

104
zej



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

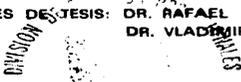
FACULTAD DE CIENCIAS

**SIMULACION DE LOS PROCESOS EXOBIOLÓGICOS
PRODUCIDOS POR DESCARGAS TIPO CORONA
EN LA ATMÓSFERA DE TITAN:
ANÁLISIS DE AEROSÓLES**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
B I O L Ó G O
P R E S E N T A :
GRACIELA MATRAJT ARBETMAN



DIRECTORES DE TESIS: DR. RAFAEL NAVARRO GONZALEZ
DR. VLADIMIR BASIUK



**FACULTAD DE CIENCIAS
SECCIÓN ESCOLAR**

1997

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

M. en C. Virginia Abrín Baule
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
P r e s e n t e

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis:
**Simulación de los procesos exobiológicos producidos por descargas de
tipo corona en la atmósfera de Titán: análisis de aerosoles.**

realizado por **Matrajt Arbetman Graciela**
con número de cuenta 9251744-6 . pasante de la carrera de **Biología**

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis

Propietario

Dr. Rafael Navarro González

Rafael Navarro González

Propietario

Dr. Vladimir Basiuk

Propietario

Dr. Jesús Manuel León Cázares

Jesús Manuel León Cázares

Suplente

Dr. Héctor Barrios López

Suplente

Dra. Julieta Fierro Gossman

FACULTAD DE CIENCIAS
U N A M

Consejo Departamental de Biología

Alejandro Martínez Mesa
M. en C. ALEJANDRO MARTINEZ MESA
DEPARTAMENTO
DE BIOLOGIA



**Dedico este trabajo a mis padres, por haberme dado
la vida y por ayudarme constantemente a
sobrellevarla.**

**Dedico también este trabajo al pueblo de México,
por la generosidad y hospitalidad entregadas
desde mi ingreso al país, en agosto de 1976.**

**SIMULACION DE LOS PROCESOS
EXOBIOLÓGICOS PRODUCIDOS POR
DESCARGAS TIPO CORONA EN LA
ATMÓSFERA DE TITAN: ANÁLISIS
DE AEROSOL.**

INDICE

Capítulo 1. INTRODUCCION.....	pág 7
Capítulo 2. MATERIALES Y METODOS.....	pág 34
Capítulo 3. RESULTADOS Y DISCUSION.....	pág 46
Capítulo 4. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....	pág 87
BIBLIOGRAFIA.....	pág 90
AGRADECIMIENTOS.....	pág 99

Capítulo 1.

INTRODUCCION

... "Me pregunto si las estrellas se iluminan con el fin de que, algún día, cada uno pueda encontrar la suya"...
(El principito, A. de Saint-Exupéry).

1.1) Generalidades sobre Titán:

Titán es la luna más grande que orbita alrededor de Saturno y, después de Ganimedes, es la segunda en magnitud del Sistema Solar; su tamaño es mayor que el del planeta Mercurio (Tabla 1.1), se encuentra a 1, 221, 850 km de Saturno (Croswell, 1991). Su densidad total es baja, 1.881 g·cm⁻³, lo que significa que la composición del interior del astro es principalmente de hielo y roca.

Tabla 1.1. Características generales de Titán*

Radio	2575±0.5 km
Masa	1.346×10 ²⁶ g = 0.022(☉)
Gravedad en la superficie	135 cm·s ⁻²
Densidad	1.881 g·cm ⁻³
Cociente roca/hielo (por masa)	~52:48
Distancia de Saturno	1.226×10 ⁶ km
Distancia del Sol	9.546 U A
Periodo de órbita de rotación	15.95 días
Periodo de órbita de traslación	30 años
Temperatura, K	
Superficie	94±0.7
Tropopausa (42 km)	71.4
Estratopausa (200 km)	170
Exosfera (1600 km)	86±20
Flujo solar	1.1%(☉)
Albedo	0.20
Presión en la superficie	1496±20 mbar

*adaptado de Hunten *et al.* (1984)

Es el único satélite en el Sistema Solar que posee una atmósfera densa (1.5 veces más densa que la terrestre) constituida principalmente por N₂ (90 a 99%), y por pequeñas cantidades de metano (0.5 a 3.4%). En la atmósfera hay también un poco de hidrógeno, el cual, debido a su escasa masa y a la temperatura de la zona en la que se encuentra (186 K), escapa hacia el espacio y orbita alrededor de Saturno formando un plasma torus; el hidrógeno que escapa es parte hidrógeno atómico y parte molecular. Algo del nitrógeno también escapa, debido a que es

eyectado al disociarse la molécula N_2 por impacto electrónico. Otro de los elementos principales de la atmósfera es el argón (Ar) que se encuentra en muy pocas cantidades (0 a 6%) (Toon *et al.*, 1988; Hunten *et al.*, 1984; Navarro-González y Ramírez, 1996).

En la atmósfera, entre 200 y 500 km de altura, existe una capa densa de bruma, uniforme, de color naranja oscuro que impide observar a la superficie; esta bruma puede dividirse en tres estratos distintos, de acuerdo a la naturaleza y al estado en el que se encuentren las moléculas que la conforman. Según los datos que se obtuvieron con la misión Voyager 1 que se acercó a Titán en 1980 (Smith *et al.*, 1981), estas tres capas de bruma varían de acuerdo a la altura a la que se encuentran: la primera capa, se localiza entre 2765 y 2796 km del centro de Titán (entre 200 y 300 km de la superficie), se cree que está formada de moléculas y no de partículas, de radio 0.3 μm , pero cuya forma no es esférica. La capa siguiente se encuentra 100 km aproximadamente por arriba de esta última y está formada de partículas; tiene un espesor de 50 km aproximadamente. Entre las dos hay bruma que contiene a la vez partículas y moléculas correspondientes a ambas capas. La tercer capa es la más externa y se descubrió porque se caracteriza por absorber luz ultravioleta; se encuentra entre 2960 y 3300 km a partir del centro de Titán (entre 400 y 500 km de la superficie) (Smith *et al.*, 1981). La bruma está compuesta principalmente por partículas sólidas: los aerosoles, los cuales se piensa que son el producto final de la fotoquímica a la que están sujetas las moléculas de metano. Estas partículas precipitan hacia la superficie debido a la dinámica que afecta al resto de la atmósfera.

La atmósfera puede dividirse en varias capas que se distinguen entre ellas por su composición y su temperatura: troposfera, estratosfera, mesosfera, termosfera y exosfera (Figura 1.1). La temperatura de la atmósfera cambia según la altitud; en la superficie es de 94 K a una presión de 1.5 bar, luego pasa por un mínimo de 71 K a la altura de 42 km y a la presión de 0.128 bar; a este nivel se le llama tropopausa. A partir de la tropopausa la temperatura vuelve a subir rápidamente hasta un valor de 160 a 170 K a 200 km, a partir de donde permanece constante hasta los 1600 km, que es la exosfera (Figura 1.1) (Mckay *et al.*, 1991; Raulin *et al.*, 1992).

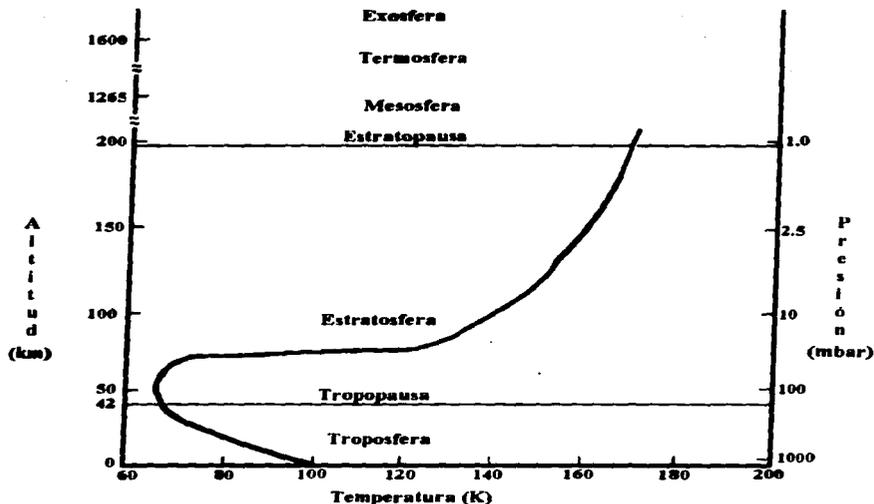


Figura 1.1. Las capas de la atmósfera y el perfil de la temperatura.

En la troposfera la temperatura es 5 grados mayor que la temperatura de condensación del N_2 y es a los 30 km que se acerca más al punto de condensación; sin embargo es poco probable que existan nubes de nitrógeno. Se piensa que si hay nubes, éstas deben ser de metano.

Existen varias hipótesis sobre la posible existencia de metano líquido en la superficie, pero éstas serán tratadas posteriormente en la sección 1.5.

La estructura térmica de Titán no se conoce a ciencia cierta; algunos investigadores sostienen que hay una simetría con respecto al ecuador y que los polos son 3 K más fríos; otros piensan que hay una asimetría entre los dos hemisferios; el del sur es más caliente y hay una diferencia entre los polos y el ecuador de 20 K (Flasar *et al.*, 1981).

En Titán hay un sistema global de vientos que al parecer no provocan erosión, debido a sus bajas velocidades (Flasar *et al.*, 1981).

No se ha detectado que Titán posea un campo magnético ni una ionosfera, pero se tienen evidencias indirectas de esta última.

Titán está envuelto por un plasma con el cual interacciona; esta interacción juega un papel importante en el balance de masa de la atmósfera. En la atmósfera hay pérdida y ganancia de masa por la interacción de ésta con la superficie (fenómenos de precipitación, condensación, evaporación). Pero también hay pérdida y ganancia de masa por efecto del plasma. Así como hay

partículas de materia que caen en la atmósfera, hay las que se escapan por efecto Jeans y las que interaccionan con el plasma de manera electrodinámica y es el plasma el que gana esas partículas.

1.2) La atmósfera:

a) Características y composición:

La atmósfera de Titán es muy densa y reductora; su densidad disminuye logarítmicamente con la altitud, de manera que cerca de la superficie la densidad es mayor.

La composición de la atmósfera es principalmente de N_2 y CH_4 , es decir, N_2 (90 a 99%), CH_4 (0.5 a 3.4%), con 0.2% de H_2 , 0.01% de CO y trazas de Ar (0 a 6%). También hay evidencia de pequeñas cantidades de hidrocarburos (alcanos de C_1 - C_3 , alquenos C_2 , alquinos C_2 - C_4), nitrilos (alcanonitrilos, alquinonitrilos y dinitrilos) y CO_2 (0.01 ppm), así como hidrógeno y nitrógeno atómicos (Raulin *et al.*, 1990; Hunten *et al.*, 1984; Lindal *et al.*, 1983; Lunine *et al.*, 1989). Se estima que el cociente C/N en la parte alta de la atmósfera es de 0.01, mientras que en la parte baja es de 15. En la atmósfera baja el N_2 , CO , H_2 y Ar están mezclados uniformemente y no presentan cambios de fase. Los hidrocarburos probablemente son producto de la fotodisociación del metano a longitudes de onda $< 1400 \text{ \AA}$, y son los principales constituyentes de la bruma oscura que se observa. Los nitrilos son producto de la disociación del N_2 debido a impacto electrónico; los compuestos que más se producen debido a estas reacciones fotoquímicas son los hidrocarburos: etano, propano, acetileno y etileno (Tabla 2.1) y sus abundancias no parecen variar con la latitud; sin embargo cada uno de ellos debe condensarse en algún nivel de la atmósfera y precipitar, lo cual reduce su abundancia en la fase gaseosa. Los elementos menos abundantes, enlistados en la tabla 1.2, presentan fuertes variaciones de abundancia según la latitud a la que se encuentran; en general son más abundantes en la región polar norte y menos abundantes en la región del sur (-60°). El metano, como sufre reacciones de fotólisis, se considera que está en una fase de transición en la atmósfera por lo que su abundancia varía con la altitud (Griffith *et al.*, 1991; Nishio *et al.*, 1995).

Tabla 1.2. Composición de la atmósfera por abajo de 0.1 mbar*

GAS	FORMULA	FRACCION MOLAR
Nitrógeno	N ₂	0.65-.98
Argón	Ar	0-0.25
Metano	CH ₄	0.02-0.10
Hidrógeno	H ₂	2×10 ⁻³
Monóxido de carbono	CO	6×10 ⁻⁵ -1.5×10 ⁻⁴
Etano	C ₂ H ₆	2×10 ⁻⁵
Propano	C ₃ H ₈	4×10 ⁻⁶
Acetileno	C ₂ H ₂	2×10 ⁻⁶
Etileno	C ₂ H ₄	4×10 ⁻⁷
Cianuro de hidrógeno	HCN	2×10 ⁻⁷
Metil acetileno	C ₃ H ₄	3×10 ⁻⁸
Diacetileno	C ₄ H ₂	~10 ⁻⁸ -10 ⁻⁷
Cianoacetileno	HC ₃ N	~10 ⁻⁸ -10 ⁻⁷
Cianógeno	C ₂ N ₂	~10 ⁻⁸ -10 ⁻⁷
Dióxido de carbono	CO ₂	1.5×10 ⁻⁹

*adaptado de Hunten *et al.* (1984)

El CO₂ parece estar distribuido uniformemente; suele condensarse en la estratosfera y precipitar hacia la superficie. La abundancia de CO₂ que se observa en la atmósfera se puede explicar por fenómenos de fotólisis de agua y de metano, es decir, que al fotolizarse estos dos compuestos, se forman entidades muy reactivas (iones) que reaccionan entre sí dando lugar a la formación de CO₂. Debe existir entonces un depósito de agua relativamente alto en la atmósfera; una de las fuentes que podría estar proporcionando agua a la atmósfera de Titán, son las partículas de hielo que vienen del espacio interplanetario, y de las eyecciones de hielo que se producen al encontrar un meteorito los satélites de hielo Hiperión, Japeto y Foebe (Gurwell y Muhleman, 1995; English y McBride, 1995).

Existe evidencia de que el CO se encuentra con mayor abundancia en la zona entre la superficie y los 200 km de altura. Debido a que la temperatura no es suficientemente baja, el CO no se condensa por lo que se encuentra uniformemente mezclado en esta zona de la atmósfera. Se piensa que, debido a que hay depósito de agua por bombardeo de meteoritos en la estratosfera alta (~650 km), es probable que sea en esta zona en donde se esté formando el CO. Este CO puede ser adsorbido sobre las partículas de hielo de metano, en la región de condensación de éste último (troposfera alta); al llover, el CO es arrastrado hasta la troposfera baja en donde es liberado de la gota de lluvia y por eso en esta región se puede explicar su mayor abundancia (Gurwell y Muhleman, 1995; English y McBride, 1995).

b) Estratificación:

La estratificación ha sido estudiada principalmente por los autores Raulin *et al.* (1992), Hunten *et al.* (1984) y Chassefière y Cabane (1995). Como se muestra en la figura 1.1, por debajo de la tropopausa se encuentra la troposfera, la cual llega hasta la superficie, y por encima de la tropopausa existe una estratosfera muy bien definida, cuya temperatura aumenta con la altitud hasta un valor de 170 K a 200 km y 1 mbar de presión; a este nivel se le conoce como estratopausa. Es en este nivel (entre 200 y 500 km) que se encuentra la bruma de partículas que dan ese color característico a Titán; pero como son muy pequeñas, no irradian la energía térmica, sino que la transfieren al gas que las rodea; esta bruma está a su vez dividida en tres capas distintas de partículas (Smith *et al.*, 1981), las cuales fueron descritas en el apartado 1.1.

La mesosfera y la termosfera se encuentran a una altitud de 1265 km y una temperatura de 165 K. Por encima de éstas está la última de las capas de la atmósfera, la exosfera.

Se sugiere que además de los aerosoles debe existir otra capa de bruma constituida de partículas submicrométricas de etano, propano, metano y nitrógeno, la cual se encontraría cerca de la superficie. Sin embargo esta capa no ha sido detectada aún (Chassefière y Cabane, 1995).

Existe una hipótesis que sugiere que los aerosoles que forman parte de la capa de bruma no se originan en el mismo nivel atmosférico, sino que existen dos regiones de formación. Las partículas presentes por encima de los 350 km se pudieron haber formado a partir de partículas de poliacetileno, las cuales fueron sintetizadas entre los 500 y 1000 km de altura, por la acción de rayos ultravioleta (Cabane *et al.*, 1992; Scattergood *et al.*, 1992; Chassefière y Cabane, 1995). Las otras partículas que conforman la capa de bruma principal se pudieron haber formado en una región totalmente diferente a la anterior, por debajo de los 400 km de altura, por acción de la luz ultravioleta sobre el CH_4 , N_2 , y las trazas de C_2H_2 , C_2H_6 y HCN.

Las partículas que se encuentran formando el estrato por encima de la capa principal, en general, suelen ser removidas por movimientos horizontales debido a que tienen una velocidad de sedimentación muy baja; o llegan a caer dentro de la capa principal en cuyo caso interactúan con las otras partículas.

c) Origen:

El origen de la atmósfera se ha estudiado principalmente por Kuramoto y Matsui (1994). Existen dos hipótesis sobre la formación de la atmósfera de Titán. La primera postula que en los clatratos que forman el interior del astro hay nitrógeno atrapado el cual se fue liberando por degasificación en una etapa de la vida de Titán en que su temperatura fue 50 K mayor que la actual. La segunda predice que el nitrógeno se acumuló en la atmósfera de manera indirecta, a partir del amoníaco, el cual se descompone por fotólisis en N_2 e H_2 ; éste último, debido a que es muy ligero, se fue escapando hacia el espacio y quedó una atmósfera constituida principalmente por el nitrógeno.

1.3) Dinámica de la atmósfera:

a) Fotoquímica:

La atmósfera de Titán está cambiando constantemente. Si efectivamente en la superficie existe un océano o un conjunto de lagos de metano, éste se evapora y es liberado a la atmósfera. Una parte vuelve a la superficie porque precipita en la trampa fría de la tropopausa, pero otra difunde hacia la estratosfera y luego hacia la mesosfera. Es en esta zona, a una presión de entre 10^7 y 10^5 mbar, en donde sufre descomposición por fotólisis y por bombardeo de partículas. Se producen radicales e iones los cuales se recombinan químicamente y forman una mezcla compleja de hidrocarburos. Los rayos cósmicos y el bombardeo de partículas descomponen estos hidrocarburos ya formados y al N_2 y se producen otras reacciones químicas que dan lugar a la formación de hidrocarburos más complejos, así como nitrilos. Estas mismas fuentes de energía descomponen el CO_2 y el H_2O formando CO. Si bien es cierto que no existe agua líquida en Titán en forma permanente, pueden haber trazas en la atmósfera e incluso en la superficie en forma transitoria, debido al impacto con algún meteorito, o ser simplemente restos de algún cometa que entra en la atmósfera (Hunten *et al.*, 1984; Strobel, 1982).

b) Precipitación de partículas y compuestos:

Muchos de los compuestos finales de la fotólisis y radiólisis de la atmósfera de Titán son sólidos (aerosoles); y se han detectado a 500 km de altitud; su radio oscila entre 0.1 y 0.5 μm (por debajo del limbo el radio es de $\sim 0.1 \mu m$ o menor y por encima del limbo tienen un radio de \sim entre 0.2 y 0.5 μm), es decir, hay diferentes partículas a diferentes altitudes (Scattergood *et al.*, 1992). Estos aerosoles tienden a precipitar hacia la superficie en donde forman mezclas de "nieve", ya que la temperatura de la superficie se encuentra a 94 K por lo que la superficie es un excelente ambiente para la preservación de estas partículas. Al precipitar, estas partículas arrastran consigo compuestos que por su baja densidad no sedimentan, y se encuentran formando un estrato más en la atmósfera. En la estratosfera se condensan algunos gases sobre los aerosoles; después estos núcleos de condensación precipitan hacia la troposfera y a medida que descienden van aumentando de tamaño porque van induciendo la condensación de otros gases, principalmente metano. El tiempo de sedimentación de estos aerosoles, desde la estratosfera hasta la superficie, es de menos de un año. El propano y el etano permanecen líquidos en la superficie debido a las bajas temperaturas y como tienen presión de vapor muy baja no se reciclan. El metano se condensa y precipita, pero se recicla por evaporación, dejando a los núcleos de condensación que son sólidos depositados en la superficie (Hunten *et al.*, 1984; Lorenz y Lunine, 1996).

c) Evaporación de cuerpos líquidos:

La evaporación de los líquidos que forman parte del ciclo evaporación-precipitación, se debe dar por fenómenos de actividad geotérmica. En una superficie porosa como la que se postula para Titán (debido a la presencia de clatratos), debe haber circulación hidrotérmica: los líquidos descenderían hacia el interior, y debido a que ahí las temperaturas son más altas por el proceso de

decaimiento radioactivo que desprende calor, se evaporarían, depositando los solutos que acarrearían. Los vapores saldrían y subirían a la atmósfera en donde se recondensarían y volverían a precipitarse arrastrando consigo más partículas sólidas (Hunten *et al.*, 1984). Las gotas de lluvia se acumularían probablemente en cráteres y lagos (o, si existe, en el océano global) y penetrarían en la corteza; luego se evaporarían nuevamente dejando así los solutos que acarrearían ahí depositados. Los fenómenos de impacto por meteoritos depositan calor adicional en la corteza, por lo que estos eventos también participan en el fenómeno de evaporación.

d) Nubes y lluvia:

Entre 200 y 400 cm^{-1} longitudes de onda se observa una opacidad en la troposfera, cerca de la tropopausa (entre 10 y 30 km) (Raulin *et al.*, 1992; Toon *et al.*, 1988; Samuelson, 1985), lo cual sugiere la presencia de nubes, probablemente de metano, debido a que este gas sufre cambios de fase a lo largo de la troposfera (tiene un ciclo de condensación- evaporación). Si efectivamente estas nubes existen, tendrían forma irregular y estarían formando "parches" ocupando sólo una fracción del cielo de Titán; esto se debe a que las fuerzas que unen a las moléculas de metano en las nubes son débiles y de tipo Van der Waals (Navarro-González y Ramírez, 1996).

Se tienen dos hipótesis acerca de la lluvia (Lorenz, 1993): una predice que los aerosoles que se forman en la estratosfera pasan por las nubes de metano. El metano se condensa sobre ellos y se forma la lluvia. La otra predice que hay lluvia sin nubes; los aerosoles que se forman en la estratosfera pasan por zonas supersaturadas de metano en la troposfera; ahí el metano se va condensando sobre estos aerosoles y se va formando la lluvia. Las gotas de lluvia (Tabla 3.1) se estima que tendrían un radio de 50 μm o mayor (Toon *et al.*, 1988; Navarro-González y Ramírez, 1996), y una velocidad de precipitación menor que las gotas de lluvia terrestres, debido a la baja gravedad y la gran densidad de la atmósfera; esta velocidad sería de $1.6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (Lorenz, 1993). Se estima que la concentración de estas partículas condensadas debe ser del orden de $< 10^{-3}$ partículas- cm^{-3} . En el caso de que exista un océano, estas partículas lo alimentarían y así el océano sería un reservorio de metano, el cual se evaporaría y subiría a la troposfera nuevamente, tal vez formando nubes. Para que se formen nubes de metano, la concentración de éste debe ser de 1.5% por volumen.

Al parecer no todas las gotas de lluvia llegan a la superficie; en realidad llegan a aquellas partes en donde hay un relieve y de ahí escurren hacia el océano, lago, etc. La mayor parte de las gotas se evapora antes de llegar a la superficie y lo que sedimenta sólo es el núcleo de condensación, el cual se acumula posteriormente en el océano o se queda cerca de la superficie formando una nube de aerosoles (Lorenz, 1993; Griffith *et al.*, 1991; Lorenz y Lunine, 1996).

Tabla 1.3. Propiedades físicas y químicas de las nubes de Titán*

Propiedad	Característica
Composición química de las partículas	Aerosoles orgánicos cargados negativamente y cubiertos de CH ₄
Estado físico de la partícula	líquido
Constante dieléctrica (ϵ)	1.7
Fuerzas intermoleculares	Van der Waals
Tamaño de la partícula (μm)	>50
Concentración de partículas (cm^{-3})	< 10^3
Masa típica de la nube ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	> 4×10^{-9}
Gradiente de temperatura entre la superficie y la tropopausa (K)	23
Velocidad de caída de las gotas de lluvia ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	1.6
Destino de las gotas antes de alcanzar la superficie	evaporación

*adaptado de Navarro-González y Ramírez, (1996).

e) Dinámica térmica:

La dinámica térmica que se presenta en la atmósfera de Titán ha sido estudiada principalmente por McKay *et al.* (1991). La atmósfera de Titán está caracterizada por tener inercias térmicas muy grandes y contrastes horizontales de temperatura muy pequeños. Debido a su oblicuidad (inclinación), la estratosfera presenta cambios de estación, aunque aparentemente los cambios de temperatura son mínimos. Se observa un contraste entre las temperaturas meridionales lo que implica la existencia de vientos zonales ciclostróficos, que van a velocidades de ~ 100 m/s en las partes altas de la estratosfera.

Otra de las características de la atmósfera es que se presentan los fenómenos de invernadero y anti-invernadero. La atmósfera densa, espesa, característica de Titán, produce el efecto invernadero, que también se observa en la Tierra, en Venus y al parecer en otros planetas del Sistema Solar. Este efecto consiste en dejar entrar la radiación solar hasta la superficie, pero no permite salir a la radiación infrarroja que se desprende de un cuerpo al perder calor, por lo que el calor queda retenido entre la superficie y la estratopausa, y la temperatura entonces tiende a aumentar en estas regiones y sobre todo en la superficie. Los gases que se calientan y producen el efecto invernadero en Titán son el metano, el nitrógeno y el hidrógeno.

Pero en Titán existe un contra efecto al que se le ha llamado anti-invernadero, producido exclusivamente por las partículas de la bruma, los aerosoles, que se acomodan en la estratosfera formando una capa gruesa. Como estos aerosoles son de tono anaranjado-café oscuro, son opacos a la luz visible, que es la región del espectro en la que más fuertemente emite el Sol y son casi transparentes a la radiación infrarroja que proviene de la superficie de Titán, de manera que deja salir al calor, pero no deja que entre la radiación, contrarrestando así al efecto invernadero.

El efecto de enfriamiento anti-invernadero es mayor cuanto más gruesa es la capa de bruma. Sin embargo, el efecto invernadero es superior que el anti-invernadero, de manera que el calentamiento neto de la superficie produce un gradiente de temperatura entre la superficie y la tropopausa de 23 K (Tabla 3.1). El hidrógeno es un elemento clave en este efecto ya que es un buen absorbente en el infrarrojo (es el que más absorbe en la región de 400 a 600 cm^{-1}). Su concentración en la atmósfera depende esencialmente de su producción fotoquímica y del escape Jeans, y debido a que la atmósfera no presenta saturación para este gas, el perfil térmico depende exclusivamente de su concentración atmosférica. Por consiguiente, la concentración de hidrógeno en la atmósfera juega un papel crucial en la evolución del clima de Titán, y como esta concentración depende en gran medida de la fotoquímica, existe una estrecha relación entre los procesos fotoquímicos y la variación climática. Cuando aumenta la concentración de hidrógeno, se eleva la temperatura superficial, y hay un cambio en la opacidad de la atmósfera, ya que también aumenta la interacción entre el metano y el nitrógeno lo que produce compuestos químicos.

Además de los aerosoles, el CH_4 que está en la estratosfera produce un pequeño efecto anti-invernadero debido a que absorbe fuertemente en las bandas del infrarrojo cercano.

1.4) La superficie:

a) Composición y estructura:

Dos de los satélites de Júpiter, Ganimedes y Calisto, presentan algunas características similares a las de Titán como son la masa, el radio, la densidad y la fracción molar de los hielos de su superficie. Se sabe que estos astros están compuestos en su interior, es decir el núcleo, principalmente de roca (silicatos y hierro) y de hielo de agua (el cual forma un manto) (Hunten *et al.*, 1984). Debido a las similitudes que hay entre estos tres astros, se puede suponer que también su interior es similar, por lo que se sugiere que el interior de Titán está también conformado por proporciones iguales de rocas y hielo; este último podría ser una combinación de $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ o de $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, ya que sus densidades son muy parecidas a la densidad del hielo de agua pura (Griffith *et al.*, 1991).

En Titán existe una estrecha relación entre la atmósfera, la superficie y el interior del astro. En general en los planetas de tipo terrestre, la relación entre atmósfera e interior es mínima puesto que la atmósfera casi no ha conservado los elementos que están en el interior, mientras que en los planetas exteriores pasa lo contrario. Titán es un caso intermedio entre estos dos, ya que muchos de sus constituyentes atmosféricos forman parte de su interior, aunque no necesariamente en la misma forma química (Hunten *et al.*, 1984).

Los constituyentes de la superficie son las rocas, el hielo de agua, amoníaco, clatratos y otros compuestos más volátiles y líquidos. La roca es el constituyente que domina; el material del que está formada es probablemente parecido al material que se encuentra en las condritas carbonáceas ($K/U=2 \times 10^4$) (Hunten *et al.*, 1984). Los silicatos desprenden calor por el decaimiento radioactivo de sus radionúclidos con un flujo de 4 a 8 $\text{erg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, el cual sale por convección a través del hielo hacia la parte más externa de la superficie. La presencia de clatratos se puede explicar si se considera que durante la formación de Titán pudieron haber existido una vez ambientes acuosos y éstos al solidificar atraparon a los silicatos. Además de hielo de agua,

durante la formación del satélite que se llevó a cabo a muy bajas temperaturas (~40 K y 1 bar de presión), se pudieron haber formado hielos de metano, nitrógeno y monóxido de carbono, los cuales pueden estar formando parte del interior de Titán si las temperaturas ahí son aún suficientemente bajas.

Cerca del manto se estima que la temperatura es de 220 K, por lo que ahí la viscosidad se incrementa; en esa zona el CH_4 y N_2 se encontrarían en estado líquido. Debido a que es una zona viscosa puede haber fallas y suturas a través de las cuales estos compuestos podrían estar saliendo hacia la superficie como en un evento volcánico (Hunten *et al.*, 1984).

Existen dos hipótesis acerca de la naturaleza de la superficie de Titán (Hunten *et al.*, 1984); una de ellas dice que la superficie es seca porque no hay condensación del nitrógeno y no existen nubes de metano y por consiguiente no hay lluvia. Esta hipótesis postula que el metano se encuentra en la troposfera formando una bruma de hielo y que sólo a nivel de los polos puede ser que exista una superficie con metano líquido y sólido (Eshleman *et al.*, 1983). La otra hipótesis postula que en la superficie hay uno o varios reservorios de metano líquido, los cuales estarían formando océanos (Lunine *et al.*, 1983; Dermott y Sagan, 1995; Flasar, 1983).

b) Erosión:

La erosión en Titán ha sido estudiada principalmente por Lorenz y Lunine (1996), los cuales proponen que se presentan 4 tipos diferentes de erosión:

- Erosión por líquidos:

Si se supone que el océano no fuera global, parte de la superficie sería sólida, constituida por capas de roca, hielos de agua y amoníaco y compuestos orgánicos. Esta capa sería poco espesa (algunos cientos de metros). Las gotas de metano arrastran consigo compuestos y el núcleo de condensación, pero la gota suele evaporarse antes de llegar a la superficie. Sin embargo la gota puede llegar a una superficie con cierto relieve, una montaña, en donde disolvería parte de los materiales que están ahí depositados. Esas gotas tenderían a escurrir arrastrando esos materiales, pero a medida que fueran escurriendo se evaporarían dejando depositados los materiales en el camino. Tal mecanismo debe operar más efectivamente en la materia orgánica que en los hielos insolubles (Griffith *et al.*, 1991).

- Erosión por vientos:

Al parecer las velocidades que alcanza el viento en el límite con la superficie son muy pequeñas, del orden de 1 m s^{-1} , debido a la gran densidad de la atmósfera cerca de la superficie; esto significa que el transporte de partículas es muy pobre, y entonces la modificación del relieve, la formación de dunas y la erosión en general causada por viento son eventos que no se presentan en Titán.

- Erosión glacial:

Pueden existir sólidos de metano-hidrógeno sólo a altitudes por arriba de los 14 km, pero en la superficie estos compuestos están necesariamente en estado líquido o gaseoso; por consiguiente es improbable que se pueda formar granizo de metano y caer a la superficie causando erosión.

- **Erosión pluvial:**

Al llover, las gotas que no se evaporan en el camino, caerían en una superficie con relieve, pero precipitan tan lentamente ($\sim 1.6 \text{ m s}^{-1}$) que el impacto sería mínimo, por lo que no habría fenómenos importantes de erosión en Titán ($\sim 10^2$ veces menor que en la Tierra, es decir, aproximadamente 1 m de terreno erosionado cada 10^6 años). En la superficie sin relieve no habría ni siquiera impacto de la gota, pues ésta se evaporaría antes de llegar.

1.5) **Océanos:**

Existen varias hipótesis respecto a la presencia o ausencia de un océano en la superficie de Titán (Raulin *et al.*, 1992). Una de ellas sugiere (Lunine *et al.*, 1983) que el océano es global, de etano principalmente y de $\sim 1 \text{ km}$ de profundidad. Debido a que el metano está sufriendo constantemente fotodestrucción en la atmósfera, se requiere que exista un gran reservorio en donde se encuentre disuelto y a través del cual esté pasando hacia la atmósfera para mantener un estado de equilibrio, por eso se postula que el océano debe ser global.

Otra sugiere (Eshleman *et al.*, 1983; Flasar, 1983) que el océano no cubre la totalidad de la superficie, es decir, no es un océano global sino un conjunto de mares o lagos que están distribuidos sobre la superficie. En esta hipótesis se postula que el océano no puede ser global y de metano solamente, debido a que la presión de vapor del metano sería muy alta y entonces las proporciones de metano en la atmósfera serían muy elevadas, y no coincidirían con las proporciones que se ha observado que existen. Hay varias pruebas para demostrar que el océano no puede ser global; en primer lugar existen las medidas de radar de la reflectividad de la superficie que indican que hay un eco que es un orden de magnitud más brillante que si hubiera un océano global (Griffith *et al.*, 1991). Según los cálculos de la excentricidad de la órbita de Titán alrededor de Saturno, no puede haber un océano global, ya que si no habría modificaciones de esta órbita que no se observan (Griffith *et al.*, 1991; Dermott y Sagan, 1995). Además las medidas que se tienen del albedo no coinciden con la existencia de un océano global (Griffith *et al.*, 1991).

a) **Composición:**

Una hipótesis (Lunine *et al.*, 1983) sugiere que el océano debe ser de etano, debido a que es este compuesto el que domina entre los compuestos que caen a la superficie; además debido a las temperaturas que hay en la superficie el etano estaría en estado líquido; la gran cantidad de etano que se acumula formando el océano se puede explicar porque proviene de la descomposición del metano por fotólisis. El océano podría estar también formado por otros compuestos que se producen en la atmósfera y que precipitan, así como por CH_4 y N_2 ; la composición que proponen es de 70% C_2H_6 , 25% CH_4 y 5% N_2 (Flasar, 1983; Lunine *et al.*, 1983). Estos mismos autores proponen que sobre el océano hay una capa de 100 a 200 m de acetileno sólido.

Existe otro punto de vista (Omar *et al.*, 1962) que sugiere que el océano está constituido principalmente de metano, pero debe tener al menos 20% de N_2 para que se mantenga en estado líquido a esas temperaturas.

Una tercer propuesta es que el océano esté formado de etano-metano principalmente, con

nitrógeno, hidrógeno, argón y propano como constituyentes secundarios. Debido a que el acetileno es uno de los hidrocarburos más abundantes que se forman por fotólisis y precipitan, que a la temperatura de la superficie estaría en estado sólido y que es más denso que el etano, se propone que en el fondo del océano habría una capa de sedimento compuesta de acetileno mayoritariamente (Lunine, 1993).

Sin embargo existe también la posibilidad de que haya depósitos de material menos denso que el etano y el metano, de manera que quedarían expuestos formando una capa sobre el océano (Lunine, 1993).

Se hizo una investigación sobre las solubilidades de algunos compuestos orgánicos en solventes como metano, etano y nitrógeno para ver cómo sería el comportamiento de estos compuestos si estuvieran formando parte del océano hipotético (Raulin, 1987); se halló que la solubilidad de la mayoría de los compuestos orgánicos es mayor (por dos órdenes de magnitud) en etano que en metano y los alcanos y alquenos no se saturan en el océano, mientras que los alquinos y los nitrilos sí se saturarían y sedimentarían hacia el fondo. Además, los nitrilos afectarían las propiedades dieléctricas de los líquidos del océano.

Otros investigadores han hecho cálculos sobre las solubilidades de los polímeros orgánicos en metano y etano y encontraron que son prácticamente insolubles en estos solventes.

b) Profundidad:

Con base en los cálculos que se han hecho sobre la disipación (elevación, esparcimiento) que se produciría en la marea a causa de la atracción que ejerce Saturno sobre Titán, se propone que si existe un océano global, éste debe ser de más de 400 m de profundidad (Sagan y Dermott, 1982).

Existe otra propuesta que plantea que el océano no es muy profundo de manera que en algunas partes se encuentran islas que se forman por acumulación del material que precipita y cae al fondo.

Otros investigadores sugieren que el conjunto de mares o lagos debe ser en realidad un conjunto de cuencas y cráteres hechos por impacto de meteoritos, desconectados entre sí, con diámetro mayor a 20 km y con profundidades de 0.3 a 0.6 km (Griffith *et al.*, 1991; Dermott y Sagan, 1995).

1.6) Fuentes de energía:

a) Las diversas fuentes de energía:

Sagan *et al.* (1984) proponen que existen diversas fuentes que proveen de energía a Titán (Tabla 4.1). La radiación ultravioleta es probablemente el mecanismo más importante; se absorbe primariamente a $\lambda < 150$ nm y por arriba de 3200 km, pero también se absorben longitudes de onda mayores cerca de la capa de bruma. Además están los electrones que vienen de la magnetósfera de Saturno (la cual se extiende más allá de la órbita de Titán en dirección hacia el Sol), del viento solar, o simplemente se producen por fotoionización con exceso de energía. Del viento solar también vienen iones y otras moléculas cargadas (rayos gamma, partículas alfa,

protones) (Ricard *et al.*, 1995). Las partículas cargadas de baja energía representan ~10% de la energía que llega a Titán, y suelen encontrarse a muy grandes altitudes y bajas presiones. Además se producen ondas de choque por objetos que hacen impacto (meteoritos), las cuales producen grandes cantidades de calor. Probablemente se originen descargas eléctricas en la atmósfera debido a toda la dinámica que ahí ocurre (los iones que se producen, las corrientes de convección, la precipitación de partículas, la lluvia, y las nubes).

Tabla 1.4. Fuentes de energía que intervienen en la síntesis química en Titán*

Fuente de energía	Altitud de mayor disociación (km)	Presión (mbar)	Proporción de disociación ($\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	Proporción de síntesis de moléculas orgánicas en toda la historia de Titán ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)
Fotólisis de N_2 por UV ($\lambda < 800 \text{ \AA}$)	3700	10^{-7}	1.2×10^9	3×10^3
Electrones interplanetarios	3550	10^{-6}	6×10^7	20
Fotólisis de CH_4 por UV ($\lambda < 1550 \text{ \AA}$)	3500	10^{-6}	4×10^9	10^4
Electrones de la magnetósfera de Saturno	3300	3×10^{-5}	5×10^8	10^2
Protones de la magnetósfera de Saturno	3150	5×10^{-3}	4×10^7	10
Fotólisis de hidrocarburos y orgánicos complejos por UV ($\lambda > 1550 \text{ \AA}$)	2850	10^{-1}	2×10^{11}	5×10^5
Rayos cósmicos	2650	20	2×10^8	50

*adaptado de Sagan *et al.* (1984)

Los rayos cósmicos, que son parte del viento solar, son la fuente energética de partículas cargadas más productiva y suelen actuar en la parte más baja de la atmósfera de Titán, ~100 km; en esta región, donde las partículas y gases están siendo activadas por los rayos cósmicos, la temperatura alcanza 150 K y la presión 20 Torr.

El total de depósito de energía se lleva a cabo fundamentalmente por debajo de los 1000 km de altura.

b) Las descargas eléctricas:

Los mecanismos de electrificación de nubes no se conocen claramente aún. En la Tierra las descargas eléctricas se presentan generalmente en nubes con gran contenido de partículas condensadas, fuertes movimientos verticales de aire y partículas, la formación de un dipolo eléctrico y la presencia de precipitación (Uman, 1987). Las nubes se electrifican cuando se cargan las partículas y éstas se separan posteriormente, pero los mecanismos de esta electrificación no se conocen con detalle (Lhermitte y Williams, 1983). Existen dos teorías que tratan de explicar dicho mecanismo; una de ellas, la teoría de la precipitación, postula que la formación de partículas cargadas depende de mecanismos microfísicos como:

- transferencia de carga debido a colisiones entre dos partículas no cargadas o partículas de hielo que contienen especies iónicas (Reynolds *et al.*, 1957; Caranti y Illingworth, 1980).
- transferencia de carga por inducción, debido a la colisión de dos partículas no cargadas, pero polarizadas (Sartor, 1967).
- formación de carga debido a efectos termoelectrónicos, lo que da lugar a diferencias de movilidad entre cationes y aniones durante un cambio de fase (Takahashi, 1978).

La otra teoría, la de convección, postula que los movimientos convectivos aportan del exterior iones dentro de la nube en donde se unen a otras partículas (Vonnegut, 1953). Estos iones se generan continuamente por la acción de rayos cósmicos.

Ambas teorías coinciden en que, una vez formadas las partículas con carga, hay sedimentación diferencial entre ellas por lo que se separan dentro de la nube acomodándose las cargas positivas en la parte superior de la nube y las negativas en la parte baja; así se forma un dipolo. Las partículas cargadas tienden a efectuar movimientos dentro de la nube y entre la nube y la superficie para neutralizarse; estos movimientos forman las descargas eléctricas.

En Titán se postula que un mecanismo similar debe de estar ocurriendo en las nubes de metano y en la capa de bruma (Chang *et al.*, 1979; Lewis, 1980; Gupta *et al.*, 1981; Khare *et al.*, 1981; Bossard *et al.*, 1983; Borucki *et al.*, 1984, 1985, 1988; Borucki y Mckay, 1987; Coll *et al.*, 1995). Como la atmósfera de Titán parece no tener gas polarizable que pueda estabilizar los electrones producidos por los rayos cósmicos y por la magnetósfera de Saturno, se postula que las partículas sólidas, los aerosoles, podrían tener esta función estabilizadora (Navarro-González y Ramírez, 1996).

Por la acción de la magnetósfera y de los rayos cósmicos se forman cationes y electrones en la atmósfera de Titán; la energía cinética de los electrones es más alta que la de los cationes y que de las agrupaciones de iones, por lo tanto los aerosoles van a interactuar más rápidamente con los electrones y se van a cargar negativamente; esto va a disminuir su velocidad de sedimentación en la atmósfera baja (debido a interacciones que puedan tener por el hecho de estar cargados) y va a evitar que haya coagulación de aerosoles. Se sugiere que hay una gran concentración de electrones por debajo de los 100 km (Navarro-González y Ramírez, 1996).

En 1980, la misión espacial Voyager 1 pasó a 4.4×10^3 km de Titán y no pudo detectar descargas eléctricas en su atmósfera (Desch y Kaiser, 1990). Tal vez no se producen rayos tipo terrestre los cuales se caracterizan por ser muy energéticos; sin embargo, no se debe descartar la posibilidad de que haya descargas de menos energía y por eso no pudieron ser detectadas. La evidencia de esto es el hecho de que las abundancias de todos los hidrocarburos que se encuentran en la atmósfera de Titán, excepto el eteno, concuerdan con las abundancias que se calcula que debe haber por efecto de la actividad fotoquímica en la estratosfera (Yung *et al.*, 1984). Sin embargo, para el eteno las predicciones fallan por un factor de entre 10 y 40 menos abundante con respecto a las abundancias que se observan (Borucki *et al.*, 1988); esta diferencia se puede explicar por la presencia de actividad eléctrica. También el impacto de meteoritos puede explicar la formación de eteno, pero es difícil justificar la cantidad de impactos necesarios para proporcionar las abundancias que se observan (Scattergood *et al.*, 1989). Por eso se propone que en las nubes debe haber actividad eléctrica (Navarro-González y Ramírez, 1996). Debido a que los campos eléctricos que ahí se forman son muy débiles para que se originen descargas de tipo rayo, se propone que las descargas eléctricas deben ser de tipo corona, ya que están caracterizadas por tener densidad de baja corriente (de algunos mA y de 2.4×10^5 V·m⁻¹).

c) Las descargas de tipo corona:

La descarga de tipo corona se define como una descarga eléctrica de baja potencia, que se genera por fuertes campos eléctricos que se forman con alambres de pequeño diámetro, que constituyen a los electrodos. La descarga se irradia desde el electrodo formando como una corona. Si se genera en el electrodo positivo, aparece como una funda delgada y comprimida a lo largo del mismo, o aparece como moviéndose a lo largo de éste. Si se forma en el electrodo negativo, se crea como una chispa o puntos activos pequeños y luminosos que se mueven rápido a lo largo del electrodo. La corona positiva no hace ruido; la negativa produce chispas y rayos y hace ruido (Chang, 1991).

1.7) Antecedentes experimentales:

a) Por qué se estudia a Titán:

El metano es la molécula orgánica más simple que hay y es un constituyente significativo en la atmósfera de Titán. Además de esta molécula se han encontrado otras nueve moléculas orgánicas en la fase gaseosa del satélite, entre ellas algunas que contienen nitrógeno. Es entonces evidente que por la proporción en que se encuentran, son el resultado de reacciones químicas que se están llevando a cabo en la atmósfera y tal vez también en la superficie de Titán, entre el CH₄ y el N₂ y tal vez el CO; es decir, está habiendo síntesis de moléculas orgánicas, algunas de las cuales están involucradas en los procesos que se propone que dieron origen a la vida en la Tierra, como por ejemplo el HCN y el cianoacetileno (Owen *et al.*, 1994).

Las condiciones actuales en Titán semejan las condiciones anóxicas de la atmósfera de la Tierra primitiva, en donde se dieron las reacciones químicas necesarias para el origen de la vida; la diferencia fundamental es la baja temperatura de Titán. Puesto que por las bajas temperaturas el agua en Titán no puede existir en estado líquido, la química prebiótica que se está dando en Titán se ha quedado en un estado de "pre-vida" (Croswell, 1991); se considera que el astro es como un

laboratorio natural ya que al haber quedado el proceso estacionario, se pueden observar y estudiar los fenómenos que dan lugar a ciertas reacciones de síntesis y así poder entender los procesos que ocurrieron en nuestro planeta hace 4.5×10^9 años (Hunten *et al.*, 1984).

b) Experimentos anteriores:

Sagan *et al.* (1984), Chassefière y Cabane (1995) y Coll *et al.* (1997), hicieron un estudio y una recopilación de información acerca de los diferentes experimentos que se han hecho sobre simulación de atmósferas planetarias, incluyendo la terrestre. El trabajo de experimentación de síntesis orgánica haciendo simulaciones tanto de la atmósfera terrestre como de atmósferas planetarias reductoras, comenzó alrededor de los años cincuenta con los trabajos de Miller (Miller, 1953), quien hizo una simulación de algunos de los procesos de síntesis que se pudieron haber dado en la atmósfera de la Tierra primitiva, sometiendo una mezcla de CH_4 , NH_3 , H_2 y vapor de agua a la acción de descargas eléctricas; Miller (1953) encontró que se formaban compuestos orgánicos gaseosos incoloros y polímeros amarillentos-cafés.

Sagan y Miller (1960), experimentaron con una mezcla de NH_3 , CH_4 , H_2O y H_2 (90%) tratando de simular las atmósferas de los planetas jovianos. A esta mezcla la irradiaron con una descarga eléctrica y encontraron la producción de diversos compuestos orgánicos. Al comparar los resultados obtenidos con los compuestos observados (desde la Tierra como desde las misiones espaciales) y percatarse de que había similitudes, se hizo claro que los experimentos de simulación son muy útiles para poder entender los mecanismos de síntesis que están ocurriendo en otros planetas y los que ocurrieron en el nuestro hace 4500 millones de años.

Titán ha sido observado desde misiones espaciales (Pioneer y Voyager) así como desde la Tierra, debido a que se considera, por la presencia de compuestos orgánicos en su atmósfera y por todas las características que han sido descritas anteriormente, un objeto de investigación exobiológica importante: un laboratorio natural. Por este motivo, se iniciaron una serie de experimentos que pudieran reproducir los fenómenos de fotoquímica que ocurren en este satélite.

Se observó que al irradiar con descargas eléctricas o rayos ultravioleta mezclas de gases de abundancia cósmica ricos en metano, se obtenía un heteropolímero orgánico rojizo-café. Se postuló entonces la hipótesis de que el color rojizo-café característico de la bruma que hay en la atmósfera de Titán se debía a compuestos orgánicos que se estaban formando por fotodisociación del metano y del nitrógeno que se encuentran en abundancia en esa atmósfera; por lo tanto que estaba habiendo síntesis orgánica en la atmósfera de Titán.

Se han hecho modelos fotoquímicos para tratar de describir las reacciones que allí se están llevando a cabo (Yung *et al.*, 1984; Yung, 1987; Toubanc *et al.*, 1992, 1995; Lara *et al.*, 1992, 1996).

Más tarde se hicieron experimentos tratando de simular lo más posible las condiciones de Titán en cuanto a presión, temperatura (dependiendo de en qué altura de la atmósfera se desea trabajar) y composición. En cada caso se trabajó con una fuente de energía en particular para ver que efectos tiene cada una en la síntesis orgánica. Se experimentó con luz UV, descargas eléctricas, bombardeo de protones y electrones, irradiación con partículas alfa y rayos gamma.

En muchos de estos experimentos se presentan una serie de problemas; por ejemplo, los procesos energéticos más importantes que ocurren en Titán que son las irradiaciones con luz ultravioleta son difíciles de simular, debido a que la absorción de las longitudes de onda corta se hace a presiones muy bajas ($\sim 10^{-8}$ bar) y estas presiones son difíciles de alcanzar (en general lo

máximo que se ha obtenido en el laboratorio es 10^{-3} bar); además al trabajar con presiones bajas, la superficie del reactor introduce el efecto de las paredes que cataliza o inhibe las reacciones.

Se han realizado simulaciones con las otras fuentes de energía anteriormente mencionadas, pero también se presentaban inconvenientes; por ejemplo, en los experimentos de circuito cerrado los productos se sobreirradian o reaccionan con los principales reactantes modificándolos. Es por ello que se deben vigilar las concentraciones de los principales reactantes para terminar el experimento antes de que éstos hayan sido muy modificados, o experimentar con un circuito abierto. Otro de los inconvenientes que hay es la dificultad de simular las bajas temperaturas de Titán y el gradiente vertical de temperatura y de presión, lo cual debe influenciar mucho en las reacciones que se llevan a cabo. Se presenta también el problema de que los resultados que se obtienen en las simulaciones suelen ser muy variables, dependiendo de:

1. la concentración inicial de los gases
2. la fuente de energía y la intensidad
3. la presión y la temperatura inicial
4. la contaminación que se pueda dar por el aire del ambiente del laboratorio.

Sin embargo, a pesar de los inconvenientes, se han logrado hacer varios experimentos simulando la atmósfera de Titán para ver qué clase de compuestos se forman y su implicación para el origen de la vida. En estos experimentos se busca simular dos cosas principalmente: los procesos que ocurren en la atmósfera (es decir la fase gaseosa) y el comportamiento de los aerosoles.

A) Simulación de la atmósfera de Titán:

Como se mencionó anteriormente, las fuentes de energía que se encuentran en Titán son los fotones UV, las partículas energéticas (rayos cósmicos, electrones interplanetarios y electrones y protones de la magnetósfera de Saturno) y las descargas eléctricas. La interacción de los fotones UV con la atmósfera se puede simular con el uso de luz UV (lámpara de deuterio). Las descargas eléctricas, chispa eléctrica o plasma inducido por láser, producen plasmas calientes que deben ser análogos a aquellos producidos por rayos. Los plasmas fríos reproducen los efectos de los rayos cósmicos y de las partículas cargadas.

I) Experimentos con rayos UV:

Dodonova (1966) llevó a cabo el primer experimento con UV en una mezcla de N_2-CH_4 ; empleó una lámpara de hidrógeno que emite radiación continua en el intervalo de 1250 a 1700 Å, y obtuvo hidrocarburos y HCN. Sin embargo, en el intento de reproducir este experimento, no se hallaron compuestos que contengan nitrógeno.

Bar-Nun (1975 y 1979) hizo experimentos de irradiación de acetileno/hidrógeno (1:300) y metano/hidrógeno (1:1000) con UV y obtuvo partículas sólidas de color amarillento-café comparables a los "tholins" que describió Sagan años más tarde (ver el apartado de "tholins").

II) Experimentos con partículas cargadas:

Balestic (1974) hizo un experimento con radiación electrónica en una mezcla de N_2/CH_4 a una presión de 950 mbar y produjo en la fase gaseosa etileno, etano, propano, HCN, acetonitrilo y propionitrilo.

Scattergood *et al.* (1975) hicieron un experimento usando una mezcla (1:1) de N_2-CH_4 a presión atmosférica y con irradiación de protones y observaron hidrocarburos hasta C_3 , C_4H_2 y CH_3CN , pero no se encontró HCN. También se encontró un material líquido colorido; para explicarlo los autores del experimento propusieron dos hipótesis: es material que se forma con nitrógeno el cual suele dar una apariencia colorida, o son oligómeros de acetileno el cual también puede producir material colorido.

Scattergood y Owen (1977) hicieron experimentos irradiando con protones mezclas de CH_4/H_2 obteniendo polímeros sin color; también irradiaron con protones mezclas de $CH_4/H_2/NH_3$ y mezclas de $CH_4/H_2/H_2S$ obteniendo polímeros coloridos (de color rojizo-café y amarillo-café). Llegaron a la conclusión de que era necesario tener compuestos con otros elementos además de hidrógeno y carbono para obtener polímeros con color. También notaron que estos polímeros son altamente absorbentes de la luz UV.

III) Experimentos con chispas eléctricas:

Aunque no se han detectado rayos en Titán, los efectos de otras partículas cargadas que se encuentran ahí pueden ser simulados mediante las descargas eléctricas. El primer experimento que se llevó a cabo con descargas eléctricas simulando atmósferas de CH_4/N_2 se hizo a ~ 1 bar (Sánchez *et al.*, 1966). Los principales productos que se obtuvieron fueron etano, acetileno, diacetileno, HCN y cianoacetileno, todos los cuales se sabe que existen en Titán porque fueron detectados por el Voyager en 1981.

Toupance *et al.* (1975) irradiaron una mezcla de N_2-CH_4 algunos segundos, con una descarga silenciosa a una presión de ~ 28 mbar y produjeron etano, etileno, acetileno, otros hidrocarburos hasta C_4 , cianógeno, HCN, cianoacetileno, acetonitrilo, propionitrilo y acrilonitrilo. Todos estos compuestos fueron encontrados también por el Voyager.

Raulin *et al.* (1982) usaron descargas eléctricas sobre una mezcla de N_2-CH_4 a una presión de 28 mbar y luego a 200 mbar, y obtuvieron hidrocarburos de C_2 a C_4 , así como nitrilos saturados e insaturados. También encontraron un depósito sólido que se comportaba como los "tholins" descritos por Sagan. En este experimento se simuló también el escape de H_2 , para ver en qué modo afecta los resultados obtenidos; todos los compuestos que se obtuvieron fueron observados más tarde por el Voyager.

Borucki *et al.* (1988) hicieron un experimento en el que simularon rayos con plasmas de alta temperatura inducidos por láser en una mezcla de N_2-CH_4 (97:3) a presión 1 atm y a $20^\circ C$. Se produjeron distintos hidrocarburos y nitrilos (HCN, C_2H_2 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_2H_4 , C_3H_6 , C_3H_4 y C_4H_{10}), así como un depósito sólido rojizo.

De Vanssay *et al.* (1995) realizaron un experimento en el que sometieron una mezcla de N_2-CH_4 a una descarga de tipo chispa eléctrica; el experimento se llevó a cabo con condiciones de temperatura baja (100 a 150 K). En el experimento identificaron algunos compuestos como C_6H_2 que no se habían reportado en los experimentos que se habían realizado a temperatura ambiente, probablemente porque estos compuestos son inestables a esas temperaturas.

IV) Experimentos con descargas luminosas:

Thompson *et al.* (1991) hicieron un experimento sometiendo una mezcla de N_2-CH_4 (100:10) a una descarga inducida por un plasma frío, a la presión de 17 y 0.24 mbar, correspondientes a las alturas de 80 y 250 km y a la temperatura de 295 K, con el fin de reproducir los efectos de los rayos cósmicos y las partículas cargadas. A 17 mbar se encontraron 59 productos gaseosos mientras que a 0.24 mbar se encontraron sólo 19. Cuando la presión decrece de 17 a 0.24 la abundancia total disminuye por un factor de 5. Con la excepción del eteno, el propano, los correspondientes nitrilos y el metanonitrilo, todos los hidrocarburos saturados y nitrilos que se observan a la presión de 17 mbar dejan de observarse a la presión de 0.24 mbar. Los compuestos como C_3H_6 , C_4H_{10} o C_2H_3CN que se observan en experimentos de simulación a presiones altas, existen en la estratosfera de Titán en cantidades muy pequeñas, debido a las bajas presiones. Los compuestos obtenidos y sus abundancias corresponden con lo observado por el Voyager, especialmente a bajas presiones.

La mayoría de los experimentos descritos no se llevaron a cabo a las temperaturas y presiones que se encuentran en Titán; con el último experimento descrito (Thompson *et al.*, 1991) se concluyó que se requiere hacer experimentos más sofisticados que puedan simular más exactamente las condiciones en las que se están llevando a cabo las reacciones de síntesis, con el fin de poder establecer con más precisión las abundancias reales de los compuestos químicos que se encuentran y que se están sintetizando en la atmósfera de Titán. A partir de ese momento se comenzaron a hacer experimentos en condiciones de presión y temperatura cercanos a los que se dan en Titán.

V) Experimentos de comparación de diferentes fuentes de energía:

Gupta *et al.* (1981) irradiaron una mezcla de N_2-CH_4 (100:1 y 100:4) a 700 mbar con las siguientes fuentes de energía: UV, rayos γ , descargas eléctricas, haces de protones y electrones (Tabla 5.1). Los productos obtenidos fueron hidrocarburos saturados (C_2H_6 , C_3H_8), los cuales se forman bajo la acción de rayos UV, hidrocarburos insaturados (C_2H_4 , C_2H_2) y nitrilos, que se forman preferencialmente por rayos (o partículas energéticas). Todos los compuestos obtenidos, excepto el C_2N_2 , fueron observados por el Voyager y desde la Tierra; C_3H_6 es un compuesto que se produce en los experimentos, pero cuya abundancia disminuye drásticamente al aumentar la presión. Con las descargas eléctricas se formaron los compuestos gaseosos mencionados y una capa de compuestos sólidos que estaba depositada sobre las paredes del reactor, de color café claro, la cual puede compararse a los sólidos encontrados por Sagan y Thompson (1984) y que son llamados "tholins" (concepto que se atribuye al material sólido orgánico que se produce por irradiación de mezclas de gases reductores cósmicamente abundantes).

Scattergood *et al.* (1989) hicieron un experimento para comparar las abundancias según algunas fuentes de energía: chispa eléctrica, plasma inducido por láser y UV. Se irradió una mezcla de H_2 (0.2 a 5%), CH_4 (3 a 10%) y el resto de N_2 . Los productos que se obtuvieron presentaban abundancias diferenciales de acuerdo a la fuente de energía usada; así, con la chispa eléctrica y el láser se obtuvieron HCN y C_2H_2 como productos dominantes, seguidos por C_2H_4 , C_2H_6 y C_3H_8 . Cuando el plasma fue irradiado por 4 horas se obtuvo un sólido café-rojizo ceroso. Con la irradiación UV se obtuvieron menores abundancias de HCN y C_2H_2 , pero las mismas de C_2H_4 , C_2H_6 y C_3H_8 .

Tabla 1.5. Abundancia relativa de algunos productos que se obtienen con diferentes fuentes de energía al simular una atmósfera de Titán de N₂/CH₄ ◈

UV (lámpara de argón)	Descarga eléctrica (5 kV, 1 cm)	Rayos (⁶⁰ Co)	Haz de protones (1.5 MeV)	Haz de electrones (10 MeV)	Proporción de mezcla de los gases detectados en la atmósfera de Titán
P=505 mbar CH ₄ /N ₂ ≈1/100	P=750 mbar CH ₄ /N ₂ ≈1.5/100	P=710 mbar CH ₄ /N ₂ ≈1.5/100	P=2 mbar CH ₄ /N ₂ ≈4/100	P=700 mbar CH ₄ /N ₂ ≈1.5/100	
+++C ₂ H ₆	+++HCN, C ₂ H ₂	+++HCN, C ₂ H ₂	+++HCN	+++HCN	X>10 ⁶ C ₂ H ₄ C ₂ H ₂
	++C ₂ H ₄ ++C ₂ H ₆ ++C ₄ H ₂	++C ₂ H ₄ ++C ₂ H ₂ ++HC ₃ N	++C ₂ H ₂ ++C ₃ H ₄ ++C ₄ H ₂	++C ₂ H ₂ ++C ₂ H ₄ ++C ₄ H ₂	10 ⁻⁷ <X<10 ⁶ C ₃ H ₆ HCN
	++HC ₃ N		+HC ₃ N	+HC ₃ N	C ₂ H ₄
+C ₂ H ₄	++C ₃ H ₆ +C ₃ H ₄	+CH ₃ CN	+C ₂ H ₄	+C ₃ H ₆	X<10 ⁻⁷ C ₃ H ₄ C ₂ H ₂
+C ₃ H ₄	+CH ₃ CN		+CH ₃ CN +++NH ₃	+HC ₃ N	HC ₃ N C ₂ N ₂ CH ₃ CN

*Abundancia de los productos: +++ (muy abundante)

++ (relativamente abundante)

+ (poco abundante)

X puede ser remplazada por cualquiera de los compuestos en negritas

◈ Adaptado de Gupta *et al.* (1981).

B) Simulación de los aerosoles de Titán:

En muchos de los experimentos discutidos anteriormente se observó la formación de un depósito sólido o líquido de color amarillento-rojizo-café. A partir de estas observaciones se idearon experimentos para producir aerosoles en atmósferas artificiales (N_2-CH_4 , $CH_4-C_2H_2$, $Ar-C_2H_2$, etc.), con el fin de estudiar sus propiedades y compararlas con las observadas, y entender de qué tipo de partículas está hecha la capa de bruma de Titán.

I) Experimentos con partículas cargadas:

Scattergood y Owen (1977) hicieron un experimento en el cual sometieron una mezcla de N_2-CH_4 a irradiación por protones, produciendo un aceite rojizo-café. Al analizarlo encontraron hidrocarburos de pesos moleculares mayores a 310 ($C_{22}H_{46}$), aminas alifáticas y aminas cíclicas ($C_6H_{12}N_4$).

Ehrenfreund *et al.* (1995) analizaron los gases orgánicos que se liberan al pirolizar los productos sólidos que se forman al irradiar una mezcla de N_2/CH_4 (90:10) con un haz de electrones de alta energía; encontraron que lo que más se observa entre los compuestos nitrogenados es HCN, CH_3CN , C_2H_3CN y nitrilos, así como benceno, pirrol, piridina, pirazina, pirimidina y sus homólogos alquilados.

Otro grupo de investigadores, Coscia *et al.* (1995) sometieron una mezcla de N_2/CH_4 (90:10) a 900 mbar a 4 horas de bombardeo electrónico. Se encontraron hidrocarburos de C_4-C_{10} , compuestos nitrogenados, nitrilos, pirrol, monoaromáticos (benceno, tolueno), y algunos otros hidrocarburos.

II) Experimentos con chispa eléctrica:

Khare *et al.* (1981) y Sagan y Thompson (1984) sometieron una mezcla de N_2-CH_4 (90:10) a una chispa eléctrica y obtuvieron lo que posteriormente llamaron "tholin" (ver apartado); entre estos compuestos había nitrilos complejos saturados e insaturados, alcanos, alquenos, hidrocarburos aromáticos, etc. Sagan y Thompson (1984) dedujeron que estos compuestos eran el resultado de la polimerización de nitrilos con especies insaturadas y radicales.

Khare *et al.* (1984b) estudiaron las propiedades ópticas de los tholins que se produjeron al someter una mezcla de N_2-CH_4 (90:10) a una descarga eléctrica de corriente directa, a una presión de 0.2 mbar correspondiente a ~270 km de altura en la atmósfera de Titán. Se dedujo el índice de refracción de $\lambda=25nm$ a $\lambda=1000\mu m$. Estos valores concuerdan bastante bien con los observados. Entre los compuestos encontrados están alcanos, alquenos, nitrilos, hidrocarburos aromáticos, alquilbencenos, indeno, pirrol y algunos otros.

Scattergood *et al.* (1989) sometieron una mezcla de CH_4 (3%), H_2 (0.2%) y el resto de N_2 a un plasma inducido por láser y obtuvieron un producto ceroso rojizo-café, el cual al analizarlo mostró estar constituido por una mezcla de HCN, hidrocarburos y nitrilos, el CH_3CN fue el nitrilo más abundante.

Israël *et al.* (1991) hicieron un experimento con una mezcla de He-CH₄ a 77 K con descargas tipo chispa eléctrica y obtuvieron compuestos sólidos con cadenas carbonadas saturadas e insaturadas. El estudio del espectro de masas de estos compuestos reveló también la presencia de aromáticos alquilados, lo que indica que estos sólidos contienen un polímero tridimensional muy ramificado.

Raulin *et al.* (1992) irradiaron durante cuatro horas una mezcla de N₂/CH₄ y posteriormente pirolizaron a 600°C por 5 segundos a los sólidos que se formaron. Encontraron que los compuestos contienen grupos nitrogenados, pero a muy bajas concentraciones; los hidrocarburos son saturados e insaturados. Muchos de los compuestos nitrogenados son probablemente nitrilos.

McDonald *et al.* (1994) hicieron un experimento para determinar la composición elemental de los sólidos de Titán; en él emplearon una descarga eléctrica sobre una mezcla de N₂/CH₄ (90:10). Al hacer el análisis con espectrometría de infarrojo, estos investigadores reportaron la presencia de enlaces C-H, N-H, C=N-H, C≡N, C≡C, C=C y N=N.

Dos grupos de investigadores distintos Coll *et al.* (1995) y McKay (1995) hicieron experimentos parecidos a los de Sagan *et al.* (1984) y a los de McDonald *et al.* (1994), pero cambiaron algunos parámetros de presión y de circulación de los gases. Los resultados varían en cuanto a forma y tamaño de los tholins formados, pero esto es debido a esas diferencias en algunos de los parámetros.

III) Experimentos con luz UV:

Podolak *et al.* (1979) estudiaron la fotólisis de las mezclas C₂H₂-CH₄ (1:99), C₂H₄-CH₄ (1:99) y HCN-CH₄ (5:95), irradiándolas con una lámpara de mercurio a 184.7 nm (donde esos gases absorben) y 253.7 nm (donde sólo los polímeros absorben) por 3 horas a la presión de 1 atm. Se obtuvo una película de 0.2 µm de espesor de los sólidos que se depositaron; luego se calculó su absorbencia que está entre (~ 0.21 y 0.9 µm). Con la absorbencia se dedujo el índice de refracción y el albedo. Con esto se concluyó que el acetileno es más abundante que el etileno y que polimeriza más rápido y por lo tanto que los aerosoles de la atmósfera de Titán podrían ser polímeros de acetileno.

Bar-Nun *et al.* (1988) irradiaron C₂H₂, C₂H₄, y HCN separadamente y obtuvieron partículas a las que les analizaron la forma y el tamaño usando microscopio electrónico de barrido; encontraron que tienen forma completamente esférica, o que están hechas de partículas esféricas. El radio de estas partículas varía entre 0.1 y 1 µm. Los polímeros de etileno y HCN no forman agregados mientras que los polímeros de acetileno forman agregados de hasta 6 partículas. Estos polímeros son semi-líquidos.

Scattergood *et al.* (1992) sometieron acetileno, etileno y HCN en N₂ o He a 70 mbar, a irradiación UV (λ=184.9) emitida por una lámpara de mercurio, durante una hora. Se encontraron agregados esféricos de acetileno con 1 a 10 partículas esféricas de diámetro ~0.6 µm. Al variar la presión parcial de C₂H₂ disminuyéndola, el diámetro de la partícula también disminuyó. Se observó que las partículas no están aplastadas unas contra otras, sino pegadas, formando un agregado. Se propuso que estos agregados son los que producen la luz polarizada que encontró el Voyager.

C) "Tholins":

El concepto de "tholin" fue propuesto por Sagan y Khare (1979), para referirse a un material sólido orgánico, que no es un polímero (aunque algunos investigadores sugieren que se trata de heteropolímeros), que se produce por irradiación de mezclas de gases reductores cósmicamente abundantes. "Tholin" viene del griego y significa turbio, confuso. Estos "tholins" son químicamente diferentes de los kerógenos de origen biológico que se encuentran en los sedimentos y de la materia orgánica que se encuentra en las condritas carbonáceas.

Los "tholins" que se obtienen al irradiar con una descarga eléctrica de alta frecuencia (que corresponde aproximadamente a electrones de 50 keV) una mezcla de 9% CH₄ y 91% N₂ y a una presión total de 73 mbar son rojizos-café (Hunten *et al.* 1984). La solubilidad de los "tholins" en etano es del 0.03%. Al observarlos con el microscopio electrónico de barrido, se distinguen diferentes tamaños que van desde 0.1 a 0.5 µm. El índice de refracción de estos "tholins" es de $\approx 1.6 \pm 0.1$. Estos tamaños y este índice de refracción concuerdan con los que se dedujeron de las observaciones que se han hecho de la atmósfera de Titán desde la Tierra, así como de las observaciones que hicieron el Pioneer 11 y el Voyager. Se propone que estos "tholins" pueden ser los representantes de las partículas coloridas que se observan en la bruma de Titán (Sagan *et al.* 1984).

Se han hecho otros experimentos en los que se forman "tholins" irradiando mezclas de acetileno, etileno y cianuro de hidrógeno a diferentes presiones; se observa que las partículas que se forman son de diferentes tamaños, esféricas y bastante adhesivas; al parecer su diámetro depende de la presión inicial de C₂H₂. Estas partículas tienden a agregarse, pero el agregado no conserva una forma esférica; se piensa que esto es debido a que algunas de estas partículas tienen carga. Sin embargo, hay algunos investigadores que han reportado la formación de agregados esféricos (ver apartado de simulación de aerosoles).

Se sugiere que el mecanismo de formación de los "tholins" se hace en dos etapas: el crecimiento inicial (a una altura entre 350 a 450 km) se da por unión de pequeñas partículas que van formando monómeros de forma esférica, los cuales comienzan a precipitar; posteriormente, se presentan durante el descenso colisiones y uniones subsecuentes que dan lugar a la formación de agregados. El radio de las partículas va variando en las diferentes alturas.

El análisis de estos "tholins" es difícil debido a que son moléculas bastante complejas (heteropolímeros) y poco volátiles.

Se piensa que estos "tholins" se han acumulado a lo largo del tiempo en la superficie de Titán formando una capa de al menos 100 m de altura y debido a las bajas temperaturas y la baja radiación de la superficie este material debe haber sufrido muy pocas transformaciones, especialmente si hay ausencia de H₂O líquida como medio para las interacciones. Por lo cual representa un cúmulo de información sobre los primeros procesos por los que pasa la materia en su transformación química, información que sirve para entender cómo ocurrió esta transformación en nuestro planeta.

1.8) Objetivos de esta tesis:

Si efectivamente existen las nubes de metano, en éstas se deben estar produciendo descargas eléctricas; el Voyager no detectó la presencia de descargas del tipo que se presenta en la Tierra, por lo que la hipótesis que se postula propone que probablemente se deban estar formando descargas menos energéticas, del tipo corona, y que son menos detectables debido a la opacidad que hay en la atmósfera de Titán por la capa de bruma. Si así fuera, puesto que las descargas eléctricas son una fuente de energía, es probable que en el interior de la nube se estén dando fenómenos de disociación del metano y del nitrógeno, así como de los productos primarios, y que se estén sintetizando compuestos orgánicos. En este trabajo se busca identificar a los compuestos orgánicos sólidos, los tholins, que se están formando por acción de una descarga eléctrica de tipo corona sobre una mezcla de $N_2/CH_4/Ar$ (88: 10: 2), y ver sus implicaciones exobiológicas, es decir, qué importancia pueden tener en Titán, los procesos de formación de moléculas relacionadas con la vida, tal como la conocemos en la Tierra.

Capítulo 2.

MATERIALES Y METODOS

"Cuánto mayor sentido tiene ahora la vida!...Hay una razón para vivir! Podremos alzarnos sobre nuestra ignorancia, podremos descubrirnos como criaturas de perfección, inteligencia y habilidad. Podremos ser libres!"...
(Juan Salvador Gaviota, Richard Bach).

Para realizar el trabajo experimental se usaron diferentes tipos de gases, instrumentos y equipos. La descripción del procedimiento y del análisis se hará en diferentes apartados.

2.1) Preparación de la mezcla de los gases:

Para simular la atmósfera de Titán se requiere de tres tipos de gases (metano, nitrógeno y argón) los cuales se combinan mediante una mezcladora que controla las proporciones y el flujo en el que van ingresando a la bala. El resto de los gases que se postula que forman parte de la atmósfera de Titán (Tabla 1.2) no se incluyeron en el experimento por diversas razones:

1. Debido a que se encuentran en cantidades muy pequeñas (del orden de 10^{-3} a 10^{-9}), se necesitaría hacer una mezcladora especial que permita la manipulación de esas cantidades tan pequeñas.
2. Excepto el CO y el CO₂, el resto de los gases que se cree que forman parte de la atmósfera de Titán son gases que se forman en los primeros segundos de acción de la descarga, e incluso en mayores concentraciones.
3. Algunos de estos gases tienen un costo muy alto.

a) Los gases:

Los gases que se utilizaron son de ultra alta pureza: CH₄=99.97%, N₂=99.999% Ar=99.999%. Estos gases fueron proporcionados por Praxair Inc. Los gases se encuentran en tanques en un cuarto especial separado del laboratorio, por si ocurren accidentes. El tanque está conectado a un regulador de dos etapas y un filtro de línea (filtro de partículas) el cual a su vez se conecta a la tubería que transporta los gases que se utilizan para los diferentes experimentos y aparatos. Este filtro de partículas permite el paso de un gas sin impurezas sólidas.

b) La mezcladora:

Este aparato (Figura 2.1) es una mezcladora Linde FM 4660 que consiste de una consola que controla y mide el flujo del gas o gases que se van a utilizar, gracias a que está equipada con 8 canales electrónicos, de capacidad $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. La mezcladora está a su vez conectada a los tanques de los distintos gases por medio de una tubería de acero inoxidable, a un medidor de

presión Omega DP-350 que registra la presión en la bala, a un medidor de vacío Combitron CM 351 y a un medidor de temperatura Omega DP80 que es un termómetro digital con precisión de 0.1°C y exactitud de $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$.

La tubería de acero inoxidable de cada tipo de gas pasa a través del cuarto de los tanques de gases hasta el laboratorio y allí llega hasta la bala. Para que el gas fluya debe pasar por una válvula neumática y posteriormente por un controlador máscico de flujo, el cual regula el flujo por conductividad térmica y a su vez este flujo se programa desde la mezcladora. Después el gas pasa por una válvula check de seguridad de un sentido, de manera que el gas no puede regresar ni cambiar de línea. Inmediatamente después el gas ingresa a la bala.

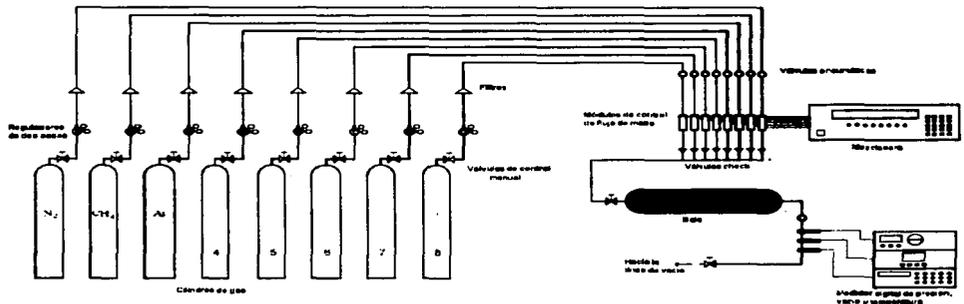


Figura 2.1. Esquema de la mezcladora y la tubería de acero inoxidable.

c) La bala y la línea de vacío:

La bala es un contenedor cilíndrico de acero inoxidable (Figura 2.2) de 4 litros de volumen, en el cual son descargados los gases que se están mezclando, con el fin de que ahí se queden un tiempo para que se expandan y mezclen totalmente, y además para que de ahí se extraiga una parte de la mezcla cada vez que se realice un experimento sin necesidad de rehacer nuevamente la mezcla. La bala se conecta a la línea de vacío a través de una tubería, la cual pasa por una válvula neumática y luego por un transductor Omega PX-602, el cual sirve para medir la presión en el interior de la bala y está conectado al medidor de presión Omega DP-350. Posteriormente esta tubería pasa por dos válvulas de flujo milimétrico Nupro SS-4BMG y Nupro SS-4BMRG, que sirven para controlar manualmente el pasq del gas de la bala a la línea. El gas pasa después por otra válvula más, la válvula de liberación que opera a 800 Torr, que tiene como función dejar pasar el gas a la línea de vacío siempre y cuando la presión de éste no exceda los 800 Torr, ya que a presiones mayores que ésta, la línea, que es de vidrio, podría romperse. Así, si la presión se excede, el gas es desviado a otra tubería la cual lo saca a la campana y posteriormente fuera del laboratorio.

En la línea de vacío existen dos detectores de vacío: uno de vacío mediano (Leybold TR 301 DN16KF modelo 15740 con filamento de tungsteno) que detecta presiones de 7.5×10^{-4} Torr a 800 Torr; el otro es un detector de alta presión (Leybold DI 2000 modelo 15813 con reproducibilidad de 0.1%) que detecta presiones de 1 Torr a 150 Torr. La presión se lee a través de un medidor de presión COMBITRON CM 351 que tiene un sistema Leybold para hacer una medición continua de vacío controlado por un microprocesador; el intervalo en el que opera es de 7.5×10^{-4} a 800 Torr, con una precisión $<10\%$ para presiones < 80 Torr y precisión $<20\%$ para presiones ≥ 80 Torr.

Para hacer el vacío se emplea una bomba rotatoria aspa de vacío serie B modelo UNO 008B de Balzers Vaccum Components, que tiene una velocidad nominal de flujo de vacío de $11.1 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ y que alcanza una presión de vacío mínima $< 1.5 \times 10^{-2}$ Torr. La bomba se conecta a la línea de vacío con una manguera de acero inoxidable flexible a través de una unión de tipo brida por un lado, y a través de una terminación de junta metálica con un empaque (o-ring) del otro lado. Estos empaques son en forma de anillo de etileno-propileno y resisten el alto vacío.

Las llaves de la línea de alto vacío están compuestas por tres empaques (o-rings); en algunos casos hay llaves de aguja de alto vacío. Para unir las piezas de todo el sistema se utilizan juntas con o-rings conectores rápidos de alto vacío.

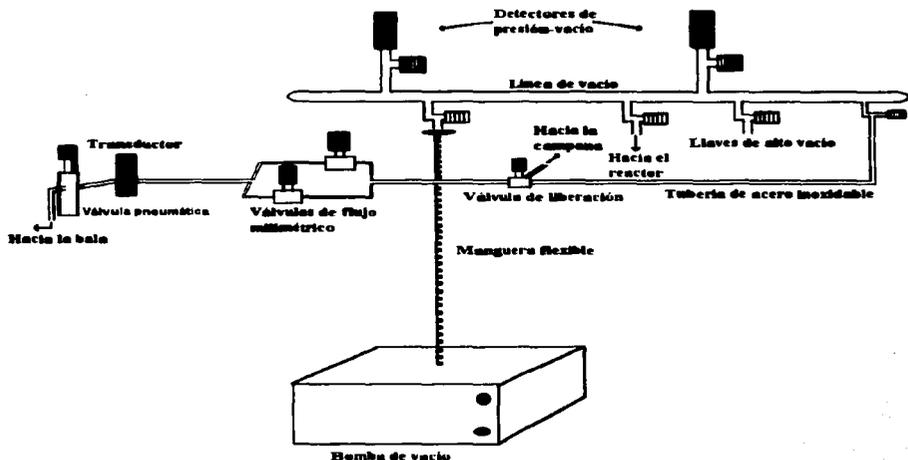


Figura 2.2. Esquema de la bala y la línea de vacío.

d) Las proporciones de los gases:

La mezcla de los gases se hace de acuerdo a la composición de la atmósfera de Titán y ésta es: N₂ (88%), CH₄ (10%), Ar (2%) a 500 Torr, que es la presión que se estima que se encuentra a la altitud de 30 km, donde se postula que estarían las nubes de metano. Al hacer la mezcla, las condiciones de temperatura son las del ambiente, es decir, $-20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, controlada mediante aire acondicionado.

Se hizo una variante de la mezcla de los gases aumentando la proporción de metano ya que al aumentar la cantidad de metano se lograba aumentar la cantidad de polimeros (la abundancia). Esta variante fue de N₂ (49%), CH₄ (49%) y Ar (2%).

2.2) Irradiación de la mezcla de gases:

Para simular las descargas eléctricas que se postula que ocurren en Titán, es necesario introducir la mezcla de gases en un reactor, a temperatura ambiente y presión 500 Torr, y durante un tiempo determinado someterla a irradiación por descargas eléctricas de tipo corona.

a) El reactor:

El reactor es un recipiente de vidrio-pyrex de volumen 1238 ml compuesto de dos partes (Figura 2.3): la parte inferior es un tubo de 40 mm de diámetro interno con una varilla de tungsteno en el centro (99.9 + %, 1 mm de diámetro), el cual actúa como el electrodo interno. Parte de la varilla sale a través del vidrio y ahí se le conecta la bobina tesla para hacer pasar la corriente. Externamente este tubo está cubierto por una placa de cobre de 10 cm de largo que actúa como el electrodo externo (la tierra). La parte superior está formada por un recipiente de 1 litro de capacidad con una salida que se conecta a la línea de alto vacío o al cromatógrafo de gases. Estas dos partes del reactor se conectan entre sí con empaques (o-rings), a los cuales se les añade grasa fluorinada krytox GPL para evitar fugas y entradas de aire.

El reactor pasa por un proceso de limpieza con una solución sulfonítrica (1:1) caliente (a 80°C); luego se enjuaga con agua corriente, destilada y tridestilada; finalmente se hornea a 350°C por 30 minutos.

El reactor fue evacuado llegando a un vacío de 10^{-4} Torr y fue llenado dos veces con la mezcla antes de llenarlo definitivamente a una presión de 500 Torr.

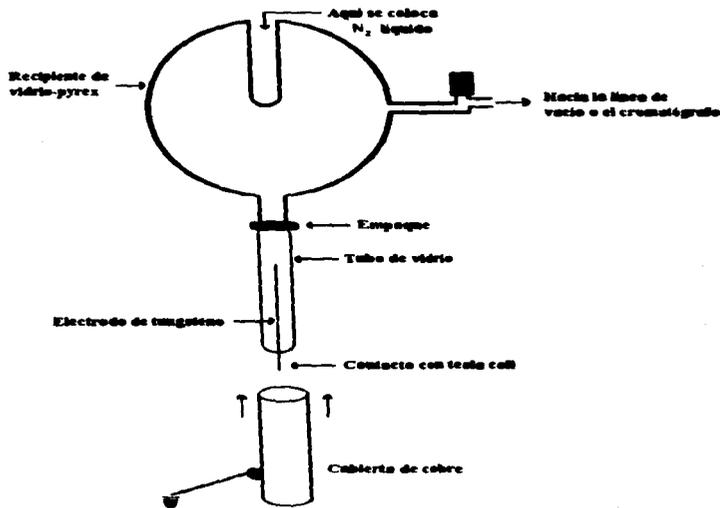


Figura 2.3. El reactor.

b) Descarga eléctrica:

Esta descarga eléctrica es de baja densidad de corriente (del orden de algunos mA) y es inducida por una bobina tesla conectada a un generador de alta frecuencia (0.3 MHz), modelo BD-50E, el cual fue proporcionado por Electro-Technic Products, Inc.

c) Condiciones de la irradiación:

La mezcla se irradia durante tres días consecutivos con un ciclo de encendido/apagado de duración de 2.5 minutos, lo que hace un total de ~36 horas de irradiación. Sin embargo hubo variantes en cuanto al tiempo de irradiación siendo a veces más corto (de 2, 4 y 16 horas). La irradiación se lleva a cabo a temperatura ambiente, es decir, a 20°C. Las condiciones de presión son también parecidas a las que se presentan en Titán en esa altitud (~30 km), es decir, 500 Torr.

2.3) Extracción de la muestra:

Los polímeros que se forman por acción de la descarga sobre los gases son de color amarillento-café claro, y se encuentran adheridos a las paredes del reactor. Para extraerlos se emplea como solvente metanol al 100%, con el cual se empapan las paredes del reactor dos o tres veces, dependiendo de si los polímeros están muy adheridos o no, hasta despegarlos.

Posteriormente esa solución de polímeros y metanol se pasa a un frasquito. Una vez extraídos, se evapora parte del metanol utilizando bajo flujo de helio; con una pipeta pasteur se introduce helio al contacto con el metanol, y éste se va evaporando hasta tener aproximadamente de 0.5 a 1 ml de muestra.

2.4) Separación e identificación de la muestra:

Para separar e identificar todos los polímeros que forman parte de la muestra se utilizan cinco técnicas distintas, pero complementarias: cromatografía de gases, cromatografía de líquidos de alta resolución, espectrometría de masas, espectrometría de infrarrojo y resonancia magnética nuclear (Karasek, F. y Clement, R., 1988, capítulo I; Harrison, A., 1992, capítulo I; Silverstein, R. *et al.*, 1974, capítulos II, III y IV).

a) El cromatógrafo de gases:

Para separar los diferentes polímeros, la muestra se somete a la técnica de cromatografía de gases, utilizando un cromatógrafo Hewlett Packard (HP) 5890. La columna usada es de metilfenil silicona entrecruzada al 5%, con diámetro interno de 0.32 mm, de longitud 25 m y con una película activa de 0.52 μm de grosor.

La inyección se lleva a cabo a 270°C, utilizando helio como gas acarreador, el cual fluye con una velocidad de 2 ml min^{-1} . El horno en el que se encuentra la columna se programa para que vaya aumentando la temperatura de 55 a 250°C a una tasa de 2.5°C min^{-1} . La muestra es inyectada al cromatógrafo por un inyector automatizado de jeringa GC/SFC Hewlett Packard 7673 con capacidad de 10 μl ; sin embargo las muestras no exceden de 4 μl .

b) El espectrómetro de masas:

El cromatógrafo de gases está acoplado a un espectrómetro de masas 5989B equipado con un modo de impacto electrónico y un modo de ionización química. La energía de ionización es de 70 eV. En la ionización química existen dos posibilidades de interacción con los iones reactivos: la ionización química positiva y la negativa.

En general para la ionización química positiva se emplea como gas reactivo el metano con el cual se forman los iones CH_3^+ , C_2H_5^+ y C_3H_5^+ ; estos iones actúan como ácidos Brønsted BH^+ los cuales reaccionan con la muestra en tres diferentes formas:

- transferencia de un protón
- pérdida de un protón

- intercambio de carga

También suele ocurrir la adición de los iones $C_2H_5^+$ o $C_3H_5^+$ a la molécula de la muestra produciéndose $[M+C_2H_5]^+$, es decir (M+29), y $[M+C_3H_5]^+$, es decir (M+41), los cuales suelen ser también muy útiles para identificar el ion molecular.

Debido a la complejidad de la muestra, el análisis de la misma con esta técnica resultó bastante difícil, ya que se trata de una mezcla de varios compuestos desconocidos, en donde el patrón de fragmentación no parece ser evidente de un compuesto en particular, sino más bien de una familia de compuestos: los hidrocarburos. Basándose en la técnica como la describen Karasek y Clement (1988) y Harrison (1992), para distinguir al ion molecular se debe buscar a $[M+1]^+$, que es el ion que se forma en mayor cantidad. Para los alcanos, el ion molecular se puede encontrar como si fuera el último pico del espectro y entonces sería $[M-1]^+$, pero para alquenos, alquinos, aminas y nitrilos, que también forman parte de la muestra, el ion molecular no se encuentra siempre así.

El manual hardware (Hardware Manual HP 5989 MS Engine, 1993) señala que en el método de análisis de ionización química positiva, los iones característicos que se forman con mayor abundancia al utilizar el metano como gas reactivo son $[MH]^+$, $[M C_2H_5]^+$ y $[M C_3H_5]^+$. Es decir, en este tipo de técnica estos iones siempre se forman, además de que se forma el ion $[M-H]^+$, debido a que son patrones de ionización característicos al usar al gas metano como gas reactivo.

Así, para encontrar el ion molecular se debe buscar en el espectro el ion de masa (M+1) que se forma con alguna de las tres reacciones en las que los iones actúan como ácidos Brønsted BH^+ , y los iones de masas (M+29) y (M+41) que se forman por la reacción de adición. Si estos iones se encuentran se puede entonces inferir el peso molecular del compuesto, que será M, pero debe encontrarse en ese mismo tiempo de retención en el espectro de impacto electrónico un ion con masa similar, para poder asegurar que ése es el peso molecular del compuesto.

Esta técnica presenta dos inconvenientes:

1. Los iones CH_5^+ , $C_2H_5^+$ y $C_3H_5^+$ suelen ser muy abundantes debido a la gran presión a la que se encuentra el metano en la cámara de ionización (1.5 Torr), por lo que la línea base que se forma es muy alta, y enmascara a los picos de los iones moleculares de los compuestos de bajo peso molecular ($m/e < 17$).
2. En el espectro muchas veces no se distingue entre tres o más picos consecutivos y cuál de ellos es realmente (M+1), ya que podría ser también (M+29) o (M+41) de algún otro pico que está un poco más atrás y es más pequeño; por lo que es difícil asegurar el peso molecular del compuesto.

Por esta razón en el laboratorio se implementó una variante a esta técnica, que consiste en disminuir la concentración de metano agregando H_2 como gas reactivo, con el fin de disminuir la formación de los iones CH_5^+ , $C_2H_5^+$ y $C_3H_5^+$ e implementar la formación del ion H_3^+ . Primero se fue variando la presión del H_2 y del CH_4 en la cámara de ionización registrando las abundancias de las masas, para ver cuál es la presión óptima (Figuras 2.4 y 2.5 respectivamente); se obtuvo que la presión óptima es de entre 1.5 y 1.7 Torr para el hidrógeno; para el metano no se observa que haya una presión óptima.

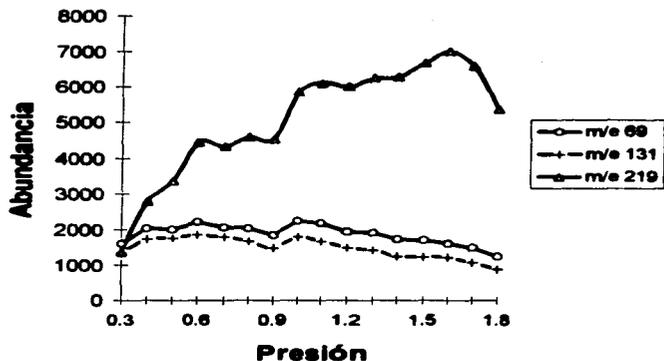


Figura 2.4. Efecto de la abundancia de algunos iones al variar el flujo (presión) del hidrógeno.

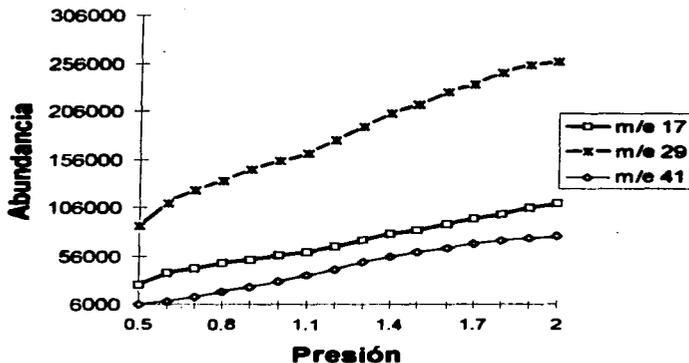


Figura 2.5. Efecto de la abundancia de algunos iones al variar el flujo (la presión) del metano en la cámara de ionización.

Posteriormente se fue variando la proporción de metano en la mezcla empezando por 100%, y enseguida se la fue disminuyendo a proporciones de 10, 7.5, 5, 2.5 y 0.5%. Como se ve en la figura 2.6, las abundancias de los iones 29 ($C_2H_3^+$) y 41 ($C_3H_3^+$) no disminuyen al disminuir la proporción de metano en la mezcla, sólo aumenta la abundancia del ion 17; por lo tanto, el disminuir la proporción de metano en la mezcla no era una solución, ya que se seguían presentando los iones 17, 29 y 41 en abundancia suficiente como para hacer que la línea base siga siendo alta.

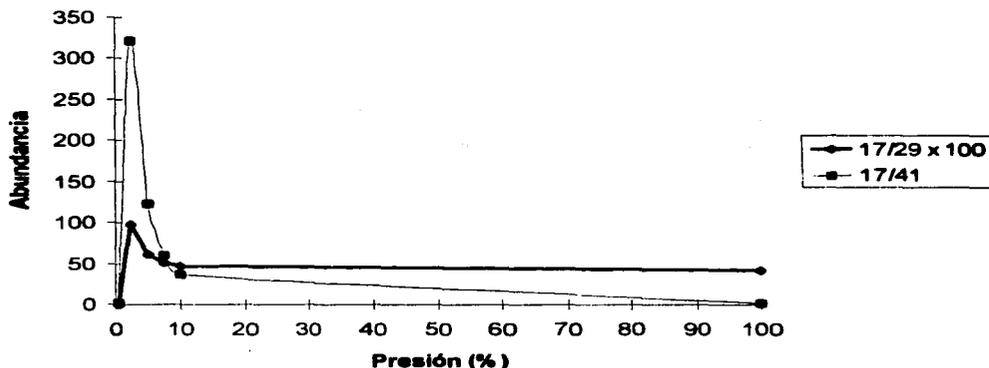


Figura 2.6. Variación de las abundancias de algunos iones al disminuir la concentración de metano en la mezcla.

Entonces se hizo una prueba en la que la mezcla fuera sólo de hidrógeno; el hidrógeno al ionizarse reacciona con otra molécula de hidrógeno para dar el ion H_3^+ , como se muestra en la reacción:



Pero este ion es extremadamente inestable por lo que suele perder el protón al chocar con las paredes de la cámara o con otra molécula de H_2 , por lo tanto, al hacer la prueba con la muestra no obtuvimos ningún resultado; la muestra estaba poco ionizada y casi no se formaban iones. Se buscó entonces optimizar las condiciones de funcionamiento del espectrómetro, que eran básicamente para detectar iones de alto peso molecular pues el repulsor se encontraba a 7 V. Se fueron haciendo pruebas hasta optimizar el repelente a 11.2 V, de manera que ahora los iones H_3^+ son acelerados por un repulsor muy alto y entonces salen con velocidades más altas que evitan que choquen contra las paredes, y así hay más posibilidades de que choquen directamente con la

muestra y puedan ionizarla. Se hizo la prueba y resultó eficiente; por lo cual para hacer la ionización química positiva se empleó hidrógeno en vez de metano como gas reactivo.

Con esta mezcla en donde no hay metano, la línea base que se forma es más baja y se pueden visualizar los picos de los iones moleculares de los compuestos de bajo peso molecular. El ion H_3^+ reacciona con los compuestos de la muestra en dos diferentes formas:

1. Transfiriendo un protón y formando H_2
2. Abstrayendo un protón y formando $2 H_2$

También puede ocurrir que no reaccione, en vista de que es un ion muy poco estable y puede perder el protón antes de encontrar a la molécula. Para encontrar al ion molecular se buscan los iones que tengan la masa ($M+1$), ($M-1$) y para poder asegurarse se busca este mismo ion de masa (M) en el espectro de impacto electrónico, en el mismo tiempo de retención.

También se hizo la técnica de ionización química negativa, utilizando al gas metano como gas reactivo. Esta técnica consiste en la captura de electrones por la molécula de la muestra; para ello se requiere que los electrones sean de baja energía. Se procede a bombardear el metano, que es el gas reactivo en este caso, con electrones muy energéticos (de 240 eV); al chocar, estos electrones desprenderán electrones de baja energía de las moléculas de metano. Las moléculas de la muestra capturan a estos electrones ionizándose, y estos iones son los que se detectan posteriormente. Para que esta técnica funcione, las moléculas de la muestra deben tener afinidad positiva por los electrones. Debido a que los hidrocarburos y los compuestos nitrogenados que forman parte de los polímeros son muy poco afines a los electrones, no hubo ningún resultado y no fue posible hacer ningún tipo de identificación.

c) El detector de infrarrojo:

En paralelo con el espectrómetro y con el cromatógrafo se usa un detector de infrarrojo (espectrofotómetro) HP FTIR modelo 5965. La técnica de espectrofotometría de infrarrojo es complementaria a las anteriores, ya que proporciona información estructural sobre los compuestos analizados. La longitud de onda que se usa para el análisis es de 2.5 a 15 μm (4000 a 666 cm^{-1}). El espectro de infrarrojo es único para cada compuesto. Para ciertos grupos químicos el espectro siempre es el mismo, independientemente del resto de la estructura de la molécula; por esta razón esta técnica es muy útil ya que puede proporcionar información sobre la estructura total de un compuesto o solamente información parcial.

Las moléculas, al absorber una cantidad de luz, la convierten en energía rotacional o vibracional. La absorción a diferentes longitudes de onda depende de la masa relativa de los átomos, de la geometría de la molécula y de la fuerza que existe entre los enlaces. Al cuantificar la energía vibracional se cuantifica la energía luminosa absorbida, y así, dependiendo de la cantidad absorbida y de la longitud de onda utilizada se puede conocer la abundancia de ese compuesto por un lado, y por el otro el tipo de grupo químico que está presente en ese compuesto. El espectro de infrarrojo muestra la cantidad de luz absorbida para cada longitud de onda empleada.

En este trabajo, la muestra se analizó a una temperatura de 250°C y en un intervalo de 500 a 4000 cm^{-1} ; la adquisición de datos se buscó con una resolución de 4 cm^{-1} .

d) El cromatógrafo de líquidos:

Para separar e identificar los diferentes polímeros que se forman durante la irradiación de la mezcla con una descarga corona, la muestra se somete a una técnica de cromatografía complementaria a la de gases: la cromatografía de líquidos. Para ello se utiliza un equipo Hewlett-Packard 1090 Serie II de cromatografía de líquidos, acoplado con el espectrómetro de masas HP 5989 a través de una interfase de Haz de Partículas LC/MS HP 59980B. La fase estacionaria consta de una columna que mide 100 mm de largo y tiene un diámetro interno de 2.1 mm y que está empacada con una sustancia ODS Hypersil de 5 μm de espesor. La fase móvil es agua/metanol y sale con un programa de gradiente de 0 a 20 minutos, 0 a 20% de metanol y posteriormente de 20 a 45 minutos, 20 a 100% de metanol, con un flujo de 1 ml min^{-1} . La temperatura de la columna es de 45°C. La muestra es analizada por un detector de UV que opera a 250 nm. El compuesto con el que está empacada la columna es un silicón adsorbente altamente hidrofóbico, de manera que los polímeros, que son en su mayor parte hidrocarburos, van saliendo de acuerdo a su peso molecular en orden creciente, ya que los de mayor peso molecular son más hidrofóbicos y requieren mayor cantidad de metanol para eluir y por lo tanto son retenidos más tiempo en la columna. La muestra se inyecta al aparato por medio de una aguja; el volumen inyectado suele ser de 8 μl .

e) La resonancia magnética nuclear:

La técnica de resonancia magnética nuclear (NMR) sirve como un complemento a las técnicas de espectrometría de masas y de infrarrojo.

Los polímeros se extraen con metanol; posteriormente éste se deja evaporar totalmente y luego se disuelven en un solvente especial para esta técnica: el cloroformo deuterado (CDCl_3). La muestra se somete a la resonancia magnética nuclear utilizando un espectrómetro Varian Gemini 200 MHz.

2.5) El análisis de los datos:

Una vez que se tienen los espectros obtenidos por las diferentes técnicas, se procede a identificar cada pico del cromatograma, al comparar los resultados obtenidos en los picos correspondientes a ese tiempo de salida, en los diferentes espectros. Así, un pico que se encuentra por ejemplo al tiempo de retención 10 minutos, aparecerá en el espectro de ionización química, en el de impacto electrónico, en el de infrarrojo y en el de resonancia magnética. Primero se busca en el espectro de ionización química el ion molecular; al identificarlo se procede a analizar el espectro de impacto electrónico, el cual debe contener al ion molecular. Con ayuda de la biblioteca electrónica Wiley 138.1 que forma parte de los paquetes y programas de computadora, se compara el espectro obtenido con los que forman parte del acervo de esa biblioteca; se busca el más parecido para tener una idea de qué clase de compuesto es (amina, nitrilo, hidrocarburo, etc). En el espectro de infrarrojo se busca más información estructural; por ejemplo qué grupos químicos conforman a la molécula, qué tipo de enlaces hay, etc. Este tipo de información se puede comparar con la información que aporta el espectro de resonancia magnética nuclear.

Finalmente, juntando toda la información, se puede llegar a identificar totalmente al compuesto, o al menos, acercarse mucho a su estructura, peso molecular y grupos químicos que lo caracterizan y saber a qué clase de compuesto químico pertenece.

Capítulo 3

RESULTADOS Y DISCUSION:

"La misión de la ciencia consiste en sustituir las apariencias con los hechos y las impresiones con demostraciones" (John Ruskin).

Se buscó irradiar una atmósfera simulada de Titán modificando el tiempo total de irradiación, el cual varió desde 2.5 minutos hasta 36 horas; para las irradiaciones más largas de dos horas continuas, se hizo el experimento con un ciclo de 2.5 minutos de irradiación y 2.5 minutos de no irradiación, para evitar sobrecalentar la bobina tesla. Se hicieron variantes a menores y mayores tiempos e incluso a diferentes concentraciones de la mezcla de gases, con el fin de aumentar la abundancia de los productos.

3.1) Gases:

El análisis de los gases después de la irradiación demuestra la presencia de cantidades significativas de metano que no reaccionó y la formación de hidrocarburos saturados, insaturados y nitrilos; estos compuestos fueron identificados por espectrometría de masas e infrarrojo. La formación de eteno es más abundante que la de etino, sin embargo la abundancia de estos dos compuestos alcanza un máximo a los 15 minutos de irradiación (Navarro-González y Ramírez, 1996), pues la tasa de formación es menor que la tasa de descomposición, de manera que entran en reacción y forman otros compuestos más complejos, algunos de los cuales son los tholins que se estudian en el presente trabajo.

Como se observa en la figura 3.1 (cromatograma de los gases que se obtienen tras una irradiación de N₂(88%), CH₄(10%) y Ar(2%) a 500 Torr y 25°C por 12.5 minutos), tomada del trabajo de Navarro-González y Ramírez (1996), los hidrocarburos que se forman en mayor abundancia son etano, eteno, etino, propano, *n*-butano y los nitrilos que se forman en mayor abundancia son ácido cianhídrico y propanonitrilo. En este tiempo de irradiación, el propanonitrilo es el compuesto dominante. Todos los picos están muy bien separados unos de otros por lo que el análisis de los gases producidos en este experimento fue fructífero y confiable; además, debido a que fueron tiempos de irradiación cortos (12.5 minutos en total), la abundancia es mediana. Estos tiempos de irradiación son cortos para garantizar que los productos que se identifican sean los iniciales.

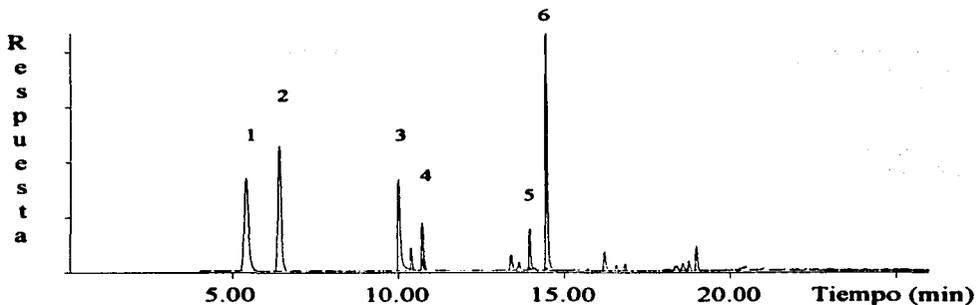


Figura 3.1. Cromatograma de una mezcla irradiada de N_2 (88%), CH_4 (10%) y Ar (2%) a 500 Torr y $25^\circ C$ que simula la atmósfera de Titán, obtenido por cromatografía de gas utilizando SIM (Monitoreo Selectivo de Iones) de los iones 26 y 41 m/z, a partir de una mezcla de gases que consta de hidrocarburos C_1 - C_3 y nitrilos C_1 - C_4 producidos por irradiación con una descarga corona durante 12.5 minutos.

Identificación de los picos: 1: Etino + eteno; 2: Etano; 3: Cianuro de hidrógeno; 4: Propano; 5: n-Butano; 6: Propanonitrilo.

Condiciones cromatográficas:

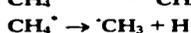
a) columna: PoraPLOT Q fusionada con silicón (25 m \times 0.32 mm D.I.); flujo acarreador (He): 1.2 ml min^{-1} ;
 b) programa de temperatura: condiciones isotérmicas a $30^\circ C$ por 4 minutos, $13^\circ C \text{ min}^{-1}$ hasta $240^\circ C$, condiciones isotérmicas a $240^\circ C$ por 5.62 minutos.

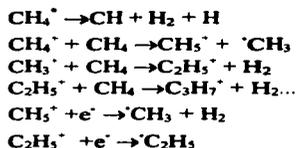
En la figura 3.2, tomada del trabajo de Navarro-González y Ramírez (1996), se muestran tres gráficas: en la primera (a), se muestra cómo disminuye la cantidad de metano y nitrógeno con el curso de la descarga; esta disminución se debe a que estos gases están descomponiéndose como lo indican las siguientes reacciones:

1. Reacción de ionización del nitrógeno:



2. Reacción de ionización del metano:





Estas reacciones de ionización y excitación muestran la gran variedad de iones y radicales que se forman al someter al metano a cualquier tipo de radiación, como por ejemplo la descarga eléctrica tipo corona. Estos radicales e iones son altamente reactivos y reaccionan entre sí y con otros compuestos (como el nitrógeno y como otras moléculas que pudieran estar presentes), dando lugar a nuevos productos (Spinks y Woods, 1990).

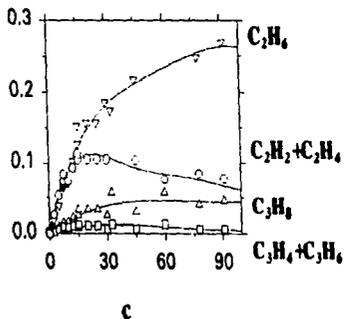
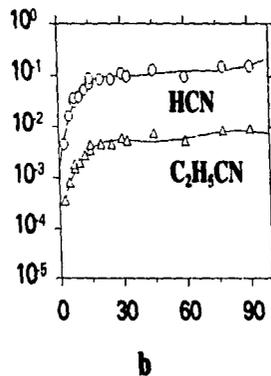
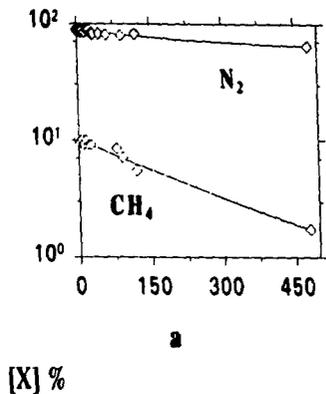
La descomposición de estos gases es lineal con respecto al tiempo de descarga, el cual va desde 0 hasta 450 minutos. La tasa de descomposición es la misma en ambos gases.

En la segunda (b de la figura 3.2), se muestra cómo se van formando algunos compuestos nitrogenados como el cianuro de hidrógeno y el propanonitrilo conforme va pasando el tiempo de descarga (de 0 a 90 minutos). Durante los primeros 15 minutos la formación de estos gases es lineal con respecto al tiempo; después la formación es más lenta debido a que es a partir de este tiempo de irradiación que empiezan a descomponerse, pues están reaccionando con los radicales que se forman por acción de la descarga, y con otros compuestos que se forman también por acción de la descarga. La tasa de formación sigue dominando a la tasa de descomposición, pero la formación ya no es lineal. A partir de los 30 minutos se puede decir que ambas tasas, la de formación y la de descomposición se equilibran, por ello se ve poca variación en las abundancias.

En la última gráfica (c de la figura 3.2) se muestra cómo se van formando algunos hidrocarburos como el propeno, el propino, el etano, el eteno y el etino; estos dos últimos aumentan su abundancia al aumentar el tiempo de exposición hasta un límite, alrededor de los 15 minutos a partir de los cuales se mantienen en cantidad constante hasta los treinta minutos; es a partir de este tiempo que empieza a disminuir su abundancia de manera muy notoria. Aquí la tasa de descomposición es mayor que la de formación, por ello se ve cómo aparentemente se están descomponiendo y su abundancia está disminuyendo, pero en realidad estos compuestos se siguen formando por acción de la descarga, solamente que la formación tiene un máximo que es de aproximadamente 0.1% del total de los gases que están presentes en el reactor. El etano es un compuesto que se está formando continuamente, y también a partir de los 15 minutos aproximadamente, su abundancia disminuye debido a que empieza a descomponerse; esta descomposición no es tan visible como en el caso del etino y eteno. El propano es un compuesto que se presenta en muy poca abundancia (del orden de 0.05%) y se comporta como el HCN o el $\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$; a partir de los 15 minutos aproximadamente, su abundancia se estabiliza a 0.05%. El propeno y el propino se presentan en cantidades ínfimas (del orden de 0.001%) y al comenzar su descomposición ahí se estabilizan.

Sólo para el eteno y el etino se observa una tasa de descomposición mayor a la tasa de formación. Pero esta descomposición no se debe a la temperatura ya que se manejan temperaturas bajas (temperatura ambiente=25°C) comparadas a las que se requieren para descomponer a estos compuestos. Se postula que la disminución de sus abundancias es debida a que estos compuestos están reaccionando más de lo que se están formando. Esta reacción se estaría llevando a cabo con

los radicales que se forman al irradiar con la descarga eléctrica el CH_4 y el N_2 (ver más arriba) y también con los productos de la reacción de estos radicales con los otros compuestos que se están formando por acción de la misma descarga. Es decir que a partir de un cierto momento, aproximadamente a los 15 minutos de irradiación, los radicales que se forman por la descomposición de metano y nitrógeno entran en reacción con los productos que se habían formado hasta ese momento, especialmente con el eteno y el etino, formando así nuevos productos: nitrilos, aminas e hidrocarburos de cadena larga e insaturados. De esta manera se podría explicar el origen de los tholins.



Tiempo de descarga (min)

Fig. 3.2. *Dependencia de la descomposición de metano y nitrógeno y formación de los principales hidrocarburos y nitrilos en función del tiempo de irradiación por descarga corona de una mezcla de N_2 (88%), CH_4 (10%) y Ar (2%) a 500 Torr y $25^\circ C$.

Tabla 3.1. Comparación del rendimiento de algunos de los gases que se forman al someter una atmósfera simulada de Titán a diferentes fuentes de energía.

Fuente de energía	Radiólisis (0.6 MeV)	Fotólisis (584 Å)	Fotólisis (1236 Å)	Continuo de H ₂	Flash	Luz de LIP
Mezcla	CH ₄	CH ₄	CH ₄	CH ₄	CH ₄	10% CH ₄ en N ₂
Presión (Torr)	760	2	5	100	0.53	760
Temperatura (°C)	69	>25	>25	>25	>25	25
C ₂ H ₆	100	26.316	100	100	25	93
C ₂ H ₄	7	100	-	1	100	66
C ₂ H ₂	< 0.40	0	20	7	65	100
C ₃ H ₈	15	0	18	14	-	7
C ₃ H ₆	<0.4	-	-	-	-	-
C ₃ H ₄	-	-	1	-	-	-
HCN	-	-	-	-	-	3
CH ₃ CN	-	-	-	-	-	-
Referencia	Arai <i>et al.</i> , 1981	Jensen y Libby, 1968	Mahan y Mandal, 1962	Maggee, 1963	Braun <i>et al.</i> , 1966	Scattergood <i>et al.</i> , 1989

Continuación de la tabla 3.1 (en la fuente de energía se habla de descargas eléctricas)

Fuente de energía (descarga eléctrica)	Chispa	Chispa	Corona	Corona	Corona	Rayo	Rayo	Rayo	LIP	Pirólisis por onda de choque
Mezcla	CH ₄	10% CH ₄ en N ₂	CH ₄	20% CH ₄ en N ₂	10% CH ₄ en N ₂	CH ₄	10% CH ₄ en N ₂	33.3% CH ₄ en N ₂	10% CH ₄ en N ₂	CH ₄
Presión (Torr)	7.61	12.8	20	20	500	760	760	150	760	66
Temperatura (°C)	-189	25	25	25	25	25	25	25	25	2173
C ₂ H ₆	100	60	100	71	100	0	56	13	5	0
C ₂ H ₄	23	20	48	9	15	10	9	7	6	21
C ₂ H ₂	49	100	87	100	85	100	100	100	100	100
C ₃ H ₈	-	80	26	-	19	-	1	0.2	0.2	-
C ₃ H ₆	-	11	13	-	7	-	-	0.6	-	-
C ₃ H ₄	-	4	4	0.3	7	-	-	1	-	-
HCN	-	33	-	1114	49	-	160	22	130	-
CH ₃ CN	-	1	-	36	78	-	-	<0.003	-	-
Referencia	Yeddanapalli, 1942	Thompson <i>et al.</i> , 1991	Toupance <i>et al.</i> , 1975	Toupance <i>et al.</i> , 1975	Navarro-González y Ramírez, 1996	Wiener y Burton, 1953	Scattergood <i>et al.</i> , 1989	Bossard <i>et al.</i> , 1983	Scattergood <i>et al.</i> , 1989	Kozlov y Knorre, 1963

* Adaptado de Navarro-González (comunicación personal).

En la tabla 3.1 se muestra una comparación de los resultados obtenidos por diferentes grupos de investigadores sobre algunos de los gases producidos al someter una atmósfera simulada de Titán a diferentes fuentes de energía. En esta tabla se nota claramente que el rendimiento de cada gas varía en función de la fuente de energía empleada, pero también en función de la temperatura y la presión inicial de la mezcla. Por lo tanto es importante tomar en cuenta que las condiciones durante la simulación deben ser lo más parecidas a las que se encuentran en Titán. En 8 de los experimentos reportados en esta tabla, el compuesto que presenta mayor abundancia es el etino (C_2H_2); en 6 de ellos es el etano (C_2H_6) el más abundante y sólo en dos es el eteno (C_2H_4) el que domina. Ninguno de los otros compuestos encontrados y reportados en esta tabla presentó abundancias tan altas como estos tres que se acaba de mencionar. Lo que lleva a pensar que estos tres compuestos son los productos primarios que se forman al someter al metano y al nitrógeno, mezclados o separados, a una fuente de energía, independientemente de la fuente empleada. Deben ser reactantes importantes que intervienen en las reacciones posteriores que se llevan a cabo durante la formación de otros compuestos, como los tholins.

En base a los datos que proporciona esta tabla se puede deducir que si las descargas corona son una fuente de energía que se encuentra operando en Titán, entonces deben estar aportando una parte importante de los productos que se forman por reacciones químicas en la atmósfera, al igual que las demás fuentes de energía. Sin embargo, para algunos compuestos, las descargas eléctricas son la fuente más importante de su producción, ya que, como se ve en la tabla, la luz UV, el continuo de H_2 y el flash ni siquiera los producen (es el caso de HCN y CH_3CN , entre otros).

3.2) Resultados de los tholins obtenidos por cromatografía de gas y espectrometría de masas a diferentes tiempos y con diferentes mezclas:

En la figura 3.3 se muestra un cromatograma de gases de los tholins obtenidos al irradiar una atmósfera simulada de Titán: 88% (N_2), 10% (CH_4) y 2% (Ar) durante 16 horas.

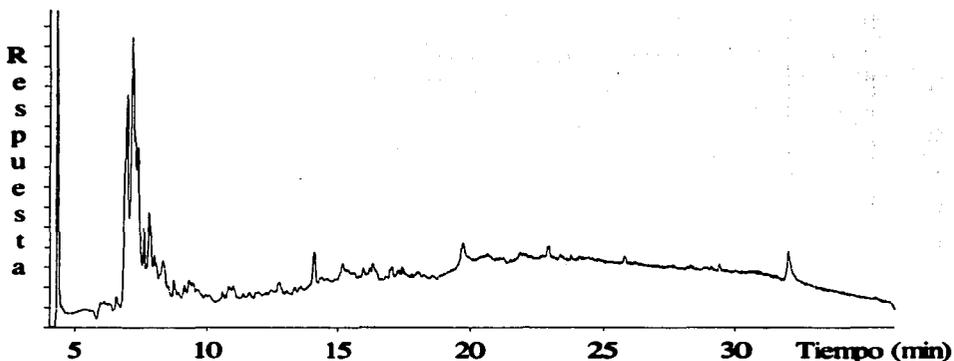


Figura 3.3. Cromatograma de gases de tholins obtenidos por acción de una descarga de tipo corona sobre una atmósfera simulada de Titán (88% N₂, 10% CH₄ y 2% Ar) a 500 Torr y 25°C durante 16 horas.

Condiciones cromatográficas:

Columna: HP-5 (entre cruzada al 5% con fenil-metil silicona). Diámetro interno de 0.32 mm, longitud de 25 m y grosor de la película protectora de 0.52mm.

Temperatura de inyección: 270°C

Gas acarreador: Helio con un flujo de 2 ml min⁻¹

Programa de temperatura: de 55°C a 250°C con una velocidad de calentamiento de 2.5°C min⁻¹

Energía de ionización del detector: 70 eV

Tiempo de irradiación: 16 horas de irradiación total, con un ciclo de encendido-apagado de 2.5 minutos.

En él se observa una gran cantidad de picos muy poco resueltos; para 52 de ellos su composición tentativa se presenta en la figura 3.4. En este cromatograma se puede observar que en los primeros 10 minutos eluyen los compuestos más abundantes, y en donde se resuelve la mayor cantidad de picos (casi la mitad de ellos). Posteriormente hasta los 18 minutos aproximadamente, salen muchos picos muy juntos entre sí; después de este tiempo los picos ya salen un poco más espaciados.

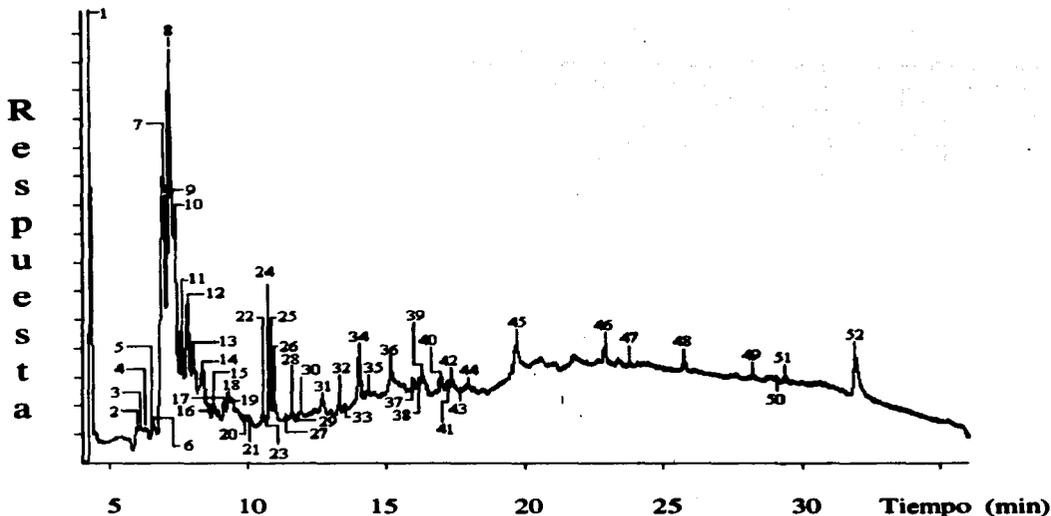


Figura 3.4. Cromatograma de los polímeros (tholins) obtenidos al irradiar una mezcla de N_2 (88%), CH_4 (10%) y Ar (2%) a 500 Torr y $25^\circ C$ durante 16 horas con una descarga de tipo corona.

Composición tentativa de los tholins producidos:

1, C_3H_3N ; 2, $C_7H_{11}N$; 3, 5, 9, $C_6H_{11}N$; 4, 6, 13, C_7H_{14} ; 7, C_7H_{16} ; 8, C_7H_7N ; 10, C_6H_{12} ; 11, 12, 14, 15, 16, 17, 18, C_8H_{16} ; 19, 20, 22, C_9H_{18} ; 21, 23, 24, $C_8H_{13}N$; 25, 26, $C_8H_{15}N$; 27, $C_9H_{15}N$; 28, 29, 30, 34, 35, 37, 40, 41, 43, 44, $C_{16}H_{33}N$; 31, 42, $C_{13}H_{31}N$; 32, $C_{10}H_{19}N$; 33, $C_{10}H_{17}N$; 36, $C_{12}H_{22}$; 38, 39, $C_{18}H_{37}N$; 45, $C_{19}H_{36}$; 46, $C_{22}H_{44}$; 47, $C_{21}H_{42}$; 48, $C_{19}H_{37}N$; 49, $C_{22}H_{43}N$; 50, 52, $C_{22}H_{42}$; 51, $C_{22}H_{45}N$.

Para identificar cada uno de los 52 picos se siguieron los pasos que se explican en el apartado 2.4b del capítulo II (materiales y métodos). A continuación se muestran los espectros de masa de impacto electrónico y de ionización química de los picos más sobresalientes del cromatograma de la figura 3.4.

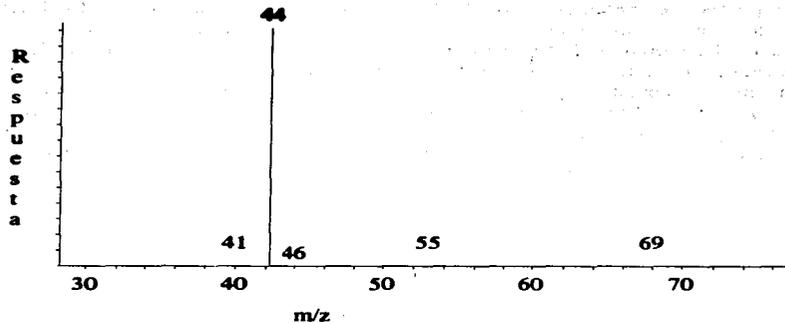


Figura 3.5a. Espectro de masas obtenido por impacto electrónico del pico 1 del cromatograma de la figura 3.4.

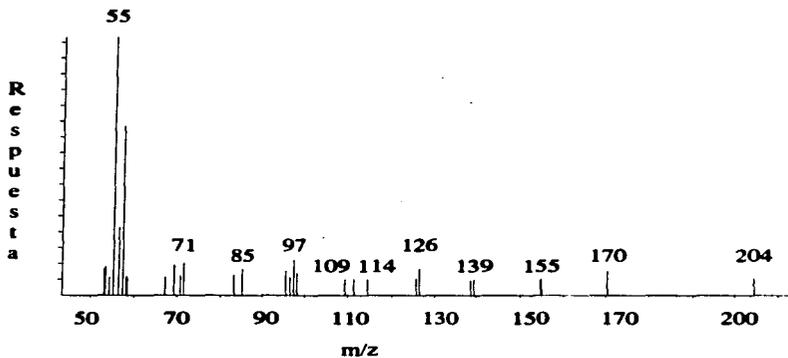


Figura 3.5b. Espectro de masas obtenido por ionización química del pico 1 del cromatograma de la figura 3.4.

Para identificar el pico 1, se busca primero en el espectro de masas obtenido por ionización química (IQ) un fragmento que pueda representar al ion molecular, y la búsqueda se

empieza por aquellos fragmentos que sobresalen más, pero hay que tomar en cuenta que al buscar sus fragmentos complementarios $M+1$, $M+29$ y $M+41$ se consideren los fragmentos inmediatamente contiguos que tengan un tamaño notorio (para ejemplificar este caso ver más adelante en la explicación de la figura 3.6). En este primer caso se ve el fragmento 55 como el más sobresaliente; sin embargo se podría también tomar en cuenta el fragmento 170 o el 126 que también tienen un tamaño importante, pero al verificar los iones $M+1$, $M+29$ y $M+41$ se ve que el 127 no está, el 155 sí está y el 167 no está. Además este ion 126 no se encuentra en el espectro de impacto electrónico (IE), por lo tanto se descarta como posible ion molecular. Lo mismo sucede con el ion 170 e incluso con el 97 y el 71. El ion 55 cumple con todos los requisitos: está el 56, que es $M+1$; está el 84, que es $M+29$; está el 96, que es $M+41$ y además se encuentra en el espectro de IE (ver figura 3.5a). Si el ion molecular es 55 entonces en el pico 1 hay un compuesto cuya fórmula molecular es C_3H_5N , pues la suma de los pesos atómicos de estos átomos da exactamente 55.

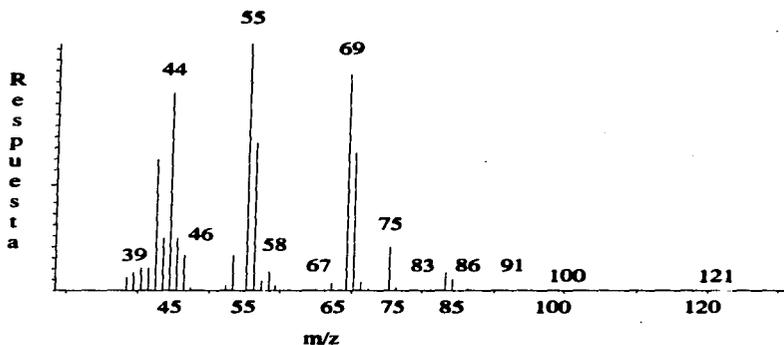


Figura 3.6a. Espectro de masas obtenido por impacto electrónico del pico 8 del cromatograma de la figura 3.4.

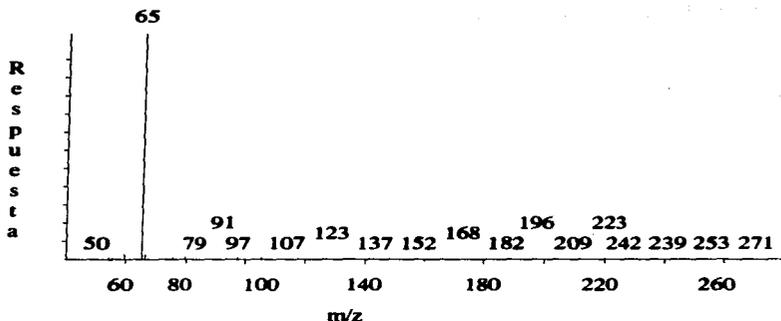


Figura 3.6b. Espectro de masas obtenido por ionización química del pico 8 del cromatograma de la figura 3.4.

Para identificar el pico 8 del cromatograma de la figura 3.4 se requiere hacer el mismo procedimiento explicado para el pico 1. En la figura 3.6, tanto a como b, no se distingue el fragmento del ion molecular que corresponde al ion 105, pero al hacer un acercamiento alrededor del fragmento 107 se puede encontrar este fragmento; lo mismo sucede con los fragmentos correspondientes a $M+1$, $M+29$ y $M+41$. En este caso, el fragmento más sobresaliente es el 65; se podría pensar que es éste el del ion molecular; sin embargo se hizo el estudio para los fragmentos contiguos que también sobresalen, pues el ion molecular no es forzosamente el fragmento más largo, sino aquél que cumpla con los requisitos que se explicaron anteriormente para el pico 1, y como los requisitos se cumplen entonces el ion molecular corresponde a uno de esos fragmentos, el que se encuentre más a la derecha en el espectro y que sea uno de los más sobresalientes. Además para el ion 65 no todos los requisitos se cumplen. Debido entonces a que es el fragmento de masa 105 el que corresponde bien con todos los requisitos antes mencionados, se busca la fórmula molecular que corresponda a dicho peso molecular, y que es C_7H_7N .

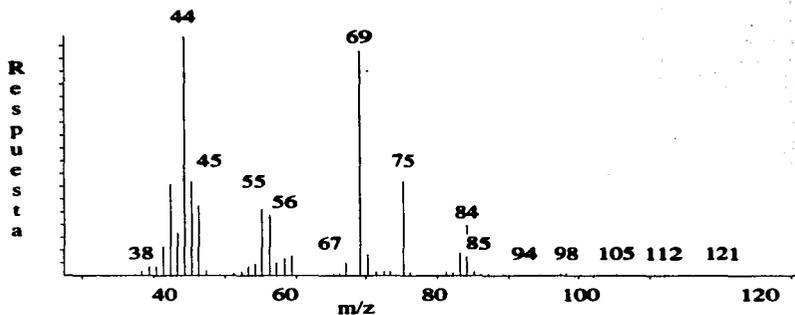


Figura 3.7a. Espectro de masas del pico 12 del cromatograma de la figura 3.4 obtenido por impacto electrónico.

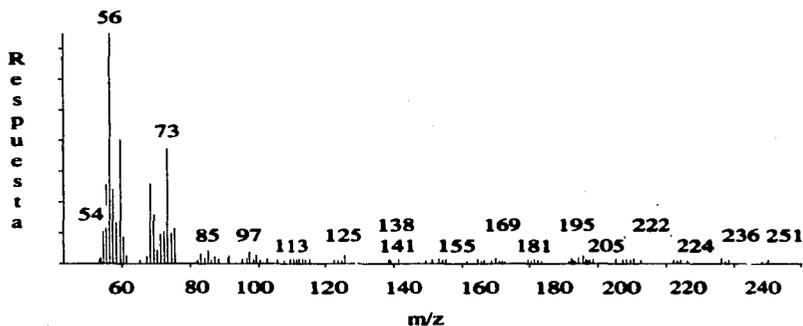


Figura 3.7b. Espectro de masas del pico 12 del cromatograma de la figura 3.4 obtenido por ionización química.

Para la identificación del pico 12 se usa exactamente el mismo método descrito para los picos anteriores. El fragmento que cumple con los requisitos y que sobresale en el espectro es el de la masa 112; por lo tanto éste corresponde al ion molecular 112, el cual representa una masa molecular de 112; esto es, una fórmula molecular de C_8H_{16} . El fragmento de la masa 125, el cual es más sobresaliente, no puede ser tomado en cuenta debido a que no se encuentra en el espectro de IE; de hecho, para todos los fragmentos a partir de éste, el problema es el mismo: aunque sus masas $M+1$, $M+29$ y $M+41$ puedan ser encontradas en el espectro, esa masa no se encuentra en el espectro de IE.

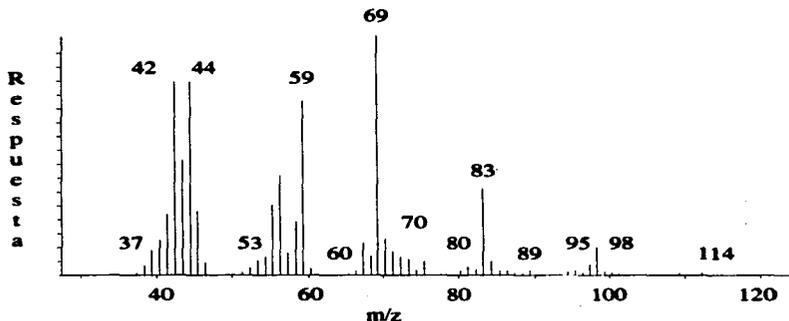


Figura 3.8a. Espectro del pico 18 del cromatograma de la figura 3.4 obtenido por impacto electrónico.

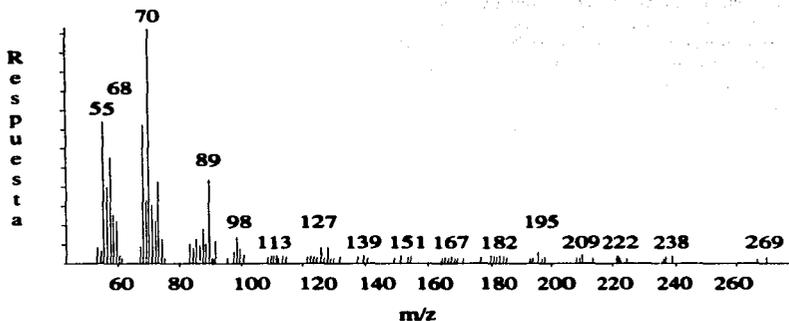


Figura 3.8b. Espectro del pico 18 del cromatograma de la figura 3.4 obtenido por ionización química.

Para la identificación del pico 18 se sigue el mismo procedimiento antes descrito. Este pico presenta una fórmula molecular similar a la encontrada para el pico 12: C_8H_{16} . De la misma manera que en el caso anterior, el fragmento 127 y los demás que están a la derecha de éste no entran como iones moleculares porque no se encuentran en el espectro de IE (figura 3.8a).

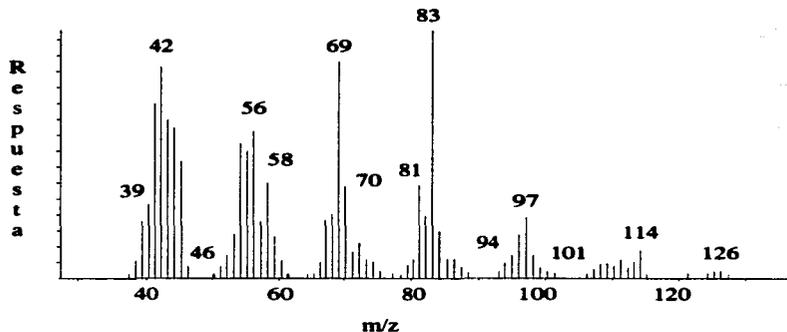


Figura 3.9a. Espectro del pico 24 del cromatograma de la figura 3.4 obtenido por impacto electrónico.

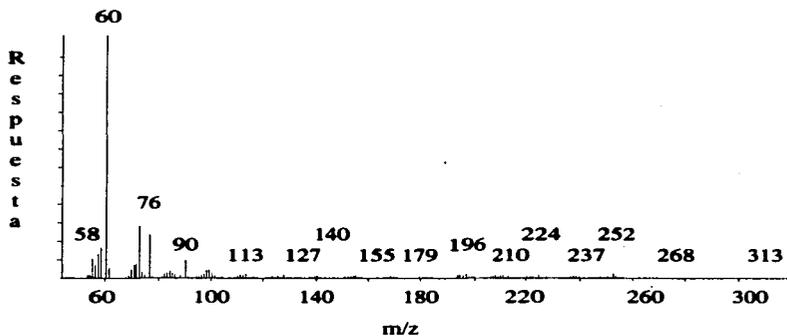


Figura 3.9b. Espectro del pico 24 del cromatograma de la figura 3.4 obtenido por ionización química.

Para la identificación del pico 24 se trabajó como se describe para los picos anteriores; el fragmento que representa al ion molecular es el 99, por lo que la fórmula molecular es $C_6H_{13}N$. Los fragmentos 114 y 126 no eran analizables debido a que sus respectivos iones $M+29$ y $M+41$ no se encontraron en el espectro.

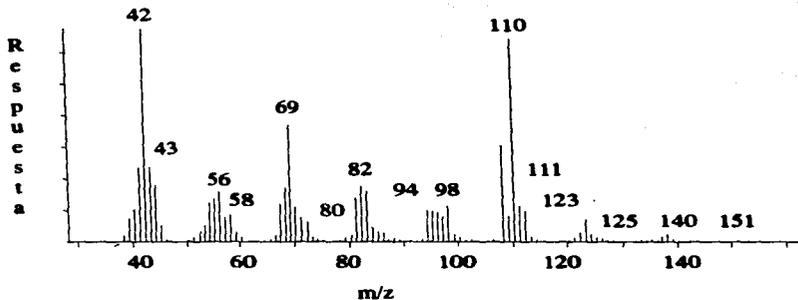


Figura 3.10a. Espectro del pico 34 del cromatograma de la figura 3.4 obtenido por impacto electrónico.

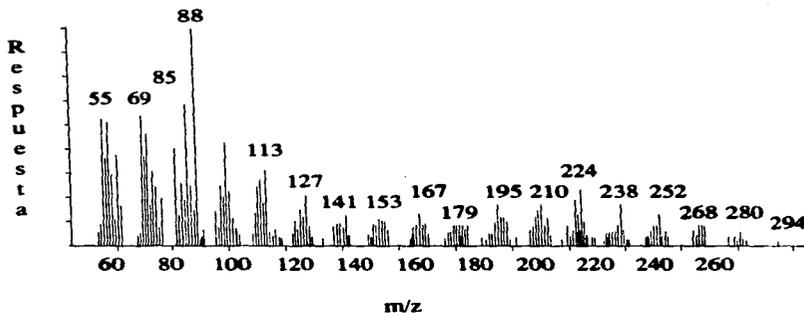


Figura 3.10b. Espectro del pico 34 del cromatograma de la figura 3.4 obtenido por ionización química.

La identificación del pico 34 se hizo de la misma forma que las anteriores. El ion molecular 239, correspondiente a la fórmula molecular $C_{16}H_{33}N$, no se alcanza a ver en el espectro de IE debido a que es el último ion que aparece en dicho espectro y no se alcanza a visualizar más que al hacer un acercamiento. Por esta misma razón los iones que le siguen en

el espectro de IQ hacia la derecha no pudieron ser considerados como posibles candidatos al ion molecular.

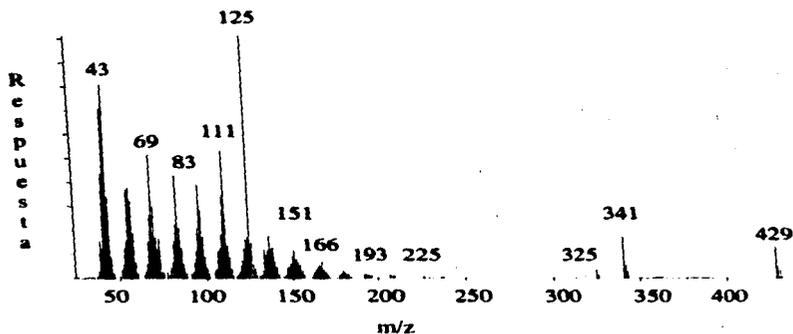


Figura 3.11a. Espectro del pico 45 del cromatograma de la figura 3.4 obtenido por impacto electrónico.

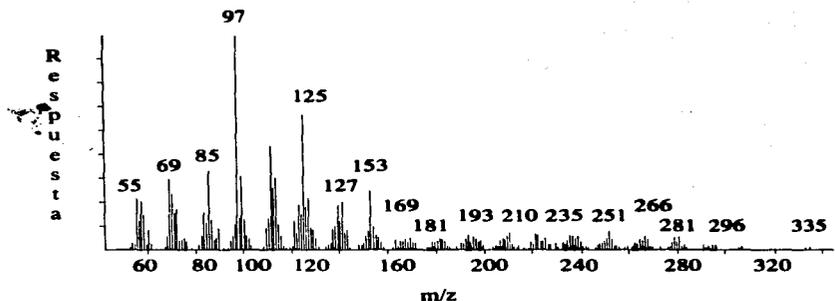


Figura 3.11b. Espectro del pico 45 del cromatograma de la figura 3.4 obtenido por ionización química.

La identificación del pico 45 se hizo con el mismo procedimiento anterior; la masa 264 es del ion molecular por lo que la fórmula molecular es $C_{19}H_{36}$. Los iones que se encuentran posteriormente en el espectro de IQ no tienen sus respectivos $M+29$ y $M+41$, por lo que no fueron tomados en cuenta.

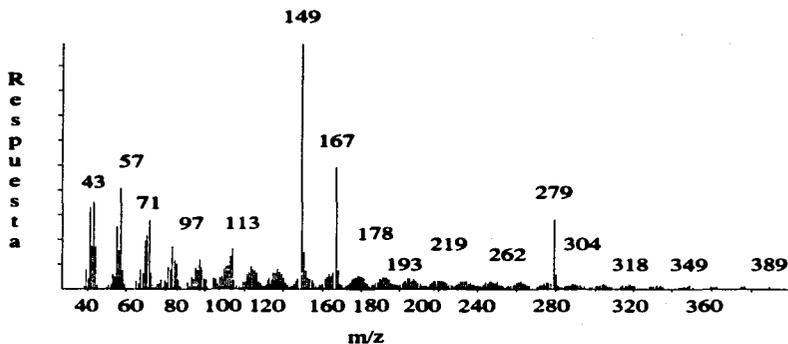


Figura 3.12a. Espectro del pico 52 del cromatograma de la figura 3.4 obtenido por impacto electrónico.

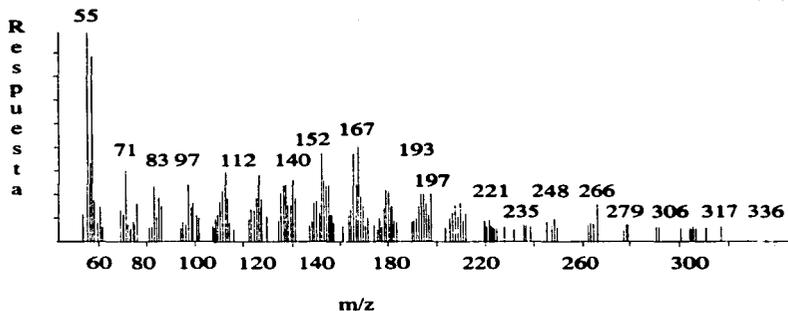


Figura 3.12b. Espectro del pico 52 del cromatograma de la figura 3.4 obtenido por ionización química.

La identificación del pico 52 se hizo igual que anteriormente, encontrándose la masa 306 como el ion molecular, por lo que la fórmula molecular es $C_{22}H_{32}$. Como puede apreciarse después de observar estos espectros de masas de los picos más visibles del cromatograma de la figura 3.4, la labor de identificación es ardua debido a que los espectros de masas proporcionan información sólo del ion molecular (aunque existen casos en los que el patrón de fragmentación es tan típico para un compuesto dado, que se puede llegar a deducir su estructura completa, sin embargo, no es esto lo que ocurrió en este trabajo). Es por ello que en ningún caso estos espectros se pudieron identificar como pertenecientes a algún compuesto conocido. Cada uno de ellos fue comparado con los espectros que contiene la base de datos Wiley 138.1 integrada a los programas del equipo cromatográfico, pero en ninguna ocasión hubo alguna similitud entre ellos, ni para este cromatograma de la figura 3.4 ni para ninguno de los otros que se presentan en este trabajo y que fueron analizados bajo este mismo procedimiento. Por ello, esta identificación queda sólo como tentativa debido a que no fue posible encontrar exactamente a qué compuesto corresponde cada pico; sólo se pudo especificar su fórmula molecular.

Sin embargo, con estos espectros se puede afirmar que de los compuestos que conforman a los tholins algunos son hidrocarburos saturados, otros insaturados y otros más (la mayoría) son nitrogenados, pero todos son compuestos de cadenas carbonadas. Esto se hace evidente en cualquiera de los espectros; por ejemplo, en el espectro de la figura 3.8b, se ve claramente que ahí está representado el patrón de fragmentación de los hidrocarburos. Esto es: los diferentes fragmentos están separados entre sí por una unidad o por 14 ó 15 (lo cual se

visualiza en el espectro como conjuntos de rayas alrededor de una raya más alargada, que están separados del siguiente conjunto por 14 ó 15 unidades). Los hidrocarburos suelen fragmentarse perdiendo átomos de hidrógeno, grupos metilo (CH_3) o grupos metileno (CH_2), y menos frecuentemente grupos etilo, propilo y más grandes. Al perder un hidrógeno, el fragmento pierde una unidad de masa, lo que se representa con las rayitas. Si pierde un grupo metilo (CH_3) pierde 15 unidades de masa; a veces se pierde un metileno (CH_2) y por eso también se encuentra que la separación es de 14 unidades. Esto se visualiza en el siguiente grupo de rayas en el espectro. Así, con este patrón de fragmentación que se encuentra en los espectros de los picos del cromatograma de la figura 3.4, se puede afirmar que se trata de hidrocarburos.

Debe tenerse en cuenta que la técnica de cromatografía de gases se basa principalmente en la separación de acuerdo a los puntos de ebullición de los compuestos. Cada compuesto tiene su propio punto de ebullición; sin embargo muchos de éstos presentan puntos de ebullición muy próximos entre sí y la resolución del cromatógrafo no es suficiente para distinguirlos. Si se observa la tabla 3.2, se encuentra que los puntos de ebullición entre los 5 isómeros del alcano cuya fórmula molecular es C_6H_{14} son muy similares; sólo varían por algunos grados centígrados (Morrison y Boyd, 1992).

Tabla 3.2 Propiedades físicas de los isómeros del alcano C_6H_{14} *

Compuesto	Fórmula	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)
n-Hexano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	-95	69
2-Metilpentano o Isohexano	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	-154	60
3-Metilpentano	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	-118	63
2,2-Dimetilbutano	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}_3$	-98	50
2,3-Dimetilbutano	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$	-129	58

* Adaptado de Morrison y Boyd (1992).

Esto es general para todos los isómeros, no sólo de los alcanos sino también de los hidrocarburos insaturados (alquenos y alquinos) y de los nitrogenados. Lo mismo se presenta entre los isómeros y los hidrocarburos insaturados y sus correspondientes alcanos con el mismo número y posición de los carbonos. (Morrison y Boyd, 1992). Otra generalidad es que cuanto más ramificado es el hidrocarburo, más bajo es su punto de ebullición y al aumentar un carbono en la cadena, se aumenta el punto de ebullición de 20 a 30°C. Por este motivo, en el cromatograma se distinguen pocos picos, que deben representar a los *n*-alcanos, *n*-alquenos y *n*-alquinos; a la izquierda de estos picos se encontrarían todos sus isómeros ramificados; al salir tan juntos unos de otros no se resuelven como picos separados sino como un gran pico general, en forma abombada, que no permite distinguirlos entre sí. Además, para los hidrocarburos insaturados, el número de isómeros es mayor aún, ya que no sólo puede variar la posición de los radicales sino también la posición de la doble (o triple) ligadura y la geometría en el espacio de la molécula. Por lo tanto cuanto más largo es el compuesto y más

insaturado está, más isómeros tiene; al tener estos isómeros puntos de ebullición muy parecidos, su resolución se vuelve cada vez más complicada.

En este caso, los tholins que se obtienen en la simulación de la atmósfera de Titán son básicamente hidrocarburos no saturados, de cadena larga y ramificados, y por lo tanto su identificación puntual no fue posible. En la tabla 3.3 se enlista a qué tipo de compuesto químico corresponde cada pico.

Tabla 3.3. Inventario de los compuestos identificados y el tipo químico al que pertenecen.

Nitrogenados	Alcanos	Alquenos	Alquinos
1 C ₃ H ₅ N	7 C ₇ H ₁₆	4, 6, 13 C ₇ H ₁₄	36 C ₁₂ H ₂₂
2 C ₇ H ₁₁ N		10 C ₆ H ₁₂	45 C ₁₉ H ₃₆
3, 5, 9 C ₆ H ₁₁ N		11, 12, 14, 15, 16, 17, 18	50, 52 C ₂₂ H ₄₂
8 C ₇ H ₇ N		C ₈ H ₁₆	
21, 23, 24 C ₆ H ₁₃ N		19, 20, 22 C ₉ H ₁₈	
25, 26 C ₈ H ₁₅ N		46 C ₂₂ H ₄₄	
27 C ₉ H ₁₅ N		47 C ₂₁ H ₄₂	
28, 29, 30, 34, 35,			
37, 40, 41, 43, 44			
C ₁₆ H ₃₃ N			
31, 42 C ₁₃ H ₃₁ N			
32 C ₁₀ H ₁₉ N			
33 C ₁₀ H ₁₇ N			
38, 39 C ₁₄ H ₃₇ N			
48 C ₁₉ H ₃₇ N			
49 C ₂₂ H ₄₃ N			
51 C ₂₂ H ₄₅ N			

Como puede observarse, son los compuestos nitrogenados los que dominan, y los alquenos los que le siguen. Los hidrocarburos saturados casi no se forman (se encontró sólo uno) y los alquinos son también bastante escasos. Es evidente que hay gran formación de isómeros debido a que al haber nitrógeno presente la posibilidad de ampliar la posición y el número de enlaces es más grande, por ello el análisis resulta ser tan difícil.

En la figura 3.13 se muestra un cromatograma de los tholins que se obtuvieron al irradiar bajo las mismas condiciones, pero únicamente 4 horas; se buscó exponer la mezcla a menores tiempos para intentar evitar la sobreirradiación de los gases y de los tholins que se iban formando y así tratar de obtener compuestos menos procesados químicamente (menos isómeros) que sean más fáciles de analizar, y sobre todo para acercarse más a las condiciones que se encuentran en Titán.

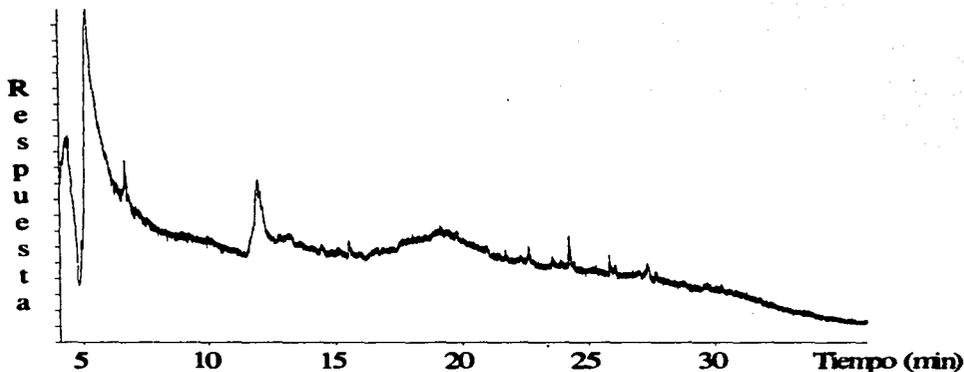


Figura 3.13. Cromatograma de gases de los tholins obtenidos por acción de 4 horas de una descarga de tipo corona sobre una atmósfera simulada de Titán (88% N₂, 10% CH₄ y 2% Ar) a 500 Torr y 25°C.

Características de la cromatografía:

Columna: HP-5 (entrecruzada al 5% con fenil-metil silicona). Diámetro interno de 0.32 mm, longitud de 25 m y grosor de la película protectora de 0.52mm.

Temperatura de inyección: 270°C

Gas acarreador: Helio con un flujo de 2 ml min⁻¹

Programa de temperatura: de 55°C a 250°C con una velocidad de calentamiento de 2.5°C min⁻¹

Energía de ionización del detector: 70 eV

Tiempo de irradiación: 4 horas de irradiación total, con un ciclo de encendido-apagado de 2.5 minutos.

La diferencia fundamental que se observa entre estos dos cromatogramas (figura 3.13 y figura 3.3) es que las abundancias de los compuestos obtenidos (la respuesta) es mucho menor a menor tiempo. El problema fundamental es la separación de los picos, que es escasa debido a que se trata de los isómeros y éstos salen casi al mismo tiempo unos de otros.

En la figura 3.14 se muestra el cromatograma de los tholins obtenidos después de 2 horas de irradiar la misma mezcla que en la figura anterior (figura 3.13); se ve una disminución de la abundancia de los compuestos, con respecto a la figura anterior. El problema de la separación de los picos prevalece, ya que la formación de tantos isómeros no depende del tiempo de irradiación, por lo tanto el disminuir el tiempo de irradiación no va a disminuir la formación de isómeros. Con la variación en el tiempo de irradiación sólo se buscó aumentar la abundancia de los compuestos que se forman para facilitar su detección.



Figura 3.14. Cromatograma de gases de los tholins obtenidos por acción de 2 horas de descarga de tipo corona sobre una atmósfera simulada de Titán (88% N₂, 10% CH₄ y 2% Ar) a 500 Torr y 25°C.

Características de la cromatografía:

Columna: HP-5 (entrecruzada al 5% con fenil-metil silicona). Diámetro interno de 0.32 mm, longitud de 25 m y grosor de la película protectora de 0.52mm.

Temperatura de inyección: 270°C

Gas acarreador: Helio con un flujo de 2 ml min⁻¹

Programa de temperatura: de 55°C a 250°C con una velocidad de calentamiento de 2.5°C min⁻¹

Energía de ionización del detector: 70 eV

Tiempo de irradiación: 2 horas de irradiación total, con un ciclo de encendido-apagado de 2.5 minutos.

Para aumentar la abundancia de los tholins obtenidos, se hizo un experimento en el que la cantidad de metano en la mezcla de gases fue de 49%. En la figura 3.15 se muestra el cromatograma obtenido de este experimento. Se observa que efectivamente hay una mayor abundancia, pero prácticamente no se pueden distinguir los picos unos de otros. De hecho, en este cromatograma es en donde la resolución es peor (en donde menos picos se distinguen), debido a que al aumentar la cantidad de metano, se aumentaron los radicales que se forman por su irradiación y por lo tanto aumenta la formación de isómeros; en este cromatograma se hace muy evidente el hombro entre los picos.

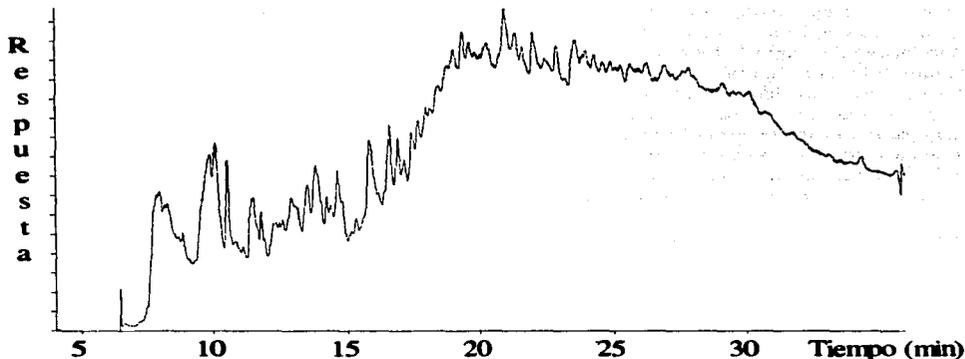


Figura 3.15. Cromatograma de gases de los tholins obtenidos por acción de 32 horas de descarga de tipo corona sobre una atmósfera simulada de Titán (49% N₂, 49% CH₄ y 2% Ar) a 500 Torr y 25°C.

Características de la cromatografía:

Columna: HP-5 (entrecruzada al 5% con fenil-metil silicona). Diámetro interno de 0.32 mm, longitud de 25 m y grosor de la película protectora de 0.52mm.

Temperatura de inyección: 270°C

Gas acarreador: Helio con un flujo de 2 ml min⁻¹

Programa de temperatura: de 55°C a 250°C con una velocidad de calentamiento de 2.5°C min⁻¹

Energía de ionización del detector: 70 eV

Tiempo de irradiación: 32 horas de irradiación total, con un ciclo de encendido-apagado de 2.5 minutos.

Debido a que el problema para efectuar este análisis es la poca distinción que hay de los picos, se buscó un diseño experimental en donde se evite sobreirradiar a la muestra, y así que los compuestos que se formen sean menos procesados químicamente y no se formen tantos isómeros y además para que realmente se analicen los productos que se forman inicialmente con la descarga, tratando de establecer en el experimento las condiciones reales que se encuentran en Titán. Con pruebas que se han hecho a diferentes tiempos de irradiación, se observó que los productos primarios que se forman al irradiar poco tiempo son hidrocarburos insaturados y lineales, pero estos compuestos son inestables y sensibles a ser atacados por radicales y reaccionar formando compuestos saturados y ramificados. Esto suele ocurrir al sobreirradiar a los gases, ya que se están formando gran cantidad de radicales e iones que pueden reaccionar con los insaturados. Al ramificarse, los compuestos pueden formar muchos más isómeros que si son lineales o si son insaturados, y como se explicó anteriormente, los isómeros impiden distinguir picos en el cromatograma debido a que sus propiedades físicas son

muy similares y salen casi al mismo tiempo de la columna. El experimento consistió en irradiar la muestra por 20 minutos tras lo cual se evacuaban los gases del reactor y se lo volvía a llenar con la mezcla original. Esto se repitió 10 veces ya que si se hace menos no se obtiene suficiente muestra. En la figura 3.16 se muestra el cromatograma que se obtiene de los tholins producidos con estas condiciones experimentales. Se observa que los picos son muy pocos y pequeños, por lo que no se producen abundantes tholins; en los primeros minutos se distingue aún un hombro del cromatograma lo que significa que ahí no se resolvió nada, y la línea de base está demasiado alta, lo que puede estar ocultando otros picos más pequeños. Es evidente que para obtener una buena resolución es necesario hacer cambios en la técnica de análisis. Posiblemente se deba usar otro tipo de columna cromatográfica y cambiar algunas de las condiciones tanto del cromatógrafo como del detector de masas, pues están acondicionados para detectar un cierto tipo de compuestos, pero no éstos que conforman a los tholins.

Con este experimento se deducen dos cosas: la primera es que debe haber reacción entre los tholins ya formados en las paredes del reactor y los radicales que se están formando por acción de la descarga; además, una parte de la pared del reactor está entre los dos electrodos, por lo tanto constantemente expuesta a la descarga. Los tholins que allí se encuentran deben estar siendo descompuestos y reaccionan formando otros compuestos, por lo que muchos de los compuestos que se están analizando no son los que se formaron originalmente. La segunda, es que es necesario entonces para evitar estas "post-reacciones", hacer un experimento de flujo continuo, de manera que el gas fluya acarreado consigo los tholins formados y que éstos se depositen en una trampa fría, para que no puedan reaccionar entre ellos y así evitar el contacto posterior con los radicales que forma la descarga.



Figura 3.16. Cromatograma de gases de los tholins obtenidos por acción de 3 horas veinte minutos de descarga tipo corona sobre una atmósfera simulada de Titán (88% N₂, 10% CH₄ y 2% Ar) a 500 Torr y 25°C.

Características de la cromatografía:

Columna: HP-5 (entrecruzada al 5% con fenil-metil silicona). Diámetro interno de 0.32 mm, longitud de 25 m y grosor de la película protectora de 0.52mm.

Temperatura de inyección: 270°C

Gas acarreador: Helio con un flujo de 2 ml min⁻¹

Programa de temperatura: de 55°C a 250°C con una velocidad de calentamiento de 2.5°C min⁻¹

Energía de ionización del detector: 70 eV

Tiempo de irradiación: Primero se irradia durante 20 minutos. Después de este tiempo se vacía el gas del reactor y se vuelve a llenar con la mezcla y se vuelve a irradiar otros 20 minutos. Esto se repitió 10 veces tras lo cual se analizaron los tholins que se fueron acumulando en las paredes del reactor.

Tiempo total de irradiación: 3 horas y 20 minutos con un ciclo de encendido-apagado de 2.5 minutos.

Se calculó el rendimiento de los tholins que se formaron en uno de los experimentos, en donde el tiempo de irradiación fue de 8 horas y la mezcla era de CH₄-N₂-Ar (10:88:2), y se obtuvo 23 mg de material sólido (tholins). Tomando en cuenta que el volumen del reactor es de 1.238 ml, lo que equivale a una capacidad de 0.034 mol, se calculó la cantidad total de gas (mezcla), en masa, que puede albergar el reactor y que por lo tanto está sometida a la acción de la descarga eléctrica. Esto es 911 mg de metano-nitrógeno. Por lo tanto, si se transforman 23 mg de esta masa en tholins, esto equivale al 2.52% del total de la masa de gas. Es decir, un porcentaje muy pequeño de masa del gas reactante se transforma en tholins, el resto

probablemente se transforma en gases o simplemente no reacciona, como es el caso del nitrógeno.

3.3) Resultados de los tholins por cromatografía de líquidos:

Para llevar a cabo esta técnica, se usó la columna Hypersil ODS, ya que las columnas de sílice derivatizado con octadecilsilano (ODS) son apropiadas para análisis de solutos neutrales, polares y no polares (SUPELCO, 1996). Los compuestos que forman parte de la mezcla obtenida tras la irradiación, son en su mayoría hidrocarburos y derivados nitrogenados. Este tipo de compuestos no se disuelven fácilmente en cualquier tipo de disolvente; se hicieron pruebas de solubilidad y resultó ser el metanol el disolvente más apropiado para los tholins.

Para la técnica de HPLC, la columna es tan importante como lo es el disolvente que se use en la fase móvil; por ello, las condiciones de esta cromatografía fueron las que se indican debajo de los dos cromatogramas. Se escogieron así siguiendo la experiencia obtenida en el laboratorio al usar esta técnica durante experimentos previos.

La columna ODS es considerada una columna universal, ya que se puede usar con toda clase de compuestos; lo que se debe variar para obtener una buena separación es el disolvente empleado. En el caso de usarse una columna de sílice, por ejemplo, Supelcosil LC-Si, como se hacía hace algún tiempo, entonces habría que emplear el hexano como disolvente, ya que esta columna es para compuestos no polares (SUPELCO, 1996). Los tholins que se obtuvieron en este trabajo no se disuelven en el hexano.

Durante la técnica de cromatografía de líquidos se usó un detector UV para complementar el análisis de la muestra. Este detector operó en la región de 190 a 380 nm. No se pudo observar a una longitud de onda menor debido a que este valor es el límite en este espectrofotómetro. De cualquier manera, aún si no se conoce la estructura completa de los tholins, ya se ha reportado el tipo de grupos químicos que los conforman (Tabla 3.4), y la mayoría de ellos parecen presentar insaturación y átomos de nitrógeno en su estructura; es decir, la mayoría de ellos absorben en este intervalo del espectro (Silverstein *et al.*, 1974; Willard *et al.*, 1981).

En la figura 3.17 se muestra el cromatograma obtenido por cromatografía de líquidos de los tholins que se forman tras una irradiación de 16 horas de una mezcla de N₂ (88%), CH₄(10%) y Ar (2%). En este cromatograma, así como en el de la figura 3.18, sólo están representados los compuestos que absorben a 250 nm; se muestran estos cromatogramas ya que es en esta longitud de onda en la que hay una mejor distinción de los picos, debido a que la línea base es más baja que en otras longitudes de onda. Pero esto no significa que esta sea la única longitud de onda en la que fueron examinados los tholins.

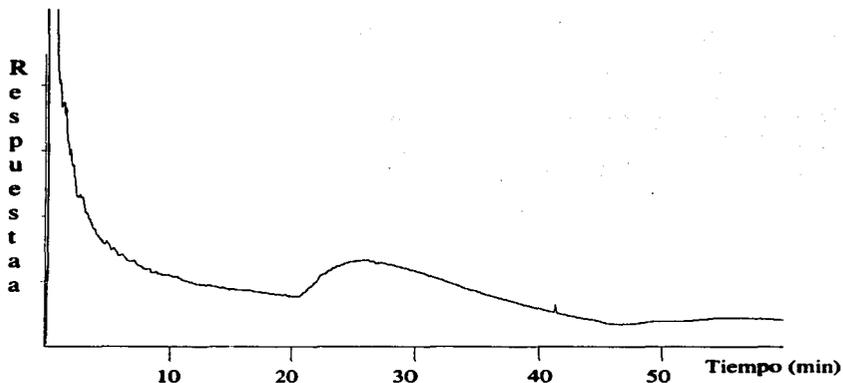


Figura 3.17. Cromatograma obtenido por cromatografía de líquidos de los tholins que se formaron por acción de una descarga de tipo corona sobre una atmósfera simulada de Titán (88% N_2 , 10% CH_4 y 2% Ar) a 500 Torr y $25^\circ C$ que se llevó a cabo durante 16 horas.

Las condiciones de la cromatografía fueron las siguientes:

Columna: 100 mm de largo por 2.1 mm de diámetro interno empacada con 5 mm de grosor de ODS Hypersil.

Fase móvil: agua/metanol

Programa de gradiente: 0% metanol a 20% hasta 20 minutos y 20% metanol a 100% hasta 45 minutos.

Flujo: 1 ml min^{-1} .

Temperatura: $45^\circ C$.

Detector de UV: 250 nm.

En la figura 3.18 se muestra un cromatograma obtenido por la misma técnica, pero de una mezcla de N_2 (49%), CH_4 (49%) y Ar(2%) durante una irradiación de 32 horas.

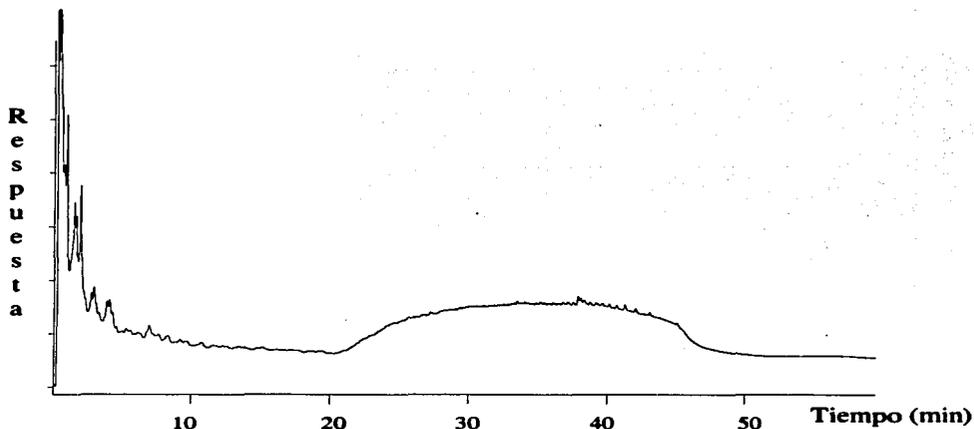


Figura 3.18. Cromatograma obtenido por cromatografía de líquidos de los tholins que se formaron por acción de una descarga de tipo corona sobre una atmósfera simulada de Titán (49% N_2 , 49% CH_4 y 2% Ar) a 500 Torr y 25°C que se llevó a cabo durante 32 horas.

Las condiciones de la cromatografía fueron las siguientes:

Columna: 100 mm de largo por 2.1 mm de diámetro interno empacada con 5 mm de grosor de ODS Hypersil.

Fase móvil: agua/metanol

Programa de gradiente: 0% metanol a 20% hasta 20 minutos y 20% metanol a 100% hasta 45 minutos.

Flujo: 1 ml min^{-1} .

Temperatura: 45°C.

Detector de UV: 250 nm.

Con estos dos cromatogramas se observa que al incrementar la concentración de metano y el tiempo de irradiación, se aumenta la abundancia de los compuestos obtenidos, especialmente los de alto peso molecular (que son los que salen a mayores tiempos). Debido a las ventajas que presenta la cromatografía de líquidos con respecto a la de gases, como por ejemplo que se puede utilizar con compuestos no volátiles y la temperatura de análisis no es alta por lo que los compuestos no se descomponen (Snyder y Kirkland, 1979), se utilizó esta técnica para verificar los resultados obtenidos con la cromatografía de gases e intentar mejorarlos. Sin embargo la separación de los picos no fue mucho mejor ya que esta técnica se basa en la separación de los compuestos por su polaridad (su disolución en la fase móvil o su adsorbencia en la fase estacionaria), de manera que van a salir primero los más polares (y por

lo tanto, en este caso, aquéllos de menor peso molecular). Como se mencionó anteriormente, los alcanos, alquenos y alquinos y sus correspondientes isómeros tienen propiedades físicas muy similares; por consiguiente, también su polaridad resulta semejante. Debido a esto, los isómeros salen muy juntos unos de otros pues presentan casi la misma solubilidad para un disolvente dado (se ve claramente en ambos cromatogramas el hombro (embombamiento) que representa a todos los picos de isómeros que no se logran separar), y por lo tanto con esta técnica tampoco se logró una identificación de los tholins. También para esta técnica será necesario cambiar la columna para lograr una mejor resolución, ya que no se logra distinguir ni un solo pico, lo que significa que esta columna no es la adecuada para analizar este tipo de compuestos.

3.4) Resultados de los tholins con resonancia magnética nuclear:

La técnica de resonancia magnética nuclear (RMN) resulta complementaria para el análisis de los tholins ya que proporciona información sobre su estructura molecular; por esta razón, se pidió al Instituto de Química¹ de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), que tiene aparatos de resonancia magnética, que obtuviera un espectro y proporcionara su interpretación de los tholins obtenidos con 16 horas de irradiación con descarga corona sobre una mezcla de N₂ (88%), CH₄(10%) y Ar (2%). Este espectro se muestra en la figura 3.19.

¹ Se agradece a M. en C. Elena Basiuk por su colaboración en el análisis de la muestra con la técnica de RMN.

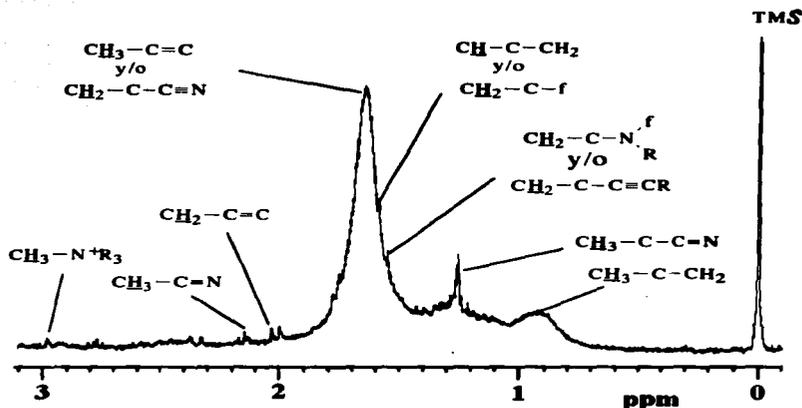


Figura 3.19. ^1H (señales de protones) espectro de RMN de los polímeros producidos por 16 horas de irradiación con una descarga corona sobre una mezcla de N_2 (88%), CH_4 (10%) y Ar (2%) a 500 Torr y 298 K.

Condiciones de la resonancia: 200 MHz, CDCl_3 .

Como se puede observar en los resultados obtenidos con esta técnica, algunos de los tholins presentan señales de protones cuyos desplazamientos sugieren la presencia de grupos funcionales que corresponden a nitrilos (C°N), a dobles ligaduras ($\text{C}=\text{C}$), a triples ligaduras (C°C) y a grupos fenilo representados por el símbolo f.

En la figura 3.20 se muestra otro espectro de RMN, pero de los tholins obtenidos después de una irradiación de 32 horas sobre una mezcla de N_2 (49%), CH_4 (49%) y Ar (2%). Se observa también en este espectro que los tholins podrían presentar grupos funcionales que corresponden básicamente a nitrilos (C°N), a dobles ligaduras ($\text{C}=\text{C}$), a triples ligaduras (C°C) y a grupos fenilo.

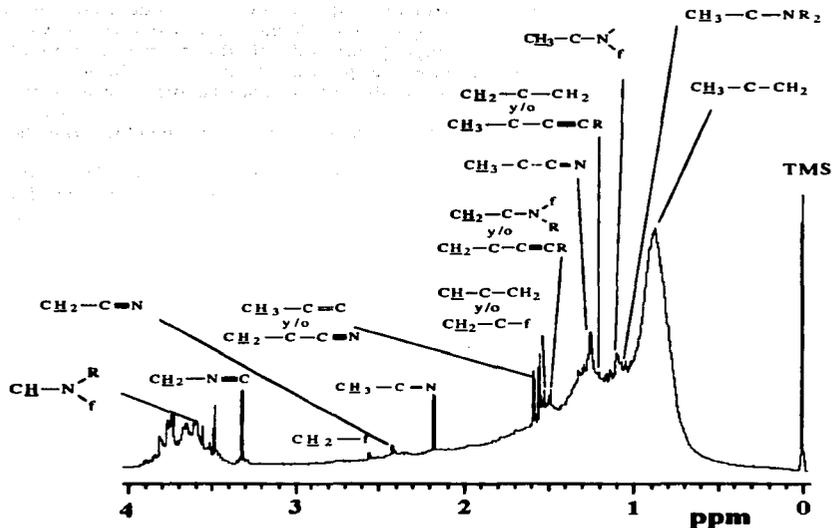


Figura 3.20. ^1H espectro de RMN de los polímeros producidos por 32 horas de irradiación con una descarga corona sobre una mezcla de N_2 (49%), CH_4 (49%) y Ar (2%) a 500 Torr y 298 K.

TMS es un compuesto estándar que se utiliza porque tiene 0 vibraciones: se trata del tetrametilsilicio $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$. El símbolo f representa al grupo fenilo.

Condiciones de la resonancia: 200 MHz, CDCl_3 .

Los dos espectros de RMN muestran cinco tipos de grupos funcionales básicamente: Los nitrilos ($\text{C}\equiv\text{N}$), las aminas (N-R), los saturados (C-C), los insaturados una vez ($\text{C}=\text{C}$) y los que presentan triple ligadura ($\text{C}\equiv\text{C}$). En el espectro de 49% CH_4 se encuentran más señales; esto es debido a que al aumentar la concentración de CH_4 en la mezcla y el tiempo de irradiación se aumenta la posibilidad de formación de compuestos distintos.

En el espectro de la figura 3.19 se ven 8 señales, de las cuales hay tres que tienen dos posibilidades en cuanto al grupo funcional que representan, pudiendo ser, en el primer caso un alqueno, o un nitrilo. En el segundo caso un alcano o un fenilo sustituido; en el tercer caso sea una amina terciaria con un grupo fenilo o un alquino. Del resto de las se pueden deducir los siguientes grupos funcionales: una amina cuaternaria (sal de amonio), dos nitrilos, un alqueno y un alcano. En el espectro de la figura 3.20 se ven 13 señales, de las cuales hay cuatro que

tienen dos posibilidades en cuanto al grupo funcional que representan, pudiendo ser: en el primer caso un alqueno o un nitrilo; en el segundo caso un alcano o un grupo fenilo sustituido; en el tercer caso una amina terciaria con un grupo fenilo o un alquino y en el último caso un alcano o un alquino. Del resto de las señales se pueden deducir los siguientes grupos funcionales: dos son aminas terciarias con grupo fenilo, una amina terciaria, cuatro nitrilos, un fenilo sustituido y un alcano. Estos dos espectros apoyan lo que se había observado con los espectros de masas: se trata de hidrocarburos y compuestos nitrogenados, ramificados, saturados e insaturados.

Con estos resultados se puede observar que la identificación de los tholins es bastante difícil debido a la enorme cantidad de isómeros que se forman durante la descarga eléctrica. Para resolver bien los picos que corresponden a cada uno de los isómeros será necesario implementar otra técnica de análisis, o bien hacer algunos cambios en las técnicas aquí utilizadas, específicamente utilizar una columna más larga. Pero es evidente que con la descarga corona, al simular la composición de la atmósfera de Titán, sí se están formando tholins que podrían representar las partículas sólidas, o al menos algunas de ellas, que forman parte de la capa de bruma que se encuentra a la altitud de 10 a 30 km, y además, que este tipo de experimentos de simulación de atmósferas es válido y productivo y por lo tanto puede ser útil para obtener información sobre las diferentes moléculas que se están formando en Titán por acción de descargas eléctricas de tipo corona (en el caso de que éstas existan).

Con estos experimentos se demuestra que:

- a) Si existen descargas de tipo corona, éstas están interviniendo en las reacciones químicas entre los diferentes compuestos como una de las fuentes de energía.
- b) Hay formación de tholins, los cuales aparentemente son parte de la capa de bruma de Titán.
- c) Es probable que algunos de estos tholins tengan relevancia para las reacciones que dieron lugar a la formación de la vida en la Tierra, es decir, que estos resultados puedan ser extrapolados para ciertas condiciones que prevalecieron alguna vez en la Tierra primitiva y que algunos de estos tholins formen parte de las reacciones generales que pudieran dar lugar a la formación de la vida.

3.5) Resultados obtenidos por espectrofotometría con infrarrojo:

El espectrómetro de infrarrojo está acoplado paralelamente al cromatógrafo de gases, de manera que la técnica se va aplicando paralelamente a los compuestos según como vayan eluyendo de la columna. Para poder inyectar una muestra a la columna, es necesario que los tholins estén disueltos y que se tome una alícuota de esta disolución. En este caso, se suministraron alícuotas de 4 ml. Siendo que la cantidad total de muestra obtenida fue 23 mg, la concentración de muestra que fue inyectada y analizada por infrarrojo resulta ser muy pequeña. Para que esta técnica funcione, es necesario que se le introduzcan muestras más concentradas, pero en este caso, podría llegar a saturarse la columna cromatográfica.

De cualquier manera se puede llegar a detectar algo, pero esto no sirve para hacer ningún tipo de identificación, ya que el espectro de infrarrojo suele ser muy parecido entre los hidrocarburos y además algunos espectros suelen aparecer a nivel de la línea de base y entonces no se visualizan bien.

Lo ideal sería poder inyectar a los tholins directamente, pero al ser una mezcla, eso no revelaría nada sobre su estructura individual, ya que se trata de compuestos no conocidos y diversos entre sí, que tienen grupos químicos, enlaces y estructuras moleculares muy propias de cada uno (Willard *et al*, 1981; Brown *et al*, 1988). Es por esta razón que con esta técnica no se logró distinguir nada sobre la estructura de los tholins y por lo tanto no se reporta ningún resultado.

3.6) Comparación de los resultados obtenidos con los reportados por otros investigadores:

En la tabla 3.4 se muestran los resultados obtenidos por los distintos grupos de investigadores que han trabajado con tholins. En esta tabla se ve claramente que no es una tarea fácil determinar qué compuestos forman a estos tholins; tan es así, que ninguno de estos grupos logró todavía identificar concretamente a los tholins que se formaron en sus experimentos. Solamente algunos grupos lograron identificar tentativamente los pirolizados. Todos los grupos reportan que se obtiene gran cantidad de isómeros. Incluso el grupo de Ehrenfreund *et al* (1995) hizo otro experimento de simulación en el que sólo puso metano como gas reactante, de manera que se puedan comparar los resultados cuando hay presencia y ausencia de nitrógeno, y reporta que los compuestos obtenidos en este experimento son menos complejos que los que se obtienen cuando hay nitrógeno, debido a que se forman más isómeros pues hay más posibilidades de formación de enlaces.

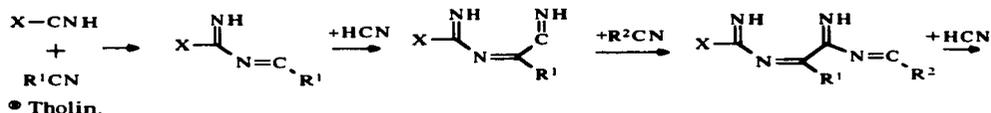
Tabla 3.4. Comparación de los diferentes experimentos que se han hecho con tholias.

Mezcla	Fuente de energía	Técnica de análisis	Resultados	Comentarios	Referencia
CH ₄ /N ₂ (10:90)	Irradiación con protones	GC/MS	hidrocarburos (P.M. > 310) aminas alifáticas		Scamergood y Owen, 1977
CH ₄ /N ₂ (10:90) p=0.2 mbar	Chispa eléctrica continua por tres días	IR	Enlaces de tipo: C-H N-H C ^o N		Khare et al., 1984.
CH ₄ /N ₂ (10:90) p=0.2 mbar	Electrones de alta energía	Pyr GC/MS	Los pirolizados son: <ul style="list-style-type: none"> • hidrocarburos alifáticos saturados e insaturados • sustitutos policíclicos aromáticos • nitrilos • piridinas • aminas • pirimidinas • pirroles • pirazinas • adenina 		Khare et al., 1984.
CH ₄ (3%), H ₂ (0.2%) en N ₂ p=1 atm	laser	Pyr GC (450°C)	hidrocarburos HCN CH ₃ CN		Scamergood et al., 1987.
CH ₄ /N ₂ (10:90)	Chispa eléctrica por 4 horas	Pyr GC (600°C)	grupos con N que deben ser nitrilos cadenas carbonadas saturadas e insaturadas		Rautin et al., 1992.
CH ₄ /N ₂ (10:90) p=2 Torr	Descarga con plasma por 24 horas	IR UV LC	IR: grupos funcionales: C-H, NH, primarias y secundarias, C=N-H, C=C, C ^o N, C ^o C, C=N, C-N, C-C, N-H, C- C LC: N-H, C-H, C-C, C-N, C=C, C=N	No se encuentran aromáticos C-H	McDonald et al., 1994
CH ₄ /N ₂ (10:90) p=900 mbar	Chispa eléctrica por 20 horas	Pyr GC/MS	Hidrocarburos sat. e insat., aromáticos y cíclicos nitrilos pirroles benzonitrilo benceno, tolueno	2 hipótesis: <ul style="list-style-type: none"> • Los hidrocarburos monocromáticos son el constituyente principal de la fase sólida • los diaromáticos son el constituyente principal y los monocromáticos son el pirolizado 	Coscia et al., 1995.
CH ₄ /N ₂ (10:90) p=0.2 mbar	Descarga corona, flujo continuo	Tris Py MS CuPyr GC/MS	HCN, CH ₃ CN, acrílonitrilo, propionitrilo, nitrilos insaturados hidrocarburos insaturados ramificados	No se encuentran polímeros Complejidad de compuestos, se forman muchos isómeros por lo que la resolución	Ehrenfreund et al., 1995.

En esta tabla se observa que con diferentes fuentes de energía y con distintas técnicas de análisis, se llega a una misma conclusión: los tholins están formados por grupos químicos que son saturados, insaturados, nitrogenados (nitrilos y aminas), fenilos, y algunos otros que se encuentran sólo en algunos experimentos. Pero en ningún caso reportado en la literatura, se emplearon las técnicas utilizadas en este trabajo sin usar antes la técnica de pirólisis, aparentemente por la dificultad que presentan estos tholins para ser analizados directamente. Por ello, estos resultados no son definitivos ya que no se puede suponer con los pirolizados qué tipo de compuestos son estos tholins; solamente se puede determinar qué tipo de grupos químicos se obtienen al romper a los tholins mediante la técnica de pirólisis. En la presente investigación se buscó usar una técnica que no destruya al tholin; se buscó preservarlo lo más posible, por eso no se usó la pirólisis, sino la cromatografía directamente. Por esta razón los resultados que se obtienen no son del todo comparables a los que se muestran en la tabla 3.4, debido a que las técnicas de análisis empleadas no fueron las mismas.

3.7) Mecanismo de formación de los tholins:

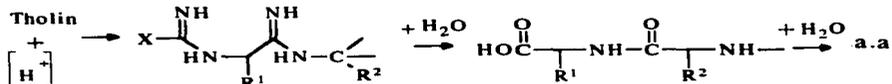
Para explicar la formación de los tholins se postula la siguiente reacción (Thompson y Sagan, 1989):



Los tholins se forman por la reacción de polimerización de nitrilos (R-CN) con especies insaturadas y con radicales. Los nitrilos se forman a su vez por la rápida adición de los radicales CN sobre los enlaces insaturados, sobre los radicales de carbono (C-radicales) y sobre los iones.

3.8) Mecanismo de formación de aminoácidos a partir de los tholins:

Thompson y Sagan (1989) proponen que además de la síntesis de Strecker existe otra ruta para la formación de aminoácidos (a. a.) que se lleva a cabo en atmósferas reductoras; para que se produzca se requiere que haya abundantes compuestos orgánicos sólidos, que a su vez se pueden formar en ausencia y en presencia de agua líquida. Con base en esta propuesta se postula que estos tholins son precursores de aminoácidos pues su hidrólisis con alguna especie donadora de protones y su posterior hidrólisis con agua forma aminoácidos. Thompson y Sagan (1989) proponen la siguiente reacción para la formación de aminoácidos a partir de los tholins:



Los resultados obtenidos durante esta investigación con cromatografía de gases, espectrometría de masas y resonancia magnética, sugieren que algunos de los tholins que se forman son nitrilos. Al tomar en cuenta las reacciones anteriormente descritas, estos tholins podrían ser considerados como precursores de aminoácidos.

3.9) Posible química orgánica en medio acuoso en Titán:

La densidad de Titán es de 1.88 g cm^{-3} (Figura 1.1), lo que hace suponer que el interior de Titán está constituido por un gran porcentaje de agua sólida (Hunten *et al.*, 1984). Khare *et al.* (1986) proponen, basándose en algunos modelos de la estructura del interior de Titán, que la superficie de Titán es de agua sólida, pero 100 km por debajo de la superficie habría una sub-superficie de capas de líquidos conteniendo agua en estado también líquido (NH_4OH principalmente). Debido a que las lunas del Sistema Solar exterior, incluyendo Ganimedes y Enceladus, muestran signos de fusión reciente de la superficie, se postula que en Titán deben existir también eventos de fusión de la superficie. Además, debido a fenómenos de impacto de cuerpos celestes (meteoritos y cometas), se podría tener fusión local de la superficie. Se propone que actualmente debe existir una capa por acumulación de tholins de alrededor de 100 m de espesor si sólo se consideran las longitudes cortas de UV como fuente de energía para su producción, y varios km de espesor si también se consideran las longitudes de onda más largas (Sagan y Thompson, 1984). Como estos tholins son más densos que el hipotético océano de etano-metano (Lunine *et al.*, 1983 y Raulin, 1987), sedimentarían y se acumularían en el fondo. Por lo tanto si hay episodios de fusión de la superficie, habría agua líquida que se produciría y que entraría en contacto con los tholins del fondo del océano; con los eventos de convección, estos tholins podrían ser arrastrados hacia el interior líquido (la sub-superficie). De esta manera, los tholins entrarían en contacto con el agua líquida y con sustancias donadoras de protones (ya sean ácidos o bases), lo que permitiría que se lleven a cabo las reacciones antes descritas (Khare *et al.*, 1986). Si así fuera, es posible que en la superficie y sub-superficie de Titán se pueda encontrar un cúmulo de aminoácidos que se han formado durante los eventos de fusión de la superficie.

3.10) Relevancia de los resultados para el origen de la vida en la Tierra:

Estos experimentos no sólo tienen relevancia para la formación de aminoácidos en Titán sino, y sobre todo, para la formación de aminoácidos en la Tierra primitiva. Si se supone que la atmósfera de la Tierra primitiva estaba compuesta principalmente de CO_2 y N_2 , no cabe omitir la presencia, aunque sea en bajas concentraciones (del orden de 10^{-3} a 10^{-5} radio de mezcla) de CH_4 . Por lo tanto, ya que estos experimentos prueban que con la presencia de N_2 y

CH_4 en la atmósfera y sometiendo ésta a distintas fuentes de energía se obtienen tholins, en la simulación de la Tierra primitiva también se deben obtener tholins "terrestres". Y como en nuestro planeta sí hay presencia de agua líquida, entonces ésta es una forma de probar otra vía de síntesis de aminoácidos en la Tierra primitiva, lo cual tiene gran importancia en el problema del origen de la vida (McDonald *et al.*, 1994).

3.11) Aclaración sobre algunas técnicas empleadas en esta investigación:

Los resultados obtenidos con las técnicas de cromatografía de líquidos y espectrometría de infrarrojo, se agregaron a esta investigación con el fin de darle un apoyo extra a las técnicas de cromatografía de gases y espectrometría de masas. Se trata de resultados obtenidos en el laboratorio durante investigaciones previas, que sirven para demostrar que con ninguna de estas técnicas (cromatografía de gases, cromatografía de líquidos, espectrometría de masas, espectrometría de infrarrojo, espectroscopía en UV y RMN), fue posible deducir la estructura precisa de los tholins que se forman tras una descarga de tipo corona sobre una atmósfera simulada de Titán.

Capítulo 4.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

"Todo hombre debe decidir una vez en la vida, si se lanza a triunfar arriesgándolo todo, o se sienta a contemplar el paso de los triunfadores" (Anónimo).

4.1) Conclusiones:

a) Tipos de compuestos encontrados:

Con las técnicas de cromatografía de gases y espectrometría de masas se analizaron los tholins formados al irradiar una mezcla de $N_2/CH_4/Ar$ (88:10:2) a 500 Torr y 298 K. Los tiempos de irradiación fueron varios; aquí se presentan los resultados de los tholins formados tras irradiar la mezcla durante 16 horas, debido a que es en el cromatograma de este tiempo en el cual se distinguen mejor los picos. Los compuestos tentativamente identificados tienen las siguientes fórmulas moleculares:

Tabla 4.1. Inventario de la composición tentativa y tipo químico al que pertenecen algunos de los productos.

Nitrogenados	Alcanos	Alquenos	Alquinos
C_3H_5N	C_7H_{16}	C_7H_{14}	$C_{12}H_{22}$
$C_7H_{11}N$		C_6H_{12}	$C_{19}H_{36}$
$C_6H_{11}N$		C_8H_{16}	$C_{22}H_{42}$
C_7H_7N		C_9H_{18}	
$C_8H_{13}N$		$C_{22}H_{44}$	
$C_8H_{15}N$		$C_{21}H_{42}$	
$C_9H_{15}N$			
$C_{16}H_{33}N$			
$C_{15}H_{31}N$			
$C_{10}H_{19}N$			
$C_{10}H_{17}N$			
$C_{18}H_{37}N$			
$C_{19}H_{37}N$			
$C_{22}H_{43}N$			
$C_{22}H_{45}N$			

Con los espectros de masas, debido al patrón de fragmentación que presentan, se puede afirmar que se trata de hidrocarburos. Con el análisis hecho por la técnica de resonancia magnética nuclear, se sabe que se encuentran compuestos que presentan los siguientes grupos

químicos: enlace simple C-C, enlace doble C=C, enlace triple C≡C, grupo amino, grupo nitrilo C≡N, y grupo fenilo. En general, se trata de compuestos cuya cadena carbonada va desde C₃ hasta C₂₂, algunos de los cuales tienen átomos de nitrógeno. El rendimiento que se obtuvo de estos tholins, aunque fue calculado para la misma mezcla, pero para un tiempo de irradiación menor (8 horas), es de 23 mg de material, siendo el total de gas reactante 911 mg.

b) Características del experimento y de las técnicas utilizadas para el análisis:

El experimento se llevó a cabo con variaciones en el tiempo de la descarga y en la composición de la mezcla, con el fin de ver las diferencias que se crean al variar estos dos parámetros. La mezcla se cambió a 49/49/2 (CH₄/N₂/Ar) buscando aumentar la abundancia de los tholins que se forman, esperando que así su análisis sea menos difícil y su detección más fácil. El tiempo de irradiación varió desde algunos minutos (2.5) hasta 36 horas, buscando acercarse lo más posible a las condiciones reales que se dan en Titán y evitar la sobreirradiación, pero al mismo tiempo fue necesario hacer pruebas con tiempos largos de irradiación ya que si no, los tholins obtenidos eran en tan bajas cantidades que su detección se hacía muy difícil. En cuanto a las técnicas de análisis, se utilizaron, como ya se mencionó, la cromatografía de gases, la espectrometría de masas y la resonancia magnética nuclear; también se utilizó la cromatografía de líquidos para aquellos compuestos no volátiles que no hayan podido ser analizados con la cromatografía de gases. Asimismo, se hizo un intento por analizar a los tholins con espectrometría de infrarrojo, pero no se lograron resultados favorables. A pesar de haber utilizado 5 técnicas de análisis químico diferentes, con ninguna de ellas se pudo identificar claramente a los tholins formados durante la descarga, debido a que se trata de una mezcla muy compleja.

c) Importancia del experimento y de los compuestos formados:

Con este trabajo se demuestra que de existir descargas de tipo corona en la atmósfera de Titán, éstas son una fuente de energía importante para la formación del material que conforma la bruma: los tholins. Los compuestos que se forman tienen relevancia para el estudio del origen de la vida, debido a que son probablemente precursores de aminoácidos. La hidrólisis de los tholins por una especie donadora de protones y su posterior contacto con el agua líquida da lugar a los aminoácidos.

4.2) Perspectivas:

Con este experimento se logra probar que sí se forman tholins, pero para que éstos tengan más parecido a los encontrados en Titán se requiere hacer el experimento en flujo continuo, para evitar las sobreirradiaciones. Esto significaría hacer un nuevo reactor, que tendría que ser alargado en el plano horizontal, de manera que pueda ser conectado por un lado a una entrada del flujo de la mezcla y por el otro al cromatógrafo o a la línea de vacío, para que los gases fluyan continuamente de un lado al otro. Los tholins que se vayan formando quedarían adheridos a las paredes del reactor, o se podría implementar una trampa, de manera que los gases acarreen a los

tholins hacia ella y así evitar que queden expuestos a los radicales que se forman por la descarga; esta trampa tendría que ser fría para evitar que entre los tholins pueda haber reacciones posteriores. Además el experimento se debe llevar a cabo en condiciones criogénicas ($\sim 170^{\circ}\text{C}$) para poder detectar aquellos compuestos que a temperatura ambiente son inestables, pero que probablemente también se estén formando, y para simular exactamente las condiciones que prevalecen en Titán. Para esto es necesario durante el experimento, sumergir el reactor dentro de un recipiente que contenga nitrógeno líquido, de manera que todo el reactor se encuentre a la misma temperatura. Así, aquellos compuestos que son inestables a temperatura ambiente podrían ser estabilizados, pero sólo a condición de que durante el análisis con el cromatógrafo no se vuelvan a descomponer por las altas temperaturas que se emplean en esta técnica.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

BIBLIOGRAFIA:

- Balestic, F. S.: 1974, Synthèse abiotique d'acides aminés par voie radiochimique. Tesis de doctorado, Universidad de Paris, Francia.
- Bar-Nun, A.: 1975, Thunderstorms on Jupiter, *Icarus* **24**, 86-94.
- Bar-Nun, A.: 1979, Acetylene formation on Jupiter: photolysis or thunderstorms?, *Icarus* **38**, 180-191.
- Bar-Nun, A., I. Kleinfeld y E. Ganor.: 1988, Shape and optical properties of aerosols formed by photolysis of acetylene, ethylene and hydrogen cyanide, *J. Geophys. Res.* **93**, 8383-8387.
- Borucki, W. J., L. P. Giver, C. P. McKay, T. Scatgood y J. E. Parris.: 1988, Lighting Production of Hydrocarbons and HCN on Titan: Laboratory Measurements, *Icarus* **76**, 125-134.
- Borucki, W. J., C. P. McKay y R. C. Whitten.: 1984, Possible Production by Lightning of Aerosols and Trace Gases in Titan's Atmosphere, *Icarus* **60**, 260-273.
- Borucki, W. J. y C. P. McKay.: 1987, Optical Efficiencies of Lightning in Planetary Atmospheres, *Nature* **328**, 509-510.
- Borucki, W. J., R. L. Mc Kenzie, C. P. McKay, N. D. Duong y D. S. Boac.: 1985, Spectra of Simulated Lightning on Venus, Jupiter and Titan, *Icarus* **64**, 221-232.
- Bossard, A., D. Mourey y F. Raulin.: 1983, The Escape of Molecular Hydrogen and the Synthesis of Organic Nitriles in Planetary Atmospheres, *Adv. Space Res.* **3(9)**, 39
- Braun, W., K. H. Welge y J. R. McNesby.: 1966, Flash Photolysis of Methane in the Vacuum Ultraviolet. I. End-Product Analysis, *J. Chem. Phys.* **45(7)**, 2650-2656.
- Brown, D.W., A. J. Floyd y M. Sainsbury.: 1988, *Organic Spectroscopy*, John Wiley and sons, Bath Press Ltd, Bath, Avon, 250 pp.
- Cabane, M., E. Chassefière y G. Israël.: 1992, Formation and Growth of Photochemical Aerosols in Titan's Atmosphere, *Icarus* **96**, 176-189.
- Caranti, J. M. y A. J. Illingworth.: 1980, Surface Potential of Ice in Thunderstorm Electrification, *Nature* **284**, 44-46.

- Chang, J-S.: 1991, Corona discharge processes, *IEEE Transactions on plasma science* **19**(6), 1152-1166.
- Chang, S., T. Scattergood, S. Aronowitz y J. Flores.: 1979, Organic Chemistry on Titan, *Rev. Geophys. Space Phys.* **17**, 1923-1933.
- Chassefière E. y M. Cabane.: 1995, Two formation regions for Titan's hazes: indirect clues and possible synthesis mechanisms, *Planet. Space Sci* **43**(1/2), 91-103.
- Coll, P. D. Coscia, M. C. Gazeau y F. Raulin.: 1997, Review and Latest Results of Laboratory Investigations of Titan's Aerosols, en prensa en *Origins Life Evol. Biosphere*.
- Coll, P. D. Coscia, M. C. Gazeau, E. de Vanssay, J. C. Guillemin y F. Raulin.:1995, Organic Chemistry in Titan's Atmosphere: New Data from Laboratory Simulations at Low Temperature, *Adv. Space Res.* **16**(2), 93-103.
- Coscia, D., P. Coll, G. Israël y F. Raulin.: 1995, Scientific validation of the M3 pyrolysis oven from ACP experiment: Analysis of the solid phase synthesized from experimental simulation of Titan's organic chemistry by pyrolysis-GCMS coupling technique, *Proceedings of the 11th Huygens Scientific Working Team*, Noordwijk, The Netherlands.
- Croswell, K.: 1991, A moon with atmosphere, *New scientist* **131**(1788), 41-44.
- Dermott, S. F. y C. Sagan.: 1995, Tidal effects of disconnected hydrocarbon seas on Titan, *Nature* **374**(6519), 238-240.
- Desch, M. D. y M. L. Kaiser.: 1990, Upper Limit Set for Level of Lightning Activity on Titan, *Nature* **343**, 442-444.
- Dodonova, N. Y.: 1966, Activation of nitrogen by vacuum UV irradiation, *Russ. J. Phys. Chem.* **40**, 523-524.
- English, M. A. y N. McBride.: 1995, The dust environment at Titan, *Earth, Moon and Planets* **71**, 265-271.
- Ehrenfreund, P., J. J. Boon, J. Commandeur, C. Sagan, W. R. Thompson y B. Khare.: 1995, Analytical pyrolysis experiments of Titan aerosol analogues in preparation for the Cassini-Huygens mission, *Adv. Space Res.* **15**(3), 335-342.
- Eshleman, Von R., G. F. Lindal y G. L. Tyler.: 1983, Is Titan wet or dry?, *Science* **221**, 53-55.
- Flasar, F. M.: 1983, Oceans on Titan?, *Science* **221**, 55-57.
- Flasar, F. M., R. E. Samuelson y B. J. Conrath.: 1981, Titan's atmosphere: temperature and dynamics, *Nature* **292**, 693-698.

Griffith, C. A., T. Owen y R. Wagener.: 1991, Titan's Surface and Troposphere, Investigated with Ground-Based Near-Infrared Observations, *Icarus* **93**, 362-378.

Gupta, S., E. Ochiai y C. Ponnamperuma.: 1981, Organic Synthesis in the Atmosphere of Titan, *Nature* **293**, 725-727.

Gurwell, M. A. y D. O. Muhleman.: 1995, CO on Titan: Evidence for a Well-Mixed Vertical Profile, *Icarus* **117**, 375-382.

Harrison, A. G.: 1992, *Chemical Ionization Mass Spectrometry*, segunda edición, CRC Press Boca raton Ann Arbor London Tokyo, Toronto, Ontario, Canada, 1-6, 7-9, 113-125.

Hewlett Packard.: 1993, *Hardware Manual HP 5989 MS Engine*, 2/52-2/55.

Hunten, D. M., M. G. Tomasko, F. M. Flasar, R. E. Samuelson, D. F. Strobel y D. J. Stevenson.: 1984, Titan, en *Saturn*, T. Gehrels y M. S. Matthews editores, The University of Arizona Press, Tucson, Arizona, 671-685, 727-728, 743-751.

Israël, G., M. Cabane, F. Raulin, E. Chassefière y J. J. Boon, 1991, Aerosols in Titan's atmosphere: models, sampling techniques and chemical analysis, *Ann. Geophys* **9**, 1-13.

Jensen, C. A. y W. F. Libby.: 1968, Ionizing Photolysis of Methane, *J. Chem. Phys.* **49**(6), 2831-2835.

Karasek, F. W. y R. E. Clement.: 1988, *Basic Gas Chromatography-Mass Spectrometry. Principles and Techniques*, Elsevier Science Publishing Company Inc., New York, 1-3, 5-40.

Khare, B. N., C. Sagan, J. E. Zumberge, D. S. Sklarev y B. Nagy.: 1981, Organic solids produced by electrical discharge in reducing atmospheres: tholin molecular analysis, *Icarus* **48**, 290-297.

Khare, B. N., C. Sagan, W. R. Thompson, E. T. Arakawa, F. Suits, T. A. Calcott, M. W. Williams, S. Shrader, H. Ogino, T. O. Willingham y B. Nagy.: 1984a, The organic aerosol of Titan, *Adv. Space. Res.* **4**, 59-68.

Khare, B. N., C. Sagan, E. T. Arakawa, F. Suits, T. A. Calcott y M. W. Williams.: 1984b, Optical constants of organic tholins produced in a simulated Titanian atmosphere: from soft X-ray to microwave frequencies, *Icarus* **60**, 127-137.

Khare, B. N., C. Sagan, H. Ogino, B. Nagy, C. Er, K. H. Schram y E. T. Arakawa.: 1986, Amino Acids Derived from Titan Tholins, *Icarus* **68**, 176-184.

Kozlov, G. I. y V. G. Knorre.: 1963, Kinetics of thermal decomposition of methane by the single-pulse shock tube method, *Russ. J. Phys. Chem.* **37**(9), 1128-1130.

- Kuramoto, K. y T. Matsui.: 1994, Formation of a hot proto-atmosphere on the accreting giant icy satellite: Implications for the origin and evolution of Titan, Ganymede, and Callisto, *J. Geophys. Res.* **99**(E10), 21,183-21,200.
- Lara, L. M., R. Rodrigo, A. Coustenis, J. J. Lopez-Moreno y E. Chassefière.: 1992, Neutral composition of Titan's atmosphere. A theoretical model, *Symposium on Titan*, 137-146, ESA SP-338.
- Lara, L. M., E. Lellouch y R. Rodrigo.: 1996, Vertical distribution of Titan's atmospheric neutral constituents, *J. Geophys. Res.* **101**(10), 23261.
- Lewis, J. S.: 1980, Lightning Synthesis of Organic Compounds on Jupiter, *Icarus* **43**, 85-95.
- Lhermitte, R. y E. Williams.: 1983, Cloud Electrification, *Rev. Geophys Space Res.* **21**, 984-992.
- Lindal, G. F., G. E. Wood, H. B. Hotz y D. N. Sweetnam.: 1983, The atmosphere of Titan: An Analysis of the Voyager 1 radio occultation measurements, *Icarus* **53**, 348.
- Lorenz, R. D.: 1993, The life, death and afterlife of a raindrop on Titan, *Planet. Space Sci* **41**(9), 647-655.
- Lorenz, R. D. y J. Lunine.: 1996, Erosion on Titan: Past and Present, *Icarus* **122**, 79-91.
- Lunine, J.I.: 1993, Does Titan have an ocean? A review of current understanding of Titan's surface, *Revs. Geophys* **31**(2), 133-149.
- Lunine, J., D. J. Stevenson y Y. L. Yung.:1983, Ethane ocean on Titan, *Science* **222**, 1229-1230.
- Lunine, J. I., S. K. Atreya y J. B. Pollack.: 1989, Present state and chemical evolution of the atmospheres of Titan, Triton and Pluto, en *Origin and Evolution of Planetary and Satellite Atmospheres*, S. Atreya, J. Pollack y M Matthews editores, University of Arizona Press, Tucson, Arizona, 605-665.
- Magee, E. M.: 1963, Photolysis of Methane by Vacuum-Ultraviolet Light, *J. Chem. Phys.* **39**(4), 855-858.
- Mahan, B. H. y R. Mandal.: 1962, Vacuum Ultraviolet Photolysis of Methane, *J. Chem. Phys.* **37**(2), 207-211.
- McDonald, G. C., W. R. Thompson, M. Heinrich, B. N. Khare y C. Sagan, 1994, Chemical investigation on Titan and Triton tholins, *Icarus* **108**, 137-145.
- Mckay, C., J. Pollack y R. Courtin.: 1991, The Greenhouse and Antigreenhouse Effects on Titan, *Science* **253**, 1118-1121.

McKay, C. P.: 1996, Elemental composition, solubility and optical properties of Titan's organic haze, *Planet. Space Sci* **44**(8), 741.

Miller, S. L.: 1953, A production of amino acids under possible primitive Earth conditions, *Science* **117**, 528-529.

Morrison, R. T. y R. N. Boyd.: 1992, *Organic Chemistry*, sexta edición, Prentice Hall Englewood Cliffs New York University, New Jersey, USA. pp 77-98, 273-285, 425-429.

Navarro-González, R. y S. I. Ramirez.: 1996, Corona discharge of Titan's troposphere, en prensa en *Adv. Space Res.*

Nishio, M., P. Paillous, M. Khlifi, P. Bruston y F. Raulin.: 1995, Infrared spectra of gaseous acetonitrile in the 3500-250 cm^{-1} region: absolute band intensity and implications for the atmosphere of Titan, *Spectrochim. Acta* **51A**(4), 617-622.

Omar, M. H., Z. Dokoupil y H. G. M. Schroten.: 1962, Determination of the solid-liquid equilibrium diagram for the nitrogen methane system, *Physics* **28**, 309-329.

Owen, T., F. Raulin, J. Lunine, C. McKay, J.P. Lebreton y D. Matson.: 1994, The Relevance of Titan and Cassini-Huygens to Prebiotic Chemistry and the Origin of Life on Earth. Comunicación personal.

Podolak, M., M. Noy y A. Bar-Nun.: 1979, Photochemical aerosols in Titan's atmosphere, *Icarus* **40**, 193-198.

Raulin, F., B. Accaoui y A. Razaghi.: 1990, Infrared Spectra of Gaseous Organics: application to the atmosphere of Titan II. Infrared intensities and frequencies of C_4 alkanenitriles and benzene, *Spectrochim. Acta* **46**(5), 671-683.

Raulin, F., C. Frère, P. Paillous, E. De Vanssay, L. Do y M. Khlifi.: 1992, Titan and exobiological aspects of the Cassini-Huygens mission, *JBIS* **45**, 257-271.

Raulin, F., D. Mourey y G. Toupance.: 1982, Organic synthesis from $\text{CH}_4\text{-N}_2$ atmospheres: implications for Titan, *Origins Life Evol. Biosphere* **12**, 267-279.

Raulin, F.: 1987, Organic chemistry in the oceans of Titan, *Adv. Space Res.* **7**(5), 71-81.

Reynolds, S. E., M. Brooks y M. F. Gourley.: 1957, Thunderstorm charge Separation, *J. Meteorol.* **14**, 426-436.

Ricard, A., G. Cernogora, M. Fitaire, L. Hochard, N. Kouassi, C. Speller y J. R. Vacher.: 1995, Measurements in $\text{N}_2\text{-CH}_4(\text{C}_2\text{H}_2)$ discharges of reaction rates and thermochemical constants for Titan atmosphere study, *Planet. Space Sci* **43**(1/2), 41-46.

- Sagan, C. y S. L. Miller.: 1960, Molecular synthesis in simulated reducing planetary atmospheres, *Astron. J.* **65**, 499.
- Sagan, C. y S. F. Dermott.: 1982, The tide in the seas of Titan, *Nature* **300**, 731-733.
- Sagan, C. y W. R. Thompson.: 1984, Production and condensation of organic gases in the atmosphere of Titan, *Icarus* **59**, 133-161.
- Sagan, C., B. N. Khare y J. S. Lewis.: 1984, Organic matter in the Saturn system, en *Saturn*, T. Gehrels y M. S. Matthews editores, University of Arizona Press, Tucson, Arizona, 788-802.
- Sagan, C. y B. N. Khare.: 1979, Tholins: organic chemistry of interstellar grains and gas, *Nature* **277**, 102-107.
- Samuelson, R. E.: 1985, Clouds and aerosols of Titan's atmosphere, en *The Atmospheres of Saturn and Titan*, Proc. Int. Workshop, Alpbach, Austria, ESA Scientific Publications SP-241.
- Sanchez, R. A., J. P. Ferris y L. E. Orgel.: 1966, Cyanoacetylene in prebiotic synthesis, *Science* **154**, 784-785.
- Sartor, J. D.: 1967, The role of Particle Interactions in the Distribution of Electricity in Thunderstorm, *J. Atmos. Sci.* **24**, 601-615.
- Scattergood, T. W., P. Lesser y T. Owen.: 1975, production of organic molecules in the outer solar system by proton irradiation: laboratory simulations, *Icarus* **24**, 465-471.
- Scattergood, T. W. y T. Owen.: 1977, On the sources of ultraviolet absorption in spectra of Titan and the outer planets, *Icarus* **30**, 780-788.
- Scattergood, T. W., Y. Lau y B. M. Stone.: 1992, Titan's Aerosols, *Icarus* **99**, 98-105.
- Scattergood, T. W., C. P. McKay, Borucki, W. J., L. P. Giver, H. van Ghyseghem, J. E. Parris y S. L. Miller.: 1989, Production of Organic Compounds in Plasmas: A Comparison among Electric Sparks, Laser-Induced Plasmas and UV Light, *Icarus* **81**, 413-428.
- Scattergood, T. W., J. R. Valentin, B. J. O'Hara, D. R. Kojiro y G. C. Carle.: 1987, Gas Chromatographic Instrumentation for the Analysis of Aerosols and Gases in Titan's Atmosphere, *J. Geophys. Res.* **92**, E723-E728.
- Silverstein, R. M., G. C. Bassler y T. C. Morrill.: 1974, *Spectrometric Identification of organic compounds*, tercera edición, John Wiley and sons, Inc., New York, 3-32, 73-111, 159-161.
- Smith, B. A., L. Soderblom, R. Beebe, J. Boyce, G. Briggs, A. Bunker, S. A. Collins, C. J. Hansen, T. V. Johnson, J. L. Mitchell, R. J. Terrile, M. Carr, A. F. Cook II, J. Cuzzi, J. B. Pollack, G. E. Danielson, A. Ingersoll, M. E. Davies, G. E. Hunt, H. Masursky, E. Shoemaker, D.

- Morrison, T. Owen, C. Sagan, J. Veverka, R. Strom y V. E. Suomi.: 1981, Encounter with Saturn: Voyager 1 Imaging Science Results, *Science* **212**, 163-191.
- Snyder, L. R. y J. J. Kirkland.: 1979, *Introduction to Modern Liquid Chromatography*, segunda edición, John Wiley and sons Inc editores, New York, 2-3, 16-19 pp.
- Spinks, J. W. T. y R. J. Woods.: 1990, *An Introduction to radiation Chemistry*, tercera edición, John Wiley and sons Inc editores, Saskatoon, Saskatchewan, Canada, 217, 227-230 pp.
- Strobel, D. F.: 1982, Chemistry and evolution of Titan's atmosphere, *Planet. Space Sci.* **30**, 839-848.
- Supelco.: 1996, *Productos para Cromatografía*, 131-133 pp.
- Takahashi, T.: 1978, Riming electrification of Charge generation in Thunderstorms, *J. Atmos. Sci.* **35**, 1536-1548.
- Thompson, R. W. y C. Sagan.: 1989, Atmospheric formation of organic heteropolymers from N_2+CH_4 : structural suggestions for amino acid and oligomer precursors, *Origins Life Evol. Biosphere* **19**(3-5), 503-504.
- Thompson, W. R., J. H. Todd, J. M. Schwartz, B. N. Khare y C. Sagan.: 1991, Plasma discharge in $N_2 + CH_4$ at low pressures: experimental results and application to Titan, *Icarus* **90**, 57-73.
- Toon, O. B., C. P. McKay, R. Courtin, y T. P. Ackerman.: 1988, Methane Rain on Titan, *Icarus* **75**, 255-284.
- Toublanc, D., J. P. Parisot, J. Brillet y D. Gautier.: 1992, Modelling of the diurnal variations of the atmosphere of Titan, *Symposium on Titan*, 131-136, ESA SP-338.
- Toublanc, D., J. P. Parisot, J. Brillet, D. Gautier, F. Raulin y C. P. McKay.: 1995, Photochemical modelling of Titan's atmosphere, *Icarus* **113**, 2-26.
- Toupance, G., F. Raulin y R. Buvet.: 1975, Formation of prebiochemical compounds in models of the primitive Earth's atmosphere: CH_4-NH_3 and CH_4-N_2 atmospheres, *Origins Life Evol. Biosphere* **6**, 83-90.
- Uman, M. A.: 1987, *The lightning Discharge*, Academic Press Inc., Orlando, Florida, 377 pp.
- de Vanssay E., M. C. Gazeau, J. C. Guillemin y F. Raulin.: 1995, Experimental simulation of Titan's organic chemistry at low temperature, *Planet. Space Sci* **43**(1/2), 25-31.
- Vonnegut, B.: 1953, Possible Mechanism for formation of Thunderstorm Electricity, *Bull. Am. Meterol. Soc.* **34**, 378-381.

Wiener, H. y M. Burton.: 1953, Decomposition of Methane in an Electrical Discharge, *J. Ame. Chem. Soc.* **75**, 5815-5823.

Willard, H. H., L. L. Merrit, Jr, J. A. Dean, F. A. Settle, Jr.: 1981, *Instrumental Methods of Analysis*, sexta edición, D. Van Nostrand Company, New York, 1-18, 19-65, 66-90, 177-216, 316-356, 430-453, 454-493, 495-527, 529-563, 565-605 pp.

Yeddanapalli, L. M.: 1942, The decomposition of Methane in Glow Discharge at Liquid-Air Temperature, *J. Chem. Phys.* **10**(5), 249-260.

Yung, Y. L., M. Allen y J. P. Pinto.: 1984, Photochemistry of the Atmosphere of Titan: Comparison between Model and Observations, *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **55**, 465-506.

Yung, Y. L.: 1987, An update of nitrile photochemistry on Titan, *Icarus* **72**, 468-472.



¡LA VERDAD, HABER
PISADO LA LUNA ES
UNA HAZAÑA REAL-
MENTE EXTRAORDI-
NARIA!



¡PERO DIOS MÍO CUÁNTO
MATERIAL DE PISOTE
QUEDA TODAVÍA!



¿TE PARECE QUE
EN OTROS MUNDOS
HAY SERES INTELIGENTES,
MAFALDA?



YO CREO QUE
ES MUY POSIBLE,
MIGUELITO



PERO, SEGÚN LOS SABIOS,
PARECE QUE ESOS SERES
NO PUEDEN HABITAR NINGUNO
DE LOS PLANETAS
CERCANOS A
LA TIERRA

NO,
CLARO



SI SON INTELIGENTES,
NO



AGRADECIMIENTOS:

A Hervé, por su cariño inagotable, por ser mi incondicional.

A mis hermanos Lule y Pablo, por su apoyo en todo momento, porque los quiero muchísimo.

A Chochó, porque está siempre en mi pensamiento, aunque esté lejos.

A mis asesores el Dr. Vladimir Basiuk y el Dr. Rafael Navarro, por dirigirme y ayudarme en todo momento; por tenerme paciencia y por tenerme confianza.

A mis compañeros de laboratorio Sandra Ramírez y Alfredo Romero, por toda su ayuda durante esta tesis.

Al Instituto de Ciencias Nucleares.

Al proyecto DGAPA IN100393 y a Fundación UNAM, por las becas otorgadas.

A M. en C. Elena Basiuk y al Instituto de Química, por su ayuda en el análisis de la muestra con RMN.

A la UNAM (Universidad Nacional Autónoma de México), en especial a la Facultad de Ciencias, por haberme dado la oportunidad de realizar mis estudios superiores.

Al Dr. Jesús Manuel León Cázares, por sus atinados consejos y por enseñarme el verdadero concepto de la ciencia.

Al Dr. Héctor Pérez, quien fue mi profesor de la asignatura Zoología III, porque lo considero el mejor maestro que tuve durante toda mi carrera.

Al profesor Guy Monnot, por haber despertado en mí el gusto por la Biología.

Y por supuesto, a mis amigos, que no nombro porque ellos saben quienes son, y porque tienen presente que:

*"El amigo verdadero
a de ser como la sangre,
que acude siempre a la herida
sin que ninguno la llame"
(Emilio Rico).*