigar el interior de Marte y obtener un mejor conocimiento acerca de la formación de planetas del sistema solar.

Mars 2020 (NASA-Mayo 2020) [39]: el *rover* a bordo estará inspirado en el Curiosity y tendrá un amplio equipamiento para estudios en astrobiología (Figura 1-1), cuyo objetivo es el estudio geológico de la superficie y la búsqueda y estudio de biomarcadores pasados o presentes.

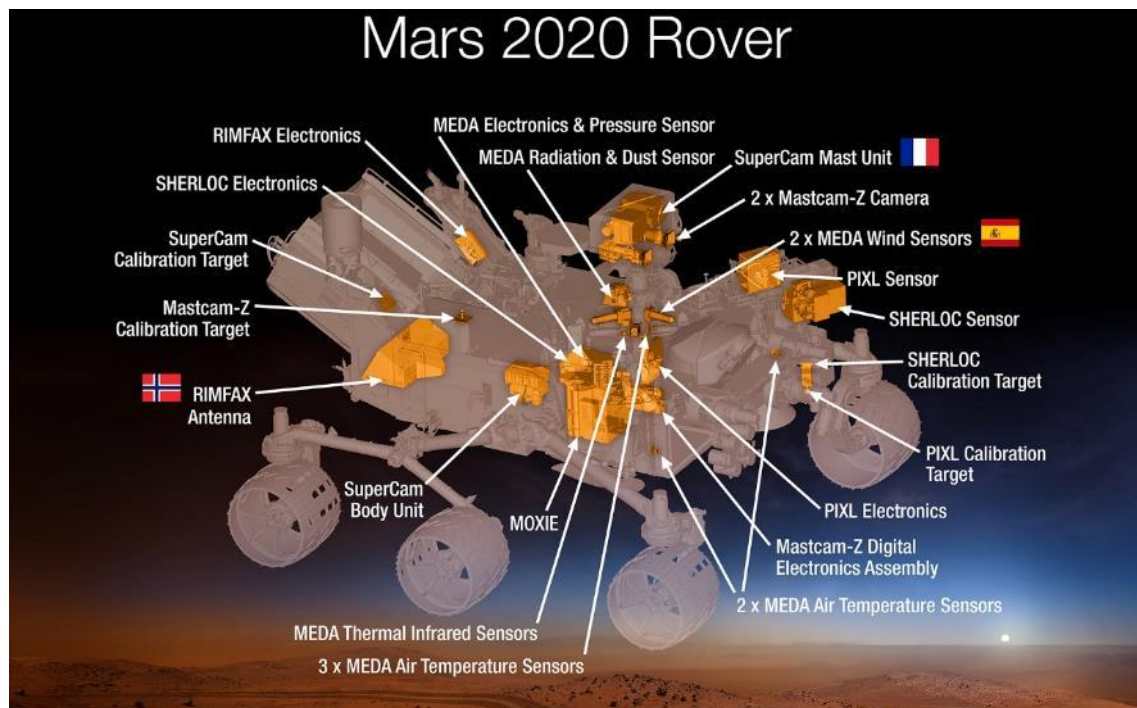


Figura 1-1: Esquema del instrumental científico a bordo del Mars 2020, que le permitirá adquirir información acerca de la geología marciana, la atmósfera, las condiciones ambientales y los potenciales biomarcadores.

ExoMars (ESA-2020) [40]: se trata de la misión científica *in situ* más ambiciosa de la agencia europea hasta la fecha, es una misión de dos fases con dos fechas de lanzamiento. La primera fase, ExoMars 2016 (ExoMars trace gas orbiter) transportó un orbitador con instrumentación óptica para captar imágenes, un sistema analítico para detectar rastros de gas en la atmósfera y un demostrador para la entrada, descenso y aterrizaje en la superficie de Marte llamada Schiaparelli.

Para la segunda fase, ExoMars 2020, el objetivo será depositar en la zona de Oxia Planum un *rover*, que por primera vez será capaz de taladrar el suelo del planeta rojo, hasta una profundidad de dos metros en busca de biomarcadores presentes y pasados. Estas muestras estarán menos expuestas a la radiación UV superficial que las muestras analizadas hasta la fecha en pasadas misiones. La misión pretende llevar a la superficie marciana un *rover* europeo (Figura 1-2), que será depositado en el suelo marciano con la ayuda de una plataforma de superficie (SP) rusa. Se lanzará con un cohete de protón y amartizará tras un viaje de nueve meses.

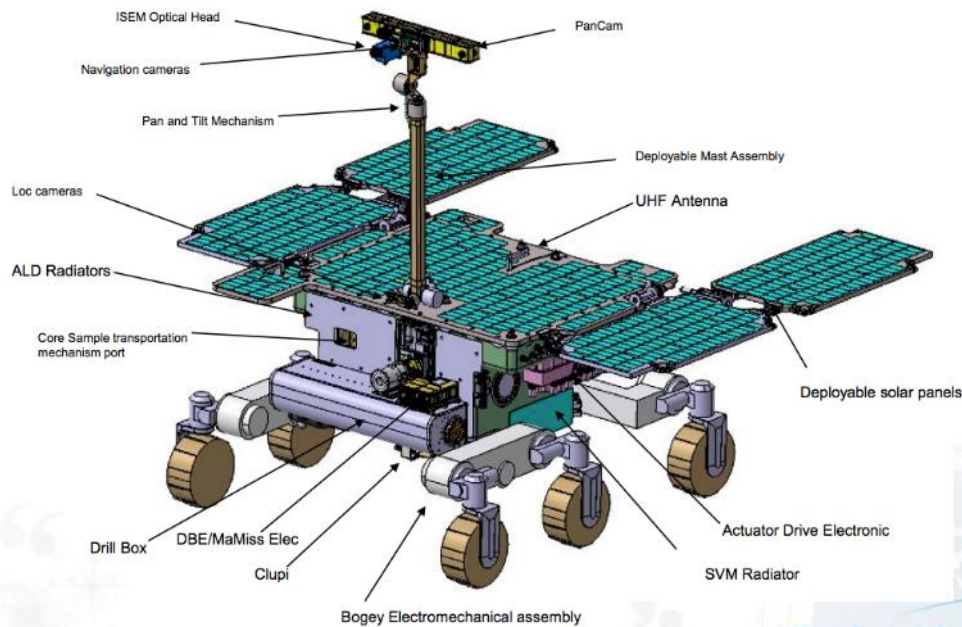


Figura 1-2: Dibujo esquemático del rover Exomars.

El *rover* recogerá muestras de la superficie y utilizando su equipo perforador, extraerá muestras de hasta 2 metros de profundidad en el suelo marciano, para analizarlas con equipos analíticos de última generación (Figura 1-3):

- PanCam (Panoramic camera): ha sido diseñada para buscar información textural sobre rocas (por ejemplo, laminaciones o picaduras) que pueden estar relacionadas con la presencia de organismos en Marte. PanCam también capturará otra información que ayudará a revelar las características geológicas del entorno marciano. Este instrumento proporcionará imágenes estéreo y en 3D del terreno alrededor del *rover*, para mayor información de la misión.
- ISEM (Infrared Spectrometer for ExoMars): Se trata de un espectrómetro infrarrojo montado en el mástil, diseñado para determinar la composición mineral principal de rocas distantes, afloramientos y suelos. ISEM se utilizará para ayudar a los científicos a decidir a qué objetivos de superficie debe acercarse el ExoMars *rover* para una investigación más detallada. El espectrómetro también se usará para identificar y mapear la distribución de rocas que han tenido un cambio en la composición causado por la exposición atmosférica, debido a la interacción con heladas, líquidos y vapores que contienen agua. Este proceso se conoce como alteración acuosa. De particular interés son las mediciones que permitirán a los científicos distinguir entre varias clases de silicatos, óxidos, minerales hidratados y carbonatos.
- CLUPI (Close-UP Imager): CLUPI es un sistema de cámara diseñado para adquirir imágenes en primer plano en color de alta resolución de afloramientos, rocas, suelos y finos y muestras de núcleos de perforación. El sistema tomará imágenes de rocas y materiales no consolidados a una escala desde decenas de micras a centímetros. Estas imágenes ayudarán a los científicos a determinar el medio ambiente, por ejemplo:

acuoso, volcánico, etc., que dio origen a las rocas que se analizan. Esto proporcionará el contexto geológico y, por lo tanto, mejorará la capacidad de los científicos para interpretar los resultados obtenidos por los otros instrumentos *rover*.

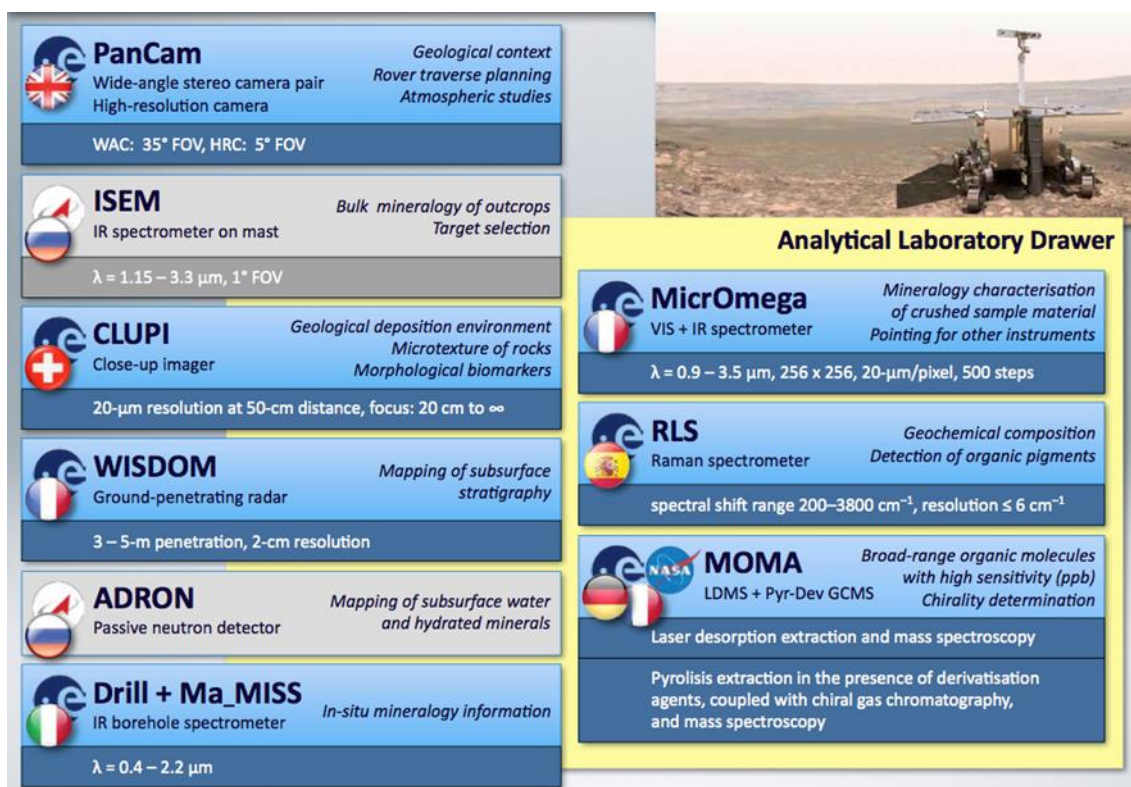


Figura 1-3: Esquema del equipamiento analítico a bordo del *rover* de Exomars 2020 y su alcance. A la derecha en el recuadro amarillo se muestran los equipos que irán en el interior del Analytical Laboratory Drawer (ALD).

- WISDOM (Water Ice and Subsurface Deposit Observation on Mars): es un radar que proporcionará una vista detallada de la estructura superficial del subsuelo del Planeta Rojo haciendo sonar las capas superiores de su corteza. A diferencia de los sistemas de imagen o espectrómetros tradicionales, que se limitan a estudiar la superficie visible, este radar accederá a lo que se encuentra debajo, proporcionando el contexto geológico tridimensional del terreno cubierto por el *rover*. Esta perspectiva adicional es vital para una mejor comprensión de la evolución del planeta y del impacto de su cambiante geología y clima en la habitabilidad pasada y presente.
- ADRON-RM (Autonomous detector of radiation of neutrons onboard *rover* at Mars): ADRON-RM es un proyecto ruso que desarrollará un espectrómetro de neutrones pasivos compacto, cuyo objetivo será estudiar la abundancia y distribución de agua y elementos de absorción de neutrones (como Cl, Fe y otros) en el subsuelo marciano a lo largo del camino del *rover* ExoMars.
- Ma_MISS (Mars Multispectral Imager for Subsurface Studies): Ubicado dentro del taladro, será el instrumento en contacto más cercano con el subsuelo marciano.

Ma_MISS hará una imagen de las paredes del pozo creado por el taladro para estudiar la mineralogía marciana y la formación de rocas. Esto proporcionará información valiosa para el estudio del subsuelo del suelo y las capas de roca (es decir, estratigrafía), la distribución y el estado de los minerales relacionados con el agua y ayudará a caracterizar el entorno geofísico de Marte. A medida que el *rover* perfora la superficie superior de Marte, Ma_MISS iluminará la pared cilíndrica del agujero a través de una ventana transparente situada en la herramienta de perforación. Capturará la luz reflejada, analizará su espectro y transferirá los datos de la estratigrafía del orificio a la computadora *rover* para su posterior análisis y retransmisión a la Tierra.

- **MicrOmega:** es un sistema de microimagen diseñado para identificar, a escala de grano, la composición mineralógica y molecular de las muestras marcianas recolectadas por el taladro ExoMars. Analizará las muestras con el fin de desentrañar su origen y composición geológica mediante el examen de los minerales que contienen. Algunos minerales pueden actuar como monitores de las condiciones físicas y químicas bajo las cuales se forman los materiales. Estos datos serán vitales para caracterizar los procesos geológicos pasados y presentes, el clima y el medio ambiente de Marte y, específicamente, para ayudar a identificar evidencia de carbono o la presencia pasada de agua. Por lo tanto, pueden usarse para evaluar si estas muestras pudieron haber actuado como un hábitat adecuado para la vida y si han conservado vestigios biológicos.
- **RLS - Raman Laser Spectrometer:** El instrumento Raman (Imagen 1-10) proporciona una herramienta poderosa para la identificación y caracterización definitiva de minerales y biomarcadores.

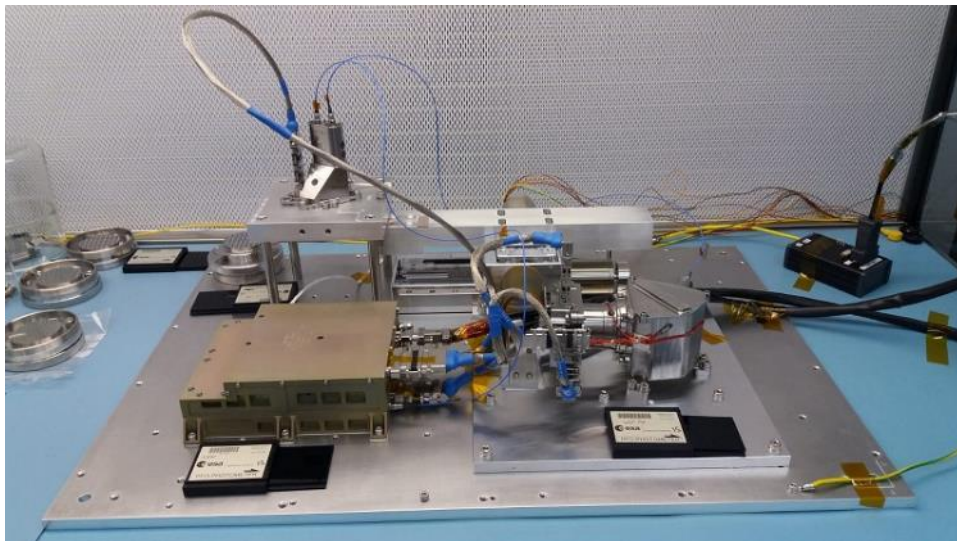


Imagen 1-10: módulo Raman en pruebas en sala limpia del Instituto Nacional de Tecnología Aeroespacial (INTA)

La espectroscopía Raman es sensible a la composición y estructura de cualquier compuesto mineral u orgánico. Esta capacidad proporciona información directa de compuestos orgánicos potenciales que pueden relacionarse con las muestras actuales o pasadas de la vida en Marte, así como información mineralógica general para procesos ígneos, metamórficos y sedimentarios, especialmente geo-procesos relacionados con el agua. El espectrómetro láser Raman se utilizará para:

1. Identificar compuestos orgánicos y buscar precursores de vida.
 2. Identificar los productos minerales y los indicadores de las actividades biológicas.
 3. Caracterizar las fases minerales producidas por los procesos relacionados con el agua.
 4. Caracterizar minerales ígneos y sus productos resultantes de procesos de alteración (por ejemplo, oxidación).
- MOMA (Mars Organics Molecule Analyser): MOMA es el instrumento más grande en ExoMars *rover* y el que se dirige directamente a los biomarcadores (Figura 1-4). MOMA responderá preguntas relacionadas con el origen potencial, la evolución y la distribución de la vida en Marte. Estos estudios se llevarán a cabo a través de dos actividades principales: la detección de moléculas orgánicas, incluso a concentraciones muy bajas y la posibilidad de establecer su origen biótico o abiótico mediante identificación molecular en términos de quiralidad. Además de estudiar las muestras recolectadas por el taladro muestreador, MOMA también analizará los gases en la atmósfera marciana. MOMA tiene dos modos de funcionamiento complementarios: Cromatografía de gases-espectrometría de masas (MOMA GC/MS) y desorción láser-espectrometría de masas (MOMA LD/MS).

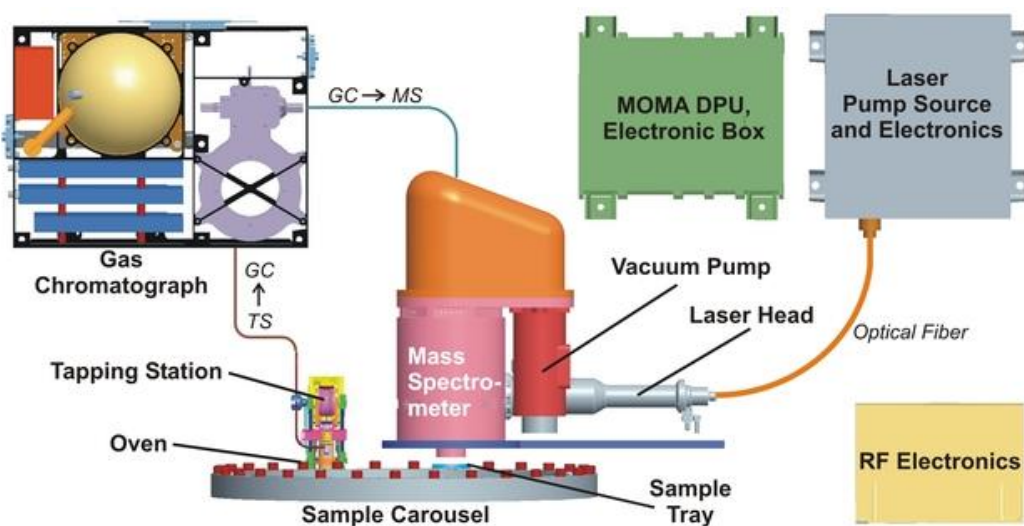


Figura 1-4: Esquema de MOMA (Mars Organics Molecule Analyser)

Estos 3 últimos equipos (MicrOmega, MOMA y RLS), ubicados dentro de un contenedor extremadamente limpio (ALD), realizarán la llamada *Ciencia colaborativa*, en la que las

muestras de mayor interés serán analizadas por los tres equipos y los resultados se compararan y complementarán en un ejercicio de ciencia combinada [41].

1.3. Protección planetaria: contaminación bacteriana, molecular y de partículas

En la década de los cincuenta, en los inicios de la carrera espacial, la comunidad científica empezó a considerar el potencial problema de la contaminación planetaria, en las misiones que estaban preparándose.

Se necesitaba articular sistemas que evitasen la contaminación cruzada interplanetaria, definida como la contaminación biológica de un cuerpo planetario por una sonda espacial o nave espacial ya sea deliberada o involuntaria. En función de su origen se distinguió entre:

- *Forward contamination*: es la transferencia de vida y otras formas de contaminación desde la Tierra a otro cuerpo celeste.
- *Backward contamination*: es la introducción de organismos extraterrestres y otras formas de contaminación en la biosfera de la Tierra. También cubre la infección de humanos y hábitats humanos en el espacio y en otros cuerpos celestes por organismos extraterrestres, si existen tales hábitats.

El foco principal está en la vida microbiana y en especies potencialmente invasivas. En *Backward contamination*, la vida multicelular es poco probable, pero no se ha descartado. En *Forward contamination*, la contaminación por vida multicelular (por ejemplo, líquenes) es poco probable que ocurra para las misiones robóticas, pero se convierte en una consideración en las misiones humanas.

En 1956, en el VII congreso Internacional de la *Astronautical Federation* en Roma se empezaron a sentar las bases acerca de los potenciales peligros de la contaminación en la luna y otros planetas.

En 1958 la Academia Nacional de las Ciencias (NAS) de Estados Unidos lanzó una llamada a la comunidad científica, pidiendo especial precaución y estudio profundo, para que las misiones planificadas no comprometieran los resultados de futuros ensayos científicos debido a contaminación.

Para su estudio se creó el comité de contaminación en exploración extraterrestre (CETEX), que tras un año de trabajo concluyó: *La necesidad de esterilización de las misiones es temporal. Marte y posiblemente Venus deben mantenerse sin contaminación hasta que el estudio de naves tripuladas sea posible.*

Este sólo fue un primer paso, al que siguió la formación de un nuevo comité en investigación espacial (*Committee on space research, COSPAR*), que en 1964 estableció las bases de la Protección Planetaria. Sus resoluciones han sido ratificadas por la Naciones Unidas en el *Tratado de espacio exterior* [42] en 1967, comprometiendo a sus firmantes en su artículo IX: *Los estados participantes en el tratado proseguirán los estudios del espacio ultraterrestre, incluida la Luna y otros cuerpos celestes y los explorarán para evitar su contaminación nociva y también los cambios adversos en el medio ambiente de la Tierra como resultado de la introducción de materia extraterrestre y , cuando sea necesario, adoptará las medidas apropiadas para este fin.*

Este acuerdo ha sido firmado y ratificado por 104 naciones y goza de la aceptación y soporte internacional y tiene el estatus de ley internacional (Figura 1-5).

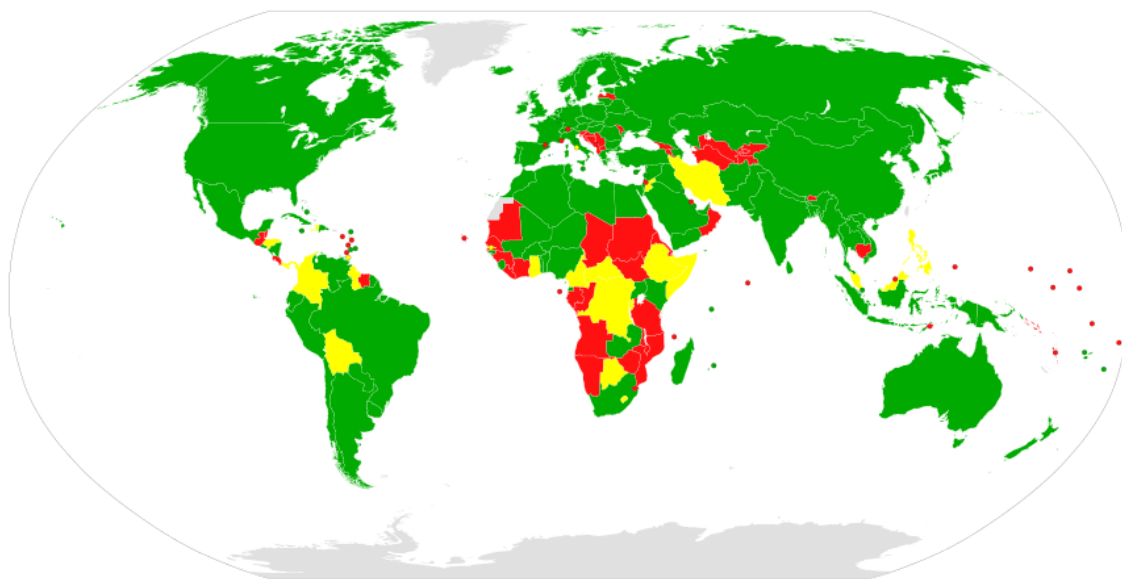


Figura 1-5: En verde participantes, amarillo firmantes y en rojo no participantes.

De acuerdo con este tratado, la NASA estableció entonces el primer conjunto de directrices: 8020.12 / 12A, que define la protección planetaria como: *Evitar contaminar la biosfera de un planeta con formas de vida terrestres para que la ecología de un planeta se mantenga en su estado prístino durante el período de investigación científica.*

El comité de COSPAR reúne cada dos años a más de 2000 científicos para continuar con el desarrollo de recomendaciones para evitar la contaminación interplanetaria, adecuadas para las cinco categorías de misiones establecidas por este comité [43]:

- Categoría I: misiones a destinos sin interés en su evolución química o el origen de la vida. No requieren de protección planetaria.
- Categoría II: misiones a localizaciones con interés significativo por su evolución química o el origen de la vida, pero con remotas posibilidades de que la contaminación

producida por la misión pueda comprometer investigaciones futuras (ej.- la Luna, Venus y cometas). Sólo requieren documentación básica sobre la misión y un informe final que refleje algún impacto inesperado si se produjese.

- Categoría III: Misiones que sobrevuelen u orbiten localizaciones con interés significativo por su evolución química o el origen de la vida y con riesgo de que su contaminación pueda comprometer futuras misiones (ej.- Marte, Europa, Encélado). Requiere más documentación y dependiendo de la misión, pueden incluir el ensamblaje en sala limpia, la reducción de carga biológica y si el impacto es una posibilidad, el inventario de productos orgánicos.
- Categoría IV: misiones que aterricen o sondas, con los mismos destinos que en categoría III. Las medidas dependerán de los detalles de la misión, pero de forma general y según la Directiva de Política de la NASA (NPD) 8020.7G: *Control de contaminación biológica para naves espaciales planetarias de salida y de entrada: Es posible que se requiera la esterilización de toda la nave espacial para aterrizadores y exploradores con experimentos de detección de vida y para aquellos que aterricen o se trasladen a una región donde los microorganismos terrestres puedan sobrevivir y crecer o donde haya vida indígena , los requisitos serían aplicables para la descontaminación y la esterilización parcial del hardware descargado.* Para las misiones a Marte se han establecido 3 sub-categorías, en orden creciente de medidas de contención y control:
 - Categoría IVa: misiones que no buscan la vida en Marte.
 - Categoría IVb: misiones que buscan la vida en Marte.
 - Categoría IVc: misiones que acceden a las zonas restringidas de Marte. Estas zonas han sido seleccionadas por COSPAR por su potencial facilidad de propagación de microorganismos terrestres, basado en su probabilidad de contener o haber contenido agua.
- Categoría V: en esta categoría se encuentran las misiones cuyo objetivo sea el transporte de muestras extraterrestres a la tierra. A su vez también está dividida en dos grupos:
 - Sin restricción adicional: muestras que a juicio de la opinión científica, no presentan formas de vida indígenas.
 - Restringido: Con posibilidad de albergar algún tipo de vida. Esta son las medidas más estrictas y tienen que asegurar la prohibición absoluta del impacto destructivo al regresar, contención de todo el hardware devuelto que contactó directamente con el cuerpo objetivo y contención de cualquier muestra no esterilizada devuelta a la Tierra.

En función de la categoría de la misión y de las características técnicas de los sistemas y equipos a bordo, se desarrolla un completo y minucioso plan de limpieza y control de la contaminación, que abarca todas las fases de la participación de los componentes en la misión: Diseño, Fabricación, Ensamblaje, Integración, Testing, Almacenamiento, Transporte, Preparación para lanzamiento, Lanzamiento y Órbita.

El proyecto Viking representó el primer aterrizaje exitoso en Marte y en gran medida todavía sirve como el estándar para la planificación de las misiones actuales. A los protocolos establecidos para Viking, recopilados en el informe: *Lessons learned from the viking planetary quarantine and contamination control experience* realizado por la empresa Bionetics en 1990 [44], se han ido uniendo las técnicas más avanzadas utilizadas en las siguientes misiones como Mars Odyssey (2001) o el Mars Exploration Rover (2003).

Debido a la alta expectativa de encontrar restos de precursores de vida en la superficie marciana, a los módulos que estarán en contacto con la superficie (*landers, rovers, sondas*) se le aplica los máximos grados de probabilidad de contaminación [45]: 1) supervivencia de organismos en el espacio en alto vacío y muy bajas temperaturas (2-3 K), 2) supervivencia del flujo UV espacial, 3) llegada de organismos a Marte 4) supervivencia de la biomateria a la entrada en la atmosfera de Marte, 5) liberación de los organismos desde los vehículos en contacto, 6) crecimiento y proliferación de los microorganismos terrestres en Marte. Por último, para calcular la probabilidad global de contaminar Marte, estos parámetros se multiplican por la carga microbiana estimada en la nave espacial en el lanzamiento.

También se considera la probabilidad de que un vehículo espacial se estrelle contra cuerpos objetivo específicos. Para orbitadores o para naves espaciales que realizan sobrevuelos, una agencia espacial debe demostrar una de dos cosas:

- Que hay una posibilidad muy pequeña de que la nave espacial se estrelle o impacte en su mundo objetivo.
- En caso de choque, la posibilidad de contaminar biológicamente el planeta esté por debajo de un límite establecido.

Como ejemplo, para el Orbitador de Gas Trace de ExoMars, ESA eligió satisfacer la restricción de probabilidad de impacto, demostrando que hay menos de 1 entre 100 posibilidades de tener un impacto en el planeta, durante los primeros 20 años después del lanzamiento y menos de 1 en 20 oportunidades durante el período de 20 a 50 años después del lanzamiento.

Estas evaluaciones se realizan evaluando la confiabilidad operacional de la misión, la confiabilidad del hardware de vuelo y los efectos del entorno espacial natural, como los micrometeoritos o las variaciones atmosféricas del objetivo, en este caso Marte. Incluso la etapa superior del módulo lanzador se incluyó en estas evaluaciones para garantizar que no afectase a Marte después de separarse de la nave espacial.

Las políticas de protección planetaria se materializan en forma de normas y guías que emiten las principales agencias espaciales y que exigen satisfacer sus requisitos a los fabricantes y usuarios de la tecnología espacial.

El sistema ECSS (Cooperación Europea para la Normalización del Espacio) es un sistema normativo elaborado conjuntamente por agencias espaciales europeas y compañías y propulsado por la ESA. Basado en la estructura del estándar de protección planetaria de CNES [46] (Centro Nacional de estudios espaciales, Toulouse) y elaboradas por grupos de expertos en cada materia, estas normas trasladan las recomendaciones generales emitidas por COSPAR para los equipos de los proyectos involucrados en el diseño, desarrollo e integración de las naves espaciales que exploran el sistema solar. El objetivo del sistema ECSS es que toda la comunidad europea espacial trabaje bajo las mismas reglas y utilizando los mismos procedimientos.

El sistema ECSS será el marco normativo utilizado como base para el presente estudio, porque se pretende utilizar como demostrador, una réplica del material utilizado como calibrador del espectrómetro Raman en la misión Exomars 2020. Esta misión impulsada por la ESA, está regulada por las normas ECSS, si bien, las normas equivalentes de las demás agencias espaciales son prácticamente idénticas en sus requerimientos ya que se alimentan de los mismos estudios y recomendaciones de organismos oficiales como COSPAR y podrían ser utilizadas de igual modo.

Los niveles y control de la contaminación fijados para cada componente de una misión, serán determinados por sus características especiales o de su objetivo concreto, pero de forma general y aunque la contaminación biológica es el objetivo principal fijado por COSPAR, las misiones deben controlar tres tipos de contaminación: biológica/bacteriana, molecular orgánica y de partículas.

1.3.1 Contaminación Biológica / Bacteriana

Es el control directo de la carga biológica presente en un componente. Los microorganismos más antiguos, abundantes y resistentes en la tierra son las bacterias. Un ser humano, sólo en el intestino y la boca, puede llegar a tener 100 mil millones de bacterias y vivir con ellas el resto de su vida debido también a sus características benéficas.

Cuando no logran obtener nutrientes y su supervivencia se ve amenazada, las bacterias inician una serie de procesos genéticos, bioquímicos y estructurales que resultan en la formación de esporas, metabólicamente inactivas.

En ese estado, pueden permanecer inactivas durante largos periodos de tiempo y, gracias en parte a la fortaleza de la envoltura de la spora, poseen una notable resistencia a factores medioambientales extremos, incluyendo calor, radiación y sustancias químicas de alta toxicidad. Una vez vuelven a disfrutar de condiciones favorables, las esporas salen del estado de inactividad mediante la germinación y regresan al modo vegetativo de reproducción.

Por este motivo, en condiciones extremas como las que pueden darse en un viaje espacial o en un planeta con una atmosfera poco protectora, para poder subsistir las bacterias deberían estar en forma de esporas.

En los últimos años se ha centrado el estudio en las bacterias extremófilas, capaces de soportar condiciones muy extremas y que se encuentran en condiciones habituales imposibles para los organismos multicelulares, como son los ambientes extraterrestres a explorar.

Las bacterias extremófilas se han clasificado en distintas clases dependiendo de sus características:

- Anhidrobiosis: viven en ausencia de agua.
- Acidófilas: se desarrollan en ambientes de alta acidez.
- Alcalófilas: se desarrollan en lugares muy alcalinos (básicos).
- Barófilas: se desarrollan en lugares de presión muy alta.
- Halófilas: se desarrollan en ambientes hipersalinos.
- Endolíticas: organismo de suelos profundos. Viven a muchos metros bajo el suelo, incluso en medio de rocas.
- Psicrófilas: se desarrollan en ambientes de temperatura muy fría.
- Radiófilas: soportan gran cantidad de radiación.
- Termófilas: se desarrollan en ambientes a temperaturas superiores a los 45°C.
- Hipertermófilas: tienen su temperatura óptima de crecimiento por encima de los 80°C.
- Xerófilas: se desarrollan en ambientes con muy baja humedad.

Algunas de las bacterias pertenecen a varios de estos grupos y han sido encontradas en ambientes tan inhabitables como Chernóbil [47], el Mar Muerto [48] [49] [50], desiertos tan áridos como el desierto de Atacama [51], en volcanes como la cueva Kauai, en fuentes hidrotermales que pueden alcanzar los 400°C o a temperaturas bajo cero, en Antártida a 183 metros de profundidad en agua salada a -20°C [52].

Los estudios del comportamiento de los microorganismos en entornos espaciales también ha sido fruto de estudio. La mayoría de los experimentos en el espacio se realizaron utilizando naves espaciales robóticas que orbitan la Tierra, por ejemplo, los satélites Foton rusos [53] y la nave europea recuperable (EURECA) [54] o naves espaciales tripuladas por humanos, como transbordadores espaciales [55] [56] y estaciones espaciales, por ejemplo, la MIR [57] y la Estación Espacial Internacional (ISS) [58]. Solo en dos ocasiones, durante las misiones lunares de Apollo 16 y 17 a principios de los 70, fueron expuestos microorganismos a condiciones espaciales más allá del escudo magnético de la Tierra, en la instalación MEED (dispositivo de equipamiento de ecología microbiana) y en los experimentos Biostack [59].

Todos estos resultados, entre otros, han evidenciado la necesidad de los procesos de esterilización, que han avanzado paralelos con las misiones y los avances científicos. En las primeras misiones de los años 60 y a pesar de que COSPAR sabía que no era posible aplicar la esterilización completa, las recomendaciones eran 115-200°C, seguido de gas de óxido de etileno, como método más fiable para reducir al máximo la cantidad de esporas [60] [61]. A partir de 1961, la NASA lanzó seis sondas lunares dentro del programa Ranger, diseñadas para obtener imágenes de la superficie antes del aterrizaje en la Luna. Todas estas sondas fallaron y, entre otros problemas, posteriormente se determinó que la esterilización por calor prolongada probablemente dañó algunos de los componentes electrónicos de la nave espacial. Por este motivo, la NASA relajó el uso de la esterilización con calor seco en las sondas lunas robóticas y luego completó con éxito las misiones Ranger 7, 8 y 9.

Para la misión Viking y debido a la alta sensibilidad de los equipos analíticos a bordo, se extremó el cuidado en los procesos de esterilización y limpieza. Se estimó que antes de la esterilización térmica final, cada cápsula Viking Lander (VLC) contenía una contaminación superficial total de 300.000 esporas aeróbicas o 300 esporas por metro cuadrado (NASA, 1975), criterio que en 1994 estableció COSPAR como el nivel de biocarga permisible para las misiones planetarias de la categoría IVa (misiones sin instrumentos de detección de vida). Hoy se sabe que este número subestimó la biocarga real de los módulos de aterrizaje ya que muchas bacterias viables pero no cultivables, no se habrían detectado con las técnicas utilizadas para evaluar la biocarga en aquel momento. Después del ensamblaje, los VLC fueron sometidos a un ciclo terminal de esterilización con calor seco que llevó a todas las partes de la nave espacial a alcanzar al menos 111,7 °C durante 30 h, que se acreditaron con una reducción hasta el 0,01% de la biocarga inicial, nivel requerido hoy en día para misiones de categoría IVb.

Inicialmente, el método se mostró efectivo porque en los análisis realizados con los dos cromatógrafos de gases con espectrómetros de masas (GC/MS), no se detectaron más que trazas de los disolventes de limpieza empleados.

Sin embargo estos resultados fueron puestos en duda por dos motivos:

- La presencia de un poderoso oxidante en el regolito marciano, puede haber destruido moléculas orgánicas en los materiales analizados por los instrumentos del Viking [62] [63].
- Es posible que algunos compuestos orgánicos hayan estado presentes por debajo del límite de detección de los instrumentos GC/MS. En particular, los instrumentos Viking no se optimizaron para la detección de varias clases de moléculas orgánicas relevantes para la vida, como aminoácidos, bases de ácidos nucleicos y sales de ácidos carboxílicos [64]. Estos compuestos no habrían sido identificados por Viking ya que se detectan mejor mediante técnicas GC/MS de temperatura más alta o tras una derivatización química para producir una especie que sea lo suficientemente volátil para atravesar la columna cromatográfica [65].

Teniendo en cuenta este recalcu analítico, se estimó que utilizando el proceso pirolítico de degradación de los productos que se empleó en los GC/MS de Viking, hubiera hecho falta una cantidad de 10^5 bacterias por muestra analizada (5 ppm en peso) para haber sido detectadas [66] [67].

En la actualidad, muchos de los materiales propuestos a menudo no están diseñados para manejar tales temperaturas en el DHMR (esterilización por calor seco). Los problemas encontrados debidos a la temperatura incluyen características superficiales en materiales nanofuncionalizados, cubiertas plásticas y métodos conductivos de unión de epoxi. Además, muchos sensores de instrumentos no pueden exponerse a altas temperaturas y estas pueden interferir con las alineaciones críticas de los instrumentos [68].

La esterilización es un proceso que mata a todos los microorganismos. Si hay supervivientes, es un método de reducción de carga biológica. Los procesos de esterilización se califican en términos de probabilidad de encontrar un microorganismo de referencia después de su aplicación, utilizando el organismo común y más resistente con respecto al método de esterilización, denominado SAL (Nivel de garantía de esterilidad).

El parámetro de esterilización que típicamente se usa para cada proceso es D10, el tiempo necesario para dividir la población microbiana por un factor de diez (10% de supervivientes). En función de los requisitos de la misión y las características de los materiales y equipos propuestos, se aplicarán los protocolos más adecuados entre los numerosos procesos y productos de limpieza descritos [69] [70]. En la Tabla 1-4 se muestran algunos de los métodos más usados, que en muchos casos han sido replicados de las aplicaciones médicas:

Tabla 1-4: Resumen de los métodos de limpieza más utilizados en bioburden:

Método	Descripción
Limpieza con IPA (alcohol isopropílico)	Es el agente de limpieza de superficies típico en aplicaciones aeroespaciales. No es esporicida, sino un desinfectante (si se aplica en 60-70% con agua), pero se puede usar para eliminar una gran cantidad de microorganismos de las superficies. La limpieza IPA generalmente se usa en hardware espacial, no solo para la limpieza biológica y no presenta incompatibilidades particulares.
Dry heat microbial reduction (DHMR)	El calor seco es un método de esterilización a alta escala. Los efectos de la esterilización térmica sobre los microorganismos dependen de la temperatura, la humedad y el tiempo. La temperatura mínima es de 110°C, por debajo de esta temperatura, la eficiencia de la esterilización se considera insuficiente. El nivel máximo de humedad es 1.2 g/m ³ de agua, de lo contrario, el proceso no se considera calor seco.

Limpieza con peróxido de hidrógeno [71] [72]	Este método, en combinación con un post-tratamiento por plasma, es conocido por su alto grado de compatibilidad con dispositivos e instrumentos médicos y quirúrgicos de alta tecnología. La fase de plasma destruye el peróxido de hidrógeno residual antes de la liberación de los artículos esterilizados. Los métodos que usan peróxido de hidrógeno gaseoso sin plasma se consideran igualmente efectivos.
Óxido de etileno	Este proceso da como resultado una esterilización extremadamente efectiva, se lleva a cabo en un medio cerrado (autoclave) equipado con un sistema de agitación de gas. Tras el proceso de esterilización, se llevan los objetos estériles a una cámara de desorción warmair (temperatura de 50 ° C a 70 ° C) para extraer prácticamente todo el gas residual que se ha difundido o absorbido por los artículos (máximo 2 ppm de nivel de gas residual especificado para esterilización médica).
Plasma de gas	El plasma atmosférico frío (CAP) está basado en la tecnología de microdescarga superficial (SMD) y pretende la inactivación de diferentes bacterias y endosporas [73]. Es una técnica aun en desarrollo y que busca un sistema de esterilización a baja temperatura, uno de los temas de mayor prioridad para las próximas misiones espaciales en el campo extraterrestre.
Radiación <i>gamma</i> o <i>beta</i> [74]	La radiación es uno de los procesos de esterilización a gran escala más habituales utilizados, con distintas radiaciones, dosis y tiempos de exposición. Con las radiaciones gamma que requieren de minutos a horas de exposición, mientras que la tasa de dosis de un proceso beta es muy alta y logra una esterilización en unos pocos segundos a unos pocos minutos.
Esterilización por vapor	Se realiza en autoclave con sobrepresión, al 100% de humedad y, por lo tanto, se limita a la esterilización de superficies accesibles para el intercambio de gases. La eficiencia depende de la temperatura, el tiempo y la presión (generalmente a 2 bar). Los procedimientos típicos utilizados para aplicaciones médicas requieren 20 minutos para 120 ° C y 3 minutos para 134 ° C. El efecto de esterilización está limitado a la superficie y aunque no está diseñado para hardware de vuelo, la esterilización con vapor puede ser un proceso muy útil.
Ultravioleta en materiales no poliméricos [75]	Para cada proceso, una amplia variedad de procedimientos pueden ser utilizados, pero se requiere que cumplan con el nivel de bio-descontaminación especificado.

Para mantener las condiciones de limpieza y control de la contaminación, necesarias, todos los procesos que deben realizarse sobre el equipamiento sensible, deben realizarse en salas limpias certificadas. El transporte de una sala a otra, en las sucesivas etapas de la misión, también debe asegurar estos estándares de limpieza, en contenedores estériles con presión positiva.

La norma europea que regula todos los requisitos necesarios para trabajos con control de bioburden en las salas limpias, es la ECSS-Q-ST-70-58C: *Bioburden control of cleanrooms* [76]. En esta norma es una guía operativa que describe algunos de los puntos más relevantes para garantizar el control de bioburden:

- Requisitos que deben cumplir las salas limpias para estas aplicaciones y como deben monitorizarse continuamente de acuerdo con la parte 2 de la norma UNE-EN-ISO 14644, Parte 2: Seguimiento para proporcionar evidencias del desempeño en relación con la limpieza del aire mediante la concentración de partículas.
- Requerimientos de control de bioburden: sistemas, acciones y niveles de alerta. En este punto se identifican los microorganismos a estudiar, la frecuencia, el método de muestreo y posibles variables del método.
- Requerimientos operacionales: tipos de sala limpia y recomendaciones para la puesta en marcha o adquisición, aplicabilidad y restricciones del bioburden, plan de muestreo y monitorización de bioburden en las salas limpias, entrenamiento y capacitación del personal para las operaciones en salas limpias.
- Guía operacional: describe un ejemplo de puntos en los que centrar la atención en cuestiones como vigilancia, comunicaciones, manejo de hardware de vuelo, mantenimiento, registro de acceso de personal, plan de tareas, prendas recomendadas, laboratorio de microbiología, sistema de muestreo (Imagen 1-11), control médico del personal, limpieza de la sala.



Imagen 1-11: Tomando muestras microbiológicas de Schiaparelli, dentro de la sala limpia, en Baikonur. Crédito: ESA

Adicionalmente, los detalles de los métodos de muestreo, transporte, extracción, choque térmico, incubación, conteo de colonias, control del método y material necesario, están recogidos en la norma ECSS-Q-ST-70-55C: *Microbial examination of flight hardware and cleanrooms* [77].

En esta norma se describen 6 métodos de captación con hisopo, apropiados para los tipos de microorganismos presentes, con sus posteriores procesos de preparación, digestión y análisis y otros 6 métodos de captación mediante *wiping* (arrastre con toallitas), también con la ruta completa.

1.3.2 Contaminación Molecular

Dado que los instrumentos científicos a bordo de los *rovers* de las misiones científicas se caracterizan por una sensibilidad extremadamente alta, incluso una pequeña cantidad de compuestos orgánicos podría interferir con sus mediciones. Por lo tanto, es esencial evitar las interferencias químico-físicas que podrían resultar en un *falso positivo* (un compuesto transportado desde la Tierra se malinterpreta como de origen marciano) o incluso un *falso negativo* (un contaminante terrestre actúa para suprimir la detección de una especie marciana).

Un microorganismo terrestre *típico* tal como una célula de *E. coli* pesa aproximadamente 10^{-13} g (peso seco) y está compuesto por una mezcla compleja de compuestos orgánicos que incluyen proteínas (57%), ácidos nucleicos (24%), lípidos (9%) y otro material orgánico variado. [78]

Cabe señalar que aunque la esterilización con calor seco mata a la mayoría de las células bacterianas, una parte significativa de su materia orgánica permanecerá como rastro molecular [79]. Las misiones con instrumentos astrobiológicos que requieren altos niveles de reducción de la carga biológica y control de la contaminación orgánica para cumplir con los requisitos de protección planetaria y ciencia, deben diseñarse para ser mutuamente compatibles; por ejemplo, debido a que la reducción microbiana por DHMR esteriliza pero no elimina el material biológico, puede ser inapropiado o insuficiente para ciertos diseños de instrumentos. También se requiere la limpieza con una variedad de disolventes orgánicos y procesos de desgasificación y *bakeout* (desgasificación térmica), para minimizar la carga orgánica de la nave espacial y el hardware a lo largo de la ruta de muestreo que transcurre paralela a la misión. En las misiones Apollo 11 y 12, los equipos de muestreo del suelo lunar se limitaron a un nivel orgánico no volátil de 1 ng/cm² en White Sands Test Facility (WSTF) en Nuevo México [80]. Las estimaciones de la contaminación orgánica total de muestras lunares de las misiones Apollo 11 y 12 basadas en la limpieza de naves espaciales, estuvieron en el rango de 0.1 a 100 partes por billón (ppb) [81].

Los equipos actuales para el análisis de compuestos orgánicos no volátiles, cuyo estudio se dirige a biomarcadores clave, tienen límites de detección (para muestras sin preparación previa, ni derivatización) en el rango de las unidades ppb. En este nivel, varios miles de microorganismos por gramo de suelo marciano deben ser detectables por estos instrumentos. En un informe de 2003 del Grupo Directivo de Ciencia de Contaminación Orgánica (OCSSG) de la NASA, concluyó que una búsqueda definitiva de las firmas orgánicas de vida extinguida o existente en Marte podría llevarse a cabo manteniendo los niveles de contaminación terrestre por debajo de 1 a 10 ppb para biomarcadores relevantes [82]. Para alcanzar este nivel se requiere una reducción de contaminantes carbonados inferior a 40 ng por gramo de muestra.

No sólo las bacterias representan una fuente de contaminación orgánica, todos los materiales orgánicos empleados a lo largo de una misión pueden aportar su huella contaminante: adhesivos, cableado, conectores plásticos, polímeros estructurales o funcionales empleados para componentes, lubricantes y grasas orgánicas, disolventes de limpieza.

A este factor hay que sumarle, que gracias a los grandes avances realizados en los últimos años en tecnología de polímeros, se ha conseguido aumentar en gran medida las prestaciones de estos, que unido a su bajo peso, factor determinante en las misiones espaciales, los ha convertido en materiales muy atractivos y de uso creciente en este tipo de misiones.

Los compuestos orgánicos se utilizan ampliamente en el hardware de naves espaciales. Las mezclas complejas de hidrocarburos alifáticos de cadena lineal y ramificada son los contaminantes más comunes. Los lubricantes y aceites para bombas que se encuentran en muchos entornos industriales son fuentes de estos compuestos. Estos generalmente se pueden eliminar con los disolventes más comunes (alcohol etílico, *isopropílico* y acetona). Las siliconas también se emplean muy comúnmente como lubricantes, materiales, selladores y adhesivos. Las siliconas (base siloxano) pueden desgasificarse o lixiviarse a partir de polímeros como polidimetilsiloxano o polimetilfenilsiloxano. Al igual que los hidrocarburos alifáticos, las siliconas exhiben una amplia gama de pesos moleculares. Esta clase de contaminantes orgánicos es difícil de eliminar por completo, aunque el tolueno y en último término los disolventes clorados, son al menos parcialmente eficaces como disolventes. Las sales de ácidos orgánicos que se usan en agentes de desmoldeo, jabones, activadores de polímeros de silicona y fundentes, se eliminan mejor con disolventes polares como alcoholes. En sistemas de vacío térmico, el dedo frío de cobre puede reaccionar con ésteres hidrolizados para formar sales de cobre orgánicas (verdes).

Los ésteres se encuentran en plastificantes, aceites de bombas, adhesivos, productos de degradación de polímeros y muchos otros materiales. Los ftalatos y los adipatos son los contaminantes más comunes en esta categoría. Los ésteres de ftalato como el bis 2-etilhexil ftalato (DOP) se utilizan para hacer plásticos de vinilo y en muchas otras formulaciones de polímeros. El DOP es un contaminante catastrófico común que a menudo se descubre después de un proceso de vacío térmico. La acetona, la metil etil cetona (MEK) o el IPA a menudo se usan para eliminar estos ésteres de ftalato.

Las resinas epoxi se usan con frecuencia en la construcción de naves espaciales y consisten en una clase de compuestos con un rango de pesos moleculares y propiedades químico-físicas muy diversas. Estos pueden tener formulaciones complejas que pueden ser una fuente de otros compuestos. Los Epoxi son una mezcla de dos o más compuestos que requiere *curado*, generalmente mediante la adición de un catalizador químico y la aplicación de calor. El curado no suele ser completo en un 100% y los componentes no curados de epoxis pueden desgasificar o lixiviar selectivamente una variedad de compuestos de los materiales estructurales a los que se aplican. Estos productos volátiles son generalmente aminas y éteres fenólicos. La mejor estrategia para eliminar epoxi sin curar es tratar o limpiar superficies con disolventes tales como alcohol *isopropílico*, acetona y disolventes aromáticos como el tolueno. El epoxi curado es difícil de limpiar con disolventes comunes que no ataquen al polímero [83].

Las partículas inorgánicas también pueden ser liberadas desde la nave espacial. Las partículas metálicas y el cobertizo del dispositivo se pueden liberar del hardware de la nave espacial ya sea por desgaste o por desechos de mecanizado. Los carbonatos se usan como materiales de relleno y son un componente principal de *manchas de agua*. Los carbonatos también se encuentran como productos de corrosión a partir de pinturas que

usan aglutinantes de silicato de potasio (micas). Las partículas inorgánicas pueden absorber la contaminación molecular antes de su migración a otras ubicaciones.

También la manipulación humana de elementos de la nave espacial a menudo introduce una variedad de contaminantes en los instrumentos y componentes de la nave espacial. Las huellas dactilares contienen una mezcla compleja de compuestos. Estos residuos consisten principalmente en ésteres alquílicos de cadena larga de alto peso molecular de ácidos grasos, mientras que las fracciones más volátiles contienen ácidos grasos libres. Las huellas dactilares también contienen cloruro de sodio, proteína y urea. Las sales de ácidos orgánicos pueden formarse cuando las huellas dactilares reaccionan con algunas superficies metálicas. Las huellas digitales pueden eliminarse limpiando con la mayoría de los disolventes comunes (alcoholes, acetona y MEK). Algunos tipos adicionales de partículas se pueden introducir durante el manejo y la construcción. Las fibras de tejidos tales como algodón, nylon, poliéster, lycra, seda, celulosa, etc. pueden introducirse inadvertidamente a partir de una variedad de fuentes que incluyen ropa y toallitas de limpieza.

Los materiales bio-orgánicos de preocupación incluyen piel muerta, pelo, esporas, polen y materia orgánica arrastrada por el viento. Estos comprenden la mayor parte del *polvo*, el resto consiste principalmente en silicatos que comúnmente son componentes finos del suelo. La exposición de los materiales de las naves espaciales al humo, al smog y a las partículas asociadas puede introducir hidrocarburos policíclicos aromáticos y alquitranes.

El control eficaz de la contaminación orgánica exige estudios de compatibilidad de materiales y de métodos aplicables de limpieza, para que se pueda minimizar la desgasificación perjudicial y diseñar naves espaciales con la mínima posibilidad de transportar contaminantes desde una región de la nave a un conjunto de análisis de instrumentos. Cabe señalar que la miniaturización de futuros detectores de misión y tamaños de muestra, puede aumentar su sensibilidad a la contaminación. Para experimentos de laboratorio terrestre, esto se puede abordar de manera efectiva, mediante la limpieza y reducción al mínimo de los tiempos de exposición de muestras y equipos después de cada limpieza. Sin embargo, mantener niveles de contaminantes ultra-bajos durante el extenso período de tiempo requerido para construir, integrar y lanzar naves espaciales, es difícil y costoso.

Otro factor importante a considerar en las etapas iniciales de diseño y planificación es la posibilidad de alcanzar los niveles de contaminación objetivo para garantizar que el nivel de contaminantes permitidos sea compatible con las instalaciones y procesos analíticos comerciales y gubernamentales existentes. La planificación temprana de la misión también debe considerar los mecanismos de transporte y las fuentes que son exclusivas del entorno a estudiar. Además, se debe tener cuidado de no recontaminar los instrumentos en la nave espacial, tras los procesos efectuados para reducir la contaminación.

Los métodos para eliminar al máximo la contaminación molecular son muy numerosos y dependen principalmente de las características del elemento a tratar. La ESA propone en su norma ECSS-Q-ST-70-01C: *Cleanliness and contamination control* [84] los siguientes métodos (Tabla 1-5):

Tabla 1-5: Resumen de métodos de limpieza incluidos en norma ECSS-Q-ST-70-01C.

Método	Descripción
Limpieza mecánica	Con toallitas secas libres de fibra o impregnadas en los disolventes adecuados para eliminar la contaminación detectada. Para tratamientos más severos, métodos más agresivos como el lijado, cepillado o granallado pueden ser necesarios.
Disolventes y detergentes	Limpieza con disolventes orgánicos con factores de dispersión adecuados, mediante lavado (<i>washing</i>), inmersión (<i>dipping</i>), pulverización, limpieza con vapor y limpieza ultrasónica. La limpieza con detergente o jabón puede ser adecuada para materiales como vidrio, gomas, plásticos, poliamidas, PTFE, polipropileno y acrilatos, así como todos los metales ferrosos, incluido el acero inoxidable. Dichos detergentes también limpian metales no ferrosos, como aluminio y latón, pero tienen un efecto oxidante en su superficie. Una limpieza con detergente o jabón debe ser seguida por una limpieza final con disolvente para eliminar todos los rastros de detergente.
Limpieza química o electroquímica	Con ácidos, álcalis y sales para superficies metálicas. Estas limpiezas también deben ser seguidas de limpieza con disolventes orgánicos para eliminar restos
Láminas de atrapamiento	El uso de una película de polímero retráctil, retirada tras el secado, también puede ser muy efectiva para la eliminación de moléculas (no apto para superficies ópticas).
Limpieza con gas a presión	<i>Gas jet cleaning</i> : La limpieza con hielo seco (spray de CO ₂) puede ser muy efectivo para la eliminación de capas moleculares.
Limpieza con plasma	Limpieza con gas de baja presión inerte ionizado. Es muy efectivo para la eliminación de productos polimerizados.
<i>Bakeout</i>	El vacío térmico es uno de los métodos más empleados en salas AIV (<i>Assembly, Integration and Verification</i>) y especialmente recomendable para la limpieza de unidades montadas o cuando la limpieza con disolvente es una operación demasiado delicada.
Limpieza con ozono ultravioleta	Las moléculas de naturaleza orgánica se activan con luz ultravioleta, lo que provoca la disociación, después de lo cual reaccionan con el ozono producido en el aire por la luz ultravioleta.

Para controlar la eficacia de estos métodos y monitorizar el progreso de la contaminación a lo largo de todo el proceso de la misión hasta su lanzamiento, el método más comúnmente empleado es el análisis de testigos de contaminación mediante espectroscopía infrarroja (FTIR).

Según se describe en las normas ECSS-Q-ST-70-01C, anteriormente citada y la ECSS-Q-ST-70-05C: *Detection of organic contamination of surfaces by infrared spectroscopy* [85] de la ESA, se colocarán testigos de contaminación por duplicado en las zonas de interés de estudio, bien por su potencial susceptibilidad a procesos de contaminación, por su representatividad o por su elevada sensibilidad. Un testigo se analizará con la periodicidad marcada por los requerimientos de la misión (semanalmente, cada dos semanas, mensualmente, al acabar un proceso) y el segundo testigo se analizará al completar la fase, para tener una medida acumulativa de la contaminación de todo el proceso. Este testigo también puede servir de verificación en caso de contaminación detectada en el primer testigo en cualquier momento de la ruta de muestreo.

Los testigos deben ser superficies de acero inoxidable, con muy baja rugosidad y que permitan la extracción fácil de la contaminación molecular depositada.

La extracción de la contaminación de los testigos se realiza mediante *washing*, arrastre con disolventes sobre un recipiente que permita reconcentrar el soluto extraído. Esta disolución concentrada se depositará y evaporará sobre el centro de la célula de análisis de FTIR, para su posterior análisis.

Si no se colocó testigo de contaminación o se produjo una contaminación accidental que requiere ser evaluada, las superficies pueden ser muestreadas mediante el método de *wipping*. Consiste en un proceso de limpieza del área de interés, utilizando toallitas impregnadas en el disolvente adecuado y que son lavadas y extraídas en el laboratorio para concentrar la contaminación molecular.

También puede realizarse medidas directas, situando células de análisis de infrarrojo de NaCl o ZnSe directamente a modo de testigo, para ser analizadas posteriormente sin ningún tratamiento de extracción. Este tipo de medidas requieren de un espectrómetro de muy alta sensibilidad, deben detectar la señal contenida únicamente en el spot de análisis (cerca de $0,5\text{cm}^2$), mientras que en el método indirecto se concentra un área superior a 15cm^2 en el spot de análisis.

La norma ECSS-Q-ST-70-05C establece la metodología para extraer, concentrar y cuantificar la contaminación molecular orgánica mediante FTIR. Su estudio se centra en 4 bandas intensas del espectro (Tabla 1-6), características de un gran número de compuestos orgánicos muy comúnmente utilizados en la tecnología de polímeros, como aditivos, monómeros constituyentes, lubricantes, disolventes, etc.

Tabla 1-6: Bandas de estudio en norma ECSS-Q-ST-70-05C.

Longitud de onda (cm ⁻¹)	Tipo de señal	Familia característica
2920	Tensión C-H	Hidrocarburos
1735	Tensión C=O (carbono aromático)	Esteres
1260	Tensión C-Si (Carbono alifático)	Polidimetilsiloxanos
1120	Tensión C-Si (Carbono aromático)	Polimetilfenilsiloxanos

Las bandas estudiadas son las que aparecen en la tabla y su cuantificación se realiza mediante la relación de la absorbancia detectada en esas bandas y su concentración, siguiendo la ley de Lambert-Beer (ecuación 1):

$$A(\nu) = \epsilon(\nu) l C \quad (1)$$

A(ν)= absorbancia a la longitud de onda (ν)

ε(ν)= absortividad molar a la longitud de onda (ν)

l = distancia a la célula

C = concentración molar

Este método presenta algunas limitaciones:

- No analiza todas las posibles contaminaciones, sino sólo las más comunes según los estudios previos realizados.
- No ofrece información adicional sobre la naturaleza de la contaminación encontrada y no facilita la identificación de las fuentes emisoras.

También comete algún error en el cálculo, como compuestos que son activos en más de una banda y producen duplicidad en la cuantificación. A pesar de ello es un método robusto, sensible, fácil de reproducir siguiendo las instrucciones de la norma, relativamente económico y representa el estándar actual para evaluar la contaminación molecular orgánica en gran número de misiones.

Las agencias espaciales están estudiando la implantación como estándar de otras técnicas que aportan más información, pero no resultan tan sencillas de reproducir, u ofrecen dificultades para la calibración previa de los equipos. La técnica que más se ha utilizado como complementaria, es la cromatografía de gases con espectrometría de masas (GC/MS). Esta técnica aporta información muy relevante sobre la estructura concreta de los contaminantes, los separa, permite identificar su proveniencia, tiene una sensibilidad

mayor que el FTIR, pero requiere una calibración más específica y complicada de llevar a cabo que en el FTIR.

Algunos grupos ya están trabajando con listas específicas de compuestos para calibrar y los están utilizando para medir la contaminación molecular mediante GC/MS con la validación de la ESA.

En cuanto a los niveles de contaminación permitidos, de forma general, no deberán ser superiores a $5 \times 10^{-7} \text{g/cm}^2$ en el periodo de una semana⁶⁶, pero dependiendo el tipo de misión y la sensibilidad de los componentes utilizados, estos niveles sufrirán mayores restricciones.

En aplicaciones de óptica, los requerimientos son muy estrictos y se pueden requerir niveles inferiores a $1 \times 10^{-8} \text{g/cm}^2$ para los cuatro grupos estudiados, para el acumulado o para sólo uno de ellos.

Todos los sistemas de control anteriormente descritos están basados exclusivamente en protocolos de limpieza (Tabla 1-5), procedimientos de trabajo orientados a reducir la introducción y propagación de contaminación en ambientes controlados y sistemas de análisis de la contaminación producida, actualmente mediante FTIR y posiblemente en un futuro cercano mediante GC/MS.

En la bibliografía no se han encontrado otras estrategias enfocadas en la identificación de contaminantes, como complemento a los métodos mencionados en el párrafo anterior.

1.3.3 Contaminación de partículas

Los contaminantes en forma de partículas pueden ser peligrosos para las naves espaciales de varias maneras, incluyendo fallos en los mecanismos de precisión, absorción y dispersión de la luz, puntos de un campo eléctrico local elevado y descargas electrostáticas asociadas y ruido en los contactos eléctricos. Por lo tanto, es importante controlar, medir y verificar los niveles de contaminación de partículas en los sistemas de naves espaciales y los entornos en los que residen, a fin de poder evaluar los peligros que puedan presentarse como resultado de dicha contaminación.

Muchos contaminantes en forma de partículas, como la suciedad, la arena, los humos industriales, pueden, en gran medida, ser excluidos de las salas limpias por filtración y el sistema espacial, por lo tanto, se puede proteger de ellos hasta la preparación final en el lugar de lanzamiento. Sin embargo, una cantidad considerable de partículas contaminantes se producen o liberan durante todas las fases de una misión espacial, especialmente durante las actividades de prueba. Las instalaciones de prueba pueden

estar dentro de salas limpias, pero aun así pueden liberar partículas y causar su redistribución.

Algunas fuentes de contaminación posible son:

- Fuentes humanas: Cosméticos capilares, células muertas de la piel humana. Fibras y pelusa de la ropa, polvo transportado en el cabello y la ropa.
- MAIT (*manufacturing, assembly, integration, and testing*): Chips y rebabas de superficies mecanizadas, soldadura y salpicaduras de soldadura. Partículas producidas por desgaste o desprendimiento, productos de corrosión, escamas de revestimientos y filtros de aire. Partículas liberadas de las paredes de las cámaras anecoicas durante las pruebas de compatibilidad electromagnética (EMC). Redistribución de partículas durante el bombeo y presurización de cámaras de vacío, prueba de vibración o transporte.
- Otras fuentes: Bacterias, hongos, virus y productos secundarios.

Cualquier ambiente con el aire controlado se debe clasificar de acuerdo con ISO 14644-1: 1999, donde se regulan las clases en función del número de partículas de diámetro de 0,1 µm a 5 µm, por m³ (Figura 1-6).

ISO 14644-1 Cleanroom Standards

Class	maximum particles/m ³						FED STD 209E equivalent
	≥0.1 µm	≥0.2 µm	≥0.3 µm	≥0.5 µm	≥1 µm	≥5 µm	
ISO 1	10	2.37	1.02	0.35	0.083	0.0029	
ISO 2	100	23.7	10.2	3.5	0.83	0.029	
ISO 3	1,000	237	102	35	8.3	0.29	Class 1
ISO 4	10,000	2,370	1,020	352	83	2.9	Class 10
ISO 5	100,000	23,700	10,200	3,520	832	29	Class 100
ISO 6	1.0×10 ⁶	237,000	102,000	35,200	8,320	293	Class 1,000
ISO 7	1.0×10 ⁷	2.37×10 ⁶	1,020,000	352,000	83,200	2,930	Class 10,000
ISO 8	1.0×10 ⁸	2.37×10 ⁷	1.02×10 ⁷	3,520,000	832,000	29,300	Class 100,000
ISO 9	1.0×10 ⁹	2.37×10 ⁸	1.02×10 ⁸	35,200,000	8,320,000	293,000	Room air

Figura 1-6: Clasificación de salas limpias según la norma UNE-EN-ISO 14644

Según los requerimientos establecidos para la misión, la concentración máxima permitida de partículas, C_n, para cada tamaño de partícula considerado, D, se determina a partir de la ecuación 2:

$$C_n = 10^N \cdot (0,1 / D)^{2,08} \quad (2)$$

C_n: concentración máxima permitida partículas por metro cúbico de aire, que son iguales o más grandes que el tamaño de partícula considerado.

N: número de clasificación ISO, que no excede de 9. Se pueden especificar los números de clasificación ISO intermedios, con 0,1 el incremento más pequeño permitido de N.

D: tamaño de partícula considerado, en micrómetros.

0,1 es una constante, con una dimensión de micrómetros.

En función de la concentración máxima permitida, se requerirá una sala (Figura 1-7)

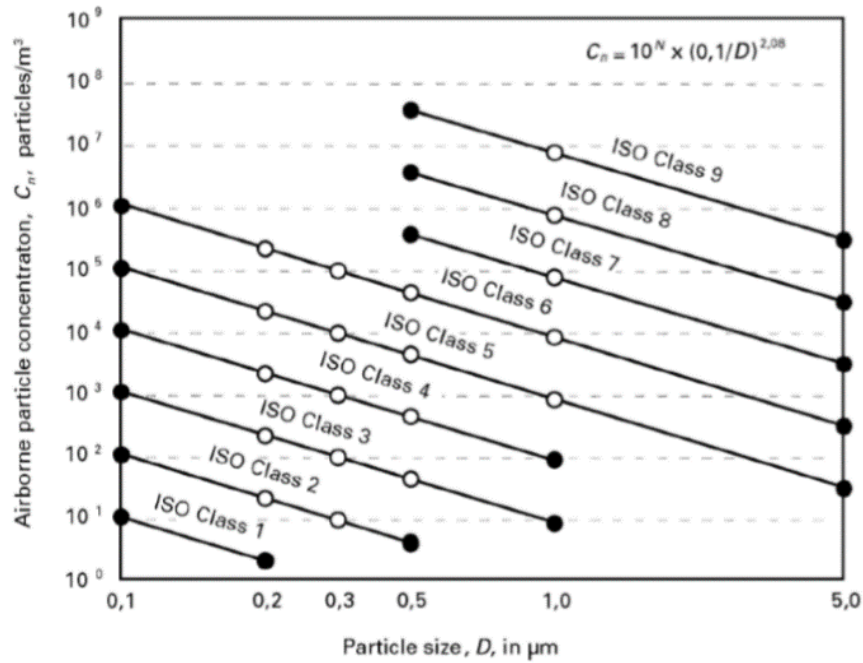


Figura 1-7: Representación gráfica de los límites de las concentraciones de las clases ISO.

Desde el punto de vista de contaminación de partículas, el número de partículas de 5 μm por volumen de aire dado es mucho más crítico que el número de partículas más pequeñas ya que la precipitación se determina principalmente por partículas de 5 μm o mayores.

También dependerá de la función de los elementos, para superficies ópticas las partículas mayores de 5 μm son críticas, mientras que para los rodamientos y engranajes, las partículas en el rango de 10 μm a 40 μm son más dañinas.

El nivel de limpieza de una sala limpia solo puede seleccionarse cuando se conocen los factores de oscurecimiento (OF) especificados para las superficies críticas de la nave espacial. El factor de oscurecimiento es la relación entre el área proyectada de todas las partículas y la superficie total sobre la que descansan. El OF es, en principio, independiente de la distribución del tamaño numérico de las partículas e incluso independiente de la forma y el color de las partículas. En general, los niveles se expresan en partes por millón (mm^2/m^2) y los valores aceptables (también de forma general) son aproximadamente entre 10 mm^2/m^2 y 10.000 mm^2/m^2 . El OF tiene la ventaja de que una serie de parámetros de pérdida de rendimiento han sido directamente relacionados con la cobertura de partículas del elemento crítico, en la norma IEST-STD-CC1246D: *Product cleanliness levels and contamination control program* [86].

La norma ESA encargada de especificar como realizar el control de la contaminación de partículas es la ECSS-Q-ST-70-50C: *Particles contamination monitoring for spacecraft systems and cleanrooms* [87]. Se trata de una completa guía que describe:

- Métodos de muestreo: describe los tipos de métodos directos o indirectos mediante filtrado de líquidos de arrastre o de flujos de aire. Sistemas de extracción y transporte mediante cintas adhesivas, u obleas de silicona.
- Sistemas de conteo de partículas: automatizados o manuales con soporte de técnicas microscópicas. Técnicas de cálculo estadístico y como convertir el dato obtenido en OF.
- Medida de caída de partículas (PFO): es el método directo más estándar y más empleado por su sencillez (Imagen 1-12). Es un método en el que se utiliza una placa de sensor limpia con una superficie especular oscura y un área de superficie conocida, además de un dispositivo fotométrico que mide el área proyectada por la caída de partículas en la superficie del sensor. El dispositivo fotométrico se calibra previamente por correlación con el conteo visual del microscopio y se establece un *background* máximo de 20 mm²/m² en los testigos como punto de partida. La norma establece donde y como deben colocarse los testigos, como deben limpiarse, transportarse y como deben ser los procedimientos de exposición.



Imagen 1-12: (Izquierda) testigos de contaminación de partículas. En el del fondo puede verse la placa de sensor (en negro) descubierta. (Derecha) Medidor fotométrico de PFO. El testigo se coloca en el acceso de la izquierda y el equipo lo introduce, destapa y analiza automáticamente.

2. CAPÍTULO 2: VALIDACIÓN DE MATERIALES POLIMÉRICOS PARA USO ESPACIAL

Los materiales poliméricos en misiones espaciales son tan diversos como lo son sus aplicaciones. Tradicionalmente estaban restringidos a contadas aplicaciones como cableado, juntas, sellantes, partes de trajes espaciales (Imagen 1-13), pero el desarrollo de la tecnología de polímeros y el aumento de sus prestaciones, unido a su ligereza, los ha convertido en unos candidatos muy interesantes para las misiones espaciales.



Imagen 1-13: El traje presurizado de Neil Amstrong con el que realizó el primer paseo lunar de la historia, fabricado por ILC Industries Inc., tenía en su composición neopreno, nylon, gomas y algún plástico.

A ello han contribuido la apuesta de las agencias espaciales, paralelo al progreso en otros sectores industriales. Desde el año 1974, la NASA decidió emprender programas de I+D básicos orientados al desarrollo de materiales poliméricos y compuestos para ámbito espacial, concentrados en el Centro de Investigación Langley de la NASA. El programa Base de Investigación y Tecnología (I+T) se centró en la investigación fundamental que incluía el estudio de [88]:

- Síntesis de polímeros avanzados para matrices, adhesivos, películas de polímeros de alto rendimiento, tecnología de procesamiento y fabricación.
- Durabilidad, tolerancia al daño, fiabilidad, estudios de inicio y propagación del daño en los compuestos, desarrollo de modelos y análisis de daños, de métodos de prueba, comportamiento de fatiga, metodología de falla progresiva y pruebas de durabilidad de compuestos bajo condiciones de servicio simuladas.
- Mecánica estructural que se centró en el desarrollo de conceptos estructurales avanzados de peso ligero, desarrollo y verificación de la mecánica subyacente y tecnologías de diseño para estructuras aeroespaciales avanzadas.
- Ensayos no destructivos (END) que se centró en la física de la ciencia de la medición, de desarrollo de sensores y detectores, desarrollo de nuevas técnicas,

metodologías de inspección, modificación de la tecnología para aplicaciones específicas y pruebas y validación.

Algunos ejemplos de estos proyectos son: Composite for Advanced Space Transportation Systems (CASTS), Advanced Composite Technology (ACT), Graphite Fiber Risk Analyses, Next Generation Launch Technology (NGLT), Access to Space (X-33), Advanced Launch System (ALS), National Launch System (NLS), Single Stage To Orbit (SSTO) Delta Clipper Experimental (DC-XA), Ares V, Ares I y NESC (NASA Engineering and Safety Center) Composite Crew Module.

Actualmente, los materiales poliméricos están completamente integrados en las misiones espaciales. Siguiendo el esquema de la norma ECSS-Q-ST-70-71C: *Materials, processes and their data selection* [77], para la descripción de materiales de uso espacial, se establecen 10 grupos de materiales poliméricos organizados por su función en la misión y un breve resumen de los efectos del entorno espacial sobre ellos [89]:

- Adhesivos, recubrimientos y barnices.
- Cintas adhesivas
- Pinturas y tintas
- Lubricantes y grasas
- Componentes *potting*, sellantes y espuma
- Plásticos reforzados
- Gomas y elastómeros
- Materiales termoplásticos
- Materiales plásticos Termoestables
- Cables eléctricos: simples y compuestos

Como cualquier otro material o elemento utilizado en una misión espacial, los materiales poliméricos además de cumplir con sus requerimientos funcionales o estructurales, deben superar los ensayos de validación para uso espacial.

Los ensayos de cualificación y aseguramiento de la calidad de materiales y componentes de aplicación aeroespacial, tienen como finalidad comprobar y validar los distintos elementos que constituyen un sistema para su utilización en el espacio. Estos ensayos comprenden tanto los ensayos de simulación espacial sobre equipos, para analizar y evaluar su capacidad de respuesta según requisitos técnicos operativos, como todos aquellos ensayos más enfocados a caracterizar un material o componente concreto, bajo ciertas condiciones específicas, utilizando muestras de prueba de los mismos. Los ensayos siempre se realizan en contraste con las simulaciones teóricas mediante modelos teóricos y cálculo computacional existentes, para la validación o comprobación de los mismos.

La simulación espacial consiste en reproducir, de la forma más aproximada o representativa posible, con los medios disponibles, el ambiente en el que un material, componente, equipo o sistema se encontrará expuesto en el espacio durante la vida operativa prevista para una misión determinada. La simulación espacial buscará por tanto

predecir el comportamiento real en el tiempo del elemento y la caracterización, conocer cierto número de propiedades o características inherentes a un material o elemento que deberán cumplir con los requisitos de diseño. Estas actividades se pueden llevar a cabo tanto a escala de laboratorio con equipos de ensayo específicos mediante técnicas variadas (ensayos nivel de material o componente), como a escala de grandes instalaciones de simulación espacial de equipos completos donde se les somete a las condiciones del entorno espacial que se quieren reproducir (ensayos a nivel de equipo, subsistema o sistema).

Hay que tener en cuenta que los tiempos de operación de los elementos espaciales son muy extensos, no existiendo, a diferencia de los vehículos terrestres, posibilidad de intervenir sobre ellos para labores de mantenimiento (misiones no tripuladas), por lo que en su diseño, ésta es una circunstancia que aumenta considerablemente las exigencias de fiabilidad de los mismos.

Estos requerimientos técnicos que de forma general deben satisfacer las misiones en entorno ESA, están descritos en la norma ECSS-E-ST-10-06C (2009): *Technical requirements specification* [90]. En esta norma se enumeran y dan pautas para las distintas categorías de requerimientos técnicos:

- Requisitos funcionales: Requisitos que definen qué debe realizar el producto, para cumplir con las necesidades de la misión o requisitos del usuario.
- Requisitos de misión: relacionados con una tarea, una función, una restricción o una acción inducida por el escenario de la misión
- Requisitos de interfaz: relacionado con las características de interconexión o relación entre el elemento y otros artículos.
- Requisitos operativos: influidos por la operatividad del sistema.
- Requisitos de factor humano: requisitos relacionados con un producto o un proceso, adaptado a las capacidades humanas, teniendo en cuenta las características humanas básicas.
- Requisitos de soporte logístico (integrado): para garantizar el soporte efectivo y económico de un sistema para su ciclo de vida.
- Requisitos físicos: Requisitos que establecen las condiciones de contorno para garantizar la compatibilidad física y que no están definidos por los requisitos de interfaz, los requisitos de diseño y construcción o los dibujos referenciados.
- Requisitos inducidos de aseguramiento de producto: actividades relevantes cubiertas por la garantía del producto (fiabilidad, disponibilidad, mantenimiento, seguridad y garantía de calidad).
- Requisitos de configuración: relacionado con composición del elemento y su organización.
- Requisitos de diseño: relacionados con las normas de diseño y construcción impuestas, tales como normas de diseño, lista de selección de componentes o materiales, intercambiabilidad, seguridad o márgenes.

- Requisitos de verificación: Requisitos relacionados con los métodos de verificación impuestos, como el cumplimiento de los estándares de verificación, el uso de métodos o instalaciones de prueba.
- Requisitos ambientales: Requisitos relacionados con un producto o el entorno del sistema durante su ciclo de vida; esto incluye los entornos naturales (por ejemplo, las interacciones planetarias, el espacio libre y el polvo) y los entornos inducidos.

Este último apartado es el objeto de este capítulo. A lo largo de la carrera espacial, se ha ganado suficiente experiencia como para prestar una especial atención a la interacción de los agentes ambientales con los materiales que conforman los sistemas, especialmente los materiales poliméricos o macromoleculares avanzados. Estos materiales son más vulnerables en comparación con otros tipos de materiales (metálicos y cerámicos principalmente) a la degradación, debido a su mayor reactividad/sensibilidad frente a condiciones ambientales extremas (lanzamiento, temperatura, vacío, radiaciones, impacto de partículas, re-entradas etc...). El alto costo que conllevan los proyectos espaciales, exige garantizar una larga vida operativa de los satélites y vehículos espaciales, que está totalmente supeditada a la supervivencia o mantenimiento de la integridad en el espacio de los materiales de los que estos se componen, por debajo de unos umbrales o límites de seguridad generales y específicos, dependiendo de cada tipo de misión.

Una vez validados y seleccionados los materiales y componentes tras los ensayos de cualificación y caracterización, se construyen las distintas unidades y subsistemas y estos son probados en ensayos de simulación espacial. Si la respuesta es conforme, se procede a la integración formando el sistema completo y se llevan a cabo los ensayos y diversas pruebas de simulación del sistema completo forma integrada.

Una descripción general de los elementos ambientales críticos presentes en las misiones espaciales y los modelos teóricos recomendados y su ámbito de aplicación, está descrito en la norma ECSS-E-ST-10-04C: *Space environment* [91], para los siguientes fenómenos:

- Gravedad.
- Campos Geomagnéticos.
- Radiaciones electromagnéticas naturales.
- Atmósferas neutras.
- Plasmas.
- Radiación de partículas energéticas.
- Meteoritos y desechos espaciales.
- Contaminación molecular y mecanismos de transporte.

La aplicación de los modelos descritos en la norma, debe servir de guía a los diseñadores de sistemas espaciales para valorar y evaluar la incidencia sobre los componentes concretos de la misión a lo largo de su vida.

Una vez definidas las condiciones y los rangos de trabajo de los componentes a los largo de la misión, se establecerá un plan el control de los requisitos y las declaraciones

aplicables, a los materiales, piezas mecánicas y procesos para satisfacer los requisitos de rendimiento de la misión. Este es el objeto de la norma ECSS-Q-ST-70C: *Materials, mechanical parts and processes* [92]. En esta norma se desglosa, también a modo de guía, el proceso y control de la documentación que debe seguirse en un plan de validación de los materiales, las partes mecánicas y los procesos. Para los materiales, en combinación con la norma ECSS-Q-ST-70-71C: *Materials, processes and their data selection* [93] y las normas ECSS específicas para cada tipo de ensayo (descrito posteriormente en cada apartado) se establecen los criterios básicos de selección de los materiales y requerimientos necesarios, que deben cumplir en función de los distintos agentes ambientales:

- **Temperatura:** En el espacio, al ser un medio vacío, el calor se transmite principalmente por radiación, por tanto la temperatura en el ambiente espacial, dependerá principalmente de las fuentes y cantidad de radiaciones existentes, así como del grado de exposición y distancia a las mismas. Puede ir desde los miles o millones de grados, en regiones de alta radiación (viento solar, nubes de gas interestelar, etc...), hasta temperaturas de $-270\text{ }^{\circ}\text{C}$, correspondiente a la radiación cósmica de fondo en el espacio profundo (ultra alto vacío). En el sistema solar, la temperatura alcanzada dependerá de la cercanía y grado de exposición al sol y al resto de cuerpos incluida la propia Tierra (planetas, asteroides, satélites naturales, etc.) (Figura 1-8). Considerando la regiones de la órbita terrestre, la temperatura puede llegar hasta $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ sin exposición al sol y si existe exposición al sol, la temperatura sobre un cuerpo en vacío puede alcanzar los $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. En el universo, la temperatura absoluta de la radiación cósmica de fondo es de $-266,15\text{ }^{\circ}\text{C}$ (equivalente a un cuerpo negro a 4 K). La temperatura de un vehículo o sistema espacial, se obtendría del balance de las radiaciones absorbidas de las distintas fuentes a las que se encuentra expuesto (solar, albedo, terrestre, otros astros, etc.) y la energía disipada por el propio sistema, siendo este aspecto bastante importante de cara al diseño para un adecuado control térmico del sistema. Las temperaturas extremas se evalúan por simulación directa (con los parámetros requeridos de temperatura y tiempo obtenidos de los modelos) y evaluación posterior de las propiedades que se estimen puedan ser afectadas.

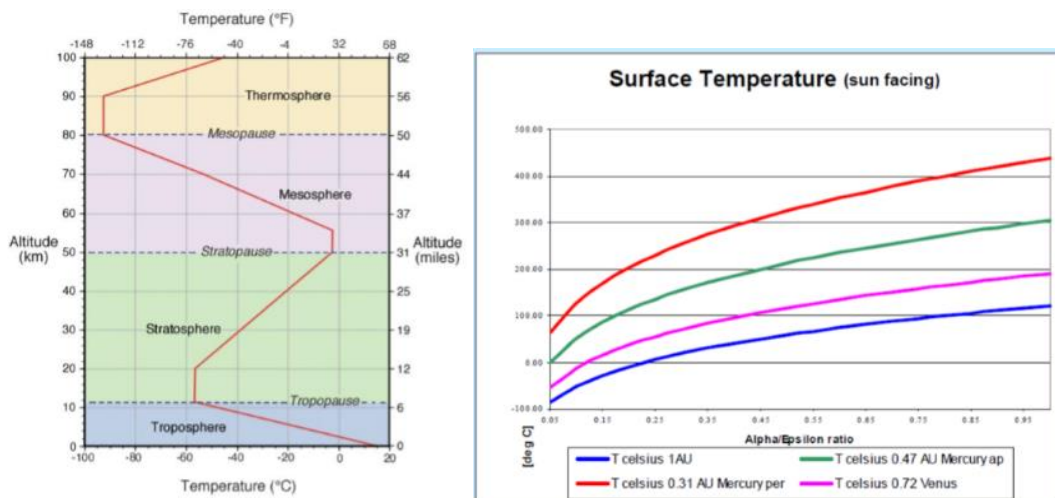


Figura 1-8: (Izquierda) Variación de la temperatura con la altura en la atmósfera de la tierra hasta 100 Km. (Derecha) Temperaturas de equilibrio Mercurio, Venus y Órbitas Terrestres con exposición al sol.

- **Ciclado térmico:** Las potenciales variaciones de temperatura anteriormente descritas, debidas a distintas condiciones de exposición a lo largo de una misión, requieren que los materiales sujetos a ciclos térmicos sean evaluados para determinar su capacidad para soportar el estrés térmico inducido. Algunos efectos ocasionados por el estrés térmico son: desgasificación, agrietamiento o fractura de materiales o ensamblajes, debido a cambios dimensionales repentinos por expansión, contracción o presión, cortocircuito en el cableado eléctrico, sobrecalentamiento de materiales o ensamblajes debido a cambios en las características de convección y transferencia de calor conductivo. La norma de referencia en entorno ESA que describe la metodología para este tipo de ensayos es la ECSS-Q-ST-70-04C: *Thermal testing for the evaluation of space materials, processes, mechanical parts and assemblies* [94].
- **Offgassing y toxicidad:** Los materiales empleados en el interior de las cabinas tripuladas de los VE, no solo deben cumplir con su objetivo o funcionalidad sino que además no deben contaminar la atmósfera de aire que contienen las cabinas tripuladas. Parte de los materiales, en forma de líquidos, sólidos o gases pueden emitir o liberar trazas de gases o bacterias que pueden ser tóxicos para la tripulación, productos de procesos de combustión u otros procesos físico químicos, tales como CO y CO₂, CH₄ y diversidad de otros productos orgánicos e inorgánicos que pueden ser nocivos para la salud cuando superan unos límites de concentración en volumen de aire determinados, este fenómeno se conoce como *offgassing*. El control de los posibles gases contaminantes abarca desde los gases más ligeros hasta los más pesados. Los productos contaminantes no solo presentan un peligro para las tripulaciones sino también para los equipos y materiales de las cabinas, pueden provocar defectos o fallo de funcionamiento en los mismos (corrosión, pérdida de propiedades, etc.), así como la generación de contaminantes de tipo biológico que pueden poner en riesgo la salud de los tripulantes suponiendo un alto riesgo para el

éxito de una misión. La norma ECSS-Q-ST-70-29: *Determination of offgassing products from materials and assembled articles to be used in a manned space vehicle crew compartment* [95] describe la metodología que debe aplicarse para evaluar la potencial toxicidad de los elementos empleados en las misiones tripuladas. Los especímenes son sometidos a una temperatura de 50°C durante 72 horas en una cámara hermética, permitiendo que la atmósfera circundante se concentre en los posibles compuestos emitidos. Posteriormente, dicha atmósfera se muestrea y analiza mediante Cromatografía de gases con detector de ionización de llama (GC/FID) y GC/MS para determinar y cuantificar los compuestos presentes.

El primer análisis es el llamado *screening test* (ensayo de cribado), en el que se cuantifica las ppm (μg detectado / g de muestra de material analizado) de CO (<25ppm) y el total de orgánicos (<100 ppm).

El segundo análisis, más completo, cuantifica todos los compuestos presentes en la atmósfera por separado. Estos valores se comparan con su SMAC (*spacecraft maximum allowable concentration*) y si es superior el material no es válido. Otra restricción que plantea la norma es la contaminación máxima permitida; es posible que haya varios compuestos nocivos y que ninguno supere a su SMAC, pero por acumulación de concentraciones de varios compuestos nocivos, ese material puede ser rechazado.

- **Inflamabilidad:** los materiales no metálicos son potencialmente inflamables, el grado en que esto ocurre depende de la naturaleza química propia del material y de las características del medio ambiente al cual se encuentra expuesto. En las cabinas tripuladas de los vehículos espaciales, la inflamabilidad puede llevar a una situación potencialmente muy peligrosa, por lo que es necesario disponer de equipos y medios necesarios para poder realizar ensayos de inflamabilidad y evitar el empleo de materiales no seguros ante las condiciones reales de utilización.

Existen varios métodos para la determinación de las características de inflamabilidad de los materiales propuestos para utilización en cabinas tripuladas de aplicaciones espaciales, dependiendo del tipo de materiales a ensayar y de las características a determinar. En función del método empleado, se emplearán sistemas de ensayo y caracterización diferentes.

Según los estándares de la Agencia Espacial Europea, para el aseguramiento de la calidad y seguridad de los materiales frente a la inflamabilidad se seguirán las pautas de la ECSS-Q-ST-70-21: *Flammability testing for the screening of space materials* [96] realizan los siguientes tipos de ensayos básicos:

- a) Ensayos de *pasa-no pasa* (*screening tests*): Estos ensayos están diseñados para establecer criterios de aceptación y rechazo de materiales propuestos para uso general en base a unas características de inflamabilidad determinadas, está formado por 3 tipos distintos de ensayo:
 - Ensayo de propagación vertical (se somete al material a una fuente de ignición en su parte inferior).

- Ensayo de determinación del límite de concentración de oxígeno durante la combustión de materiales poliméricos (medida de la concentración mínima volumétrica de oxígeno contenida en una mezcla de oxígeno y nitrógeno, cuya presencia permite que la muestra pueda todavía arder tras la ignición desde la parte inferior de la misma)
 - Ensayos de inflamabilidad de aislamientos de cables eléctricos. (Se mide el tiempo de combustión y la longitud de cable ardiendo para las condiciones de ensayo establecidas: nivel de oxígeno, temperatura, tiempo de aplicación de llama, intensidad y voltaje, para la aceptación/rechazo de cables).
- b) Ensayos de configuración: Este ensayo está diseñado para determinar la aceptación de las características de inflamabilidad de materiales configurados de la misma forma que en su aplicación real, limitando su uso a configuraciones particulares.
- c) Ensayos adicionales: Pensados para la determinación de otros tipos de propiedades como *Flash point*, *Fire point* o calor de combustión.
- **Radiación:** Los materiales expuestos al espacio estarán sometidos a todo el espectro de radiación electromagnética y radiación de partículas cargadas. Las superficies externas, está constantemente bombardeadas por rayos X, radiación UV, electrones y protones. Las radiaciones UV del sol ionizan parcialmente las capas más altas de la atmósfera formando la ionosfera. El Plasma, puede penetrar también en regiones cercanas a la tierra procedentes del viento solar, con un flujo constante de partículas ionizadas procedentes del sol. Esto ocurre en mayor intensidad durante las tormentas geomagnéticas y a través de otras interacciones entre el campo magnético terrestre y el viento solar. La temperatura del Plasma puede aumentar en estos procesos de forma que por ejemplo, a alturas orbitales geoestacionarias el plasma puede causar altos niveles de carga electrostática sobre las superficies del VE, pudiendo producirse descargas eléctricas. La radiación de electrones de alta energía del cinturón exterior de radiación de Van Allen, puede penetrar en el VE produciendo altos niveles de radiación sobre los componentes aumentando el nivel de carga electrostática.

Los protones de alta energía también pueden penetrar en el interior del VE y crear grandes cantidades radiación alterando partes de sistemas integrados, como circuitos eléctricos, superficies sensibles y funcionales, alterando sus propiedades, instrumentos alterando su funcionamiento, provocando daños importantes en materiales y subsistemas (Figura 1-9), así como poner en riesgo la vida de los Astronautas. También existe la presencia de la radiación cósmica y rayos gamma, constituida por partículas subatómicas de muy alta energía procedentes del espacio profundo (por ejemplo: energías de orden de 10²⁰ eV), no está clara su procedencia si bien se cree que su origen se encuentra en los fenómenos altamente energéticos del cosmos, como explosión de supernovas, agujeros negros, etc.

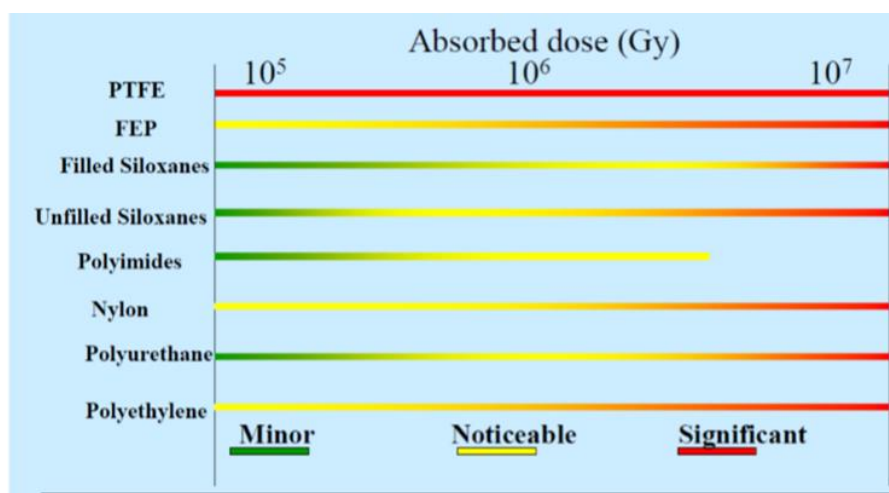


Figura 1-9: Sensibilidad a la radiación de materiales poliméricos de empleo espacial

La norma ECSS-Q-ST-70-06C: *Particle and UV radiation testing for space materials* [97] supone una guía para evaluar la resistencia de los materiales a este tipo de radiaciones. Se realiza una simulación de la radiación ultravioleta UV con una lámpara UV halógena de Mercurio (*Mercury Halogen Salt Source*). Los parámetros habituales son:

- Longitud de onda UV entre 200 y 400 nm.
- Factor de aceleración 3x.
- Rango de temperatura de -25 a 90°C. También desde -150°C hasta 125°C. En condiciones criogénicas.
- Alto vacío < 10⁻⁵, 10⁻⁷ mbar.

En el ensayo las muestras de material son sometidas de forma simultánea a fuentes de radiación UV, Rayos X y flujo de electrones.

- **Oxígeno atómico:** A baja órbita terrestre (LEO) existe la presencia de oxígeno atómico (ATOX), que se encuentra en estado neutro y en su nivel más bajo de energía, denominado nivel fundamental. El ATOX se produce por la foto-disociación del oxígeno molecular en las capas altas de la atmósfera por acción de la radiación solar de longitudes de onda hasta un máximo de 243 nm. Es el principal constituyente de la atmósfera residual a órbitas bajas LEO (200-700) Km. P. ej: a ~450 Km en la Estación Espacial Internacional ISS, la densidad de ATOX es de 10⁷ a 10⁸ átomos/cm³ con una energía térmica de aproximadamente 0,1eV. La velocidad de los vehículos espaciales (VE) a esas alturas es de 7 a 8 km/s, que produce aproximadamente impactos con una energía de 0,5 eV. El flujo sobre el VE es del orden de 10¹⁴ a 10¹⁵ átomos por cm² y por s.

El impacto del ATOX sobre los materiales de los VE que orbitan a nivel LEO es de especial relevancia ya que puede producir fenómenos de erosión química favorecido por impactos de alta energía (~5 eV) y oxidación importantes de las superficies expuestas, pudiendo desencadenar otros procesos perjudiciales, ocasionando

daños/degradación, cuya severidad o fluencia dependerá del tiempo de exposición al flujo ATOX. Varía especialmente con la intensidad de la actividad solar y depende de la altura y velocidad (vectorial), cuanto mayor altitud menor es el efecto al disminuir la concentración, pero cuando las manchas solares son máximas, el flujo de oxígeno atómico aumenta y disminuye con la altitud entre los 300 y 900 km de altura. El impacto de ATOX se ha medido para velocidades del orden de los 8 Km/s y puede variar entre flujos (átomos/m²-s) de 1012 a 900 km y mínima actividad de manchas solares y 1019 a 300 km y máxima actividad de manchas solares. Las manchas solares producen ligeras variaciones del flujo de energía total emitida por el Sol y tremendas perturbaciones magnéticas que pueden afectar a la parte superior de nuestra atmósfera. Influye en el Clima terrestre y más clara es su relación con el estado de la ionosfera.

Entre 200 y 700 km, (LEO), los VE que orbitan en este rango de altura, están constantemente sometidos al impacto de ATOX que se encuentra presente (a energías del orden de ~5 eV), el flujo varía con la altura, vector velocidad, inclinación orbital, la actividad solar, época del año, etc. Los niveles de influencia dependerían también del tiempo de exposición, No solo influye el flujo directo sino que también los flujos de OA que rebotan o se reflejan. El flujo es del orden de 10¹⁴ a 10¹⁵ átomos por cm² y por segundo, a altitudes como en la que opera la ISS p. ej (~450 Km).

El efecto del impacto por ATOX, sería la corrosión, oxidación y erosión química (modificación estructura química y rugosidad superficial) que tiene lugar en las superficies de los materiales de los elementos, con los consecuentes daños y pérdida o degradación de propiedades (térmicas, ópticas, eléctricas y mecánicas). Los materiales cerámicos son los únicos resistentes al impacto de ATOX, no así los materiales metálicos y poliméricos.

Los materiales metálicos pueden sufrir corrosión debido al impacto de ATOX, siendo así -un tipo más de corrosión- propia del ambiente espacial, que es una gran amenaza para los vehículos en órbita a niveles LEO.

La plata es el metal más sensible al impacto por ATOX ya que se producen óxidos que pueden romperse creando una nube de partículas sólidas peligrosas para el sistema. El impacto por ATOX puede tener en parte también efectos beneficiosos debido a que las capas superficiales de óxido generadas no porosas y no volátiles que permanecen adheridas en la superficie tienen efecto de protección de algunos de los materiales (caso del Cu, Al, acero inoxidable, así como el Silicio). Sin embargo, el osmio, materiales poliméricos y los carburos pueden generar óxidos volátiles o gases que pueden contribuir a la erosión superficial, influyendo aquí también del ángulo de impacto, la temperatura superficial, desconchado de óxidos, nivel de flujo, nivel de fluencia, nivel de radiación solar y energía de impacto.

La norma ECSS-Q-ST-70C: *Materials Mechanical Parts & Processes* no dicta ninguna norma ESA de referencia como en los casos anteriores, se limita a indicar que todos los materiales diseñados para ser expuestos al oxígeno atómico presente en la LEO,

deben ser evaluados en resistencia a ATOX. Los parámetros más habituales de ensayo son:

- Vacío: 10^{-6} mbar o inferior.
 - Energía = 5.5 eV (correspondiente a $\sim 7-8$ km/s). La rotura oxígeno molecular con una fuente Láser: *Laser Pulse Induced Breakdown*.
 - Flujo: 1×10^{14} - 1×10^{16} Átomos de O $\times \text{cm}^{-2} \times \text{s}^{-1}$.
 - Concentración de ion $\text{O}^+ < 10 \text{ppm}$.
 - Pureza: átomos de oxígeno predominantemente neutros (estado nivel 3P).
 - Nivel de fluencia típica: 10^{20} - 10^{21} átomos/ cm^2 , correspondiente a 1 día - 1
 - Efectos normalmente evaluados: pérdida de masa, variación de las propiedades termo-ópticas, cambios en la morfología de la superficie / rugosidad. Los resultados se comparan con referencias de muestras conocidas como el Kapton.
- **Micrometeoritos y basura espacial:** Otra de las condiciones adversas existentes en el espacio que ponen en riesgo las misiones espaciales es la existencia de micrometeoritos y basura espacial en órbita (residuos de materiales de vehículos lanzados al espacio que aún permanecen en órbita, aumentando su concentración con el paso del tiempo (Figura 1-10) a medida que aumenta el número de lanzamientos), este riesgo es máximo en las órbitas bajas (LEO).

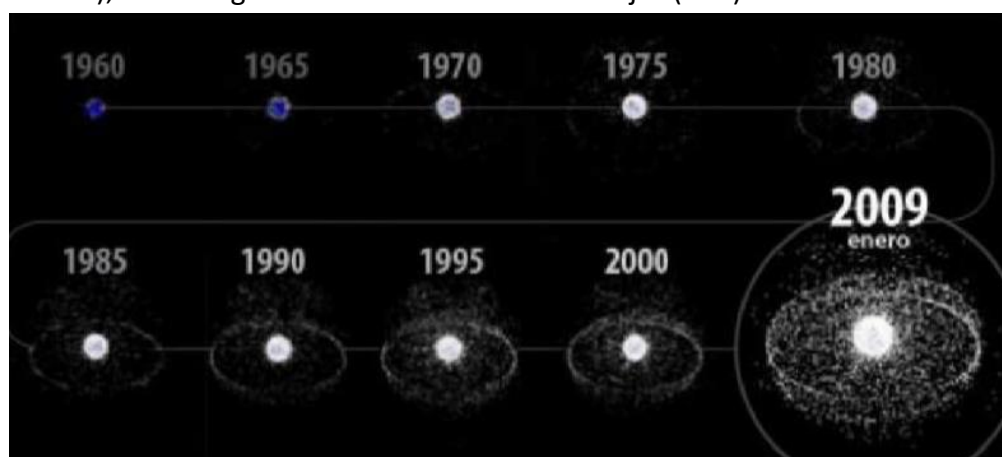


Figura 1-10: Aumento de la basura espacial con el tiempo [98].

Esto representa un peligro para los vehículos espaciales y deben ser protegidos adecuadamente ante posibles impactos a gran velocidad (10-20 km/s). Se han medido para diferentes sistemas espaciales el número de impactos por año y por m^2 , siendo más elevado para partículas de menor tamaño (< 1 mm), llegando, por ejemplo, para la ISS hasta unos 10.000 impactos de objetos de tamaños del orden de los 0,1 mm por año y por m^2 . Para objetos mayores de 10 cm de diámetro la probabilidad de impacto es muy baja siendo inferior a 10^{-7} impactos por año· m^2 (caso de la ISS), principalmente proveniente de la basura espacial. A medida que aumenta la altura, la probabilidad de impacto con objetos de basura espacial va disminuyendo al disminuir la concentración de

objetos en el espacio, así a los ~35000 km de altura su probabilidad de impacto es inferior a la de los micrometeoritos, siendo el impacto con estos el factor predominante.

Un impacto con una partícula de pequeño tamaño, tan solo del orden de entre los 0,1 mm y 10 cm, puede provocar un fallo catastrófico debido a las altas velocidades orbitales de los vehículos espaciales (por ejemplo: ISS, $v = 27740$ km/h). Por ello las zonas críticas se protegen con un sistema de barreras físicas o escudos externos (placas), que absorben los impactos no permitiendo que el objeto que impacta llegue a tocar las estructuras principales que integran los módulos de la nave. De forma general y dependiendo del tamaño los efectos pueden ser: degradación de superficies, daños en elementos sensibles (sensores, espejos, detectores, etc.), daños estructurales (perforaciones, daños en circuitos de antenas y cableados exteriores, daños en cajas electrónicas, fugas en compartimentos presurizados, rotura de cordajes, cables y barreras) y destrucción completa.

Las normas ESA en este caso tampoco recomiendan un ensayo regulado, se limitan a exigir que la seguridad sea demostrada. Los ensayos consisten en test balísticos sobre sistemas protectores de 3 paredes con un disparador de esferas de aluminio con masa de hasta 6,1 g y velocidad de hasta 7 km/s.

El sistema consta de una pared delantera protectora aluminio + pared intermedia de material avanzado (Kevlar/kevlar-epoxy) + pared trasera. Se instala fibra de cerámica Nextel para protección contra efectos secundarios (rebotamiento). Se aplican impactos a 0 y 30 grados. Se realiza una monitorización del proceso de impacto mediante rayos X y se estudia la nube de partículas generadas y el mecanismo de impacto.

Además de los efectos de los agentes ambientales específicos de los entornos espaciales, la norma ECSS-Q-ST-70C, presta atención a otros puntos más comunes en las aplicaciones en tierra y más enfocados en materiales metálicos, como son la corrosión, las propiedades y seguridad eléctrica, la compatibilidad con fluidos y galvánica entre materiales en contacto.

2.1 Ensayos de Vacío

Es una de las principales condiciones del entorno espacial y se define como el espacio determinado donde la presión es inferior a la presión atmosférica normal o a la existente en el espacio que le rodea. El vacío es relativo, incluso en el espacio exterior todavía pueden llegar a existir hasta más de 1000 moléculas/partículas por cm^3 . En la Tierra, la presión atmosférica disminuye de forma prácticamente exponencial con la altura, comenzando desde presión atmosférica normal, aproximadamente 1013 mbar a nivel del mar, llegando a alcanzar valores de presión de vacío de hasta 10^{-18} mbar a 10.000 km de altura, donde aproximadamente comienza el espacio interestelar (Figura 1-11). A partir de los 250 km de altura, es donde operan los satélites en órbita, estando expuestos a un nivel de vacío del orden de $10^{-6} - 10^{-7}$ mbar, hasta los 1000 km de altura llegándose a un

nivel de vacío de 10^{-10} mbar. La Estación Espacial Internacional (ISS), que orbita a unos 450 km de altura, se encuentra expuesta a un vacío de aproximadamente 10^{-7} mbar.

Rango presión (mbar)	Moléculas/cm ³	Altura (km)	Aplicación Espacio
1000-10	$10^{19} - 10^{18}$	0-20	Aeronaves ~ 10-11 km
$10-10^{-1}$	$10^{17} - 10^{15}$	20-50	Globos Meteorológicos ~ 30 km
$10^{-1}-10^{-3}$	$10^{15} - 10^{13}$	50-100	Meteoros
$10^{-3}-10^{-6}$	$10^{13} - 10^{10}$	100-250	Sátelites en órbita (>250 km) ISS (450 km)
$10^{-7} - 10^{-10}$	$10^9 - 10^6$	400-1000	
$10^{-10}-10^{-18}$	$10^6 - 10^{-2}$	1000-10.000	Espacio exterior (zona de transición entre la atmósfera de la tierra y el espacio interestelar)
10^{-18}	$< 10^{-2}$	> 10.000	Espacio interestelar

Figura 1-11: Variación de la presión de vacío con la altura hasta el espacio exterior.

El vacío se clasifica en función de la presión de la siguiente forma:

- Bajo vacío: presión inferior a la atmosférica normal hasta 1 mbar.
- Medio vacío: rango 1 mbar – 10^{-3} mbar.
- Alto vacío: rango 10^{-3} mbar – 10^{-7} mbar.
- Ultra-alto vacío: $< 10^{-7}$ mbar.

Hasta presiones de medio vacío, se puede considerar la existencia de gas en el volumen como un medio gaseoso continuo (flujo laminar, turbulento, existencia de viscosidad). Al pasar al rango de alto vacío, se puede considerar que ya no existe un medio continuo de gas, sino solo la presencia de moléculas discretas que se mueven por el espacio de forma aleatoria e independiente, flujo molecular.

En los ensayos de simulación espacial, se usan principalmente los rangos de alto vacío en general y ultra alto vacío en casos más específicos. Hay que tener en cuenta que cuanto mayor sea el nivel de vacío que se quiera reproducir en un laboratorio, mayor será la complejidad y coste del equipamiento, por lo que basta un nivel de vacío suficiente que pueda reproducir los mismos efectos, no teniendo por qué coincidir con el vacío real que tendría (bastante superior). Así, a un vacío de 10^{-7} mbar, muy usual en los ensayos en cámaras, es suficiente nivel de vacío para simulación a alturas o distancias de la tierra donde el nivel vacío real es superior ya que la separación media entre las moléculas y su posibilidad de dos choques consecutivos (recorrido libre medio), es suficientemente grande como para poder simular los mismos efectos que se dan en el régimen molecular.

A la pérdida de masa por acción fundamentalmente del vacío extremo y las variaciones extremas de temperatura, es lo que se denomina el fenómeno de desgasificación o desgasificación. Esta masa perdida o liberada del material, constituye una fuente de contaminación molecular sobre el vehículo espacial, pudiendo degradar las funciones de parte de sus equipos y comprometiendo seriamente el éxito de la misión, que puede ir, desde un posible fallo estructural (por ejemplo: degradación y rotura de un adhesivo estructural y fallo catastrófico), hasta un fallo funcional de algún instrumento científico que anule el propósito de una misión e inutilice un sistema aunque este mantenga su integridad (por ejemplo: fallo o cortocircuito en un componente electrónico, debido a la pérdida o gases generados por la descomposición de adhesivos o aislamientos). Dados los niveles de vacío existentes, la masa perdida se manifiesta en forma de un flujo o *nube* molecular, es por ello por lo que se refiere a *contaminación molecular*.

Los principales mecanismos de desgasificación son:

- **Desorción:** la desorción es la liberación al vacío de moléculas que fueron adsorbidas en la superficie de un material. Las moléculas se interactúan inicialmente con el material por fuerzas débiles (fisorción) o fuerzas más fuertes (quimisorción). Los movimientos térmicos aleatorios de una molécula pueden permitir que deje la pared potencial resultante al vacío.
- **Evaporación:** La evaporación es el paso del contaminante desde su fase condensada (líquida o sólida) a la fase gaseosa. Por lo tanto, se supone implícitamente que el contaminante está presente como una capa gruesa en la parte superior del material (muchas monocapas).
- **Difusión:** Es el movimiento o transferencia de especies moleculares contaminantes en el interior del material y posterior desorción del material, cuando alcanzan la superficie.
- **Transporte:** Las moléculas desgasificadas viajan a través del vacío para alcanzar otras superficies en las que pueden condensarse. En condiciones espaciales, el camino libre de la media molecular suele ser grande y puede implicar reflexión sobre superficies y pocas colisiones en fase gaseosa.
- **Condensación:** el factor de condensación es un parámetro que nos da una medida, para cada tipo de gas y superficie, de la capacidad o probabilidad de que las moléculas que interaccionan con la superficie queden depositadas sobre ella. Para un mismo gas, no todas las superficies, a la misma temperatura, tienen la misma capacidad de retener o mantener sobre su superficie las moléculas del gas. Por ejemplo, el comportamiento de una superficie metálica es distinto al de una superficie no metálica, ya que las afinidades químicas, interacciones electrostáticas, o las características superficiales son diferentes. Para ciertos gases pueden ser similares, pero por lo general, la capacidad de adsorción en una superficie metálica es mayor y para el ensayo es idóneo ya que el metal tiene una mejor conductividad térmica pudiendo controlar con precisión la temperatura.

También se puede definir como la probabilidad de que una molécula, que impacta o choca contra una superficie, permanezca en la superficie antes de que se produzca la re-evaporación térmica. Los colectores de condensación han de tener coeficientes similares y ser de material normalizado para posibilitar la inter-comparabilidad de resultados ya que como se explicará más adelante, en este tipo de ensayos no existen muestras patrones de referencia reconocidas o estandarizadas.

- Re-emisión: Las moléculas condensadas se pueden volver a emitir al vacío. Teniendo en cuenta que las moléculas condensadas permanecen en la superficie superior del material, la reemisión debe describirse por desorción (depósito de subcapa) o evaporación (depósito denso). En el caso de una mezcla de contaminante, la ley de Raoult debe usarse para tener en cuenta los efectos de mezcla (limitados a una mezcla ideal). Si las moléculas condensadas experimentan difusión a través del material, la difusión también debería tenerse en cuenta en principio. En la práctica, la reemisión se produce después de la desgasificación y la condensación y los datos de reemisión son escasos.

El ensayo de obligado cumplimiento para todos los materiales orgánicos que van a participar en cualquier tipo de misión espacial en entorno ESA, es el descrito en la norma ECSS-Q-ST-70-02C: *Thermal vacuum Outgassing test for the screening of space materials* [99]. Este test tiene como finalidad asegurar que los niveles de desgasificación de cualquier material no sobrepasan unos límites generales de referencia, para una temperatura (125°C para muestras y 25°C para discos de recolección de condensado) y tiempo de exposición (24 h) en alto vacío estándar ($P < 1 \times 10^{-5}$ mbar). Por encima de los límites, los materiales serían rechazados para su empleo en espacio. Este ensayo es de obligada aplicación en las fases iniciales de los procesos de selección de material. Se miden los siguientes parámetros:

- TML (*Total Mass Loss*): pérdida de masa total incluido el contenido de humedad.
- RML (*Recovered Mass Loss*): pérdida de masa total excluido el contenido de humedad. Debe ser inferior al 1% de la masa ensayada.
- CVCN (*Collected Volatile Condensable Material*): masa de productos condensados provenientes de la desgasificación del material. Debe ser inferior al 0,1% de la masa ensayada.

Para la medida de la masa, se emplean microbalanzas de alta precisión de 6 decimales, antes y después de ensayo, para obtener variaciones de masa en el orden de los microgramos.

Otro tipo más complejo de ensayo estándar de evolución del comportamiento de los materiales con el vacío térmico, son los ensayos de desgasificación dinámicos o de cinéticas de desgasificación. Estos, tienen como finalidad medir o determinar la evolución del proceso de desgasificación de un material, en función del tiempo a distintos rangos de temperatura de operación. Este ensayo no solo permite evaluar si un material es apto o no para su uso en vacío, sino que además permite predecir, para largos tiempos de

exposición en una misión de larga duración el proceso de desgasificación del material en condiciones reales o más representativas de la misión en la cual va a ser aplicado. Este ensayo, sería complementario al anterior en los casos en los que se necesita realizar un estudio o análisis más profundo del comportamiento desgasificación material, así como apoyo a los modelos matemáticos utilizados para la predicción de la generación de contaminación molecular, migración y deposición. En entorno ESA este ensayo está regulado por la norma ECSS-Q-TM-70-52A: *Kinetic Outgassing of materials for space* [100]. En esta norma describe métodos para estudiar la siguiente información:

- Curvas desgasificación: (TML, RML, CVCM) vs (tiempo [h], temperatura [°C]). Valores normales utilizados son ensayos a 5 intervalos de tiempo de 24 h, con incrementos de temperatura de 25°C (de 25 a 125°C) (Figura 1-12). Empleo de microbalanzas de vacío y micro-balanzas de cristal de cuarzo (QCMs) en el interior del equipo durante el ensayo, a temperaturas normales de trabajo: -25,-50,-75 [°C].

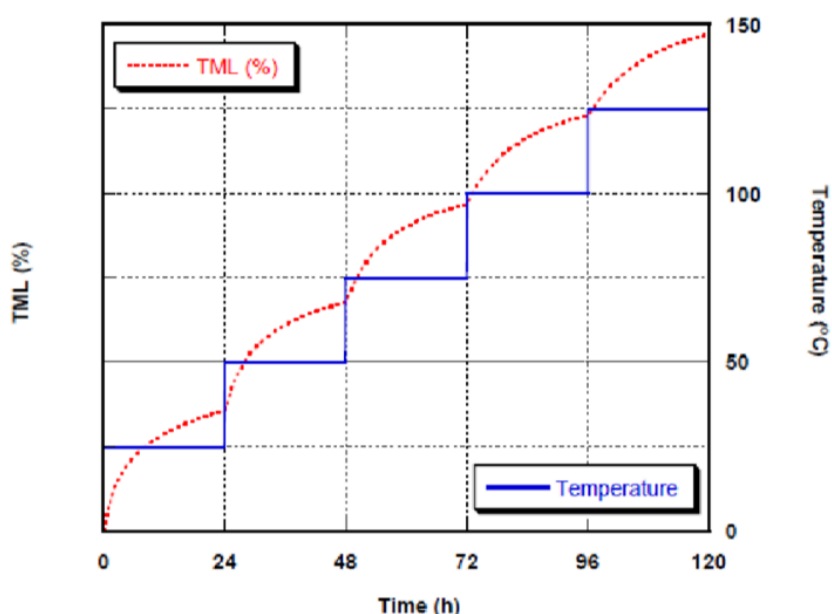


Figura 1-12: Esquema modelo de saltos de TML con la temperatura y el tiempo

- Factores de aceleración (aumento de la velocidad de desgasificación / desgasificación con el aumento de la temperatura).
- Tiempos de residencia: parámetro que determina la velocidad de desgasificación (*outgassing rate*).
- Energías de activación (energía necesaria para activar el proceso desgasificación: difusión molecular y desorción al exterior).

No solo se simulan las condiciones existentes en el espacio vacío, sino que también se aplica en otros escenarios distintos, como pueden ser el interior de cabinas tripuladas (control de gases tóxicos que pueden emanar de los materiales que componen los materiales de experimentos, racks, hardware, empleados por las tripulaciones), así como atmósferas y condiciones existentes en otros planetas, donde se pretenden llevar vehículos espaciales de exploración, como es el caso actual de Marte.

3. CAPÍTULO 3: RADIOQUÍMICA Y MARCAJE ISOTÓPICO

3.1. Isótopos: características y abundancia natural

Los isótopos de un elemento químico son átomos con el mismo número atómico (Z: número de protones), pero diferente número másico (A: número de protones más neutrones en su núcleo).

Los isótopos naturales son aquellos presentes en la naturaleza/universo sin la intervención humana, en contraposición a los artificiales, generados en centrales nucleares o en laboratorios nucleares mediante el bombardeo de partículas subatómicas.

Casi todos los elementos poseen más de un isótopo natural y estos pueden ser estables o inestables. La estabilidad viene determinada por un balance adecuado en el núcleo atómico, un número excesivo o insuficiente de neutrones (N) respecto a los protones, puede desencadenar en la liberación de una de estas dos partículas atómicas en forma de partículas alfa (núcleos de Helio) o partículas beta (electrones o positrones).

La desintegración de estos núcleos inestables (radioactivos) se mide en función de la ley de decaimiento exponencial (ecuación 3):

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \quad (3)$$

$N(t)$: nº de radionúclidos existentes a un tiempo t .

N_0 : nº de radionúclidos existentes en $t=0$.

t : tiempo.

λ : Constante de desintegración radiactiva.

Esta constante de desintegración radiactiva representa la probabilidad de desintegración por unidad de tiempo. A partir de ella podemos deducir dos conceptos importantes en la radioquímica:

- Tiempo de vida media (τ): es promedio de vida de un átomo radiactivo o de una partícula subatómica antes de desintegrarse. Este tiempo es la inversa de la constante de desintegración radiactiva (ecuación 4):

$$\tau = 1/\lambda \quad (4)$$

- Periodo de semidesintegración: es el tiempo que transcurre hasta que la cantidad de núcleos radiactivos de un isótopo radiactivo se reduce a la mitad de la cantidad inicial:

Los nucleídos en los que ha sido posible medir algún tipo de decaimiento y se ha podido precisar un periodo de semidesintegración, son considerados inestables, aunque estos periodos puedan alcanzar los millones de años.

En contraposición, los nucleídos estables son aquellos para los que no ha sido posible medir, ni detectar ningún tipo de decaimiento natural.

La carta o diagrama Segré es un gráfico que muestra el área de estabilidad de los distintos nucleídos en función de su balance N/Z (nº protones/nº neutrones) (Figura 1-13).

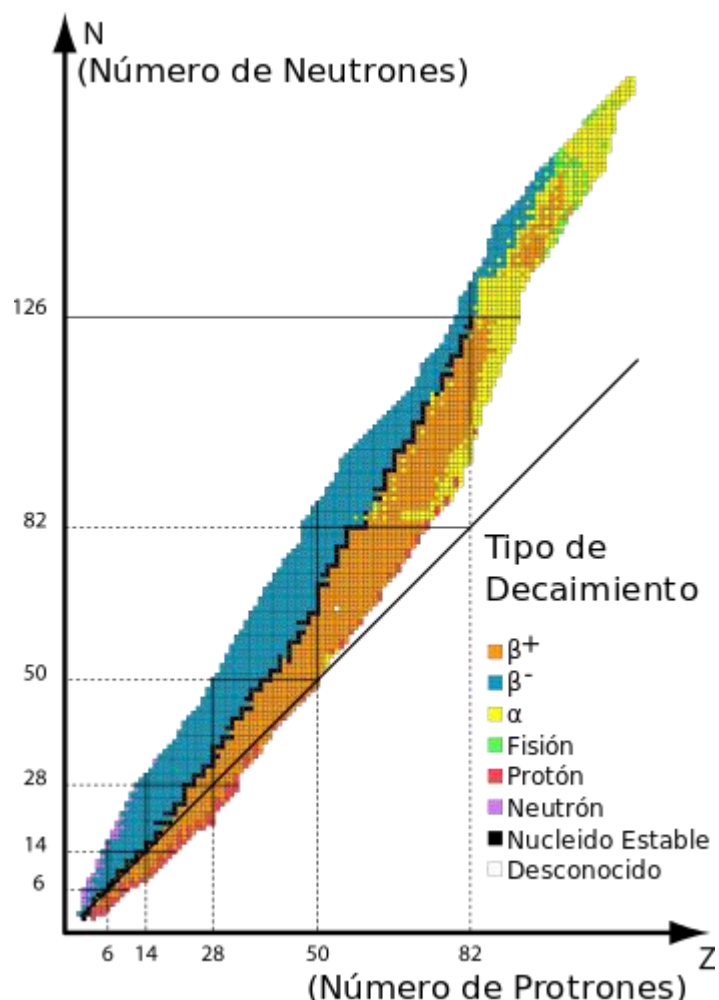


Figura 1-13: Los puntos negros representan los nucleídos estables, menos de 300 respecto a los cerca de 2500 conocidos.

La fuerza nuclear que permite que el núcleo permanezca unido y estable, es de corto alcance pero de carácter fuerte, suficiente como para vencer las repulsiones coulombianas generadas por la repulsión de los protones entre sí, partículas cargadas con el mismo signo [101]. Para núcleos con 83 protones o más, el tamaño del núcleo es demasiado grande y estas fuerzas de corto alcance no son suficientes para mantener el núcleo unido.

Los isotopos más estables se calcula que son tan antiguos como el sistema solar (4.600 millones de años), e incluso algunos fueron generados en la nucleosíntesis primordial, que ocurrió durante los primeros tres minutos tras el Big Bang. Este fenómeno fue el causante de la abundancia relativa existente en el Universo entre los Isotopos de protio (^1H) y deuterio (^2H) o ^3He y ^4He [102].

La información recabada de los distintos fragmentos de micro-meteoritos encontrados en la tierra (chondritas C1), traídos de la luna (en la misiones Apolo), de asteroides (por ejemplo, 25143 Itokawa) o de cometas (Wild 2 en la misión Stardust), así como las muestras de viento solar (misión Génesis) o las medidas astronómicas a distancia, ha permitido tener un conocimiento cada vez más preciso de los procesos que han influido en la evolución isotópica de las elementos en el sistema solar. Tras la formación del sistema solar la relación isotópica era prácticamente homogénea y su abundancia natural, el reparto porcentual de los isotopos presentes de un mismo elemento era casi constante. Aparte de los dos procesos generales que han influido en el diferente fraccionamiento de la masa: diferencias heredadas de la Nebulosa Protosolar y decaimiento radioactivo, hay otro tipo de procesos de carácter más local y que en ocasiones acentúan en gran medida las diferencias en las abundancias naturales de los isótopos. Este tipo de procesos están relacionados con el medio ambiente y las condiciones propias de cada cuerpo cósmico. La temperatura, la presión, la exposición a radiaciones cósmicas, los procesos magmáticos o metamórficos, la evaporación o condensación, pueden producir diferencias muy notorias en las abundancias naturales [103].

Generalmente estas diferencias (δ) son tan pequeñas que se miden en tantos por mil (‰). Suelen ser más acentuados en elementos ligeros que se ven más afectados por el efecto de la masa. En el caso de la relación Deuterio/Protio, debido a las diferencias generadas por su baja masa, sirve a los astrónomos como dato para saber dónde se ha originado un objeto cósmico o a conocer como contribuyeron los meteoritos a la formación de los océanos en la tierra [104].

Tradicionalmente, el mayor ratio D/H observado en el agua de los océanos ($1,558 \times 10^{-4}$) [105] respecto al encontrado en corteza terrestre (1.40×10^{-4}) [106], ha sido asociado con el mayor contenido medido en alguno de los cometas y asteroides, tanto del cinturón de asteroides como de la nube de Oort (Figura 1-14) [107].

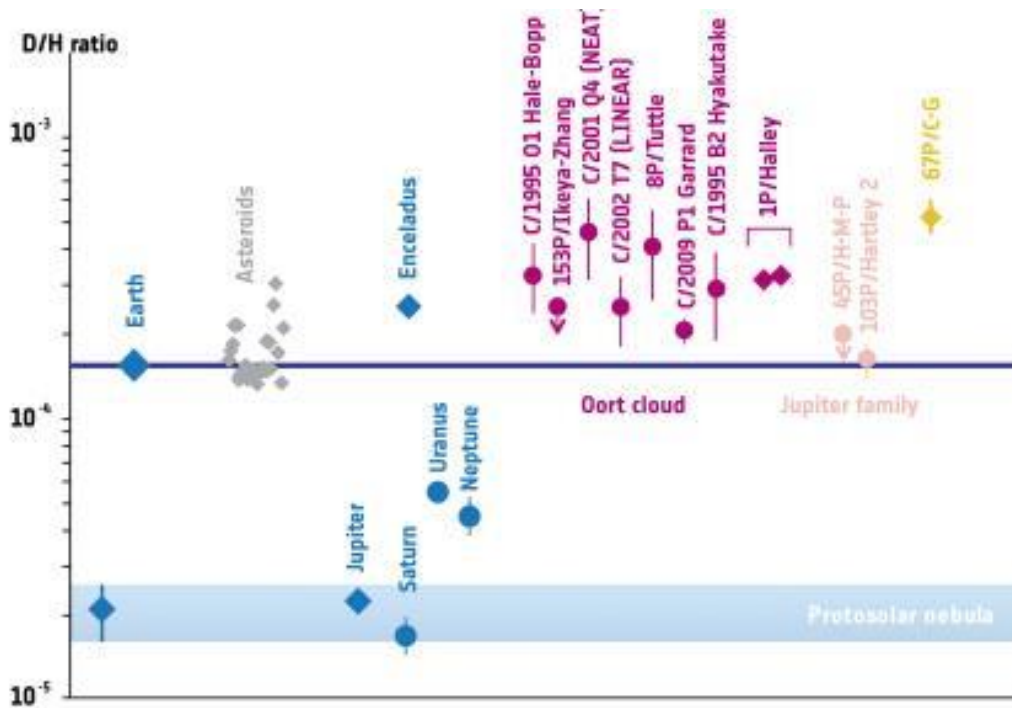


Figura 1-14: Ratios D/H medidos y calculados en agua en el sistema solar. Los rombos representan medidas *in situ* y los círculos medidas astronómicas.

Esta teoría siempre ha tenido controversia y las recientes medidas efectuadas por el espectrómetro de masas ROSINA a bordo de la nave Rosetta (ESA) sobre el cometa 67P/Churyumov-Gerasimenko [108], arrojaron unos resultados inusualmente altos (tres veces más que en la tierra) y que cuestionan esta teoría.

En el sistema solar hay dos planetas que tienen valores anormalmente altos de deuterio: Marte ($7,79 \times 10^{-4}$, 5 veces más que en la tierra) [109] y Venus ($1,91 \times 10^{-2}$, 120 veces más que en la tierra) [110]. Esta anomalía se debe a factores como el tener una atmósfera muy ligera, baja gravedad, una *alta* temperatura superficial y la falta de agua líquida superficial, que permite la difusividad del isótopo más ligero (^1H) y la concentración del más pesado (^2H) [111].

En otros isótopos de mayor masa las diferencias en el sistema solar son menores aun (Tabla 3-):

Tabla 3-1: Los valores promedios del sistema solar fueron recapitulados y calculados por Anders y Ebihara mediante el estudio de meteoritos y medidas astronómicas [112]. El ratio $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ en Marte presenta un incremento anómalo de 3 partes por 10.000, no apreciable en los valores porcentuales [113].

Isotopos	Tierra	Sistema solar	Marte
^1H	99,985	99,998	99,921
^2H	0,015	0,002	0,0779
^{12}C	98,888	98,89	98,885
^{13}C	1,112	1,11	1,115
^{14}N	99,636	99,634	99,36
^{15}N	0,366	0,366	0,64
^{16}O	99,762	99,76	99,76
^{17}O	0,038	0,038	0,039
^{18}O	0,205	0,204	0,193-0,206
^{28}Si	92,26	92,23	92,23
^{29}Si	4,67	4,67	4,67
^{30}Si	3,1	3,1	3,1
^{32}S	94,93	95,02	94,95
^{33}S	0,76	0,75	0,76
^{34}S	4,29	4,21	4,29
^{35}Cl	75,77	75,77	75,77
^{37}Cl	24,23	24,23	24,23

3.2. Marcaje isotópico y aplicaciones. Efecto isotópico

El marcaje isotópico es el reemplazo de isotopos diferentes de uno o varios átomos de un sistema, para estudiar la evolución de un proceso físico, biológico o químico a través de su detección o medición.

Sus aplicaciones son múltiples y se utiliza en un gran número de disciplinas [114]. Algunos ejemplos son:

- Medicina: se utiliza tanto en técnicas de diagnóstico de enfermedades, como en estudios de procesos metabólicos y fisiológicos o en medición de tiempos de circulación de fluidos biológicos, entre otros.
- Biología: Estudios mecanísticos metabólicos o reacciones de intercambio.

- Hidrología: estudios de cuencas hídricas y dinámica de sedimentos.
- Agronomía: Erosión de suelo, efectividad de fertilizantes, evaluación de permeabilidad.
- Industria petroquímica: Medición de volumen y tamaño de yacimientos, interconexión de yacimientos, dinámica de oleoductos.
- Industrias en general: tiempos de procesos y movimiento de fluidos, obstrucciones o interconexiones, pérdidas de carga. Corrosión y desgaste, etc.
- Química y Física: Reacciones de difusión, mecanismos de reacción, cinética y equilibrio químico.

La base de todas estas técnicas es el comportamiento igual o comparable de las moléculas con los isótopos introducidos, debido a su mismo número de protones y la diferencia obtenida en los métodos de medición utilizados, a través de su diferente comportamiento analítico.

Este comportamiento igual o similar es general, salvo en el caso de aquellos intercambios que dan lugar al llamado efecto isotópico. Es el cambio de alguna propiedad en el material marcado respecto al no marcado o de algún parámetro de una reacción en la que esté involucrado. Este cambio en las reacciones da lugar a dos tipos de efectos isotópicos:

- Efecto Isotópico Cinético (EIC): es la variación de la reactividad debido a la introducción de al menos un isótopo. El origen está en la diferencia de energía en el punto cero (ZpE) entre el enlace marcado y el sin marcar (Figura 1-15) y la energía de activación (AE) necesaria en cada caso:

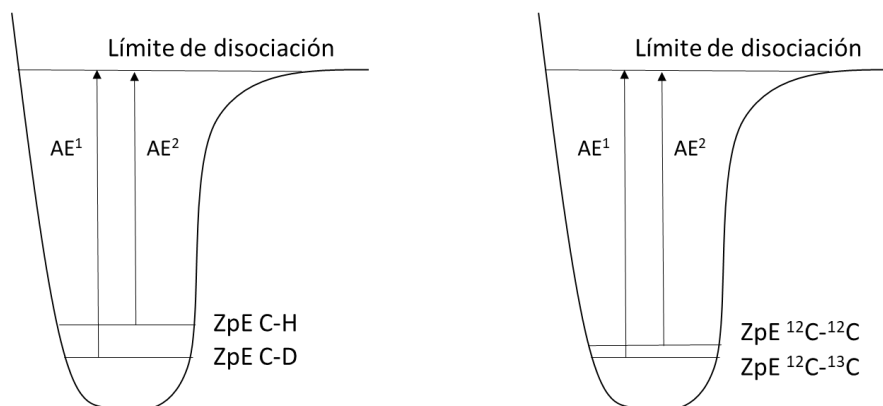


Figura 1-15: la diferencia en ZpE del intercambio H-D (izquierda) es mayor que la del ^{12}C - ^{13}C y las diferencias tanto de reactividad como analíticas serán más notorias.

Este factor tiene influencia directa sobre la frecuencia de vibración y sobre la energía necesaria para disociar el enlace. El C-D tendrá una frecuencia menor y será necesario aportar más energía para romper el enlace.

La intensidad de este efecto ha sido estudiada y se ha calculado que el enlace C-D es aproximadamente 10 veces más fuerte que el enlace C-H [115].

A medida que el cambio isotópico representa menor diferencia de masa, este efecto se atenúa.

De igual modo, cuando la reacción ocurre directamente sobre el enlace marcado, el efecto se conoce como efecto isotópico primario y tiene mayor influencia que cuando ocurre en un enlace anexo al marcado, denominado efecto isotópico secundario.

El efecto isotópico primario puede representar un hándicap en la síntesis de productos con enlace C-D relacionados, que deben vencer una barrera energética superior, pero una vez lograda la síntesis puede convertirse en una ventaja. La estabilidad de los enlaces formados es mayor, y las moléculas sintetizadas son más resistentes a la exposición a ambientes hostiles. Este principio está siendo estudiado en el desarrollo de fármacos más resistentes a cambios metabólicos, con necesidad de dosis menores, y menores efectos secundarios [116]. En 2017 se aprobó el primer medicamento deuterado, Austedo, para el tratamiento de los trastornos del movimiento relacionados con la enfermedad de Huntington.

A medida que nos alejamos del enlace marcado el efecto es menos probable y menos intenso.

Si este efecto se da sobre la etapa limitante, la cinética puede verse seriamente afectada. Este hecho es aprovechado para estudiar mecanismos de reacción, en los que el cociente de las constantes de reacción es alto [117], especialmente con sustitución con deuterio por ser el caso con mayor diferencia porcentual de masa (ecuación 5):

$$EIC = \frac{K_H}{K_D} \quad (5)$$

K_H : constante de velocidad de reacción con protio

K_D : constante de velocidad de reacción con deuterio

Cuando se trata de un efecto primario el $K_H/K_D \gg 1$, cuando es secundario es ligeramente mayor a 1 o igual y hay casos donde se puede dar incluso un efecto isotópico inverso y será menor de 1.

- Efecto isotópico de Equilibrio (EIE): se da cuando dos o más sustancias están en equilibrio y se produce un fraccionamiento isotópico con intercambio entre las especies [118] (Figura 1-16):



Figura 1-16: Reacción de equilibrio isotópico entre el agua y el CO₂.

Este efecto es menos estudiado y por extensión, al efecto isotópico cinético se le suele denominar efecto isotópico.

3.3. Análisis de isótopos

En primer lugar hay que hacer una diferenciación necesaria, por un lado las técnicas que permiten analizar (cualitativa y/o cuantitativamente) los isótopos radiactivos y las emisiones producidas por sus procesos de decaimiento y por otro lado las técnicas que permiten analizar (cualitativa y/o cuantitativamente) los isótopos estables con periodos de decaimiento muy largos (cientos o miles de años) o no detectados. El objeto de este trabajo son los isótopos estables y estas serán las técnicas introducidas.

Estas técnicas son sensibles a la diferencia de masa de los átomos o de sus núcleos, ocasionado por la sustitución isotópica.

Hay tres grandes bloques de técnicas empleadas en los estudios con isótopos:

3.3.1 Espectroscopía vibracional: FTIR y Raman

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier es un tipo de espectroscopía vibracional basada en la absorbancia, transmitancia o reflectancia de la radiación infrarroja (Figura 1-17) por parte de una muestra.

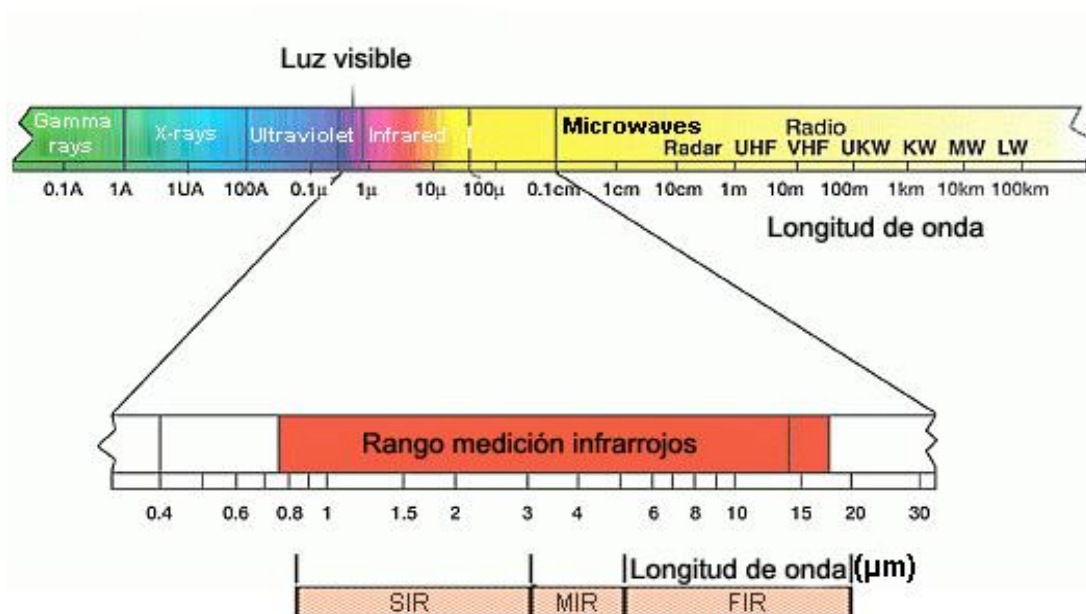


Figura 1-17: Radiación Infrarroja dentro del espectro electromagnético

Las frecuencias de vibración de los enlaces de un compuesto absorben la radiación infrarroja a diferente frecuencia y con distinta intensidad.

La espectroscopía Raman está basada en un fenómeno de dispersión inelástica, dispersión Raman, de la luz monocromática, generalmente de un láser en el rango desde el IR cercano al UV cercano, que provoca una excitación y posterior relajación, que ofrece información acerca de los enlaces de la molécula analizada.

Hay varios tipos principales de espectroscopía Raman en uso hoy en día: espectroscopía Raman espontánea, espectroscopía Raman por resonancia (RRS), espectroscopía Raman mejorada en la superficie (SERS), espectroscopía Raman estimulante anti-Stokes (CARS), estimulada (SRS) y espectroscopía Raman espacialmente compensada (SORS).

Ambas técnicas presentan una sensibilidad elevada y ofrecen información similar y complementaria, a pesar de tener diferencias en aspectos fundamentales:

- La espectroscopía FTIR depende de un cambio en el momento dipolar, mientras que la Raman depende de un cambio de polarizabilidad de la molécula.
- La espectroscopía FTIR mide las frecuencias absolutas en las que una muestra absorbe la radiación y la Raman las frecuencias relativas en las que la muestra dispersa la radiación.
- La espectroscopía FTIR es sensible a vibraciones de grupos funcionales heteronucleares y enlaces polares, especialmente el estiramiento de OH en agua. Raman, por otro lado, es sensible a los enlaces moleculares homonucleares polarizados.

Son dos técnicas altamente selectivas al marcaje isotópico, porque la frecuencia de vibración es dependiente de la masa de los átomos, obteniéndose señales a frecuencias diferentes con diferentes isótopos.

Siguiendo el modelo del oscilador armónico, que se utiliza para la modelización de la vibración generada en un enlace atómico, la frecuencia será inversamente proporcional a la masa reducida de los átomos (ecuación 6):

$$\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (6)$$

ω : frecuencia vibración.

K : constante de fuerza

μ : masa reducida de los átomos

El caso del protio/deuterio es el caso donde la variación de la masa es proporcionalmente mayor (un 100% más en el deuterio) y es el caso donde se producen los máximos desplazamientos isotópicos (Figura 1-18).

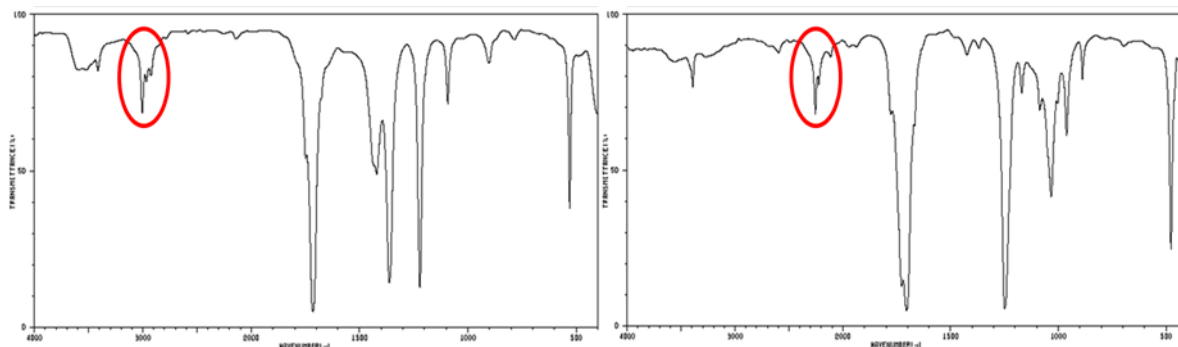


Figura 1-18: En el espectro de FTIR de la acetona se pueden observar varias diferencias ocasionadas por el marcaje con deuterio de sus 6 posiciones de hidrógeno. Entre ellas, se puede apreciar el desplazamiento de las bandas procedentes de la tensión C-H entre 2850-3000 cm^{-1} (imagen izquierda), a 2100-2250 cm^{-1} del C-D en el espectro de la acetona- d_6 (espectro derecha).

En el segundo periodo, con el aumento de la masa atómica, estas diferencias se reducen (por ejemplo el C-13 frente a C-12 representa algo más de un 8% más de masa) y con ello se reducen estos desplazamientos (Figura 1-19).

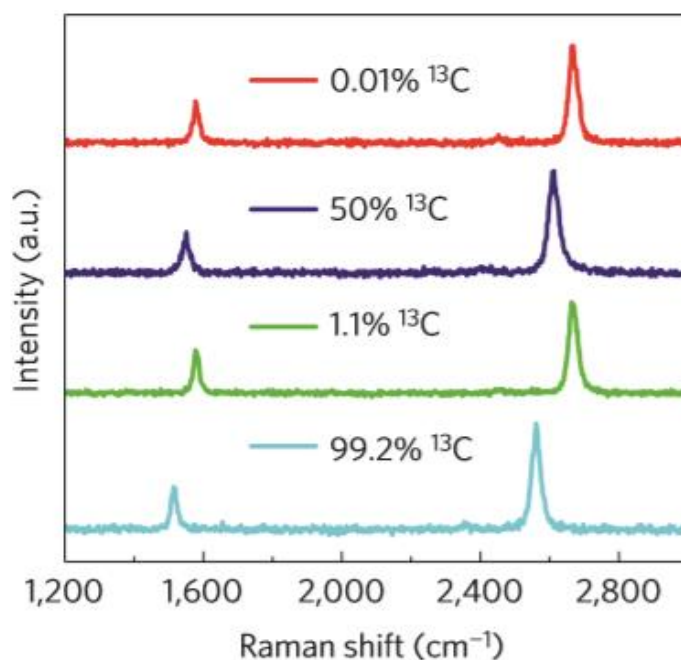


Figura 1-19: En la imagen [119] se puede observar el desplazamiento que se produce en los espectros Raman de láminas de grafeno marcadas con distintos porcentajes de ^{13}C .

En estos casos habrá que buscar los modos vibratorios más intensos para detectar las diferencias.

Para los elementos del tercer periodo y siguientes los desplazamientos isotópicos son muy pequeños, inferiores a 1-2 cm^{-1} , por debajo de la resolución de la técnica en la mayor parte de los casos [120].

3.3.2 Espectrometrías de masas (MS)

La espectrometría de masas es un conjunto de técnicas que permite obtener una representación bidimensional con una distribución ordenada de masas atómicas de moléculas y fragmentos moleculares, a partir de una muestra en estado gaseoso sometida a procesos de ionización.

Se utiliza en análisis cualitativos y cuantitativos de moléculas orgánicas principalmente, pero también inorgánicas, como en el caso de Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS).

Es muy frecuente su utilización en combinación con otras técnicas, como en el caso de la Cromatografía de gases con espectrometría de masas (GC/MS) donde el cromatógrafo de gases separa y transporta las moléculas en estado gaseoso hasta el espectrómetro de masas que actúa como detector.

Básicamente, un espectrómetro de masas es un dispositivo que permite ionizar muestras gaseosas y analizar sus iones en función de su distinta relación carga/masa (m/Z).

Existen numerosos tipos de ionización, algunas producidas con fuentes muy energéticas que producen gran fragmentación molecular, dando lugar a patrones complejos para cada compuesto formando lo que se llama su *huella dactilar*. Otras fuentes menos energéticas, más *blandas*, producen menor fragmentación, dando lugar más fácilmente a iones moleculares $[M^+]$ con una m/Z igual o $M \pm 1$ al peso molecular.

Entre las fuentes también cabe destacar dos grandes grupos: muestras introducidas en estado gaseoso donde la fuente sólo ejerce de ionizante y aquellas donde la fuente produce una desorción e ionización en el mismo proceso.

Entre las primeras, las más utilizadas son la ionización por impacto electrónico (EI) muy energética y que produce patrones con alta fragmentación y la ionización química (CI), donde una molécula ligera pre-ionizada (metanol, metano, etc.) produce choques elásticos de baja energía generando ionización molecular con baja fragmentación.

Entre los métodos de desorción/ionización están la desorción por campo (FD), ionización por electronebulización (ESI), desorción/ionización asistida por una matriz (MALDI) especialmente suave y cuidadosa, muy utilizada con muestras biológicas, desorción por plasma (PD), bombardeo por átomos rápidos (FAB), espectrometría de masas con electrones secundarios (SIMS) o la ionización por termonebulización (TS).

Entre los analizadores de masas también hay diversidad y múltiples variaciones dentro de cada una de ellas. Por citar 3 categorías, las más extendidas son las trampas de iones (cada vez más en desuso), analizadores por tiempo de vuelo (TOF) que ofrecen un alta resolución de masas y los tipo cuádruplo, o triple cuádruplo, cada vez más utilizados y que ofrecen altas prestaciones en el filtrado de señales en muestras complejas.

En todos los sistemas citados anteriormente, la abundancia isotópica de cada átomo es una clave en la determinación estructural de compuestos y se utiliza como dato para la elucidación o para la confirmación de estructuras moleculares. Por ejemplo, la abundancia natural del ^{13}C es 1,1% respecto al carbono total, el número total de carbonos (N) de una molécula generará un $N \times 1,1\%$ de probabilidad de encontrar la masa $M+1$ del ion molecular. En espectros con el ion $M+$ definido se puede observar la $M+1$ con un porcentaje similar al esperado. Otro ejemplo más claro son las abundancias naturales de los isótopos de los elementos halogenados, como es el caso del cloro. El isótopo principal es el ^{35}Cl con un 75,77% y el segundo más abundante es el ^{37}Cl con un 24,33%, lo que se traduce en la presencia de 1 átomo de ^{37}Cl por cada 3 átomos de ^{35}Cl . Esta abundancia se puede observar en los espectros que contienen átomos de cloro y permite incluso determinar el número de ellos (Figura 1-20).

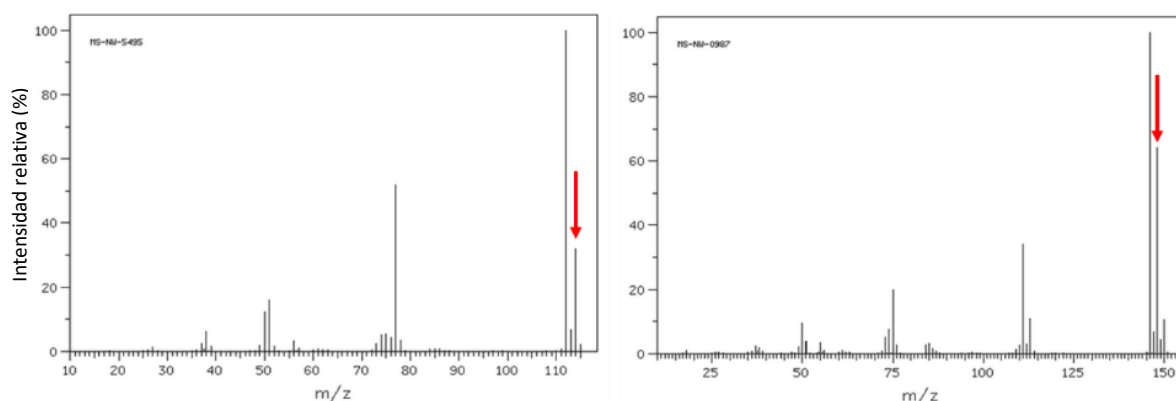


Figura 1-20: A la izquierda el espectro de masas del clorobenceno, la flecha indica el 33% aproximado de $M+2$ correspondiente al ion molecular con el ^{37}Cl . A la derecha el espectro del diclorobenceno, que posee dos cloros con su abundancia natural de ^{37}Cl , que representa un 66% de $M+2$, como se puede ver señalado con la flecha. A $M+4$ aparece otra banda por la unión de los dos ^{37}Cl .

La espectrometría de masas de relaciones isotópicas (IRMS) utiliza las señales obtenidas de isótopos de abundancia conocida (Rb-Sr, Sm-Nd, Lu-Hf, Re-Os, Pb-U, etc.) para comparar con muestras geológicas y obtener datos muy valiosos sobre composición y datación.

Los compuestos marcados artificialmente con isótopos (Figura 1-21) son muy empleados en espectrometría de masas, además de para todas las aplicaciones anteriormente mencionadas, como patrón interno en métodos analíticos.

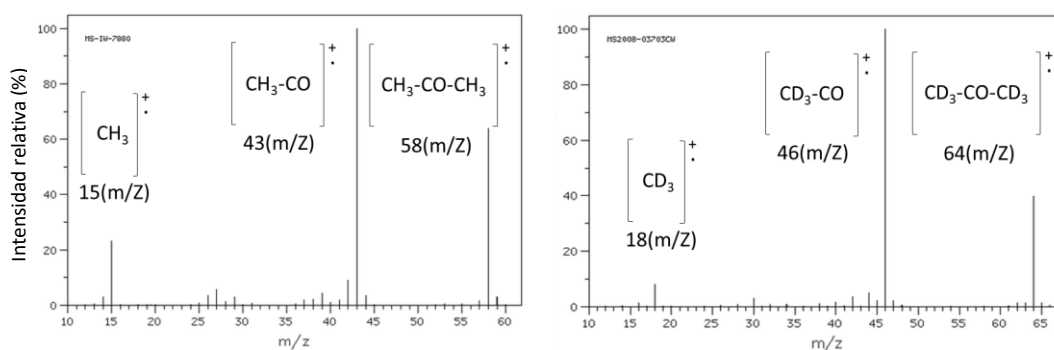


Figura 1-21: A la izquierda espectro de masas de acetona, con su patrón de fragmentación característico 15/43/58. A la derecha la acetona-d6 con su patrón de fragmentación marcado por el aumento de masa de los deuterios introducidos, 18/46/64.

Los patrones internos son compuestos químicamente equivalentes a los analitos, que son introducidos controladamente en la muestra a analizar y que permiten comprobar la eficiencia del método empleado. Desde el punto de vista analítico, no hay nada más parecido que el mismo compuesto marcado isotópicamente, por este motivo se utilizan compuestos sintéticos marcados en los análisis, en los que se analiza una o varias masas y se correlacionan con las del analito. Se pueden adquirir comercialmente, existe un amplio catálogo de las moléculas orgánicas y biomoléculas más comunes o pueden sintetizarse a partir de la molécula de interés con los múltiples métodos de marcaje descritos en bibliografía.

Estos compuestos se utilizan en cantidades muy bajas, pero suficientes para su detección en este tipo de métodos, con una elevada sensibilidad, capaces de detectar ppbs. Su precio es muy elevado debido a la complejidad de los procesos de síntesis y purificación y sobre todo del precio de los compuestos de partida con alta concentración isotópica utilizados para el intercambio. A modo de ejemplo, el agua pesada (D_2O), que es muy utilizada en muchos procesos en alguna fase de su marcaje, tiene un precio actual cercano a los 1000 €/Kg, justificado por su baja abundancia natural (1 molécula de D_2O por cada 3200 moléculas de H_2O) y por la complejidad de sus procesos de separación, que para grados muy altos de pureza (>99%) se requiere incluso el empleo de reactores nucleares.

A partir de ella, por distintos métodos de síntesis, se obtienen gran variedad de compuestos orgánicos, que encarecen el proceso en cada paso sintético. Otro factor que encarece el producto es su aplicación. Fundamentalmente se utilizan como patrones de técnicas analíticas, que requieren altos niveles de pureza y estos procesos siempre son muy costosos.

3.3.3 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

Es una técnica que permite estudiar el comportamiento de los núcleos atómicos con spin nuclear distinto de cero al ser sometidos a un campo magnético. Dicho campo produce un desdoblamiento de los niveles degenerados de energía, induciendo transiciones

detectables y medibles, afectadas por los núcleos de una molécula, por su entorno electrónico y por las interacciones generadas entre ambos.

Se utiliza en estudios cinéticos y termodinámicos o en métodos de análisis cuantitativos, pero su principal función, al menos en química orgánica, es la determinación de estructuras moleculares.

Los núcleos con número másico y atómico par, como es el caso del ^2H , ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S no serán activos, lo que representa una limitación de la técnica, pero que a su vez puede ser utilizado como ventaja analítica, como en el caso del ^2H . Los disolventes más empleados en Resonancia magnética Nuclear de Protón (RMN- ^1H) son disolventes deuterados que no producen señales en el espectro.

Entre los núcleos activos más interesantes para la química orgánica están el ^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{19}F , ^{29}Si o ^{31}P , siendo el ^1H y el ^{13}C son los más ampliamente utilizados.

Existen un gran número de técnicas diferentes de RMN que ofrecen resultados complementarios y en ocasiones es necesario aplicar más de una para elucidar una estructura molecular. A nivel analítico hay dos grandes bloques:

- Espectros monodimensionales: ofrecen información sobre el tipo de núcleos y sus entornos por medio del desplazamiento químico y el número de núcleos equivalentes mediante su intensidad. Entre los más comunes están adquisición normal de ^1H , experimentos de doble resonancia, de efecto nuclear Overhauser (NOE) 1D-selectivo o los espectros de ^{13}C con espectros acoplados/desacoplados de ^1H (Figura 1-22).

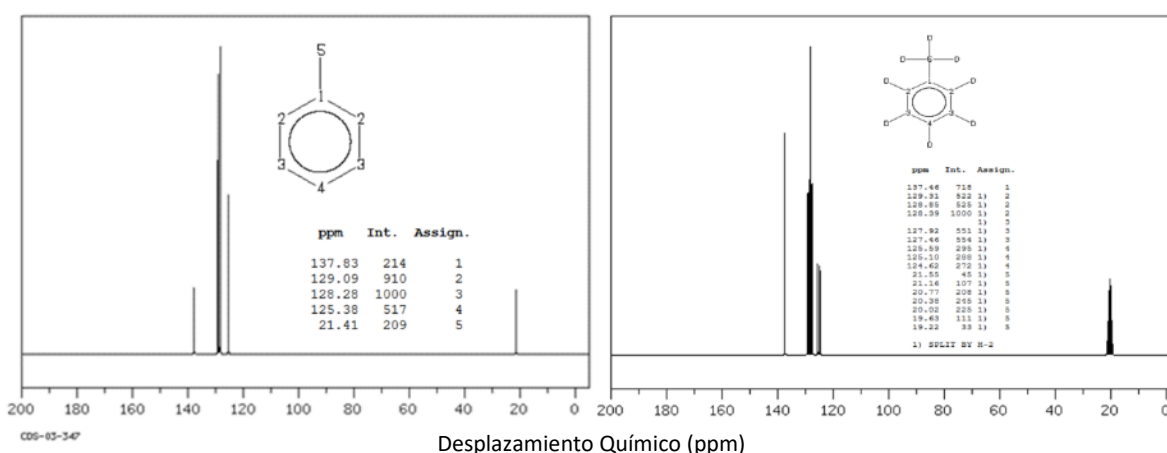


Figura 1-22: A la izquierda se muestra un espectro monodimensional de RMN- ^{13}C de tolueno sin marcaje con deuterio y a la derecha del tolueno- d_8 . Los desplazamientos químicos están prácticamente inalterados en el marcado, pero las bandas de los carbonos unidos a deuterio aparecen duplicadas. En un espectro de RMN- ^1H no se apreciarían bandas.

- Espectros bidimensionales: en ellos se emite una segunda emisión de campo magnético a una frecuencia diferente o igual, provocando una nueva resonancia cuando todavía el núcleo se está relajando de la primera. Algunos tipos son la espectrometría de correlación (COSY), espectrometría-J, la de intercambio (EXSY), la de efecto Overhauser nuclear (NOESY), la de correlación total (TOCSY) y experimentos de correlación heteronuclear como el de coherencia cuántica única heteronuclear (HSQC), coherencia cuántica múltiple heteronuclear (HMQC) o el de coherencia cuántica de enlace heteronuclear (HMBC).

4. CAPÍTULO 4: OBJETIVOS DE LA TESIS

En los próximos años hay previstas y propuestas un gran número de misiones espaciales que pretenden promover la búsqueda *in situ* de precursores de vida, para tener un mayor conocimiento del pasado, presente y futuro de los cuerpos celestes más cercanos y con más posibilidades de albergar o haber albergado algún tipo de vida, actualmente Marte [121] [122] y Europa [123] .

Todas las misiones espaciales y en mayor medida las que tienen el objetivo de análisis físico-químico de muestras *in situ*, son sometidas a unos rigurosísimos protocolos de limpieza y de control de la contaminación molecular, de partículas y bacteriana, como ya fue explicado en el capítulo 1.

Los sistemas de control están basados exclusivamente en protocolos de limpieza, procedimientos de trabajo orientados a reducir la contaminación y sistemas de análisis de la contaminación producida, pero no se han reportado otras estrategias de identificación de contaminantes.

A pesar de todos estos controles aplicados, una contaminación accidental de la propia misión no puede ser totalmente descartada. Incluso una contaminación de una misión pasada, en el caso concreto de Marte, cada vez es menos descartable debido al elevado número de misiones realizadas en las últimas décadas [124].

Los equipos analíticos embarcados en estas misiones son y serán cada vez más avanzados y sensibles. Los límites de detección de materia orgánica son extremadamente bajos (ppb, e incluso ppt) y la búsqueda de precursores se reduce a señales muy básicas, del tipo de enlaces C-H, C-C, C-O, C-O-H, C-N, N-H, C-S, S-H.

Sofisticados y compactos espectrómetros de masas, acoplados a cromatógrafos de gases que permiten la separación previa de compuestos orgánicos o espectrómetros Raman de gran resolución permiten abordar esta tarea y obtener resultados cruzados de una misma muestra que amplíen la información, como en el caso de la misión ExoMars 2020.

El creciente uso de materiales poliméricos de avanzadas prestaciones en las misiones espaciales, introduce una fuente de contaminación orgánica, que si bien es especialmente controlada y vigilada, no elimina totalmente el riesgo de contaminación molecular cruzada mediante algún proceso accidental.

El principal riesgo de esta contaminación es que genere un falso positivo de precursores de vida en el sistema estudiado o que cualquier resultado obtenido sea puesto en duda por una posible contaminación cruzada procedente de un polímero utilizado en la misión y compatible con el resultado obtenido.

La hipótesis general de partida en esta tesis doctoral, es la utilización de polímeros marcados isotópicamente de forma selectiva, para poder detectar inequívocamente la contaminación molecular cruzada en misiones científicas espaciales.

Para ello, los mismos polímeros o materiales orgánicos que se usan habitualmente en todas las etapas de la misiones espaciales (fabricación, ensamblaje, integración, ensayos, almacenamiento, transporte, preparación para lanzamiento y lanzamiento) o los particulares que se vayan a utilizar en cada caso y que tengan una aplicación estructural y/o funcional deberían ser sintetizados a partir de sus componentes isotópicamente marcados y conformar un polímero o material orgánico con las mismas características técnicas que tiene el homólogo sin marcar, pero con una propiedad más: la identificación diferencial.

Para que se dé esta propiedad, será necesario diseñar una estrategia de marcaje: estudiar las abundancias isotópicas del medio donde será utilizado y proponer una diferencia clara y detectable en la composición del material (isotopo/s elegido/s, posición/es en el/los monómero/s o moléculas y ratio/s de marcaje), de manera que en cualquier contaminación natural o accidental analizada no haya rastro de duda de su procedencia.

Estas diferencias se detectarán mediante las técnicas analíticas que son capaces de apreciar la diferencia isotópica introducida, descritas en el capítulo 3, valorando su sensibilidad y buscando la opción más favorable en el equilibrio: calidad de la señal analizada (detección del cambio propuesto, no interferencia con otras señales), diferencia con el entorno natural de medición (isótopo más adecuado por abundancia natural o accesibilidad para el marcaje) y ratio de marcaje necesario que permita economizar el proceso.

El ámbito de aplicación de esta hipótesis es más amplio que el descrito anteriormente y abarca otras aplicaciones como el estudio selectivo de desgaste de materiales (prótesis o sector industrial) o el control de contaminación en entornos ultralimpios en tierra. Algunos ejemplos, incluido el objeto del presente estudio, están parcialmente descritos en la solicitud de patente WO2020002297A1, *Isotopically labelled materials for degradation detection* [125], donde la tecnología propuesta queda protegida.

El objetivo general del estudio es la obtención de la prueba de concepto y la validez de esta tecnología para su uso en misiones científicas espaciales. Para comprobar su aplicabilidad, se eligió un material que ya ha sido validado para una misión científica en Marte, para comparar los resultados obtenidos con él. Se seleccionó un polímero de polietileno tereftalato (PET), como el que será utilizado en la cápsula de calibración del espectrómetro Raman que irá en el laboratorio a bordo del ExoMars 2020 [126]. La elección de este material se debió a varios motivos:

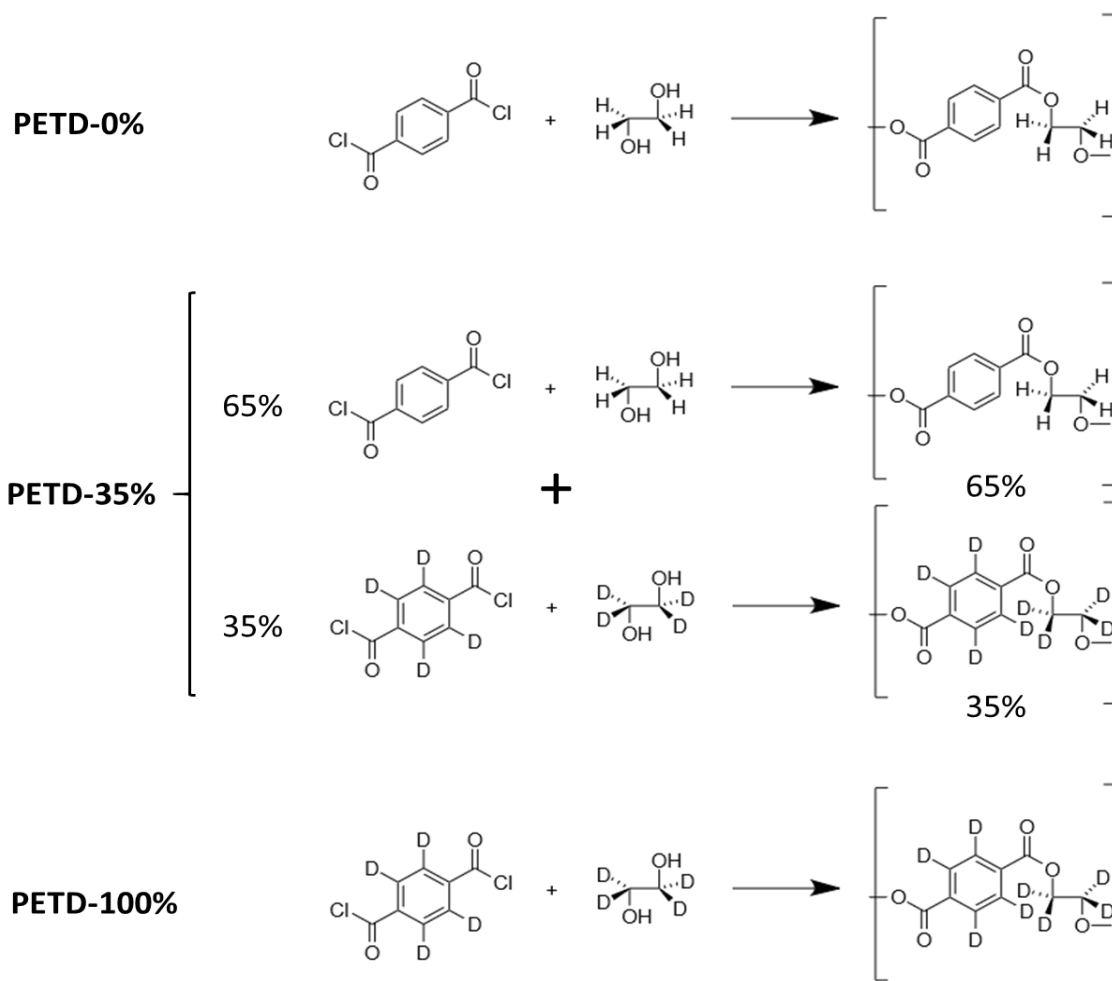
- Es un material con un nivel bajo de desgasificación, requisito imprescindible porque irá alojado en el interior de la *Ultraclean Zone* (UCZ, zona ultralimpia) del *rover*, donde cualquier contaminación puede ser crítica.

- Para su función de calibrador, presenta bandas suficientes a lo largo de todo el espectro, con una eficiencia Raman alta, que permite tomar espectros muy rápidamente y sin demasiada dependencia del punto de enfoque.
- Es fácilmente mecanizable.

El objetivo general es abordó en 3 objetivos específicos:

- **Objetivo 1: Síntesis de un material funcional integra o parcialmente marcado isotópicamente.**

En este caso se diseñará y optimizará la síntesis de 3 polímeros de PET, con distintos ratios de marcaje (0, 35 y 100%) en sus dos monómeros precursores, etilenglicol y cloruro de tereftaloilo, y denominados en este trabajo como PETD-0%, PETD-35% y PETD-100% respectivamente. Los monómeros marcados utilizados en la síntesis, están marcados con isótopos de deuterio en todas sus posiciones hidrogenadas (Esquema 4-1):



Esquema 4-1: Reacción de formación del PET en sus los tres grados de marcaje (0, 35 y 100%).

Se estudiarán sus propiedades termoquímicas básicas mediante DSC y TGA.

- **Objetivo 2: Estudio de las diferencias isotópicas introducidas mediante técnicas espectroscópicas y espectrométricas.**

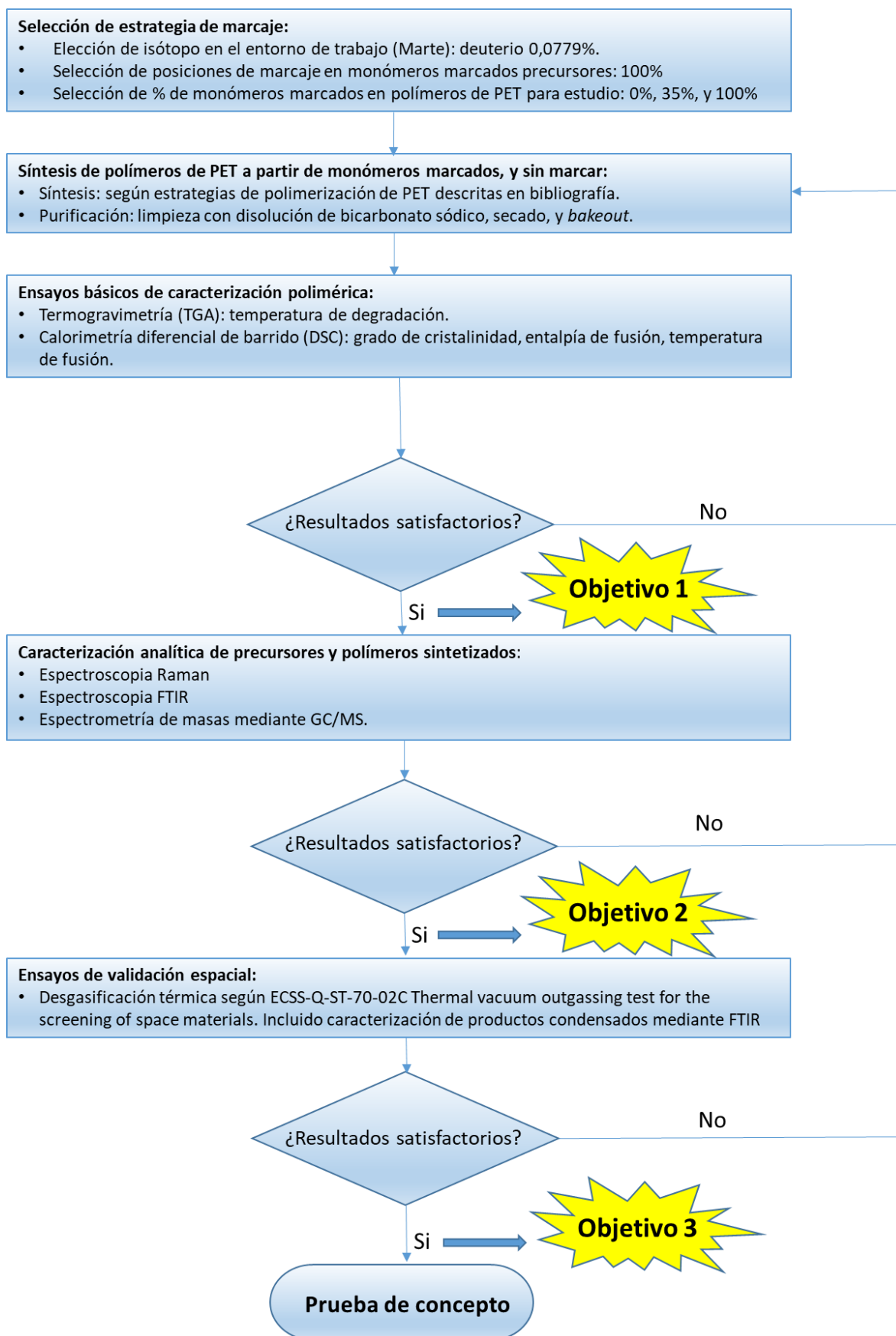
Los polímeros sintetizados se analizarán mediante espectrometría GC/MS y espectroscopía Raman (las mismas técnicas que se utilizarán en el ExoMars 2020). Se completará el estudio mediante espectroscopía FTIR, comúnmente utilizada en estudio de contaminación molecular orgánica y determinación del material condensado en los ensayos de desgasificación.

- **Objetivo 3: Ensayos de validación espacial para los polímeros propuestos.**

Por último se someterán a la misma batería de validación espacial que pasó el homólogo sin marcar, para verificar su validez para este tipo de aplicaciones. En el caso del PET replicado, los ensayos de validación fueron los característicos de evaluación de comportamiento en vacío: Desgasificación según ECSS-Q-ST-70-02C *Thermal vacuum Outgassing test for the screening of space materials* [99] y Desgasificación dinámica según ECSS-Q-TM-70-52A *Kinetic Outgassing of materials for space* [100].

Los ratios propuestos pretenden demostrar las diferencias detectadas en el análisis espectroscópico y espectrométrico, su identificación diferencial, la viabilidad de la síntesis con los precursores marcados y la posible influencia de un efecto isotópico. Se pretende estudiar los resultados obtenidos con un marcaje relativamente bajo (35%) que permitiría economizar en gran medida el proceso, pero que sigue siendo más de 400 veces más abundante en Deuterio que la media de la superficie de Marte y más de 1100 veces más que en la Tierra.

El esquema de la realización de los trabajos y su adecuación a los objetivos se muestra en el Esquema 4-2.



Esquema 4-2: Metodología de trabajo utilizada en el estudio.

PARTE II: METODOLOGÍA

5. CAPÍTULO 5: SÍNTESIS DE POLÍMEROS

5.1. PET: Métodos de síntesis

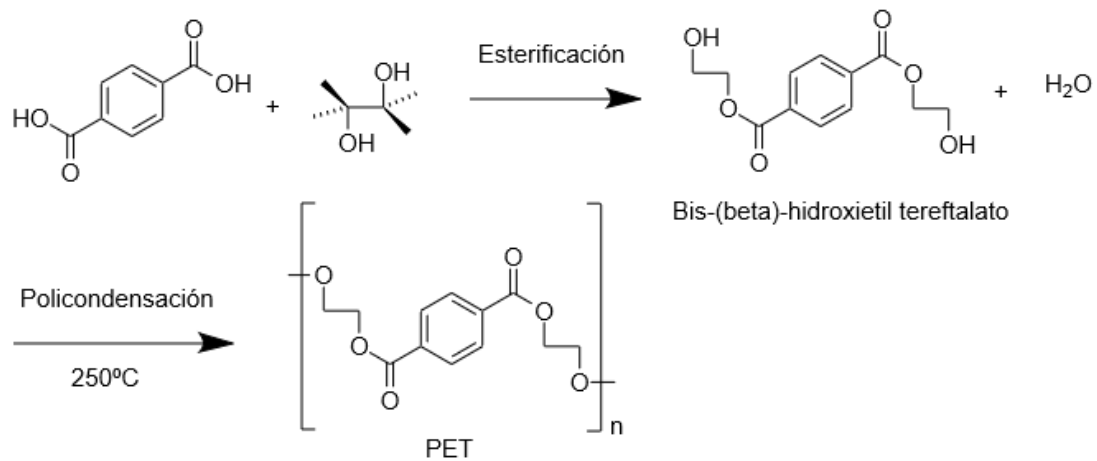
El polietileno tereftalato (PET) es un polímero termoplástico patentado en 1941 para su uso en la industrial textil como sustituto de algodón, pero a partir de 1976 se empezó a utilizar en envases rígidos de uso alimentario [127] [128]. Debido a sus interesantes propiedades y a su facilidad de procesado y reciclado, a día de hoy se ha convertido en uno de los plásticos más utilizado a nivel mundial en envasado de bebidas [129]. Entre sus principales ventajas se encuentran [130]:

- Resistencia química y térmica.
- Alto grado de cristalinidad.
- Transparencia.
- Resistente a esfuerzos permanentes.
- Efecto barrera: CO₂, O₂ y humedad.
- Totalmente reciclable.
- No biodegradable.
- Buena relación costo/rendimiento.

Los tres principales grados en función de su utilización son: envasado, textil y película (fabricación de películas fotográficas, de rayos X y de audio), con sus respectivos métodos de síntesis y procesado [131] [132].

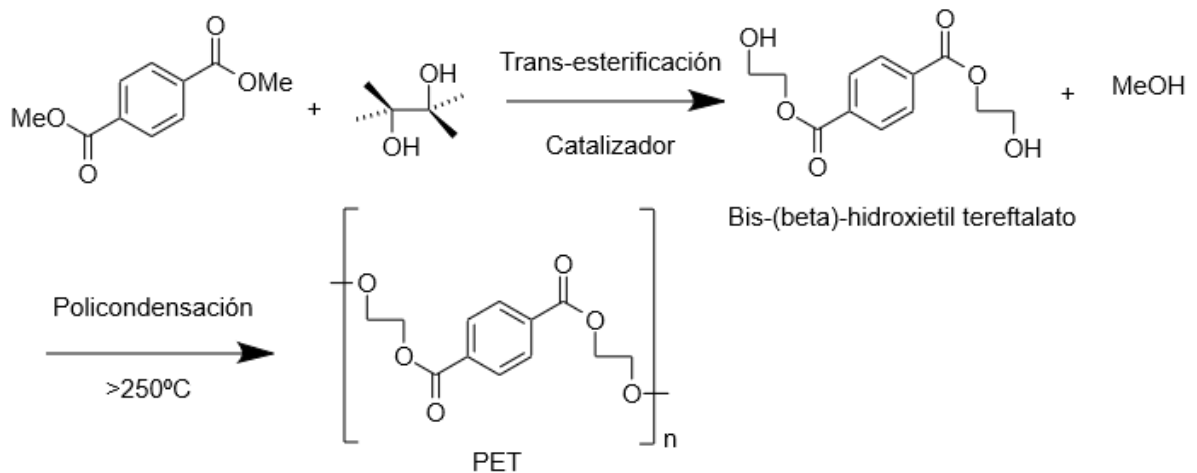
La síntesis de PET es ampliamente conocida, hay numerosos métodos diferentes descritos, variando los precursores y las condiciones. El método principal de síntesis y polimerización utilizado industrialmente es esterificación seguido de sucesiva policondensación.

Los precursores más utilizados son ácido tereftálico (PTA) y etilenglicol (EG) [133] (Esquema 5-1):



Esquema 5-1: Síntesis de PET partiendo de Etilenglicol y ácido tereftálico

También se utiliza el dimetiltereftalato (DMT) como precursor [134] (Esquema 5-2):

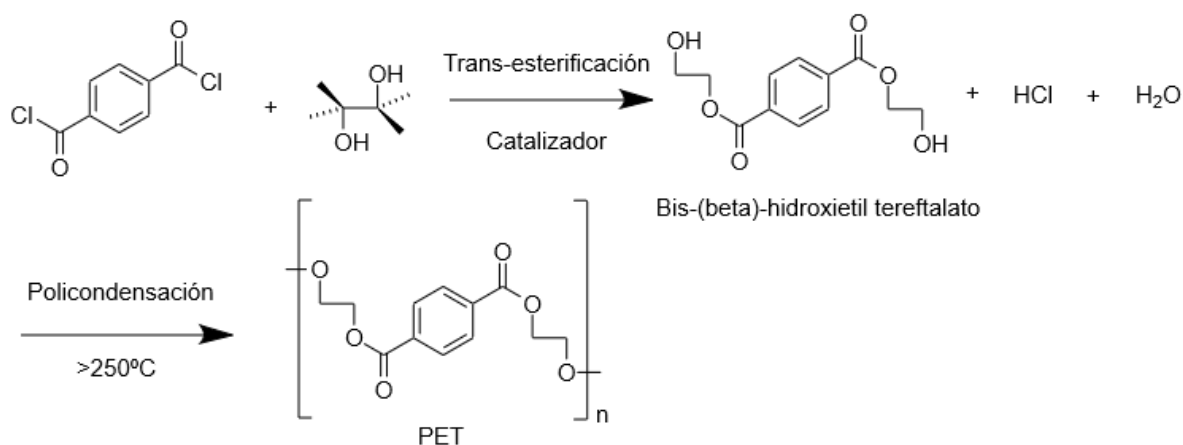


Esquema 5-2: Síntesis de PET partiendo de Etilenglicol y dimetiltereftalato.

El primer método presenta algunas ventajas que lo hacen más atractivo a nivel industrial [135]:

- Utilizando PTA se requiere alrededor de un 15% menos para producir el poliéster.
- Para el proceso de PTA se requiere una relación molar de 1.2, mientras que para el DMT la relación empleada en la alimentación es de 1.6.
- La esterificación con PTA no requiere catalizador, al contrario que ocurre en la transesterificación con el DMT.
- En el proceso con PTA el subproducto es agua y con el DMT es metanol. Esto es especialmente relevante en producción industrial, donde los procesos con metanol obligan a la utilización de instalaciones ATEX (Atmósferas explosivas), dificultando y encareciendo el proceso.
- Con PTA es más fácil recuperar el polímero.
- El producto tiene mayor estabilidad térmica e hidrolítica.

A escala laboratorio, el PET se puede sintetizar utilizando ácido tereftálico y etilenglicol con calor y un catalizador ácido o a partir del cloruro de tereftaloilo y etilenglicol (Esquema 5-3):



Esquema 5-3: Síntesis de PET partiendo de Etilenglicol y de cloruro de tereftaloilo.

La reacción con el cloruro ácido para obtener PET es más sencilla, pero también más costosa y peligrosa.

En la selección de la ruta sintética a seguir en este estudio se valoraron tres opciones:

1. Realizar el marcado isotópico [136] de los precursores monoméricos para posteriormente continuar con el proceso de polimerización.
2. Adquirir compuestos marcados previos más sencillos con los que, mediante alguno de los métodos descritos, se puedan obtener los monómeros precursores (isotópicamente marcados) para posteriormente continuar con la polimerización.
3. Adquirir comercialmente los monómeros precursores isotópicamente marcados y realizar directamente la síntesis y polimerización.

La primera opción es más económica y ofrece un mayor abanico de posibilidades en los precursores de síntesis, pero también aporta mayor complejidad e introducir más pasos sintéticos.

La segunda opción supondría un paso intermedio de complejidad, pero ampliaría mucho el catálogo de compuestos marcados sobre los que partir. El PTA se puede obtener a partir de [137]:

- Paraxileno: mediante oxidación con los procesos Amoco [138] (el más extendido), Toray [139], Mitsubishi Kasei e Eastman.
- Tolueno: Proceso Henkel II [140] y proceso PRP.
- Otros procesos: Du Pont, Lummus [141], Henkel I y Mitsubishi.

Si se prefiriese el DMT, se podría obtener mediante esterificación directa del PTA con metanol o por oxidación directa del *paraxileno*. El etilenglicol se obtendría a partir de

etileno tratado con oxígeno en presencia de un catalizador dando lugar a óxido de etileno. Para transformarlo en etilenglicol habría que tratarlo con agua en presencia de un ácido [142].

Puesto que el objeto del presente estudio es la obtención de polímeros isotópicamente marcados para evaluar su validez e identificación diferencial en misiones científicas espaciales y no el desarrollo de métodos de marcaje, ampliamente descritos en la bibliografía, se optó por la tercera opción. Esta opción es más costosa económicamente, pero ofrece la garantía de partir de precursores de gran pureza y centrar los esfuerzos en el objeto del estudio.

Comercialmente se encontró cloruro de tereftaloilo y etilenglicol marcados con isótopos de deuterio en todas sus posiciones hidrogenadas, con una riqueza superior al 99%.

Debido a su elevado precio sólo se pudieron adquirir 20 g de etilenglicol y 10 g del cloruro, las reacciones se hicieron a baja escala y los procesos de síntesis y purificación fueron optimizados con los homólogos no marcados.

5.2. Caracterización polimérica: TGA y DSC

El análisis térmico comprende un grupo de técnicas analíticas que permite determinar propiedades físicas o químicas de los materiales en función de la temperatura: calentamiento, enfriamiento o mantener a temperatura constante [143].

Estas técnicas acompañan a los procesos de síntesis polimérica y aportan información físico-química relevante sobre la calidad del mismo y del producto obtenido, por las características especiales de los polímeros [144]. Mientras que los materiales clásicos poseen una mayor uniformidad estructural y unos cambios de fase más concretos, la gran variedad de ordenamientos de las estructuras macromoleculares poliméricas dan lugar a significativas diferencias y estas dan información sobre la estructura polimérica [145].

En este trabajo se utilizaron dos de las técnicas más empleadas en caracterización polimérica, adecuadas para el tipo de muestras sintetizadas y a la escala de producción y muestreo baja.

5.2.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) es un método de análisis térmico ampliamente utilizado en la tecnología de polímeros, que permite determinar cambios en la masa de muestra (en este caso los polímeros de PET) en relación con el cambio en la temperatura. Los cambios producidos al aplicar una rampa constante de temperatura se monitorizan y representan en un termograma [146].

Generalmente se monitoriza la pérdida total de masa en % respecto a la masa inicial y el diferencial de masa perdida respecto a una unidad de tiempo (Figura 5-1).

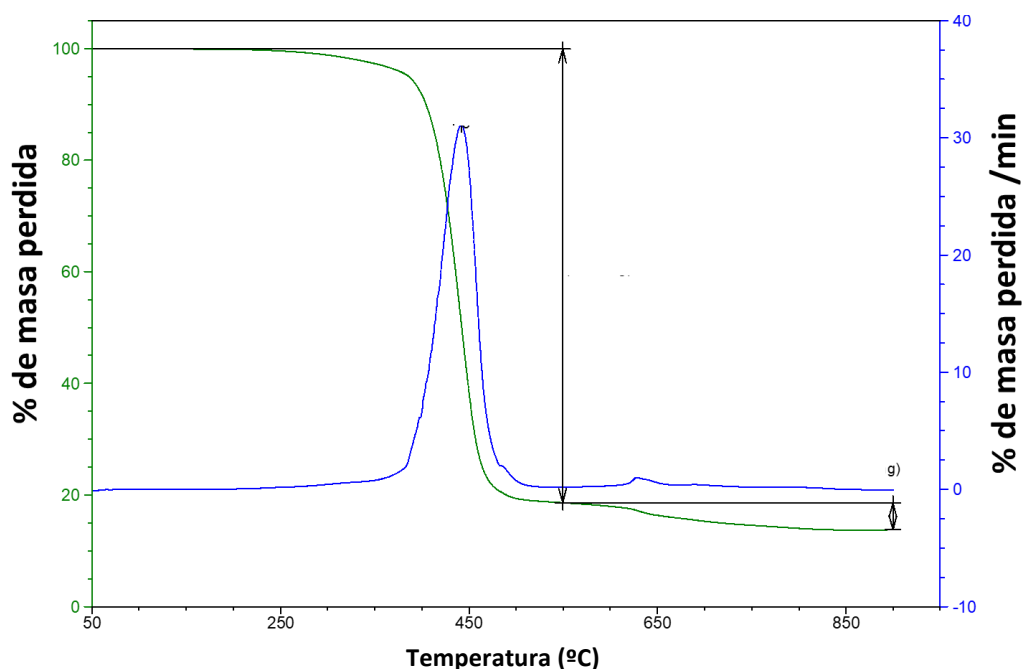


Figura 5-1: En verde (ordenada izquierda) está representada la pérdida de masa total y en azul (ordenada derecha) la pérdida respecto a una unidad de tiempo, en el caso del estudio se han empleado minutos.

Estos cambios dan información sobre procesos mediante los que se puede determinar la temperatura de degradación del polímero analizado. Hay distintas causas para la pérdida de masa: evaporación, deshidratación, pérdida de volátiles como CO o CO₂, degradación del material, etc. [147]

Cada material presenta una temperatura de descomposición / degradación diferente que depende principalmente de la composición química del polímero. A esta temperatura comienzan a romperse los enlaces covalentes de la cadena polimérica y este parámetro será un rango fijo para un polímero dado.

El equipo actúa como una balanza analítica, mientras que la muestra se calienta hasta que se descompone totalmente. Se realizaron pruebas de TGA para determinar su patrón de descomposición térmica y su temperatura de degradación térmica.

En polímeros termoplásticos la temperatura de trabajo, es el rango de temperaturas donde el polímero fundido puede ser procesado. Si el polímero excede esta temperatura puede ocurrir una despolimerización o alguna otra reacción química alterna que se refleja en la pérdida de propiedades mecánicas y químicas del material. Este dato es importante para el procesamiento mecánico de termoplásticos, cuyos procesos deben situarse entre la temperatura de fundido y de degradación.

El equipo utilizado en los análisis de este trabajo fue un modelo TGA QIR5000 de TA INSTRUMENTS (Imagen 5-1).



Imagen 5-1: Imagen del equipo TGA utilizado

Se aplicó un método estándar UNE-EN ISO 11358 [148] para muestras que combinan nitrógeno y aire, con los siguientes pasos:

- Equilibrado de temperatura a 50°C.
- Isotherma durante 15 minutos.
- Calentamiento desde 50°C a 900°C con una rampa de 20°C/minuto.
- Enfriamiento desde 900°C a 400°C con una rampa de 20°C/minuto.
- Isotherma durante 10 minutos.
- Gas seleccionado: Nitrógeno.
- Calentamiento desde 400°C a 900°C con una rampa de 20°C/minuto.

Después de calentar hasta 900°C, la muestra se enfrió y se calentó nuevamente en presencia de aire para descomponer completamente la muestra.

Para las pruebas en el aire, se utilizó el siguiente método:

- Equilibrado de temperatura a 50°C.
- Gas seleccionado: aire
- Calentamiento desde 50°C a 900°C con una rampa de 20°C/minuto.
- Isothermo durante 5 minutos.

5.2.2 Calorimetría diferencial de barrido (Differential Scanning Calorimetry: DSC)

Es otro método termoanalítico, ampliamente utilizado en la tecnología de polímeros, en el que se registra la diferencia de calor (energía térmica), absorbido o emitido, por una muestra (PET en nuestro caso) al ser calentada o enfriada y se compara con una referencia con capacidad calorífica conocida, en función de la temperatura. Se puede utilizar para determinar cambios de fase como la temperatura de fusión (T_m) o detectar la temperatura de cristalización (T_c), e incluso cambios más sutiles como la temperatura de transición vítrea (T_g). También se puede utilizar para monitorizar oxidaciones y otras reacciones químicas [149].

Todos estos parámetros se obtienen mediante la representación del flujo de calor y típicamente, la información física que puede obtenerse con DSC está representada en la Figura 5-2: Perfil genérico de saltos obtenidos en termograma DSC..

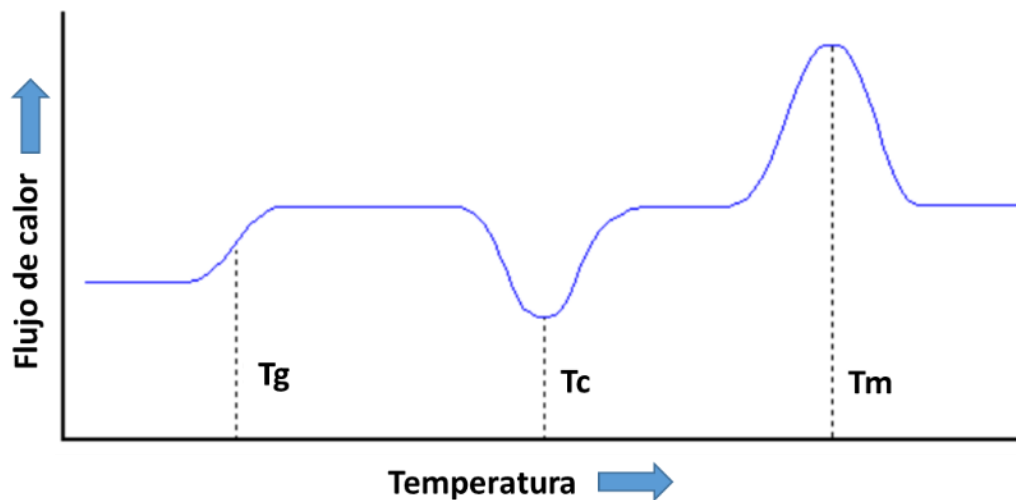


Figura 5-2: Perfil genérico de saltos obtenidos en termograma DSC.

La T_g es un proceso endotérmico, asociado a la energía necesaria para permitir fluir a la fracción amorfa (no cristalina) del polímero, mientras que la T_c es un proceso exotérmico que se produce por el calor liberado en la formación de cristales [145].

En polímeros termoplásticos la identificación o detección de la T_g y T_c dependerá del grado de cristalinidad. En polímeros amorfos o incluso de baja cristalinidad la T_g se detectará fácilmente en el termograma.

El concepto de cristalinidad en tecnología de polímeros está alejado del concepto de ordenamiento cristalográfico clásico. Las cadenas poliméricas en movimiento, encuentran una posición energéticamente más favorable y desprenden la energía que llevaban asociado a ese movimiento.

La T_m es un proceso endotérmico asociado a la energía necesaria para romper las uniones *crystalinas* y liberar las cadenas para que puedan fluir totalmente. Esta es una transición de primer orden y será observable en todos los polímeros termoplásticos [150]. Dependiendo del grado de cristalinidad y de la longitud de las cadenas, podrá ser un pico más o menos ancho o incluso una banda progresiva.

En este estudio se ha utilizado un Calorímetro Diferencial de Barrido DIAMOND DSC de Perkin Elmer (Imagen 5-2).

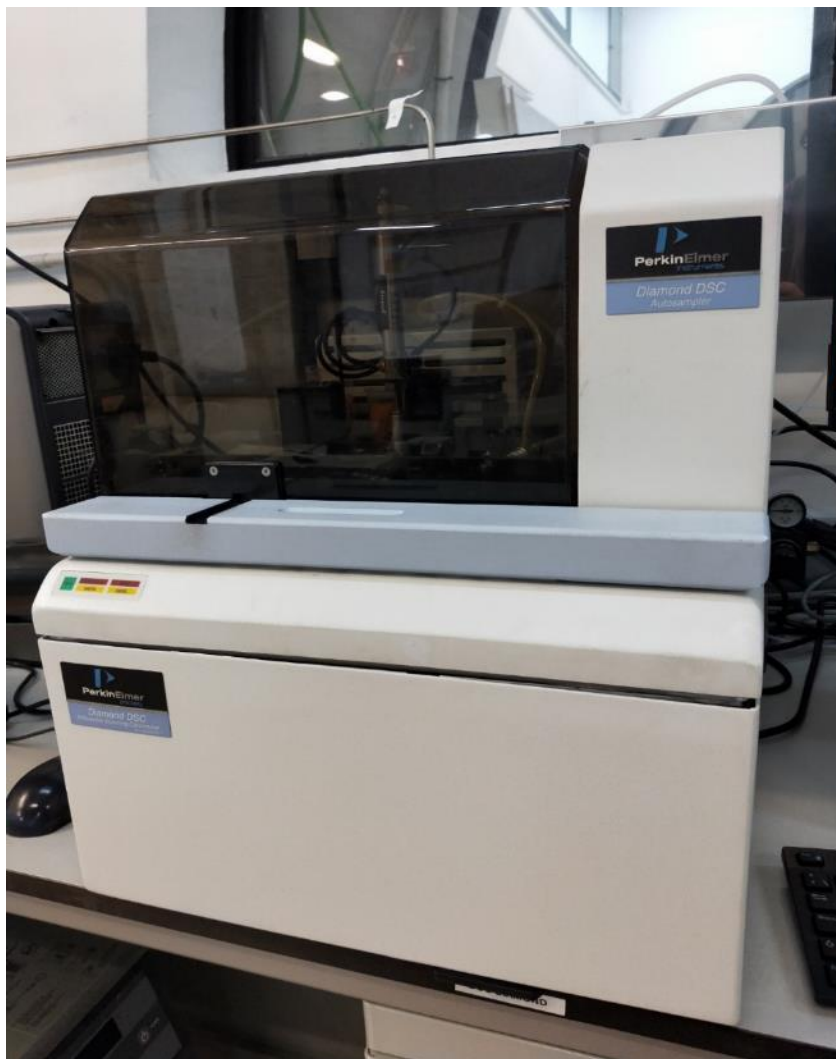


Imagen 5-2: imagen del equipo DSC utilizado

Se empleó un método acorde con las normas UNE-EN ISO 11357-1 [151] y UNE-EN ISO 11357-2 [152]. La rampa de calentamiento y enfriamiento es 20°C/min en atmósfera de nitrógeno. La calibración se realizó con patrones de indio, estaño y el método empleado fue el siguiente:

- Isotherma a 20°C durante 15 minutos.
- Primer calentamiento desde 20°C a 200°C con una rampa de 20°C/minuto.

- Isoterma a 200°C durante 5 minutos.
- Enfriamiento desde 200°C a 20°C con una rampa de 20°C/minuto.
- Isoterma durante 10 minutos.
- Segundo calentamiento desde 20°C a 200°C con una rampa de 20°C/minuto.

La entalpía de fusión, expresada en J/g, es la energía necesaria para fundir el polímero y puede ser calculada por el área debajo del pico de fusión.

A partir de la entalpía de fusión en el segundo calentamiento, se puede calcular el grado de cristalización o cristalinidad (en %). Esto se hace tomando como referencia la entalpía de fusión para un PET 100% cristalino $\Delta H_m^\circ = 140.1 \text{ J/g}$ [153]. Para calcular el grado de cristalinidad inicial (X_c), es necesario restar la entalpía de cristalización en frío a la entalpía de fusión y luego dividirla por la entalpía de fusión de PET 100% cristalino:

$$\text{Cristalinidad (\%)} = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^\circ} \times 100 \quad (7)$$

ΔH_m : Entalpía de fusión.

ΔH_{cc} : Entalpía de cristalización en frío

ΔH_m° = Entalpía de fusión del PET 100% cristalino

6. CAPÍTULO 6: CARACTERIZACIÓN ANALÍTICA MEDIANTE LAS MISMAS TÉCNICAS QUE SE EMPLEARAN EN LA MISIÓN EXOMARS

Como se explicó en el apartado *Misiones a Marte: pasadas, presentes y futuras* del capítulo 1, la misión ExoMars 2020 será la misión científica más ambiciosa de la ESA en Marte hasta la fecha. Los métodos de extracción y captación de muestras y las técnicas analíticas empleadas para buscar precursores de vida pasada o presente, ofrecen importantes garantías para realizar estudios exhaustivos.

Los tres sistemas, ubicados en el ALD que profundizaran en el estudio de los precursores orgánicos son:

- MicrOmega (Vis +IR).
- RLS (*Raman Laser Spectrometer*).
- MOMA (*Mars Organics Molecule Analyser*), con sus dos variantes de análisis (GC/MS y LD/MS).

En este trabajo se ha planteado la caracterización de los polímeros y de sus precursores monoméricos con sistemas comparables con las mismas técnicas analíticas utilizadas por el ExoMars, para emular como sería la detección de estas muestras con estos equipos.

Las diferencias técnicas entre los equipos utilizados para este estudio y los del ExoMars, residen principalmente en las condiciones de entorno a las que son capaces de trabajar, pero a nivel de resultados presentan una compatibilidad que permite que los espectros obtenidos sean comparables.

Además se completará el estudio con FTIR, otra técnica de espectroscopía vibracional, utilizada para monitorizar la contaminación molecular en las misiones espaciales en las actividades de segmento tierra. El análisis de testigos de contaminación molecular mediante FTIR es el único método validado para cuantificar la contaminación molecular orgánica en programas espaciales.

6.1. Espectroscopía Vibracional

6.1.1. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica no destructiva, de respuesta rápida y que presenta la gran ventaja de no necesitar preparación previa de la muestra [154], algo muy importante en las misiones espaciales.

Los resultados presentados se obtuvieron utilizando un dispositivo micro-Raman de 532 nm, compuesto por: el espectrómetro y el CCD de un dispositivo Horiba-JY Industrial Raman, una fuente de alimentación láser Elforlight G4-30 (que emite de 1 a 13 mW en la muestra), una Horiba -JY sonda Superhead y un microscopio Zeiss AxioTech 30 (enfocado con un objetivo 50x) (Imagen 6-3).

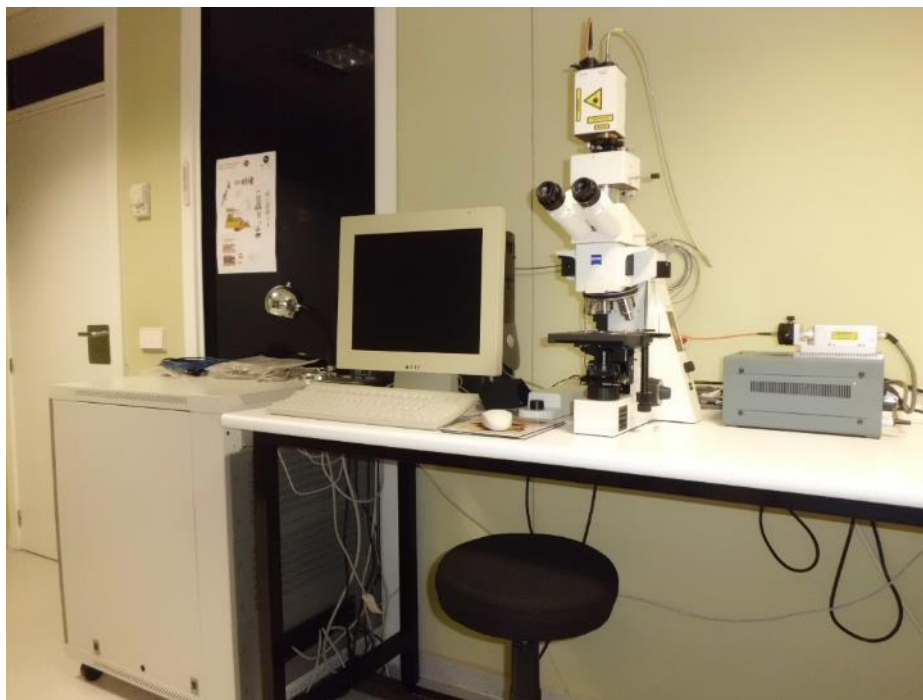


Imagen 6-3: Equipo Raman utilizado para los análisis en la Unidad Asociada UVa – CSIC – Centro de Astrobiología.

Se analizaron directamente, sin ninguna preparación, unos pocos miligramos de los polímeros, mediante 30 barridos de 2 segundos cada uno.

Las principales diferencias técnicas con el RLS se muestran en la Tabla 6-1

Tabla 6-1: Resumen de características comparadas del RLS y el Raman utilizado en el estudio:

Característica	Raman utilizado	RLS (ExoMars)
Rango espectral (cm^{-1})	100-4200	200-3800
Resolución	6-8 (según zona espectro)	6
Láser	Verde 532 nm	Verde 532 nm
Zoom Confocal	100X (máximo)	50x
Área de análisis (Spot)	45 μm (con 50X)	50 μm

El RLS es un hito en la tecnología aeroespacial española, porque ha sido el primer Espectrómetro Raman certificado para vuelo en la historia. Es un sistema muy robusto capaz de soportar los duros requerimientos de un despegue y un aterrizaje. A nivel técnico, las diferencias con el espectrómetro utilizado son diversas [155] [156]:

- El RLS tiene una red de difracción fija y el Induram utilizado tiene una red móvil que obliga a captar el espectro en 3 sectores que se solapan posteriormente (de 100 a 1800, otro de 1800 a 3300 y otro de 3300 a 4200 cm^{-1}).
- El láser del RLS opera con una longitud de onda fija (532 nm), mientras que el Raman utilizado puede además usarse con otras longitudes de onda (633, 660, 785 nm) porque su rango completo es de 500 a 950 nm.
- Quizá la principal diferencia técnica radica en que el concepto es muy diferente entre un espectrómetro de reflexión y uno de transmisión (RLS). La diferencia radica en el elemento dispersivo. En caso de la reflexión se utilizan espejos cóncavos para realizar el guiado y la difracción de la luz, mientras que en un espectrómetro de transmisión el elemento dispersivo es un vidrio holográfico que dispersa la luz en una configuración óptica concreta. La ventaja de la transmisión es que la red es fija y se puede captar el rango completo al tomar una imagen, además de que potencialmente puede aumentar la luminosidad del espectrómetro. Por otro lado, en un concepto de reflexión, jugando con las distancias y el elemento dispersivo, sería posible obtener una resolución y rango espectral mayores.

A pesar de estas diferencias técnicas que aumentan o restringen sus capacidades de trabajo, la capacidad de análisis y detección no varía demasiado entre un concepto y otro, de forma que los resultados son perfectamente comparables.

Tanto los monómeros de partida (marcados y sin marcar) como los polímeros obtenidos fueron analizados siguiendo el método descrito, asignando las bandas más intensas para poder identificar los cambios introducidos.

6.1.2. Espectroscopía FTIR (Fourier-Transform InfraRed)

La espectroscopía FTIR analítica por absorción, no ha sido incluida en las misiones espaciales hasta la fecha, debido principalmente a que requiere de preparación previa de las muestras. MicrOmega es un microscopio hiperespectral en infrarrojo cercano y visible, diseñado para caracterizar la textura y composición de muestras marcianas presentadas al instrumento. Será capaz de distinguir entre distintas fases mineralógicas y detectar los puntos con posibilidad de contener materia orgánica en una superficie, para poder ser analizados posteriormente por RLS y MOMA en ejercicio de ciencia combinada [157].

Se decidió estudiar las muestras mediante FTIR como complemento a la espectroscopía Raman, por los siguientes motivos:

- Algunos modos vibracionales presentan mayor intensidad a distintas frecuencias en FTIR, lo que podría permitir identificar algún modo de vibración relacionado

con el marcaje isotópico que en Raman pudiera pasar desapercibido y que se manifieste con mayor claridad en esta otra técnica de espectroscopía vibracional.

- Es una técnica muy extendida en el estudio de la contaminación molecular en el sector tierra de misiones espaciales, en AIV (*Assembly, Integration and Verification*). Los principales estándares reconocidos de agencias espaciales utilizan esta técnica para el análisis y monitorización de la contaminación orgánica molecular.
- Se emplea para el estudio de los productos condensados en los ensayos de desgasificación. En ellos se coloca una célula de NaCl, como disco frío, para captar volátiles condensables a 25°C y poder analizarlos mediante FTIR. En caso de obtener materia condensable durante el ensayo de desgasificación de los materiales propuestos, una caracterización previa de precursores y polímeros podría ayudar a identificarlos en la contaminación final. Este es uno de los objetivos principales del estudio, su identificación en una contaminación ocurrida.

Para la caracterización de los monómeros precursores y de los polímeros sintetizados se utilizó un espectrómetro Jasco FTIR-4200 (Imagen 6-4), se realizaron 50 scan por medida y se obtuvieron espectros con una resolución de 4 cm⁻¹.



Imagen 6-4: (Izquierda) imagen del equipo Jasco FTIR-4200 utilizado. (Derecha) detalles del módulo ATR de análisis.

Para las muestras sólidas (Cloruros de tereftaloilo y polímeros), el modo de trabajo fue reflectancia total atenuada (ATR), sistema que permite analizar muestras sólidas sin necesidad de preparación. Con este método las muestras se encuentran inalteradas evitando posibles degradaciones por reacción con el disolvente.

Para las únicas muestras líquidas: etilenglicol y etilen-*d4*-glicol, una gota fue depositada en el spot de análisis de una célula de cloruro sódico de análisis infrarrojo.

6.2. Cromatografía de gases con espectrometría de masas (GC/MS)

El MOMA llevará dos sistemas de preparación de muestras previos al análisis en el espectrómetro de masas: LD/MS (Laser-Desorption Mass Spectrometry) y GC/MS (Gas-Chromatograph Mass Spectrometry). Con el LD/MS se analizarán todas las muestras captadas, para ello se aplicará un láser UV sobre las muestras, promoviendo la desorción de los compuestos volatilizados a la fase gaseosa para introducirlos directamente en el espectrómetro de masas. Los análisis con el GC/MS están limitados al número de hornos pirolíticos disponibles (22) en el carrusel de muestras (Figura 6-3). En estos hornos se realizará una descomposición termoquímica del material y el gas generado se captará y, tras derivatización química si fuese necesario, se introducirá en el cromatógrafo de gases que realizará la separación cromatográfica en la columna antes de introducirlo en el espectrómetro de masas [158].

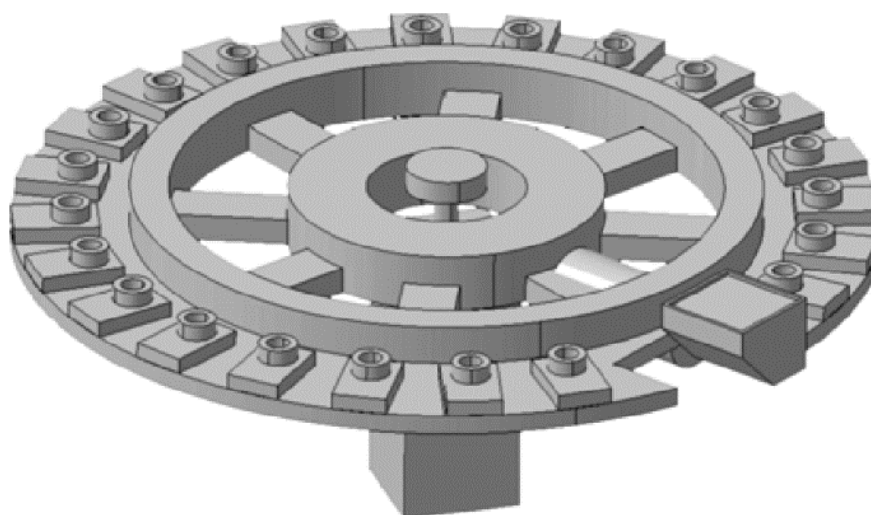


Figura 6-3: En el portamuestras reutilizable rectangular las muestras se analizarán con los sistemas XRD, MicrOmega IR instrument, MOMA LD/MS. Tras ese análisis se seleccionaran los 22 candidatos que se analizarán mediante GC/MS en las 22 posiciones no reutilizables.

El LD/MS se centrará en el estudio de orgánicos no volátiles (hidrocarburos macromoleculares, proteínas, especies inorgánicas), mientras que el GC/MS estudiará compuestos orgánicos volátiles (alcanos, alcoholes, aminas ácidos carboxílicos).

La técnica con la que se realizará la caracterización comparativa en este estudio será GC/MS, por disponibilidad de la técnica y sus características comparadas con las del MOMA, tal y como se muestran en la Tabla 6-2:

Tabla 6-2: Resumen de características comparadas del GC/MS de MOMA y el GC/MS utilizado en el estudio:

Característica	GC/MS utilizado	MOMA GC/MS (ExoMars)
Rango masas (u M/z)	30-650	50-500
Resolución (uma)	≤1	≤1
Límite de detección	1 pg de Octafluoronaftaleno	≤nmol de PTFBA S/N>10
Modo de ionización	Impacto electrónico (EI)	Impacto electrónico (EI)
Analizador	Trampa de iones	Trampa de iones

Los datos técnicos de la configuración del sistema MOMA también son diferentes y muchos de ellos encaminados a la certificación para vuelo, donde la robustez es un parámetro indispensable.

A nivel analítico, de entre los datos públicos encontrados, la diferencia más notoria está en la columna cromatográfica, mientras que en el MOMA hay 4 columnas distintas (Tabla 6-3), en este estudio sólo se utilizó una columna WCOT Fused Silica Rapid-MS, 10 m x 0,53 mm, espesor recubrimiento: 0,25 µm.

Tabla 6-3: Columnas disponibles en el GC/MS de Moma

Columna	Fase estacionaria	Largo (m) / Diametro interior (mm) / Espesor empaquetamiento (µm)	Compuesto objetivo
1	Divinilbenceno	25 / 0,25 / 8	Volátiles inorgánicos y C1-C5 orgánicos
2	Dato no disponible	25 / 0,25 / 0,25	C4-C25 orgánicos
3	95% dimetilsiloxano 5% difenilsiloxano	25 / 0,25 / 0,25	C4-C25 orgánicos
4	Enantioselectiva, β-ciclodextrina unida a dimetilpolisiloxano	25 / 0,25 / 0,25	Enantiómeros orgánicos

La columna WCOT Fused Silica Rapid-MS utilizada en el estudio, contiene una fase estacionaria 100% polidimetilsiloxano. La separación se basa casi por completo en puntos de ebullición, lo que hace que esta columna sea adecuada para una amplia gama de aplicaciones con un amplio rango de temperatura [159]. Debido a la intensa reticulación del empaquetamiento, es altamente inerte y resiste grandes volúmenes de inyección de disolvente, garantizando la reproducibilidad y asegurando la máxima vida útil de la columna. Su aplicabilidad estaría en el orden de las columnas 2 o 3, pero con una menor longitud de columna y un diámetro interior superior, lo que disminuye la capacidad de separación, pero reduce notoriamente los tiempos de análisis.

Para el objeto del presente estudio, donde se introdujeron compuestos aislados, no presentes en mezclas complejas que requiriesen otras características de separación, la columna utilizada fue suficiente y no tuvo influencia en el resultado.

El análisis de resultados de esta parte del estudio se centra en la comparación de los espectros de masas y como se puede ver en la Tabla 6-2 los parámetros de análisis (rango, resolución, etc) son perfectamente comparables.

Una similitud importante reside en el analizador, ambos equipados con trampa de iones. Este tipo de analizador, cada vez más en desuso, está dejando hueco a los sistemas cuadrupolo y triple cuadrupolo. Incluso en misiones pasadas se utilizaron cuadrupolos para objetivos similares: Luna (LADEE), Marte (Curiosity rover y MAVEN) o Saturno (Cassini–Huygens). En la misión ExoMars se optó por trampa de iones por 3 motivos principales [158]:

- Requiere menores niveles de vacío (unos 3 ordenes menos para las trampas de iones), lo que permite un mejor acoplamiento al LD/MS.
- El tamaño es más reducido: 5 veces más pequeño que el QMS a bordo del Curiosity y más de 2,5 veces que el miniaturizado QMS a bordo de LADEE, MAVEN y Cassini–Huygens.
- Las trampas de iones son dispositivos que permiten almacenamiento iónico y tratamientos de muestras, tipo excitación iónica SWIFT (Stored Waveform Inverse Fourier Transform) o espectrometría tandem (MS/MS).

El GC/MS utilizado en este trabajo es un Varian Saturn 2200 (Imagen 6-5).



Imagen 6-5: Cromatógrafo de gases con espectrómetro de masas utilizado en el estudio.

La configuración de parámetros del método empleado fue:

- Parámetros cromatográficos: Columna WCOT Fused Silica Rapid-MS, 10 m de longitud y 0,53 mm de diámetro interior, con un espesor recubrimiento de 0,25

µm. Rampa de temperatura: 8 minutos a 40°C y subir hasta 250 °C a 10 °C/min. Isotherma a 250 °C durante 37 min. Inyector 1177 a 280 °C con 1:5 split (1 µl inyectado). Gas portador: Helio a 1.0 ml/min.

- Parámetros del MS: Trampa de iones, con impacto electrónico (EI) como modo de ionización, análisis en el rango de 30-650 M/z, con 2 scans/segundo.

Los precursores monoméricos fueron disueltos en acetona (99,8% Analytical reagent grade, Fisher Chemical) a temperatura ambiente y con agitación suave. La disolución completa de los polímeros de PET es complicada, en este trabajo se tomó como referencia el trabajo de Mahalingam *et al.* [160], en el que analizaron los efectos de 23 disolventes (aislados y mezclados) sobre fibras de PET. Correlacionaron el resultado con los factores de dilución (polar f_p , dispersivo f_d y enlaces de Hidrógeno f_h) de cada disolvente y encontraron que las mezclas que mejor funcionaron tenían una distribución en el rango de $f_p = 25 \pm 5$, dispersivo $f_d = 50 \pm 10$ y enlaces de Hidrógeno $f_h = 25 \pm 5$ (Figura 6-4)

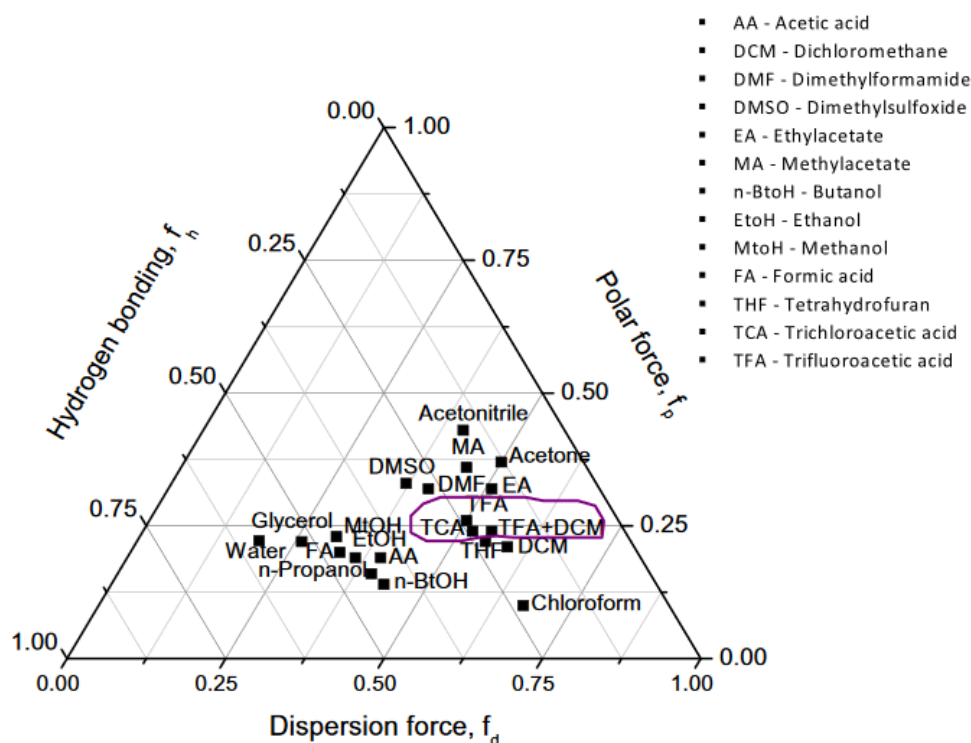


Figura 6-4: Diagrama de factores de dilución de distintos disolventes para fibras de PET obtenido por Mahalingam.

Con ácido trifluoroacético y tricloroacético se consigue la disolución completa y con diclorometano, ácido fórmico y tetrahidrofurano su disolución parcial. A efectos analíticos la disolución completa no es imprescindible, el disolvente sólo realiza la función de transporte de las fracciones poliméricas al GC/MS, por este motivo y por su disponibilidad se seleccionó el diclorometano, para realizar una disolución parcial que permitiese degradar la cadena polimérica a fragmentos lo suficientemente pequeños para poder ser inyectados. Incluso en los fragmentos inyectados, es muy posible que mediante GC/MS y a la temperatura empleada en el inyector, no se pudiese detectar nada más que los

fragmentos más ligeros (max. 650 m/Z), y algunos otros no volatilizados quedasen retenidos en el liner del inyector.

La técnica GC/MS a diferencia de la técnica MALDI-TOF, trabaja en un rango de masas inferior (<1000 m/Z) y permite precisar pequeñas diferencias de masa, como las diferencias isotópicas. La técnica MALDI-TOF, que realiza una ionización suave del analito, provocando la vaporización de intactas moléculas termolábiles, permite alcanzar valores tan altos como 100.000 m/Z. Esto es ideal para determinar parámetros poliméricos como el peso molecular promedio [161], pero de baja precisión en bajos rangos de m/Z. A pesar de ello, esta técnica también sería válida para detectar diferencias isotópicas relevantes en las unidades básicas de un polímero previamente caracterizado (Figura 6-5).

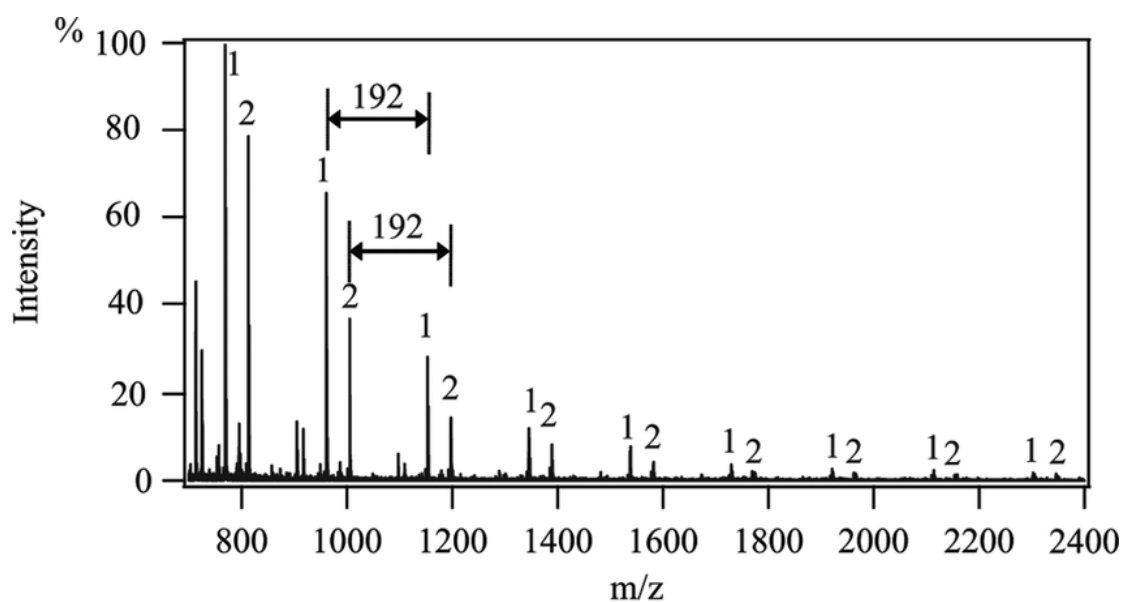


Figura 6-5: Espectro MALDI-TOF de un polímero de PET [162]. Si la unidad básica tuviese las 8 posiciones hidrogenadas deuteradas, la diferencia entre los fragmentos sería de 200 m/Z en lugar de 192 m/Z.

Con la disolución parcial, o incluso degradación de fragmentos en el GC/MS, podemos obtener información precisa en un bajo rango de m/Z y estudiar los fragmentos inferiores a la unidad monomérica.

Para ello, 5 mg de cada polímero obtenido fueron disueltos en 1ml de diclorometano (Spectroscopy Uvasol (>99.8%) (Sigma Aldrich)), con agitación suave, a RT durante 24 horas. Con una microjeringa Hamilton de 5 μ l se tomó 1 μ l de cada disolución para inyectar las muestras en el GC/MS.

7. CAPÍTULO 7: ENSAYOS DE VALIDACIÓN ESPACIAL

Como ya fue introducido en el capítulo 2: Validación de materiales para uso espacial, para cada material/componente utilizado en una misión espacial, se debe desarrollar un protocolo de validación que estará determinado por los requisitos funcionales y operativos de la misión, claramente influenciados por las condiciones ambientales a las que estará expuesto.

Esta batería de ensayos se decide por consenso entre los fabricantes y desarrolladores de sistemas espaciales y las agencias espaciales involucradas, que son las que tienen la última palabra para aceptar, o rechazar, las evidencias de validación para la misión.

Estos ensayos a su vez están clasificados en ensayos propios del material utilizado, que aseguren la estabilidad del material durante la misión y que mantiene las propiedades necesarias para poder cumplir con su cometido y por otro lado los ensayos de sistemas. En estos ensayos se estudia el comportamiento de sistemas completos, con todos sus componentes integrados.

En el caso del PET utilizado como referencia en este estudio hay varias condiciones que facilitaron en gran medida su validación:

- La exposición a agentes ambientales es muy limitada. La capsula calibradora de PET se encuentra en el interior del laboratorio del *rover*, en la Ultra clean zone (UCZ), una zona altamente protegida aislada de agresiones exteriores como radiaciones cósmicas, oxígeno atómico, impactos de meteoritos, altas temperaturas como en las superficies externas.
- Al no tratarse de un componente estructural, las propiedades mecánicas no fueron consideradas relevantes para su estudio y su afectación por los agentes atmosféricos tampoco fue objeto de análisis.
- Por la misma razón anterior, es asumible que los ensayos realizados a nivel sistema como compatibilidad EMC o vibración, no serán afectados por el marcaje isotópico.
- Al no ser una misión tripulada, ensayos de toxicidad por exposición, como el ensayo de *offgassing* no fueron necesarios.

Básicamente, el principal agente ambiental que tendrá influencia en el material a lo largo de la misión será el vacío y los ensayos de validación serán los relacionados con él.

7.1. Desgasificación según ECSS-Q-ST-70-02C, *Thermal vacuum Outgassing test for the screening of space materials*

Este ensayo representa un pasa/no pasa de obligado cumplimiento para todos los materiales embarcados en misiones espaciales, y cuya temperatura operativa no supera los 50°C durante semanas. Para materiales que superan los 50°C como temperatura operativa, o 125°C durante periodos de horas, se deberán realizar ensayos que simulen las condiciones esperadas. Por este motivo, se fijó este ensayo como el requisito fundamental para la validación básica de la tecnología. Los materiales deben ser identificables inequívocamente y pasar el ensayo de desgasificación como requerimiento mínimo.

Los polímeros sintetizados fueron ensayados en las instalaciones del laboratorio de Desgasificación de INTA. Este laboratorio posee la certificación de ESA para realizar este tipo de ensayos.

Siguiendo las indicaciones de la norma, las muestras de polímeros fueron preparadas y acondicionadas durante 24 horas en sala limpia, con temperatura y humedad controlada (22°C, 55%HR). En el caso del PET al tratarse de un material en bloque sólido, la norma indica que se debe trocear en fragmentos cúbicos de 1,5 a 2 mm de lado.

Las condiciones de ensayo son las estándar marcadas en la ECSS:

- Masa de las muestras para el ensayo: rango 100-300 mg.
- Análisis por triplicado de las muestras.
- Temperatura de la muestra durante el ensayo: 125±1 °C.
- Temperatura de los colectores de condensación (testigos de contaminación molecular): 25±1 °C.
- Un disco condensable por muestra, dos discos de acero para evaluar el peso de material condensado y una célula de NaCl para analizar el condensado mediante FTIR.
- Nivel de vacío: rango alto vacío < 10⁻⁵ mbar.
- Tiempo de ensayo: 24 h.

Los ensayos transcurrieron según los estándares de tiempo, temperatura y vacío descritos en la norma. Tras ellos, los tiempos entre las distintas determinaciones de masa perdida/recuperada y condiciones de aclimatación fueron las establecidas (Figura 7-6).

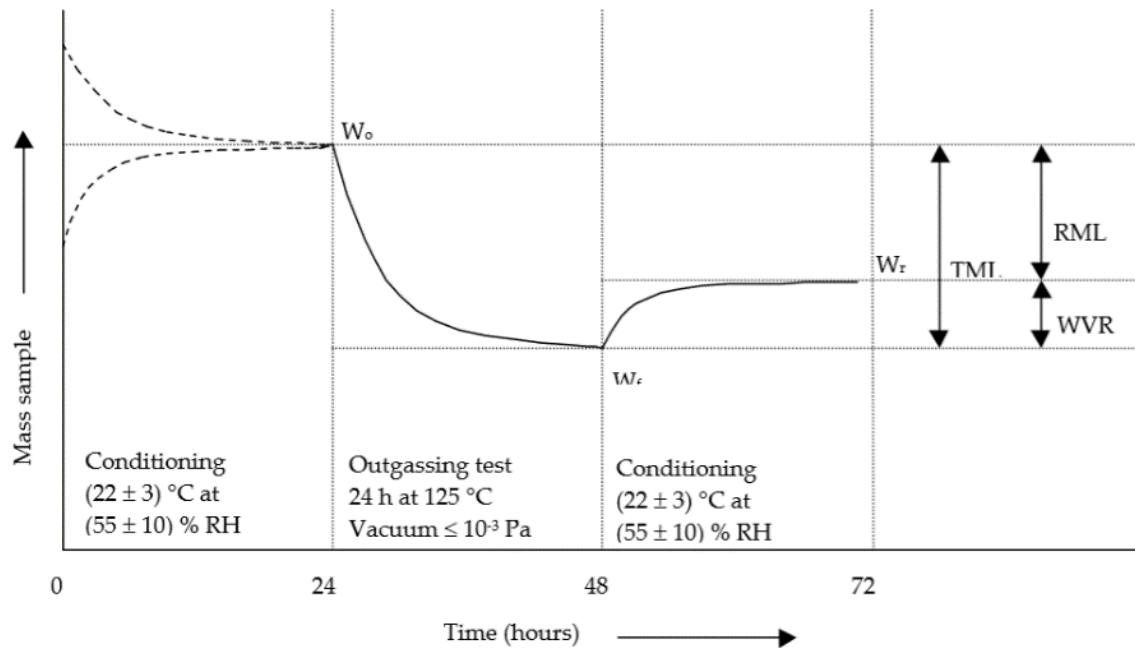


Figura 7-6: diagrama extraído de la norma ECSS donde se representan las condiciones del ensayo y el sentido físico de las pérdidas y ganancias de masa experimentadas por la muestra.

Como se explicó en el capítulo 2, los parámetros determinados y estudiados fueron:

- TML (*Total Mass Loss*): pérdida de masa total incluido el contenido de humedad. Es la masa porcentual perdida por la muestra tras ser sometida a las 24 horas de ensayo.
- RML (*Recovered Mass Loss*): pérdida de masa total excluido el contenido de humedad. Es la masa porcentual perdida por la muestra en el ensayo, tras recuperar la humedad durante 24 horas en las condiciones de acondicionamiento. Debe ser inferior al 1% de la masa ensayada.

El proceso seguido con los discos colectores fue también el detallado en la norma (Figura 7-7).

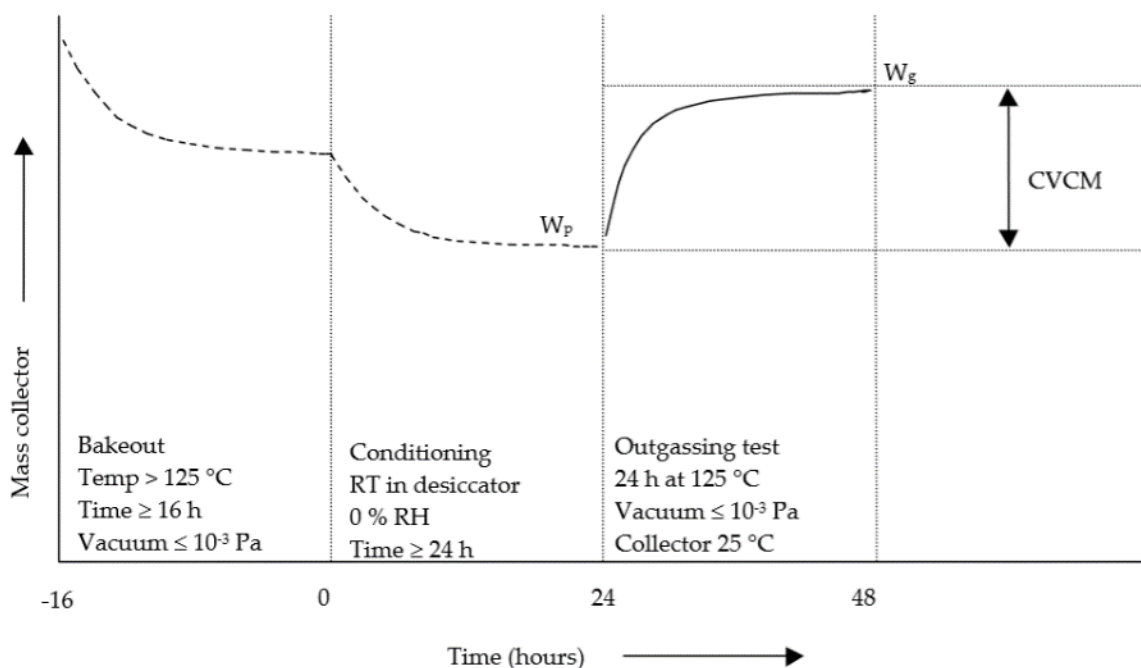


Figura 7-7: diagrama de condiciones de preparación y ensayo de discos colectores.

El parámetro obtenido de esta medida es el CVCN:

- CVCN (*Collected Volatile Condensable Material*): masa de productos condensados provenientes del desgasificación del material. Es la masa de material condensado sobre los discos fríos (25°C) y expresado como el porcentaje de masa inicial de la muestra, que condensa en las condiciones ensayadas. Debe ser inferior al 0,1% de la masa inicial de muestra.

El equipamiento utilizado fue el siguiente:

- Equipo de desgasificación por alto vacío del INTA- *Outgassing Materials Laboratory*, modelo ESA (Imagen 7-6), formado por:
 - Placas de cobre de calentamiento y enfriamiento verticales.
 - Bomba turbo-molecular magnética de alto vacío de última generación modelo Leybold MAG W 2200 Ip.
 - Esta instalación de la ESA fue diseñada y certificada por la ESA para analizar muestras de acuerdo con la norma ECSS-Q-ST-70-02C y la norma equivalente ASTM E -595.



Imagen 7-6: Equipo de INTA de desgasificación diseñado y certificado por ESA.

- Micro balanza de precisión para pesaje de muestras METTLER AT21, Rango: 0-22 g, Resolución: 1×10^{-6} g (Imagen 7-7).



Imagen 7-7: Microbalanza empleada en los ensayos.

- La instalación de ensayo está dentro de una sala limpia ISO 8, con un sistema de control y registro continuo de la temperatura ($22 \pm 3^\circ\text{C}$) y HR ($55 \pm 5\%$).

Se siguió el procedimiento descrito en la norma cuyos pasos principales son:

1. Preparación de muestras: para polímeros sólidos, las muestras deben cortarse en pequeñas piezas homogéneas (<3 mm de lado) y acondicionarse en la sala de control climático ISO 7 durante al menos 24 horas antes de la prueba para permitirles obtener la humedad ambiental ($22 \pm 3^{\circ}\text{C}$, $55 \pm 10 \text{ HR}\%$).
2. Cada tipo de muestra se distribuye en tres recipientes (cápsulas) de muestra previamente tarados, llenos con 100-300 mg de material en cada uno (la ECSS requiere que se realicen 3 mediciones para obtener resultados estadísticos promedio). La masa de cada conjunto de cápsula de muestra + muestra, se determina utilizando una microbalanza.
3. Las muestras y los discos colectores se colocan en sus posiciones en las placas de calentamiento y enfriamiento dentro de la cámara de ensayo (Imagen 7-8). El sistema se cierra y se aplica temperatura y vacío, hasta alcanzar las condiciones nominales de ensayo: $125 \pm 1^{\circ}\text{C}$ para muestras y $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ para discos colectores, a $P < 10^{-5} \text{ mbar}$, durante 24 horas.

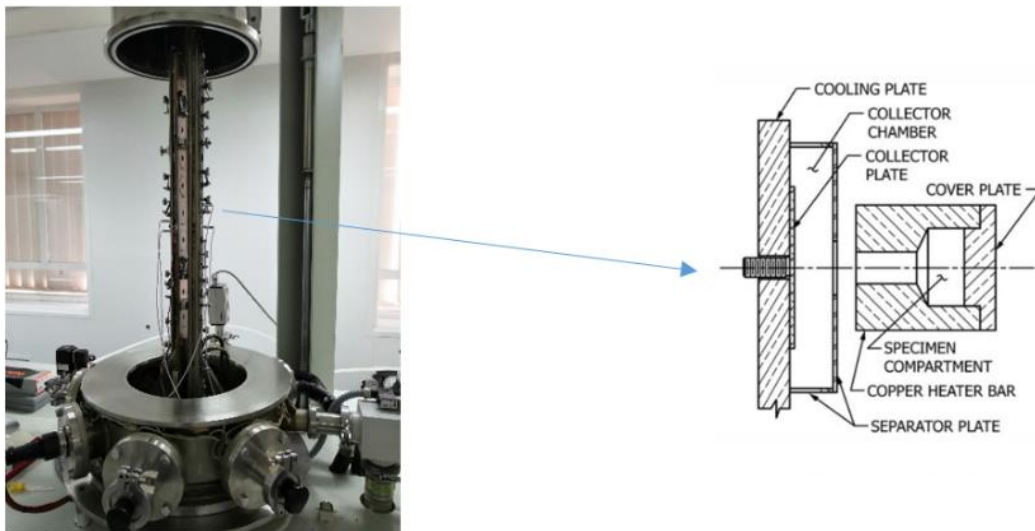


Imagen 7-8: Imagen de placas calefactoras y detalle de la posición de muestras en sus habitáculos

4. Pasadas las 24 horas, las muestras se extraen de la cámara de ensayo y se pesan inmediatamente para obtener la pérdida de masa total (TML): masa de pérdida de muestra durante el ensayo (masa en μg antes - masa en μg después). El resultado se expresa como el % de masa de muestra perdida respecto a la masa inicial de muestra antes del ensayo.
5. Los discos colectores (Imagen 7-9) también se pesan para determinar el material condensable volátil recogido (CVCM): masa de muestra que se ha desgasificado y condensado en la superficie de la placa fría. El resultado se expresa como el % de masa de muestra condensada respecto a la masa inicial de muestra antes del ensayo.



Imagen 7-9: Detalle de discos colectores y capsulas con muestras.

6. Las cápsulas con muestras se acondicionan en la sala de control climático ISO7 durante 24 horas. Luego, se vuelven a pesar para obtener la masa correspondiente a la humedad recuperada (RML): masa pérdida por la muestra durante el ensayo, menos el vapor de agua recuperado (TML - WVR). El resultado se expresa como el % de masa de muestra perdida y que no es agua, respecto a la masa inicial de muestra antes del ensayo.

Para este estudio, la identificación de los materiales desgasificados es el objetivo primordial, por este motivo se decidió analizar mediante FTIR el contenido de las células de cloruro sódico utilizadas como discos colectores de condensación. Este análisis constituye una prueba de identificación muy parecida a un caso real de contaminación en vacío y ese el objetivo de esta tecnología.

El equipo empleado para esta caracterización fue el descrito en el capítulo 6.

7.2. Desgasificación dinámica según ECSS-Q-TM-70-52A *Kinetic Outgassing of materials for space*

A diferencia del ensayo anterior, el ensayo de cinética de desgasificación es un ensayo más avanzado que va más allá de un *screening* y ofrece una caracterización más completa del comportamiento de un material polimérico en alto vacío a distintas temperaturas.

Las condiciones de ensayo se configuran en función de los requerimientos de la misión en que vaya a ser utilizado. De forma general, se realiza un barrido de temperaturas a las que se somete a la muestra en un vacío inferior a 10^{-5} mbar y se monitorizan las pérdidas de masa en el tiempo utilizando una microbalanza de cristal de cuarzo (QCM). Al mismo tiempo y para condición de temperatura utilizada se controla la masa condensada sobre QCMs frías que actúan de punto de condensación. Antes de pasar al siguiente escalón de

temperatura se realiza se someten los QCMs fríos a una rampa de temperatura donde se monitoriza la pérdida de masa del condensado.

Este ensayo permite predecir mecanismos de contaminación en misiones a tiempos largos de duración (misiones de larga duración, del orden de varios años) y sus resultados pueden ser complementados con estudios de tipo teórico de modelos matemáticos computacionales usados para la predicción de la generación de la contaminación molecular, mecanismos de migración y deposición (Figura 7-8).

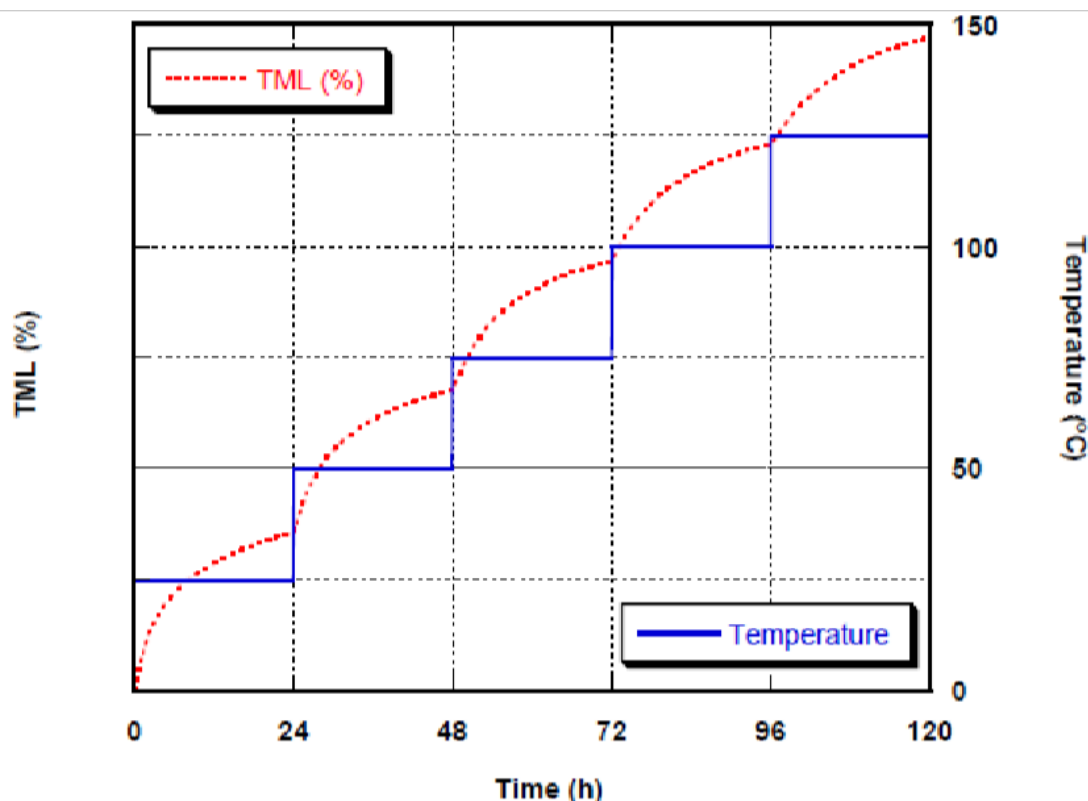


Figura 7-8: Diagrama modelo de saltos de TML con la temperatura y el tiempo

El precio de estos ensayos es muy elevado ya que requiere una instrumentación muy avanzada y sólo hay unos pocos laboratorios en el mundo capaces de llevarlo a cabo. El PET utilizado en el ExoMars superó este ensayo, con el objetivo de caracterizar completamente el material y conocer completamente sus procesos de desgasificación, a pesar de no ser requisito indispensable para su utilización.

En el presente trabajo no pudo ser financiado y puesto que el objeto de este material es establecer la viabilidad sintética de los polímeros marcados, verificar su estabilidad en los ensayos obligatorios y demostrar su identificación diferencial, se decidió posponer este estudio hasta que fuese necesario para un componente marcado de aplicación real.

PARTE III: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

8. CAPÍTULO 8: RESULTADOS. DISCUSIÓN

Para seguir una línea argumental lógica en la discusión de resultados, se mostrarán y discutirán los resultados atendiendo a los objetivos planteados en el estudio:

A. Resultados de Objetivo 1: Síntesis de un material funcional integra o parcialmente marcado isotópicamente:

- Método de síntesis elegido y justificación.
- Ensayos de caracterización de polímeros sintetizados mediante TGA y DSC, análisis e interpretación de resultados.
- Resumen de resultados y adecuación al objetivo.

B. Resultados de Objetivo 2: Estudio de las diferencias isotópicas introducidas mediante técnicas espectroscópicas y espectrométricas.

- Estudio de precursores monoméricos: Etilenglicol, etilen-*d4*-glicol, cloruro de tereftaloilo y cloruro de tereftaloilo-*d4*. Caracterización e identificación de las bandas características que darán lugar a su detección mediante Raman, FTIR y GC/MS
- Caracterización por espectroscopía vibracional: Raman y FTIR de los polímeros sintetizados, análisis e interpretación de bandas por comparación de resultados de bibliografía.
- Caracterización por espectrometría de masas de los polímeros sintetizados, interpretación de patrones de fragmentación e interpretación de aumentos isotópicos.
- Estudio de contaminación forzada mediante desgasificación en polímeros sin desgasificación térmica.
- Resumen de resultados y adecuación al objetivo.

C. Resultados de Objetivo 3: Ensayos de validación espacial para los polímeros propuestos.

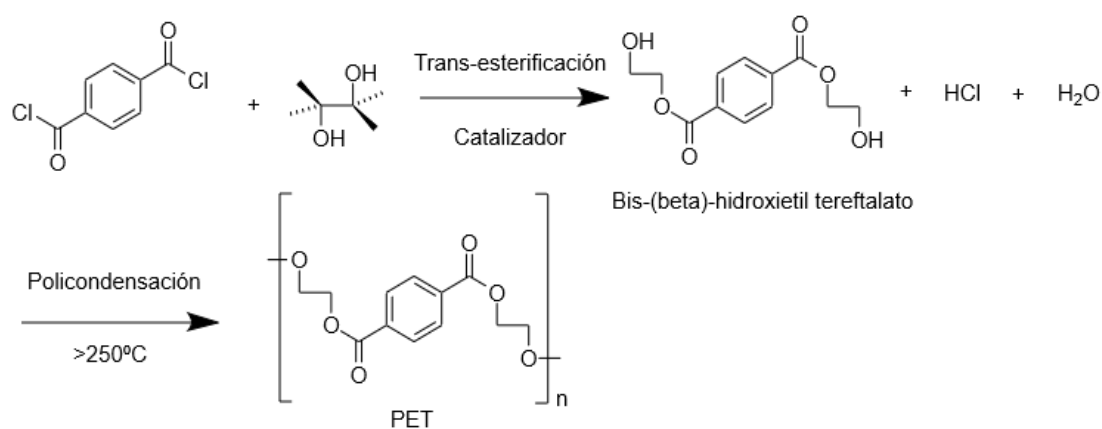
- Ensayo de desgasificación de los polímeros sintetizados y análisis de comportamiento.
- Resumen de resultados y adecuación al objetivo.

8.1. RESULTADOS DE OBJETIVO 1: SÍNTESIS DE UN MATERIAL FUNCIONAL INTEGRAL O PARCIALMENTE MARCADO ISOTÓPICAMENTE

8.1.1. Proceso de síntesis y purificación

La tecnología presentada en este trabajo de tesis está protegida bajo la solicitud de patente WO2020002297A1 *Isotopically labelled materials for degradation detection* [125]. Por motivos de confidencialidad, hay detalles de la síntesis que no pueden ser completamente expuestos y los procesos explicados a continuación no pueden exceder de la información detallada en la patente comentada.

La reacción con el cloruro de ácido (Esquema 8-1) es una reacción muy favorecida debido al buen carácter del grupo saliente, el cloruro, lo que precipita en gran medida la reacción, descontrola la polimerización y el peso molecular promedio.



Esquema 8-1: Síntesis de PET partiendo de Etilenglicol y de cloruro de tereftaloilo.

Para evitar este efecto existen mecanismos sintéticos de control, que se emplearon en este trabajo hasta tener un control adecuado de la cinética de reacción.

Por economía del proceso y para aislar cualquier posible efecto isotópico sobre la reacción, la síntesis fue optimizada con monómeros no marcados, para realizarla a continuación con los monómeros marcados con el método desarrollado.

Se realizaron varios intentos de síntesis, hasta encontrar unos valores aceptables Tabla 6-1.

Tabla 8-1: Resumen de reacciones, condiciones y resultados de polimerización de PET.

Polimerización	Ratio molar precursores (no deuterado/deuterado)	Disolventes	T ^º (°C)	Atmósfera	Tiempo (h)	Rendimiento	Resultado
Bifásica	100/0	Agua/Cloroformo	50	Aire	20	No determinado	Se recupera ácido tereftálico como producto mayoritario
Bifásica	0/100	Agua/Cloroformo	50	Aire	20	No determinado	Se recupera ácido tereftálico como producto mayoritario
Bifásica	90/10	Agua/Cloroformo	50	Aire	20	No determinado	Se recupera ácido tereftálico como producto mayoritario
En fundido	100/0	Ninguno	110	Nitrógeno	24	75%	Sólido blanco
En fundido	0/100	Ninguno	110	Nitrógeno	24	82%	Sólido blanco / pardo
En fundido	65/35	Ninguno	110	Nitrógeno	24	79%	Sólido blanco

En los primeros intentos de síntesis se realizó polimerización aditiva, por policondensación en la interfase entre una fase orgánica (cloroformo) y una fase inorgánica (agua). El resultado no fue satisfactorio, la cinética de reacción no fue controlada completamente, se obtuvieron polímeros con gran dispersión en el tamaño de cadena y el rendimiento y la pureza fueron muy bajos (Imagen 8-1).



Imagen 8-1: Montaje de reacción de polimerización del PET.

El método que mejores resultados ofreció fue la policondensación de los monómeros precursores fundidos a 110°C (desde RT a 110°C en 30 minutos) en presencia de bicarbonato sódico y atmósfera de Nitrógeno, durante 24 horas con agitación continua.

Una ventaja que aporta este método es la ausencia de disolventes, aditivos de reacción o catalizadores, que podrían suponer una impureza detectable.

La mezcla resultante se trató con una solución 1 M de carbonato de potasio para eliminar el exceso de ácido tereftálico. El material sólido se filtró y se secó con bajo vacío.

Los materiales utilizados en la síntesis descrita a continuación fueron:

- Cloruro de tereftaloilo: $\geq 99\%$, flakes; Sigma-Aldrich.
- Etilenglicol: 99.8 %, anhidro; Sigma-Aldrich.
- Cloruro de tereftaloilo-*d4* ($\geq 99\%$), sintetizado y suministrado por Polymer Source, Inc.
- Etilen-*d4*-glicol, sintetizado y suministrado por Polymer Source, Inc.
- Carbonato potásico: $>99\%$, anhidro; Sigma-Aldrich.
- Bicarbonato sódico: $>99,7\%$, reactivo; Sigma-Aldrich.

En los materiales espaciales es muy común aplicar post-tratamientos para liberar las fracciones sin reaccionar de monómeros, aditivos o disolventes. Los tratamientos de desgasificación térmica (combinación de alta temperatura y vacío) son los más utilizados y deben diseñarse cuidadosamente para que sean efectivos, pero no degraden el material ni afecten a sus propiedades. Para este estudio, se aplicaron 225°C y 10^{-2} mbar durante 24 horas, dentro de un matraz de vacío.

Siguiendo este procedimiento, se realizó la síntesis de las tres composiciones poliméricas descritas en la hipótesis (0%, 35% y 100% de marcaje). Para cada precursor se mezclaron los ratios adecuados del monómero marcado y del homólogo sin marcar:

- 0% marcaje: 1X mol de cloruro de terftaloilo + 1Y mol de etilenglicol.
- 35% marcaje: 0,65X mol de cloruro de terftaloilo + 0,35X mol cloruro de terftaloilo-*d4* + 0,65Y mol de etilenglicol + 0.35Y mol de etilen-*d4*-glicol.
- 100% marcaje: 1X mol de cloruro de terftaloilo-*d4* + 1Y mol de etilen-*d4*-glicol.

A pesar de que el PET es un termoplástico higroscópico que absorbe la humedad con facilidad y que el contenido de agua en el polímero promueve la degradación y conlleva a la reducción de la masa molecular, afectando las propiedades para la aplicación que se desee obtener, se decidió no añadir aditivos (estabilizantes, antioxidantes, absorbedores de UV, etc.) en la composición del polímero por tres motivos:

- En el fenómeno de desgasificación los principales candidatos son las moléculas libres: monómeros que no han reaccionado, disolvente y sobre todo aditivos. Se decidió retirar la variable de los aditivos para estudiar el efecto independiente de los polímeros marcados y sin marcar en vacío.
- Se valoró que utilizando los polímeros para caracterizar y ensayar en un corto periodo de tiempo y protegiéndolos convenientemente (baja humedad y

minimizando la exposición a la luz), podrían mantener la estabilidad química sin ayuda de estos aditivos.

- Para analizar cualquier incompatibilidad debido al efecto isotópico se prefirió no introducir más variables reactivas y reducir el proceso a la polimerización básica.

Es importante recalcar que todas las síntesis fueron realizadas siguiendo la misma metodología y no se observaron diferencias entre las reacciones con precursores marcados y no marcados.

Como se introdujo en el capítulo 3, en algunas reacciones que involucran a isótopos más pesados, especialmente en elementos del primer periodo donde las diferencias de energías de activación para alcanzar el límite de disociación son mayores, se da un efecto isotópico cinético que reduce notoriamente la velocidad de reacción (Figura 8-1).

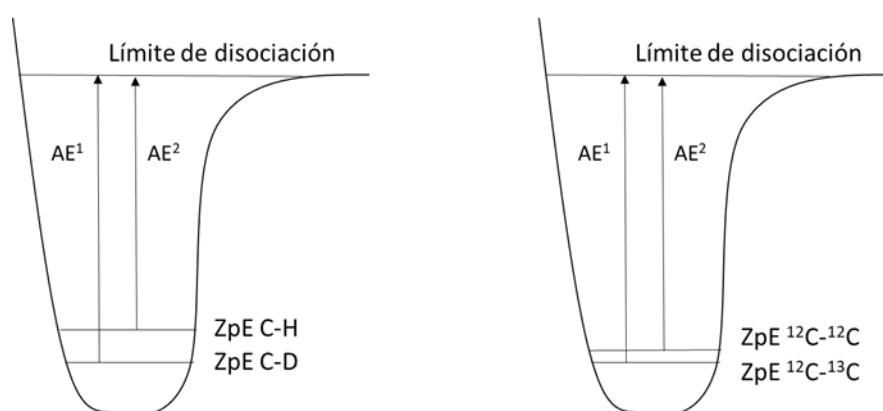


Figura 8-1: la diferencia en ZpE del intercambio H-D (izquierda) es mayor que la del ¹²C - ¹³C y las diferencias en su reactividad y en las analíticas serán más notorias.

En las síntesis propuestas la disociación y el enlace formado durante la polimerización, no involucraba directamente a los sectores marcados y como era de esperar no se observó ningún efecto isotópico primario.

A nivel de reactividad no se apreció ninguna diferencia significativa en las reacciones con monómeros marcados y sin marcar, los rendimientos fueron muy similares y se podría descartar también la influencia de efecto isotópico secundario.

8.1.2. Ensayos de caracterización de polímeros sintetizados mediante TGA y DSC

En esta parte del estudio, como referencia se utilizó el material base de PET con el que se fabricó el calibration target de ExoMars. Los resultados de los PET sintetizados en este trabajo serán comparados con los del PET de ExoMars y se estudiarán sus posibles diferencias de comportamiento termo-mecánico.

8.1.2.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

Los termogramas obtenidos se muestran en la Figura 8-2.

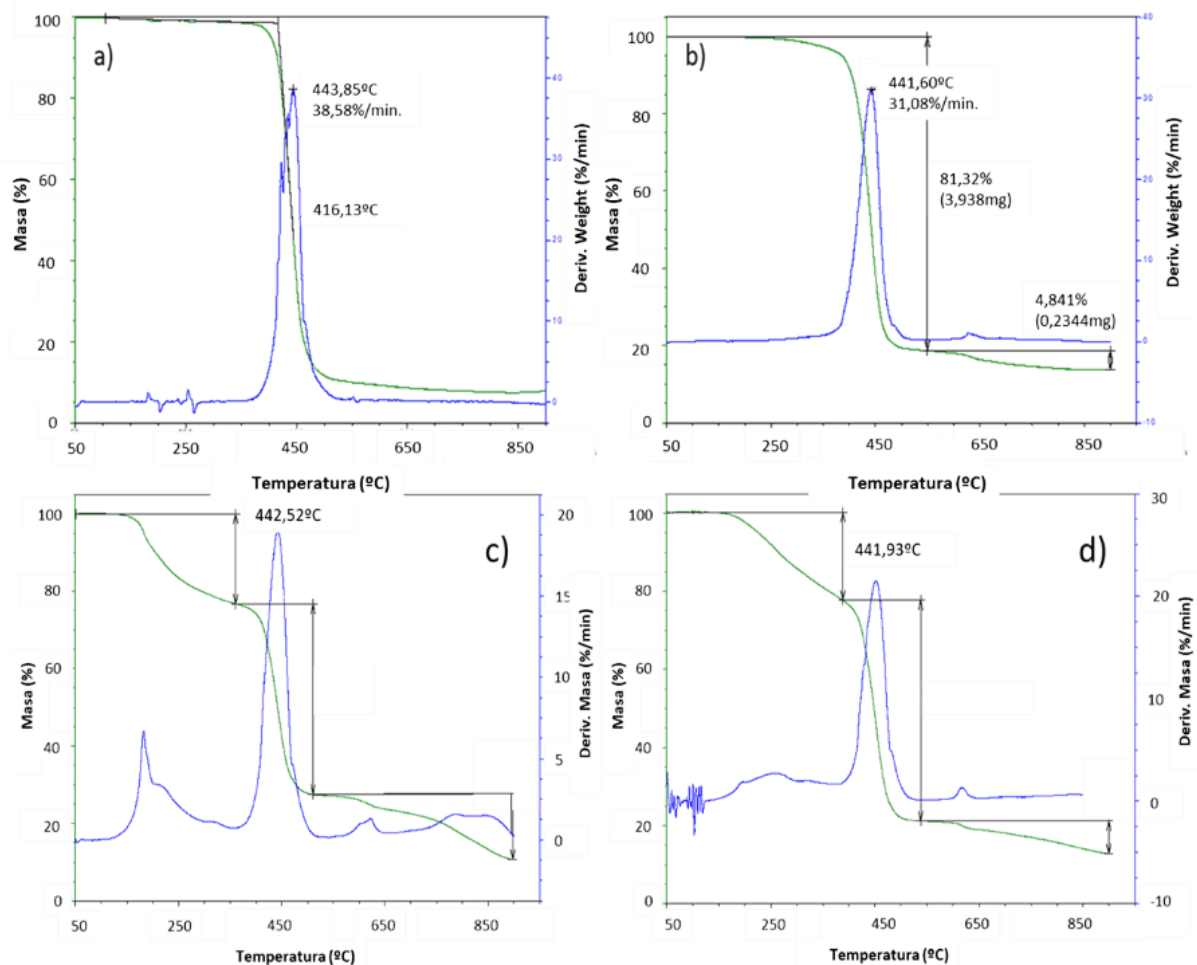


Figura 8-2: Análisis TGA de polímeros de PET a) ExoMars, b) PETD-0 %, c) PETD-35% y d) PETD-100%.

En este estudio la temperatura de degradación ha sido utilizada como valor de comparación de similitud de propiedades termomecánicas. Como se puede ver en la Tabla 8-2 los valores del PET de referencia y de los polímeros sintetizados son muy parecidos.

Tabla 8-2: Valores de temperatura de degradación obtenidos en TGA:

Muestra analizada	Temperatura degradación (°C)
PET ExoMars	443.9
PET (0 % D)	441.6
PET (35 % D)	442.5
PET (100 % D)	441.9

Para preservar al máximo la cantidad de material disponible no se realizó réplicas de las medidas, y la incertidumbre asociada se vio reducida a la incertidumbre calculada durante la calibración. El equipo está acreditado para el ensayo de porcentaje en negro de carbono, y el error asociado es de ± 0.016 mg.

Como se indicó en el capítulo 4, la temperatura de degradación es un buen indicador de similitud química, que representa la temperatura a la que empiezan a romperse los enlaces covalentes de las cadenas poliméricas.

Pasada esta temperatura, los polímeros termoplásticos comienzan a degradarse y perder propiedades y no pueden volver a solidificarse con garantía de satisfacer los requisitos físico-químicos y mecánicos originales.

Las diferencias con los polímeros marcados son insignificantes, indicativo del gran parecido químico que presentan los compuestos independientemente del ratio introducido de isotopos de deuterio.

En el caso de los deuterados (PETD-35% y PETD-100%), se observa una pérdida de masa extra a temperaturas bajas, que podría deberse a una contribución de cadenas de PET de menor peso molecular.

8.1.2.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los resultados DSC (Figura 8-3) de los polímeros de PET sintetizados marcados y sin marcar están en el mismo rango que el PET ExoMars utilizado como referencia en este estudio:

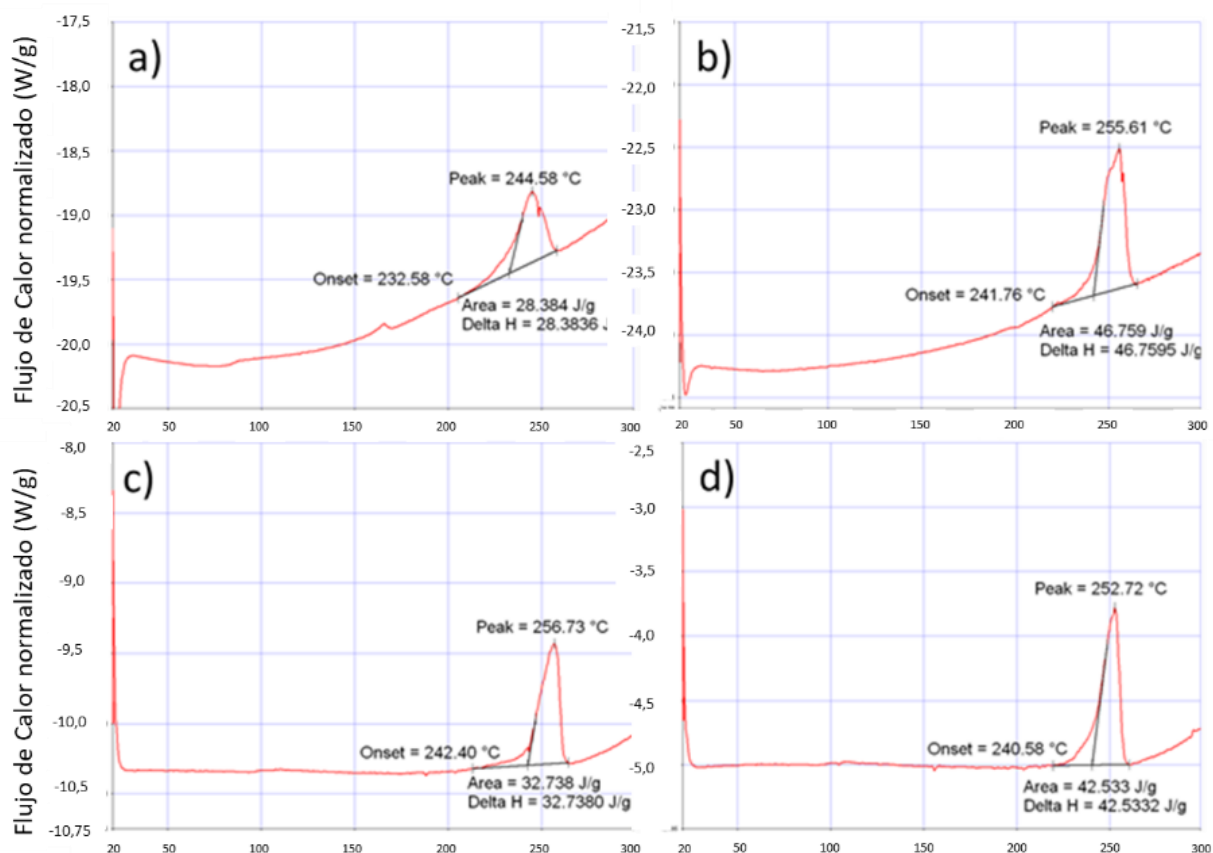


Figura 8-3: Termogramas de DSC (segundo calentamiento a 20 °C/min) para a) PET ExoMars, b) PETD-0 %, c) PETD-35 %, d) PETD-100 %.

Tanto los PET preparados siguiendo la metodología empleada en este estudio, como el de ExoMars presentaron una temperatura de fusión (T_m) en el rango del PET comercial típico ($T_m = 245\text{-}265^\circ\text{C}$) (Tabla 8-33).

Tabla 8-3: Resumen de principales datos obtenidos del DSC.

Muestra analizada	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	Cristalinidad (%)
PET ExoMars	244.6	28.4	20.9
PET (0 % D)	255.6	46.8	34.5
PET (35 % D)	256.7	32.7	24.1
PET (100 % D)	252.7	42.5	31.3

La incertidumbre en este tipo de medidas se calcula de la siguiente manera:

$$2 \times [(\text{desviación estándar experimento})^2 + (\text{desviación estándar calibrado})^2]^{1/2} \quad (8)$$

Para preservar al máximo la cantidad de material disponible no se realizó réplicas de las medidas, y la incertidumbre asociada se vio reducida a la incertidumbre calculada durante la calibración, 0.26 para los valores de T_m , y 1.14 para los de entalpía de fusión.

Los puntos de fusión (T_m) y la cristalinidad de los polímeros de PET sintetizados son ligeramente más altos que los del material de referencia ExoMars. Esto podría ser causado por diferencias en el proceso de síntesis. Las formas industriales más comunes para obtener PET son a partir de ácido tereftálico o tereftalato de dimetilo, en una reacción más controlada y más lenta. La reacción con cloruro de tereftaloilo, mucho más favorecida, es más rápida y menos controlada debido al buen carácter del grupo saliente del cloruro. Por esta razón, la síntesis fue diseñada para tener un mayor control, disminuyendo la velocidad de reacción. El proceso final fue controlado y más lento que los procesos industriales comunes y esto podría tener influencia en la cristalinidad y en todos sus parámetros relacionados como T_m .

Los valores de entalpía y la cristalinidad calculada a partir de ella son más altos en los polímeros sintetizados, por los motivos explicados, pero no se observa una correlación con el ratio de deuterio introducido.

No obstante, es importante mencionar que los valores de cristalinidad de todos los polímeros, fueron obtenidos a partir de la ecuación del capítulo 4, utilizando la $\Delta H_m^\circ =$ Entalpía de fusión del PET 100% cristalino, de un PET no marcado, puesto que no fueron encontrados en la literatura valores de referencia de un PET íntegramente deuterado con una cristalinidad del 100%.

En una síntesis donde este sea un parámetro clave, para ser más rigurosos debería utilizarse un valor de referencia más adecuado. Para el objetivo de este estudio, una aproximación es suficiente para poder comprobar el parecido en la composición química y su comportamiento termo-mecánico, a partir de la T_d y el grado de ordenamiento comparable con la T_m .

8.1.3. Resumen de resultados y adecuación al objetivo 1

Se realizó la síntesis por policondensación en fundido y sin añadir ningún aditivo, de 3 polímeros de PET, con distintos ratios molares de marcaje (0%, 35% y 100%) en sus dos monómeros precursores (etilenglicol y cloruro de tereftaloilo). La disponibilidad comercial de etilen- d_4 -glicol y cloruro de d_4 -terefatloilo fue el factor que determinó su selección como precursores de partida, en lugar de las otras opciones como el ácido tereftálico (PTA) o el dimetiltereftalato (DMT). El elevado precio de los precursores marcados influyó en la síntesis: baja escala y procesos de purificación limitados.

Todas las síntesis fueron realizadas siguiendo la misma metodología y no se observaron diferencias entre las reacciones con precursores marcados y no marcados. El posible efecto isotópico cinético que se ha observado en algunas reacciones que involucran a isótopos más pesados, especialmente en elementos del primer periodo, donde las diferencias de energías de activación para alcanzar el límite de disociación son mayores, no se dio en las síntesis propuestas porque la disociación y el enlace formado durante la polimerización, no involucraba directamente a los sectores marcados.

Tras la síntesis y purificación (lavados y secado de los productos obtenidos), se realizó un tratamiento de desgasificación térmica a 225°C y 10^{-2} mbar durante 24 horas, para forzar la liberación de monómeros libres.

La caracterización polimérica se centró en dos técnicas de análisis térmico comúnmente empleadas en síntesis de polímeros: Termogravimetría (TGA) y Calorimetría diferencial de barrido (DSC). Tras comparar los resultados de los 3 polímeros sintetizados con los del PET utilizado en ExoMars como referencia, se observaron valores muy próximos en la temperatura de degradación (T_d), entre los polímeros sintetizados y el PET de referencia, indicativo de la coincidencia de composición química y de no manifestar diferencias debidas al marcaje.

En las temperaturas de fundido (T_m) de los polímeros sintetizados en este trabajo se observa un aumento respecto al PET de referencia, posiblemente debido a una mayor cristalinidad relacionada con el proceso más lento de síntesis. Las diferencias en T_m entre los polímeros sintetizados son pequeñas y no muestran correlación con el ratio de marcaje.

En futuros trabajos se abordará una síntesis que involucre a un enlace isotópicamente modificado y se estudiará la influencia en la cinética de reacción de síntesis y si esta mayor energía de disociación necesaria para romper el enlace formado, incrementa la estabilidad del polímero en el tiempo una vez que se ha sintetizado satisfactoriamente.

Otra línea pendiente de explorar es la utilización de aditivos (con propiedades antioxidantes, plastificantes, absorbentes de UV, retardantes de llama, etc.) marcados y sin marcar, en la síntesis de polímeros, para estudiar su comportamiento y su trazabilidad.

8.2. RESULTADOS DE OBJETIVO 2: ESTUDIO DE LAS DIFERENCIAS ISOTÓPICAS INTRODUCIDAS MEDIANTE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS Y ESPECTROMÉTRICAS

8.2.1. Estudio de precursores monoméricos mediante Raman, FTIR y GC/MS

El estudio de los precursores poliméricos se realizó por varios motivos:

- Caracterizar algunas de las bandas provenientes de los monómeros precursores y que después permanecerán en fragmentos de los polímeros sintetizados.
- Observar bandas que desaparecerán en los espectros, en favor de las generadas nuevas por el enlace de la polimerización
- Comprobar la calidad y pureza de los compuestos adquiridos y utilizados para las síntesis.
- Practicar y ganar conocimiento en la identificación de bandas, para los polímeros posteriores.

8.2.1.1 Espectros Raman, e interpretación

Para la interpretación de las bandas obtenidas en los espectros Raman de los precursores monoméricos (marcados y sin marcar), se ha utilizado como referencia el trabajo de Boerio *et al.*, *Vibrational Analysis of Polyethylene Terephthalate and its Deuterated Derivative* [163] y el de Prystupa *et al.* *Raman and Infrared Study of Solid Benzyl Alcohol* [164], entre otros. En el trabajo de Boerio se comparan los valores experimentales obtenidos mediante espectroscopía Raman y FTIR con los teóricos calculados a través de los campos ejercidos por los electrones de valencia, en el polietileno-*d4* tereftalato y en el polietileno tereftalato-*d4*, mientras que en el de Prystupa se ofrece amplia información de las tensiones C-D alifáticas y aromáticas a distintas temperaturas, para completar el espectro de bandas esperado en los polímeros estudiados en este trabajo y mostrado en la Tabla 8-44:

Tabla 8-4: Resumen de datos encontrados en bibliografía de asignación de bandas en Raman para PET sin marcar y deuterado. En negrita están marcadas las bandas en las que hay desplazamiento con el marcaje, las demás no se ven afectadas:

MODOS VIBRACIONALES	FRECUENCIA (cm ⁻¹)	
	SIN MARCAR	POSICIONES H DEUTERADAS
Tensión C-H aromático	3083	2306
Tensión C-H alifático	2928-2973	2072-2113
Tensión C=O	1725	1725
Tensión C-C anillo	1614	1575
Flexión de CH₂, y CCH en segmento etilénico	1462	1125
Flexión de CH₂, y CCH en segmento etilénico	1418	1000
Tensión C-C anillo	1310	1024
Tensión C(O)-O	1295	1295
Tensión C-C anillo	1180	847
Tensión ester CO-O and C-C etilénico	1119 o 1125	1119 o 1125
Tensión C-C y flexión C-O-C	1095	1095
Tensión O-CH₂ y C-C stretch del fragmento etilénico en Trans	998	893
Tensión O-CH₂ y C-C stretch del fragmento etilénico en Gauche	886	
Rocking C-C anillo, ester CO-C, o CH ₂	858	850
Torsión anillo y tensión C=O	795	795
Tensión C-C anillo	702	689
Tensión C-C anillo	626	622
Flexión C=O en plano	278	278

Algunas de estas bandas, servirán como referencia para los precursores, porque habrán permanecido inalteradas durante la polimerización y su entorno químico más próximo permanecerá muy parecido. En los casos donde haya modificación o desplazamiento significativo con lo esperado se estudiará su influencia.

El espectro del etilenglicol sin marcar, es un espectro definido con señales estrechas y diferenciadas, con alta coincidencia con los espectros encontrados en bibliografía (Figura 8-4)

Etilenglicol

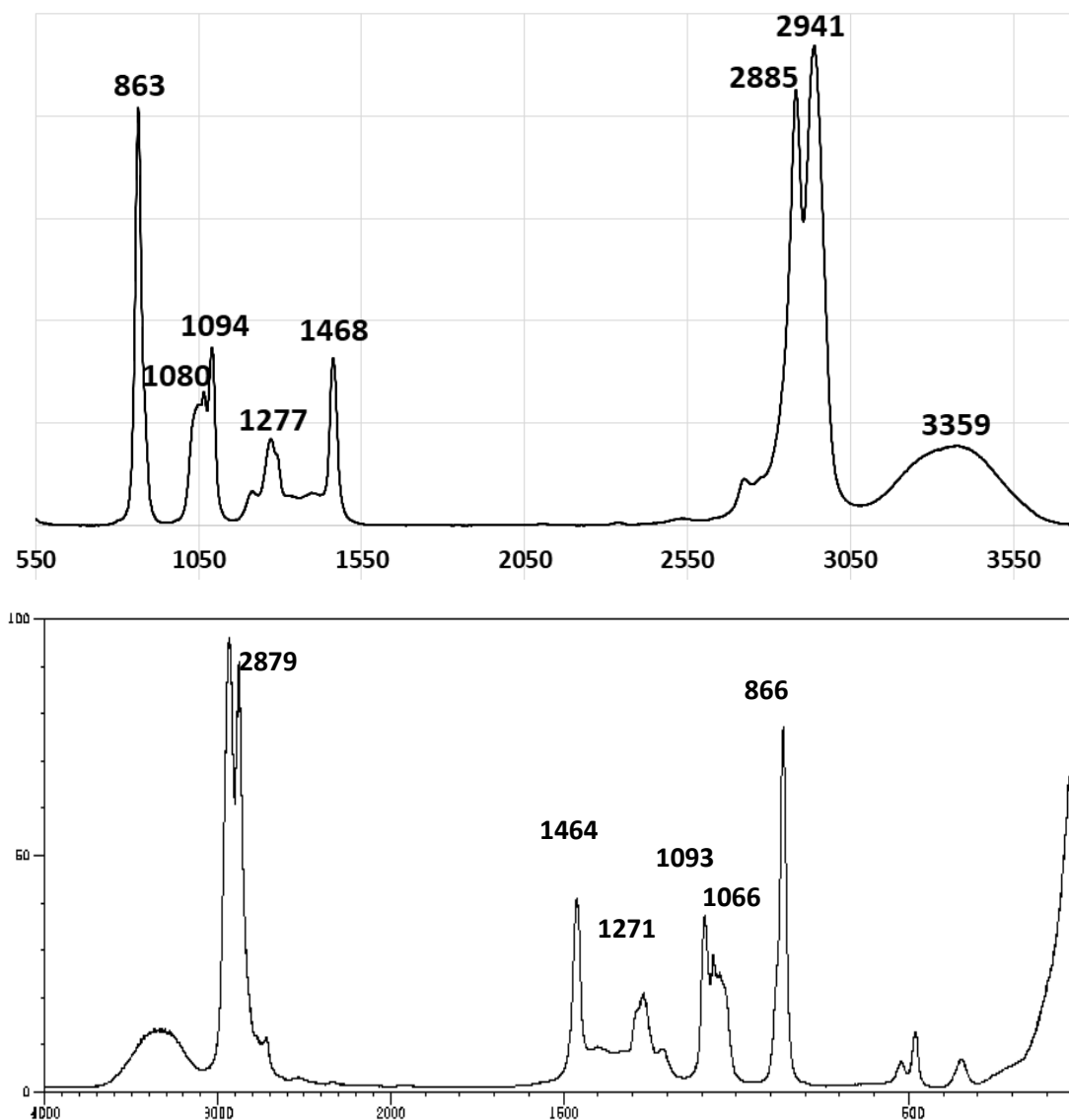


Figura 8-4: (Arriba) Espectro del precursor etilenglicol analizado en este estudio. (Abajo) Espectro de etilenglicol encontrado en bibliografía [165]

No se encontró espectro de referencia para comparar el espectro obtenido del etilen-*d4*-glicol (Figura 8-5).

Etilenglicol-d4

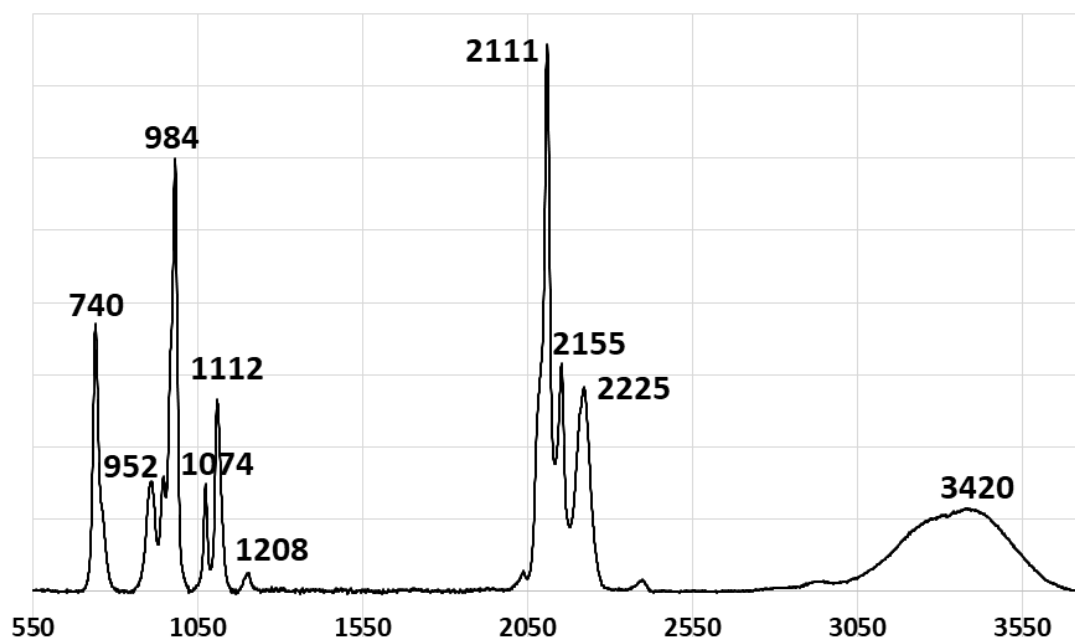


Figura 8-5: Espectro Raman del etilen-d4-glicol utilizado como precursor polimérico en el estudio

El desplazamiento de bandas es evidente, comparando los espectros de los 2 etilenglicoles y siguiendo la interpretación de los trabajos de Boerio y Prystupa, en la Tabla 8-5 se muestran las asignaciones realizadas:

Tabla 8-5: Resumen de bandas principales de los espectros Raman de etilenglicol y etilen-d4-glicol, e interpretación según resultados de bibliografía encontrados:

INTERPRETACIÓN	FRECUENCIA (cm ⁻¹)	
	ETILENGLICOL	ETILEN-d4-GLICOL
Tensión C-H Alifática	2885-2941	2111-2155-2225
Flexión de CH ₂ y CCH en segmento etilénico	1468	1112
No asignado	1277	-
No asignado	-	1208
Tensión C-C y flexión C-O-C	1094	-
Tensión C-O	1080 / 1094	1074
Tensión C-C del fragmento etilénico en trans	-	984
No asignado	-	952
Rocking CH ₂	863	-
No asignado	-	740

En todos los espectros se observa la banda ancha con centro en 3300-3400 cm⁻¹ característica de la tensión del enlace O-H. La primera y más evidente diferencias es el desplazamiento de las tensiones C-H alifáticas desde 2850-2950 hasta 2100-2225 cm⁻¹. A

esta identificación ayudan dos factores: son bandas intensas y el desplazamiento se produce en una zona del espectro relativamente libre de interferencia con otras señales.

La banda de Flexión de CH₂ y CCH en segmento etilénico, de intensidad media-alta, también sufre un fuerte desplazamiento desde 1468 hasta 1112 cm⁻¹.

La interpretación de las demás bandas no pudo ser deducida de los trabajos mencionados, pero la diferencia de espectros puede ser suficiente para su identificación en los polímeros finales y en las contaminaciones producidas.

El espectro del cloruro de tereftaloilo es algo más complejo que el del etilenglicol, pero también es bastante limpio y con buen acuerdo con los encontrados en bibliografía (Figura 8-6).

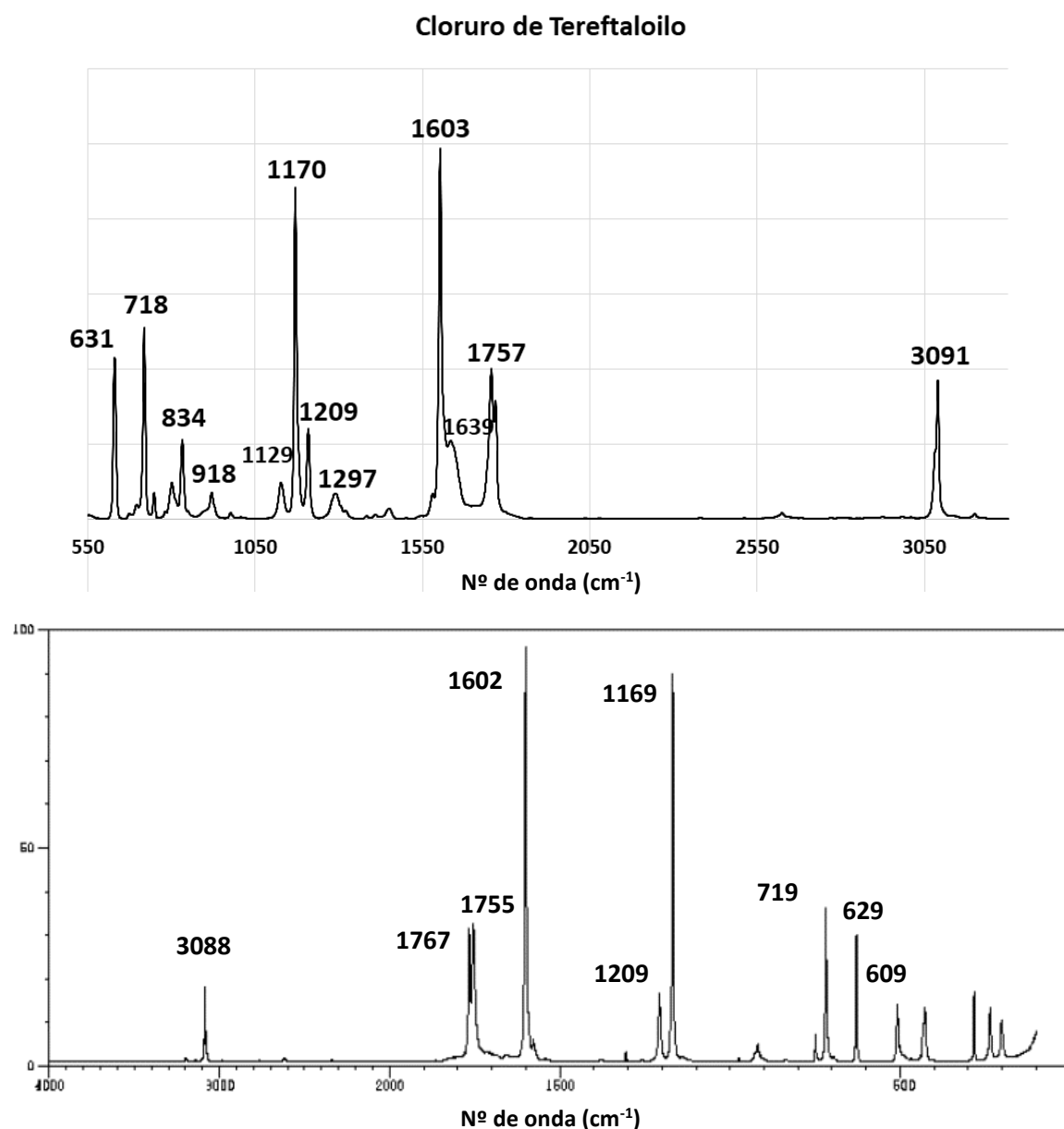


Figura 8-6:(Arriba) Espectro Raman del precursor Cloruro de tereftaloilo analizado en este estudio. (Abajo) Espectro Raman de Cloruro de tereftaloilo encontrado en bibliografía [166]

En este caso tampoco fue posible encontrar espectro de referencia para comparar el del cloruro de tereftaloilo-d4 (Figura 8-7)

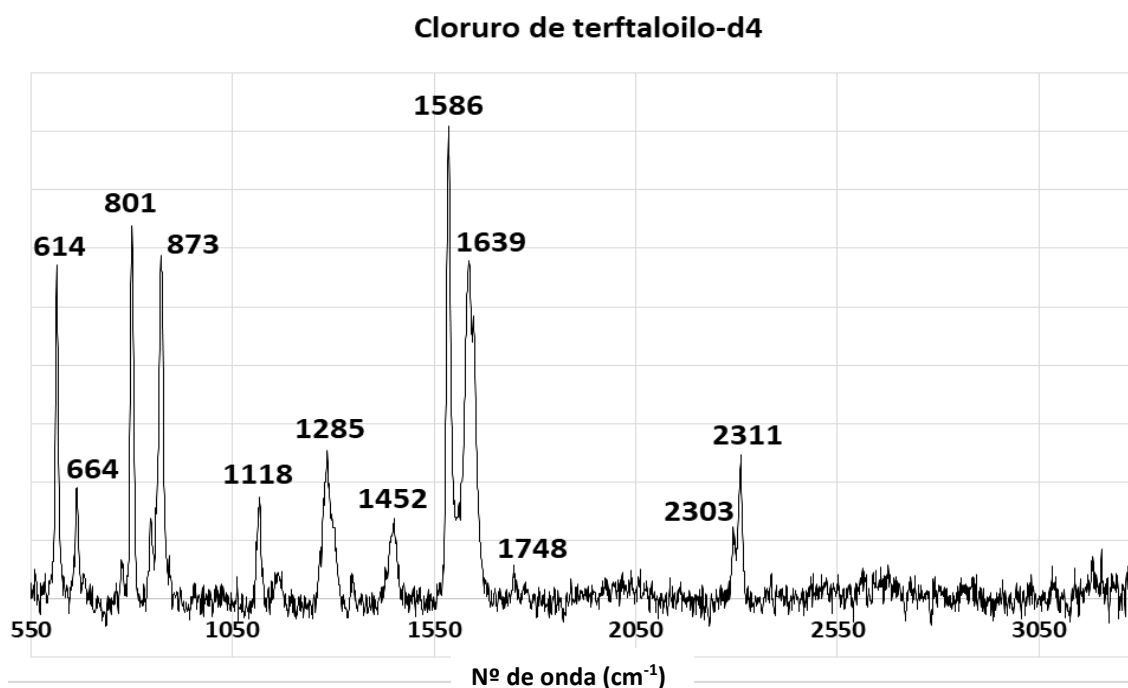


Figura 8-7: Espectro Raman del cloruro de tereftaloilo-d4 utilizado como precursor polimérico en el estudio.

La muestra de cloruro de tereftaloilo-d4 generaba mucha luminiscencia y hubo que reducir la potencia del láser de excitación, hasta que se consiguió definir un espectro con una definición, una relación señal/ruido y una línea base aceptables.

El desplazamiento de bandas también es evidente en este caso y la comparación e interpretación se muestran en la Tabla 8-6:

Tabla 8-6: Resumen de bandas principales de los espectros Raman de los cloruros de tereftaloilo (marcado y sin marcar), e interpretación según resultados de bibliografía encontrados:

INTERPRETACIÓN	Frecuencia (cm ⁻¹)	
	CLORURO DE TEREFTALOILO	CLORURO DE TEREFTALOILO-d4
Tensión C-H Aromática	3091	2303-2311
Tensión C=O	1639-1757	1639-1748
Tensión C=C anillo	1603	1586
No asignado	-	1452
Tensión C(O)-O	1297	1285
No asignado	1209	-
Tensión C-C anillo	1170	-
No asignado	1126	1118
No asignado	918	-
No asignado	-	873
Rocking CH2	-	860
Torsión anillo y tensión C=O	801	801
Tensión C-C anillo	718	-
No asignado	-	664
Tensión C-C anillo	631	614

Aunque su intensidad es menor que en los etilenglicoles, el desplazamiento de las tensiones C-H aromáticas desde 3091 hasta 2303 y 2311 cm⁻¹ es evidente, además el desplazamiento se produce en una zona limpia del espectro.

Las diferencias más notorias se dan en dos de las tensiones C-C del anillo, de alta intensidad y muy definidas: 1603 a 1586 y 631 a 614 cm⁻¹. Estas bandas, junto a las tensiones C-H pueden ser definitorias para la identificación de estos compuestos.

En el cloruro no marcado hay una banda muy intensa a 1170 cm⁻¹, asignada a la tensión C-C de anillo descrita a 1180 cm⁻¹ por Boerio. Sin embargo, la banda correspondiente, desplazada a 847 cm⁻¹ en el deuterado, no se observa en esa frecuencia. Por intensidad, podría ser la de 873 cm⁻¹ (sin asignación) pero una diferencia de 26 cm⁻¹ se antoja excesiva.

Entre las demás bandas, se observan algunas no afectadas por el marcaje, como las de las tensiones C=O y otras diferentes entre los compuestos marcados y sin marcar (sin asignación), que podrían ser claves en su identificación posterior.

8.2.1.2 Espectros FTIR, e interpretación

Para la interpretación de las bandas obtenidas en los espectros FTIR de los precursores y polímeros de PET (marcados y sin marcar) también se ha utilizado como referencia el trabajo de Boerio (Tabla 8-7)

Tabla 8-7: Sumario de principales bandas no afectadas y afectadas por el marcaje con deuterio.

MODOS VIBRACIONALES	SIN MARCAR	POSICIONES H DEUTERADAS
Tensión C-H aromático	3015-3059	2275
Tensión C-H alifático	2909-2968	2120-2212
Tensión C=O	1725	1725
Tensión C-C anillo	1504	1420
Bending CH ₂	1475	1058
Tensión C-C anillo	1410	1068
Wagging CH ₂	1337	1087
Tensión C(O)-O	1295	1295
Tensión C-C anillo	1109	813
Tensión C-C anillo	1018	803
Tensión C-C anillo	875	806
Torsión anillo y tensión C=O	722	635

El espectro FTIR del PETD-0% contiene algunas bandas características. Una banda ancha e intensa producida por la tensión O-H a 3375 cm^{-1} , dos bandas intensas de las tensiones C-H alifáticas por debajo de 3000 cm^{-1} , cuatro bandas de intensidad alta (1648 , 1085 , 1042 y 882 cm^{-1}) y una zona menos resuelta entre 1205 - 1458 cm^{-1} (Figura 8-8).

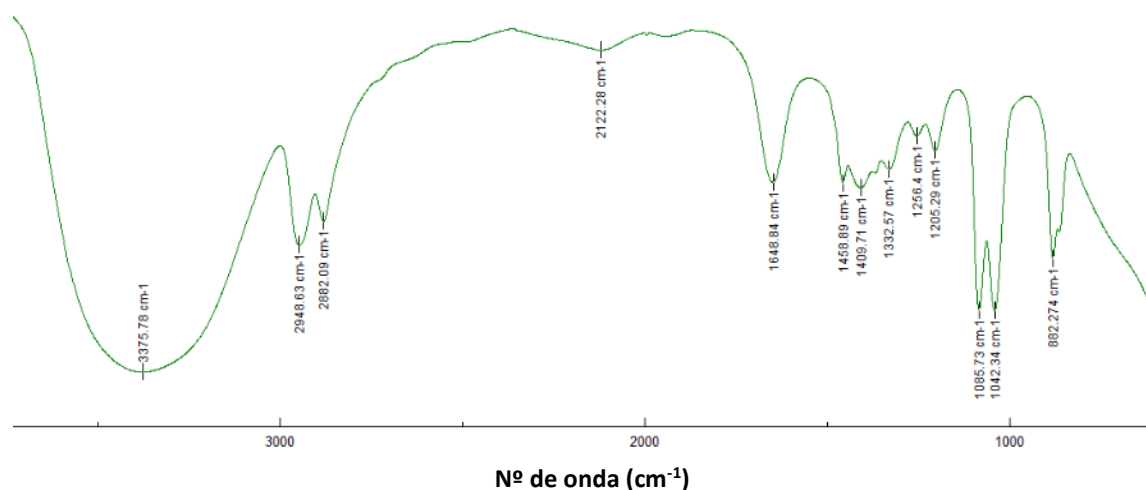


Figura 8-8: Espectro FTIR del precursor etilenglicol analizado en este estudio

A excepción de la banda a 1648 cm^{-1} , el espectro presenta gran coincidencia con los espectros encontrados en bibliografía (Figura 8-9).

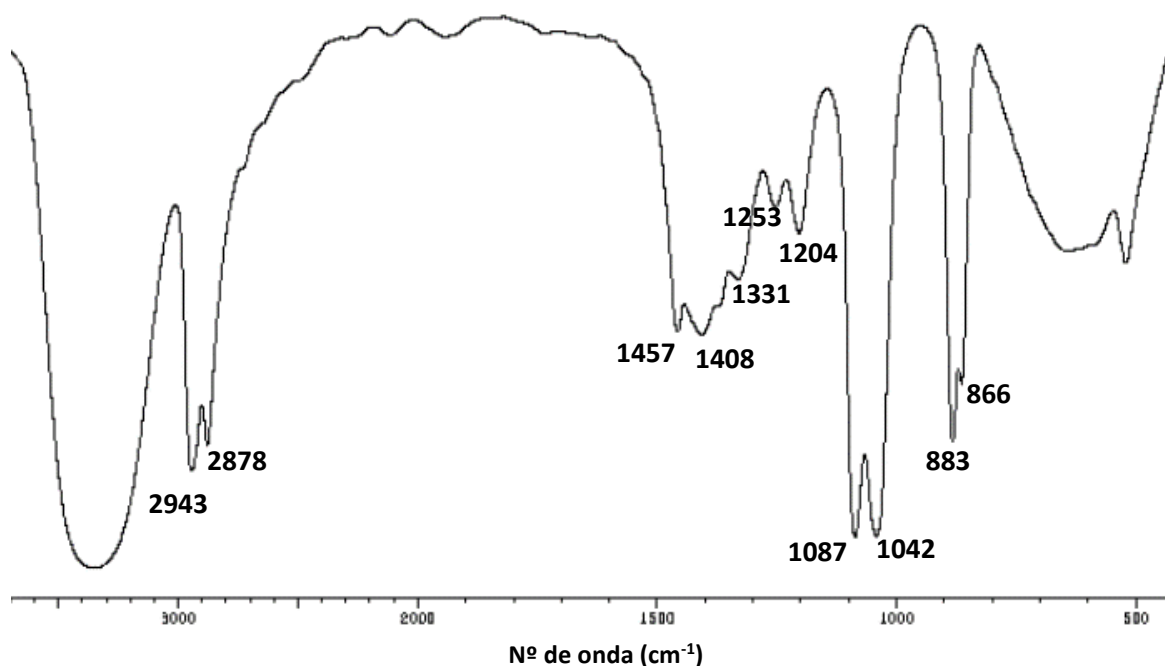


Figura 8-9: Espectro FTIR de etilenglicol encontrado en bibliografía [167].

No se encontró espectro de referencia para comparar el espectro obtenido del etilen-*d*4-glicol (Figura 8-10).

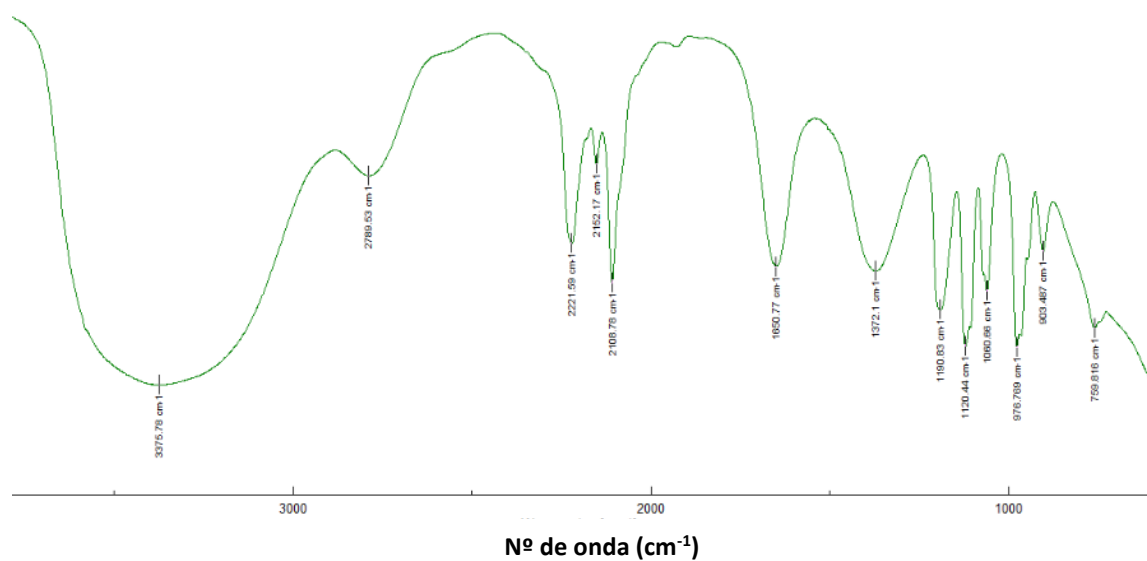


Figura 8-10: Espectro FTIR del etilen-*d*4-glicol utilizado como precursor polimérico en el estudio

El espectro del compuesto marcado es sustancialmente diferente y el desplazamiento de bandas es evidente. Comparando los espectros de los 2 etilenglicoles, con las interpretaciones de los trabajos de Boerio y Prystupa mostrados en la Tabla 8-7, sólo

pueden asignarse las tensiones C-H (2885-2948 cm^{-1}) y las C-D (2108-2221 cm^{-1}), el modo *bending* CH₂ (1458 cm^{-1}) y el CD₂ (1060 cm^{-1}) y el modo *wagging* del CH₂ a 1332 cm^{-1} .

Las demás bandas no han sido interpretadas, pero podrán servir para identificar al compuesto en los polímeros o en una contaminación producida.

En el caso del cloruro de tereftaloilo, la estructura molecular es más compleja al igual que su espectro. En este caso también, aunque los espectros encontrados en bibliografía no son de buena calidad, se produce un acuerdo razonable en las bandas más características (Figura 8-11).

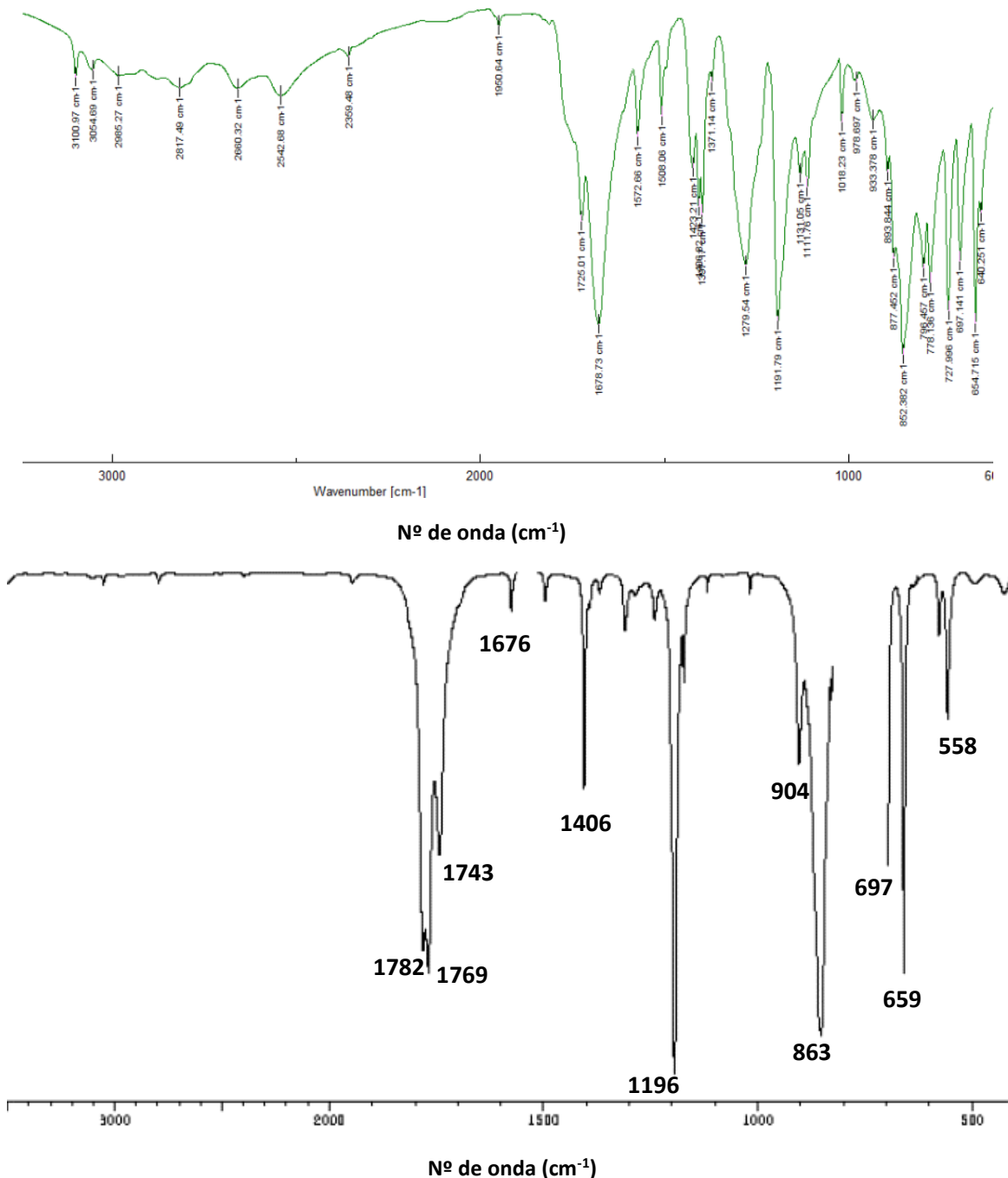


Figura 8-11: (Arriba) Espectro FTIR del precursor Cloruro de tereftaloilo analizado en este estudio. (Abajo) Espectro FTIR de Cloruro de tereftaloilo encontrado en bibliografía [168]

Es reseñable la baja intensidad de las tensiones C-H (aromáticas en este caso) y las interferencias que aparecen entre 2360-3100 cm^{-1} , que podría dificultar su identificación en los PET sintetizados.

Tampoco se encontró espectro de referencia para comparar a la especie marcada del cloruro de tereftaloilo (Figura 8-12).

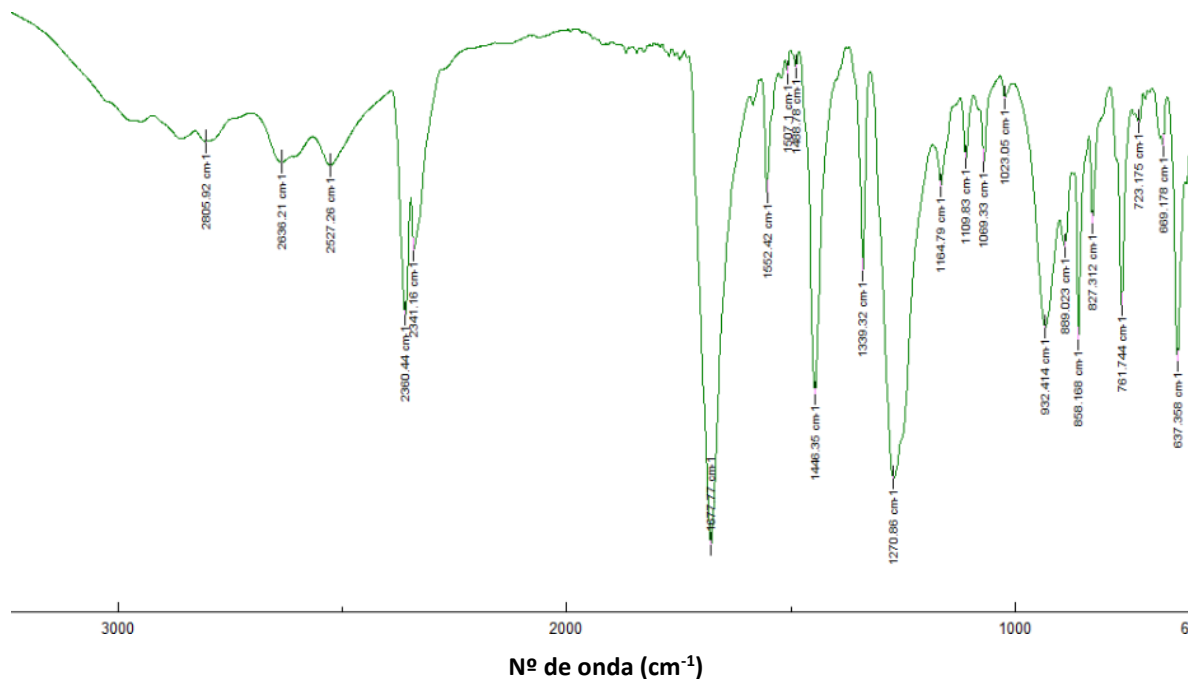


Figura 8-12: Espectro FTIR del Cloruro de Tereftaloilo-d4.

En algunas de las bandas, siguiendo las interpretaciones de Boerio y Prystupa, se pudo asignar un modo vibracional para el cloruro sin marcar y para el desplazado por el marcaje, por su correspondencia razonable con los de los PET de dichos trabajos. En otros casos, la asignación no fue posible y se han listado las bandas para su trazabilidad en polímeros y contaminaciones (Tabla 8-8).

Tabla 8-8: Resumen de bandas más relevantes de los cloruros marcados y sin marcar, e interpretación según los trabajos de referencia.

MODOS VIBRACIONALES	CLORURO DE TEREFHALOILO	CLORURO DE TEREFHALOILO-d4
Tensión C-H aromático	3054-3100	2341-2360
Tensión C=O	1678-1725	1677
No asignada	1572	1552
Tensión C-C anillo	1508	1446
No asignada	-	1339
Tensión C-C anillo	1406	1069
No asignada	1279	1270
No asignada	1191	1164
No asignada	-	932
Tensión C-C anillo	1111	858
Tensión C-C anillo	1018	827
Tensión C-C anillo	852	-
No asignada	796	
No asignada	778	761
Modo de flexión de C=O fuera del plano junto con modo de flexión de C-H del anillo fuera del plano	727	637

En el cloruro marcado la intensidad de las tensiones C-D es media-alta, lo que facilita en gran medida su identificación. Las tensiones C-C del anillo presentan intensidades medias y media-altas y sufren marcados desplazamientos, que ayudaran a su identificación en los polímeros marcados.

El modo de flexión de C=O fuera del plano junto con modo de flexión de C-H del anillo fuera del plano, es un modo intenso en 727 cm^{-1} y desplazado a 637 cm^{-1} en el deuterado, fácil de trazar.

8.2.1.3 Espectrometría de masas

Como se detalló en el capítulo 5, el equipo empleado es un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas. El cromatógrafo de gases se encarga de volatilizar los compuestos de una mezcla líquida y transportarlos en una fase móvil hasta el espectrómetro de masas. Mediante la distinta interacción de los compuestos transportados en la fase móvil, con la fase estacionaria (empaquetamiento interno de columna), se obtienen diferencias de elución, que permiten separar a los compuestos y analizarlos por separado en el espectrómetro de masas.

La columna utilizada, WCOT Fused Silica Rapid-MS, con un empaquetamiento 100% poldimetilsiloxano, es una columna de polaridad baja, que basa la separación de compuestos principalmente en sus puntos de ebullición, y no tanto en las diferencias de

polaridad. A modo de ejemplo, para la resolución de compuestos ligeros de polaridad alta como el etilenglicol, sería más adecuado emplear una columna tipo DB-Wax con empaquetamiento de polietilenglicol, utilizadas en métodos para separar este tipo de compuestos, por ejemplo en controles sanitarios en fabricación de dentífricos [169] (Figura 8-13).

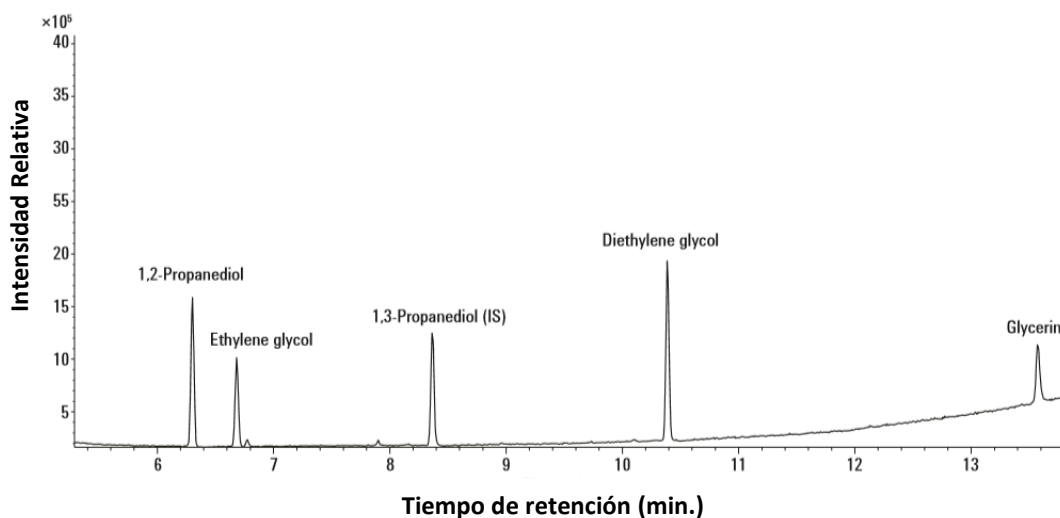


Figura 8-13: En el cromatograma se puede apreciar una adecuada separación entre picos de especies próximas de compuestos ligeros polares, y una buena resolución con picos estrechos y definidos.

Sin embargo, en los compuestos más pesados la elución requeriría demasiado tiempo y para este trabajo, se decidió que el método cromatográfico empleado para separar (resolver) los monómeros precursores y las fracciones de los polímeros analizados fuera el mismo. La razón fue el poder determinar los tiempos de retención característicos de los monómeros en caso de contaminación cuando se analizasen los polímeros o monómeros liberados en la materia condensada recogida en los discos colectores del ensayo de desgasificación.

Dicho método fue detallado en el capítulo 5 y comienza con una isoterma de 40°C durante 8 minutos, para poder captar con garantías al compuesto más ligero analizado, el etilenglicol.

Previamente, se probaron distintos métodos cromatográficos que permitiesen una mayor interacción con la columna, e intentar generar diferencias de elución entre los compuestos y sus análogos marcados, pero no fue posible obtener dichas diferencias con la columna disponible.

Existe una gran variedad de columnas en el mercado y es muy posible que se pueda conseguir cierta separación isotópica con una columna más selectiva, pero en cualquier caso, esta separación se hubiese visto dificultada, por el comportamiento casi idéntico de los compuestos marcados y sus análogos sin marcar:

- La interacción electrónica con el empaquetamiento (fase estacionaria) debería ser idéntico porque no presentan diferencias de densidad electrónica.
- Tampoco son esperables diferencias apreciables en el tamaño molecular debido a la distancia de enlace C-H y C-D diferente.
- La diferencia de masa de 4 una sólo representa un incremento de un 6% en la masa del marcado con deuterio, sería necesaria una columna para compuestos muy ligeros para producir una diferencia significativa en la elución.

Para los objetivos del presente estudio, la columna utilizada ofrece un buen acuerdo entre resolución de las distintas especies (etilenglicol, cloruro de tereftaloilo y las fracciones analizadas de los polímeros de PET sintetizados) con una adecuada duración del método (66 minutos).

Es importante señalar, que incluso cuando la resolución cromatográfica no es posible por limitaciones de los equipos o de los métodos empleados, una de las grandes ventajas de los sistemas GC/MS, es que el espectrómetro de masas ofrece otro grado de libertad para poder resolver los compuestos. Estos equipos permiten realizar representaciones selectivas de masas seleccionadas.

A modo de ejemplo, si se quisiese determinar la contribución relativa de cada una de las especies en una mezcla de etilenglicol y etilen-*d4*-glicol (Figura 8-14), bastaría con representar selectivamente las masas características de cada especie: etilenglicol (33, 45, 63) y etilenglicol (33, 49, 67):

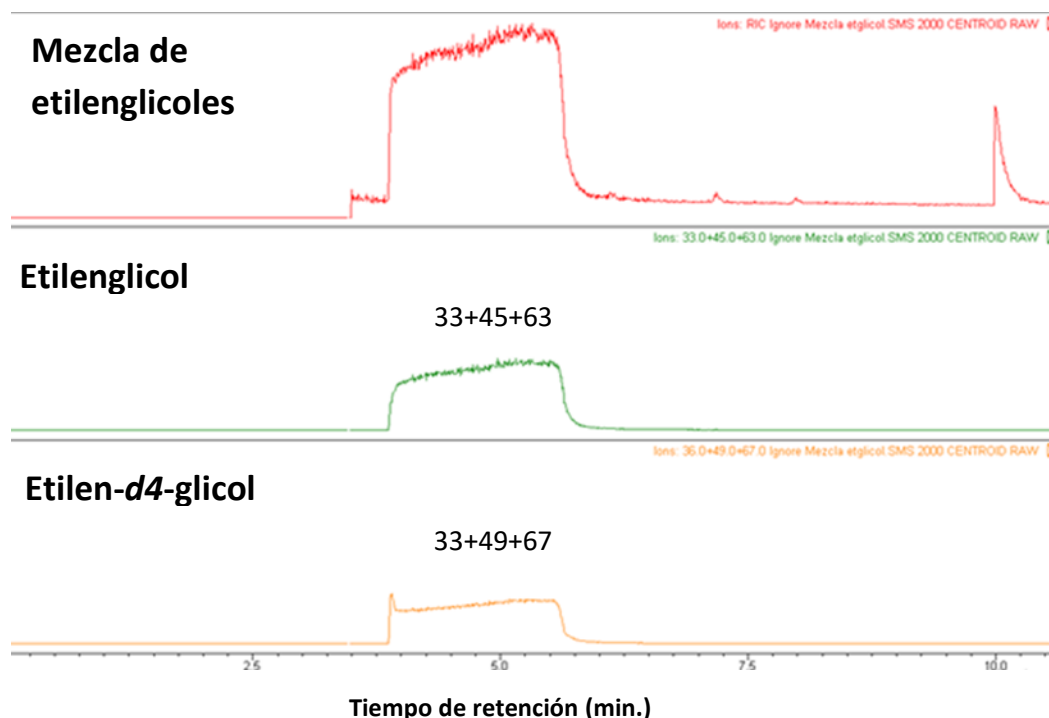


Figura 8-14: arriba cromatograma de mezcla de etilenglicoles (todas las masas), en medio, representación de las masas características del etilenglicol (33, 45, 63) y debajo las del etilen-*d4*-glicol (33, 49, 67).

Se puede observar que ambos compuestos eluyen prácticamente a la misma velocidad, pero al representarlos selectivamente por las bandas diferenciadoras de sus patrones de fragmentación se pueden resolver. Este tratamiento de resultados permite realizar una separación por masas de una mezcla, e incluso realizar cuantificaciones si fuese necesario.

Como el objetivo del trabajo es la identificación inequívoca de materiales y compuestos con ratios isotópicos alterados artificialmente, los resultados se centraran en el estudio de los espectros de masas y la interpretación de las diferencias obtenidas con el marcaje isotópico.

Etilenglicol y etilen-*d4*-glicol

Al comparar los espectros de masas obtenidos de ambos precursores, se empiezan a percibir las diferencias en sus patrones de fragmentación (Figura 8-15Figura 8-15):

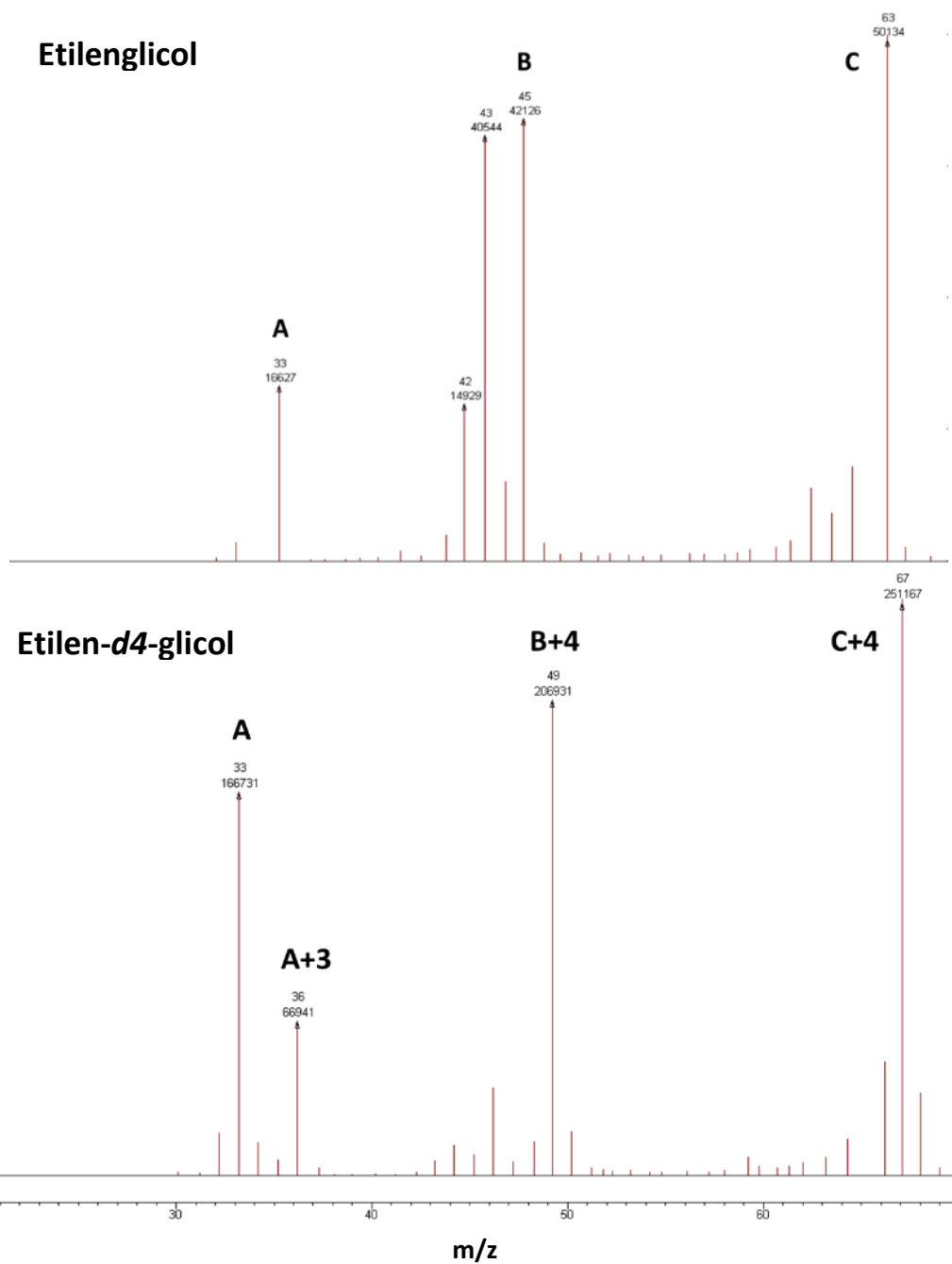


Figura 8-15: Los espectros presentan desplazamiento total en las bandas 45/49 y 63/67. En la banda 33/36, la más complicada de justificar, existe un porcentaje mayoritario todavía de la banda 33.

Mientras que para el etilen-*d*4-glicol no fue posible encontrar un espectro de masas en la bibliografía, el espectro de masas obtenido para el compuesto no marcado tiene cierto acuerdo con los encontrados en bases de datos [170] (Figura 8-16):

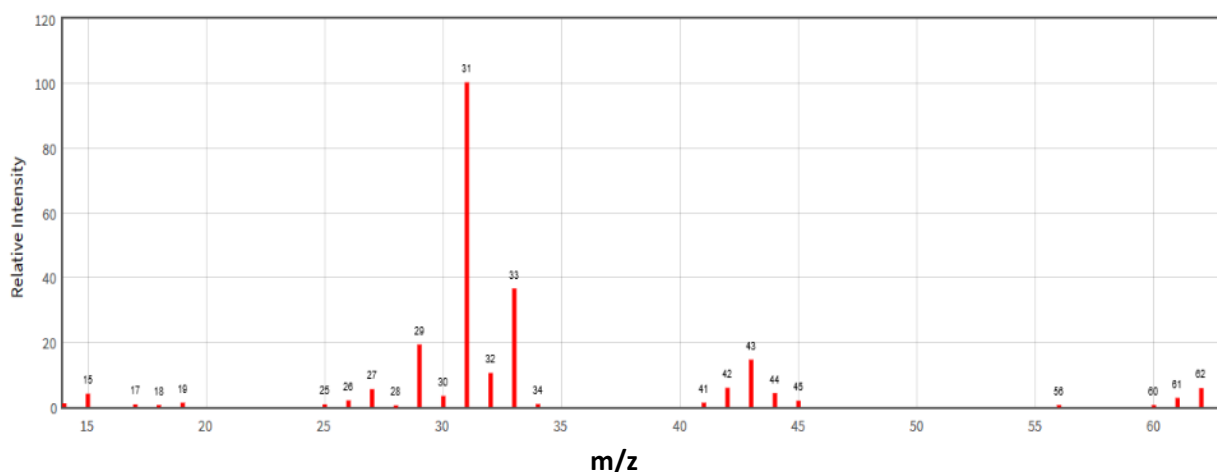


Figura 8-16: En el espectro encontrado las intensidades relativas son diferentes, pero el acuerdo con las masas principales es aceptable.

Las principales diferencias con el espectro de la bibliografía, son la mayor proporción de la masa 33 respecto a la 31 y el ion molecular m/Z: 62 que no aparece como M+1, como ocurre en el espectro obtenido en este trabajo. Las diferencias entre análisis de un mismo compuesto realizadas en equipos diferentes, utilizando la misma técnica y modo de ionización son frecuentes. El modo de preparar la muestra, especialmente el disolvente utilizado y sobre todo los parámetros utilizados en el espectrómetro de masa para la ionización como la corriente de emisión o voltaje de ionización entre otros, son determinantes en el proceso de fragmentación y en las diferencias entre patrones.

El incremento de las masas características entre el etilenglicol y el etilen-*d4*-glicol corresponde con lo esperado para los fragmentos 45 y 63, que con el aumento de masa isotópico de 4 uma del sector etilénico, pasan a 49 y 67 respectivamente (Figura 8-17).

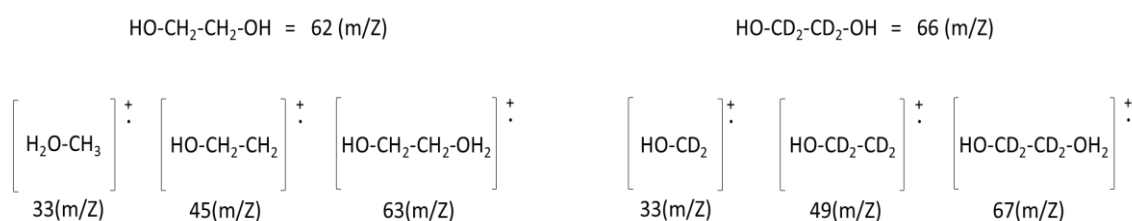


Figura 8-17: Interpretación de fragmentación y desplazamiento isotópico.

El fragmento que ofrece más dudas es el de masa 33 de etilenglicol y la interpretación planteada puede no ser correcta o mayoritaria. La interpretación teórica de los patrones de masas experimentales es en ocasiones complicada. A las rupturas simples favorecidas termodinámicamente por la estabilidad de los cationes formados (iones acilo, rupturas alílicas y bencílicas, carbocationes secundarios y terciarios), se unen los reordenamientos moleculares [171], entre otros:

- Transposiciones de Hidrógeno [172].
- Transposición de McLafferty [173].
- Eliminación de moléculas neutras, como agua o metanol.
- Reordenamiento del esqueleto molecular.
- Aperturas de ciclos con migraciones protónicas.

Se han realizado intentos de modelización teórica de fragmentación de masas, en los que se combinan las energías de ionización de las moléculas, de sus enlaces químicos y las energías necesarias para sus disociaciones, así como las transiciones metaestables más probables para el tipo de molécula objeto de estudio, comparándolas con los parámetros teóricos de las fuentes ionizantes. En ocasiones los resultados de estas modelizaciones no responden a los resultados experimentales.

A esto se suma, que en el caso de las trampas de iones, a diferencia de los sistemas cuadrupolo, se produce una alta concentración iónica que puede dar reacciones bimoleculares, en las que fragmentos iónicos creados actúan a modo de ionizantes químicos, ofreciendo patrones de fragmentación diferentes a los lógicamente predecibles para estudios monomoleculares [174]. Por ese motivo es conveniente realizar una buena caracterización de los precursores con el sistema utilizado (equipo y método) para poder realizar su seguimiento en la reacción.

Más allá de lo acertado de las interpretaciones de fragmentos, en este estudio se pretende analizar las diferencias y establecer patrones de identificación inequívoca.

Cloruros de terftalilo y *d4*-tereftaloilo

Nuevamente los espectros presentan diferencias relevantes, un desplazamiento claro en toda su longitud (Figura 8-18):

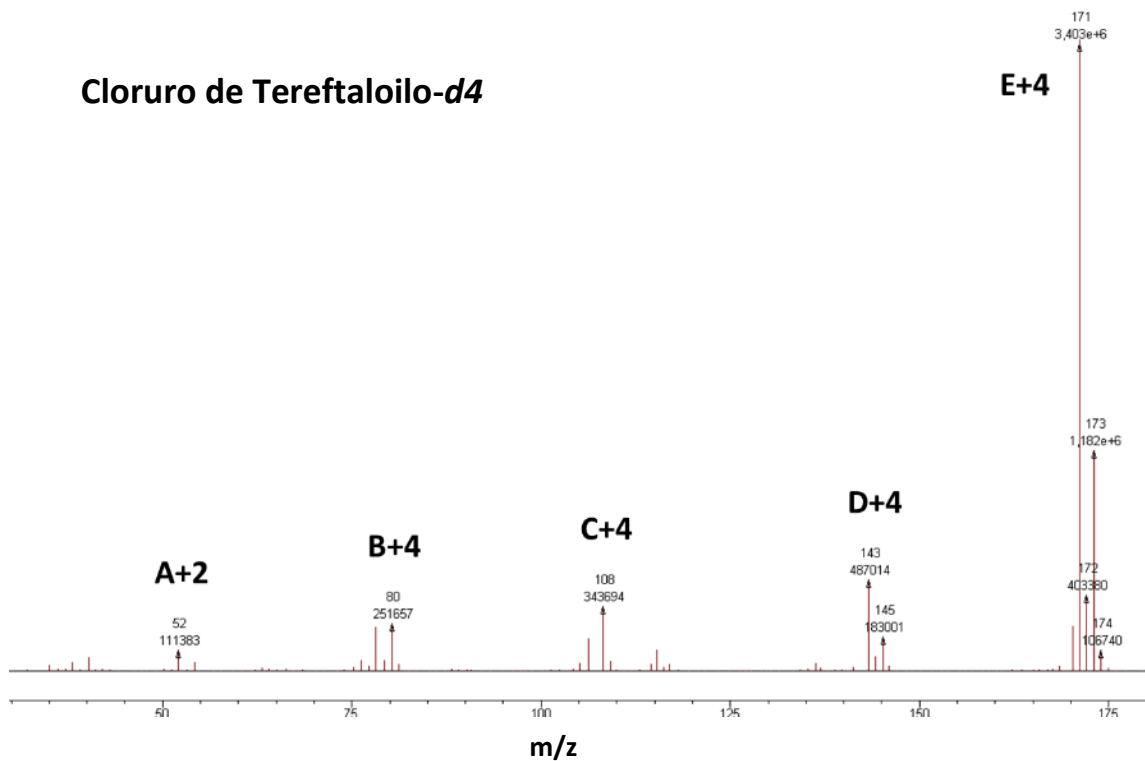
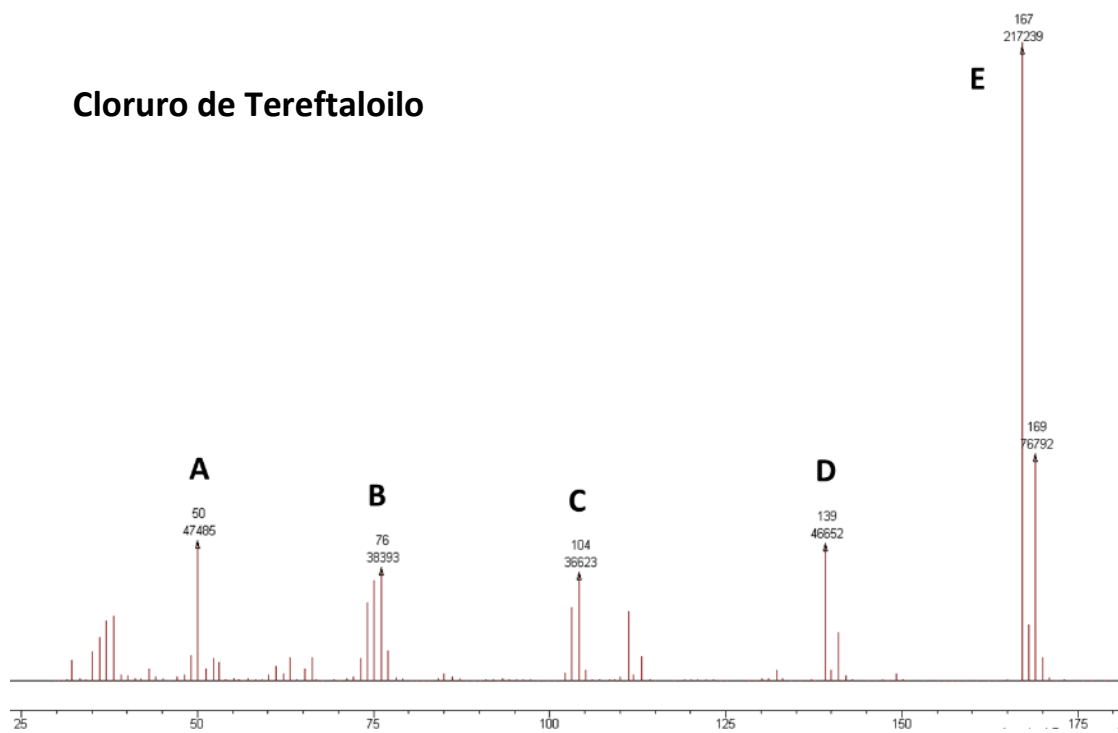


Figura 8-18: (Arriba) Espectro del Cloruro sin marcar. (Abajo) Cloruro íntegramente deuterado.

Las diferencias de masas fragmentadas atienden a lo esperado entre las especies marcadas y sin marcar (Figura 8-19)

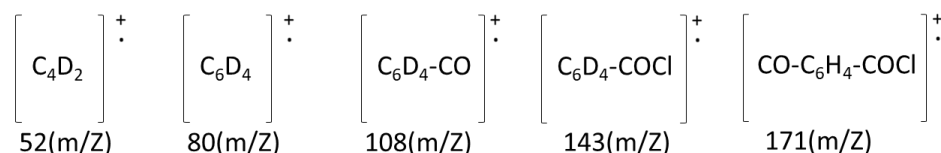
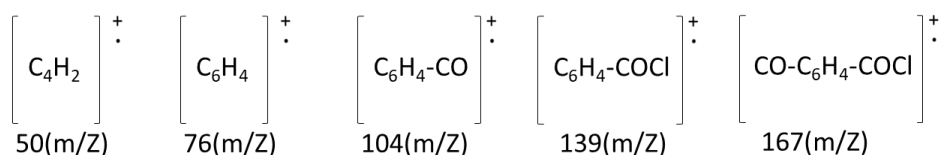


Figura 8-19: Interpretación de fragmentos encontrados en los espectros de masas de los dos cloruros analizados.

Como ocurrió con todos los casos anteriores, tampoco fue posible encontrar un espectro del cloruro marcado, pero el espectro del cloruro sin marcar se ajusta fielmente a los encontrados en bibliografía (Figura 8-20):

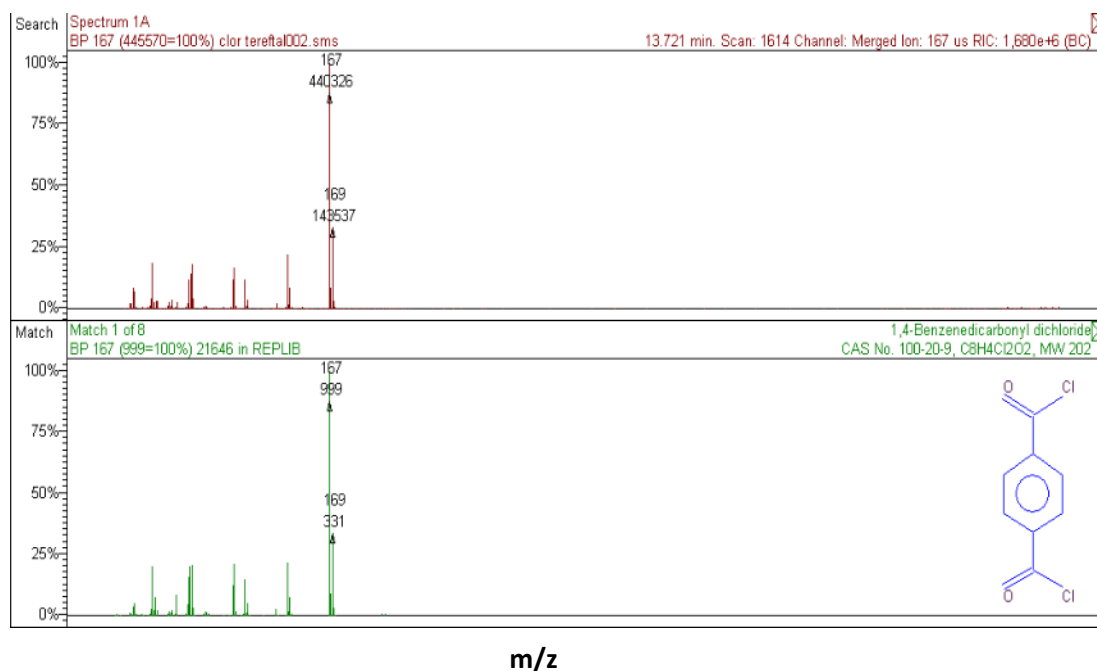


Figura 8-20: Comparativa del espectro obtenido (arriba) con el espectro de la librería NIST asignado con una coincidencia del 91%.

Las posiciones deuteradas se encuentran en el anillo aromático, generando las diferencias en los fragmentos 50/50 y 76/80, que son trasladadas a todos los fragmentos superiores en el patrón.

Otra información relevante que nos ofrecen los espectros de masas, es que en el espectro del cloruro de ácido marcado no se aprecian las bandas 104 o 139, indicativo de alta pureza del monómero. Por debajo de la banda de 80 aparecen varias señales, pero este fenómeno se observa también en la señal de 76 del espectro del compuesto no marcado, y en combinación con la información anterior, no parece que sea impureza de producto no marcado.

8.2.2. Caracterización por espectroscopía vibracional: Raman y FTIR de los polímeros sintetizados

8.2.2.1 Espectroscopía Raman

Como se mencionó en la caracterización de los precursores, para la interpretación de las bandas obtenidas en los espectros Raman de los polímeros de PET (marcados y sin marcar) se ha utilizado como referencia los trabajos de Boerio [163] y de Prystupa [164]. Las principales bandas esperadas y sus interpretaciones aparecen en la Tabla 8-9:

Tabla 8-9: Resumen de datos encontrados en bibliografía de asignación de bandas en Raman para PET sin marcar y deuterado:

MODOS VIBRACIONALES	FRECUENCIA (cm ⁻¹)	
	SIN MARCAR	POSICIONES H DEUTERADAS
Tensión C-H aromático	3083	2306
Tensión C-H alifático	2928-2973	2072-2113
Tensión C=O	1725	1725
Tensión C-C anillo	1614	1575
Flexión de CH ₂ , y CCH en segmento etilénico	1462	1125
Flexión de CH ₂ , y CCH en segmento etilénico	1418	1000
Tensión C-C anillo	1310	1024
Tensión C(O)-O	1295	1295
Tensión C-C anillo	1180	847
Tensión ester CO-O and C-C etilénico	1119 o 1125	1119 o 1125
Tensión C-C y flexión C-O-C	1095	1095
Tensión O-CH ₂ y C-C stretch del fragmento etilénico en Trans	998	893
Tensión O-CH ₂ y C-C stretch del fragmento etilénico en Gauche	886	
Rocking C-C anillo, ester CO-C, o CH ₂	858	850
Torsión anillo y tensión C=O	795	795
Tensión C-C anillo	702	689
Tensión C-C anillo	626	622
Flexión C=O en plano	278	278

Las bandas marcadas en negrita son aquellas que se ven afectadas en su modo vibratorio a consecuencia del aumento de masa de sus átomos de hidrógeno cuando son sustituidos

por deuterio y serán las que nos sirvan en este estudio para monitorizar las diferencias analíticas. En el espectro del PETD-0% hay un buen acuerdo con los encontrados en bibliografía (Figura 8-21)

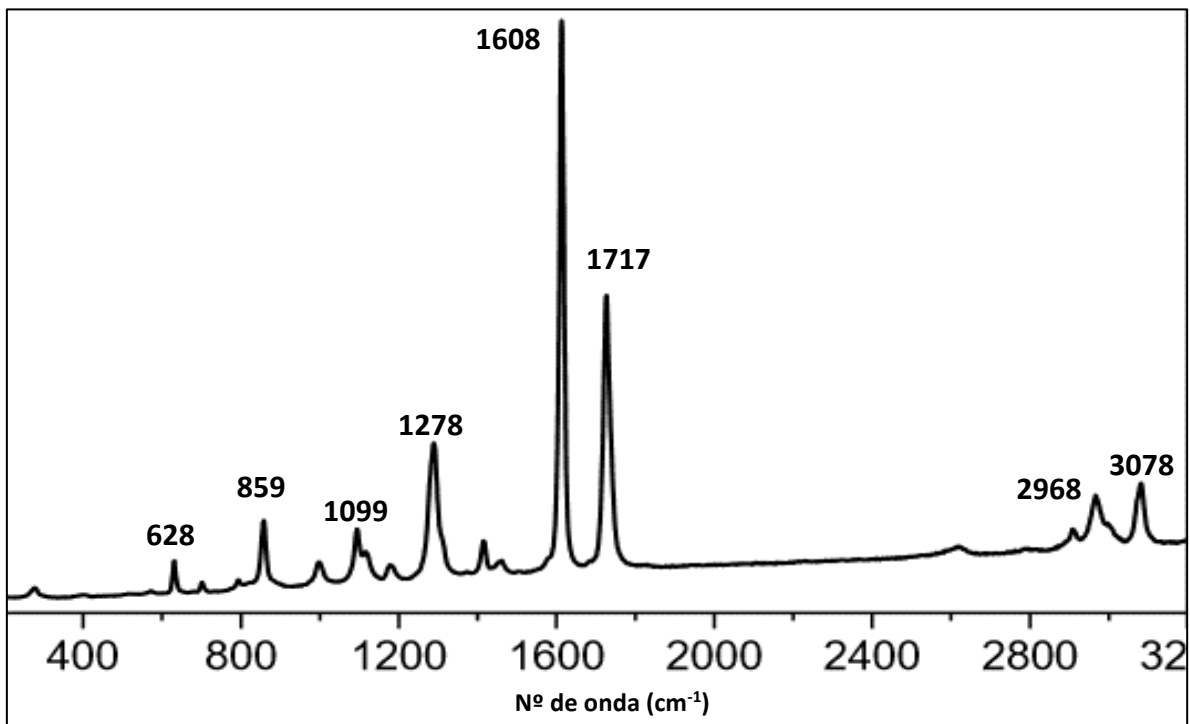
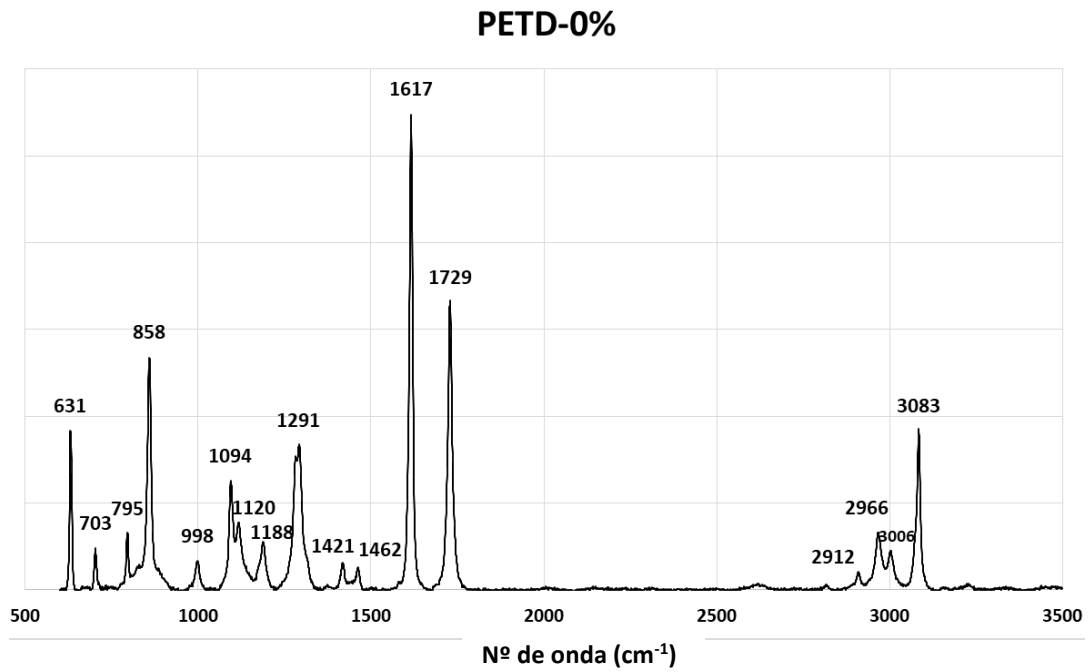


Figura 8-21: (Arriba) Espectro Raman del PETD-0% analizado en este estudio. (Abajo) Espectro Raman de PET encontrado en bibliografía [175]

Como indica Boerio y otras fuentes, algunas diferencias que pueden percibirse en espectros Raman de PET, pueden deberse a diferencias en la técnica de análisis o a

características del polímero en sí, como el grado de cristalinidad (en la tensión C=O situada a 1725 cm^{-1}) o la conformación del sector etilénico (998 cm^{-1} en Trans y 886 cm^{-1} en Gauche).

En el espectro del PETD-100% se puede observar un espectro diferente al del PETD-0% (Figura 8-22).

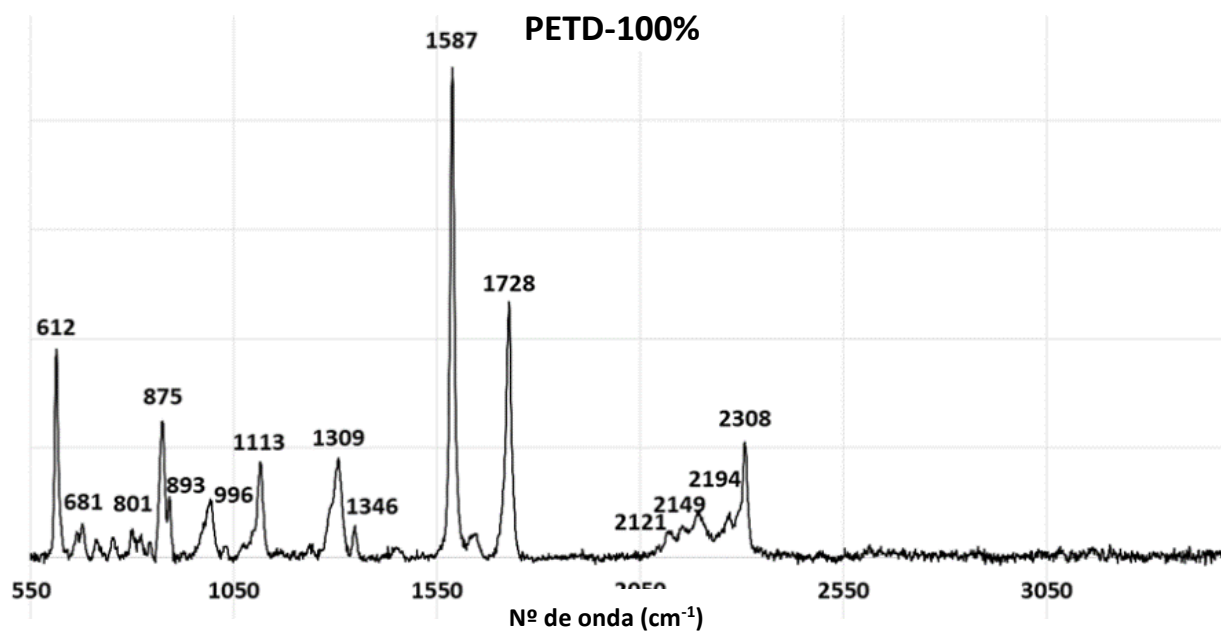


Figura 8-22: Espectro Raman del PETD-100% sintetizado.

Al comparar ambos espectro las diferencias se evidencian (Figura 8-23).

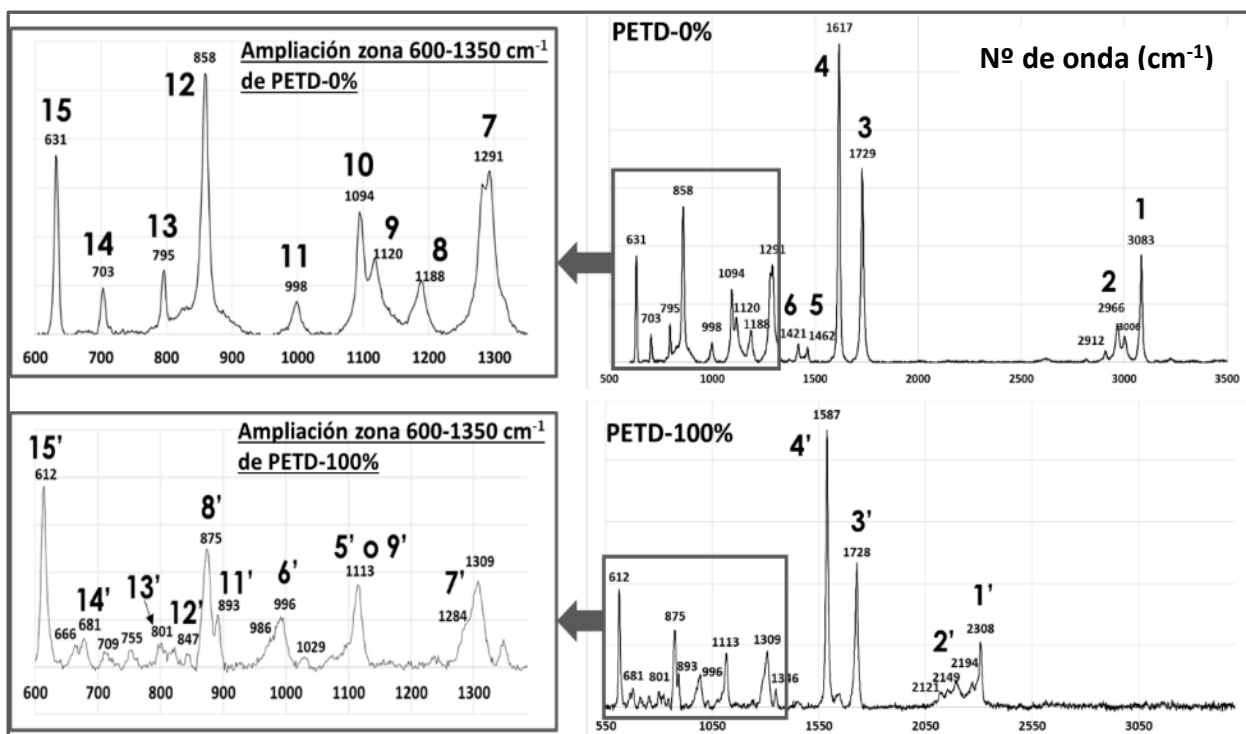


Figura 8-23: Arriba espectro del PET sin marcar. Abajo el del PET íntegramente marcado con deuterio. Las bandas más características han sido numeradas en el PETD-0% y con la misma numeración acompañada de prima, las bandas equivalentes y desplazadas, según la interpretación de la Tabla 8-10, para el PETD-100%.

Como se explicó en el capítulo 3, las espectroscopías vibracionales son muy selectivas al marcaje isotópico, especialmente en el caso de la sustitución D/H, donde la diferencia de masa entre uno y otro es de un 100%.

En el caso del PET deuterado las diferencias son muy notorias, especialmente en los modos más intensos: tensiones C-H (alifáticas y aromáticas) y las tensiones C-C del anillo, muy influenciadas por la masa o las masas de hidrógeno anexas

Se pueden apreciar algunas bandas comunes como es el caso de la tensión C=O a 1728 cm⁻¹, pero se observa un desplazamiento de las principales bandas del espectro, detalladas en la Tabla 8-10:

Tabla 8-10: Interpretación de principales desplazamientos en los espectros del PET sin marcar y marcado.

INTERPRETACIÓN	NÚMERO	FRECUENCIA (cm ⁻¹)		
		PETD0%	NÚMERO	PETD100%
Tensión C-H Aromática	1	3083	1'	2308
Tensión C-H Alifática	2	2912-2966	2'	2121-2149-2194
Tensión C=O	3	1729	3'	1728
Tensión C=C anillo	4	1617	4'	1587
Flexión de CH ₂ y CCH en segmento etilénico	5	1462	5'	1113
Flexión de CH ₂ y CCH en segmento etilénico	6	1421	6'	996
Tensión C(O)-O	7	1291	7'	1284 / 1309
Tensión C-C anillo	8	1188	8'	875
Tensión ester CO-O y C-C etilénico	9	1120	9'	1113
Tensión C-C y flexión C-O-C	10	1094	-	-
Tensión O-CH ₂ y C-C stretch del fragmento etilénico en trans	11	998	11'	893
Rocking CH ₂	12	858	12'	847
Torsión anillo y tensión C=O	13	795	13'	801
Tensión C-C anillo	14	703	14'	681
Tensión C-C anillo	15	631	15'	612

En este estudio, se han asignado las bandas principales encontradas en los espectros obtenidos, comparándolas con las bandas cercanas reportadas en bibliografía y según los siguientes criterios, salvo algunas excepciones indicadas más abajo:

- Margen de dispersión de $\pm 15 \text{ cm}^{-1}$.
- Proporcionalidad de la intensidad de señal similar.
- Comportamiento esperado: descenso de frecuencia de vibración en señales influenciadas por la deuteración.

El objetivo de este trabajo es generar e identificar diferencias entre las especies sin marcar y sus análogos marcados, se analizarán las diferencias encontradas y se tratará de asignar un modo vibracional cuando sea posible.

A continuación se describirán las principales diferencias observadas:

- Tensiones C-H alifáticas y aromáticas (**1 y 2 Vs 1' y 2'**): como se explicó en el capítulo 3, las modificaciones de átomos del primer periodo son las más notorias y en el caso de los enlaces con deuterio, para el modelo del oscilador armónico supone un incremento muy sustancial de la masa reducida. Esta diferencia genera un desplazamiento de $700\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$, con una ventaja adicional: las zonas donde aparecen ambos conjuntos de señales, son zonas relativamente limpias a nivel espectral, donde hay pocos grupos de señales que generen interferencia (Tabla 8-11) y los desplazamientos son fácilmente observables, como ocurre en los espectros del PETD-0% y PETD-100%.

Tabla 8-11: Principales grupos funcionales y tipos de señales generadas [176], posibles de encontrar en la zona espectral 2200-2400 cm^{-1} :

Modo vibratorio	Frecuencia	Intensidad
Tensión O=C=O (CO_2)	2349	Fuerte
Tensión N=C=O (Isocianato)	2275-2250	Fuerte
Tensión C \equiv N (Nitrilo)	2260-2222	Débil
Tensión C \equiv C (Alquino disustituido)	2260-2190	Débil
Tensión S-C \equiv N (Tiocianato)	2175-2140	Fuerte
Tensión N \equiv N (Azida)	2160-2120	Fuerte
Tensión C=C=O (Cetena)	2150	-
Tensión N \equiv C \equiv N (Carbodiimida)	2145-2120	Fuerte
Tensión C \equiv C (Alquino monosustituido)	2140-2100	Débil
Tensión N=C=S (Isotiocianato)	2140-1990	Fuerte

Además, se trata de señales de intensidad media-alta fácilmente detectables.

Las frecuencias detectadas para los C-H y C-D aromáticos coinciden bastante bien con la bibliografía, mientras que las alifáticas quedan fuera del rango 2072-2113 cm^{-1} , descrito por Prystupa. A pesar de ello, por ubicación respecto a las aromáticas, observando la desaparición en la zona 2912-3006, por el perfil de señales y por la escasa probabilidad de otras interferencias en esa zona, se asignaron a las bandas C-D alifáticas.

- Tensiones C-C del anillo (**4, 8, 14 y 15 Vs 4', 8', 14' y 15'**): Las señales marcadas como 4 y 15 Vs a 4' y 15' son 2 de las señales más intensas del espectro y presentan un acuerdo bueno con la bibliografía. Estas serían las principales bandas de identificación junto con las C-H. Las señales marcadas como 8 y 8' presentan cierto desacuerdo con la bibliografía, las diferencias con los valores de referencia son altas, pero por la intensidad del modo vibratorio podrían coincidir con la interpretación ofrecida.

En 14' se adoptó la frecuencia de 681 en lugar de 709, por su menor intensidad.

- Las flexiones de CH₂ y CCH en segmento etilénico (**5 y 6 Vs 5' y 6'**) presentan un buen acuerdo con la frecuencia, pero algo de discrepancia en la intensidad de 6 y 6'. La banda de 5' podría tener alguna de las dos interpretaciones ofrecidas (flexiones de CH₂ y CCH en segmento etilénico o tensión del éster CO-O y C-C etilénico), e incluso ser el resultado de la suma de ambas.
- Las bandas **11 y 11'** permiten determinar el grado conformacional según Boerio, en este caso aparecen 998 y 893 característico de la forma Trans.
- *Rocking* C-C anillo (**12 Vs 12'**): este caso es anómalo, la frecuencia del marcado es superior al no marcado. La ubicación y la intensidad han sido utilizadas como criterio para dicha asignación.

En el espectro del PETD-35%, como era de esperar, fue más complejo porque se producen más solapamientos por la confluencia de todas las señales de los polímeros anteriores. (Figura 8-24).

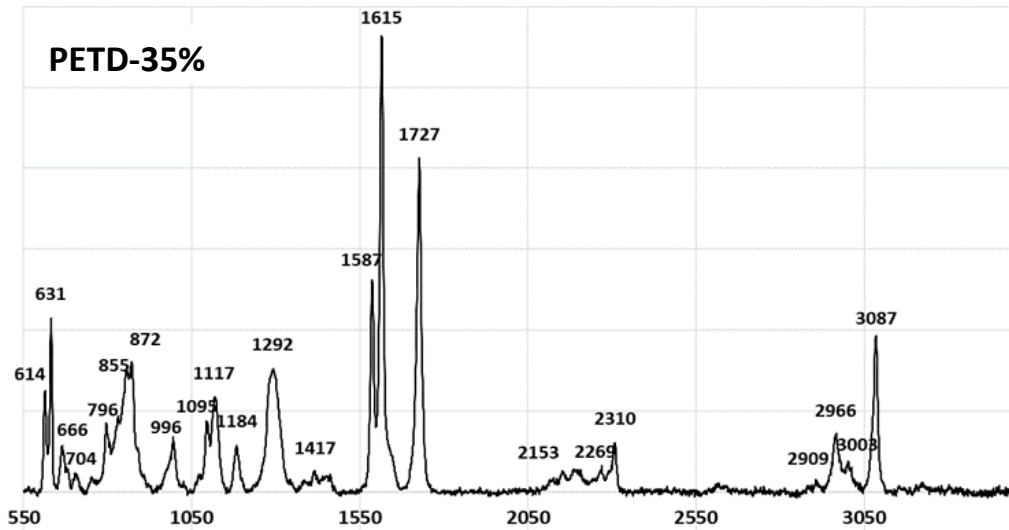


Figura 8-24: Espectro Raman del PETD-35% y correspondencia con las señales identificadas para el PETD-0% y PETD-100%.

En el espectro se obtuvo una mezcla de las señales marcadas y sin marcar, con una mayor proporción de las no marcadas, debido a su concentración mayoritaria (Figura 8-25).

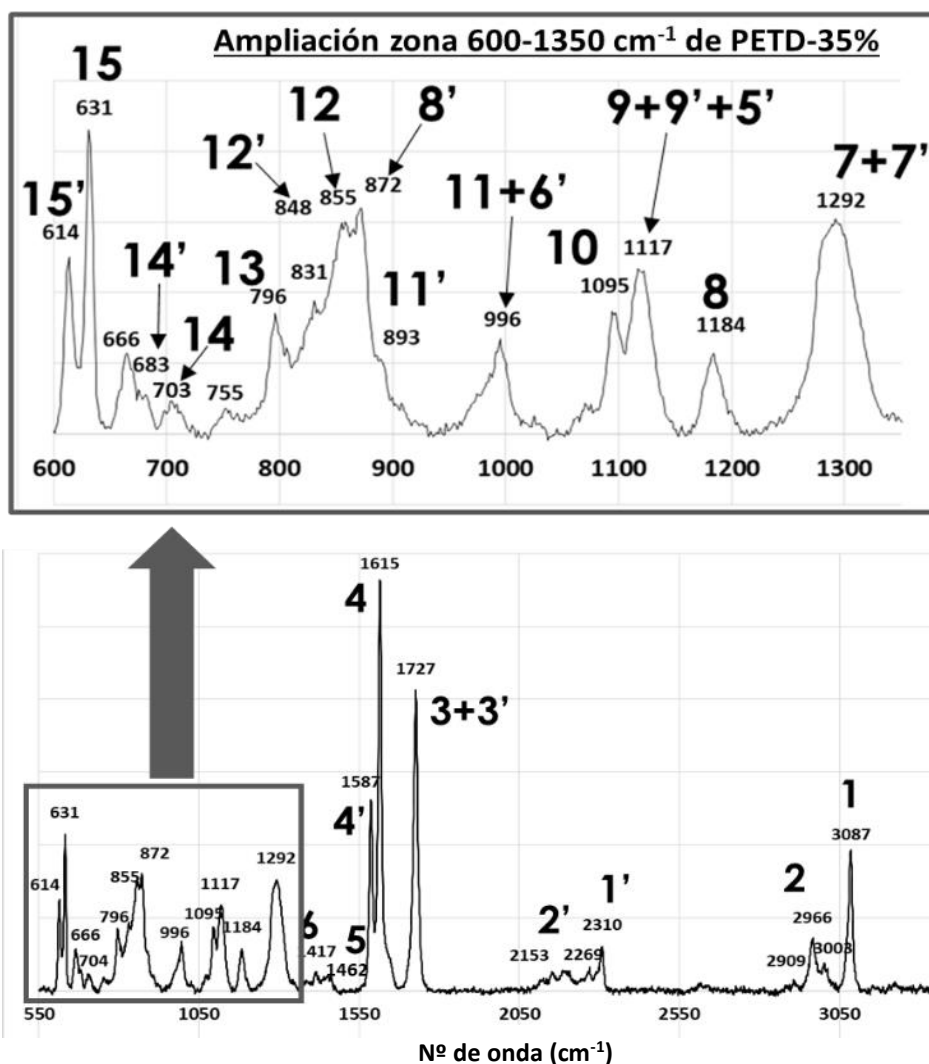


Figura 8-25: Las bandas más características han sido numeradas en el PETD-35% atendiendo a la numeración de la Figura 8-23 y la Tabla 8-10.

De nuevo, las señales que ofrecen mayor garantía de identificación, por intensidad y ubicación espectral, son las tensiones C-H y C-D aromáticas y alifáticas (1, 1', 2 y 2') y las C-C del anillo (4, 4', 15 y 15').

En el resto de bandas, a pesar de que hay coincidencia general con los resultados obtenidos para el PETD-0% y el PETD-100% (Tabla 8-12), en algunos casos varios modos se acoplan en una sola banda y en otros casos las intensidades son muy bajas para ser encontradas y no buscadas como ocurre en este estudio.

Tabla 8-12: Resumen de señales e interpretaciones de los 3 polímeros sintetizados.

INTERPRETACIÓN	FRECUENCIA (cm ⁻¹)					PETD-35%		
	NÚMERO	PETD0%	NÚMERO	PETD100%	Parte no marcada	NÚMERO	NÚMERO	Parte marcada
Tensión C-H Aromática	1	3083	1'	2308	3087	1	1'	2310
Tensión C-H Alifática	2	2912-2966	2'	2121-2149-2194	2909-2966	2	2'	2153-2269
Tensión C=O	3	1729	3'	1728	1727	3	3'	1727
Tensión C=C anillo	4	1617	4'	1587	1615	4	4'	1587
Flexión de CH ₂ y CCH en segmento etilénico	5	1462	5'	1113	1462	5	5'	1117
Flexión de CH ₂ y CCH en segmento etilénico	6	1421	6'	996	1417	6	6'	996
Tensión C(O)-O	7	1291	7'	1284 / 1309	1292	7	7'	1292
Tensión C-C anillo	8	1188	8'	875	1184	8	8'	872
Tensión ester CO-O y C-C etilénico	9	1120	9'	1113	1117	9	9'	1117
Tensión C-C y flexión C-O-C	10	1094	-	-	1095	10	-	-
Tensión O-CH ₂ y C-C stretch del fragmento etilénico en trans	11	998	11'	893	996	11	11'	893
Rocking CH ₂	12	858	12'	847	855	12	12'	848
Torsión anillo y tensión C=O	13	795	13'	801	796	13	13'	-
Tensión C-C anillo	14	703	14'	681	703	14	14'	683
Tensión C-C anillo	15	631	15'	612	631	15	15'	614

Cruzando los resultados obtenidos para los tres polímeros con los de los precursores monoméricos estudiados al principio de este apartado (Tabla 8-13), podemos observar que algunos de los modos vibratorios, como las tensiones C-C del anillo de los cloruros de terftaloilo, permanecen prácticamente inalterados tras la polimerización, pero la mayoría, como es el caso de tensiones C-H/C-D tanto aromáticas como alifáticas o las tensiones C=O de los cloruros, son claramente modificados tras la polimerización.

Tabla 8-13: Comparativa de señales Raman de monómeros precursores y polímeros sintetizados, e interpretación.

Interpretación	Cloruro de tereftaloilo	Cloruro de tereftaloilo-d4	Etilenglicol	Etilen-d4-glicol	PETD0%	PETD100%	PETD35%
Tensión C-H Aromática	3091	2311	-	-	3083	2308	3087 / 2310
Tensión C-H Alifática	-	-	2885-2941	2111-2155-2225	2912-2966	2121-2149-2194	2909-2966 / 2153-2269
Tensión C=O	1639-1757	1639-1748	-	-	1729	1728	1727
Tensión C=C anillo	1603	1586	-	-	1617	1587	1615 / 1587
Flexión de CH ₂ y CCH en segmento etilénico	-	1452*	1468	1112	1462	1113	1462/1117
Flexión de CH ₂ y CCH en segmento etilénico	-	-	-	-	1421	996	1417 / 996
Tensión C(O)-O	1297	1285	1277	-	1291	1284	1292
No asignada	1209	-	-	-	-	-	-
No asignada	-	-	-	1208	-	-	-
Tensión C-C anillo	1170	-	-	-	1188	875	1184/872
Tensión ester CO-O y C-C etilénico	1126*	1118*	-	1112	1120	1113	1117
Tensión C-C y flexión C-O-C	-	-	-	-	1094	-	1095
No asignada	-	-	1080 / 1094	1074	-	-	-
Tensión O-CH ₂ y C-C stretch del fragmento etilénico en trans	-	-	-	984*	998	893	996 / 893
No asignada	-	-	-	952	-	-	-
No asignada	918	-	-	-	-	-	-
No asignada	-	873	-	-	-	-	-
Rocking CH ₂	-	860	863	-	858	847	855 / 848
Torsión anillo y tensión C=O	801	801	-	-	795	801	796
No asignada	-	-	-	740	-	751	755
Tensión C-C anillo	718	-	-	-	703	681	704 / 683
No asignada	-	664	-	-	-	666	666
Tensión C-C anillo	631	614	-	-	631	612	631 / 614

Se han marcado con un asterisco (*) aquellos valores que no tienen una correspondencia teórica con la interpretación mostrada pero que coinciden con la frecuencia.

Una posible contaminación significativa de los precursores monoméricos que no hubiesen reaccionado y no hubiesen sido liberados en los procesos de purificación y desgasificación térmica, podría haber sido detectada con sus señales diferenciadoras, principalmente, a través de las tensiones C=O de los cloruros de ácido o las notorias tensiones O-H de los etilenglicoles.

Uno de los propósitos principales del PETD-35% es comprobar si con este ratio de material marcado reducido, sería suficiente para detectar el marcaje respecto al PETD-0% y si se podría aproximar el ratio de marcaje, ante la posibilidad de establecer códigos basados en distintos ratios.

El primer propósito, la diferenciación respecto al PETD-0% parece posible (Figura 8-26).

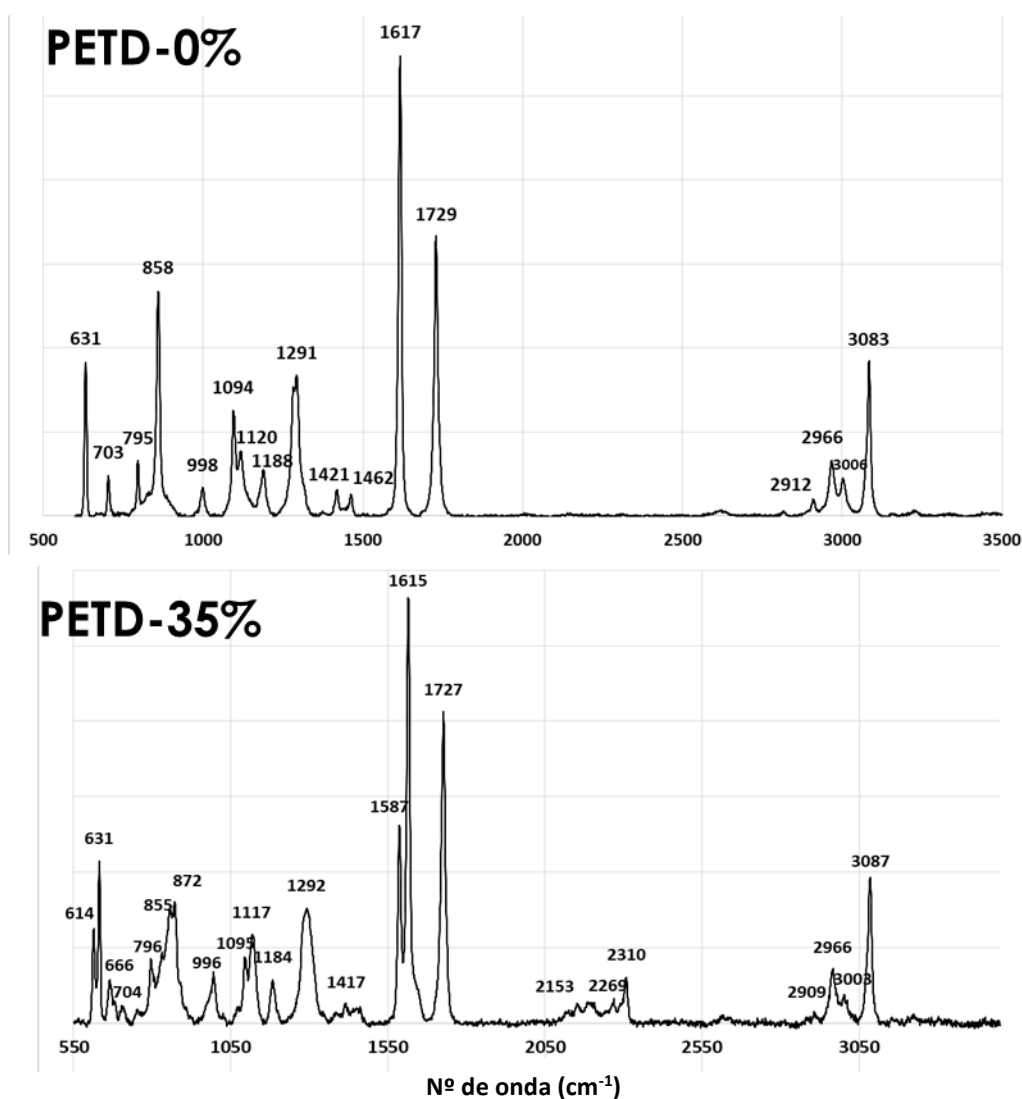


Figura 8-26: Espectros comparados del PET sin marcar y marcado al 35%.

Centrando la atención en las tensiones C-H/C-D y en las tensiones C-C de anillo de 1615/1587 y 631/614, podría establecerse una primera diferenciación.

En las demás bandas el solapamiento de señales y la intensidad relativa hace que la interpretación y la discriminación de señales no sean tan evidentes, pero servirían como factores de confirmación o rechazo.

El segundo propósito, el intentar aproximar el ratio de marcaje se postula más complicado. En el Gráfico 8-1 se analiza el ratio de las alturas de pico de las señales desplazadas y su posible correspondencia con el ratio teórico de marcaje:

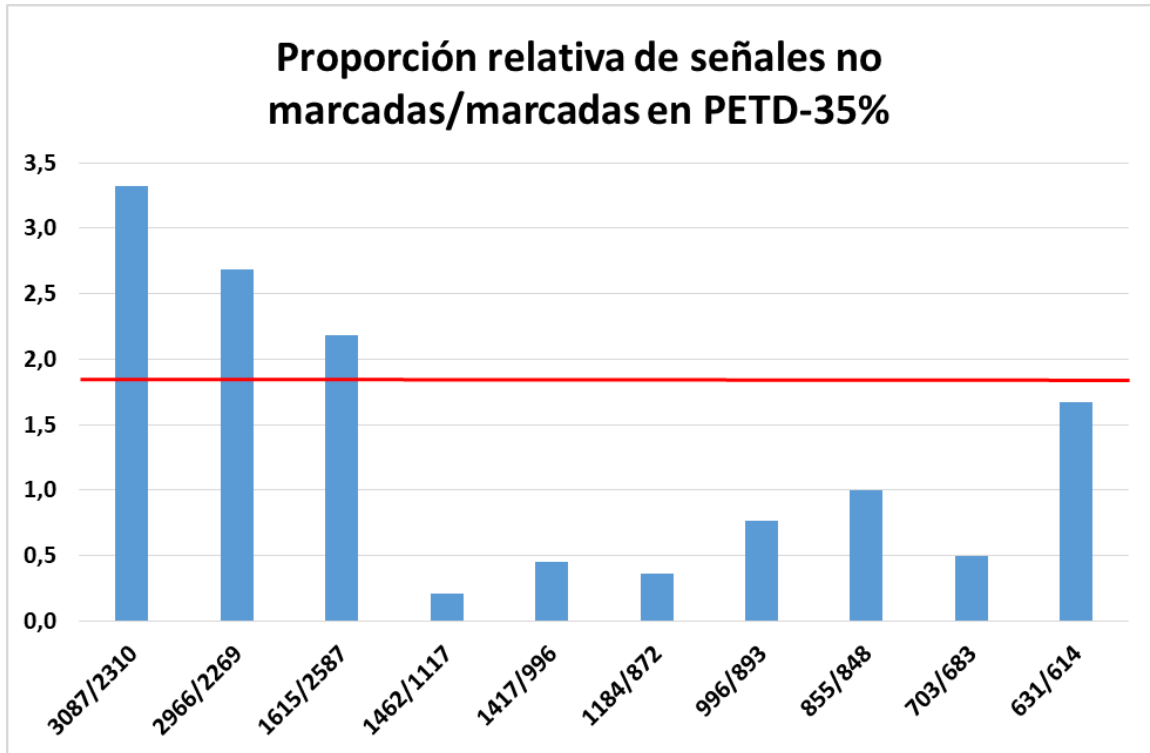


Gráfico 8-1: Ratio de señales y en rojo el ratio de composición teórica, 1.86.

De entre todas las señales, sólo se observa un acuerdo razonable para las bandas 1615/1587 y 631/614 (Figura 8-27):

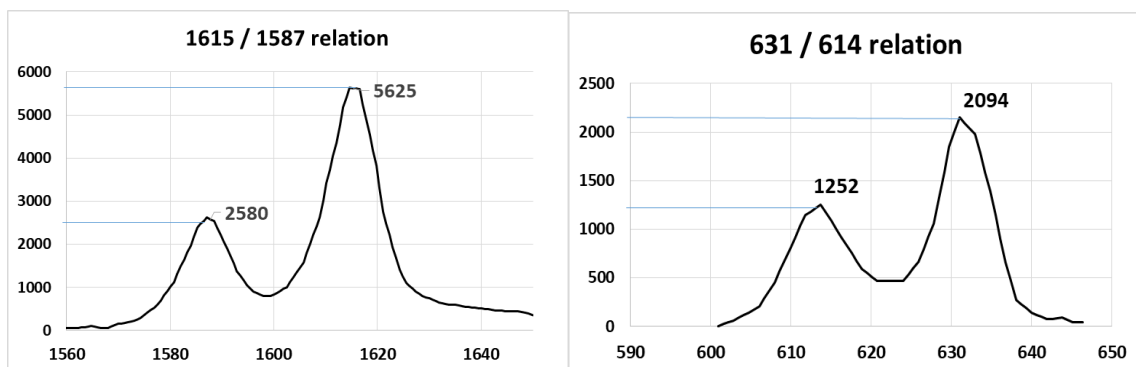


Figura 8-27: Para 1615/1587 (Ratio 2.2:1) y 631/614 (Ratio 1.7:1), la relación de señales es cercana al ratio esperado (1.85:1).

En el resto de bandas el ratio está muy lejos del teórico y en muchos casos incluso es inverso (mayor intensidad de marcado).

Para poder establecer código de marcaje y poder ser diferenciado de otros ratios del mismo material marcado, hará falta una profunda caracterización y buscar las bandas que mejor acuerdo proporcione. En este caso, las tensiones C-C de anillo estudiadas, por intensidad y por proporción relativa, serían las más cercanas a este objetivo.

8.2.2.2 Espectroscopía FTIR

Como se comentó en la caracterización FTIR de los precursores monoméricos, para la interpretación de las bandas obtenidas en los espectros FTIR de los polímeros de PET (marcados y sin marcar) también se ha utilizado como referencia el trabajo de Boerio [163]. Al comparar los espectros de los 3 polímeros sintetizados con los resultados de referencia, se observan bastantes coincidencias con el comportamiento esperado y algunas diferencias reflejados en la Tabla 8-14:

Tabla 8-14: Sumario de principales bandas no afectadas y afectadas por el marcaje con deuterio en los 3 polímeros sintetizados:

Interpretación	Sin marcar	Posiciones H deuteradas	PETD0%	PETD100%	PETD35%
Tensión C-H aromático	3015-3059	2275	3015-3060	2342-2360	3015-3060 / 2344-2365
Tensión C-H alifático	2909-2968	2120-2212	2906-2965	2113-2265	2883-2964 / 2125-2266
Tensión C=O	1725	1725	1713	1712	1713
Tensión C-C anillo	1504	1420	1505	1420	1505 / 1422
Bending CH ₂	1475	108	1470		1469
Tensión C-C anillo	1410	1068	1408	1076	1409 / 1076
Wagging CH ₂	1337	1087	1341	1335	1338
Tensión C(O)-O	1295	1295	1244	1234	1251
Tensión C-C anillo	1109	813	1121	812	1126 / 821
Tensión C-C anillo	1018	803	1019	1022	1019
Tensión C-C anillo	875	806	871	812	873
Modo de flexión de C=O fuera del plano junto con modo de flexión de C-H del anillo fuera del plano	722	635	722	635	724 / 639

Para el análisis detallado de diferencias y similitudes de bandas, se ha dividido el espectro en 4 zonas (Figura 8-28):

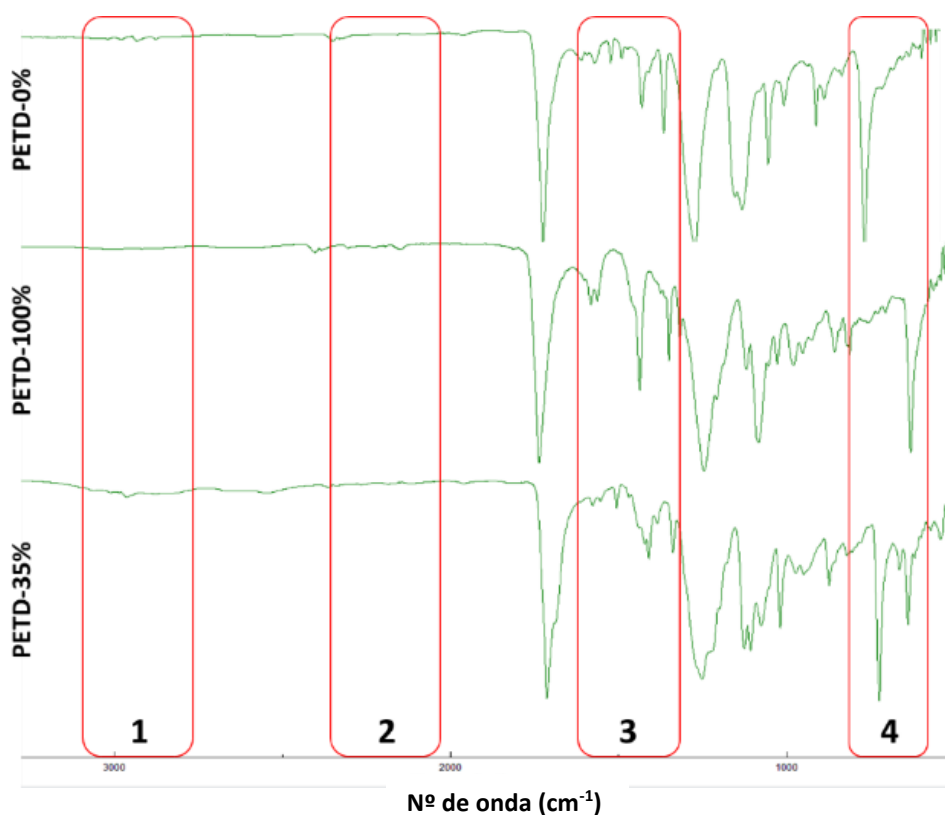


Figura 8-28: Espectros FTIR de los tres polímeros sintetizados en este estudio.

- Zonas 1 y 2:** En esta zona se dan las tensiones C-H y C-D aromáticas y alifáticas. Habitualmente las bandas C-H son de mayor intensidad y como ocurrió en Raman, se esperaba que fuesen uno de los puntos principales de identificación y discriminación. Sin embargo, en este caso la intensidad en todos los casos fue muy baja y si bien es cierto que en el PETD-100% no se aprecia ningún pico significativo en la zona 1, ni tampoco del PETD-0% en la zona 2, las intensidades obtenidas en general son muy bajas y no constituyen un elemento diferenciador claro. Al estudiarlas con algo más de detalle, se vislumbran las señales que atienden a su composición isotópica (Figura 8-29)

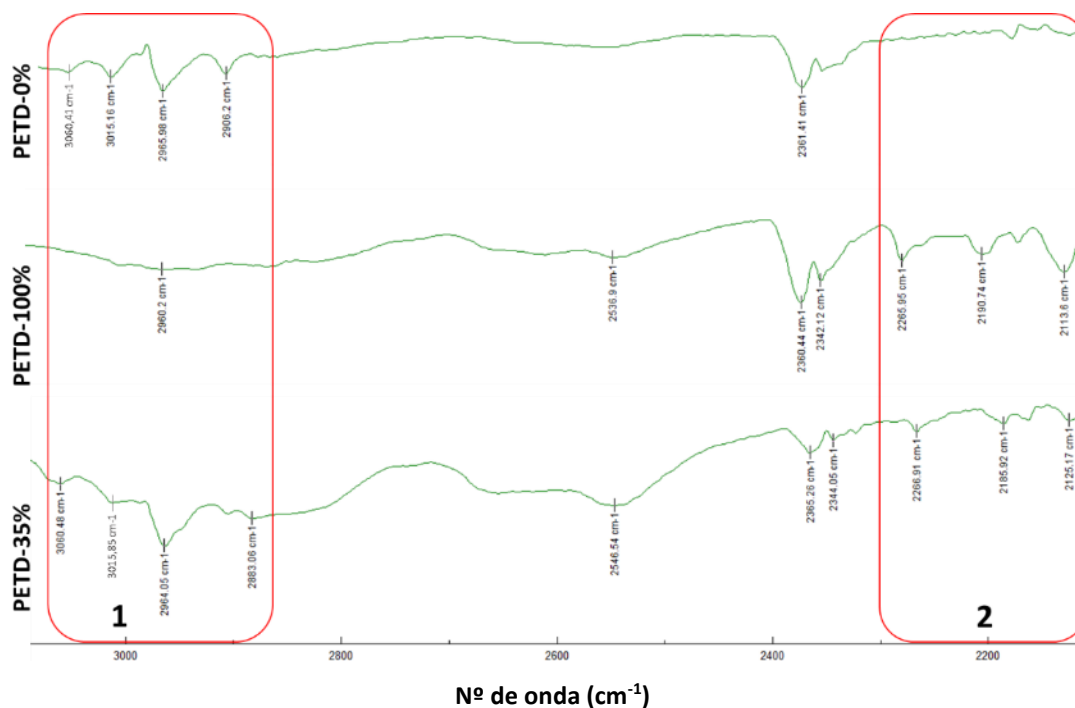


Figura 8-29: Detalles de zonas 1 y 2 para los 3 polímeros.

En un estudio de compuestos separados como este, podría servir como clave de identificación, pero en una matriz problema, con compuestos desconocidos, parece un factor poco determinante para su identificación.

En el PETD-35% hay presencia de todas las señales, pero las C-D son más buscadas que encontradas.

- Zona 3:** En esta zona (Figura 8-30) hay dos cambios claramente apreciables, correspondientes a tensiones C-C del anillo aromático, la banda de 1505 cm⁻¹ en los no marcados, que pasa a una banda intensa a 1420 cm⁻¹ y la de 1410 cm⁻¹ que pasa a 1076 cm⁻¹ en los deuterados (en zona 4). En el PETD-35% hay presencia de todas las señales, aunque la intensidad es muy baja para poder precisar ratios.

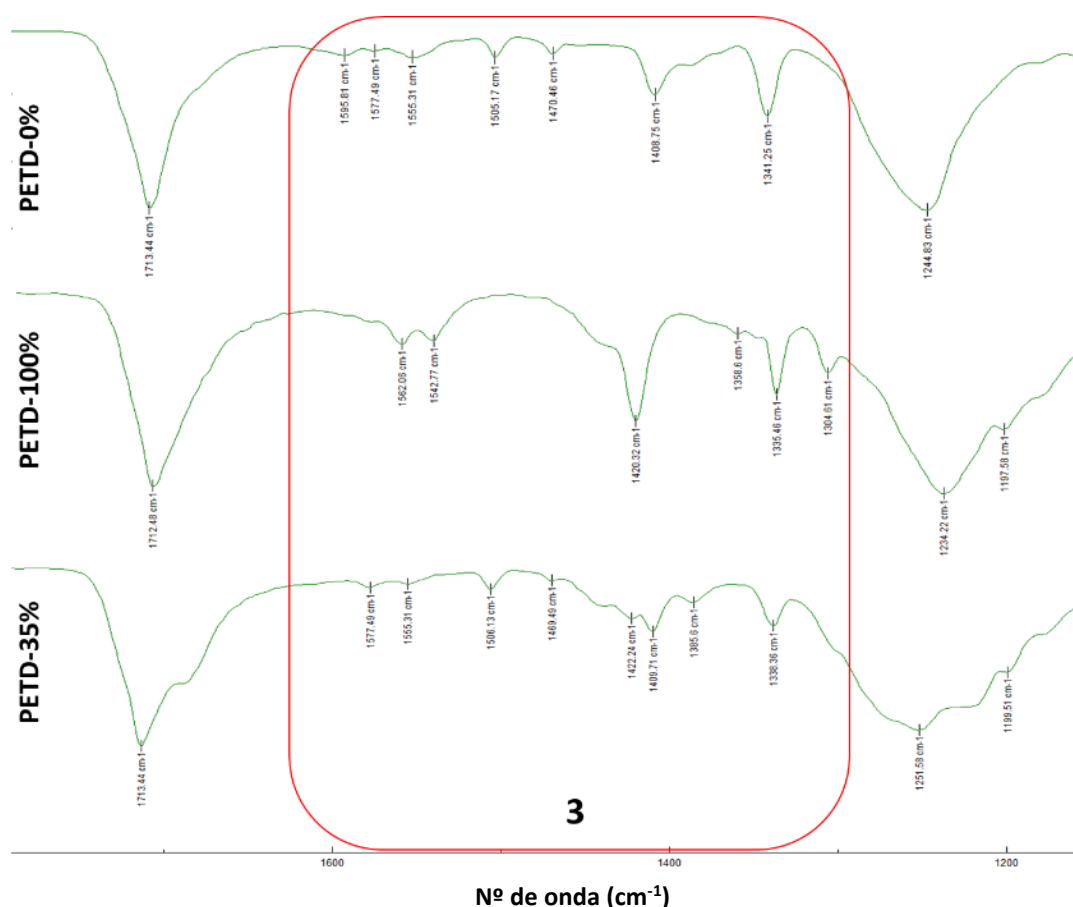


Figura 8-30: Detalles de zona 3 para los 3 polímeros.

La tensión C=O común descrita por Boerio a 1725 cm^{-1} está localizada a $1712\text{-}1713\text{ cm}^{-1}$ en los 3 polímeros sintetizados. La banda de tensión del carbonilo podría estar afectada por el grado de cristalinidad del polímero y esto podría explicar la diferencia encontrada.

Un caso parecido ocurre con la banda descrita como tensión C(O)-O del éster, situada por Boerio a 1295 cm^{-1} y hallada en una banda ancha en los polímeros sintetizados y situada entre $1234\text{-}1251\text{ cm}^{-1}$.

- Zona 4:** En esta zona (Figura 8-31) podemos observar el desplazamiento de 875 a 806 cm^{-1} correspondiente a tensiones C-C del anillo aromático, pero además, encontramos la señal posiblemente más diferenciadora de todo el espectro. La señal descrita como Boerio como torsión del anillo y tensión C=O, produce unas bandas muy intensas a 722 cm^{-1} en no marcados y 635 cm^{-1} en deuterados, con un ratio mixto de ambas señales en el PETD-35%.

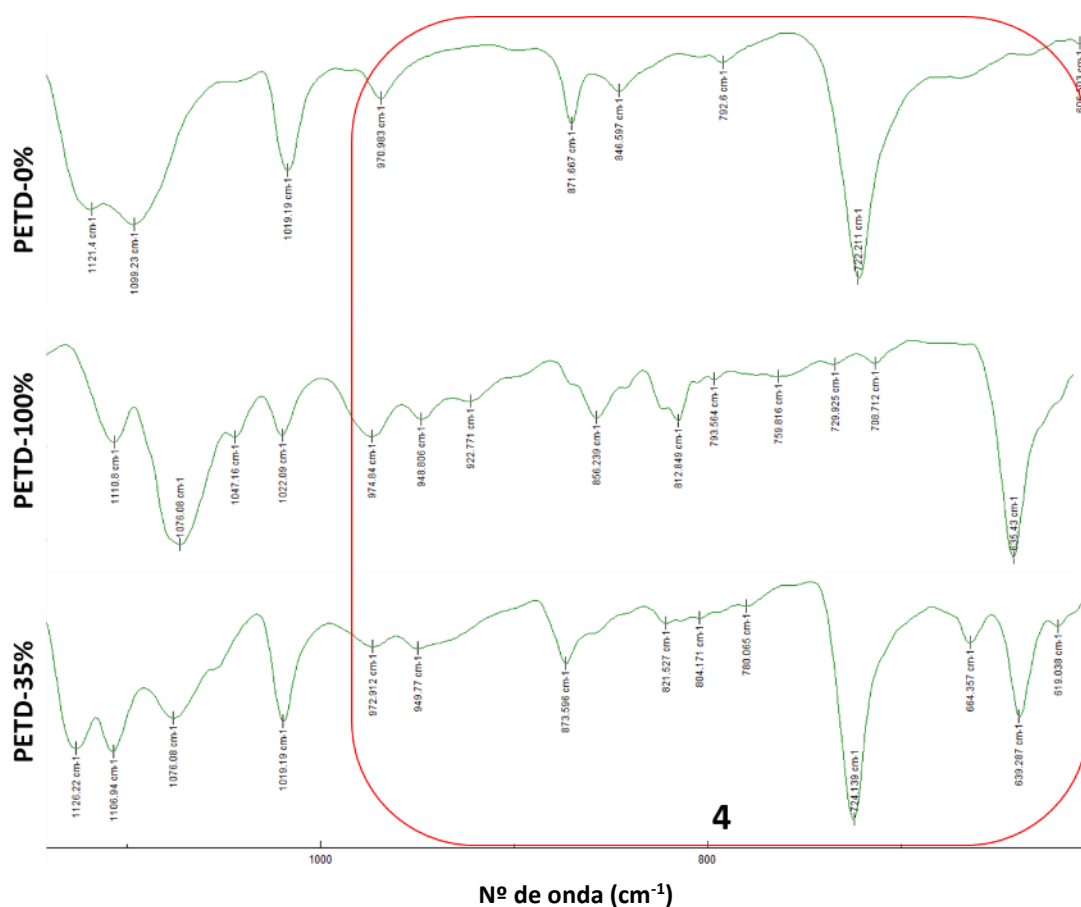


Figura 8-31: Detalles de zona 4 para los 3 polímeros.

En este caso no pudo establecerse una relación de intensidades relativas para el PETD-35%, como se hizo en Raman y GC/MS.

Los espectros FTIR de los polímeros han sido realizados en modo ATR y la señal no tan intensa como en espectros de transmisión directa. A este hecho hay que añadirle que la línea base no es muy regular y la cuantificación de las alturas de pico se ven muy afectadas, no pudiendo realizarse una relación con un mínimo de fiabilidad analítica.

A la vista de los espectros mostrados en las figuras anteriores, las diferencias obtenidas para el marcaje del 35% podrían ser suficientes para identificar el marcaje introducido y distinguirlo en una contaminación encontrada, pero con mayor dificultad que en el caso de Raman. En esta ocasión la baja intensidad de las tensiones C-H y C-D aromáticas y alifáticas no ofrecen garantía de identificación. Las únicas bandas que se muestran con claridad y donde puede observarse un ratio cercano al esperado son las correspondientes a la torsión del anillo y tensión C=O, a 722 cm^{-1} (parte no deuterada) y 635 cm^{-1} (parte deuterada). Una vez identificada esta diferencia, analizando en detalle se podrán percibir las contribuciones (afectadas y no afectadas por la deuteración) de las señales de las tensiones C-C del anillo.

Por último se compararon los espectros de los precursores (etilenglicoles y cloruros) con los polímeros sintetizados, en busca de bandas significativas que indicasen presencia de estos productos sin reaccionar (Tabla 8-15).

Tabla 8-15: Tabla resumen comparativa de bandas de FTIR de precursores y polímeros.

Interpretación	Cloruro de tereftaloilo	Cloruro de tereftaloilo-d4	Etilenglicol	Etilen-d4-glicol	PETD0%	PETD100%	PETD35%
Tensión O-H	-	-	3375	3375	-	-	-
Tensión C-H aromático	3054-3100	2341-2360	-	-	3015-3060	2342-2360	3015-3060 / 2344-2365
Tensión C-H alifático	-	-	2882-2948	2108-2221	2906-2965	2113-2265	2883-2964 / 2125-2266
Tensión C=O	1678-1725	1677	-	-	1713	1712	1713
No asignada	-	-	1650	1648	-	-	-
No asignada	1572	1552	-	-	-	-	-
Tensión C-C anillo	1508	1446	-	-	1505	1420	1505 / 1422
Bending CH2	-	-	1458	1060	1470	1076	1469
Tensión C-C anillo	1406	1069	-	-	1408	1076	1409 / 1076
Wagging CH2	-	-	1332	-	1341	1335	1338
Tensión C(O)-O	1279	1270	-	-	1244	1234	1251
No asignada	1191	1164	-	-	-	-	-
Tensión C-C anillo	1111	858	-	-	1121	812	1126 / 821
Tensión C-C anillo	1018	827	-	-	10919	1022	1019
Tensión C-C anillo	852	-	-	-	871	812	873
No asignada	796	-	-	-	-	-	-
No asignada	778	761	-	759	-	-	-
Flexión de C=O fuera del plano junto con modo de flexión de C-H del anillo fuera del plano	727	637	-	-	722	635	724 / 639

Las 2 principales bandas existentes en los precursores y no halladas en los polímeros, indicativas de la formación del enlace de polimerización son la tensión O-H del etilenglicol y el desplazamiento del carbonilo del cloruro de ácido desde 1677 cm^{-1} a 1713 cm^{-1} en el éster. Estas bandas no son visibles en los polímeros, indicativo de reacción completa y eliminación de monómeros no reaccionados en la purificación.

De las demás bandas características de los monómeros, persisten las correspondientes a los fragmentos no modificados e integrados en la estructura del PET (por ejemplo las

tensiones C-C de anillo) y no se observan en los PET las que no pudieron ser asignadas en los precursores.

8.2.3. Caracterización por espectrometría de masas de los polímeros sintetizados

La mayor parte de los espectros de masas encontrados en bibliografía son espectros generados mediante MALDI-TOF, que permiten estudiar características de la cadena polimérica relevantes para sus propiedades mecánicas, como el peso molecular promedio.

Espectros de masas de la unidad básica de PET son menos frecuentes en bibliografía. El más detallado encontrado es un espectro obtenido mediante Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (TOF-SIMS), mostrado en la Figura 8-32.

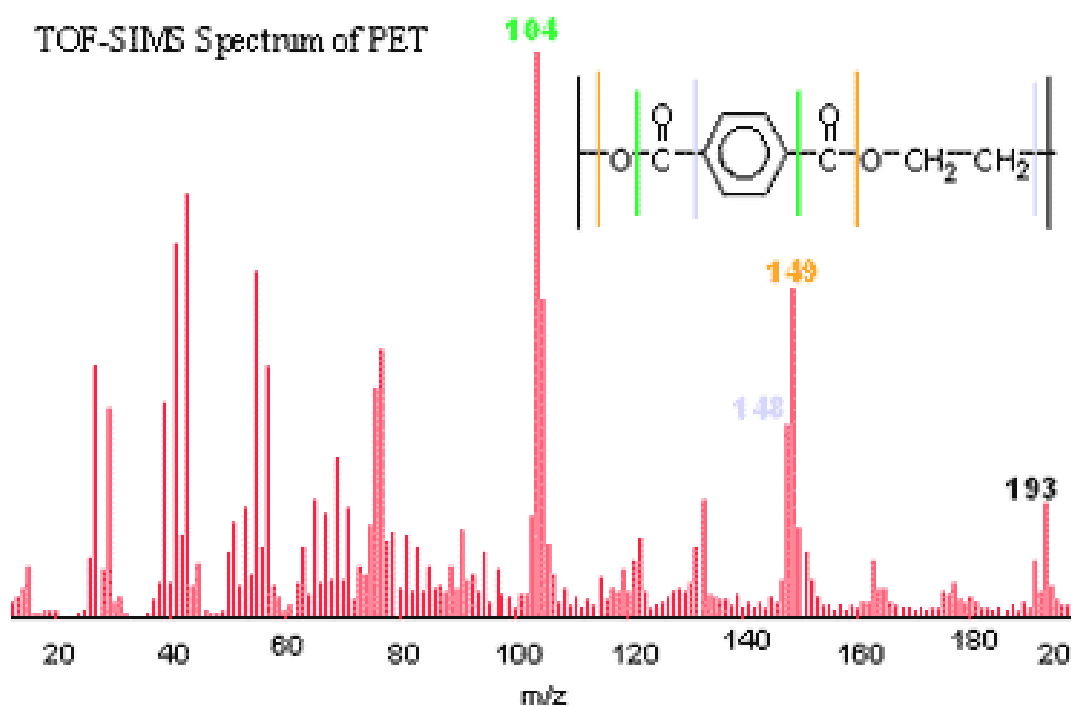


Figura 8-32: Espectro de masas encontrado en bibliografía [177]

Como se explicó previamente el patrón de fragmentación está muy influido por los parámetros de ionización empleados. La longitud de los fragmentos analizados depende principalmente del modo de dilución/degradación del polímero para poder introducirlo y transportarlo hasta la columna cromatográfica del GC/MS

En espectrometría de masas y a pesar los posibles reordenamientos explicados anteriormente (apartado 8.1), la interpretación de señales es algo más directa e intuitiva que en Raman.

El espectro obtenido para el PET sin marcar sintetizado con la metodología del estudio, presenta una buena correspondencia con el encontrado en bibliografía y con un patrón de fragmentación bastante coherente (Figura 8-33)

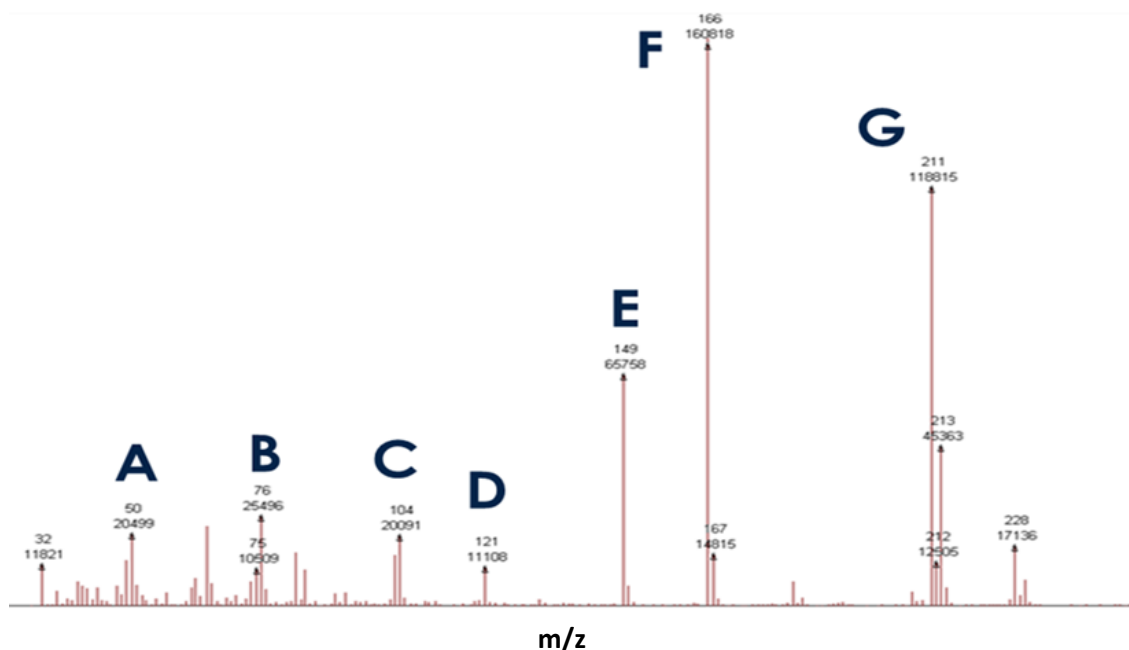


Figura 8-33: Espectro de masas obtenido del PETD-0% y asignación de algunas de las bandas más representativas.

A parte de las bandas típicas de los anillos bencénicos disustituídos: 50/65/76, las bandas más características serían: 104/121/149/166, que corresponden a los fragmentos indicados en la Figura 8-34.

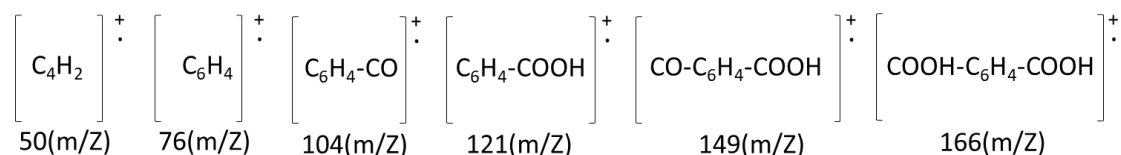


Figura 8-34: Interpretación de fragmentos característicos de PETD-0%

El ion molecular, teóricamente 192 m/Z, tiene una intensidad muy baja. Este ion puede favorecerse con otros métodos de ionización (ionización química) de choque más elástico o modificando los parámetros del Impacto electrónico.

Sin embargo en los espectros obtenidos con el método de dilución/degradación empleado se obtuvieron fragmentos de mayor peso molecular, que se justificarán más adelante y en los que se podrá observar los incrementos isotópicos esperados.

En el patrón de fragmentación del PET deuterado al 100% se observan las mismas masas características del no marcado, pero con el desplazamiento previsto (Figura 8-35).

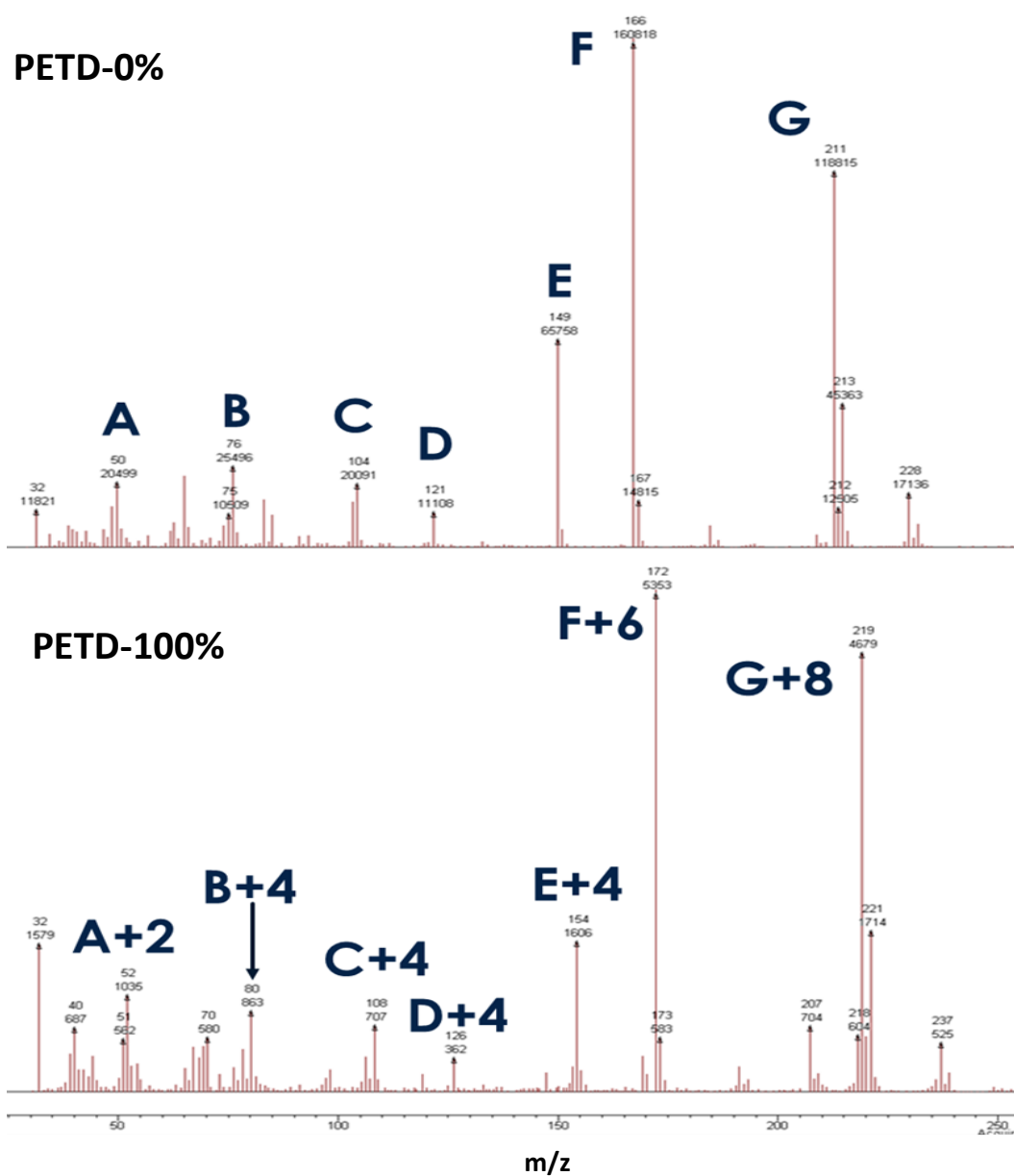


Figura 8-35: Comparativa de espectros de masas del PETD-0% (arriba) y PETD-100% (abajo), e interpretación de los desplazamientos de los fragmentos ocasionados por el marcaje introducido.

En la Tabla 8-16 se muestra la interpretación de los fragmentos encontrados en ambos espectros y la diferencia detectada.

Tabla 8-16: Interpretación de justificación de aumento de masas en fragmentos en PETD-0% y PETD-100%.

<u>FRAGMENTOS DE PETD-0%</u>		<u>FRAGMENTOS DE PETD-100%</u>		<u>JUSTIFICACIÓN</u>
<u>Interpretación</u>	<u>m/Z</u>	<u>m/Z</u>	<u>Interpretación</u>	
C ₄ H ₂	50	52	C ₄ D ₂	(+2) Fragmento de anillo
C ₅ H ₅	65	70	C ₅ D ₅	(+5) Fragmento de anillo + 1 protonación
C ₆ H ₄	76	80	C ₆ D ₄	(+4) Ión fenilo disustituido
C ₆ H ₄ -CO	104	108	C ₆ D ₄ -CO	(+4) Ión fenilo disustituido
C ₆ H ₄ -COOH	121	125	C ₆ D ₄ -COOH	(+4) Ión fenilo disustituido
CO-C ₆ H ₄ -COOH	149	153/154	CO-C ₆ H ₄ -COOH	(+4) Ión fenilo disustituido
COO-C ₄ H ₂ -COO-C ₂ H ₄	166	172	COO-C ₄ D ₂ -COO-C ₂ D ₄	(+6) Grupo etilen + fragmento de anillo (C ₄ H ₂)
COO-C ₆ H ₄ -COO-C ₂ H ₄ -O	211	219	COO-C ₆ D ₄ -COO-C ₂ D ₄ -O	(+8) Ión fenilo disustituido + grupo etilen
COOH-C ₆ H ₄ -COO-C ₂ H ₄ -OH	213	221	COOH-C ₆ H ₄ -COO-C ₂ H ₄ -OD	(+8) Ión fenilo disustituido + grupo etilen

Los patrones de fragmentación del anillo son muy propensos a reordenamientos que favorezcan la estabilidad de los radicales formados y su interpretación es en ocasiones complicada. Por comparación directa con el espectro del PET sin marcar, se puede apreciar un aumento +2 m/Z en el ion 52 (respecto al 50) y un aumento de +4 m/Z en el ion 69 (respecto al 65), correspondientes a 2 y 4 posiciones deuteradas respectivamente. En este caso la diferencia hallada entre los mismos fragmentos de los polímeros marcados y sin marcar ha servido de clave para su interpretación.

El fragmento que más dudas ofrece es el de 65 en PETD-0% y 70 en PETD-100%. En este caso, la única explicación plausible encontrada ha sido la de una protonación sobre el ion fenilo.

En los siguientes fragmentos, el efecto de los 4 deuterios introducidos en el anillo se traslada a los fragmentos de masa superior 80/108/125/153 y constituyen un factor diferenciador de garantía respecto al PETD-0% sin marcar.

Para los fragmentos 166 y 172 la explicación más razonable es la inclusión de un ion donde el anillo esté fragmentado y este unido al sector etilénico.

El ion molecular teórico (192 o 200 en el marcado) prácticamente no aparece en ninguno de los espectros. Aparecen fragmentos de mayor peso molecular que sólo son justificables con la inclusión de grupos hidroxilos adicionales. Independientemente del acierto en las interpretaciones, que deberían ser validadas con estudios mecanísticos más avanzados, el objetivo de este estudio es proponer diferencias que sean detectables y este fin ha sido alcanzado. El espectro característico del PETD-0% y el PETD-100% son suficientemente diferentes para poder ser diferenciados al analizarlos por separado.

El siguiente paso será poder detectarlos y diferenciarlos en el polímero con un ratio del 35% de marcaje. En el PETD-35% se obtuvo un espectro compuesto por la suma de todas

las bandas anteriormente descritas para el PETD-0% y el PETD-100%, con mayor intensidad de las de PETD-0% (Figura 8-36).

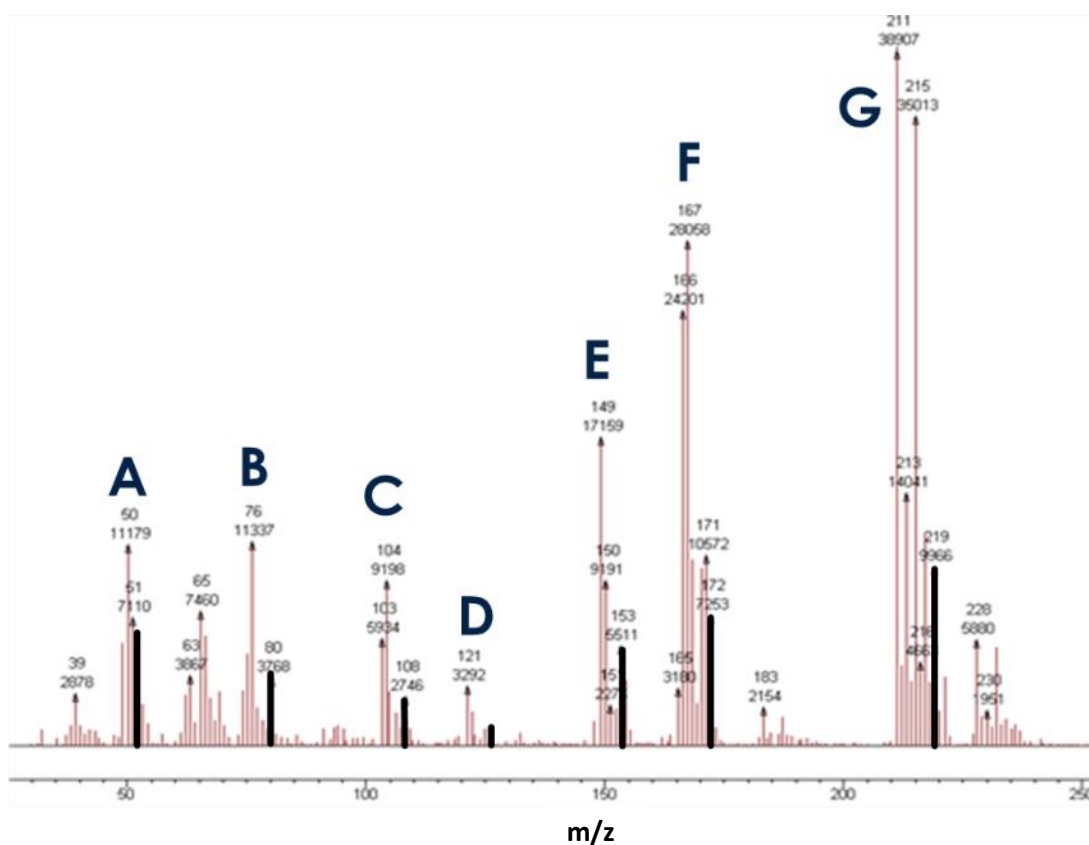


Figura 8-36: las señales de fragmentos no deuterados han sido marcadas con letras, mientras que las afectadas por la deutерación han sido destacadas con una línea negra.

Se estudió la proporción relativa de las principales masas marcadas y sus correspondientes no marcadas, para analizar si el ratio introducido en la síntesis podría ser detectable en el análisis por GC/MS (Gráfico 8-2).

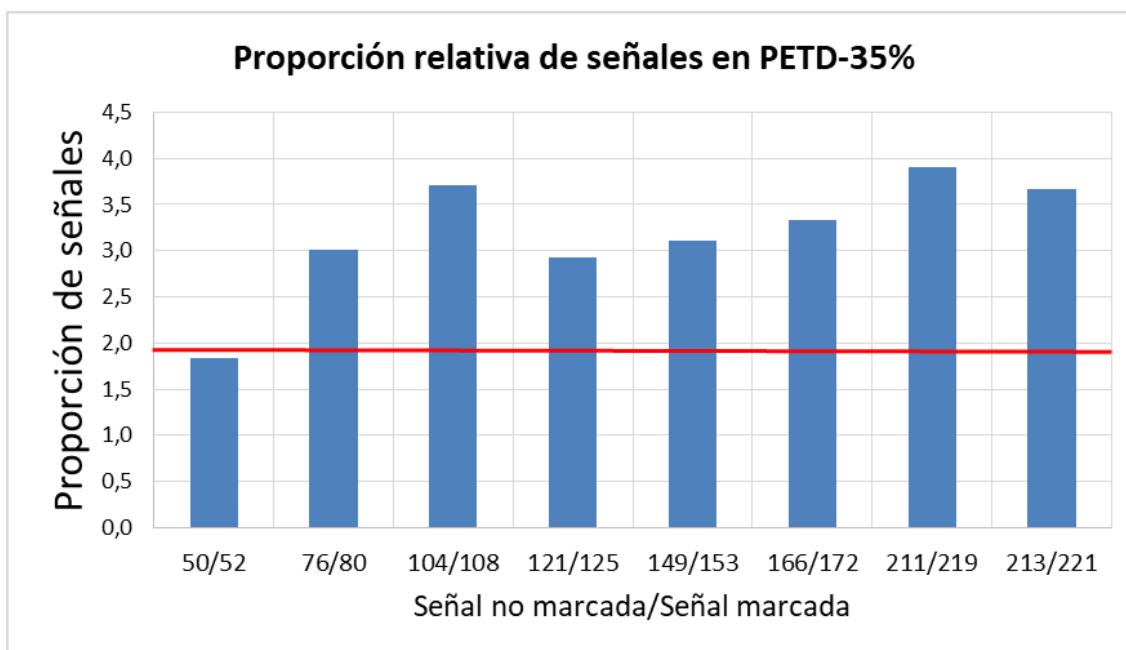


Gráfico 8-2: la línea roja representa el ratio teórico de la composición del polímero, $65/35 = 1,9$.

Se puede observar que en casi todos los casos, excepto en las masas 50/52, la proporción relativa es superior, es decir, se detecta menor proporción de señales marcadas de las teóricas introducidas.

Independientemente del acuerdo con la proporción teórica, el espectro del PETD-35% presenta suficientes diferencias con el PETD-0% para poder ser diferenciado y reducir la masa de material marcado en el producto final (Figura 8-37).

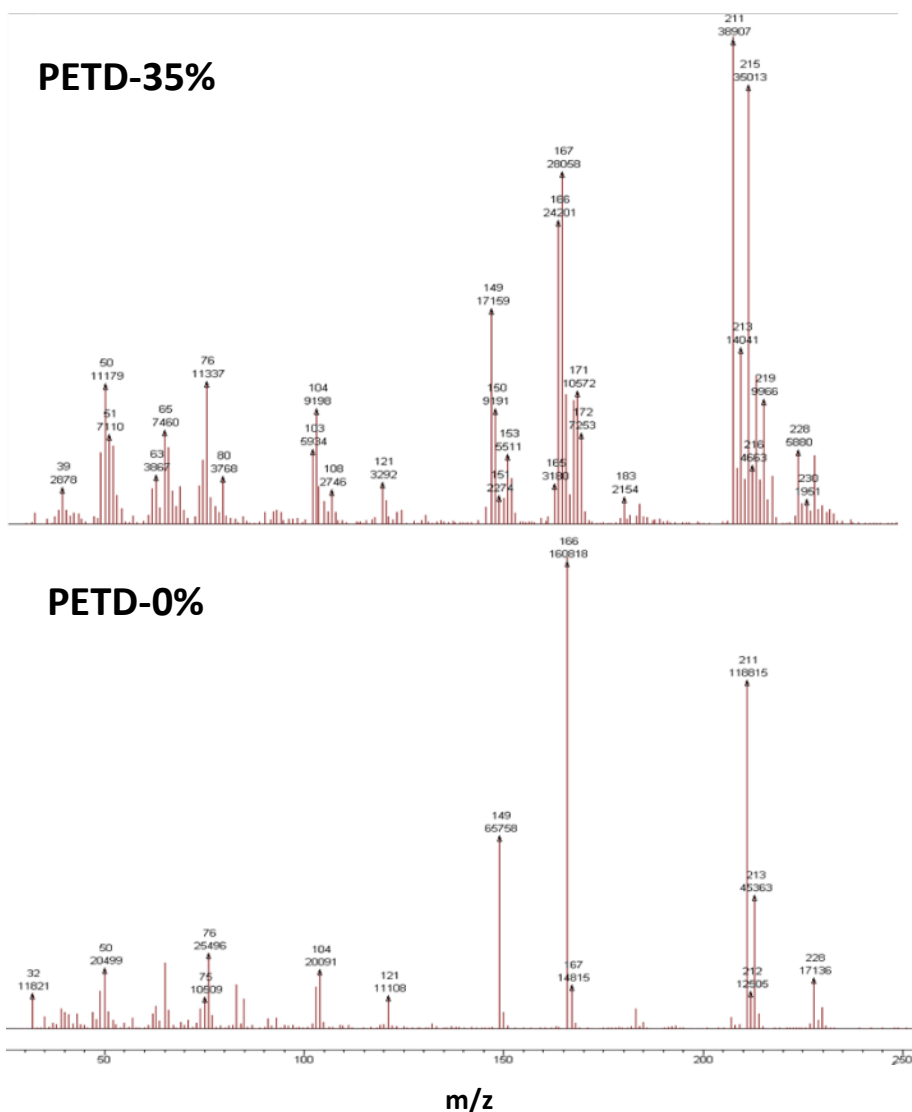


Figura 8-37: El espectro del PET no marcado es más definido que el marcado al 35%

Las diferencias son notorias, tanto los espectros del PET sin marcar, como el marcado al 100% generan unos patrones de fragmentación perfectamente definidos, mientras el de ratio mixto, además de las masas características de ambos, genera una fragmentación adicional que ensucia el espectro y esta característica también resulta diferenciadora.

Realizando una estrategia selectiva de marcaje basada en la búsqueda de las señales más intensas que produzcan diferencia, podría incluso bajarse ese ratio del 35% a niveles más económicos con garantía de detección. También podría intentarse establecer un código de marcaje único, que permitiese identificar un material en concreto por su ratio.

Un ejemplo de una estrategia más eficiente sería:

- Analizar el espectro sin marcar y marcado del compuesto de interés y buscar las señales de más intensidad, para proponerlas como bandas de identificación de ratio de marcaje. En el ejemplo de la figura (PETD-35) las señales más intensas serían las de 167 Vs 172 y 211 vs 219.

Como se explicó anteriormente, la espectrometría de masas ofrece un amplio abanico de posibilidades para regular la intensidad del fraccionamiento de las moléculas. Con estas variaciones se puede alterar el patrón de fragmentación y proponer métodos que potencien una mayor intensidad de fragmentos de masa alta (choques elásticos y de menor energía) o mayor cantidad de fragmentos de masa baja (choques inelásticos de alta energía).

Otra opción es restringir el rango de análisis y obtener resultados filtrando en la zona de interés.

Las opciones son múltiples y los usuarios expertos son capaces de moldear el perfil de fragmentación en los resultados obtenidos. En este trabajo, para limitar el número de variables, se ha realizado un fraccionamiento de energía alta, como es el impacto electrónico, pero de intensidad moderada, lo que permite obtener fragmentos ionizados de tamaño medio. Sobre estos resultados se han analizado selectivamente las masas de interés.

Sobre un ratio propuesto de compuesto/polímero sintetizado, representarlas por separado o como sumatorio de las más intensas y analizar su capacidad de identificación en el entorno planteado.

- Sobre las señales a estudiar y sus ratios, habrá que determinar un umbral de detección, la masa mínima de material analizado que permitiría detectar el ratio artificialmente introducido del material isotópicamente marcado. Habitualmente se expresa como una señal un número x de veces mayor que la relación señal/ruido.

8.2.4. Estudio de contaminación forzada mediante desgasificación en polímeros sin desgasificación térmica

Como se mostrará más adelante, en los resultados de desgasificación de los polímeros sintetizados y purificados mediante desgasificación térmica, obtuvieron bajas tasas de desgasificación y tasas prácticamente nulas de condensación sobre discos fríos.

El objetivo principal de este estudio es la identificación inequívoca de los polímeros y compuestos orgánicos en una contaminación dada. Como en los ensayos de desgasificación no se consiguió obtener esta contaminación en forma de condensable, se decidió forzar una nueva desgasificación, ensayando en esta ocasión muestras de los polímeros sintetizados antes de ser sometidos a desgasificación térmica de limpieza.

Lamentablemente, la cantidad de muestra reservada de cada polímero antes del tratamiento de desgasificación térmica era prácticamente residual, en el entorno de los 30-60 mg. Esta cantidad es suficiente para realizar análisis que requieran poca masa (GC/MS o FTIR), pero no para repetir un ensayo de desgasificación según norma (3 cápsulas de 100-300 mg por material).

Para asegurar la efectividad del proceso de condensación, se colocó toda la masa restante de cada uno de los 3 polímeros en sendas cápsulas (1 cápsula por polímero) y se enfrentaron a células de NaCl, para su posterior análisis mediante FTIR.

Exceptuando las masas requeridas, el resto del ensayo se realizó según la norma, alcanzando 125°C para las muestras, 25°C para las células y $P < 10^{-5}$ mbar durante 24 horas.

Como era de esperar, se obtuvo una masa apreciable de condensable en los tres casos, mostrando una vez más la necesidad de realizar tratamientos de desgasificación térmica de limpieza a materiales que van a ser sometidos a vacío.

En este caso, los espectros fueron realizados en transmisión directa, en lugar de ATR como se hizo con la caracterización de los polímeros. Además estas contaminaciones pueden haber arrastrado alguna impureza. Todo esto hace que los espectros de estas células sean más intensos y más complejos (Figura 8-38).

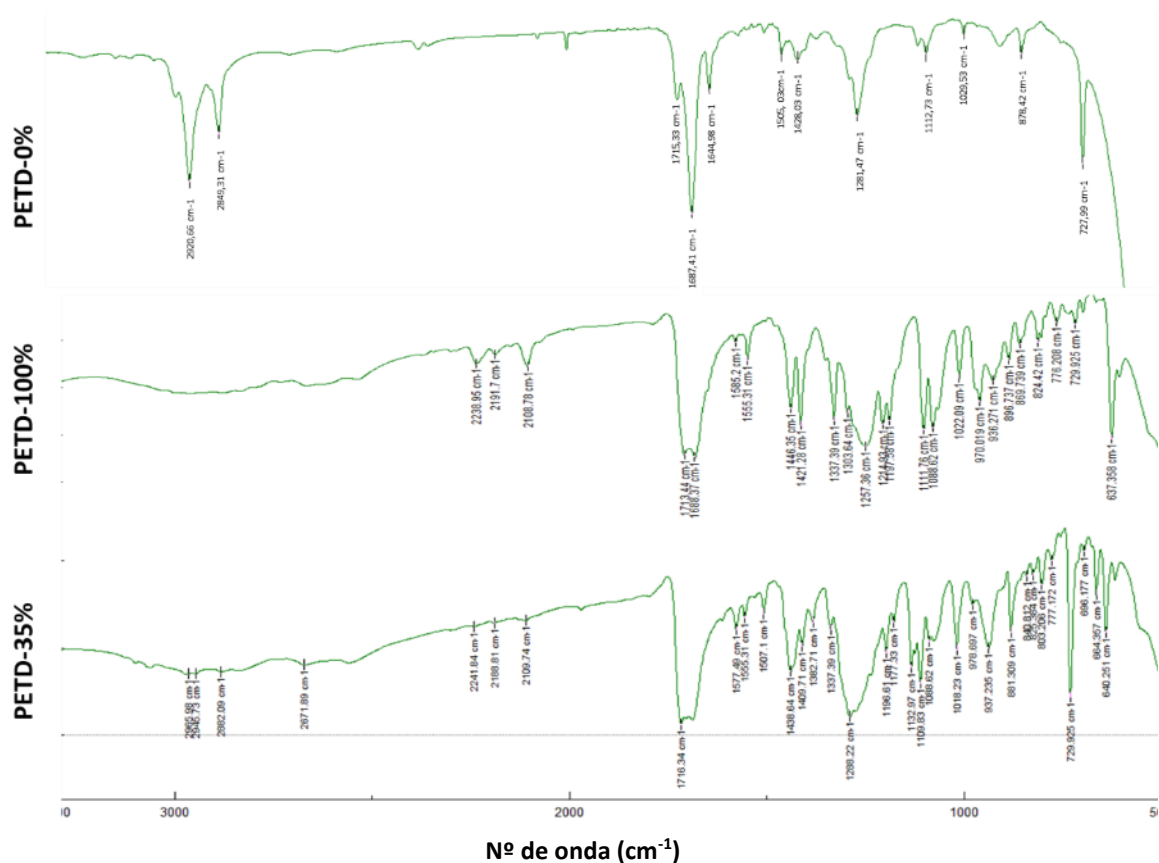


Figura 8-38: Comparativa de espectros de células de condensables de polímeros no sometidos a desgasificación térmica previa.

Las diferencias y similitudes generales en las bandas descritas en la caracterización de los polímeros, se pueden apreciar también en los espectros de las contaminaciones:

- Las tensiones C-H y C-D aparecen con intensidad media en los espectros de los polímeros PETD-0% y PETD-100%, especialmente las alifáticas y en menor medida las aromáticas, mientras que en el PETD-35%, la intensidad es muy baja y la identificación es más buscada que encontrada. En este caso, el ratio del 35% parece insuficiente para la detección del material.
- En las bandas comunes, las no afectadas teóricamente por el marcaje, se producen algunas diferencias notorias. La más relevante podría ser el segundo pico que aparece paralelo a la tensión C=O del éster. La interpretación que se ha realizado en este trabajo, es que esta banda podría corresponder a:
 - Impurezas del cloruro de tereftaloilo que no hubiesen reaccionado y no hubiesen sido arrastradas en la purificación con lavados de carbonato potásico. En los cloruros aparece una banda a algo sobre 1678 cm^{-1} , pero también aparecen una sobre 1725 cm^{-1} y no parece el caso de los espectros detectados.
 - A ácido carboxílico, que presenta su banda más intensa localizada sobre 1685 cm^{-1} . En este caso (banda a 1688 cm^{-1}), podría proceder una hidrólisis parcial del polímero [178] debido a la falta de aditivos antioxidantes en su

composición. Este efecto podría también haber afectado a la tensión C(O)-O, ensanchando la banda hacia frecuencias más bajas como ocurre en el ácido.

- De nuevo, la diferencia más apreciable está en la señal descrita por Boerio como flexión de C=O fuera del plano junto con modo de flexión de C-H del anillo fuera del plano, la cual produce unas bandas muy intensas a 722 cm^{-1} en no marcados y 635 cm^{-1} en deuterados, con un ratio mixto de ambas señales en el PETD-35%.

Analizando en detalle en la zona entre 1800 y 500 cm^{-1} se pueden apreciar otras diferencias menos notorias, pero también importantes (Figura 8-39).

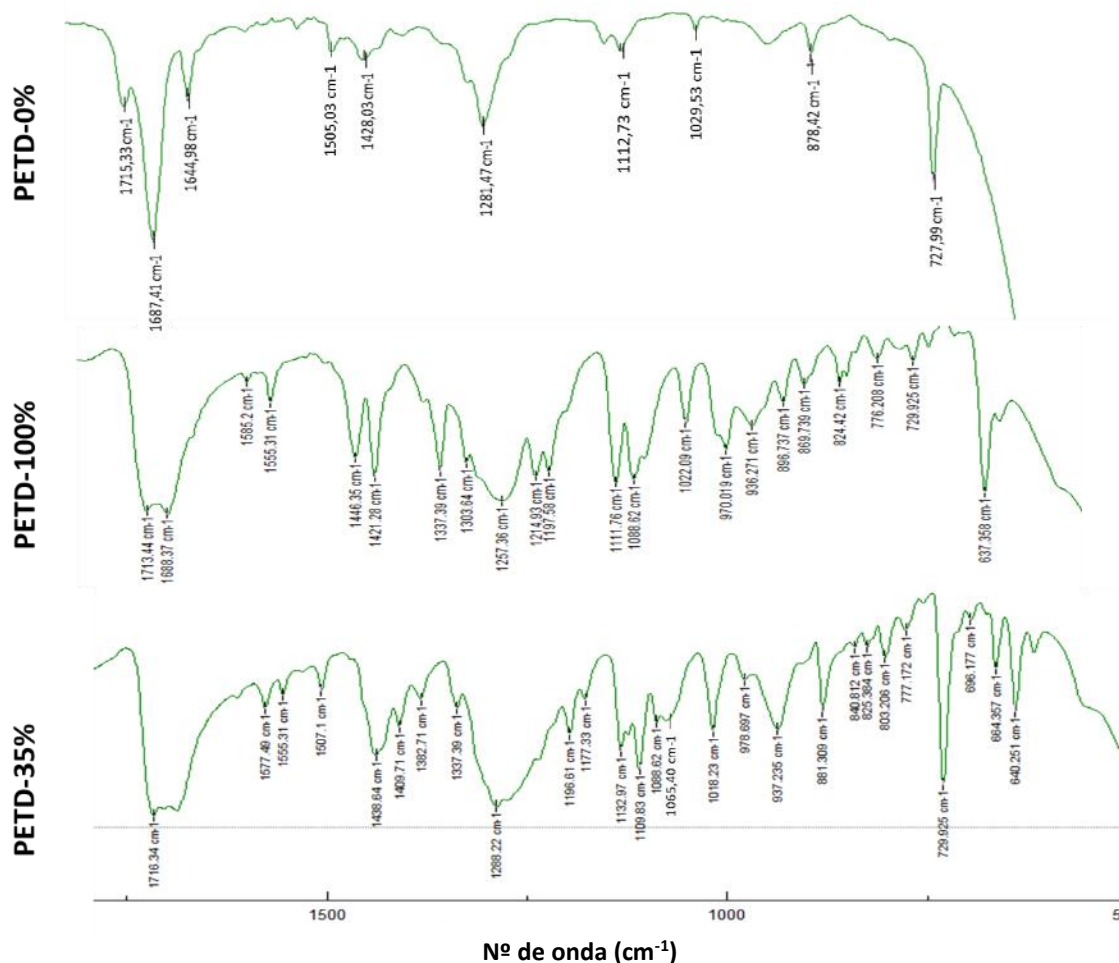


Figura 8-39: Detalle de comparativa de espectros de FTIR del condensable de los 3 polímeros.

Principalmente estas diferencias se centran en las tensiones C-C del anillo aromático:

- La banda de 1504 cm^{-1} en los no marcados, que pasa a una banda intensa a 1420 cm^{-1} en los deuterados.
- La de 1410 cm^{-1} que pasa a 1088 cm^{-1} en los deuterados.
- Como ya ocurría en los espectros directos por ATR de los polímeros, la zona de huella dactilar por debajo de 1000 cm^{-1} , es mucho más complicada en los

espectros marcados que en el PET sin marcar, donde prácticamente sólo hay una banda significativa, las de 878 cm^{-1} .

Estas diferencias podrían permitir, con una buena caracterización previa, distinguir entre las contaminaciones de los 3 tipos de polímeros desgasificados.

Comparando los espectros de los polímeros desgasificados con los de los precursores poliméricos, además podríamos detectar contaminaciones significativas de estos (Tabla 8-17):

Tabla 8-17: Comparativa de espectros FTIR de contaminaciones condensadas de los 3 polímeros sintetizados y sus monómeros precursores:

Interpretación	Cloruro de tereftaloilo	Cloruro de tereftaloilo-d4	Etilenglicol	Etilen-d4-glicol	PETD0% (Condensado)	PETD100% (Condensado)	PETD35% (Condensado)
Tensión O-H	-	-	3375	3375	-	-	-
Tensión C-H aromático	3054-3100	2341-2360	-	-	-	-	-
Tensión C-H alifático	-	-	2882-2948	2108-2221	2849-2920	2108-2238	2882-2965 / 2109-2241
Tensión C=O	1678-1725	1677	-	-	1687-1715	1688/1713	1688 / 1716
No asignada	-	-	1650	1648	1644	-	-
No asignada	1572	1552	-	-	-	1555 / 1585	1555 / 1577
Tensión C-C anillo	1508	1446	-	-	1505	1446	1507 / 1438
Bending CH2	-	-	1458	1060	-	-	1469
Tensión C-C anillo	1406	1069	-	-	1428	1088	1065
Wagging CH2	-	-	1332	-	-	1337	1337
Tensión C(O)-O	1279	1270	-	-	1281	1257	1288
No asignada	1191	1164	-	-	-	1197	1196 / 1177
Tensión C-C anillo	1111	858	-	-	1112	1111 / 869	1109 / 881
Tensión C-C anillo	1018	827	-	-	1029	1022 / 824	1018 / 840
Tensión C-C anillo	852	-	-	-	878	-	881
No asignada	796	-	-	-	-	-	803
No asignada	778	761	-	759	-	776	777
Flexión de C=O fuera del plano junto con modo de flexión de C-H del anillo fuera del plano	727	637	-	-	727	729 / 637	729 / 640

En negrita se han marcado las bandas que no fueron asignadas a los modos encontrados en el PET y que podrían corresponder exclusivamente de restos de precursores no reaccionados. Algunas de estas bandas se pueden apreciar en los espectros de los productos condensados, algo que no ocurría con los PET analizados directamente y que habían sido sometidos a desgasificación térmica.

Estas señales encontradas son de muy baja intensidad, muy por debajo de las señales de los PET, lo que indica que la contaminación es residual, pero con una buena caracterización previa podrían detectarse.

8.2.5. Resumen de resultados y adecuación al objetivo 2

Los polímeros sintetizados y los precursores empleados, se analizaron mediante espectrometría de masas y espectroscopía Raman (las mismas técnicas que se utilizarán en el ExoMars 2020). Se completó el estudio mediante espectroscopía FTIR, comúnmente utilizada en estudio de contaminación molecular orgánica y determinación del material condensado en los ensayos de desgasificación.

La caracterización de los precursores se realizó para caracterizar algunas de las bandas provenientes de los monómeros precursores y que después permanecerán en fragmentos de los polímeros sintetizados, comprobar la efectividad de la polimerización, e identificarlos en posibles contaminaciones.

En los polímeros sin marcar (PETD-0%) y el íntegramente marcado (PETD-100%), se analizaron las diferencias generadas por el marcaje, para a continuación estudiar la identificación diferencial del ratio reducido de marcaje (PETD-35%).

En las dos espectroscopías vibracionales (Raman y FTIR) se utilizaron los trabajos de Boerio *et al.* [163] y el de Prystupa *et al.* [164], como referencia para la interpretación de los modos vibratorios de las bandas detectadas. El resumen de las principales diferencias observadas se muestran en la Tabla 8-18 y Tabla 8-19.

Tabla 8-18: Resumen de diferencias más destacadas en estudio mediante Raman:

Modos Vibracionales	PETD-0% Frecuencia (cm⁻¹)	PETD-100% Frecuencia (cm⁻¹)
Tensión C-H aromática	3083	2308
Tensión C-H aromática	2912, 2966, 3006	2121, 2194, 2149
Tensión C-C anillo	1617	1587
Tensión C-C anillo	631	612

Tabla 8-19: Resumen de diferencias más destacadas en estudio mediante FTIR:

Modos Vibracionales	PETD-0%	PETD-100%
	Frecuencia (cm ⁻¹)	Frecuencia (cm ⁻¹)
Tensión C-H alifático	2909-2968	2120-2212
Tensión C-C anillo	1504	1420
Tensión C-C anillo	1410	1068
Torsión anillo y tensión C=O	722	635

En ambos casos, las señales correspondientes a las tensiones C-H y C-D, tanto alifáticas como aromáticas, sufrieron el mayor desplazamiento, desde el rango de 2850-3050 cm⁻¹ a 2100-2350 cm⁻¹. En estos enlaces, siguiendo el modelo del oscilador armónico, es donde se produce una mayor diferencia de la masa reducida de los átomos integrantes. A pesar de no haber mostrado una intensidad elevada de picos, las bandas y su desplazamiento son notorios porque estas zonas son zonas relativamente libres de interferencias con otras señales.

Las bandas correspondientes a los modos de tensión C-C del anillo aromático también mostraron desplazamiento y acuerdo con lo reportado por Boerio. En Raman la señal más intensa en el espectro, localizada a 1617 cm⁻¹, se ve totalmente desplazada a 1587 cm⁻¹ en el PETD-100% y la de 631 cm⁻¹ de intensidad media, se desplaza a 612 cm⁻¹ con el marcaje.

Estos mismos modos en FTIR mostraron sus desplazamientos más significativos en las bandas de 1504 y 1410 cm⁻¹ en el PETD-0% que se desplazaron a 1420 y 1076 cm⁻¹ respectivamente.

Sin embargo, en FTIR la diferencia más notoria, en cuanto a intensidad de señal, encontrada en todo el rango espectral analizado, fue el modo descrito por Boerio como flexión de C=O fuera del plano junto con modo de flexión de C-H del anillo fuera del plano, cuya banda intensa a 722 cm⁻¹ en el PETD-0%, se desplazó a 635 cm⁻¹ en el PETD-100%.

El análisis del PETD-35% por Raman, en comparación con el PETD-0%, muestra que las diferencias obtenidas para el marcaje del 35% podrían ser suficiente para identificar el marcaje introducido. Centrando el estudio en las tensiones C-H y C-D aromáticas y alifáticas y las C-C del anillo descritas en el párrafo anterior y optimizando la medida en los rangos espectrales donde aparecen podría reducirse el ratio más allá del 35% con garantía de identificación.

En el caso del análisis del FTIR en el PETD-35%, las tensiones C-H y C-D aromáticas y alifáticas, son de baja intensidad y no son definitorias. Para poder distinguirlo, habría que identificar las señales más visibles, las de torsión del anillo y tensión C=O en primer lugar y analizar los ratios mixtos encontrados en las tensiones C-C del anillo.

En ninguno de los polímeros se apreció presencia de aquellas bandas de los precursores, que no estaban asociadas a los modos asignados. Esto podría ser indicativo de efectividad del tratamiento de desgasificación térmica.

Los resultados de espectrometría de masas mostraron incluso mejor correspondencia con la sustitución isotópica. Las medidas obtenidas en espectrometría de masas son totalmente dependientes de las masas de los fragmentos ionizados, por tanto es una técnica idónea, de una alta sensibilidad para captar las modificaciones isotópicas. En la comparación de los patrones de fragmentación de PETD-0% y PETD-100% se observaron los aumentos de masas correspondientes a los deuterios introducidos en las posiciones aromáticas (masas bajas) y en fragmentos de mayor masa se observa el aumento +8 m/Z correspondiente a la molécula completa de PE. En este caso todas las bandas mostradas previamente en la Tabla 8-16 son diferenciadoras.

Tabla 8-16: Interpretación de justificación de aumento de masas en fragmentos en PETD-0% y PETD-100%.

<u>FRAGMENTOS DE PETD-0%</u>		<u>FRAGMENTOS DE PETD-100%</u>		<u>JUSTIFICACIÓN</u>
<u>Interpretación</u>	<u>m/Z</u>	<u>m/Z</u>	<u>Interpretación</u>	
C ₄ H ₂	50	52	C ₄ D ₂	(+2) Fragmento de anillo
C ₅ H ₅	65	70	C ₅ D ₅	(+5) Fragmento de anillo + 1 protonación
C ₆ H ₄	76	80	C ₆ D ₄	(+4) Ión fenilo disustituido
C ₆ H ₄ -CO	104	108	C ₆ D ₄ -CO	(+4) Ión fenilo disustituido
C ₆ H ₄ -COOH	121	125	C ₆ D ₄ -COOH	(+4) Ión fenilo disustituido
CO-C ₆ H ₄ -COOH	149	153/154	CO-C ₆ H ₄ -COOH	(+4) Ión fenilo disustituido
COO-C ₄ H ₂ -COO-C ₂ H ₄	166	172	COO-C ₄ D ₂ -COO-C ₂ D ₄	(+6) Grupo etilen + fragmento de anillo (C ₄ H ₂)
COO-C ₆ H ₄ -COO-C ₂ H ₄ -O	211	219	COO-C ₆ D ₄ -COO-C ₂ D ₄ -O	(+8) Ión fenilo disustituido + grupo etilen
COOH-C ₆ H ₄ -COO-C ₂ H ₄ -OH	213	221	COOH-C ₆ H ₄ -COO-C ₂ H ₄ -OD	(+8) Ión fenilo disustituido + grupo etilen

Independientemente del acierto en la interpretación de los fragmentos generados, las diferencias de masas son claramente observables en el PETD-100%.

El espectro del PETD-35% presentó suficientes diferencias cuando se compara con el PETD-0% para poder ser identificado y poder reducir la masa de material marcado en el producto final. El polímero de ratio mixto, además de las masas características de ambos, genera una fragmentación adicional que ensucia el espectro y esta característica también resulta diferenciadora.

Sin embargo, el método empleado no permitió realizar una aproximación cuantitativa al ratio de la composición, a través de la comparación de las señales relativas. Si se deseara generar un código de señal que permitiera identificar un ratio introducido o reducir el ratio de marcaje significativamente, habría que diseñar una estrategia de marcaje y análisis más exhaustiva.

En futuros trabajos se contempla la opción de explorar ratios más reducidos de material marcado (<5-10%) en componentes de interés, diseñando estrategias de identificación

basadas en las señales más favorables por su intensidad o por su independencia con otras señales en el espectro.

También se pretende extender el estudio de estos compuestos con otra técnica muy selectiva al marcaje isotópico, la resonancia magnética nuclear (RMN).

En la última etapa de identificación de los compuestos, la determinación del material desgasificado y condensado en los ensayos de desgasificación mediante FTIR, igual que ocurrió en el análisis directo de los polímeros, las tensiones C-H y C-D son visibles, pero no tan intensas como era de esperar. Las bandas más definitorias son las flexión de C=O fuera del plano junto con modo de flexión de C-H del anillo fuera del plano y estudiando en mayor detalle, las tensiones C-C del anillo. La identificación de una contaminación de los polímeros marcados, incluso el de ratio 35%, parece factible.

En estos espectros, comparándolos con los de los precursores sí que se aprecian algunas bandas que podrían indicar alguna contaminación residual de ellos. Estos polímeros no habían sido sometidos a tratamiento de desgasificación térmica y es razonable que aparezcan entre los productos condensados.

8.3. RESULTADOS DE OBJETIVO 3: ENSAYOS DE VALIDACIÓN ESPACIAL PARA LOS POLÍMEROS PROPUESTOS

8.3.1. Ensayo de desgasificación de los polímeros sintetizados

Como se comentó en la introducción, todos los materiales que se utilizarán en una misión espacial deben cumplir con el conjunto de validación de prueba, que estará determinado por los requisitos particulares de la misión y la exposición a los agentes del entorno espacial.

En el caso del PET de ExoMars se realizaron dos ensayos de comportamiento en vacío: detección de desgasificación de acuerdo con el ECSS-Q-ST-70-02C (2008): *Thermal vacuum Outgassing test for the screening of space materials* [99] y el estudio de la desgasificación cinética basada en el ECSS -Q-TM-70-52A (2011): *Kinetic Outgassing of materials for space* [100]. El estudio de la cinética es un estudio avanzado para evaluar las características de desgasificación a largo plazo de los materiales, una caracterización más profunda de su comportamiento, pero más complejo y costoso. En ese estudio, puesto que se trata de establecer una prueba de concepto básica de la validez de la presente tecnología, solo se realizaron las pruebas de *screening*.

Igual que se hizo en la caracterización polimérica mediante TGA y DSC, los resultados de los PET sintetizados se compararon con una muestra del PET ExoMars [126]. Como se comentó en la introducción, los polímeros PET exhiben bajas tasas de desgasificación [179], algo necesario en las misiones espaciales.

Dado que el precio de los monómeros marcados comerciales es elevado, se sintetizaron bajas cantidades de polímeros y no se realizaron pasos adicionales de compresión térmica (prensado). Los polímeros se ensayaron tratando de tener una distribución homogénea en el tamaño de las piezas para todas las muestras como requiere la norma (Imagen 8-2).



Imagen 8-2: Cápsulas de los polímero de PET sintetizados (ensayadas tres de cada uno). En la izquierda PETD-0%, en el medio PETD-35% y en la derecha PETD-100%. El creciente color marrón de los polímeros marcados se debe al color oscuro del monómero precursor del cloruro de *d4*-tereftaloilo.

Sin un procesamiento térmico final, los polímeros no son tan compactos como se necesitan para aplicaciones reales y la superficie activa (superficie expuesta directamente) es más alta que en la preparación habitual para materiales de desgasificación más compactos.

Los resultados de los ensayos realizados, tras la primera pesada efectuada al finalizar el ciclo de vacío térmico se muestran en la Tabla 8-20:

Tabla 8-20: Resumen de resultados de ensayo de screening tras primera pesada a final de ensayo:

	Masa total perdida (TML) %	SD	Material volátil condensado (CVCM) %
PET (ref.)	0,320	0,003	0,000
PET-D0%	0,563	0,109	0,004
PET-D35%	0,505	0,055	0,000
PET-D100%	0,565	0,046	0,001

La primera diferencia apreciable está en el valor de TML de los polímeros sintetizados con respecto al PET (ref.), donde el valor de TML es casi un 40% más bajo que los nuevos polímeros de PET. Las diferencias en la síntesis: los monómeros precursores elegidos, las condiciones de reacción, la purificación que incluye el tratamiento de desgasificación térmica y las características poliméricas finales (por ejemplo, el grado de cristalinidad) podrían influir en los resultados de desgasificación de un material.

Sin embargo, todos los polímeros probados pasaron los criterios de aceptación y rechazo del ensayo requerido por la norma (Gráfico 8-3),

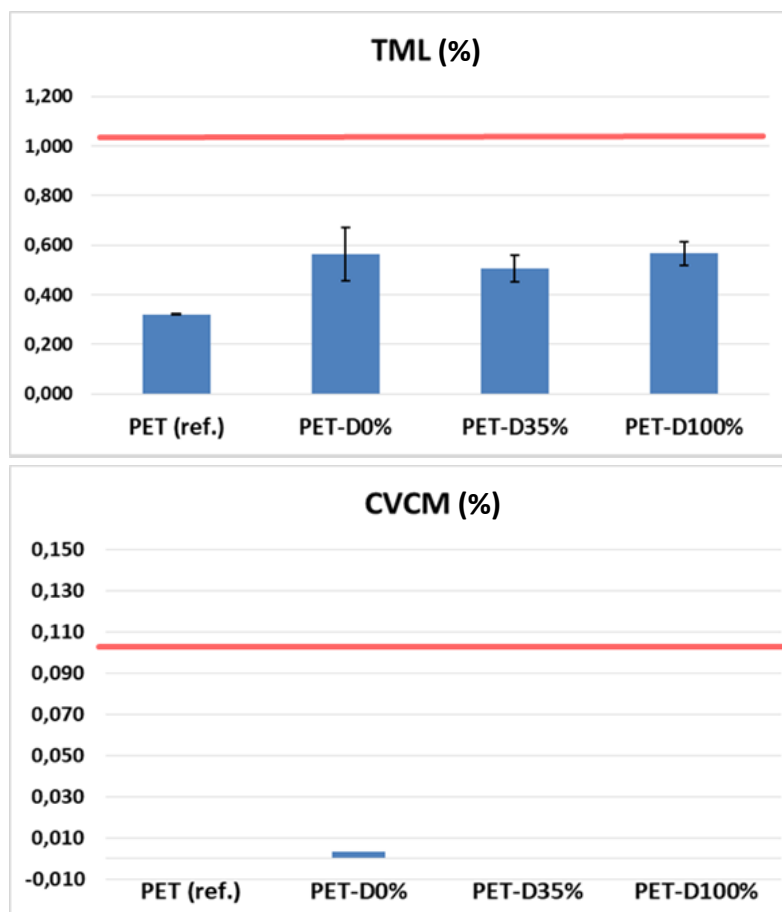


Gráfico 8-3: Los límites fijados por la norma (línea roja en los gráficos) son <1% para el TML y <0,1% para el CVCM.

Los valores de CVCM estuvieron en el límite de sensibilidad de la microbalanza y siempre inferiores al 0,01%, respecto al 0,1% requerido por la norma.

Tras esta primera pesada, las muestras se dejan aclimatando durante 24 horas en una sala con temperatura y humedad relativa controladas ($T^a = 22 \pm 2^{\circ}\text{C}$ y $\text{HR} = 55 \pm 5\%$), tiempo en el que se supone que las muestras recuperaran la mayor parte de la humedad perdida durante el ensayo.

Pasado este tiempo estándar se vuelven a pesar las muestras para obtener el RML, que corresponderá a la pérdida de masa de la muestra debida a la liberación de compuestos que no son agua. Por diferencia entre el TML y el RML se obtendrá el WVR, que es la masa de agua recuperada por la muestra (Tabla 8-21). Ambos valores dan una información valiosa sobre el carácter higroscópico del material, algo que puede ser determinante para su utilización en algunas aplicaciones como las electrónicas.

Tabla 8-21: Valores de RML y WVR obtenidos tras 24 horas de aclimatación en sala.

PET estudiado	Masa recuperada (RML) %	SD	Vapor de agua recuperado (WVR) (%)	SD
PET (ref.)	0,224	0,004	0,096	
PET-D0%	0,397	0,087	0,167	0,149
PET-D35%	0,365	0,052	0,141	0,007
PET-D100%	0,135	0,021	0,431	0,025

El RML de los polímeros sintetizados estuvo por debajo del 1% que requiere la norma, pero es notoria la alta dispersión de los resultados respecto al PET ExoMars de referencia. Esta tendencia también se manifestó en el TML y es indicativa de baja homogeneidad del material, que puede deberse a heterogeneidad química o en el estado de agregación del material o a diferencias en la superficie efectiva expuesta al ensayo (diferencias en preparación de la muestra entre una cápsula y otra del mismo material).

Como se pudo observar en la Imagen 8-2, los polímeros sintetizados (sin compactación térmica) mostraban un aspecto poroso, en los que la zona expuesta puede sufrir gran dispersión entre distintas muestras de un mismo material y esta parece la causa más probable de la alta dispersión de resultados.

A pesar de estas diferencias, se obtuvieron algunos resultados interesantes:

- El WVR y el TML son más altos en los polímeros sintetizados, muy probablemente debido a las diferencias del proceso de síntesis y purificación y a la mayor área expuesta por los motivos anteriormente explicados. Pero al estudiar la relación RML / TML, se podría encontrar que es bastante similar para PET (ref.), PET-D0% y PET-D35%, siempre cercano a 0.7, pero muy inferior para el PET-D100% (0.24), lo que significa que alrededor del 75% del material desgasificado en el polímero íntegramente marcado es agua (Gráfico 8-4).

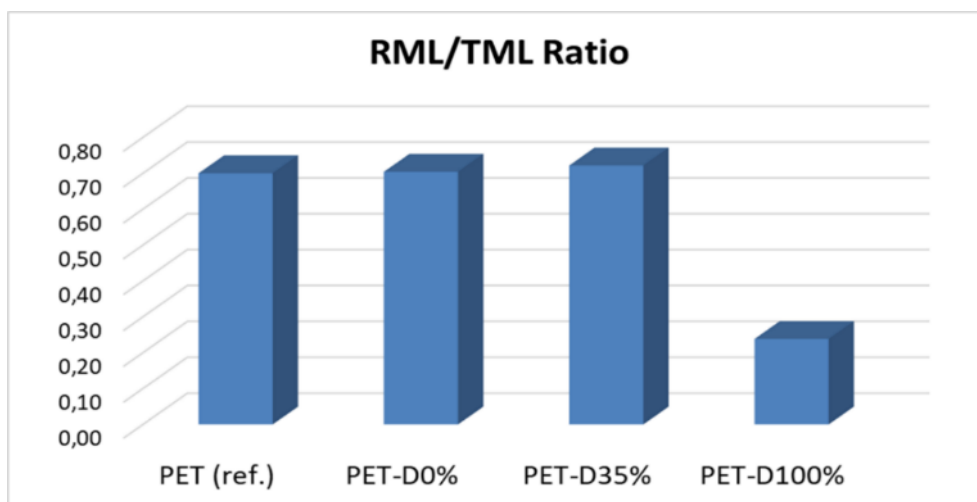


Gráfico 8-4: El ratio RML/TML es un parámetro muy útil para estudiar el carácter higroscópico de los materiales ensayados. Altos ratios alta higroscopiedad y bajos ratios baja higroscopiedad.

Este es un comportamiento común en materiales muy higroscópicos que retienen y recuperan una gran cantidad de agua. El carácter higroscópico de los materiales deuterados ha sido previamente reportado por diferentes autores [180] [181] y podría ser la causa de este comportamiento.

- En el Gráfico 8-5 se han representado los valores de RML de los PET sintetizados y el PET ExoMars:

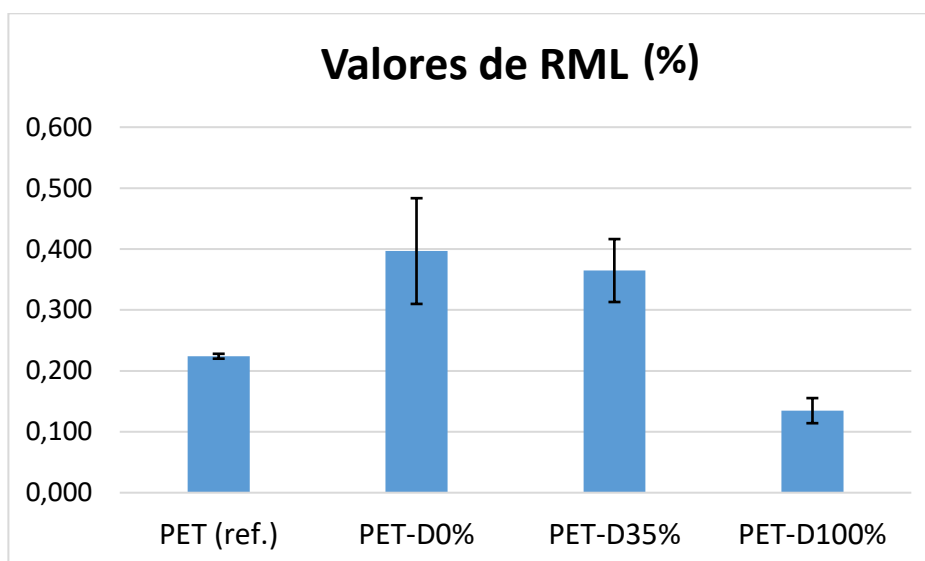


Gráfico 8-5: Comparativa de valores de RML

Como ya se comentó anteriormente el PET ExoMars, es un producto comercial con un proceso de síntesis más pulido, que presentó bajos valores en el RML y en la dispersión de resultados. En la comparación con su análogo en la síntesis propuesta, el PET-D0%, se pone de manifiesto esta diferencia.

Al comparar los polímeros sintetizados en el estudio, en los que se utilizó el mismo proceso de síntesis, mismo tratamiento de desgasificación térmica y preparación de muestra, se puede observar una tendencia en la reducción del RML con el aumento del ratio de marcaje con deuterio.

Si bien entre el PET-D0% y el PET-D35% las diferencias están dentro del error, en el caso del PET-D100% la reducción es notoria y cae incluso por debajo del PET ExoMars con un proceso de fabricación más consolidado.

Este resultado podría tener el siguiente significado físico: para una misma estructura molecular, atendiendo a la composición elemental y ordenamiento atómico, cuanto mayor sea el peso molecular, debido a la diferente masa isotópica, menor será la liberación de estas moléculas y la tasa de desgasificación.

El aumento del peso molecular de compuestos en productos sometidos a vacío para reducir su desgasificación, es una estrategia utilizada con éxito por los fabricantes de materiales para vacío. Podemos encontrar varios ejemplos:

- Utilización de ftalatos de mayor tamaño de cadena en sus cadenas alifáticas, para reducir la desgasificación en productos como cableado donde son añadidos como aditivos plastificantes. Por ejemplo el didecilftalato (DDP) o el didodecilftalato, en lugar del común dioctilftalato (DOP).
- Utilización de aceites de polimetilfenilsiloxanos en lugar de polidimetilsiloxanos para reducir la evaporación en bombas de vacío sometidas a un vacío externo.

En el caso del PET marcado el aumento de masa es de 8 uma por cada unidad básica (fragmento de unión de 1 molécula de etilenglicol y 1 molécula de tereftalato), lo que supone un aumento del 4,2% (Figura 8-40Figura 8-40).

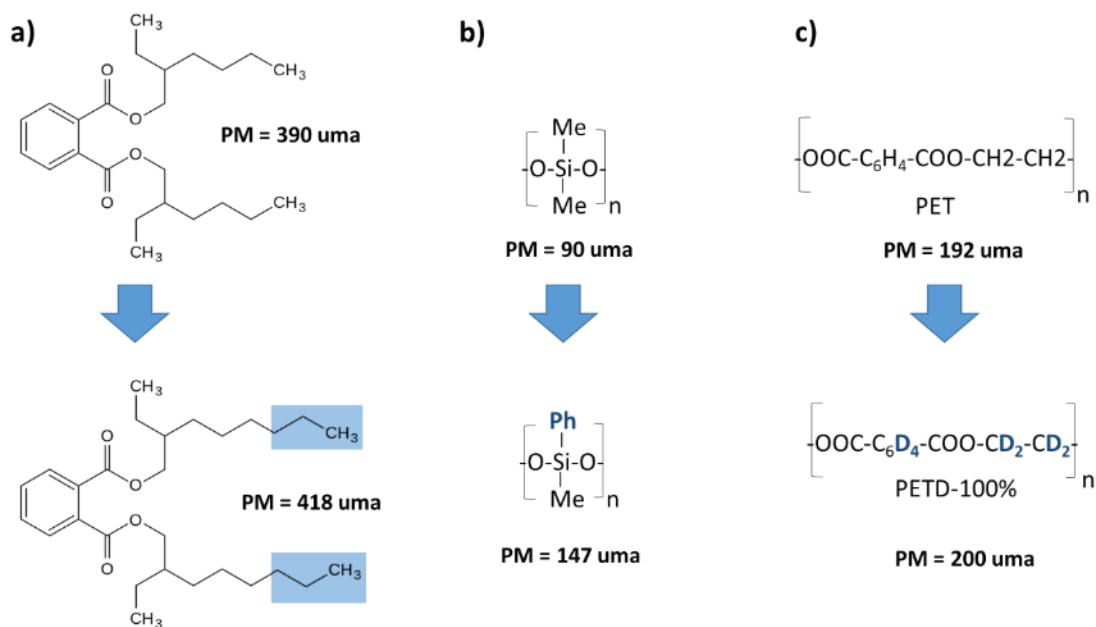


Figura 8-40: a) El aumento de masa del DOP al DDP es del 7,2%. b) En el polimetilfenilsiloxano se aumenta la masa en un 63%. c) En el PETD-100% la masa aumenta un 4,2% debido al marcaje.

Con un aumento superior al 7,2% se consigue reducir la desgasificación de aditivos plastificantes para el didecil o el didodecil ftalato, en aplicaciones como cableado.

El caso más significativo es el del polimetilfenilsiloxano, en el que el aumento del 63% de la masa permite su utilización como lubricante en sistemas sometidos a vacío exterior, que de otra forma no sería posible.

Esta tendencia es prometedora, sin embargo solo hay tres valores disponibles y la preparación de muestras podría tener una gran influencia en los resultados, sería necesario un estudio más profundo y con un campo de muestreo mayor.

8.3.2. Resumen de resultados y adecuación al objetivo 3

Los polímeros sintetizados además de ser identificables y comparables químicamente con el análogo no marcado validado para la misión ExoMars, deberían ser sometidos a la misma batería de validación espacial que pasó el homólogo sin marcar. En el caso del calibración target del RLS, como se explicó anteriormente, los ensayos de validación fueron los característicos de evaluación de comportamiento en vacío: Desgasificación según ECSS-Q-ST-70-02C *Thermal vacuum Outgassing test for the screening of space materials* y Desgasificación dinámica según ECSS-Q-TM-70-52A *Kinetic Outgassing of materials for space*. Este último ensayo, es un ensayo más exhaustivo de caracterización del comportamiento de los materiales en vacío, de elevado precio. No se pudo acometer

en el marco del presente trabajo (prueba de concepto) y su ejecución quedo relegada a otros trabajos futuros de aplicabilidad real (validación real de componente para espacio).

En el ensayo de *screening* los resultados fueron satisfactorios. Los polímeros sintetizados superaron los criterios de pasa/no pasa del ensayo, $TML < 1\%$ y $CVCM < 0.1\%$, al igual que hizo el PET de referencia. La condensación (CVCM) de los PET sintetizados fue prácticamente nula, en el orden de error de la microbalanza. De hecho, para poder obtener una desgasificación condensable y analizarla en FTIR, fue necesario realizar un nuevo ensayo de desgasificación, sólo sobre los sobrantes de materiales antes del tratamiento de desgasificación térmica. De esta manera se obtuvieron bajas cantidades de condensable, pero suficientes para la identificación de su procedencia.

Los valores de TML fueron superiores para los polímeros sintetizados en este trabajo, lo cual puede estar relacionado con las diferencias en la síntesis: los monómeros precursores elegidos, las condiciones de reacción, la purificación que incluye el tratamiento de desgasificación térmica y las características poliméricas finales (por ejemplo, el grado de cristalinidad).

En estos datos, de la primera pesada tras vacío, no se apreciaron diferencias isotópicas significativas en los PET sintetizados en este trabajo. Sin embargo, tras la aclimatación en sala durante 24 horas ($T^a = 22 \pm 2^\circ\text{C}$ y $HR = 55 \pm 5\%$) algunas diferencias empezaron a observarse:

- El valor de RML (porcentaje desgasificado que no corresponde a agua) se reduce proporcionalmente en el PET de referencia y en los PETD-0% y PETD-35%, mientras que en el PETD-100% se reduce drásticamente. Al comparar los ratios RML/TML se puede observar que para los 3 primeros polímeros mencionados se sitúa en 0.7, mientras que para el PETD-100% baja hasta 0.24, es decir, alrededor de un 75% de lo desgasificado es agua. Este dato es muy significativo del comportamiento altamente higroscópico de los materiales deuterados, previamente descrito en la bibliografía. Este factor debe ser valorado y estudiado en aplicaciones donde la humedad pueda ser relevante (por ejemplo: electrónica).
- Al analizar los valores de RML de los polímeros sintetizados, se puede apreciar una tendencia marcada a la reducción de desgasificación distinta de agua, con el aumento del ratio de marcaje. Si bien entre el PET-D0% y el PET-D35% las diferencias están dentro del error, en el caso del PET-D100% la reducción es notoria y cae incluso por debajo del PET ExoMars, que tiene un proceso de fabricación más consolidado. Este resultado podría tener el siguiente significado físico: para una misma estructura molecular, atendiendo a la composición elemental y ordenamiento atómico, cuanto mayor sea el peso molecular, debido a la diferente masa isotópica, menor será la liberación de estas moléculas y la tasa de desgasificación. El aumento del peso molecular de compuestos en productos sometidos a vacío para reducir su desgasificación, es una estrategia utilizada con

éxito por los fabricantes de materiales para vacío en aditivos plastificantes y lubricantes sometidos a vacío exterior. Esta tendencia se estudiará en trabajos futuros.

9. CAPÍTULO 9: CONCLUSIONES

En este estudio se presentan los trabajos realizados para la obtención de la prueba de concepto de una tecnología novedosa patentada: la utilización de polímeros marcados isotópicamente de forma selectiva, para poder detectar inequívocamente la contaminación molecular cruzada en misiones científicas espaciales.

Para esta prueba de concepto se propuso la síntesis de polímeros de Polietileno tereftalato (PET), como el que se ha utilizado en la fabricación del *Calibration Target* para el espectrómetro Raman (RLS) de la misión ExoMars. Se introdujeron 3 ratios distintos de marcaje con isótopos de deuterio en la composición de los polímeros (0%, 35% y 100%). Las diferencias isotópicas introducidas en los polímeros sintetizados, deben ser inequívocamente detectadas por las técnicas analíticas propuestas. Además, deben superar los mismos ensayos de validación espacial que los componentes originales, marcados por las condiciones de la misión.

El trabajo se dividió en 3 objetivos:

Objetivo 1: Síntesis de un material funcional, integra o parcialmente marcado isotópicamente.

Se diseñó y optimizó un método de síntesis y purificación de PET en baja escala, mediante policondensación en fundido de etilenglicol y cloruro de tereftaloilo. No se empleó disolventes ni aditivos que pudiesen interferir o aparecer en las técnicas analíticas. Para cada precursor se mezclaron los ratios adecuados del monómero marcado y del homólogo sin marcar:

- 0% marcaje: 1X mol de cloruro de terftaloilo + 1Y mol de etilenglicol.
- 35% marcaje: 0.65X mol de cloruro de terftaloilo + 0.35X mol cloruro de terftaloilo-*d4* + 0.65Y mol de etilenglicol + 0.35Y mol de etilen-*d4*-glicol.
- 100% marcaje: 1X mol de cloruro de terftaloilo-*d4* + 1Y mol de etilen-*d4*-glicol.

Los polímeros resultantes fueron sometidos a tratamientos de desgasificación térmica, 225°C y 10⁻² mbar durante 24 horas para eliminar monómeros libres que no hubiesen reaccionado.

Se realizó análisis térmico mediante TGA y DSC de los polímeros sintetizados y del PET utilizado en el *Calibration Target* a modo de referencia. Tras comparar los resultados, se observaron valores muy próximos en la temperatura de degradación (Td), entre los polímeros sintetizados y el PET de referencia, indicativo de la coincidencia de composición química y de no manifestar diferencias debidas al marcaje.

Las temperaturas de fundido (Tm) de los polímeros sintetizados fueron algo superiores al PET de referencia, posiblemente influido por una mayor cristalinidad relacionada con el

proceso más lento de síntesis. Las diferencias en T_m entre los polímeros sintetizados fueron pequeñas y no mostraron correlación con el ratio de marcaje.

Objetivo 2: Estudio de las diferencias isotópicas introducidas mediante técnicas espectroscópicas y espectrométricas.

Los polímeros sintetizados se analizaron mediante espectrometría GC/MS, espectroscopía Raman (técnicas que se utilizarán en el ExoMars 2020) y mediante espectroscopía FTIR, comúnmente utilizada en estudio de contaminación molecular orgánica o en determinación del material condensado en los ensayos de desgasificación.

Las diferencias analíticas entre los polímeros sin marcar (PETD-0%) y el íntegramente marcado (PETD-100%), como era de esperar fueron claramente detectables:

- Espectroscopías vibracionales (Raman y FTIR): siguiendo el modelo del oscilador armónico, la mayor diferencia de la masa reducida de los átomos integrantes se produce en las tensiones C-H y C-D, tanto alifáticas como aromáticas y sufrieron el mayor desplazamiento en ambas técnicas, desde el rango de 2850-3050 cm^{-1} a 2100-2350 cm^{-1} . En las bandas correspondientes a los modos de tensión C-C del anillo aromático se observó claramente el desplazamiento y buen acuerdo con la bibliografía para Raman. En FTIR la diferencia más notoria encontrada en todo el rango espectral analizado, en cuanto a intensidad de señal, correspondió a la flexión de C=O fuera del plano junto con modo de flexión de C-H del anillo fuera del plano, cuya banda intensa a 722 cm^{-1} en el PETD-0%, se desplazó a 635 cm^{-1} en el PETD-100%.
- Espectrometría GC/MS: Las medidas son totalmente dependientes de las masas de los fragmentos ionizados, por tanto es una técnica idónea y de una alta sensibilidad para captar las modificaciones isotópicas. Se observó el desplazamiento completo de bandas según lo esperado, correspondientes al número de deuterios introducidos: aumento de masas debido a los deuterios aromáticos de +4m/Z y en fragmentos de mayor masa se observa el aumento que llega hasta +8 m/Z correspondiente a la molécula completa de PET.

Con el PETD-35% se pretendió rebajar la cantidad de material marcado pero manteniendo la identificabilidad inequívoca, y comprobar si podría determinarse el ratio de la composición mediante el análisis de los espectros. Los resultados fueron:

- Espectroscopías vibracionales (Raman y FTIR): En el análisis por Raman las diferencias obtenidas respecto al PETD-0%, podrían ser suficiente para identificar el marcaje introducido. Centrando el estudio en las tensiones C-H y C-D aromáticas y alifáticas, en las C-C del anillo y optimizando la medida en los rangos espectrales donde aparecen podría reducirse el ratio más allá del 35% con alta probabilidad de identificación.

En el caso del análisis del FTIR, las tensiones C-H y C-D aromáticas y alifáticas del PETD-35% son de baja intensidad y no son definitorias. Para poder distinguirlo,

habría que identificar las señales más visibles, las de torsión del anillo y tensión C=O en primer lugar y analizar los ratios mixtos encontrados en las tensiones C-C del anillo.

Sólo unas pocas señales se ajustaron razonablemente a un ratio de intensidades relativas correspondiente al de la composición.

- Espectrometría GC/MS: El espectro del PETD-35% presentó un espectro mixto entre los dos anteriores (PETD-0% y PETD-100%) y suficientes diferencias, cuando se compara con el PETD-0%, para poder ser identificado. Además genera una fragmentación adicional que ensucia el espectro, característica que puede resultar diferenciadora.

Sin embargo, el método empleado no permitió realizar una aproximación cuantitativa acertada al ratio de la composición (35%), a través de la comparación de las señales relativas

En el análisis del material desgasificado y condensado en los ensayos de desgasificación mediante FTIR, igual que ocurrió en el análisis directo de los polímeros, las tensiones C-H y C-D son visibles, pero no tan intensas como era de esperar. Las bandas más definitorias son las flexión de C=O fuera del plano junto con modo de flexión de C-H del anillo fuera del plano y estudiando en mayor detalle, las tensiones C-C del anillo. La identificación de una contaminación de los polímeros marcados, incluso el de ratio 35%, parece factible.

Objetivo 3: Ensayos de validación espacial para los polímeros propuestos.

Se planificó que los polímeros sintetizados fueran sometidos la misma batería de validación espacial que pasó el homólogo sin marcar, utilizado en la misión ExoMars: Desgasificación según ECSS-Q-ST-70-02C *Thermal vacuum Outgassing test for the screening of space materials* [99] y Desgasificación dinámica según ECSS-Q-TM-70-52A *Kinetic Outgassing of materials for space* [100].

Este último ensayo no se pudo acometer en el marco del presente trabajo (prueba de concepto) y su ejecución quedo relegada a otros trabajos futuros de aplicabilidad real.

En el ensayo de *screening* los resultados fueron satisfactorios. Los polímeros sintetizados superaron los criterios de pasa/no pasa del ensayo, TML<1% y CVCM<0.1%, al igual que hizo el PET de referencia. La condensación (CVCM) de los PET sintetizados fue prácticamente nula, en el orden de error de la microbalanza. De hecho, para la caracterización del material desgasificado y condensado mediante FTIR, fue necesario realizar un nuevo ensayo de desgasificación, sólo sobre los sobrantes de materiales antes del tratamiento de desgasificación térmica.

Comparando los resultados de los polímeros sintetizados con el del *Calibration Target* se obtuvieron algunas conclusiones:

- Los valores de TML (porcentaje total desgasificado) fueron superiores para los polímeros sintetizados en este trabajo, lo cual puede estar relacionado con las

diferencias en la síntesis y purificación. Sin embargo, no se apreciaron diferencias significativas relacionadas con el ratio isotópico.

- El valor de RML (porcentaje desgasificado que no corresponde a agua) se reduce proporcionalmente en el PET de referencia y en los PETD-0% y PETD-35%, mientras que en el PETD-100% se reduce drásticamente. Al comparar los ratios RML/TML se puede observar que para los 3 primeros polímeros mencionados se sitúa en 0.7, mientras que para el PETD-100% baja hasta 0.24, es decir, alrededor de un 75% de lo desgasificado es agua.

Este dato es muy significativo del comportamiento altamente higroscópico de los materiales deuterados, previamente descrito en la bibliografía, algo que debe ser valorado y estudiado en aplicaciones donde la humedad pueda ser relevante (por ejemplo: electrónica).

- Los valores de RML de los polímeros sintetizados muestran una tendencia marcada a la reducción de desgasificación distinta de agua, con el aumento del ratio de marcaje. Si bien entre el PET-D0% y el PET-D35% las diferencias están dentro del error, en el caso del PET-D100% la reducción es notoria y cae incluso por debajo del PET ExoMars. Este resultado podría tener el siguiente significado físico: para una misma estructura molecular, atendiendo a la composición elemental y ordenamiento atómico, cuanto mayor sea el peso molecular, debido a la diferente masa isotópica, menor será la liberación de estas moléculas y la tasa de desgasificación.

TRABAJOS FUTUROS

En este trabajo se alcanzaron satisfactoriamente los 3 objetivos planteados para obtener la prueba de concepto de esta tecnología. Quedó pendiente la realización de los ensayos de cinética de desgasificación y estudiar las posibles diferencias entre los polímeros sintetizados. Además, a lo largo de la investigación se han abierto algunas líneas de trabajo que se intentarán abordar en los próximos años:

- Abordar una síntesis que involucre a un enlace isotópicamente modificado, estudiando la influencia en la cinética de reacción de síntesis. Sería interesante evaluar si esta mayor energía de disociación necesaria para romper el enlace formado, incrementa la estabilidad del polímero en el tiempo, una vez que se ha sintetizado satisfactoriamente.
- Utilización de aditivos funcionales: antioxidantes, plastificantes, absorbentes de UV, retardantes de llama, etc., marcados y sin marcar, en la síntesis de polímeros, para estudiar su comportamiento y su trazabilidad. Por ejemplo, utilizar DOP marcado en un cableado y estudiar su identificación diferencial en un proceso de desgasificación forzada.
- Profundizar en el estudio de la determinación cuantitativa del ratio de la composición (35%), a través de la comparación de las señales relativas. Esto permitiría generar un código de señal que permitiese identificar distintos componentes, de distintos fabricantes, con composiciones iguales o parecidas.
- Explorar ratios más reducidos de material marcado (<5-10%) en componentes de interés, diseñando estrategias de identificación basadas en las señales más favorables por su intensidad o por su independencia con otras señales en el espectro.
- Extender el estudio de estos compuestos con otra técnica muy selectiva al marcaje isotópico, la resonancia magnética nuclear (RMN).
- En el ámbito espacial existen algunos estudios comunes en materiales poliméricos, y que sería interesante realizar para compuestos isotópicamente modificados, como desgasificación dinámica o resistencia a radiación UV.
- Profundizar en el estudio de las tendencias observadas de disminución del RML y aumento de higroscopicidad, en función del ratio de marcaje.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Wolszczan, A., & Frail, D. A. (1992). A planetary system around the millisecond pulsar PSR 1257+ 12. *Nature*, 355(6356), 145-147.
- [2] Turnbull, M. C., & Tarter, J. C. (2003). Target selection for SETI. I. A catalog of nearby habitable stellar systems. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 145(1), 181.
- [3] Perryman, M. A. C. (1997). The HIPPARCOS and TYCHO catalogues. *Star*, 2, 2π1.
- [4] Tarter, J., Ackermann, R., Barott, W., Backus, P., Davis, M., Dreher, J. & Smolek, K. (2011). The first SETI observations with the Allen telescope array. *Acta Astronautica*, 68(3), 340-346.
- [5] Rayman, M. D., Varghese, P., Lehman, D. H., & Livesay, L. L. (2000). Results from the Deep Space 1 technology validation mission. *Acta Astronautica*, 47(2), 475-487.
- [6] Tsuchiyama, A., Uesugi, M., Matsushima, T., Michikami, T., Kadono, T., Nakamura, Matsumoto, T. (2011). Three-dimensional structure of Hayabusa samples: origin and evolution of Itokawa regolith. *Science*, 333(6046), 1125-1128.
- [7] Gulkis, S., Frerking, M., Crovisier, J., Beaudin, G., Hartogh, P., Encrenaz, Irigoyen, R. (2007). MIRO: Microwave instrument for Rosetta orbiter. *Space Science Reviews*, 128(1-4), 561-597
- [8] Bridge, H. S., Belcher, J. W., Lazarus, A., Sullivan, J.D., McNutt, R. L., Bagenal, F., Scudder, J.D., Sittler, E.C., Siscoe, G.L., Vasyliunas, V.M., Goertz, C. K., Yeates, C.M. (1979). Plasma observations near Jupiter: Initial results from Voyager 1. *Science*, 204(4396), 987-991.
- [9] Smith, B. A., Soderblom, L., Beebe, R., Boyce, J., Briggs, G., Bunker, Terrile, R. J. (1981). Encounter with Saturn: Voyager 1 imaging science results. *Science*, 212(4491), 163-191.
- [10] Gurnett, D. A., Kurth, W. S., Burlaga, L. F., Ness, N. F. (2013). In situ observations of interstellar plasma with Voyager 1. *Science*, 341(6153), 1489-1492.
- [11] Mahaffy, P. R., Donahue, T. M., Atreya, S. K., Owen, T. C., Niemann, H. B. (1998). Galileo probe measurements of D/H and ³He/⁴He in Jupiter's atmosphere. In *Primordial Nuclei and their Galactic Evolution* (pp. 251-263). Springer Netherlands.
- [12] Helfenstein, P., Veverka, J., Thomas, P. C., Simonelli, D. P., Klaasen, K., Johnson, T. V., Fanale, F., Granahan, J., McEwen, A.S., Belton, M., Chapman, C. (1996). Galileo photometry of asteroid 243 Ida. *Icarus*, 120(1), 48-65.
- [13] Bolton, S. J. (2010). The Juno mission. *Proceedings of the International Astronomical Union*, 6(S269), 92-100.
- [14] Ness, N. F., Behannon, K. W., Lepping, R. P., Whang y. C., Schatten, K. H. (1974). Magnetic field observations near Mercury: Preliminary results from Mariner 10.
- [15] Wimmer-Schweingruber, R. F., Steiger, R., Paerli, R. (1997). Solar wind stream interfaces in corotating interaction regions: SWICS/Ulysses results. *Journal of Geophysical Research: Space Physics*, 102(A8), 17407-17417.
- [16] Martín-Torres, F.J., Zorzano, M.P., Valentín-Serrano, P., Harri, A.M., Genzer, M. (13 de abril de 2015). «Transient liquid water and water activity at Gale crater on Mars». *Nature Geoscience* 8 (5): 357-361.
- [17] Heldmann, J.L., Toon, O.B., Pollard, W.H., Mellon, M.T., Pitlick, J., McKay, C.P., Andersen, D.L. (7 de mayo de 2005), «Formation of Martian gullies by the action of liquid water flowing under current Martian environmental conditions», *Journal of Geophysical Research* 110

-
- [18] Matson, J. (2012, 1 julio). ¿Tuvo Marte un océano en el pasado? Recuperado 17 febrero, 2020, de <https://www.investigacionyciencia.es/revistas/investigacion-y-ciencia/el-antepasado-del-homo-551/tuvo-marte-un-ocano-en-el-pasado-8663>
- [19] Kostama, V.P., Kreslavsky, M.A., Head, J.W. (2006). Recent high-latitude icy mantle in the northern plains of Mars: Characteristics and ages of emplacement. *Geophysical Research Letters*. Volume 33
- [20] Casquetes de Marte. (s.f.). Recuperado 17 febrero, 2020, de <https://www.astromia.com/fotosolar/casquetesmarte.htm>
- [21] Gullies in Newton Basin in Sirenum Terra, Mars. Credit: Malin Space Science Systems, MGS, JPL, NASA
- [22] Malin, M.C., Edgett, K.S. (2000). «Evidence for Recent Groundwater Seepage and Surface Runoff on Mars». *Science* 288: 2330-2335
- [23] Johnson, John (1 de agosto de 2008). «There's water on Mars, NASA confirms». *Los Angeles Times*.
- [24] McEwen, A., Lujendra, O., Dundas, C., Mattson, S., Bryne, S., Wray, J., Cull, S., Murchie, S., Thomas, N., Gulick, V. (2011). «Seasonal Flows On Warm Martian Slopes». *Science* 333 (6043): 743-743.
- [25] Mars Meteorites. (s.f.). Recuperado 17 febrero, 2020, de <https://www2.jpl.nasa.gov/snc/index.html>
- [26] McKay, D. S., Gibson, E., Thomas-Keparta, K., Vali, H., Romanek, C., Clemett, S., Chillier, X., Maechling, C., Zarel, R. (1996) "Search for Past Life on Mars: Possible Relic Biogenic Activity in Martian Meteorite ALH84001". *Science*, Vol. 273. no. 5277, pp. 924 - 930.
- [27] Uwins PJR, Webb RI y Taylor AP. 1998. Novel nano-organisms from Australian sandstones. *Am Mineral* 83: 1541-1550.
- [28] E. K. Gibson, E., Westall, F., McKay, D., Thomas-Keparta, K., Wentworth, S., Romanek, C.S. (1999) EVIDENCE FOR ANCIENT MARTIAN LIFE, Mail Code SN2, NASA Johnson Space Center, Houston TX 77058, USA.
- [29] ALH84001 SEM Photo. (2005, 18 diciembre). Recuperado 17 febrero, 2020, de <https://web.archive.org/web/20051218192636/http://curator.jsc.nasa.gov/antmet/marsmets/alh84001/ALH84001-EM1.htm>
- [30] Nakhla Recuperado 17 febrero, 2020, de <http://www-curator.jsc.nasa.gov/antmet/mmc/Nakhla.pdf>.
- [31] Rincon, P. (8 de febrero de 2006). «Space rock re-opens Mars debate». *BBC News*.
- [32] Meyer, C.E. (2004). «Mars Meteorite Compendium» (PDF). NASA.
- [33] Mumma, M. J., Novak, R. E., DiSanti, M. A., & Bonev, B. P. (2003, May). A sensitive search for methane on Mars. In *Bulletin of the American Astronomical Society* (Vol. 35, p. 937).
- [34] V. Formisano, S. Atreya T. Encrenaz, N. Ignatiev, M. Giuranna (2004). «Detection of Methane in the Atmosphere of Mars». *Science* 306 (5702): 1758-1761.
- [35] Krasnopolsky, V. A. (2006). Some problems related to the origin of methane on Mars. *Icarus*, 180(2), 359-367.
- [36] https://web.archive.org/web/20111021072805/http://rst.gsfc.nasa.gov/Sect19/Sect19_13a.html
- [37] Mars Exploration Rover - Spirit. (s.f.). Recuperado 17 febrero, 2020, de <https://www.jpl.nasa.gov/missions/mars-exploration-rover-spirit-mer-spirit/>
- [38] Mars Insight Mission. (s.f.). Recuperado 17 febrero, 2020, de <https://insight.jpl.nasa.gov/>

-
- [39] Mars 2020 Mission. (s.f.). Recuperado 17 febrero, 2020, de <https://mars.nasa.gov/mars2020/>
- [40] ExoMars Mission (2020). (2019, 1 septiembre). Recuperado 17 febrero, 2020, de <https://exploration.esa.int/s/A6grnLw>
- [41] Moral, A. G., Rull, F., Maurice, S., Hutchinson, I. B., Canora, C. P., Seoane, L., López-Reyes, G., Rodríguez, J.A., Rodríguez, P., Ramos, G., Parot, Y., Forni, O. (2019). Design, development, and scientific performance of the Raman Laser Spectrometer EQM on the 2020 ExoMars (ESA) Mission. *Journal of Raman Spectroscopy*.
- [42] Ireland, N. (1967). Treaty on principles governing the activities of states in the exploration and use of outer space, including the moon and other celestial bodies.
- [43] COSPAR PLANETARY PROTECTION POLICY (20 October 2002; Amended 24 March 2005). Approved by the bureau and council, world space congress, HOUSTON, TEXAS, US
- [44] Lessons learned from the Viking Planetary Quarantine and Contamination Control Experience, The Bionetics Corporation, NASA Contract NASW-4355.
- [45] Goh, G. M., & Kazeminejad, B. (2004). Mars through the looking glass: an interdisciplinary analysis of forward and backward contamination. *Space Policy*, 20(3), 217-225.
- [46] CNES, System Safety: Planetary Protection Requirements, Référenciel Normatif CNES, RNC-CNES-R-14, fourth ed., 2002.
- [47] Geras' Kin, S. A., Fesenko, S. V., & Alexakhin, R. M. (2008). Effects of non-human species irradiation after the Chernobyl NPP accident. *Environment International*, 34(6), 880-897.
- [48] Elazari-Volcani, B. E. (1940). Studies on the microflora of the Dead Sea.
- [49] Mullakhanbhai, M. F., & Larsen, H. (1975). *Halobacterium volcanii* spec. nov., a Dead Sea halobacterium with a moderate salt requirement. *Archives of Microbiology*, 104(1), 207-214.
- [50] McGenity, T. J., & Grant, W. D. (1995). Transfer of *Halobacterium saccharovorum*, *Halobacterium sodomense*, *Halobacterium trapanicum* NRC 34021 and *Halobacterium lacusprofundi* to the Genus *Halorubrum* gen. nov., as *Halorubrum saccharovorum* comb. nov., *Halorubrum sodomense* comb. nov., *Halorubrum trapanicum* comb. nov., and *Halorubrum lacusprofundi* comb. nov. *Systematic and applied microbiology*, 18(2), 237-243.
- [51] Wierzchos, J., Ascaso, C., & McKay, C. P. (2006). Endolithic cyanobacteria in halite rocks from the hyperarid core of the Atacama Desert. *Astrobiology*, 6(3), 415-422.
- [52] Thomas, D. N., & Dieckmann, G. S. (2002). Antarctic sea ice--a habitat for extremophiles. *Science*, 295(5555), 641-644.
- [53] Demets, R., Schulte, W., Baglioni, P. (2005). The past, present and future of Biopan. *Adv. Space Res.* 36:311–316.
- [54] Innocenti, L., & Mesland, D. E. M. (1995). EURECA scientific results; Proceedings of F1 Symposium of the COSPAR Scientific Assembly, 13th, Hamburg, Germany, 11-21 July, 1994. *Advances in space research*, 16.
- [55] Horneck, G., Bücker, H., Reitz, G., Requardt, H., Dose, K., Martens, K. Mennigmann, H.D. & Weber, P. (1984). Life sciences: microorganisms in the space environment. *Science*, 225(4658), 226-228.
- [56] Horneck, G., Bücker, H., Reitz, G., Requardt, H., Dose, K., Martens, K., Bieger, A., Mennigmann, H.D & Weber, P. (1984). Microorganisms and biomolecules in space environment experiment ES 029 on Spacelab-1. *Advances in Space Research*, 4(10), 19-27.

-
- [57] Rettberg, P., Eschweiler, U., Strauch, K., Reitz, G., Horneck, G., Wänke, H., Brack, A. & Barbier, B. (2002). Survival of microorganisms in space protected by meteorite material: results of the experiment 'EXOBILOGIE' of the PERSEUS mission. *Advances in Space Research*, 30(6), 1539-1545.
- [58] Baglioni, P., Sabbatini, M., & Horneck, G. (2007). Astrobiology experiments in low earth orbit—facilities, instrumentation and results. *Complete course in astrobiology*, 273-319.
- [59] Taylor, G. 1974. Space microbiology. *Annu. Rev. Microbiol.* 28:121–137.
- [60] Murray, B. C., Davies, M. E., Eckman, P. K. 1967, Planetary contamination II: Soviet and U. S. practices and policies, *Science*, 155, pp. 1505-1511
- [61] Astafyeva, A. K., Vashkov, V. I., Nikeforova, E. N., Ramkova, N. V. 1966, Methods for spacecraft sterilization, abstract of paper presented at COSPAR meeting, Vienna.
- [62] Klein, H. P. 1979, The Viking mission and the search for life on Mars, *Geophys. Space Phys.*, 17, pp. 1655-1662.
- [63] Zent, A. P., McKay, C. P. 1994, The chemical reactivity of the Martian soil and implications for future missions, *Icarus*, 108, pp. 146-157
- [64] Benner, S. A., Devine, K. G., Matveeva, L. N., Powell, D. H. 2000, The missing organic molecules on Mars, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 97, pp. 2425-2430.
- [65] Mahaffy, P. R., Brinckerhoff, W. B., Cabane, M., Coll, P., Demick, J., Glavin, D. P. 2004, Planetary Science Analysis of organic compounds in Mars analog samples. 39th Lunar Conference, Houston TX, Abstract # 139.
- [66] Anderson, D. M., Biemann, K., Orgel, L. E., Orb, J., Owen, T., Shulman, G. P., Toulmin III, P., Urey, H. C. 1972, Mass spectrometric analysis of organic substances and inorganic volatile compounds in the surface of Mars, *J. Geophys. Res.*, 82, pp. 4641-4658.
- [67] Glavin, D. P., Schubert, M., Botta, O., hnek, G., Bada, J. L. 2001, Detecting pyrolysis products from bacteria on Mars, *Earth Planet Sci. Lett.*, 185, pp. 1-5.
- [68] Assessment of Planetary Protection and Contamination Control Technologies for Future Planetary Science Missions see Section 3.1.2 Bio-burden Detection and Assessment. January 24, JPL, 2011
- [69] Debus, A., Runavot, J., Rogovski, G., Bogomolov, V., & Darbord, J. C. (1995). Mars 96/98 mission planetary protection program techniques for sterilization and decontamination level control. In IAF, International Astronautical Congress, 46 th, Oslo, Norway.
- [70] Debus, A., Auburtin, T., & Darbord, J. C. (2000). Hydrogen peroxide gas plasma sterilization process qualification for space application (No. 2000-01-2418). SAE Technical Paper.
- [71] Chung, S., Barengoltz, J., Kern, R., Koukol, R., & Cash, H. (2006). The validation of vapor phase hydrogen peroxide microbial reduction for planetary protection and a proposed vacuum process specification. Pasadena, CA: Jet Propulsion Laboratory.
- [72] Chung, S., Kern, R., Koukol, R., Barengoltz, J., & Cash, H. (2008). Vapor hydrogen peroxide as alternative to dry heat microbial reduction. *Advances in Space Research*, 42(6), 1150-1160.
- [73] Shimizu, S., Barczyk, S., Rettberg, P., Shimizu, T., Klaempfl, T., Zimmermann, J., Hoeschen, T., Linsmeier C., Weber P., Morfill G., Thomas, H. M. (2014). Cold atmospheric plasma—A new technology for spacecraft component decontamination. *Planetary and Space Science*, 90, 60-71
- [74] Urgiles, E., Wilcox, J., Montes, O., Osman, S., Venkateswaran, K., Cepeda, Maxim, J., Braby, L. & Pillai, S. D. (2007, March 18) Electron beam irradiation for microbial

-
- reduction on spacecraft components. In 2007 IEEE Aerospace Conference (pp. 1-15). IEEE.
- [75] Newcombe, D. A., Schuerger, A. C., Benardini, J. N., Dickinson, D., Tanner, R., & Venkateswaran, K. (2005). Survival of spacecraft-associated microorganisms under simulated martian UV irradiation. *Appl. Environ. Microbiol.*, 71(12), 8147-8156.
- [76] "Space Product Assurance—Bioburden control of cleanrooms", ECSS-Q-ST-70-58C, 2008.
- [77] "Space Product Assurance—Microbial examination of flight hardware and cleanrooms", ECSS-Q-ST-70-55C, 2008.
- [78] Neidhardt, F. C., Ingraham, J. L., Schaechter, M. 1990, *Physiology of the Bacterial Cell: A Molecular Approach*, Sinauer Associates, Inc., pp. 506.
- [79] Glavin, D. P., Bada, J. L., Brinton, K. L. F., McDonald, G. D. 1999, Amino acids in the Martian meteorite N&la, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 96, pp. 8835-8838
- [80] Johnston, R. S., Mason, J. A., Wooley, B. C., McCollum, G. W., Mieszkuc, B. J. 1975, Chapter I: The Lunar Quarantine Program, in *Biomedical Results of Apollo*, NASA SP-368, pp. 407-424.
- [81] Flory, D. A., and Simoneit, B. R. 1972, Terrestrial contamination in Apollo lunar samples, *Space Life Sci.*, 3, pp. 457-468.
- [82] Mahaffy, P. R., Beaty, D., Anderson, M., Aveni, G., Bada, J., Clemett, S., Des Marais, D., Douglas, S., Dworkin, J., Kern, R., Papanastassiou, D., Palluconi, F., Simmonds, J., Steele, A., Waite, H., Zent, A. 2003, Report of the Organic Contamination Science Steering Group, white paper.
- [83] Mahaffy, P. R., Beaty, D. W., Anderson, M., Aveni, G., Bada, J., Clemett, S., Marais, D., Douglas S., Dworkin J., Kern R., Papanastassiou, D. (2004). Science priorities related to the organic contamination of martian landers. Mars Exploration Program Analysis Group (MEPAG), Jet Propulsion Laboratory, Pasadena CA. Available online at <http://mepag.jpl.nasa.gov/reports/index.html>.
- [84] "Space Product Assurance—Cleanliness and Contamination Control" ECSS-Q-70-01B, 2008.
- [85] "Space Product Assurance—Detection of organic contamination of surfaces by infrared spectroscopy", ECSS-Q-ST-70-05C, 2008.
- [86] Borson, E. N. (2005). IEST-STD-CC1246D: product cleanliness levels and contamination control program. Clean Rooms.
- [87] "Space Product Assurance—Particles contamination monitoring for spacecraft systems and cleanrooms", ECSS-Q-ST-70-50C, 2011.
- [88] Tenney, D. R., Davis Jr, J. G., Pipes, R. B., & Johnston, N. (2009). NASA composite materials development: lessons learned and future challenges.
- [89] SPACEMATDB. (s.f.). Recuperado 17 febrero, 2020, de <https://www.spacematdb.com/spacemat/>
- [90] "Space engineering - Technical requirements specification", ECSS-E-ST-10-06C, March 2009
- [91] "Space engineering - Space environment", ECSS-E-ST-10-04C, 2008.
- [92] "Space Product Assurance—Materials, mechanical parts and processes", ECSS-Q-ST-70C, (2009).
- [93] "Space Product Assurance—Materials, processes and their data selection," ECSS-Q-ST-70-71C, 2014.
- [94] "Space Product Assurance—Thermal testing for the evaluation of space materials, processes, mechanical parts and assemblies" .ECSS-Q-ST-70-04C, 2008.

-
- [95] "Space Product Assurance–Determination of offgassing products from materials and assembled articles to be used in a manned space vehicle crew compartment". ECSS-Q-ST-70-29, 2008.
- [96] "Space Product Assurance–Flammability testing for the screening of space materials" ECSS-Q-ST-70-21, 2010.
- [97] "Space Product Assurance–Particle and UV radiation testing for space materials" ECSS-Q-ST-70-06C, 2008.
- [98] David, L. (2001, 13 mayo). How to Clean Up Space Junk: DARPA's Orbital Catcher's Mitt. Recuperado 17 febrero, 2020, de <https://www.space.com/11657-space-junk-orbital-debris-cleanup-darpa.html>
- [99] "Space Product Assurance– Thermal vacuum Outgassing test for the screening of space materials", ECSS-Q-ST-70-02C, 2008
- [100] "Space Product Assurance–Kinetic Outgassing of materials for space", ECSS-Q-ST-70-52A, 2011.
- [101] Burcham, W. E. (1974). Física nuclear. Reverté.
- [102] Burbidge, E. M., Burbidge, G. R., Fowler, W. A., & Hoyle, F. (1957). Synthesis of the elements in stars. *Reviews of modern physics*, 29(4), 547.
- [103] Goderis, S., Chakrabarti, R., Debaille, V., & Kodolányi, J. (2016). Isotopes in cosmochemistry: recipe for a Solar System. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31(4), 841-862.
- [104] Hartogh, P., Lis, D. C., Bockelée-Morvan, D., de Val-Borro, M., Biver, N., Küppers, Moreno, R. (2011). Ocean-like water in the Jupiter-family comet 103P/Hartley 2. *Nature*, 478(7368), 218.
- [105] Michael P.J. 1988 The concentration, behavior and storage of H₂O in the suboceanic upper mantle: implications for mantle metasomatism. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 555–566. (doi:10.1016/0016-7037(88)90110-X)
- [106] Lécuyer C, Gillet P, Robert F. 1998. The hydrogen isotope composition of seawater and the global water cycle. *Chem. Geol.* 145, 249–261. (doi:10.1016/S0009-2541(97)00146-0)
- [107] Altwegg, K. (2014, 10 diciembre). Rosetta fuels debate on origin of Earth's oceans. Recuperado 17 febrero, 2020, de <https://sci.esa.int/web/rosetta/-/55116-rosetta-fuels-debate-on-origin-of-earths-oceans>
- [108] Altwegg, K., Balsiger, H., Bar-Nun, A., Berthelier, J. J., Bieler, A., Bochslers, Briois, C, Calmonte, U., Combi, M., Keyser, J., Eberhardt, P., Fiethe, B., Fuselier, S., Gasc, S., Gombosi, T., Wurz, P. & Eberhardt, P. (2014). 67P/Churyumov-Gerasimenko, a Jupiter family comet with a high D/H ratio. *Science*, 1261952
- [109] Owen, T., Maillard, J. P., De Bergh, C., & Lutz, B. L. (1988). Deuterium on Mars: The abundance of HDO and the value of D/H. *Science*, 240(4860), 1767-1767.
- [110] Lécuyer, C., Simon, L., & Guyot, F. (2000). Comparison of carbon, nitrogen and water budgets on Venus and the Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 181(1-2), 33-40.
- [111] Wallis, M. K. (1978). Exospheric density and escape fluxes of atomic isotopes on Venus and Mars. *Planetary and Space Science*, 26(10), 949-953.
- [112] Anders, E., & Ebihara, M. (1982). Solar-system abundances of the elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(11), 2363-2380.
- [113] Scott, E. R. (2001). Oxygen isotopes give clues to the formation of planets, moons, and asteroids. *Planetary Science Research Discoveries*.

-
- [114] Atzrodt, J., Derdau, V., Kerr, W. J., & Reid, M. (2018). Deuterium-and tritium-labelled compounds: applications in the life sciences. *Angewandte Chemie International Edition*, 57(7), 1758-1784.
- [115] Kushner, D.J., Baker, A., Dunstall, T.G., 1997. Biotechnological potential of heavy water and deuterated compounds. In: Levin, M., Grim, C., Angle, J.S. (Eds.), *Proceedings of Biotechnology Risk Assessment Symposium*. University of Maryland Biotechnology Institute Publication, Ottawa, Canada, pp. 75–89 June 23-25, 1996.
- [116] Schmidt, C., 2017. First deuterated drug approved. *Nat. Biotechnol.* 35 (6), 493–494.
- [117] Gallego, M. G. (2015). Efectos isotópicos cinéticos de H/D: un clásico en el estudio de reacciones mediadas por metales de transición en el siglo XXI. In *Anales de Química* (Vol. 111, No. 1).
- [118] Ángeles-Boza, A. M. (2017). La importancia del uso de efectos isotópicos de átomos pesados para determinar mecanismos de reacción en la activación de moléculas pequeñas. *Revista de Química*, 31(1-2), 10-14.
- [119] Chen, S., Wu, Q., Mishra, C., Kang, J., Zhang, H., Cho, Weiwei, C., Balandin, A., Ruoff, R. S. (2012). Thermal conductivity of isotopically modified graphene. *Nature materials*, 11(3), 203.
- [120] Nakamoto, K. "Infrared and Raman Spectra", Wiley–Interscience, New York, 4^a ed., 1986, 484 páginas.
- [121] Mars 2020 Mission. (s.f.). Recuperado 17 febrero, 2020, de <https://mars.nasa.gov/mars2020/>
- [122] ExoMars. (s.f.). Recuperado 17 febrero, 2020, de http://www.esa.int/Science_Exploration/Human_and_Robotic_Exploration/Exploration/ExoMars
- [123] Europa Lander. (s.f.). Recuperado 17 febrero, 2020, de <https://www.jpl.nasa.gov/missions/europa-lander/>
- [124] Object Likely Benign Plastic from Curiosity Rover. (2012, 9 diciembre). Recuperado 17 febrero, 2020, de <https://mars.nasa.gov/news/1372/object-likely-benign-plastic-from-curiosity-rover/>
- [125] Mora, J., Benedito, A., García, A. and Alonso, R (2020). ISOTOPICALLY LABELLED MATERIALS FOR DEGRADATION DETECTION. WO2020002297A1.
- [126] Lopez-Reyes, G., Pilorget, C., Moral, A. G., Manrique, J. A., Sanz, A., Berrocal, Veneranda, M., Rull, F., Medina, J., Hamm, V., Bibring, J.P. Rodriguez, J.A., Perez, C., Mateo-Marti, E., Prieto-Ballesteros, O., Lalla, E., Vago, J.L. (2019). RLS calibration target design to allow onboard combined science between RLS and MicrOmega instruments on the ExoMars rover. *J. Raman Spectrosc.*
- [127] Tecnología de los Plásticos. (2011, 30 mayo). Recuperado 17 febrero, 2020, de <https://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2011/05/pet.html>
- [128] PET. (2005, 4 septiembre). Recuperado 17 febrero, 2020, de <https://www.textoscientificos.com/polimeros/pet>
- [129] PlasticsEurope, *Plastics - The Facts 2017*, PlasticsEurope, Brussels, Belgium 2018.
- [130] <https://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2011/05/pet.html>
- [131] Awaja, F., & Pavel, D. (2005). Recycling of PET. *European Polymer Journal*, 41(7), 1453-1477.
- [132] Sinha, V., Patel, M. R., & Patel, J. V. (2010). PET waste management by chemical recycling: a review. *Journal of Polymers and the Environment*, 18(1), 8-25.
- [133] Scheirs, J., & Long, T. E. (Eds.). (2005). *Modern polyesters: chemistry and technology of polyesters and copolyesters*. John Wiley & Sons.

-
- [134] Fitz, H. (1969). U.S. Patent No. 3,420,801. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [135] García, O. (2017). Ingeniería básica de una planta de producción de Polietileno Tereftalato. Escuela Técnica Superior de Ingeniería (Universidad de Sevilla).
- [136] Zachleder, V., Vitova, M., Hlavova, M., Moudříková, Š., Mojzeš, P., Heumann, H., Becher, J., Bišová, K. (2018). Stable isotope compounds-production, detection, and application. *Biotechnology advances*, 36(3), 784-797.
- [137] Raghavendrchar, P., & Ramachandran, S. (1992). Liquid-phase catalytic oxidation of p-xylene. *Industrial & engineering chemistry research*, 31(2), 453-462.
- [138] Tomas, R. A., Bordado, J. C., & Gomes, J. F. (2013). p-Xylene oxidation to terephthalic acid: a literature review oriented toward process optimization and development. *Chemical reviews*, 113(10), 7421-7469.
- [139] Nakaoka, K., Miyama, Y., Matsuhisa, S., & Wakamatsu, S. (1973). Preparation of Terephthalic Acid Using Paraldehyde Promotor. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 12(2), 150-155.
- [140] Raecke, B., Stein, W., & Schirp, H. (1957). US Patent 2794830 (1957). In *Chem. Abstr* (Vol. 51, p. 16549i).
- [141] Gelbein, A., Luberoff, B., Sze, M., & Whitehead, R. (1973). U.S. Patent No. 3,776,949. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark
- [142] Yokozaki, K., Ono, H., & Ayame, A. (2008). Kinetic hydrogen isotope effects in ethylene oxidation on silver catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 335(1), 121-136.
- [143] Wagner, M. (Ed.). (2017). *Thermal Analysis in Practice: Fundamental Aspects*. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG.
- [144] Charsley, E., Price, D., Hunter, N., Gabbott, P., Kett, V., Gaisford, S., Parkes, G. (2019). *Principles of thermal analysis and calorimetry*. Royal society of chemistry.
- [145] James, J., Pallathadka, P. K., & Thomas, S. (Eds.). (2020). *Polymers and Multicomponent Polymeric Systems: Thermal, Thermo-Mechanical and Dielectric Analysis*. CRC Press.
- [146] Lampman, S. (2003). *Characterization and failure analysis of plastics*. ASM International.
- [147] Grueiro, L. F. (2001). Estudio cinético, dinamomecánico y termogravimétrico del sistema epoxídico BADGE (n= O)/m-XDA mediante las técnicas de análisis térmico: DSC, DMA y TGA, construcción de un diagrama TTT (Doctoral dissertation, Universidade de Santiago de Compostela).
- [148] Plásticos. Termogravimetría (TG) de polímeros. Parte 1: Principios generales. (ISO 11358-1:2014).
- [149] Charsley, E., Price, D., Hunter, N., Gabbott, P., Kett, V., Gaisford, S., Parkes, G. (2019). *Principles of thermal analysis and calorimetry*. Royal society of chemistry.
- [150] Sauer, B. B., Kampert, W. G., Blanchard, E. N., Threefoot, S. A., & Hsiao, B. S. (2000). Temperature modulated DSC studies of melting and recrystallization in polymers exhibiting multiple endotherms. *Polymer*, 41(3), 1099-1108.
- [151] Plásticos. Calorimetría diferencial de barrido (DSC). Parte 1: Principios generales. (ISO 11357-1:2009)
- [152] Plásticos. Calorimetría diferencial de barrido (DSC). Parte 2: Determinación de la temperatura de transición vítrea y de la altura del escalón de transición vítrea. (ISO 11357-2:2013)
- [153] Wunderlich B., *Thermal Analysis*, Academic Press, 1990, p. 417-431
- [154] Rull, F., & Martinez-Frias, J. (2006). Raman spectroscopy goes to Mars.

-
- [155] Rull, F., Sansano, A., Diaz, E., Canora, C. P., Moral, A. G., Tato, Colombo, M., Belenguer, T., Fernández, M., Manfredi, J.-A., Canchal, R., Dávila, B., Jiménez, A., Gallego, P., Ibarria, S., Prieto, J.A., Santiago, A., Pla, J., Ramos, G., González, C. (2010, September). ExoMars Raman laser spectrometer overview. In *Instruments, Methods, and Missions for Astrobiology XIII* (Vol. 7819, p. 781915). International Society for Optics and Photonics.
- [156] Belenguer, T., Fernandez-Rodriguez, M., Colombo, M., Díaz-Catalá, E., & Sánchez-Páramo, J. (2017, November). A very demanding spectrometer optical design for ExoMars Mission. In *International Conference on Space Optics—ICSO 2010* (Vol. 10565, p. 105651E). International Society for Optics and Photonics
- [157] Pilorget, C., & Bibring, J. P. (2013). NIR reflectance hyperspectral microscopy for planetary science: Application to the MicrOmega instrument. *Planetary and Space Science*, 76, 42-52.
- [158] Goesmann, F., Brinckerhoff, Raulin, F., Goetz, W., Danell, R., Getty, S., Siljeström, S., Mißbach, H., Steininger, H., Arevalo Jr., R., Buch, A., Freissinet, C., Grubisic, A., Meierhenrich, U., Pinnick, V., Stalport, F., Szopa, C., Vago, J., Lindner, R., Schulte, M., Brucato, J., Glavin, D., Grand, N., Li, X. and van Amerom, F. (2017). The Mars Organic Molecule Analyzer (MOMA) instrument: characterization of organic material in martian sediments. *Astrobiology*, 17(6-7), 655-685.
- [159] CP-Sil 5 CB Columns. (s.f.). Recuperado 17 febrero, 2020, de <https://www.agilent.com/en/product/gc-columns/standard-polysiloxane-gc-columns/cp-sil-5-cb-columns>
- [160] Mahalingam, S., Raimi-Abraham, B. T., Craig, D. Q., & Edirisinghe, M. (2015). Solubility–spinnability map and model for the preparation of fibres of polyethylene (terephthalate) using gyration and pressure. *Chemical Engineering Journal*, 280, 344-353.
- [161] Zhu, H., Yalcin, T., & Li, L. (1998). Analysis of the accuracy of determining average molecular weights of narrow polydispersity polymers by matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 9(4), 275-281.
- [162] Wu, T., Hu, H. L., Du, Y. P., Jiang, D., & Yu, B. H. (2014). Discrimination of thermoplastic polyesters by MALDI-TOF MS and Py-GC/MS. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 19(5), 441-452.
- [163] Boerio, F. J., Bahl, S. K., & McGraw, G. E. (1976). Vibrational analysis of polyethylene terephthalate and its deuterated derivatives. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 14(6), 1029-1046.
- [164] Prystupa, D. A., Anderson, A., & Torrie, B. H. (1994). Raman and infrared study of solid benzyl alcohol. *Journal of Raman spectroscopy*, 25(2), 175-182.
- [165] Spectral Database for Organic Compounds SDBS. (2018, 18 julio). Recuperado 17 febrero, 2020, de https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi
- [166] Spectral Database for Organic Compounds SDBS. (2018, 18 julio). Recuperado 17 febrero, 2020, de https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi
- [167] Spectral Database for Organic Compounds SDBS. (2018, 18 julio). Recuperado 17 febrero, 2020, de https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi
- [168] Spectral Database for Organic Compounds SDBS. (2018, 18 julio). Recuperado 17 febrero, 2020, de https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi
- [169] Ultra, U. A. J. W. D. W., & GC, I. C. (2016) GC Analysis of Glycols in Toothpaste.
- [170] Libro del Web de Química del NIST, SRD 69. (2019, agosto). Recuperado 17 febrero, 2020, de <https://webbook.nist.gov/cgi/lookup.cgi?ID=C107211&Mask=200>

-
- [171] Sharkey, A. G., Shultz, J. L., & Friedel, R. A. (1959). Mass spectra of esters. Formation of rearrangement ions. *Analytical Chemistry*, 31(1), 87-94.
- [172] Savitski, M. M., Kjeldsen, F., Nielsen, M. L., & Zubarev, R. A. (2007). Hydrogen rearrangement to and from radical z fragments in electron capture dissociation of peptides. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 18(1), 113-120.
- [173] Nibbering, N. M. (2004). The McLafferty rearrangement: A personal recollection. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 15(7), 956-958.
- [174] Gronert, S. (2005). Quadrupole ion trap studies of fundamental organic reactions. *Mass spectrometry reviews*, 24(1), 100-120.
- [175] Zhu, C., Tong, N., Song, L., & Zhang, G. (2015, August). Investigation of Raman spectra of polyethylene terephthalate. In *International Symposium on Photonics and Optoelectronics 2015* (Vol. 9656, p. 96560E). International Society for Optics and Photonics.
- [176][Infrared Spectroscopy Absorption Table]. (2018, 25 septiembre). Recuperado 17 febrero, 2020, de https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Ancillary_Materials/Reference/Reference_Tables/Spectroscopic_Parameters/Infrared_Spectroscopy_Absorption_Table
- [177] Surface and Interface Characterization of Polymers. (s.f.). Recuperado 17 febrero, 2020, de <https://www.eag.com/resources/whitepapers/surface-and-interface-characterization-of-polymers/>
- [178] Kint, D., & Muñoz-Guerra, S. (1999). A review on the potential biodegradability of poly (ethylene terephthalate). *Polymer International*, 48(5), 346-352.
- [179] Powers, C. (2018). Outgassing Data for Selecting Spacecraft Materials Online.
- [180] Bültmann S., Baum G., Hautle P., Klostermann L., Kynnäräinen J., Niinikoski T., Takala S., Thiel W., & Trentalange S. (1995). Properties of the deuterated target material used by the SMC. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 356(1), 102-105.
- [181] Hida Y., Ooba N., Yoshimura R., Watanabe, T., Hikita M., & Kurihara T. (1997). Influence of humidity on transmission in a Y-branch thermo-optic switch composed of deuterated fluoromethacrylate polymer waveguides. *Electronics Letters*, 33(7), 626-627.