



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO**

---

---

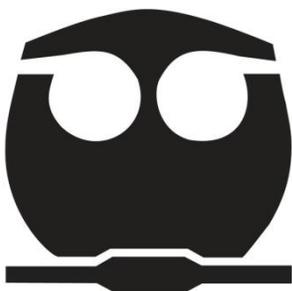
**FACULTAD DE QUÍMICA**

**CINÉTICA DE DESCOMPOSICIÓN DEL ÁCIDO FÓRMICO  
POR HIPOCLORITO DE SODIO Y SUS IMPLICACIONES  
PARA EL EXPERIMENTO DE LIBERACIÓN MARCADA  
(LABELED RELEASE) DE LAS SONDAS VIKINGO EN  
MARTE**

**T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO**

**PRESENTA**

**PÁVEL ULIANOV MARTÍNEZ PABELLO**



**MÉXICO, D.F.**

**2012**



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.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: RICARDO FLORES HERNÁNDEZ

**VOCAL:** Profesor: OLIVIA ZAMORA MARTÍNEZ

**SECRETARIO:** Profesor: RAFAEL NAVARRO GONZÁLEZ

**1er. SUPLENTE:** Profesor: JOSÉ GUADALUPE DE LA ROSA CANALES

**2° SUPLENTE:** Profesor: ALICIA NEGRÓN MENDOZA

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**LABORATORIO DE QUÍMICA DE PLASMAS Y ESTUDIOS PLANETARIOS,  
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, UNAM.**

**ASESOR DEL TEMA:**

---

**DR. RAFAEL NAVARRO GONZÁLEZ**

**SUSTENTANTE:**

---

**PÁVEL ULIANOV MARTÍNEZ PABELLO**

El presente trabajo de tesis se desarrolló en el Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios del Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del Dr. Rafael Navarro González, con el apoyo de los proyectos "DGAPA IN107107", "DGAPA IN109110", "CONACYT 98466", "CONACYT 121479" y la beca de licenciatura otorgada a través del Sistema Nacional de Investigadores nivel III, con número de expediente 8753-8518

Agradezco al Dr. Rafael Navarro González por su confianza en mí para desarrollar este proyecto, así como los apoyos brindados durante todo el proceso, los conocimientos compartidos y la orientación en el laboratorio.

Al M. en C. José Guadalupe de la Rosa Canales por su paciencia, dedicación y tiempo otorgado durante el desarrollo y revisión de la tesis; además de ser buen compañero de trabajo y compartir sus conocimientos de los equipos analíticos.

Al Dr. José Enrique Íñiguez Pacheco por los conocimientos químicos del experimento, por su enorme paciencia en el desarrollo metodológico y por tener confianza en mí.

A la Dra. Olivia Zamora Martínez por sus valiosas recomendaciones hechas al trabajo, así como disposición de tiempo en la revisión del mismo.

Al Químico Ricardo Flores Hernández por sus indicaciones aportadas al escrito así como su disponibilidad de tiempo y ayuda para la revisión de éste trabajo.

Al Instituto de Ciencias Nucleares del cual formo parte como alumno asociado desde hace 2 años en los que se me ha tratado de manera extraordinaria, además de formar parte del exclusivo equipo de trabajo del Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios.

*Dedico el presente trabajo a mi familia: a mi madre Leticia por su inmenso amor y atenciones, a mi padre Rigoberto por sus grandes consejos y cariño, a mi hermana Aleida por su valor y entereza ante la vida, a mi hermano Balam por la alegría fraternal del día a día, al buen Javier por formar parte de la familia y amar a mi hermana.*

*A Eréndira (pecas), por todos los años recorridos, por crecer junto a mí en la vida y enseñarme el valor del amor. Agradezco también a la familia Arellano-Leyva.*

*Agradezco a los que de alguna u otra forma provocaron en mí un pensamiento positivo, un impulso para seguir adelante y que fueron y son motivos para no desistir. A toda la Familia Martínez: a mi abuelito Nereo "chaparrito", a mi abuelita Toña †, tío Pepe, tía Irene, a Iván por asustarme de estudiar medicina, Yunuén, tía Mari, tía Yola, tío Carlos, Omar, Leni y el nuevo Martínez, Tania, al tío Misha por ayudarme a entrar en prepa 2 (sí se pudo), tía Ernestina, Cass, César, tío Toño por los consejos, tía Mónica, Emir y Dante.*

*A toda la familia Pabello: A mi bisabuelita Clementina por tener 106 años y seguir sonriendo, a mi abuelito Rafael por sus grandes anécdotas y enseñanzas, a mi abuelita Ofelia por su ternura y nobleza incomparable, tío Pepe, tía Lulú, Itzel, David (champion), tía Elvia, tío Victor, Bere y Majo (puro amor y risas), Lalo (por la infancia), Ricardo, al buen tío "Chafa" por siempre provocar una sonrisa, tía Lety, Naomi, Erika, tío Lalo, Uriel (por la infancia) y Priscila.*

*Con especial afecto agradezco a mi segunda familia "la banda": a mi hermano de otra madre Luis y a la familia Trueba-Andrade, Micras (Miguel), Alba, Miriam (por las buenas charlas), Dana, Gerardo (Bizbi), Xel. Nunca olvidaré todos los momentos desde la secundaria hasta la fecha, más los que faltan... Con gratos recuerdos a la demás pandilla: Zabdí y su familia, Isaac, Karina, Diana, Mónica, Alicia y esas charlas interminables así como el buen trato y ayuda de su familia.*

*Agradezco a todos y cada uno de los integrantes de la familia Mizerit-Trivi por dar ejemplo de valentía y brindar amor en momentos difíciles y alegres, son admirables!*

*A los compañeros de lucha del día a día en el Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios: A Enrique Iñiguez por ser mentor y amigo, Paola (la "mil historias", muy buenas charlas), Edgar ("Chaparock" la pura ñerez), Alfredo ("Cumbias"), a Pepe por su sentido del humor y ayuda, a los que vienen: Pablo y Laura. A Cruz por ser un niño enorme y por la aventura de Orizaba. Agradezco a Julio Valdivia por la confianza, sencillez, ayuda y por ser amigo. A los miembros del Instituto de Ciencias Nucleares y en especial al Dr. Rafael Navarro por el apoyo y confianza en mí para desarrollar este proyecto.*

*A mi tío Mani, por el apoyo, consejos y confianza. Al Laboratorio de Microbiología Experimental: a sus integrantes y ex-integrantes por las risas y vivencias. A Anna, Ernesto, Toño, Benja, Chris, Naye, Gabby. A los alumnos de Microbiología Experimental (mis primeros alumnos).*

*A toda la banda de "Don Jacarando" por hacer que la etapa de la Facultad fuera inolvidable: A Diana (Juanita) por todos los consejos, Itzel, Bustillos, Marco, Pedro, Erick, Lili, Mauricio (wero), Baruch, Gina, Isabel, Oscar, al buen Manu (gracias por las rastas), Ayerim, Leo, David, Kim, Daniel (Ñañiel), Karina y demás anexados jeje.*

*A los compañeros que hicieron posible que acreditara muchas materias, como Química Analítica II (lo prometido es deuda): Karla y su enorme paciencia, Kipsain, Iván, Giuliana, Lupe, Rosita, Mariana, Nath, Mónica BC., Diana (Q.O.), Laura (Q.O.), Jimena, Jorge y Yessica (#Yo soy 132), Cristina, Angie y sus consejos, etc, etc...*

*Agradezco especialmente al Dr. José Luz González Chávez por todo el conocimiento brindado, por la paciencia y disposición incondicional, por enseñarme que la Química Analítica es preciosa; por ser una persona admirable y que si algún día llevo a ser investigador, pueda tener una calidad de ser humano y académico como él.*

*Finalmente y no por ello menos importantes, la pandilla de "biolocos" de la Facultad de Ciencias: a mi hermano de otra madre José y la familia Jiménez, al poderosísimo Jedi (Victor), Martha, Nayeli, Rubens, Pablo, Itzi, Claudia, Sabel, Kísifur, Luis, Gerardo, Caver, Eli, Vero, Olmo y Rodrigo (Oso) que sin él no hubiera acreditado genómica; gracias por dejarme ser parte de esa unión mágica que solo ustedes poseen.*

*Gracias a todos por ser mi vida.*



*"Hemos hecho un trabajo tan malo en lo que respecta a administrar nuestro planeta, que deberíamos tener mucho cuidado antes de tratar de administrar otros."*

*"Si estamos solos en el Universo, sería una terrible pérdida de espacio."*

*"Hemos averiguado que vivimos en un insignificante planeta de una triste estrella perdida en una galaxia metida en una esquina olvidada de un universo, en el que existen muchas más galaxias que personas."*

**Carl Sagan**

*"Limitar nuestra atención a cuestiones terrestres sería limitar el espíritu humano"*

**Stephen Hawking**

*"porque mis sueños son mentiras que algún día dejarán de serlo..."*

**Ignacio Fornés**

*† A Miguel, porque te volveré a ver...*

## **Cinética de descomposición del Ácido Fórmico por Hipoclorito de Sodio y sus implicaciones para el experimento de Liberación Marcada (Labeled Release) de las astronaves Vikingo en Marte**

### **R E S U M E N**

Las astronaves Vikingo que llegaron a Marte en 1976 llevaban consigo tres experimentos biológicos diseñados para investigar si había vida microbiana. Estos eran: Intercambio de Gases (Gas Exchange), Liberación Piroclítica (Pyrolytic Release) y Liberación Marcada (Labeled Release). Los tres experimentos dieron como resultado respuestas positivas; esta señal fue vista en el de Liberación Marcada como una respuesta cinética indicativa de actividad microbiana. Dicho experimento consistía en la adición de una mezcla de nutrientes (ácido fórmico, ácido glicólico, glicina, D- y L- alanina y D- y L- ácido láctico, uniformemente marcados con  $^{14}\text{C}$ ) a muestras de suelo marciano. Los resultados fueron sorprendentes; los nutrientes fueron consumidos liberando gases radioactivos de manera similar como lo hacen microorganismos terrestres. La existencia de vida marciana fue objetada por un análisis químico del suelo que indicaba la ausencia de compuestos orgánicos en el límite de detección de partes por billón (ppb). Luego entonces la respuesta positiva del experimento de Liberación Marcada fue atribuida a la existencia de peróxidos y/o superóxidos en el suelo marciano que descompusieron los nutrientes al contacto. Recientemente, la misión Fénix que fue lanzada al Ártico marciano en 2008, reveló la presencia de una especie altamente oxidada del elemento cloro en el suelo: perclorato. Se piensa que el perclorato se formó en la atmósfera marciana por la oxidación del cloruro de fuentes volcánicas con ozono. Este proceso es el último de la cadena de oxidación del hipoclorito, clorito y clorato (oxianiones del cloro), los cuales son poderosos oxidantes que pueden existir en la superficie marciana y haber reaccionado con los nutrientes del experimento de Liberación Marcada.

El presente trabajo pretende entender mejor estos resultados mediante el diseño de experimentos para determinar las cinéticas de descomposición del ácido fórmico a dióxido de carbono con las diferentes formas oxidadas del cloro; mediante la técnica de *headspace* en Cromatografía de Gases acoplada a

Espectrometría de Masas (CG/EM). Estudios previos hechos en el laboratorio demostraron que sólo el hipoclorito reaccionaba de manera cuantitativa con el formiato, es por esto que se hicieron experimentos a 20°C, 30°C y 40°C en tiempos de 0, 0.1, 0.5, 1, 3, 5, 10, 20, 30, 40 y 60min. Las cinéticas resultantes fueron similares a las obtenidas por el experimento de Liberación Marcada, sin embargo las velocidades a las que reaccionó en el laboratorio fueron muy rápidas, prácticamente instantáneas, a comparación de lo adquirido por el Vikingo que fue una cinética de días. Esto puede deberse a que en el laboratorio no se utilizó suelo y en Marte las muestras tomadas fueron del regolito marciano, es decir, una matriz compleja que quizá afecte la velocidad de reacción.

Se concluye que la respuesta obtenida por el experimento de Liberación Marcada posiblemente se deba a la presencia de oxianiones del Cloro, en específico del Hipoclorito, que, en combinación con otros componentes del suelo reaccionaron con los nutrientes marcados isotópicamente.

**ÍNDICE GENERAL**

**CAPÍTULO I: LA ASTROBIOLOGÍA Y EL PLANETA MARTE**

<b>I.1 ASTROBIOLOGÍA</b>	1
<b>I.2 LA ASTROBIOLOGÍA Y LA QUÍMICA</b>	2
<b>I.3 EL PLANETA MARTE</b>	3
<b>I.3.1 CARACTERÍSTICAS GENERALES</b>	4
<b>I.3.2 FORMACIÓN</b>	5
<b>I.3.3 ESTACIONES DEL AÑO</b>	6
<b>I.3.4 ATMÓSFERA</b>	7
<b>I.3.5 SUPERFICIE</b>	8
<b>I.3.6 AGUA</b>	11
<b>I.3.7 ¿VIDA EN MARTE?</b>	13

**CAPÍTULO II: LA MISIÓN VIKINGO**

<b>II.1 HISTORIA Y OBJETIVOS DE LA MISIÓN VIKINGO</b>	17
<b>II.1.1 LIBERACIÓN PIROLÍTICA (PR - PYROLITIC RELEASE)</b>	19
<b>II.1.2 INTERCAMBIO DE GASES (GEx - GAS EXCHANGE)</b>	19
<b>II.1.3 LIBERACIÓN MARCADA (LR - LABELED RELEASE)</b>	20
<b>II.1.4 EXPERIMENTO MOLECULAR</b>	20
<b>II.1.5 INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS DE LOS 4 EXPERIMENTOS</b>	21

**CAPÍTULO III: QUÍMICA E INSTRUMENTACIÓN ANALÍTICA**

<b>III.1 NUTRIENTES ORGÁNICOS SIMPLES PARA LA VIDA</b>	23
<b>III.1.1 FORMIATO DE SODIO</b>	23
<b>III.2 CLORO Y SUS FORMAS OXIDADAS</b>	24
<b>III.2.1 PERCLORATO DE SODIO</b>	24
<b>III.2.2. CLORATO DE SODIO</b>	24
<b>III.2.3 CLORITO DE SODIO</b>	25
<b>III.2.4 HIPOCLORITO DE SODIO</b>	25
<b>III.3 REACCIONES REDOX</b>	25
<b>III.3.1 DIAGRAMAS DE POURBAIX</b>	25

<b>III.3.2 DISMUTACIÓN Y ANFOLIZACIÓN</b>	26
<b>III.4 INSTRUMENTACIÓN ANALÍTICA</b>	27
<b>III.4.1 CROMATOGRAFÍA DE GASES (CG)</b>	27
<b>III.4.2 ESPECTROMETRÍA DE MASAS (EM)</b>	27
<b>III.4.3 CROMATOGRAFÍA DE GASES/ESPECTROMETRÍA DE MASAS (CG/EM): SISTEMA ACOPLADO</b>	28
<b>III.4.4 TÉCNICA DE HEADSPACE (CABEZA-CUERPO)</b>	30
<b>CAPÍTULO IV: OBJETIVOS</b>	
IV.1 OBJETIVO GENERAL	32
IV.2 OBJETIVOS PARTICULARES	32
<b>CAPÍTULO V: METODOLOGÍA Y REACTIVOS</b>	
V.1 REACTIVOS	33
V.2 INSTRUMENTOS ANALÍTICOS Y EQUIPOS	34
V.3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	35
V.3.1 CURVA DE CALIBRACIÓN DE CO <sub>2</sub>	35
V.3.2 EXPERIMENTO DE CINÉTICA DE REACCIÓN DE LA OXIDACIÓN DEL FORMIATO CON HIPOCLORITO	36
V.3.3 MÉTODO CROMATOGRÁFICO "LR-Temp3"	38
V.3.4 DIAGRAMA EXPERIMENTAL	41
<b>CAPÍTULO VI: RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	
VI.1 CURVA DE CALIBRACIÓN DE CO <sub>2</sub>	42
VI.2 EXPERIMENTO DE CINÉTICA DE REACCIÓN DE LA OXIDACIÓN DEL FORMIATO CON HIPOCLORITO	43
VI.2.1 CINÉTICA DE REACCIÓN A 20°C	46
VI.2.2 CINÉTICA DE REACCIÓN A 30°C	48
VI.2.3 CINÉTICA DE REACCIÓN A 40°C	50
VI.3 COMPARACIÓN DE LOS DATOS OBTENIDOS CON RESPECTO A LA MISIÓN VIKINGO DE LA NASA	52

<b>CAPÍTULO VII: CONCLUSIONES</b>	56
<b>CAPÍTULO VIII: PERSPECTIVAS</b>	
VIII.1 PARTICULARES	57
VIII.2 GENERALES	58
VIII.2.1 MISIÓN CURIOSITY	58
VIII.2.2. EXPERIMENTO DE ANÁLISIS DE MUESTRAS DE MARTE (SAM)	59
<b>CAPÍTULO IX: ANEXOS</b>	
ANEXO 1	61
ANEXO 2	65
ANEXO 3	67
ANEXO 4	76
<b>CAPÍTULO X: REFERENCIAS</b>	80

## ÍNDICE DE FIGURAS

I.1 Dibujo artístico del antiguo Marte.	4
I.2 Datación de Marte por comparación de cráteres.	5
I.3 Línea del tiempo.	6
I.4 Esquema que representa los periodos estacionales de Marte.	7
I.5 Comparación de suelo marciano con La Tierra, evidencia de agua.	12
II.1 Mapa de la superficie de Marte.	17
II.2 Esquema de la configuración de las astronaves Vikingo.	18
II.3 Esquema de los tres experimentos del Vikingo.	20
II.4 Diagrama de evolución de CO <sub>2</sub> del LR.	22
III.1 Diagrama general de Pourbaix.	26
III.2 Diagrama general de dismutación.	26
III.3 Esquema de un CG/EM típico.	29
III.4 Esquema de un muestreo con la técnica de <i>Headspace</i> .	31
V.1 Diagrama de diluciones en serie para la curva de calibración.	35
V.2 CG/EM del laboratorio.	38
V.3 Diagrama experimental.	41
VI.1 Curva de calibración de CO <sub>2</sub> .	42
VI.2 Ejemplos de cromatogramas de CO <sub>2</sub> (megacuentas vs tiempo).	44
VI.3 Espectro de EM.	45
VI.4 Cinética de reacción de la oxidación de NaHCOO con NaClO a 20°C.	46
VI.5 Gráfica de log C vs tiempo a 20°C.	47
VI.6 Cinética de reacción de la oxidación de NaHCOO con NaClO a 30°C.	48
VI.7 Gráfica de log C vs tiempo a 30°C.	49
VI.8 Cinética de reacción de la oxidación de NaHCOO con NaClO a 40°C.	50
VI.9 Gráfica de log C vs tiempo a 40°C.	51
VI.10 Comparación de los tres experimentos hechos en el laboratorio y el LR.	55

**ÍNDICE DE TABLAS**

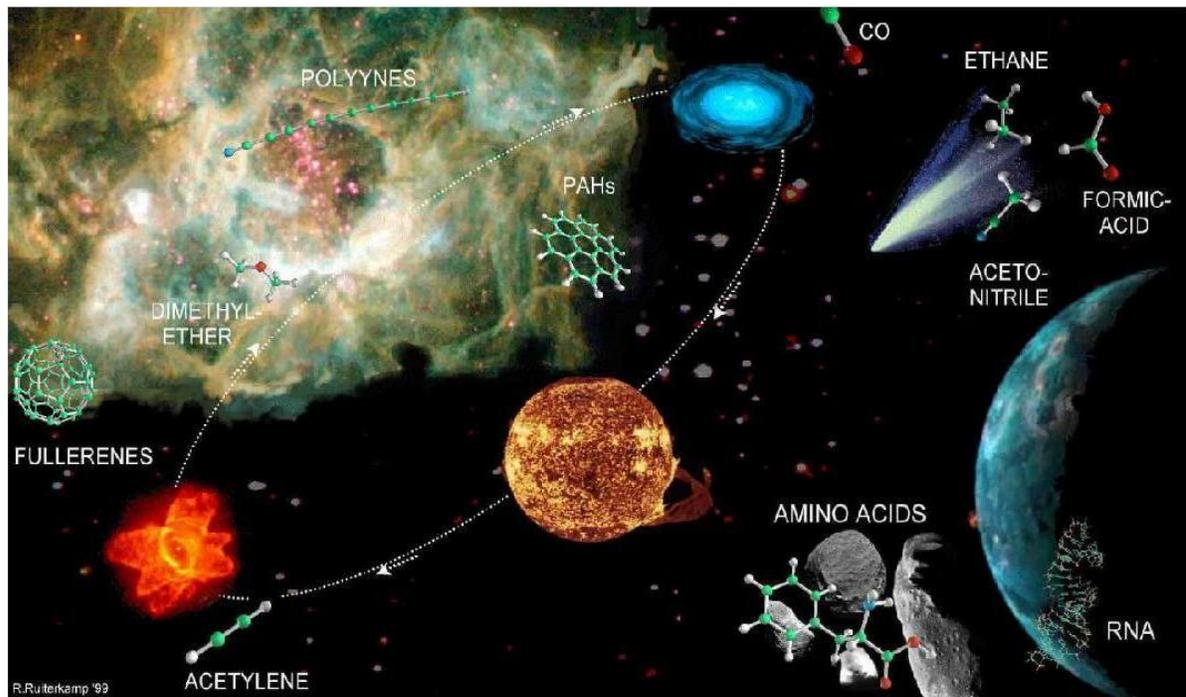
<b>I.1</b> Propiedades planetarias y atmosféricas de Marte.	8
<b>I.2</b> Composición de la corteza marciana.	9
<b>I.3</b> Minerales en muestras marcianas.	10
<b>I.4</b> Relación entre procesos geológicos, mineralogía y condiciones atmosféricas en la historia de Marte.	10
<b>I.5</b> Épocas de agua en la superficie de Marte.	13
<b>I.6</b> Avance histórico de las misiones al planeta Marte.	14
<b>V.1</b> Lista de reactivos utilizados.	33
<b>V.2</b> Lista de instrumentos analíticos y equipos.	34
<b>V.3</b> Concentraciones de cada nivel de la curva de calibración.	35
<b>V.4</b> Temperaturas y tiempos propuestos.	38
<b>V.5</b> Condiciones del automuestreador CombiPAL .	39
<b>V.6</b> Condiciones del Cromatógrafo de Gases.	39
<b>V.7</b> Condiciones del Espectrómetro de Masas.	40
<b>VI.1</b> Resumen de análisis estadístico.	43
<b>VI.2</b> Datos de las áreas obtenidas por el CG/EM del t0 y t10seg.	45
<b>VI.3</b> Concentraciones de los datos a 20°C.	47
<b>VI.4</b> Concentraciones de los datos a 30°C.	49
<b>VI.5</b> Concentraciones de los datos a 40°C.	51

**ABREVIATURAS**

<b>atm</b>	Atmósferas, unidad de presión (1Bar).
<b>Ci</b>	Curio, unidad de radiactividad $1\text{Ci}=3.7\times 10^{-10}$ decaimientos/s o becquereles (Bq).
<b>cm</b>	Centímetro.
<b>E°</b>	Potencial Normal Estándar, medido en Volts (V).
<b>e<sup>-</sup></b>	Electrón.
<b>e/z</b>	Relación masa/carga ( $\text{uma}\cdot\text{coulomb}^{-1}$ ).
<b>EPAX</b>	Espectrómetro de Rayos-X de Partícula Alfa.
<b>Ga</b>	Giga años ( $10^9$ años).
<b>GC/EM</b>	Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas.
<b>Ma</b>	Millones de años ( $10^6$ años).
<b>MECA</b>	Microscopía, Electroquímica y Analizador de Conductimetría.
<b>mL</b>	Mililitro, Unidad de volumen.
<b>NASA</b>	Administración Nacional de Aeronáutica y del Espacio, por sus siglas en inglés.
<b>nm</b>	Nanómetro, unidad de longitud ( $1\times 10^{-9}\text{m}$ ).
<b>Pa</b>	Pascal, unidad de presión ( $1\text{ N/m}^2$ ).
<b>pyr-GC-MS</b>	Pirolizador acoplado a Cromatografía de Gases acoplado a Espectroscopía de Masas, por sus siglas en inglés.
<b>TEGA</b>	Análisis de gases evolucionados térmicamente, por sus siglas en inglés.
<b>UA</b>	Unidad Astronómica, distancia media entre la Tierra y el Sol (149,597,870 km).
<b>uma</b>	Unidad de masa atómica.
<b>V</b>	Volts.

# CAPÍTULO I

## LA ASTROBIOLOGÍA Y EL PLANETA MARTE



## CAPÍTULO I: LA ASTROBIOLOGÍA Y EL PLANETA MARTE

### I.1 ASTROBIOLOGÍA

Desde tiempos remotos el ser humano ha mirado al cielo con curiosidad y ha tratado de responder preguntas como: ¿Qué es la vida?, ¿Estamos solos en el Universo?, ¿Cuál es el curso de la vida? ¿Quiénes somos?... Los primeros pensamientos acerca de la posibilidad de que existan otros mundos habitados se remontan a la antigua Grecia, en donde uno de sus más destacados exponentes fue Epicuro (341-270 a.C.), quien desarrolló ciertas ideas en las que postulaba: 1) La materia está compuesta por átomos, 2) El presente estado de la naturaleza es resultado de un largo proceso evolutivo y **3) La vida existe en todas partes del Universo** (Lemarchand y Tancredi, 2010).

Es precisamente este último punto el que retoma la Astrobiología, una ciencia *joven* que nace a mediados del siglo pasado y que en un principio fue llamada también *Cosmobiología*, *Xenobiología*, *Exobiología* o *Bioastronomía*. Todos estos términos han sido utilizados indistintamente para explicar los estudios del origen de la vida en el Universo. La Administración Nacional de Aeronáutica y del Espacio (NASA, por sus siglas en inglés) ha definido a la Astrobiología como "*el estudio del origen, evolución, distribución y futuro de la vida en el Universo*" (NASA website), siendo esta definición la más aceptada por diferentes países ya que describe de manera clara y concisa el objeto de estudio de la Astrobiología. Además, esta Institución ha sido prácticamente la pionera en realizar proyectos formales en esta materia.

La Astrobiología es una ciencia totalmente interdisciplinaria que involucra directamente a la Física, Química y Biología, así como a la Astronomía, Geología, Astrofísica e Ingeniería Espacial, entre muchas otras; y es en la convergencia de todas éstas, el punto de partida para utilizarlas como herramientas en la búsqueda de vida en el Universo.

La necesidad del Hombre por entender su origen o si está solo en el Universo, lo ha llevado a desarrollar tecnologías avanzadas que le han permitido



explorar nuestro Sistema Solar y sus confines. Gracias a ello, ha entendido mucho mejor el complejo funcionamiento del Universo, desarrollando teorías físicas importantes y confirmado algunas planteadas con anterioridad (Teoría de la Relatividad). Este desarrollo ha sido alcanzado con la colaboración de diferentes países y sin duda permite que la Astrobiología sea una ciencia en constante evolución.

México, al igual que otros países, ha colaborado de manera importante en proyectos astrobiológicos a nivel mundial, como por ejemplo la búsqueda actual de vida en el planeta Marte. La UNAM en específico cuenta con investigadores de talla internacional que han colaborado con la NASA y otras agencias espaciales en este tipo de proyectos, impulsando así el desarrollo de la Astrobiología en nuestro país, por lo que requiere de mayor cobertura institucional.

## **I.2 LA ASTROBIOLOGÍA Y LA QUÍMICA**

La Química ha jugado un papel muy importante en la comprensión de la Astrobiología, pues ha sido utilizada para explicar prácticamente todos los fenómenos que se han observado en el espacio, desde la composición de la superficie de Marte hasta determinar los compuestos atmosféricos de un exoplaneta, de una nebulosa o del Universo en sí. Es tal la relación que existe entre ambas ciencias que hay especialidades académicas en Astroquímica.

La Química ha sido utilizada por los Astrobiólogos para tratar de identificar diversos compuestos orgánicos e inorgánicos en el Universo, con la finalidad de saber si la vida ha sido capaz de desarrollarse en mundos que orbitan otras estrellas o en astros de nuestro Sistema Solar.

Sólo conocemos un tipo de vida: la que existe en la Tierra, la cual está basada en la química del carbono, por lo que al querer explorar e investigar la posible presencia de ésta fuera de nuestro planeta, necesariamente hacemos referencia a la que tenemos en casa, en donde sabemos que, para que se desarrolle, se necesitan ciertos compuestos esenciales como el agua donde



biopolímeros como ácidos nucleicos, proteínas y membranas que contienen  $C_xH_yO,N,S$  y grupos de hidrocarburos son capaces de existir (*Basiuk, 2010*).

### I.3 EL PLANETA MARTE

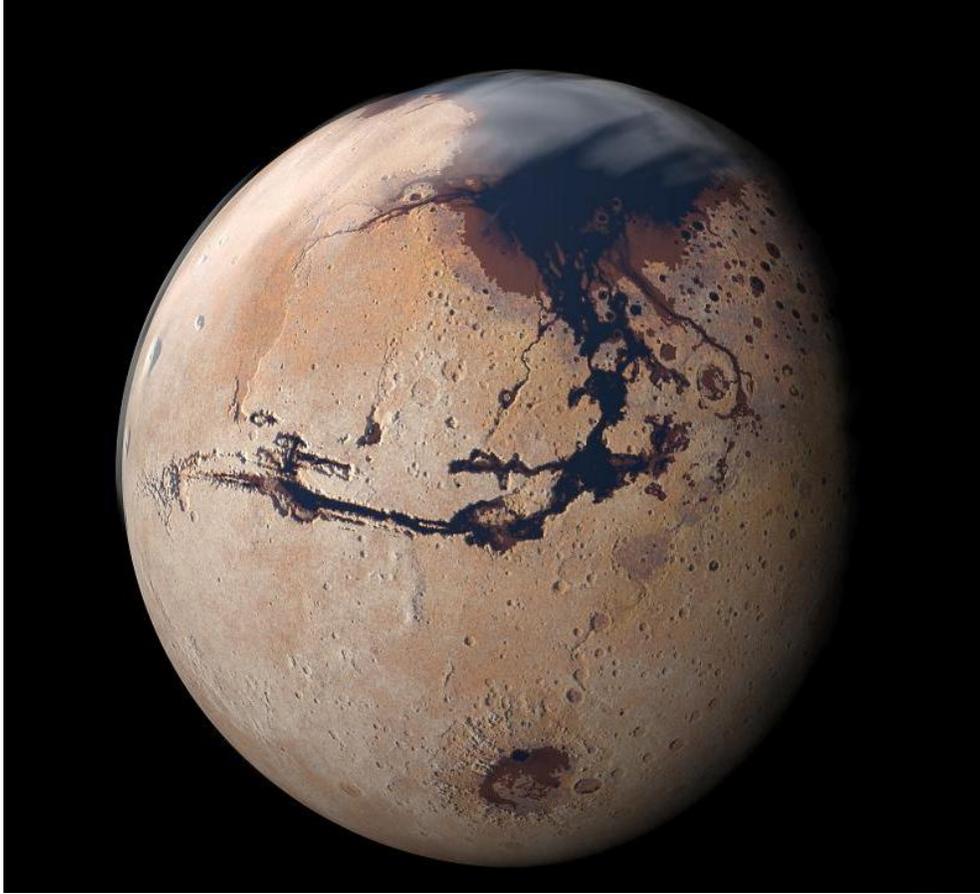
El cuarto planeta más cercano al Sol, era visto por nuestros ancestros como un punto rojo en el cielo. Marte, dios de la guerra, debe su nombre a los romanos quienes lo nombraron así por su aspecto de color rojo *sangre*. A lo largo de los siglos ha sido observado por estudiosos y/o científicos quienes determinaron diferentes características sin el uso de tecnología (telescopios); por ejemplo Nicolás Copérnico estableció su periodo sideral (tiempo en que el planeta regresa a la misma posición con respecto a las estrellas) y su periodo sinódico (tiempo de separación de dos configuraciones idénticas del sistema Sol-Tierra-Marte).

Aún con la invención del telescopio en 1609 y de todas las observaciones que se habían hecho, se consideraba que el planeta carecía de agua líquida, que estaba inerte, desértico y sin vida.

Nuestro conocimiento sobre Marte ha cambiado radicalmente en los últimos 40 años gracias al bagaje de información obtenido de telescopios terrestres y orbitadores, así como de investigaciones realizadas por naves espaciales (*Barlow, 2008*). Este conocimiento ha sido producto de grandes y constantes avances en la tecnología espacial, como la robótica, sondas espaciales y potentes telescopios. Por ejemplo, observaciones recientes sugieren la existencia de agua líquida, y que ésta ha jugado un rol importante en la historia climatológica y geológica del planeta (*Barlow, 2008*).

El interés que surge por estudiar Marte desde el punto de vista astrobiológico, se centra en el hecho de que, en el pasado este planeta pudo haber sido viable para el desarrollo de vida (***Figura I.1***).





**Figura I.1.** Dibujo artístico del antiguo Marte, se cree que pudo haber depósitos líquidos como lagos o mares. Tomada de internet.

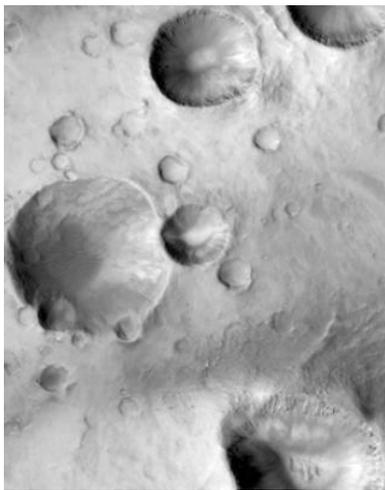
### I.3.1 CARACTERÍSTICAS GENERALES

Marte, al igual que el resto de los planetas rocosos (Mercurio, Venus y La Tierra) tuvo una formación similar. La Tierra primitiva ha sido ampliamente estudiada y existen múltiples propuestas basadas en estudios científicos que apoyan las teorías que explican temas como el origen de la vida o su formación como planeta. Derivado de ello, es factible suponer que las características geológicas y ambientales iniciales de ambos son muy parecidas. En efecto, actualmente sabemos que Marte tuvo agua líquida en su superficie, estas evidencias fueron mostradas por primera vez en 1972 por los orbitadores *Mariner 9* y *Viking*, los cuales tomaron las primeras fotos de ríos secos tal y como se ven en ciertas regiones de nuestro planeta (Bennet y Shostak, 2012). Podemos decir

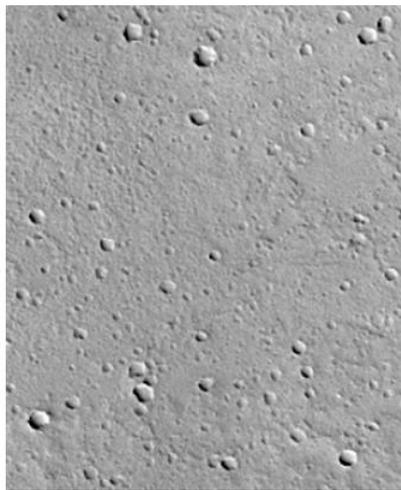
que entender a Marte es, en cierto sentido, entender nuestros orígenes (*Forget et al., 2008*).

### I.3.2 FORMACIÓN

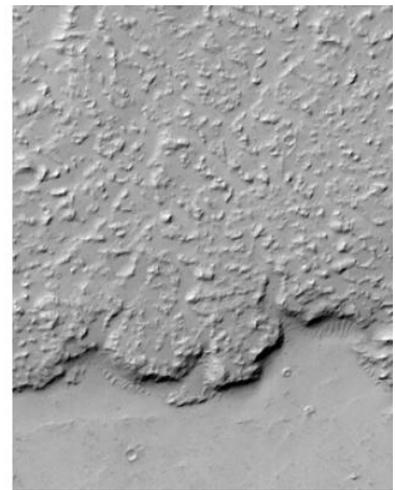
Los planetas del Sistema Solar son clasificados principalmente como terrestres o rocosos (parecidos en composición a la Tierra) y gaseosos o jovianos (parecidos en composición a Júpiter). Los científicos han utilizado la cantidad de cráteres hechos por impactos de meteoritos en la superficie marciana como una herramienta para datar las eras geológicas de Marte. Esto es porque en sus inicios, hace aproximadamente 4.5 Ga, miles de millones de planetésimas-pequeños cuerpos en órbita alrededor de una protoestrella en acreción que colisionan entre sí formando núcleos de planetas- (*Gargaud, 2011*), formaron el protoplaneta de Marte, siendo finalmente la superficie de éste, el lugar de infinidad de impactos (**Figura I.2**).



**250m**  
Más de 3Ga



**250m**  
Entre 100 y 500 Ma



**150m**  
Menos de 100Ma

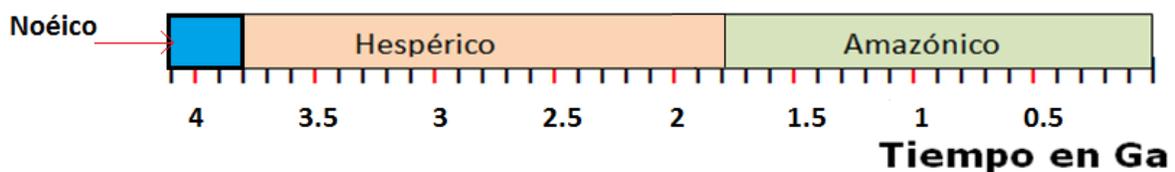
**Figura I.2.** Datación de Marte por comparación de cráteres. **Izquierda:** Grandes cráteres de cientos de metros hace más de 3 mil millones de años. **Centro:** Pequeños e innumerables cráteres sugieren la edad de la superficie entre 100 y 500 millones de años. **Derecha:** La ausencia de cráteres sugiere una edad reciente o joven, debido a que no hay impactos. Crédito: NASA, JPL, Malin Space Science Systems. Tomada de *Forget F. et al., 2008*.

Especialistas en Marte han propuesto 3 Eras para estudiar la vida del planeta (**Figura I.3**), basadas en el número de cráteres en la superficie, siendo la de mayor antigüedad la que más impactos presenta. Las Eras son:

**Noéico:** El más antiguo de los tres periodos en el esquema estratigráfico marciano. Nombrado así por la región de *Noachis Terra* (*Noachis*: de la biblia "región de Noé"). Empezó hace aproximadamente 4.1 Ga y terminó hace 3.8 Ga. Se caracterizó por tener numerosos impactos y cráteres, erosión y formación de valles (*Carr y Head III. 2010*).

**Hespérico:** El segundo periodo en el esquema estratigráfico marciano. Nombrado así por la región *Hesperia Planum* (*Hesperia*: "Occidente"). Empezó hace aproximadamente 3.8 Ga y terminó en algún punto entre 3.55 Ga y 1.8 Ga. Presenta un menor número de impactos y se empiezan a observar planicies de lava.

**Amazónico:** El más joven de los tres periodos en el esquema estratigráfico marciano. Nombrado así por la región *Amazonis Planitia*. Empezó en algún punto entre 3.55 Ga y 1.8 Ga hasta el presente. Hay ausencia de cráteres y mayores planicies de lava (*Gargaud, 2011*). También se caracteriza por la presencia, acumulación y movimiento de hielo (*Carr y Head III, 2010*).



**Figura I.3.** Línea del tiempo. Se señalan las eras Noéico, Hespérico y Amazónico, los años en Ga son aproximados.

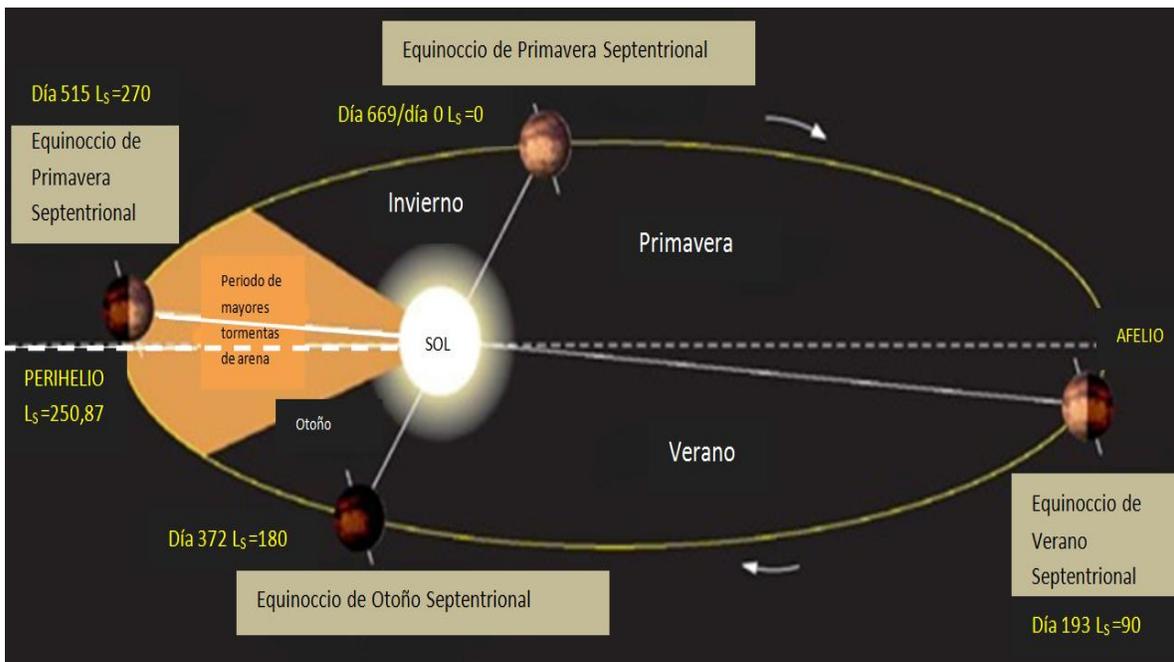
### I.3.3 ESTACIONES DEL AÑO

Marte gira alrededor del Sol con una distancia promedio de  $2.279 \times 10^8$  km (1.5237UA). Su órbita está inclinada  $1.850^\circ$  con respecto al plano de una elíptica y posee una excentricidad de 0.0934. Su periodo de rotación es de 24 h 37 m 22.65 s, ligeramente más largo que el de La Tierra que es de 23 h 56 m 4.09 s.



La dirección de rotación es igual que en nuestro planeta en sentido de las manecillas del reloj; además su día solar es de 24 h 39 m 35 s y es llamado "sol" (Barlow, 2008).

Presenta cambios estacionales igual que La Tierra a lo largo del año (un año marciano equivale a 669 días marcianos o 667 días terrestres); la duración de dichas estaciones en días terrestres son: 193 días para la primavera, 179 días para el verano, 143 días para el otoño y 154 días para el invierno (Figura I.4).



**Figura I.4.** Esquema que representa los periodos estacionales de Marte. Un año dura 669 soles (1 sol=1 día marciano). El perihelio es el punto en el que el planeta se encuentra más cerca del Sol; es en este periodo cuando se presentan mayor número de tormentas de arena. El Afelio es el punto en el que el planeta se encuentra más lejos del Sol. Las fechas y las estaciones se muestran con referencia a la longitud solar (Ls), la posición de Marte con respecto al Sol medida en grados. Imagen modificada de Barlow, 2008).

### I.3.4 ATMÓSFERA

Hoy en día la atmósfera marciana está compuesta de varios gases, principalmente por dióxido de carbono (95.3 %), pequeñas cantidades de nitrógeno (2.7 %), argón (1.6 %) y oxígeno (0.13 %); con trazas de agua (Tabla I.1). La presión atmosférica (~7 mbars) es menor del 1 % que en la Tierra y varía cerca del 25 %, con una capacidad calorífica baja, por lo que la temperatura superficial varía aproximadamente entre: +27 °C a -133 °C (Íñiguez, 2010).

Existe una circulación y una dinámica variable en la atmósfera marciana provocando fenómenos climáticos como: circulación atmosférica, nubes altas de hielo, neblinas bajas, heladas y tormentas de polvo masivas. El conjunto de todos estos factores hace que la existencia de agua en estado líquido sea totalmente inestable en la superficie (Lewis, 2003).

**Tabla I.1.** Propiedades planetarias y atmosféricas de Marte

PROPIEDAD	VALOR
Masa (kg)	$6.42 \times 10^{23}$
Cifras masa (Tierra = 1)	0.107
Radio ecuatorial (km)	$3.39 \times 10^3$
Radio ecuatorial (Tierra = 1)	$5.32 \times 10^{-01}$
Densidad media ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	3.94
Distancia media al sol (km)	$2.27 \times 10^8$
Distancia media al sol (Tierra = 1)	1.52
Período de rotación (horas)	24.62
Período de rotación (días)	1.02
Período orbital (días)	$6.86 \times 10^2$
Velocidad orbital media ( $\text{km} \cdot \text{seg}^{-1}$ )	24.13
Excentricidad orbital	$9.3 \times 10^{-2}$
Inclinación del eje (grados)	25.19
Inclinación orbital (grados)	1.85
Gravedad de superficie en Ecuador ( $\text{m} \cdot \text{sec}^{-2}$ )	3.72
Albedo geométrico	0.15
Temperatura mínima en la superficie ( $^{\circ}\text{C}$ )	-140
Temperatura promedio en la superficie ( $^{\circ}\text{C}$ )	-63
Temperatura máxima en la superficie ( $^{\circ}\text{C}$ )	20
Presión atmosférica (bars)	$7 \times 10^{-3}$
COMPOSICIÓN PORCENTUAL ATMOSFÉRICA	
Dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ )	95.32
Nitrógeno ( $\text{N}_2$ )	2.70
Argón (Ar)	1.60
Oxígeno ( $\text{O}_2$ )	0.13
Monóxido de carbono (CO)	0.07
Vapor de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ )	0.03
Neón (Ne)	$2.5 \times 10^{-4}$
Kriptón (Kr)	$3 \times 10^{-5}$
Xenón (Xe)	$8 \times 10^{-6}$
Ozono ( $\text{O}_3$ )	$3 \times 10^{-6}$

Tomada de Íñiguez, 2010.

### I.3.5 SUPERFICIE

La superficie marciana muestra evidencia de diversos procesos geológicos que han actuado sobre ella. El vulcanismo por ejemplo dejó planicies enteras de lava, también hubo formación de grandes depresiones llamados *graben*.



Se pueden observar cráteres en diferentes zonas del planeta y cañones como el sistema de *Valles Mariners* a lo largo del ecuador de Marte donde existen capas de sedimentos que posiblemente contengan filosilicatos y sulfatos, presumiblemente por la presencia de agua (*Baross y Sullivan, 2007*).

Durante mucho tiempo la composición de la superficie marciana fue supuesta ya que no se tenían muestras directas para ser analizadas, no fue hasta que las astronaves Vikingo que arribaron a Marte en 1976 pudieron hacer experimentos *in situ* del regolito marciano, aportando así una información más exacta acerca de la composición química del suelo (**Tabla I.2**).

**Tabla I.2.** Composición de la corteza marciana.\*

Especies	Concentración %	Especies	Concentración %
SiO <sub>2</sub>	43.4	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.68
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.2	TiO <sub>2</sub>	0.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.2	MnO	0.45
SO <sub>3</sub>	7.2	Cr <sub>2</sub> O	0.29
MgO	6.0	K <sub>2</sub> O	0.10
CaO	5.8	CO <sub>3</sub>	<2
Na <sub>2</sub> O	1.34	H <sub>2</sub> O	0-1
Cl	0.8		

\* Basada en los análisis hechos por la astronave Vikingo.  
Tomada y modificada de Baross y Sullivan, 2007.

En 1997 la astronave *Pathfinder* llevaba consigo el instrumento EPAX, el cual analizó la composición química de 6 suelos y 5 rocas en la zona de *Ares Vallis*, los resultados obtenidos fueron muy parecidos a los análisis hechos por la astronave Vikingo, sin embargo se encontraron cantidades considerables de sílice y potasio, además de bajas concentraciones de magnesio (*Rieder et al, 1997*). Una nueva misión enviada en Mayo del 2008, *Phoenix*, amartizó en el ártico marciano (lugar donde se sabe hay hielo) y tenía dos objetivos: 1) Estudiar la historia geológica del agua y 2) Evaluar la potencial habitabilidad planetaria en el límite del suelo-hielo. Los experimentos realizados dieron como resultado un pH ligeramente alcalino de 7.7 (*Chela-Flores, 2011*), la presencia de carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>), minerales acuosos y sales (**Tabla I.3**).

**Tabla I.3.** *Minerales en muestras marcianas.*

Mineral	Composición total de una muestra en %
<b>Cuarzo</b> (SiO <sub>2</sub> )	27
<b>Feldespato</b> (KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> /CaAl <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> )	19
<b>Piroxeno</b> (MgSiO <sub>3</sub> CaSiO <sub>3</sub> )	30
<b>Hematita</b> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	22
<b>Carbonato de Calcio</b> (CaCO <sub>3</sub> )	3-5

*Tomada y modificada de Chela-Flores, 2011.*

Finalmente podemos decir que todas las propiedades planetarias de Marte así como su composición química, sus procesos geológicos, etc., están ligados entre sí, teniendo variaciones a lo largo de la vida del planeta (**Tabla I.4**).

**Tabla I.4.** *Relación entre procesos geológicos, mineralogía y condiciones atmosféricas en la historia de Marte.*

Periodo Geológico	Periodo Mineralógico	Procesos Geológicos	Mineralogía	Atmósfera	Otros
<b>Noéico temprano</b>	Phyllosian	Redes de valles, alta erosión, paleolagos,	Filosilicatos	Densa; Húmeda	<b>Dinámica Magnética, altas tasas de impactos (LHB), Iniciación de Tharsis, volcanismo generalizado</b>
<b>Noéico medio</b>			Sulfatos		
<b>Noéico tardío</b>	Theikian	Bajas tasas de erosión. Salida de canales Océano Septentrional Glaciares Valles y cañones	Óxidos Férricos Anhídridos	Delgada; seca con periodos de humedad intercalados	<b>No hay campo magnético; Bajas tasas de actividad geológica</b>
<b>Hespérico temprano</b>	Siderikian				
<b>Hespérico tardío</b>					
<b>Amazónico temprano</b>					
<b>Amazónico medio</b>					
<b>Amazónico tardío</b>					<b>Ciclos oblicuos</b>

*Este cuadro esquematiza los procesos y características de Marte desde su temprana historia hasta el presente. Tomada y modificada de Barlow, 2008.*

Cabe mencionar que la presencia de CaCO<sub>3</sub> detectada por medio de TEGA, es un fuerte indicio de la existencia de agua en el pasado, ya que es bien sabido que este compuesto se forma en presencia de agua en la Tierra, lo cual

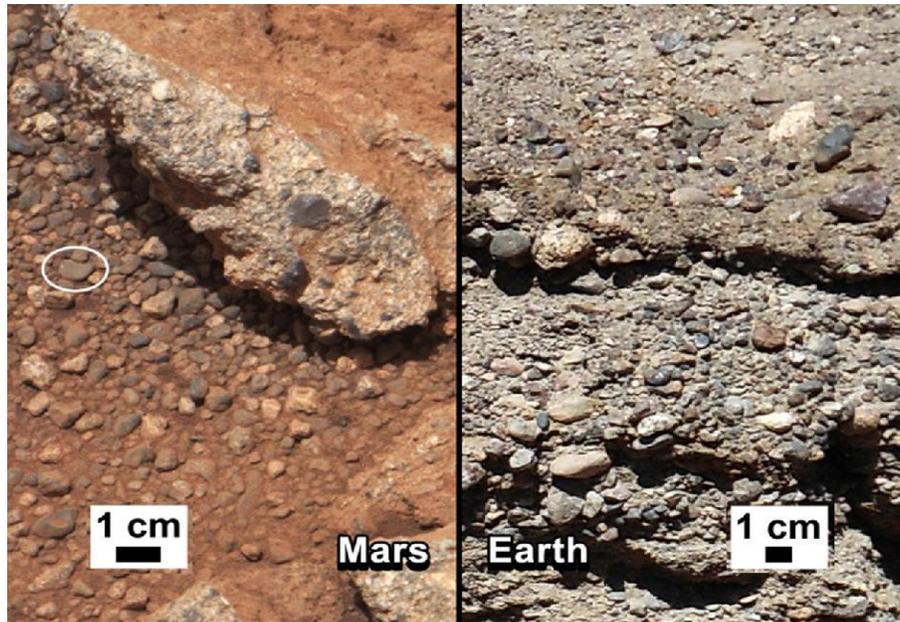
hace esta zona del ártico marciano un candidato potencial de haber albergado un ecosistema habitable hace miles de millones de años, debido a la combinación de un ambiente alcalino y la presencia de sales.

La astronave *Phoenix* resulta de gran importancia para el presente trabajo ya que con sus estudios registra la presencia de grandes concentraciones de perclorato (sales de ácido perclórico  $\text{HClO}_4$ ), las cuales pueden explicar la formación de agua líquida salada que pudiera quedar remanente, incluso a las temperaturas actuales (*Stoker et al, 2010*).

### **I.3.6 AGUA**

Como ya se ha mencionado, diferentes sondas enviadas al planeta rojo han demostrado la existencia de agua líquida en el pasado. Esto se ha comprobado por la presencia de cauces de ríos secos y extensos sistemas de drenaje (**Figura I.5**). En el presente se sabe que el agua se encuentra congelada principalmente en los polos y en el subsuelo, lo que limita el desarrollo de vida en Marte por la carencia total de agua líquida y por no poseer prácticamente atmósfera. Incluso, si una pequeña cantidad de agua líquida apareciera en la superficie marciana, ésta se evaporaría inmediatamente debido a la baja presión atmosférica (*Gale, 2009*).

La ausencia de agua líquida se atribuye a una gravedad baja (un tercio con respecto a de La Tierra), a la pérdida de un campo magnético, y a la cuasi desaparición de su atmósfera, lo que permitió la incidencia total de rayos UV, evaporando grandes masas de agua. Existen estudios de D/H hechos en meteoritos provenientes de Marte que demuestran que la cantidad de agua actual en la corteza sólo puede interpretarse como un reservorio inicial de varios cientos de metros de profundidad (*Donahue, 1995*).



**Figura 1.5.** Comparación de suelo marciano con La Tierra, evidencia de agua. Izquierda: Foto del robot Curiosity de la NASA tomada el 2 de septiembre de 2012, muestra rocas con bordes redondeados, lo cual indica la presencia de una corriente de agua. Derecha: Rocas características de un río en La Tierra. Esta comparación refuerza la existencia de grandes cauces de agua líquida en el pasado de Marte. **Crédito: NASA/JPL-Caltech/MSSS and PSI**

En 1992 McKay et al., dividió la historia del agua en la superficie de Marte en cuatro épocas, con base en la relación de su estado físico con la presión atmosférica y la temperatura (**Tabla I.5**). Las cuatro épocas son:

**Época I:** Se cree que la retención de gases por impactos y actividad volcánica sumado con su atmósfera primordial de  $\text{CO}_2$ , pudo hacer que se mantuviera una temperatura media anual por encima de los  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , además de una presión mayor a una atmósfera; esto provocaría la presencia abundante de agua líquida en la superficie marciana desarrollándose así la vida.

**Época II:** Tras la pérdida de  $\text{CO}_2$  atmosférico a causa de la formación de carbonatos, la temperatura y presión cayeron por debajo de los  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , registrando periodos intermitentes de descongelación. Aún bajo estas condiciones se ha observado que en La Tierra existe vida.

**Época III:** El promedio de la temperatura habría estado por debajo del punto de congelación, por lo que el agua líquida sólo permanecía transitoriamente. Sin embargo es posible que algunos microorganismos se hubieran desarrollado en rocas endolíticas o en el subsuelo.

**Época IV:** La presión atmosférica cayó casi al punto triple del agua, ocasionando que ésta se perdiera totalmente en la superficie, lo que provocó la extinción de cualquier manifestación de vida (McKay et al, 1992 y Valdivia-Silva, 2009).

**Tabla I.5.** Épocas de agua en la superficie de Marte

Época	Posible duración (Ga)	Condición termodinámica	Estado del Agua líquida	Análogos biológicos
I	4.2 – 3.8	$P \geq 5 \text{ atm}$ $T > 0^\circ\text{C}$	Abundante agua líquida.	Posible origen de la Vida.
II	3.8 – 3.1	$T < 0^\circ\text{C}$ $T_{\text{pico}} > 0^\circ\text{C}$	Lagos cubiertos de hielo.	Tapetes microbianos en lagos.
III	3.1 – 1.5	$T_{\text{pico}} < 0^\circ\text{C}$ $P \gg 6.1 \text{ hPa}$	Agua líquida en rocas porosas. Presión en punto triple, no hay agua líquida.	Vida dentro de las rocas. No hay vida en la superficie marciana.
IV	1.5 – presente	$P \approx 6.1 \text{ hPa}$		

Donde  $P$  es la presión atmosférica y  $T$  la temperatura. Tomada de Valdivia-Silva, 2009.

Estas cuatro etapas propuestas por McKay et al., han sido ampliamente comentadas y/o discutidas. Sin embargo, gracias a la confirmación de existencia de carbonatos en la superficie marciana por la astronave *Phoenix* en el 2008 (Boynton et al., 2009), han resurgido con interés científico.

### I.3.7 ¿VIDA EN MARTE?

Se ha especulado bastante acerca de la posible existencia de vida en Marte, desde películas, programas de televisión, música y relatos hasta novelas de ciencia ficción que, incluso, han causado pánico en la gente (el caso de Orson Welles quien en 1938 leyó un fragmento de la novela *La Guerra de los Mundos* de H.G. Wells en la radio local, sin previo aviso a los radioescuchas).

Este interés ha llevado al Hombre a desarrollar misiones al planeta rojo, entre los que se encuentran el diseño, construcción y envío de múltiples sondas espaciales, no siempre exitosas. Afortunadamente los últimos resultados son

alentadores, toda vez que al corregir errores pasados se han alcanzado éxitos que fortalecen el espíritu de investigación de los Astrobiólogos (**Tabla I.6**).

**Tabla I.6.** Avance histórico de las misiones al planeta Marte. Tomada y modificada de Molina, 2006.

AÑO	NAVE	PAÍS	OBJETIVOS	RESULTADOS
1960	Marsnik 1	Rusia	Investigar el espacio interplanetario	Tentativa de vuelo
	Marsnik 2	Rusia	Obtener imágenes de la trayectoria	Lanzamiento fallido
1962	Sputnik 22	Rusia	Obtener información de la trayectoria	Lanzamiento fallido
	Mars1	Rusia	Determinar la estructura atmosférica	Se perdió comunicación
1964	Sputnik 24	Rusia	Información de la trayectoria de vuelo	Tentativa de aterrizaje
	Mariner 1	EUA	Obtener fotografías	Lanzamiento fallido
	Mariner 4	EUA	Medir las partículas interplanetarias y la capacidad sobre los vuelos de larga duración interplanetarios. Obtener imágenes de acercamiento.	Obtuvo las primeras imágenes de la superficie marciana, cubrió casi el 1% de la superficie. Estimó la P atm de 4 a 7 mbar.
1965	Zond 2	Rusia	Orbitar el planeta, tomar fotografías	Se perdió comunicación
	Zond 3	Rusia	Probar el sistema de comunicación	Exitoso sobrevuelo marciano
1969	Mariner 6	EUA	Estudiar la superficie y la atmósfera. Cada nave estaba provista de un espectroscopio IR y UV, un radiómetro IR y cámaras de TV.	Las imágenes cubrieron el 20 % de la superficie, la Presión atm., se estimó entre 6 y 7 mbar. Composición de la capa polar sur predominantemente de CO <sub>2</sub> .
	Mariner 7			
	Mars 1969A	Rusia	Obtener información de la atmósfera.	Lanzamiento fallido
	Mars 1969B	Rusia	Orbitar alrededor de Marte	Lanzamiento fallido
1971	Mariner 8	EUA	Estudiar la atmósfera y la topografía	No salió de la atmósfera terrestre
	Cosmos 419	Rusia	Intentar descender en Marte	Sus cohetes fallaron
	Mars 2	Rusia	Obtener imágenes de la superficie. Determinar las propiedades atmosféricas, el viento solar y el campo magnético. Intentar aterrizar con los módulos de descenso. Estudiar la topografía y composición.	Los orbitadores tuvieron éxito pero los módulos de descenso no. Enviaron imágenes que revelaban montañas de más de 22Km, determinaron la composición atmosférica (H <sub>2</sub> y O <sub>2</sub> ), la T superficial (-110°C a 13°C) y P de 5.5-6 mbar.
	Mars 3			
	Mariner 9	EUA	Mapear el 70% de la superficie marciana, realizar un estudio temporal de los cambios en la atmósfera y superficie.	Primera nave estadounidense que logró orbitar otro planeta. Realizó un mapeo global de la superficie y sus satélites.
	1973	Mars 4	Rusia	Las misiones 4, 5, 6 y 7 son un grupo de naves que se lanzaron de Julio a Agosto de 1973, donde Mars 4 y 5 orbitan el planeta, determinan propiedades, composición y estructura de la atmósfera y superficie, diseñadas para ser estación de comunicación para las Mars 6 y 7 (módulos de descenso), las cuales estudiarían superficie y atmósfera.
Mars 5		Detectó una capa de Ozono de 40Km de altitud, un pequeño campo magnético y determinó la P 6.7 mbar		
Mars 6		La estratósfera se encuentra a 25 Km de altitud, 150K y una P de 6mbar. Del 25% al 45% de la atmósfera está compuesta por gases inertes.		
Mars 7		Su módulo de descenso falló.		
1975	Viking 1	EUA	Consta de dos orbitadores y dos módulos de descenso. Obtener imágenes, caracterizar la estructura y composición atmosférica, experimentos biológicos para determinar la existencia de vida.	Evidencia de actividad volcánica, existencia de agua líquida en el pasado, arcillas enriquecidas en Hierro. Tormentas de polvo y cambios de presión estacionales. Los experimentos biológicos detectaron vida pero el químico no. NO HAY VIDA.
	Viking 2			

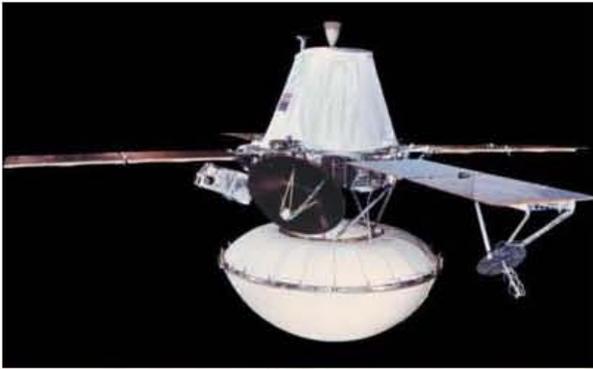
<b>1988</b>	Probos 1 Probos 2	Rusia	Orbitar los satélites naturales de Marte	Ambos fallaron
<b>1992</b>	Mars observer	EUA	Orbitar el planeta	Se perdió comunicación
<b>1996</b>	Mars Global Surveyor	EUA	Obtener imágenes de alta resolución, estudiar topografía, gravedad y clima	Envío nuevas imágenes y datos
	Mars 96	Rusia	Orbitador con 2 módulos de descenso para estudiar el suelo.	No logró insertarse en la trayectoria a Marte.
	Mars Pathfinder	EUA	Hacer pruebas operacionales entre el modulo de descenso, el modulo de desplazamiento (rover) y la Tierra	Enviaron imágenes y datos sobre el clima.
<b>1998</b>	Nozomi	Japón	Estudiar la interacción del viento solar y la atmósfera superior	Se perdió contacto
	Mars Climate Orbiter	EUA	Realizar estudios meteorológicos, estudiar los ciclos del CO <sub>2</sub> y la existencia de agua.	Se perdió la nave antes de insertarse a la órbita
<b>1999</b>	Mars polar lander	EUA	Descender y realizar estudios meteorológicos	Se estrelló contra la superficie
<b>2001</b>	Mars Odyssey	EUA	Realizar análisis mineralógicos , estudiar el clima, la geología y la radiación	Se detectó H <sub>2</sub> en la capa polar sur, interpretándose como agua
<b>2003</b>	Spirit (MER A)	EUA	1) Caracterizar la variedad de suelos y rocas, 2)Determinar la distribución y composición de suelos, rocas y minerales alrededor, 3)Determinar si existieron eventos geológicos con influencia en la química del planeta, 4) Identificar y cuantificar minerales del Hierro formados en medio acuoso, 5) Determinar procesos formadores de suelos y rocas, 6) Realizar una base de las observaciones, 7) Buscar pistas geológicas que indiquen la presencia de agua líquida en el pasado y la posibilidad de albergar vida.	Spirit aterrizó el 3 de Enero del 2004, Opportunity el 24 de Enero, han encontrado capas de Olivino, hematina gris, la cual solo se forma en presencia de agua líquida, la geomorfología del planeta indica que en l pasado hubo actividad glacial. Las dos sondas han enviado imágenes.
	Opportunity (MER B)			
<b>2005</b>	Mars Reconnaissance Orbiter (MRO)	EUA	Reconocer los sitios donde se localiza mayoritariamente el agua y seguros para descender	Está orbitando el planeta, mandando imágenes .
<b>2007</b>	Phoenix	EUA	1) estudiar la historia geológica del agua. 2) Evaluar la potencial habitabilidad planetaria en el límite del suelo-hielo.	Presencia de carbonatos, estudios isotópicos del suelo, presencia de percloratos y actividad volcánica.
<b>2011</b>	Fobos- Grunt Yinghou-1	Rusia China	Traer muestras de la superficie y estudiar el satélite Fobos de Marte	Falla de lanzamiento, queda orbitando la Tierra y se estrella más tarde.
<b>2011</b>	Mars Science Laboratory (Curiosity)	EUA	1) Evaluación de procesos biológicos, 2) procesos geológicos y geoquímicos, 3)procesos planetarios, 4)radiación de la superficie	MISION EN CURSO
<b>2013</b>	MAVEN	USA	Estudiar la atmósfera alta, ionosfera e interacciones con el Sol y el viento solar.	
<b>2016 2018</b>	ExoMars	ESA	Orbitador y 2 Rovers. Búsqueda de vida	

Los estudios de la vida en La Tierra, indican que el agua es un requerimiento esencial (*Valdivia-Silva, 2009*). Haciendo una valoración de las misiones que han viajado al planeta rojo, orientadas a comprobar la existencia o no de vida ahí, el ímpetu investigador se fortalece con: 1) Los resultados de la astronaves Vikingo, 2) La evidencia de metano en la atmósfera marciana y 3) Los estudios de meteoritos provenientes de Marte encontrados en La Tierra (*Bennet y Shostak, 2012*).

A pesar de que en este planeta el agua se encuentra congelada, no se descarta la posibilidad de encontrar microorganismos en la fase líquida intermitente del subsuelo. El descubrimiento de vida en Marte, incluso si fuera fósil, cambiaría para siempre nuestro punto de vista acerca de la vida en el Universo (*Valdivia-Silva,2009*).

# *CAPÍTULO II*

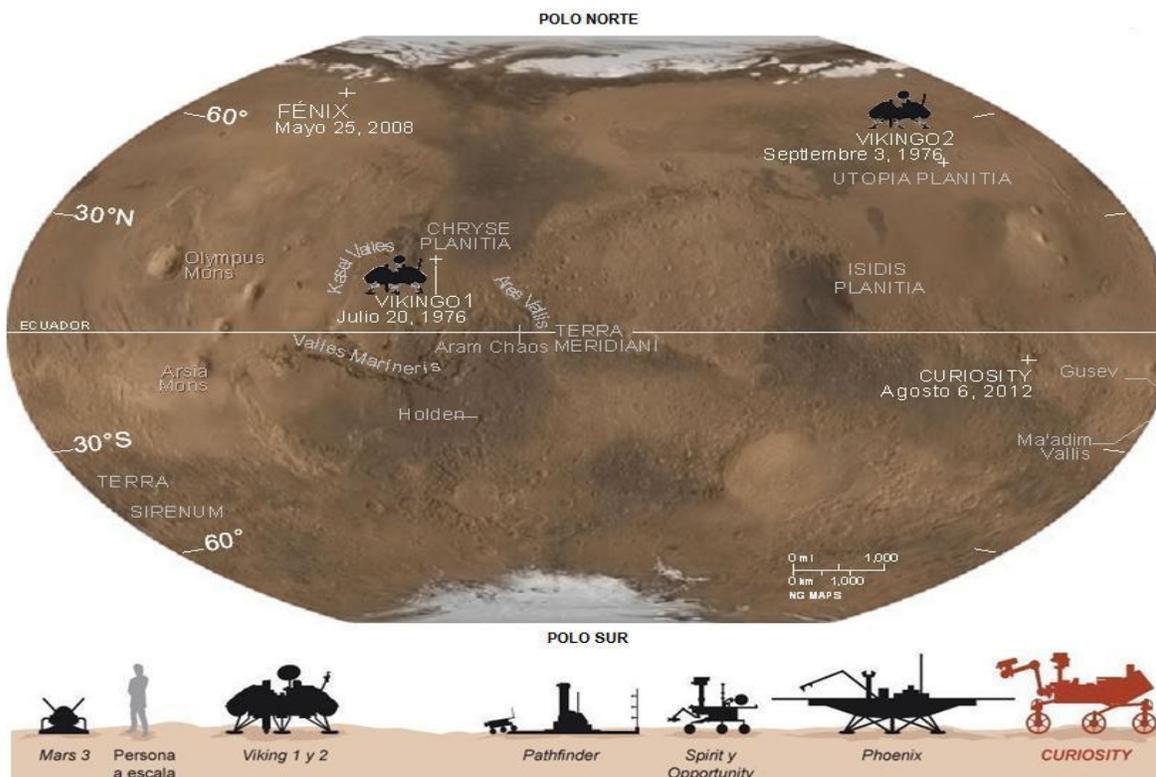
## LA MISIÓN VIKINGO



## CAPÍTULO II: LA MISIÓN VIKINGO

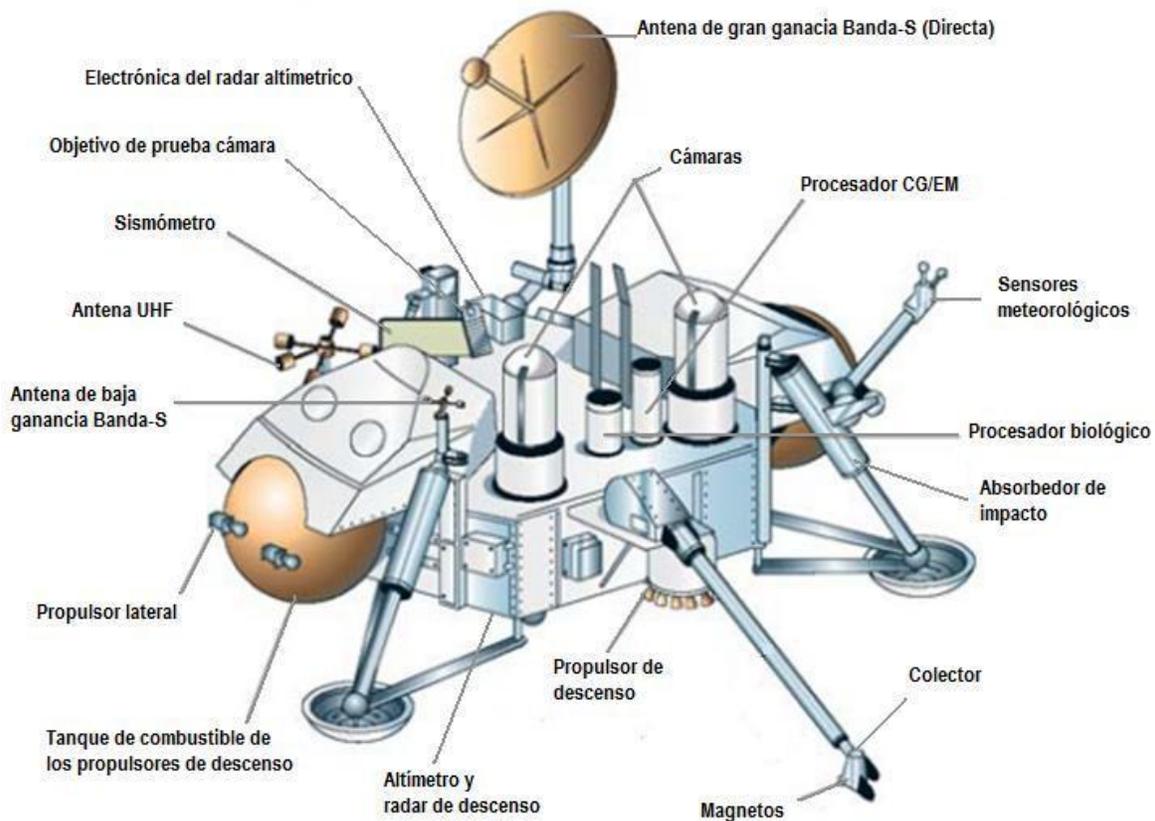
### II.1 HISTORIA Y OBJETIVOS DE LA MISIÓN VIKINGO

En el invierno de 1968 se aprueba la idea de crear una misión a Marte con el objetivo fundamental de buscar evidencia de vida presente o pasada en el planeta rojo. Su nombre: *Vikingo*. La misión consistía en el envío de dos naves espaciales idénticas VL1 y VL2 (*Viking Lander* por sus siglas en inglés), pesando cada una 3527 kg, y acopladas a un orbitador VO1 y VO2 respectivamente (*Viking Orbiter* por sus siglas en inglés). El 20 de agosto y el 9 de septiembre de 1975, el VL1 y VL2 respectivamente fueron lanzados con rumbo a Marte (*Soffen, 1972; Molina, 2006; Forget, 2008*). Los módulos de amortiguaje se posarían en lados opuestos del hemisferio norte del planeta, el VL1 amortizó el 20 de julio en la zona llamada *Chryse Planitia*, mientras que el VL2 el 3 de septiembre en la zona de *Utopia Planitia* en 1976 (**Figura II.1**).



**Figura II.1.** Mapa de la superficie de Marte. Se muestran los sitios de aterrizaje de las aeronaves Vikingo. Modificada y adaptada de Bennet, 2012.

Los orbitadores tenían como objetivo tomar imágenes, hacer un mapeo térmico de vapor de agua y analizar la composición y estructura atmosféricas. Las astronaves también tomarían imágenes, recopilarían datos meteorológicos, sismológicos y propiedades físicas, además de realizar análisis moleculares (Young, 1976) (**Figura II.2**). Esto último es considerado medular en las interpretaciones de los resultados. Sin duda, los experimentos más importantes que las astronaves llevaban consigo eran los biológicos: tres diseñados exclusivamente para detectar señales de vida, mediante actividad metabólica del suelo como la fotosíntesis, asimilación o digestión de nutrientes e intercambio de gases. Los experimentos se conocen como: Liberación Piroclítica (PR), Liberación de compuestos isotópicamente marcados (LR) e Intercambio de Gases (GEx).



**Figura II.2.** Esquema de la configuración de las astronaves Vikingo. Se muestran los instrumentos científicos que contenían. Modificada de Íñiguez, 2010.

### II.1.1 LIBERACIÓN PIROLÍTICA (PR - *PYROLYTIC RELEASE*)

También llamado *experimento de asimilación de carbono*. Estaba diseñado para detectar el metabolismo microbiano de carbono isotópicamente marcado ( $^{14}\text{CO}_2$  o  $^{14}\text{CO}$ ), en presencia o ausencia de luz solar artificial (333-1000 nm), pretendiendo convertirlo en materia orgánica (*Horowitz et al., 1972*), en un proceso similar al de la fotosíntesis.

El experimento consistió en colocar una muestra de regolito marciano en una cámara de la astronave desprovista previamente de gases atmosféricos; introduciendo posteriormente la mezcla de  $^{14}\text{CO}_2$  o  $^{14}\text{CO}$ . La muestra se incubó por 120 h en un intervalo de temperaturas de 8 °C a 26° C; después se ventiló el gas y se pirolizó la muestra a 635° C para volatilizar la "materia orgánica", llevándola con He a una columna con CuO y oxidarla hasta  $^{14}\text{CO}_2$  para finalmente analizarla con el detector de radiación (*Horowitz, 1977*).

### II.1.2 INTERCAMBIO DE GASES (GEx - *GAS EXCHANGE*)

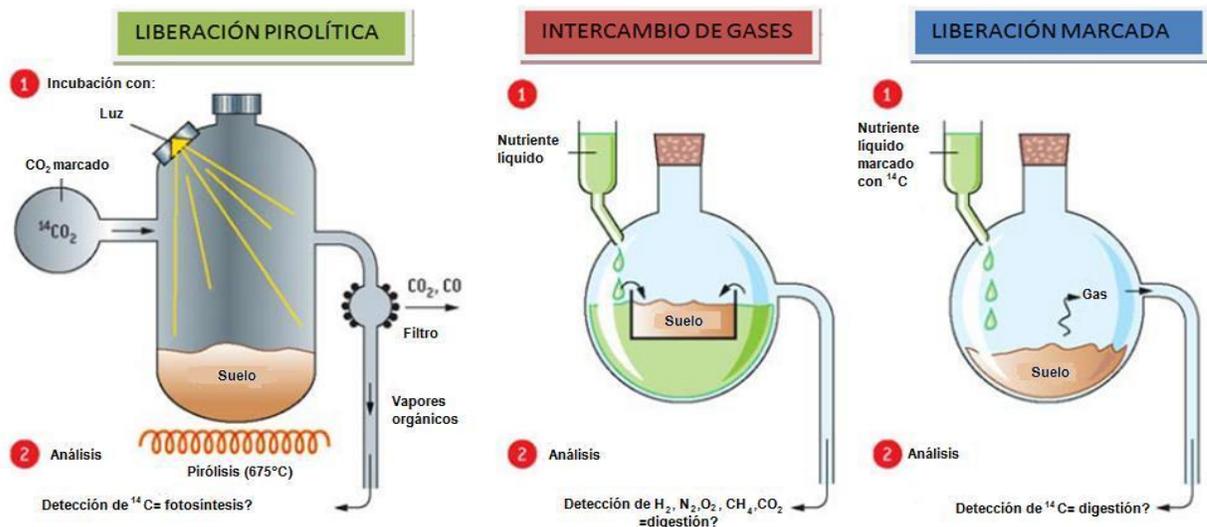
Tuvo como objetivo comprobar si el suelo marciano liberaba gases biológicamente degradados (actividad metabólica) por la adición de agua o agua+nutrientes. Utilizó dos modos: un modo húmedo y un modo mojado (*Klein, 1977*).

En el modo húmedo-sin nutrientes, la presión fue elevada a 200 mbar y saturada con vapor de agua, después se incubó a una temperatura de 8 °C a 15 °C por siete días bajo condiciones de obscuridad; mientras que en el modo mojado-con nutrientes, una disolución concentrada de materiales orgánicos e inorgánicos fue añadida a la muestra de suelo y llevada a las mismas condiciones de P y T. Posteriormente fueron corridos tres veces en periodos que iban de los 31 a los 200 soles. Finalmente se detectó la presencia de oxígeno desprendido de las muestras (*Barlow, 2008*).

### II.1.3 LIBERACIÓN MARCADA (LR - LABELED RELEASE)

El experimento de Liberación de compuestos isotópicamente marcados (LR), buscó la detección de metabolismo o crecimiento microbiano mediante radorrespirometría (Íñiguez, 2010). El experimento consistió en agregar 1 mL de una solución de agua destilada con 7 de los compuestos orgánicos esenciales más simples para la vida (según La Tierra), ellos eran: **formiato**, glicolato, glicina, D- y L-alanina y D- y L- lactato (Levin y Straat, 1976); todos estaban isotópicamente marcados con  $^{14}\text{C}$  ( $8 \mu\text{Ci/mol}$ ) y fueron agregados a  $0.5 \text{ cm}^3$  de regolito marciano.

Posteriormente la muestra fue incubada durante un periodo de 13 a 90 soles, a una T de  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  y a una presión de  $\sim 60 \text{ mbar}$  (Barlow, 2008). La **Figura II.3**, resume los tres experimentos biológicos realizados por las misiones Vikingo en Marte.



**Figura II.3.** Esquema de los tres experimentos: LP, GEx y LR realizados por las astronaves Vikingo en la superficie marciana en 1976. Modificada de Forget, 2008.

### II.1.4 EXPERIMENTO MOLECULAR

Un cuarto experimento muy importante y que no formaba parte de los experimentos biológicos, fue el de CG/EM (Cromatografía de Gases acoplado a Espectrometría de Masas). Diseñado para detectar, medir y caracterizar materia

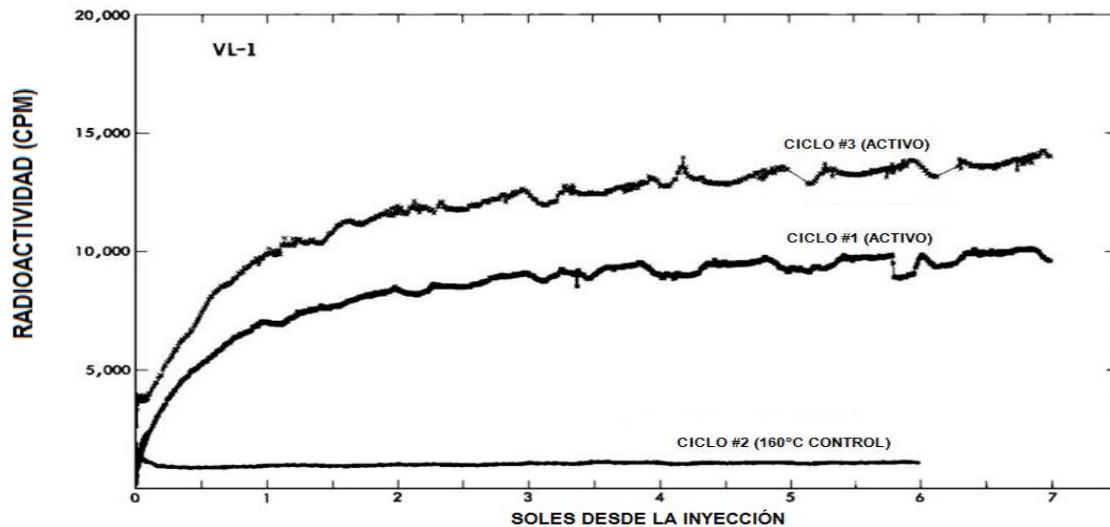
orgánica en hasta 10 cm de profundidad del suelo, para volatilizarlas con ayuda de un pirolizador (*Biemann et al., 1977*). Las muestras del suelo podrían ser calentadas a T desde 50 °C, 200 °C, 350 °C hasta 500 °C manteniendo a cada una entre 1 y 8 seg en la cámara de pirolización, para posteriormente pasarlas al CG/EM. Para verificar el buen funcionamiento del equipo se identificó CH<sub>3</sub>Cl, que era parte residual del disolvente de limpieza del equipo antes de ser enviado.

### II.1.5 INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS DE LOS 4 EXPERIMENTOS

En el caso del experimento de PR, dio resultados consistentes con la producción de orgánicos provenientes del <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>, tal y como si se tratara de presencia de vida. Aunado a esto se realizó una prueba- control que pretendía *esterilizar* cualquier microorganismo a 160 °C por tres horas, este control no produjo liberación de compuestos orgánicos, insinuando la posible actividad biológica inicial del suelo, sin embargo no hubo repetitividad. En lo que se refiere al GEx se observó un desprendimiento sustancial de O<sub>2</sub> en cantidades de 70 a 770 nmoles/cm<sup>3</sup> (*Oyama y Berdahl, 1979*), lo cual se interpretó como la reactividad de compuestos inorgánicos de la matriz mineral, descomponiendo los sustratos y emitiendo vapor. Para el LR se hicieron 9 experimentos y se observó una importante y rápida evolución de gases radioactivos, seguida de una liberación lenta y prolongada de <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> (**Figura II.4**). Aquí también se realizó un experimento-control en donde se calentó la muestra a 160 °C por 3 horas sin obtener liberación de gas, reforzando la idea de la presencia de vida microscópica (*Levin y Straat, 1977*).

Finalmente en el cuarto experimento (CG/EM), no se detectó presencia de materia orgánica en el suelo, contraponiéndose con los 3 resultados *positivos* de los experimentos biológicos. Algunos científicos de entonces sugerían que la sensibilidad del CG/EM no era lo suficientemente alta, sin embargo aunque hubiera funcionado correctamente, aún existe controversia acerca del proceso de termovolatilización utilizado para la extracción de materia orgánica (*Navarro-González et al., 2006 y Valdivia-Silva, 2009*). Otra explicación más consistente para los resultados obtenidos por el Vikingo, es la presencia de compuestos

altamente oxidantes producidos fotoquímicamente, como el  $H_2O_2$  (Stoker y Bullock, 1997). Posteriormente en 2008 con la llegada a Marte de la astronave polar Fénix, surge otra interpretación en la cual por medio de TEGA y MECA, se confirma la presencia de percloratos en el suelo marciano, compuestos altamente oxidantes al calor, pudiendo ser éstos los responsables de la oxidación de materia orgánica, en caso de haberla (Boynton et al., 2009), es decir, una oxidación de origen no biológico (Levin y Straat, 1981).



**Figura II.4.** Diagrama de evolución de  $CO_2$  del LR. Comparación de la evolución de la radioactividad en CPM (cuentas por millón) de la primera inyección de nutrientes en cada ciclo de análisis del VL-1 a lo largo de 7 soles. Fueron utilizadas muestras frescas de regolito en los ciclos 1 y 3. Para el ciclo 2 la muestra fue calentada por 3 horas a  $160^\circ C$  y después fueron adicionados los nutrientes. Modificada de Levin y Straat, 1977.

Estos resultados son medulares en el presente trabajo ya que se compararán con lo obtenido experimentalmente en el laboratorio, tratando de comprobar que el experimento LR haya observado la oxidación de materia orgánica por algún oxidación del cloro.

***CAPÍTULO III***  
**QUÍMICA E INSTRUMENTACIÓN**  
**ANALÍTICA**



## CAPÍTULO III: QUÍMICA E INSTRUMENTACIÓN ANALÍTICA

### III.1 NUTRIENTES ORGÁNICOS SIMPLES PARA LA VIDA

Para poder diseñar y proponer los experimentos biológicos y el experimento molecular que llevó consigo la astronave Vikingo, se asumió que La Tierra y Marte en su origen fueron muy parecidos, luego entonces la vida en el Marte primitivo se habría desarrollado con la presencia de microorganismos como en La Tierra. Estas similitudes orientaron a buscar la presencia de dichas formas de vida en el planeta rojo. En nuestro planeta la vida está basada en el carbono, el que forma compuestos orgánicos fundamentales para los procesos biológicos de los seres vivos. Como ya se ha mencionado, el experimento LR propuso usar 7 nutrientes orgánicos básicos pero sobre todo *simples* (en cuanto a su estructura molecular) marcados isotópicamente, de tal manera que, si hay microorganismos en la superficie marciana, éstos aprovecharían los nutrientes, oxidándolos hasta  $^{14}\text{CO}_2$  (Levin y Straat, 1976).

La selección de estos nutrientes marcados se basa en la conversión metabólica hasta  $^{14}\text{CO}_2$ , así como la posible bioquímica del planeta en la actualidad. La importancia del ciclo de Krebs en el metabolismo aeróbico, y de la ruta de Embden-Meyerhof en el metabolismo anaeróbico hace que el uso de  $^{14}\text{C}$  en los metabolitos sea importante ya que ambas vías producen  $\text{CO}_2$ . Hasta la fecha se han obtenido muy buenos resultados con la combinación de  $^{14}\text{C}$  de formiato de sodio y  $^{14}\text{C}$  de glucosa (Levin et al., 1964).

#### III.1.1 FORMIATO DE SODIO

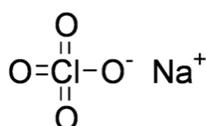
Es uno de los siete nutrientes del LR y el de estructura molecular más simple ( $\text{NaHCOO}$ ). En química orgánica es el ácido carboxílico más pequeño; es una sal de color blanco con un peso molecular de 68.01 g/mol, una densidad de 1.92 g/ml, con punto de ebullición de 253 °C y un pKa de 6-8 (Dean, 1999). Es derivado de ácidos orgánicos como el ácido fórmico dentro de rutas metabólicas. El LR lo utilizó por su sencilla estructura molecular para poder ser metabolizado hasta  $\text{CO}_2$  por microorganismos, en caso de estar presentes.

## III.2 CLORO Y SUS FORMAS OXIDADAS

El cloro en La Tierra se obtiene principalmente por actividad volcánica. Es considerado un elemento químico esencial para la vida, ya que participa en el metabolismo de los seres vivos. Posee 6 estados de oxidación (1-, 0, 1+, 3+, 5+, 7+); los últimos cuatro se forman en la naturaleza por ionización en la atmósfera. La importancia que tienen estas formas en la búsqueda de vida en Marte se debe a que en el 2008 la astronave Fénix de la NASA, reportó la presencia de percloratos en la superficie marciana (*Hecht, 2009*), además de otros compuestos oxidados del cloro en menor proporción. Derivado de lo anterior, se presupone que la presencia de estos compuestos explique una posible oxidación de la materia orgánica en la superficie de Marte.

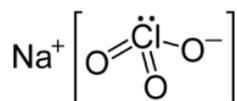
### III.2.1 PERCLORATO DE SODIO

Es una sal inorgánica de color blanco muy estable; corresponde al estado de oxidación 7+ del cloro; su fórmula condensada es  $\text{NaClO}_4$ ; tiene un peso molecular de 122.44 g/mol; una densidad de 2.499 g/mL; un punto de ebullición de 468 °C y un pH ~7 (*Dean, 1999*). Su importancia radica en que especies de él fueron encontradas en la superficie marciana en el 2008. Se cree que en Marte tiene un origen fotoquímico que es dependiente del Ozono (*Hecht, 2009*).



### III.2.2. CLORATO DE SODIO

Es una sal de color blanco; corresponde al estado de oxidación 5+ del Cloro; su fórmula condensada es  $\text{NaClO}_3$ ; tiene un peso molecular de 106.44 g/mol; una densidad de 2.5 g/mL; un punto de ebullición de 300 °C y un pH ~7 (*Dean, 1999*). Trazas de él fueron encontradas por la astronave Fénix.



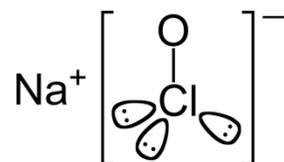
### III.2.3 CLORITO DE SODIO

Es una sal inorgánica estable de color blanco; corresponde al estado de oxidación 3+ del cloro; su fórmula condensada es  $\text{NaClO}_2$ ; tiene un peso molecular de 90.5 g/mol; una densidad de 0.9 g/mL y un pH ~7 (Dean, 1999).



### III.2.4 HIPOCLORITO DE SODIO

Es una sal inorgánica estable y muy oxidante de color blanco; corresponde al estado de oxidación 1+ del cloro; su fórmula condensada es  $\text{NaClO}$ ; tiene un peso molecular de 74.5 g/mol; una densidad de 1.2 g/mL; un punto de ebullición de 101 °C y un pH ~10 (Dean, 1999).



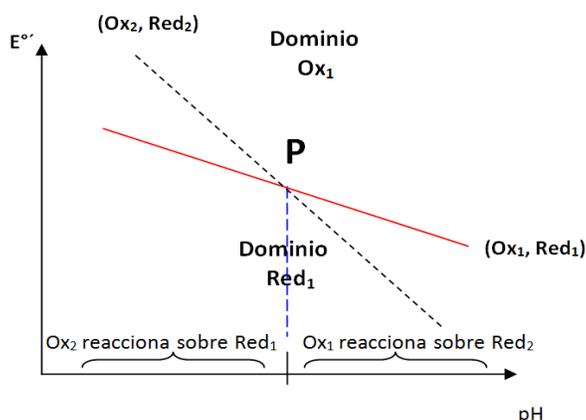
## III.3 REACCIONES REDOX

Es un conjunto amplio de reacciones que se producen con la pérdida formal de electrones de un átomo (OXIDACIÓN) y su ganancia por otro átomo (REDUCCIÓN). La especie oxidada y la especie reducida de una semirreacción redox forman un *par redox* (ox/red) conjugado.

### III.3.1 DIAGRAMAS DE POURBAIX

También conocidos como diagramas potencial-pH ( $E^\circ$  vs pH), los diagramas de Pourbaix son representaciones gráficas del comportamiento de un par óxido-reducción en función de una escala de pH (**Figura III.1**).

Estos diagramas son utilizados para saber con precisión qué especies predominan a un determinado valor de pH (desde el punto de vista termodinámico); se sabe que en química no todas las predicciones teóricas de reacciones se llevan a cabo al 100 %.

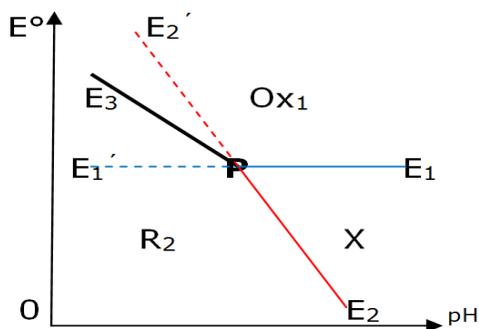


**Figura III.1.** Diagrama general de Pourbaix, señalando las zonas de predominio de los pares redox. Modificada de Pourbaix, 1963.

### III.3.2 DISMUTACIÓN Y ANFOLIZACIÓN

En reacciones óxido-reducción, se define a la dismutación como la oxidación y reducción simultánea de una especie; también se dice que es cuando una especie reacciona consigo misma para dar como resultado 2 especies diferentes.

En un diagrama de  $E^\circ$  vs pH, la dismutación de dos especies (cruce entre curvas) se representa como la resultante de igualar las ecuaciones de dichas curvas a partir del punto de cruce (**Figura III.2**). La anfolización o coproporción se define como dos sustancias que contienen el mismo elemento en distinto estado de oxidación formando un producto en el que dicho elemento tiene un estado de oxidación intermedio.



**Figura III.2.** Diagrama general de dismutación, señalando las zonas de predominio y la nueva recta resultante  $E_3$ . Modificada de Pourbaix, 1963.

### III.4 INSTRUMENTACIÓN ANALÍTICA

El equipo analítico utilizado por el Vikingo fue un pyr-GC-MS (Pirolizador acoplado a Cromatografía de Gases acoplado a Espectrometría de Masas, por sus siglas en inglés) (*Biemann, 1979*). Para realizar los experimentos del presente trabajo se utilizó un Cromatógrafo de Gases acoplado a Espectrometría de Masas (CG/EM), que a diferencia del Vikingo utiliza trampa de iones y el de la astronave un EM tipo cuadrupolo. No obstante los resultados obtenidos pueden ser comparables con los experimentos del Vikingo.

#### III.4.1 CROMATOGRAFÍA DE GASES (CG)

La muestra puede ser una mezcla de analitos, ésta se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica que posee una fase estacionaria en su interior (*Douglas, 2001*). La elución se lleva a cabo dentro de la columna por el flujo de una fase móvil de un gas inerte (comúnmente helio). Es en este proceso donde los compuestos de la muestra interaccionan presentando equilibrios de absorción y desorción que dependen de su polaridad y afinidad con la fase estacionaria; migrando con diferentes velocidades por toda la columna. De esta manera, el compuesto que eluya primero será aquel que tenga menos equilibrios o interacciones con la fase estacionaria y sea más volátil, de manera opuesta ocurre con los que eluyen al final.

Este proceso se lleva a cabo desde la inyección en la columna hasta el detector. La cromatografía de gases permite la separación de compuestos orgánicos e inorgánicos térmicamente estables y volátiles (*Huerta, 2011* y *Arellano-Leyva, 2012*).

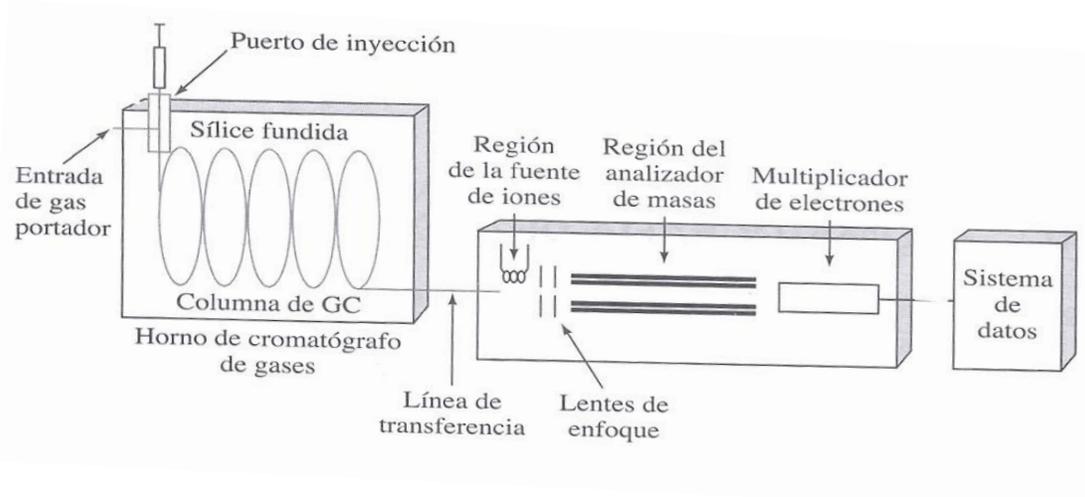
#### III.4.2 ESPECTROMETRÍA DE MASAS (EM)

El método más exacto y directo para determinar masas atómicas y moleculares es la espectrometría de masas (EM). El proceso consiste en bombardear una muestra en estado gaseoso con un haz de electrones de alta energía. Las colisiones entre los electrones y los átomos de moléculas en estado

gaseoso, producen iones positivos (de masa  $m$  y carga  $z$ ), que se aceleran al pasar entre dos placas con cargas opuestas. Los iones acelerados son desviados por un imán en una trayectoria circular; el radio de la trayectoria depende de la relación masa/carga ( $m/z$ ). Los iones con menor relación  $m/z$  describen una curva con mayor radio que los iones que tienen una relación  $m/z$  mayor, de tal manera que se pueden separar los iones con cargas iguales pero distintas masas. La masa de cada ion, y por tanto de la molécula original, se determina por la magnitud de su desviación. Por último, los iones llegan al detector, el que registra una corriente para cada tipo de ion. La cantidad de corriente que se genera es directamente proporcional al número de iones, de tal modo que se puede determinar la abundancia relativa de sus isótopos (Chang, 2002).

#### III.4.3 CROMATOGRAFÍA DE GASES/ESPECTROMETRÍA DE MASAS (CG/EM): SISTEMA ACOPLADO

La muestra se inyecta en un Cromatógrafo de Gases capilar y el efluente pasa a la entrada de un Espectrómetro de Masas de cuadrupolo. La fuente fragmenta y ioniza sus moléculas, analiza su masa y las detecta con el multiplicador de electrones (**Figura III.3**). En el CG/EM, el Espectrómetro de Masas barre repetidas veces las masas durante el experimento cromatográfico. El sistema de datos puede analizar las respuestas de diversas maneras: por un lado, se puede sumar la abundancia de iones en cada espectro y representar la gráfica en función del tiempo para obtener un cromatógrafo iónico total. Por otro lado es posible seleccionar y ver el espectro de masas a un tiempo particular del cromatograma para identificar la especie cuya elución ocurre a dicho tiempo. Y también, es factible seleccionar un valor de  $m/z$  y monitorizarlo durante el experimento cromatográfico, técnica conocida como monitorización de iones seleccionados (Skoog et al., 2010). Para considerar que este sistema funciona correctamente, es necesario que *"la calidad de los datos analíticos obtenidos con un sistema CG/EM dependa básicamente de la calidad de la separación cromatográfica"* (Dabrio, 1971).



**Figura III.3.** Esquema de un CG/EM típico. El efluente del CG pasa a la entrada de un Espectrómetro de Masas, donde se fragmentan, ionizan, analizan y detectan las moléculas del gas. Tomada de Skoog. 2010.

A continuación se enuncian algunas ventajas y limitaciones de la técnica de CG/EM (Dabrio, 1971).

Ventajas:

- Admite cualquier tipo de muestra mientras ésta se pueda volatilizar.
- Permite el estudio de sustancias que se descomponen fácilmente en contacto con la atmósfera.
- Es eficiente en la confirmación precisa y/o determinación de la estructura de la sustancia que se estudia.
- Facilita establecer con rapidez la identidad de nuevos compuestos o derivados para los que no se dispone de patrones de referencia.
- Es una técnica sensible y rápida en extremo. Entre la introducción de la muestra y la determinación de una sustancia previamente desconocida sólo se interponen, a veces, unos minutos.

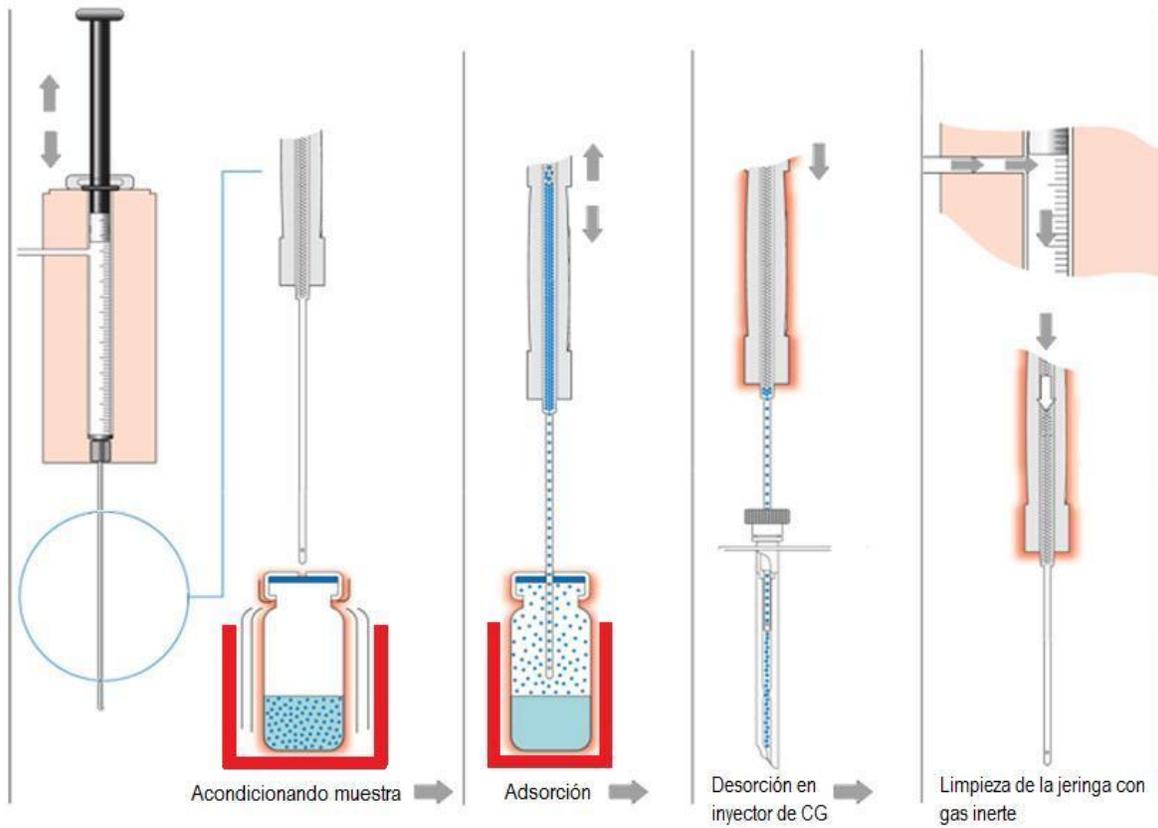
**Limitaciones:**

- La selección del gas portador en la mayoría de los instrumentos, prácticamente se reduce al helio, debido a su elevado potencial de ionización, además de ser el más eficiente y seguro.
- El flujo de la columna cromatográfica de gases viene limitado por el tipo de interfase utilizado y la capacidad de evacuación del sistema vacío.
- Cualquier ruido de fondo excesivo, por ejemplo, una fuga de aire o demasiado arrastre de la fase estacionaria, disminuye el nivel de detección del sistema.

**III.4.4 TÉCNICA DE HEADSPACE (CABEZA-CUERPO)**

Es un procedimiento analítico que extrae compuestos volátiles por medio de una jeringa a partir de una matriz compleja, la cual no es de nuestro interés. Para introducir dichos compuestos a una columna cromatográfica, el muestreador de *Headspace* actúa como inyector del CG. Analiza una alícuota de la fase gaseosa que a su vez se encuentra en equilibrio con la muestra, la cual está contenida en un vial sellado (puede encontrarse en estado líquido o sólido); posteriormente es puesta en un calentador a una temperatura entre 40 °C y 60 °C (**Figura III.4**).

Al utilizar esta técnica, existe un menor riesgo de que la muestra de gas a inyectar se contamine, además de ser más representativa. La transformación de los compuestos volátiles a fase gaseosa depende principalmente de su volatilidad (*Guichon et al., 1988; Cazes, 2005; Nollet, 2006 y McMaster, 2008*).



**Figura III.4.** Esquema de un muestreo con la técnica de Headspace. Modificada de Cazes 2005.

## CAPÍTULO IV

### OBJETIVOS

Con base en la información previa investigada para el presente trabajo, se plantean los siguientes objetivos:

#### IV.1 OBJETIVO GENERAL

✓ Obtener la cinética de reacción de la oxidación de formiato de sodio con hipoclorito de sodio y observar las implicaciones derivadas de los resultados obtenidos con el experimento *Labeled Release* de las astronaves Vikingo en Marte.

#### IV.2 OBJETIVOS PARTICULARES

 Determinar las condiciones en las que se lleva a cabo la oxidación del formiato de sodio con hipoclorito de sodio.

 Diseñar el método experimental para realizar la cinética de reacción de la oxidación del formiato de sodio en un CG/EM con *Headspace*.

 Observar qué sucede con el formiato de sodio al experimentar con los cuatro oxidantes del cloro.

 Reinterpretar los resultados obtenidos por el experimento *Labeled Release* de las astronaves Vikingo.

 Evaluar la velocidad de reacción entre el formiato de sodio y el hipoclorito de sodio.

 Optimizar el método cromatográfico para la obtención de señales (cromatogramas) en la simulación del experimento LR.

# *CAPÍTULO V*

## **METODOLOGÍA Y REACTIVOS**



## CAPÍTULO V: METODOLOGÍA Y REACTIVOS

El presente trabajo fue realizado en el Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM, utilizando y diseñando técnicas y procedimientos, con antecedentes y *de novo*.

Inicialmente se realizó una curva de calibración de CO<sub>2</sub> y después los análisis químicos teóricos para llevar a cabo la reacción de oxidación e introducirla en el CG/EM por medio de *headspace*. Todo esto utilizando material volumétrico analítico y diferentes reactivos.

### V.1 REACTIVOS

A continuación se enlistan los reactivos utilizados en el experimento:

**Tabla V.1.** Lista de reactivos utilizados

Reactivo	Fórmula	Peso (g/mol)	Pureza %	Marca
Bicarbonato de Sodio	NaHCO <sub>3</sub>	84.01	99.9	R.Q.Meyer®
Hipoclorito de Sodio	NaClO	74.44	10.0	SIGMA-ALDRICH®
Clorito de Sodio	NaClO <sub>2</sub>	90.5	80.0	SIGMA-ALDRICH®
Clorato de Sodio	NaClO <sub>3</sub>	106.44	99.0	SIGMA-ALDRICH®
Perclorato de Sodio	NaClO <sub>4</sub>	122.44	98.0	SIGMA-ALDRICH®
Ácido Bórico	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	61.83	100.3	J.T.Baker®
Sulfuro de Sodio	Na <sub>a</sub> S	248.18	99.0	J.T.Baker®
Formiato de Sodio	NaHCOO	68	99.0	SIGMA-ALDRICH®
Ácido Fosfórico	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	98	85.0	Técnica Química S.A.
Agua bidestilada	H <sub>2</sub> O	18	--	NonPlus Ultra

## V.2 INSTRUMENTOS ANALÍTICOS Y EQUIPOS

A continuación se enlistan los instrumentos y equipos utilizados:

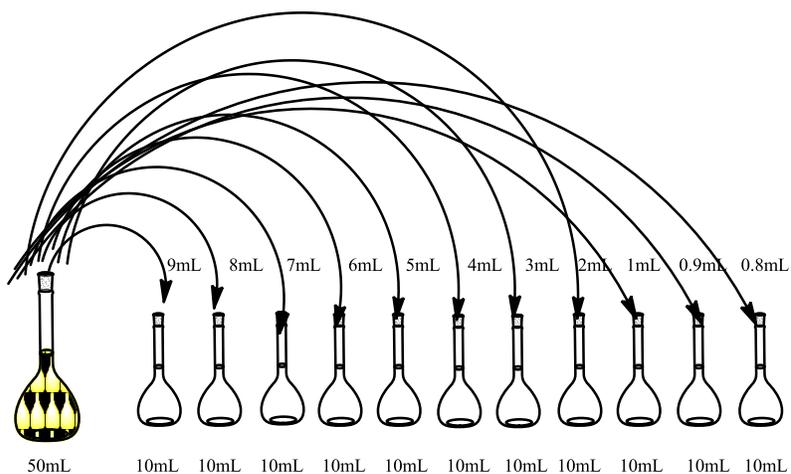
**Tabla V.2.** Lista de instrumentos analíticos y equipos

	<b>Equipo o Instrumento</b>	<b>Marca</b>	<b>Modelo</b>
	Micropipeta de 100-1000 $\mu\text{L}$	Brand <sup>®</sup>	Transferpette <sup>®</sup>
	Jeringas para insulina de 1 mL	BD <sup>®</sup>	U-100 INSULIN
	Tanque de He de 6 m <sup>3</sup>	Praxair <sup>®</sup>	--
	Tanque de N <sub>2</sub> de 8.69 m <sup>3</sup>	Praxair <sup>®</sup>	--
	Balanza analítica	OHAUS <sup>®</sup>	Discovery
	Recirculador	THERMO <sup>®</sup>	NeslabRTE7
	Cromatógrafo de Gases	VARIAN	GC/MS/MS 3800
	Espectrómetro de Masas	VARIAN	GC/MS/MS 4000
	COMBIPAL con 32 viales para <i>headspace</i>	CTCANALYTICS	
	Liofilizadora	LABCONCO	FreeZone 2.5
	Mufla	Fisher Scientific	Isotemp <sup>®</sup>

### V.3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

#### V.3.1 CURVA DE CALIBRACIÓN DE CO<sub>2</sub>

Fue preparada una solución *madre* de bicarbonato de sodio  $2 \times 10^{-2}$  M en un matraz aforado de 50 mL del cual se hicieron 12 diluciones en matraces aforados de 10 mL (**Figura V.1**), a las que se les denominó "niveles", siendo el N1 el más concentrado y el N12 el menos concentrado (**Tabla V.3**). Fueron inyectadas al sistema acoplado de análisis mediante *headspace* con el método "LR-Temp3" que fue el utilizado en los experimentos de cinética de reacción (dicho método será descrito con detalle más adelante [**V.3.3**]). También se hicieron 2 blancos a manera de control.



**Figura V.1.** Diagrama de diluciones en serie para la curva de calibración.

Las concentraciones correspondientes a los 12 niveles fueron:

**Tabla V.3.** Concentraciones de cada nivel de la curva de calibración.

NIVEL	CONCENTRACIÓN	NIVEL	CONCENTRACIÓN
N1	$2 \times 10^{-2}$ M	N7	$8 \times 10^{-3}$ M
N2	$1.8 \times 10^{-2}$ M	N8	$6 \times 10^{-3}$ M
N3	$1.6 \times 10^{-2}$ M	N9	$4 \times 10^{-3}$ M
N4	$1.4 \times 10^{-2}$ M	N10	$2 \times 10^{-3}$ M
N5	$1.2 \times 10^{-2}$ M	N11	$1.8 \times 10^{-3}$ M
N6	$1 \times 10^{-2}$ M	N12	$1.6 \times 10^{-3}$ M

### V.3.2 EXPERIMENTO DE CINÉTICA DE REACCIÓN DE LA OXIDACIÓN DEL FORMIATO CON HIPOCLORITO

Para desarrollar la técnica de este experimento, fue necesario realizar varios ensayos, la que se presenta fue la final y la que se consideró como "óptima". En el Anexo 1 se detalla con precisión los pasos seguidos y las condiciones experimentales en que se realizaron, hasta llegar a este último método (ver **Anexo 1**).

Primeramente fueron lavados con jabón "Extran MAO2" 80 tubos tipo vial de 20 mL c/u para *headspace* e introducidos en la mufla a 350 °C por un periodo de 12 h, a efecto de eliminar cualquier tipo de materia orgánica o contaminante que pudieran contener. Bajo estas mismas condiciones se trataron las tiras de aluminio que fueron utilizadas para pesar los reactivos.

Posteriormente se prepararon 4 disoluciones\*:

- ✓ disolución de sulfuro de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) a  $1.2 \times 10^{-1}$  M
- ✓ disolución de hipoclorito de sodio ( $\text{NaClO}$ ) a  $1.8 \times 10^{-1}$  M
- ✓ disolución de formiato de sodio ( $\text{NaHCOO}$ ) a  $1.2 \times 10^{-1}$  M
- ✓ disolución de ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) a 1 M

\* *Los cálculos de concentración de cada disolución se encuentran en el Anexo 2, además de las semireacciones correspondientes al hipoclorito de sodio con formiato, las cuales determinan finalmente la proporción en que reaccionan, esto también explica el por qué se trabajó con dichas concentraciones (ver **Anexo 2**).*

El equipo de CG/EM se calibró y estabilizó previamente. Antes de realizar el experimento con las muestras, se corrían "líneas base", es decir, se hizo una corrida sin inyectar muestra con la finalidad de evaluar el ruido, los contaminantes y la humedad de la columna. Estos valores de columna sola debían estar en el orden de 1 kilocuenta para ser considerados aceptables; después se inyectaban muestras de aire del laboratorio (viales vacíos) con el fin de saber cuánto  $\text{CO}_2$  era aportado por el ambiente y así restárselo a los resultados del experimento.

Todos los experimentos siempre fueron corridos bajo las mismas condiciones de análisis utilizando el método "LR-Temp3".

Para evitar la contaminación de la columna o la pérdida de muestra, constantemente eran renovadas las septas del inyector del Cromatógrafo de Gases, las cuales requieren de un tratamiento; inicialmente se dejaron inmersas en Metanol por 60 min y después por 12 h a 150 °C en la mufla.

Una vez preparadas las disoluciones anteriormente descritas, se depositó 1 mL de formiato de sodio con una micropipeta a un vial; después se selló (engargolado por pinzas); posteriormente con una jeringa para insulina se le inyectó 1 mL del agente oxidante (hipoclorito de sodio); enseguida se aplicó un poco de barniz para evitar algún tipo de fuga de gas y a continuación se incubó en el recirculador a la temperatura y tiempos propuestos (**Tabla V.4**). Una vez transcurrido el tiempo de incubación, inmediatamente se inyectaron en forma casi simultánea 1 mL de sulfuro de sodio para detener la reacción y después 1 mL de ácido fosfórico para llevar el medio hasta pH=1 (ver **Anexo 1**). Finalmente se volvió a sellar la septa del vial con barniz para evitar posibles fugas.

Una vez terminada la reacción y teniendo el CO<sub>2</sub> gaseoso en la parte no acuosa del vial, se colocó en la charola de muestreo del CG/EM para ser tomado por el brazo mecánico C-PAL el cual lo introduce al sistema de *headspace*, a las condiciones del método cromatográfico "LR-Temp3". La inyección al sistema de cromatografía fue de 500 µL de vapor sobrenadante del vial mediante una jeringa de vidrio de 1000 µL, la cual introdujo la muestra en el inyector trasero.

Por último la muestra se analizó y se obtuvo para cada caso, un cromatograma en el cual se observa un pico cromatográfico correspondiente al CO<sub>2</sub>; a éstos se les integró el área bajo la curva y se interpolaron en la curva de calibración obteniéndose datos de concentración los cuales sirven para calcular la cinética de reacción (**Figura V.2**).

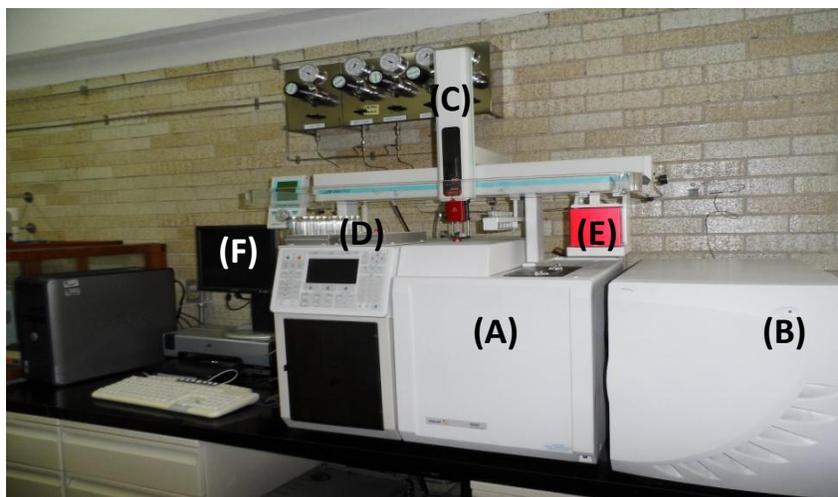
**Tabla V.4.** Temperaturas y tiempos propuestos.

Temperatura en °C	20	30	40								
Tiempo en min	0	0.1	0.5	1	3	5	10	20	30	40	60

Para cada temperatura se hicieron los 11 tiempos.

Es importante mencionar que para cada uno de los tiempos propuestos, así como para cada serie de temperaturas, el experimento se realizó por duplicado (2 viales cada tiempo) y se hicieron 2 inyecciones de cada vial, de tal manera que al final se tenían 4 respuestas o puntos para cada tiempo.

Todo el procedimiento descrito anteriormente también se realizó con los tres oxidantes restantes del cloro, pero se eligió sólo el NaClO por ser una especie estable en disolución y con la que mejor respuesta presentó; además de que a los valores de pH que se trabajó, el NaClO no dismuta. Esto se explica con mayor detalle mediante diagramas de Pourbaix (ver **Anexo 3**).



**Figura V.2. CG/EM del Laboratorio.** (A) Cromatógrafo de Gases acoplado a (B) Espectrómetro de Masas con (C) automuestreador CTC-PAL para headspace, (D) viales del experimento, (E) horno de incubación-calentamiento y (F) cromatograma.

### V.3.3 MÉTODO CROMATOGRÁFICO "LR-Temp3"

El método LR-Temp3 fue obtenido a partir de la corrección del LR-X, método previamente diseñado por personal del Laboratorio, el cual tenía como

objetivo simular las condiciones del experimento *Labeled Release*. Al realizar varias pruebas con dicho método, se le fueron haciendo modificaciones obteniendo mejores cromatogramas, quedando finalmente con las siguientes condiciones:

### Automuestreador CombiPAL

**Tabla V.5.** *Condiciones del automuestreador CombiPAL*

Modo de inyección	CG Headspace
Jeringa requerida	1 mL Headspace
Temperatura de la Jeringa	80.0 °C
Agitador de la muestra	Agitar y calentar
Temperatura del agitador	50.0 °C
Tiempo de incubación	0:05:00 min
Rpm de la incubación	500 rpm
Agitador encendido	4 seg
Agitador apagado	2 seg
Inyector	trasero
Tiempo de limpieza de la jeringa	45 seg
Tiempo del ciclo CG (para preparar la siguiente muestra)	0:12:00 min

### Cromatógrafo de Gases (CG) 3800

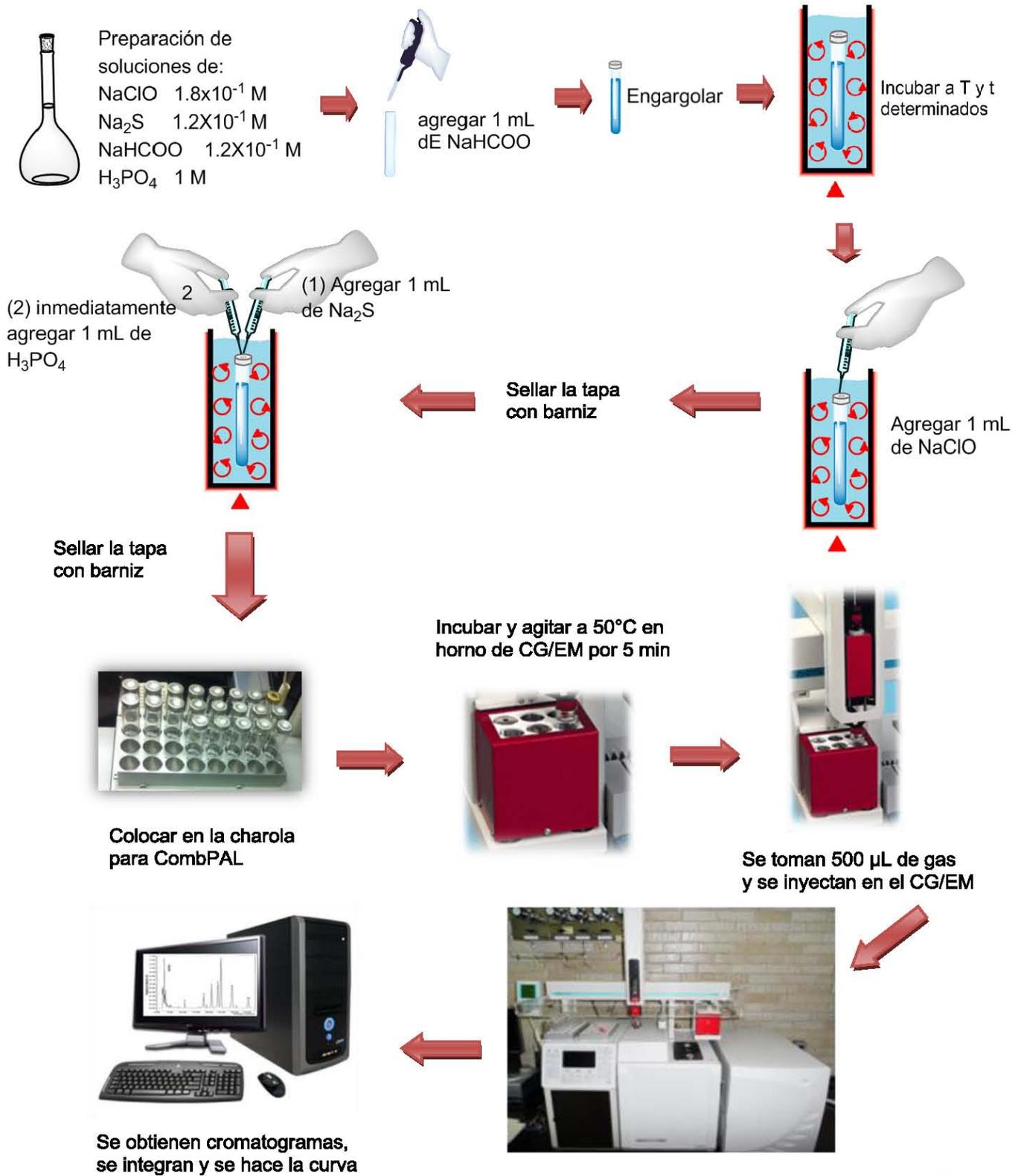
**Tabla V.6.** *Condiciones del Cromatógrafo de Gases*

Tipo de inyección	Split
Radio	1:10
Temperatura del inyector	100 °C
Presión de gas (He)	1 mL/min
Columna	Paraboncu. Copolimero de estireno dimetil-benceno. 50 m de longitud, 0.32 mm de diámetro interno y 50 µm de película de fase estacionaria
Rampa de calentamiento (Total=15 min de análisis)	Isoterma a 50 °C por 5 min, después rampa de 20 °C/min hasta 240 °C manteniéndose 0.5 min.

**Espectrómetro de Masas (EM) 4000****Tabla V.7.** *Condiciones del Espectrómetro de Masas*

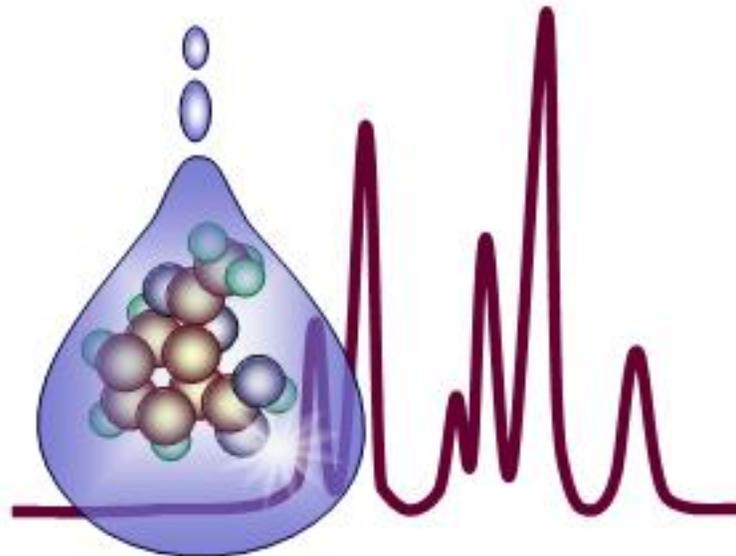
<b>Espectrómetro de Masas</b>	<b>Trampa de iones</b>
<b>Ionización</b> (impacto electrónico a 70 eV)	Interna (dentro de la trampa de iones)
<b>PROGRAMA</b>	
<b>1ero</b>	Filamento apagado por 7 min
<b>2do (adquisición en Auto-SIS que es un rango alrededor del ion) aquí se monitorean iones del 43-45</b>	Filamento encendido entre 7 y 7.5 min
<b>3ero</b>	Ionización apagada de 7.5 a 15 min

V.3.4 DIAGRAMA EXPERIMENTAL



# ***CAPÍTULO VI***

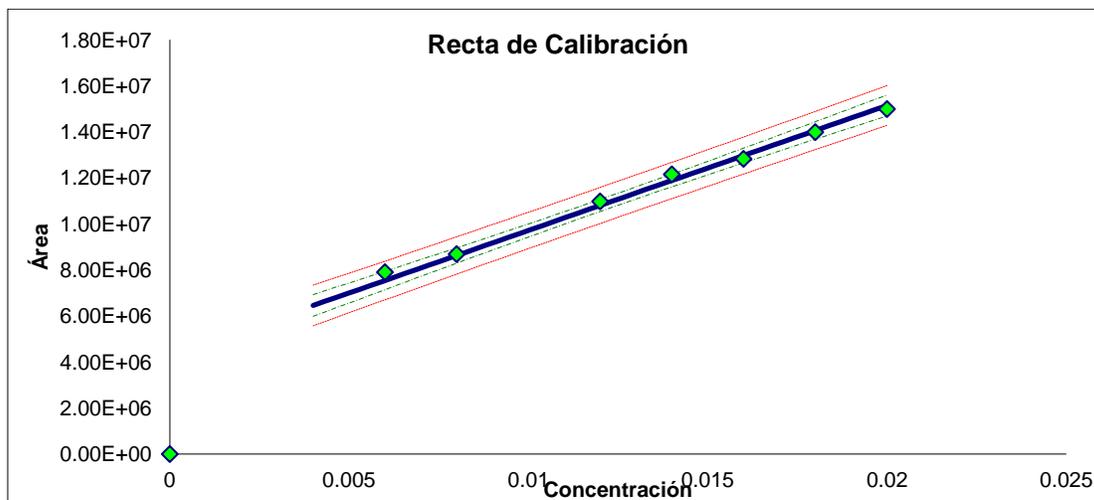
## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**



## CAPÍTULO VI: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### VI.1 CURVA DE CALIBRACIÓN DE CO<sub>2</sub>

La curva de calibración es del tipo estándar externo. Se hicieron 11 diluciones a partir de una disolución madre de NaHCO<sub>3</sub> que estaba a una concentración de  $2 \times 10^{-2}$  M. Posteriormente fueron inyectadas en el CG/EM usando el método "LR-Temp3". Adicionalmente fueron analizados 3 blancos para los cuales fue obtenida una respuesta promedio de  $1.35 \times 10^6$ . Es importante mencionar que en la **Fig. VI.1** cada punto corresponde al valor promedio de cuatro determinaciones. Debido a que la curva presentaba un coeficiente de correlación relativamente bajo a causa de los últimos valores de concentración que eran muy bajos, se decidió utilizar 8 niveles, de esta forma se mejoró el valor de *R*. El riesgo que se decidió correr en nuestros experimentos fue del 5 %.



**Figura VI.1.** Curva de calibración de CO<sub>2</sub> con un cinturón de confianza de  $\alpha=5\%$ .

Se realizó un análisis estadístico (ver **ANEXO 4**) de regresión entre las dos variables, con la finalidad de asegurar una linealidad entre ellas. Esto se hizo con un cinturón de confianza de  $\alpha=5\%$  y la pérdida de dos grados de libertad; se pretendió ajustar la curva a 0, sin embargo no fue posible ya que el CO<sub>2</sub> atmosférico no se puede despreciar y resulta significativo con valores fuera del cinturón de confianza. En la **Tabla VI.1** se resumen los resultados del análisis estadístico. El límite de detección calculado fue de  $3.96 \times 10^{-3}$  gramos de CO<sub>2</sub>.

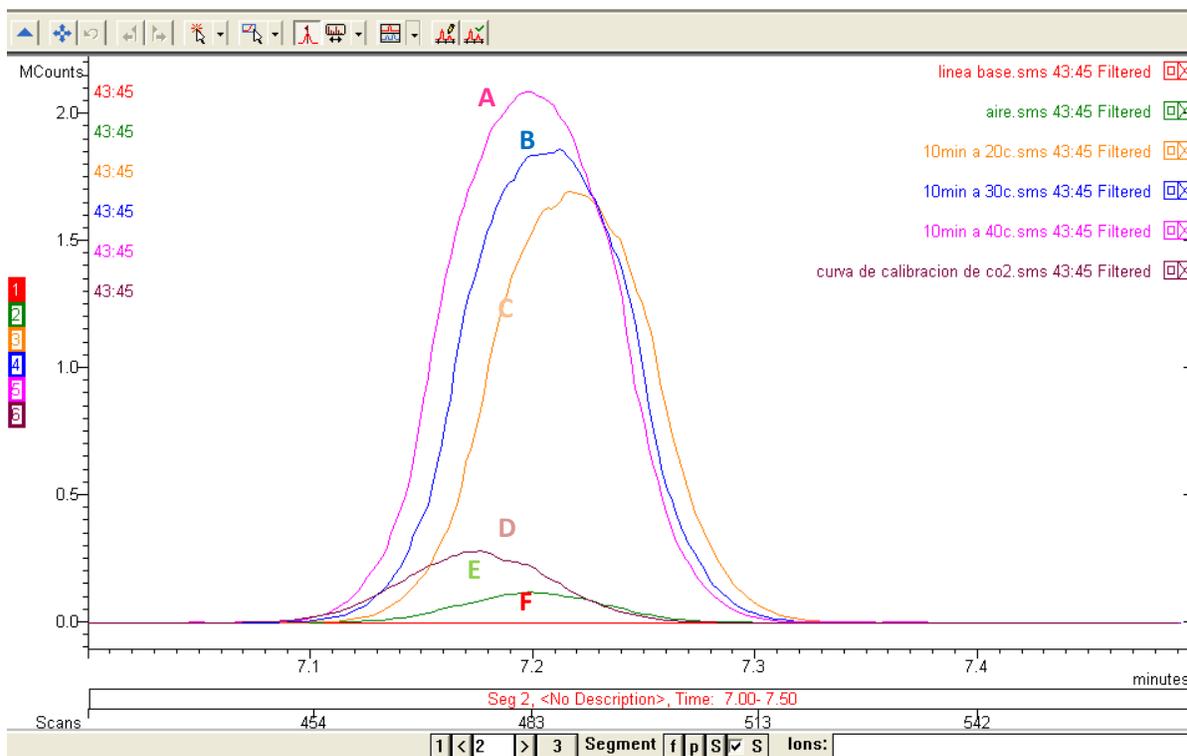
**Tabla VI.1.** Resumen de análisis estadístico

Dato estadístico	Valor
Riesgo ( $\alpha$ )	5%
No. de datos (n)	8
Ordenada (a)	4280000
Se ordenada	263825.244
Pendiente (b)	543000000
Se pendiente	19691741.3
Grados de libertad (g.l.)	6
t student (tablas)	2.22
Coefficiente de correlación (R)	0.996

## VI.2 EXPERIMENTO DE CINÉTICA DE REACCIÓN DE LA OXIDACIÓN DEL FORMIATO CON HIPOCLORITO

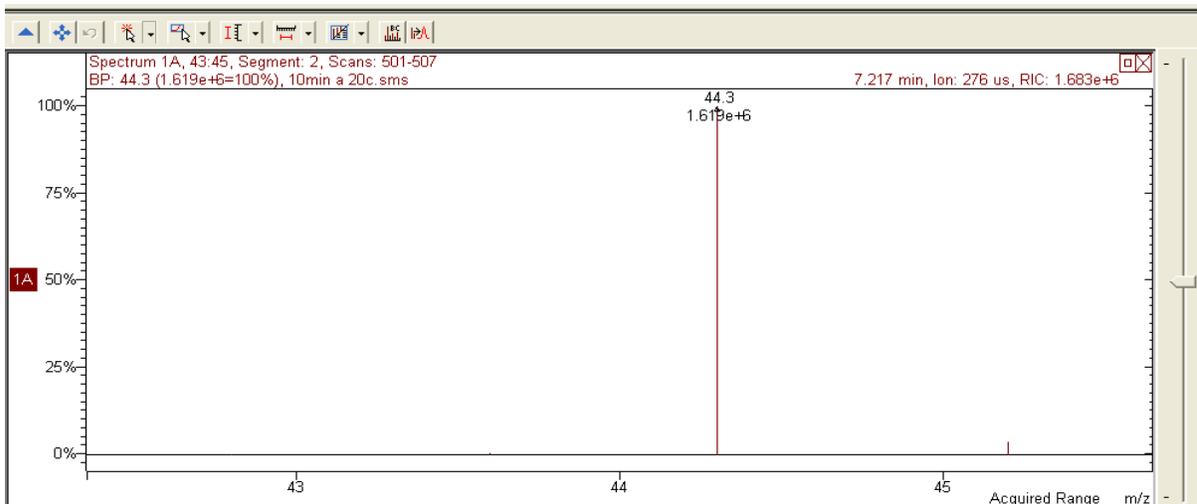
A continuación se presentarán y analizarán los resultados obtenidos dividiéndolos por temperaturas: 20 °C, 30 °C y 40 °C. El parámetro que variamos en cada caso es el tiempo de reacción. Para cada temperatura se hicieron un total de 44 inyecciones al equipo de CG/EM; de cada una se obtuvieron cromatogramas que indican la separación de CO<sub>2</sub>, esto debido a su tiempo de retención en la columna cromatográfica; en el EM se midió la abundancia además de monitorear los iones del 44 al 46.

Al observar estos cromatogramas se advirtió una gran semejanza entre todos los que integraron la curva de calibración y los de las 3 temperaturas con sus 11 tiempos correspondientes. La única diferencia entre ellos era la abundancia de CO<sub>2</sub> y por ende el área integrada bajo la curva (**Figura VI.2**).



**Figura VI.2.** Ejemplos de cromatogramas de  $\text{CO}_2$  (megacuentas vs tiempo). Experimento con 10min a: (A)  $40^\circ\text{C}$ , (B)  $30^\circ\text{C}$ , (C)  $20^\circ\text{C}$ , (D) un punto bajo de curva de calibración, (E) aire y (F) línea base.

Para mejorar la sensibilidad del Espectrómetro de Masas se prefirió hacer un método SIM en vez de un método SCAN, e inclusive para evitar en lo más posible la contaminación del filamento, éste se apagó los primeros 7 minutos del análisis y posteriormente se encendió por 50 segundos; después se vuelve a apagar. El CG presentó picos *gaussianos* en el lapso del filamento encendido (**Figura VI.3**). Para identificar a este compuesto se inyectó bajo las mismas condiciones cromatográficas un estándar de  $\text{CO}_2$ , adicionalmente se comparó el patrón de fragmentación del pico obtenido en un método SCAN, contra patrones de fragmentación de compuestos contenidos en la biblioteca Wiley 138; posteriormente sólo monitoreamos los iones 44, 45 y 46. La **Fig. VI.3**, muestra el ion molecular y pico base correspondiente al dióxido de carbono.



**Figura VI.3.** Espectro de masas en donde se observa el ion 44 que es el ion molecular y pico base del dióxido de carbono.

Una vez obtenidos los cromatogramas para cada tiempo y temperatura de reacción, se integraron e importaron a un archivo de excel. A continuación se explica un ejemplo (T=20 °C), de cómo fueron tratados los resultados de las áreas bajo la curva del CG para conformar cada punto del gráfico de evolución de CO<sub>2</sub> del experimento (**Tabla VI.2**).

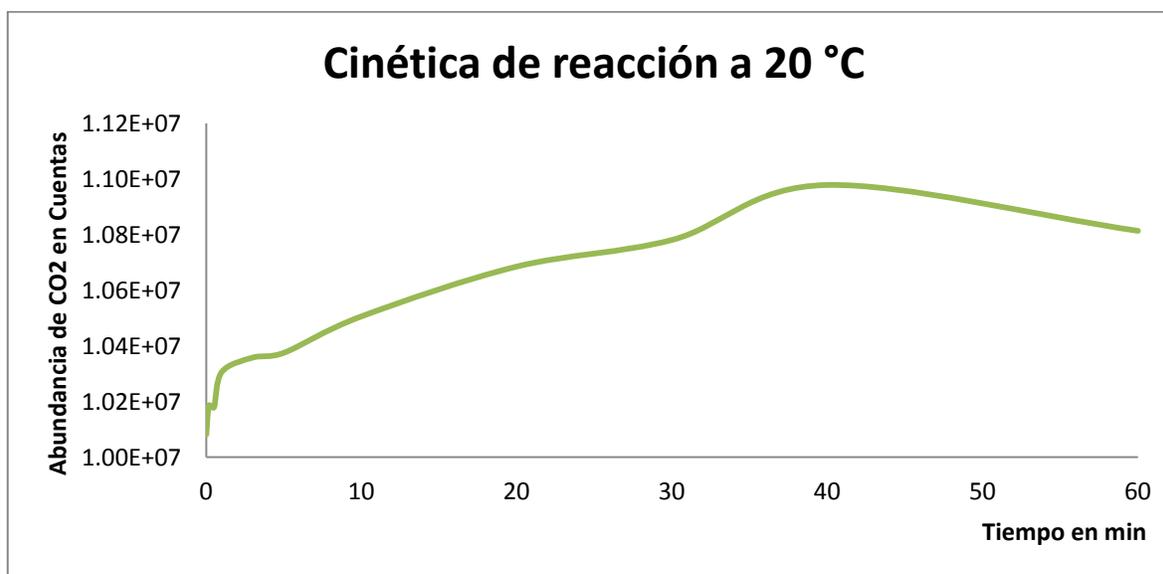
**Tabla VI.2.** Datos de las áreas obtenidas por el CG/EM del t<sub>0</sub> y t<sub>10</sub>seg

Plot 1				Tiempo 0			
c:\varianws\pavel\hipoclorito pruebas\sulfuro\exp 5 a 20c\tiempo 0.sms	Retention Ti	Area	Signal/Nois Scan Description		Promedio	Desviacion	Error
7.212	8.88E+06	23	43:45 (2)		1.01E+07	1.29E+06	1.28E+01
Plot 2							
c:\varianws\pavel\hipoclorito pruebas\sulfuro\exp 5 a 20c\tiempo 0 001r.s	Retention Ti	Area	Signal/Nois Scan Description				
7.217	9.05E+06	22	43:45 (2)				
Plot 3							
c:\varianws\pavel\hipoclorito pruebas\sulfuro\exp 5 a 20c\tiempo0r.sms	Retention Ti	Area	Signal/Nois Scan Description				
7.206	1.11E+07	21	43:45 (2)				
Plot 4							
c:\varianws\pavel\hipoclorito pruebas\sulfuro\exp 5 a 20c\tiempo 0r001 .s	Retention Ti	Area	Signal/Nois Scan Description				
7.233	1.13E+07	21	43:45 (2)				
Plot 5				Tiempo 10 seg			
c:\varianws\pavel\hipoclorito pruebas\sulfuro\exp 5 a 20c\10seg.sms	Retention Ti	Area	Signal/Nois Scan Description		Promedio	Desviacion	Error
7.201	9.26E+06	23	43:45 (2) 43:45 (2)		1.02E+07	1.07E+06	1.05E+01
Plot 6							
c:\varianws\pavel\hipoclorito pruebas\sulfuro\exp 5 a 20c\10seg001.sms	Retention Ti	Area	Signal/Nois Scan Description				
7.2	9.37E+06	20	43:45 (2) 43:45 (2)				
Plot 7							
c:\varianws\pavel\hipoclorito pruebas\sulfuro\exp 5 a 20c\10segr.sms	Retention Ti	Area	Signal/Nois Scan Description				
7.214	1.07E+07	22	43:45 (2) 43:45 (2)				
Plot 8							
c:\varianws\pavel\hipoclorito pruebas\sulfuro\exp 5 a 20c\10segr001.sms	Retention Ti	Area	Signal/Nois Scan Description				
7.208	1.15E+07	20	43:45 (2) 43:45 (2)				

Por cada tiempo existen 4 réplicas correspondientes a las 4 inyecciones (dos del tubo 1 y dos del tubo *réplica*); esas cuatro áreas (en rosa) se promediaron; en color naranja se muestra el promedio, la desviación estándar y su porcentaje de error ( $\sigma \cdot 100/x$ ); el promedio corresponde al primer punto de la curva de reacción, es decir al tiempo cero. En la tabla también se pueden apreciar datos como el tiempo de retención al cual fue integrada esa área, el ruido, la ruta de acceso, etc.

### VI.2.1 CINÉTICA DE REACCIÓN A 20 °C

Una vez inyectadas las 44 muestras por la técnica de *headspace* al CG-EM, se integraron las áreas de los picos de cada cromatograma en todos sus tiempos, se promediaron y se obtuvo la gráfica que se presenta en la **Fig. VI.4**, en la que se observa que conforme pasa el tiempo existe una clara tendencia en el incremento de CO<sub>2</sub>, sin embargo se aprecia que en el último punto de la curva (60 min) hay una disminución, debido probablemente a una fuga.



**Figura VI.4.** Cinética de reacción de la oxidación de NAHCOO con NaClO a 20 °C.

Posterior a esto, se determinaron las concentraciones para cada punto de la curva de 20 °C a partir de la curva de calibración, usando la ecuación de la recta y  $= 6 \times 10^8 (x) + 3 \times 10^6$ , dando como resultado las concentraciones que se muestran en la **Tabla VI.3**.

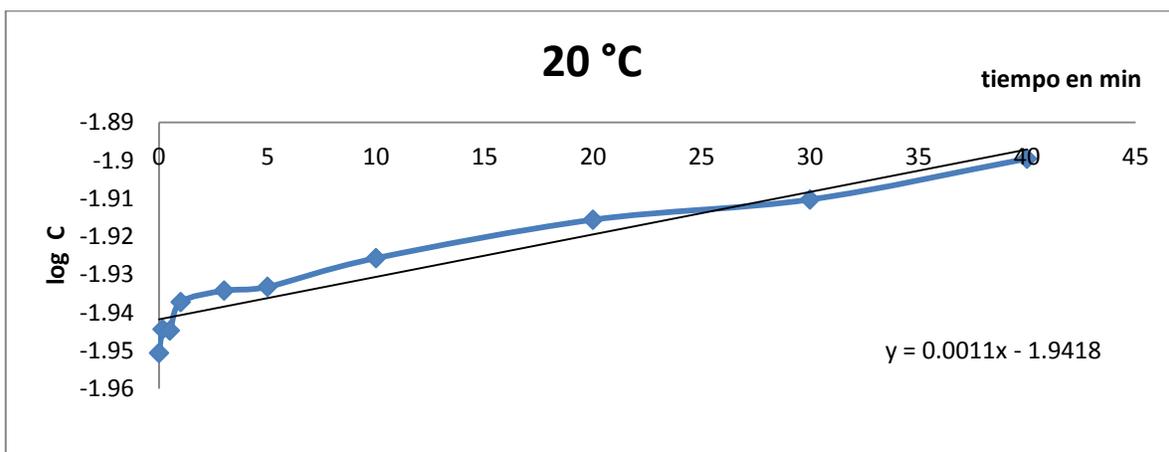
**Tabla VI.3.** Concentraciones de los datos a 20 °C

Respuesta	Concentración (M)	Tiempo (min)
1.01E+07	1.12E-02	0
1.02E+07	1.14E-02	0.166
1.02E+07	1.14E-02	0.5
1.03E+07	1.16E-02	1
1.04E+07	1.16E-02	3
1.04E+07	1.17E-02	5
1.05E+07	1.19E-02	10
1.07E+07	1.21E-02	20
1.08E+07	1.23E-02	30
1.10E+07	1.26E-02	40
1.08E+07	1.23E-02	60

Una vez calculadas las concentraciones y los tiempos, se determinó el orden de la reacción (Riaño, 2007). Se utilizó la fórmula:

$$v = \log C - kt/2.303$$

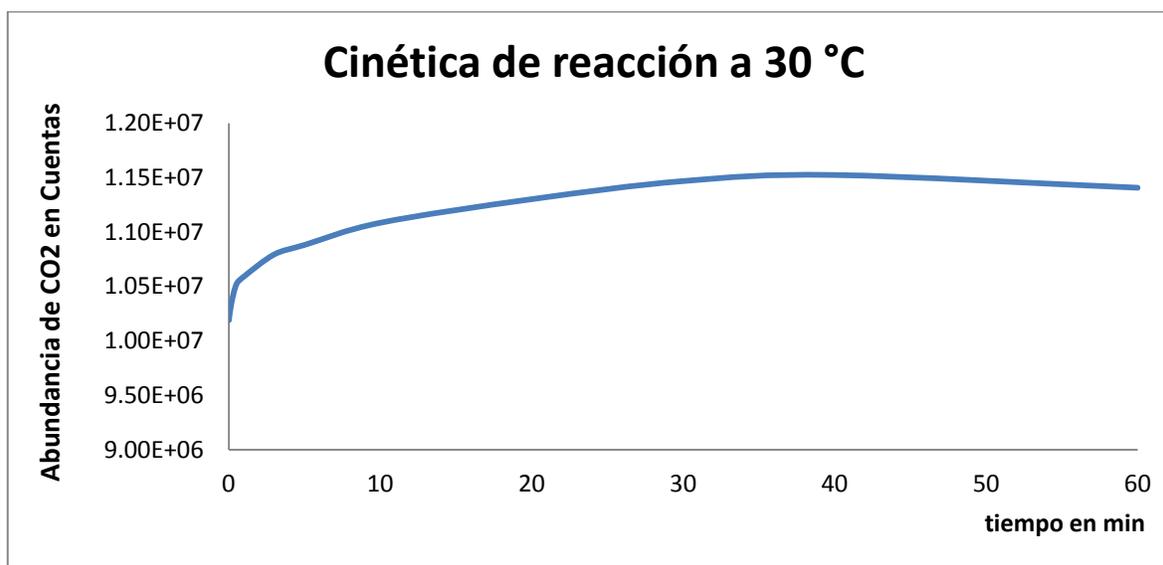
donde k es la constante de velocidad, v es la velocidad de reacción a un tiempo determinado (t) y una concentración determinada (C); al graficar log C vs tiempo (Figura VI.5), se observó un comportamiento lineal, por lo que se determinó que era una reacción de primer orden, se obtuvo la ecuación de la recta de donde se sabe que la pendiente es  $m = k/2.303$ .

**FIGURA VI.5.** Gráfica de log C a tiempo de 20 °C, en minutos para determinar el orden de reacción.

la pendiente  $m$  tiene un valor de 0.0011, la cual se multiplicó por 2.303 y aplicando el logaritmo inverso dio como resultado una constante de velocidad  $k=10^1$ .

### VI.2.2 CINÉTICA DE REACCIÓN A 30 °C

Al igual que el experimento anterior, también fueron inyectadas 44 muestras. En la **Figura VI.6** se muestra la cinética de reacción a 30 °C, la cual se obtuvo bajo los mismos criterios.



**Figura VI.6.** Cinética de reacción de la oxidación de  $\text{NaHCO}_3$  con  $\text{NaClO}$  a 30 °C.

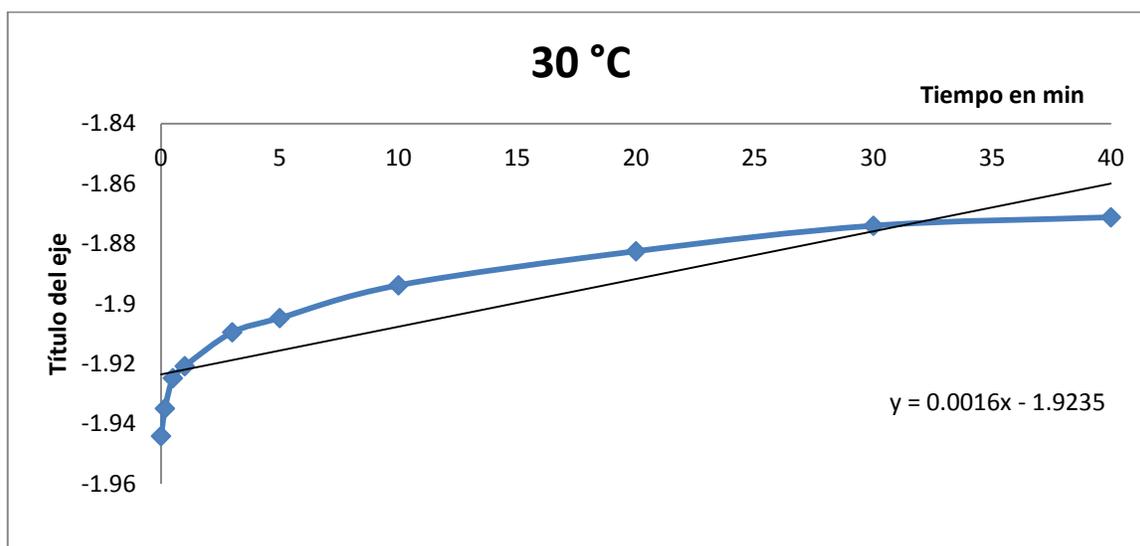
En esta curva se observa aumento de  $\text{CO}_2$  liberado al incrementarse el tiempo de reacción, sin embargo al último tiempo no sigue esta tendencia, debido a una posible fuga. A diferencia de la curva de 20 °C, la curva de 30 °C presenta un aumento en el número de cuentas para cada valor de tiempo de reacción, lo cual resulta lógico si considera que cuando una reacción se calienta, aumenta su velocidad y por lo tanto la concentración de los productos, que en este caso es el dióxido de carbono.

Se determinó el orden de reacción, para ello primero se calcularon las concentraciones de  $\text{CO}_2$  (**Tabla VI.4**), después se graficó  $\log C$  vs tiempo para

obtener la pendiente  $m$  y de ésta despejar la constante de velocidad  $k$  (Figura VI.7).

**Tabla VI.4.** Concentraciones de los datos a 30 °C

Respuesta	Concentración (M)	Tiempo (min)
1.02E+07	1.14E-02	0
1.03E+07	1.16E-02	0.166
1.05E+07	1.19E-02	0.5
1.06E+07	1.20E-02	1
1.08E+07	1.23E-02	3
1.09E+07	1.25E-02	5
1.11E+07	1.28E-02	10
1.13E+07	1.31E-02	20
1.15E+07	1.34E-02	30
1.15E+07	1.35E-02	40
1.14E+07	1.33E-02	60



**FIGURA VI.7.** Gráfica de  $\log C$  vs tiempo en minutos para determinar el orden de reacción a 30 °C.

de donde sabemos que:

$$m = k/2.303 \quad \text{despejamos}$$

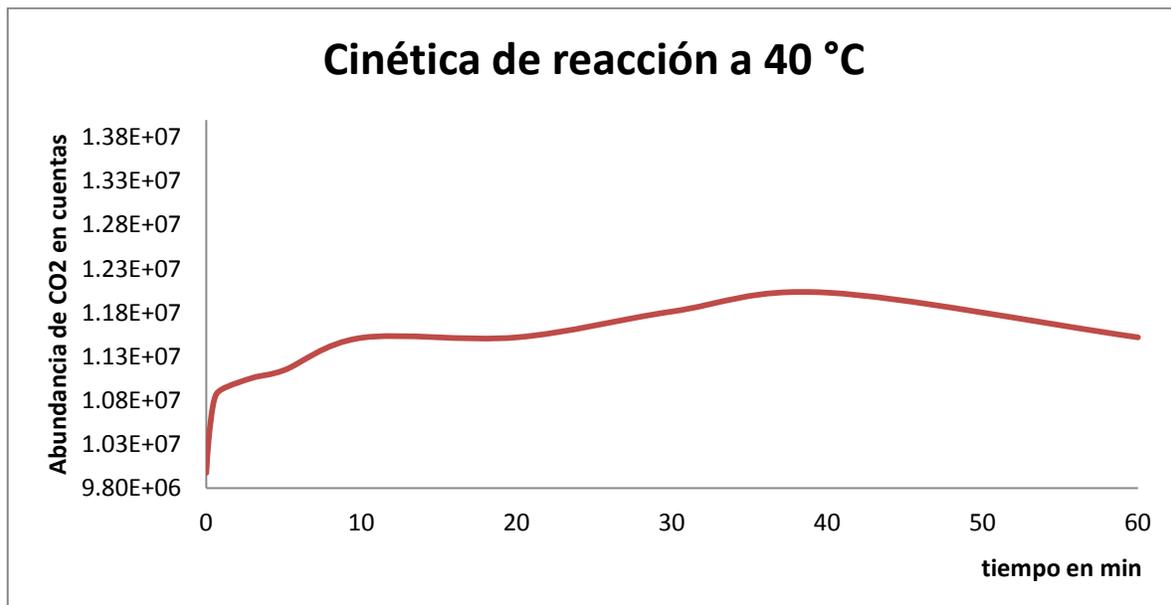
$$m \cdot 2.303 = k \quad \text{sustituimos}$$

$0.0016 \cdot 2.303 = k$  sacar logaritmo inverso

$k=10^1$

### VI.2.3 CINÉTICA DE REACCIÓN A 40 °C

Se realizó el experimento a una temperatura de 40 °C, el procedimiento experimental y estadístico fue exactamente el mismo que las 2 temperaturas anteriores, obteniendo como resultado la curva que se muestra en la **Figura VI.8**.



**Figura VI.8.** Cinética de reacción de la oxidación de  $\text{NaHCO}_3$  con  $\text{NaClO}$  a 40 °C.

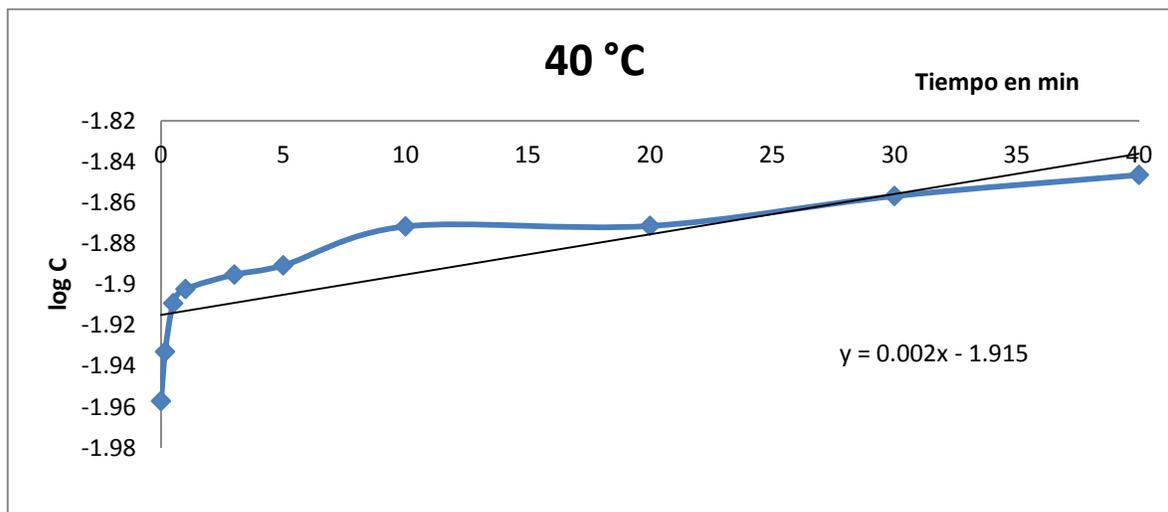
El comportamiento de este último experimento no varió en mucho de los dos anteriores, pues al principio se observa un incremento considerable hasta aproximadamente el minuto 6-7; de ahí en adelante la evolución es más lenta e incluso al final se vuelve a observar una disminución, la que puede deberse, probablemente, a una fuga dentro del vial.

La constante de reacción se obtuvo de la misma forma que las dos anteriores dando un valor de  $k=10^1$ . La **Tabla VI.5**, muestra los datos de concentración obtenidos a 40 °C y a diferentes tiempos de reacción;

en la **Figura VI.9** se muestra como se determinó el orden y la constante de velocidad de dicha reacción.

**Tabla VI.5.** Concentraciones de los datos a 40 °C

Respuesta	Concentración (M)	Tiempo (min)
9.98E+06	1.10E-02	0
1.04E+07	1.17E-02	0.166
1.08E+07	1.23E-02	0.5
1.09E+07	1.25E-02	1
1.11E+07	1.27E-02	3
1.11E+07	1.29E-02	5
1.15E+07	1.34E-02	10
1.15E+07	1.34E-02	20
1.18E+07	1.39E-02	30
1.20E+07	1.42E-02	40
1.15E+07	1.34E-02	60



**FIGURA VI.9.** Gráfica de  $\log C$  vs tiempo en minutos para determinar el orden de reacción a 40 °C.

De manera común en la literatura se reportan los órdenes de reacción como el decremento de la concentración de un reactante, sin embargo en este trabajo se está monitoreando la presencia del producto ( $\text{CO}_2$ ), es por esto que se observa esta tendencia en los órdenes de reacción (ascendente).

### VI.3 COMPARACIÓN DE LOS DATOS OBTENIDOS CON RESPECTO A LA MISIÓN VIKINGO DE LA NASA

Cuando las astronaves Vikingo analizaron el suelo marciano en 1976, mediante el experimento de Liberación Isotópica Marcada (*Labeled Release*), se registró la evolución de  $^{14}\text{CO}_2$  provenientes de 7 nutrientes marcados isotópicamente (*Levin y Straat, 1976, 1977*).

La liberación de  $^{14}\text{CO}_2$  en las primeras 48 horas fue *rápida* y la cantidad aproximadamente del 4 al 6 % del total del  $^{14}\text{C}$ . Sin embargo esta descomposición fue atribuida a uno de los 7 nutrientes: el formiato (*Klein et al., 1976a; Levin and Straat, 1976, Ponnampertuma et al., 1977; Oyama et al., 1976; Valdivia-Silva, 2009*).

La astronave *Phoenix* que llegó al ártico marciano en 2008 demostró la presencia de percloratos y algunos otros compuestos oxidantes del cloro en la superficie (*Stoker et al., 2010*). Normalmente los percloratos ( $\text{ClO}_4^-$ ) se encuentran asociados a sus demás especies oxidantes; sin embargo hasta la fecha no ha sido determinado en qué cantidad exactamente se encuentran estos otros oxidantes en la superficie marciana.

En el 2003 Quinn y colaboradores sugieren que la incidencia actual de la radiación por UV en el suelo marciano puede descomponer a los percloratos presentes en la superficie, produciendo compuestos oxidados altamente reactivos como el clorato, clorito e hipoclorito; además realizaron una serie de experimentos donde se irradiaron percloratos y observaron las tasas en las que se descomponía dando como resultado: 17 % perclorato, 39 % clorato, 8 % clorito y 26 % hipoclorito (*Quinn et al., 2011*). Derivado de esto, es factible suponer que existe una cantidad considerable de hipoclorito de sodio en la superficie de Marte, y que al estar en contacto con el formiato de sodio reaccionó de manera importante, emitiendo cinéticas como las observadas por los Vikingo en 1976.

Con el presente trabajo se corroboró que el formiato de sodio es un excelente compuesto oxidable, ya que presenta gran reactividad al ponerlo en contacto con un oxidante fuerte como el hipoclorito.

En el experimento que se realizó en el Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios, se observaron tendencias muy similares a las obtenidas por las astronaves Vikingo, la influencia de la temperatura en la reacción se ve reflejada en las abundancias, siendo mayores a altas temperaturas (**Figura VI.10**).

El tiempo en el que se llevó a cabo esta reacción de oxidación fue extremadamente rápido para las 3 temperaturas, sin embargo cabe señalar que las concentraciones usadas en el laboratorio fueron altas en comparación con las del Vikingo. Esto se refleja en las cantidades de CO<sub>2</sub> desprendidos y medidos por el CG/EM que fueron en el orden de Megacuentas, sin embargo en el Vikingo fueron de kilocuentas. Se trabajó de esta forma porque resulta complicado controlar todas las posibles interferencias usando la técnica de *headspace*, y al trabajar con concentraciones muy pequeñas, la probabilidad de error aumenta y la detección del equipo empieza a verse mermada.

Un punto de suma importancia es el hecho de que no se haya trabajado con suelos, en Marte el Vikingo tomó muestras de regolito e hizo experimentos *in situ*. Esto también pudo haber influido para que las cinéticas obtenidas en el laboratorio hayan sido muy rápidas ( 1h ) al no tener una matriz tan compleja. Se sabe que los percloratos, por lo menos en la Tierra, se encuentran siempre asociados a nitratos y demás minerales; en Marte la mezcla de una gran serie de minerales, sales y diversos compuestos pudo afectar la velocidad de la oxidación del formiato marcado isotópicamente, haciéndola más lenta.

Las constantes de velocidad que se obtuvieron ( $k = 10^1$ ) para 20 °C, 30 °C y 40 °C respectivamente, no pueden ser consideradas como confiables ya que los modelos matemáticos para una cinética no terminan de ajustarse totalmente.

El orden de reacción no presentó una tendencia característica de alguno de los gráficos típicos de primer, segundo u orden cero, a pesar de haber agotado varios modelos matemáticos; esto se puede deber a que la reacción es muy rápida y se alcanza el equilibrio demasiado pronto (en el los primeros 3 minutos). Otra propuesta es repetir los experimentos variando la concentración de solo uno de los reactivos y dejando los demás constantes. También se intentó ajustando los primeros datos obtenidos de la curva al modelo de cinética, pero el comportamiento seguía inconsistente.

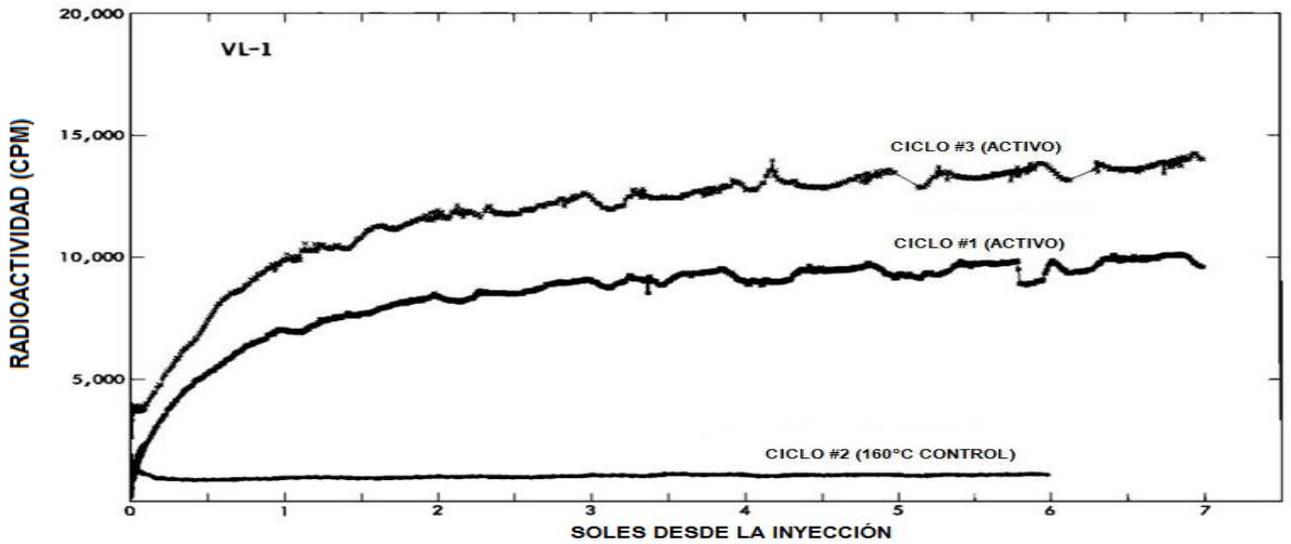
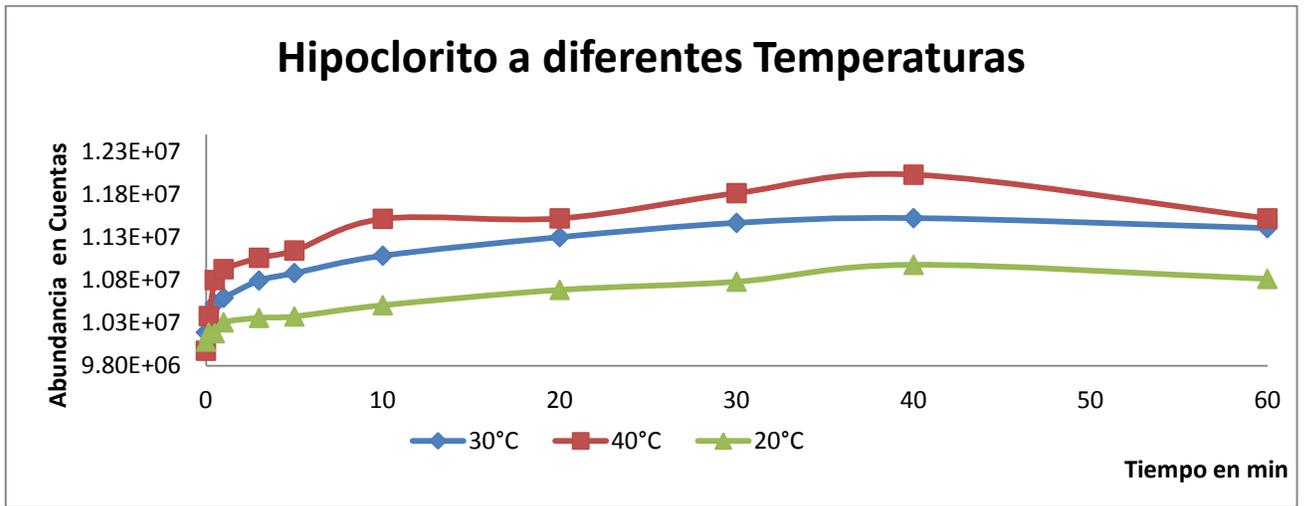
A pesar de que se trabajó a diferentes temperaturas, las  $k$  fueron casi iguales y no se puede apreciar un cambio considerable en las velocidades entre una temperatura y otra. Es necesario mencionar que para poder determinar el orden de la reacción, se decidió eliminar el último punto correspondiente al minuto 60 de las 3 temperaturas, ya que en los 3 casos se observó una disminución en la producción de  $\text{CO}_2$ . Se piensa que esto no afecta en gran medida ya que la tendencia es clara, y el hecho de tener ácido sulfhídrico (gas) y  $\text{CO}_2$  en un vial caliente durante 60 min aumenta la probabilidad de sufrir una fuga difícil de controlar.

El experimento en el laboratorio se hizo con los 4 oxidantes del cloro, y con base en los diagramas de  $E^\circ$  vs pH se determinó que en solución las especies del cloro dismutan, dejando únicamente estables al ion hipoclorito y cloruros. Si en Marte de manera natural se ionizan los percloratos en el suelo, puede que se encuentren ya formadas sus especies oxidadas, y si además de manera conjunta se les agrega agua (disolución de nutrientes) como lo hizo el *Labeled Release*, es posible que éstas hayan dismutado favoreciendo aún más la formación de los compuestos más estables del cloro en solución: el hipoclorito, como se observó en este trabajo, reacciona rápida y efectivamente con el formiato. Lo anterior nos aproxima a una posible explicación de los resultados que obtuvo el experimento *Labeled Release* que llevaban consigo las astronaves Vikingo.

La comparación entre los tres experimentos realizados en el laboratorio y el *Labeled Release*, muestran una gran semejanza (**Figura VI.10**).



**Figura VI.10.** Comparación de los tres experimentos hechos en el Laboratorio y el experimento Labeled Release del VL-1 en 1976.



***CAPÍTULO VII***  
**CONCLUSIONES**

**CAPÍTULO VII: CONCLUSIONES**

Se obtuvieron los gráficos de reacción de la oxidación de Formiato de sodio con hipoclorito de sodio a diferentes temperaturas (20 °C, 30 °C y 40 °C) y a diferentes tiempos (0, 0.16, 05, 1, 3, 5, 10, 20, 30, 40, 60 min), observándose una tendencia creciente de abundancia de CO<sub>2</sub> conforme avanza el tiempo de reacción.



No hubo respuesta de oxidación del formiato en presencia de perclorato y clorato. El clorito presentó una oxidación poco significativa, en tanto que el hipoclorito resultó ser el oxidante más fuerte en solución para las condiciones en las que se trabajó y en presencia del formiato.



Es posible que la respuesta obtenida por las astronaves Vikingo del experimento de Liberación Isotópica Marcada (*Labeled Release*), se deban a la presencia de la mezcla de oxianiones del cloro en el suelo marciano o de la actividad principal de uno de ellos: el hipoclorito, ya sea porque se encuentra de manera natural en el suelo y/o por dismutación de las especies por la presencia de humedad.



Se pretendió determinar el orden de reacción para la descomposición de formiato en presencia de hipoclorito, sin embargo no fue posible ya que los modelos matemáticos de varios órdenes de reacción no se ajustaron a los resultados. Se propone repetir los experimentos variando uno de los reactantes, dejando los demás sin variar y así observar si los gráficos se ajustan mejor a algún modelo matemático de predicción de cinética.



Se comprobó que las condiciones en las cuales se lleva a cabo la reacción de oxidación entre NaHCOO y el NaClO son en un inicio con la presencia de un reductor mucho más fuerte que el formiato y posteriormente en medio ácido para evitar una redisolución de CO<sub>2</sub> en el medio acuoso.

# ***CAPÍTULO VIII***

## **PERSPECTIVAS**



## CAPÍTULO VIII

### PERSPECTIVAS

#### VIII.1 PARTICULARES (*proyecto de posgrado*)

Al concluir el presente trabajo, se encontraron las limitaciones y ventajas de trabajar con ciertas técnicas y reactivos. Por esta razón se investigaron exhaustivamente mejoras en la metodología para obtener resultados aún más confiables. Por ejemplo, en la literatura se encontró un reductor igual de fuerte que el sulfuro de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) para detener la reacción: el cloruro de cromo. Éste tiene como ventaja no desprender subproductos gaseosos como el sulfuro (ácido Sulfhídrico), además de virar de color al oxidarse por el paso de  $\text{Cr}^{+2}$  a  $\text{Cr}^{+3}$ , lo que hace que la presión dentro del vial no sea tan fuerte y se reduzca considerablemente la probabilidad de fuga.

Además de hacer experimentos con este nuevo reductor, se pretende trabajar con nuevas temperaturas y nuevos tiempos, tratando de simular en mejores condiciones el experimento *Labeled Release*. Es posible que la utilización de suelos con Hipoclorito, arroje resultados de tal importancia que nos acerque a registrar mejores cinéticas de evolución de  $\text{CO}_2$ .

También existe la expectativa de que al trabajar esta reacción de oxidación con los 6 nutrientes restantes, se puedan obtener datos interesantes que nos permitan cotejar con lo ya realizado a efecto de tener una mejor visión y/o interpretación de los resultados de los Vikingo.

Para poder afirmar con mayor confianza la presencia de las especies del Cloro con las que se trabaja durante la reacción se propone realizar una cinética de reacción potenciométrica.

Se pretende repetir los experimentos para determinar correctamente el orden de reacción, el cual puede corregirse utilizando variaciones en la concentración de uno de los reactantes, dejando los demás constantes.

## VIII.2 GENERALES

### VIII.2.1 MISIÓN CURIOSITY

La misión Laboratorio de Ciencia de Marte (Mars Science Laboratory, MLS por sus siglas en inglés) lleva consigo el paquete más avanzado de instrumentos analíticos para realizar experimentos científicos jamás enviado a la superficie marciana. El robot que opera dichos instrumentos es el *Curiosity*; enviado por la NASA con la finalidad de averiguar las características químicas, geológicas y climatológicas de Marte; además de determinar si el planeta pudo ser capaz de albergar vida en el pasado o presente, es decir, investigará la habitabilidad de Marte.

Este robot es el más grande de todos los que la NASA ha enviado al planeta rojo. Con el tamaño de un auto compacto y una altura de 2 m, el *Curiosity* está diseñado para operar por lo menos 2 años (tiempo terrestre) en la superficie marciana, gracias a que el vehículo lleva un sistema de energía de radioisótopos que genera electricidad a partir del calor de la desintegración radiactiva de Plutonio.

La sonda en la que viajaba el *Curiosity* despegó en noviembre del 2011 y amartizó exitosamente el 6 de agosto del presente año. Utilizando instrumentos sofisticados de ingeniería, descendió en el cráter Gale, sitio donde se sabe que existen arcillas, sedimentos y compuestos minerales que sólo se forman en presencia de agua. Por ello es considerado un lugar ideal en la búsqueda de componentes químicos básicos para la vida (formas de Carbono). Es así como el robot (considerado un laboratorio móvil), lleva consigo una serie de instrumentos analíticos que realizarán diferentes investigaciones (**Tabla VIII.1**).

Tabla VIII.1 Instrumentos del Curiosity

INSTRUMENTO	FUNCIÓN
<b>SAM:</b> Análisis de muestras de Marte	Conjunto de 3 instrumentos: CG/EM, Espectrómetro láser sintonizable. Buscar y medir la abundancia de C,H,O,N
<b>APXS:</b> Espectrómetro de rayos X de partículas alfa	Mide la abundancia de elementos en rocas y suelos
<b>ChemCam:</b> Química y cámara	Utiliza un láser para examinar la composición y la textura de las rocas y suelo a una distancia de hasta 9 m
<b>ChemMin:</b> Química y mineralogía, Difracción y fluorescencia de rayos X	Identifica y mide la abundancia de diferentes minerales, tales como Olivino y geotita en rocas y suelo
<b>MastCam:</b> Cámara de mástil	Obtiene imágenes y videos a color con las que se pueden formar panorámicas
<b>Mahli:</b> Cámara del brazo manipulador	Actúa como lente de mano de un Geólogo que ofrece vistas en primer plano de minerales, texturas y superficies cercanas a rocas.
<b>RAD:</b> Detector de fuga de radiación	Mide e identifica radiación de alta energía en la superficie marciana incluyendo radiación del espacio, de la superficie y atmósfera.
<b>DAN:</b> Albedo dinámico de Neutrones	Detectar neutrones de la superficie; neutrones lentos pueden indicar la presencia de agua líquida bajo la superficie o hielo.
<b>REMS:</b> Estación de monitoreo medio ambiental del robot	Informa diariamente sobre los cambios en la temperatura del aire, del suelo, radiación ultravioleta, presión atmosférica, humedad, velocidad y dirección
<b>MARDI:</b> Cámara de descenso	Toma video a color del descenso y amortizaje.

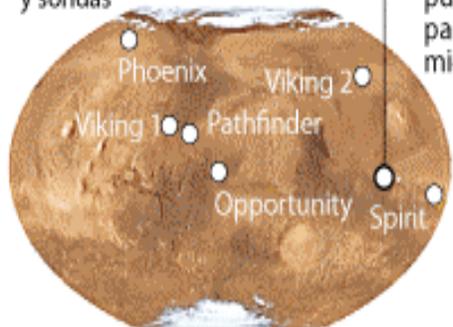
### VIII.2.2. EXPERIMENTO DE ANÁLISIS DE MUESTRAS DE MARTE (SAM)

El *Curiosity* utiliza esta herramienta para buscar compuestos orgánicos, moléculas basadas en el Carbono. La búsqueda de productos orgánicos es importante en ambientes marcianos ya que los microorganismos no pueden existir sin ella (en la vida tal y como la conocemos). Sin embargo estos compuestos pueden existir sin presencia de vida. El experimento SAM permite detectar bajas concentraciones de una variedad amplia de moléculas orgánicas, más eficaz que cualquier otro instrumento enviado a Marte; estudia el polvo de rocas y muestras de suelo, las cuales son depositadas en una de las dos chimeneas en la cubierta rover ("back") y luego a tazas pequeñas de procesamiento dentro del rover "cuerpo". Es importante para el *Curiosity* encontrar compuestos orgánicos y presencia de agua en el cráter Gale, ya que de ser así sugeriría la posible presencia de vida. Si no encuentra materia orgánica el siguiente paso sería determinar el origen de las moléculas y la naturaleza de su conservación conforme al tipo de roca en el que se encuentre. Si no identifica material orgánico en la superficie tal vez un mejor lugar para buscar podría ser en el subsuelo.

Figura VIII.1 El amartizaje del Curiosity.

## El amartizaje

MAPA DE LA SUPERFICIE DE MARTE  
○ Sitios ya explorados por robots y sondas



Curiosity visitará el cráter Gale, que pudo ser propicio para la vida microbiana.

Lanzamiento: 26 de noviembre de 2011 desde Cabo Cañaveral (Florida)

Distancia del trayecto hasta Marte: 570 millones de kilómetros

Costo: \$ 2.500 millones

CÓMO DESCENDERÁ EL ROBOT

Ingreso en la atmósfera de Marte el próximo 6 de agosto.

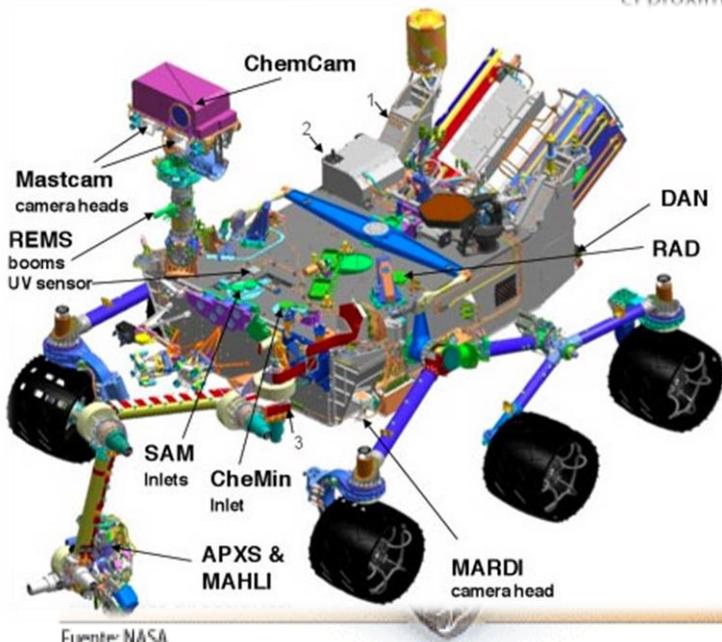
Apertura de los paracaídas y lanzamiento del escudo térmico.

Expulsión de la grúa y del vehículo.

Encendido de los retrocohetes de la grúa.

Separación del vehículo

La operación comenzará 6 minutos y medio después del ingreso de Curiosity en la atmósfera de Marte.



Fuente: NASA

AFP/EL UNIVERSO

Actualmente este robot ha reportado la presencia de compuestos del cloro (oxidantes) además de organoclorados, lo cual refuerza la importancia del presente trabajo, pues sustenta que lo que pudo haber observado la astronave Vikingo haya sido la actividad de una oxidación por compuestos oxidantes del cloro, sin embargo no se sabe cuál de todas las especies oxidantes es la que tuvo mayor actividad o quizás una combinación de todas.

# *CAPÍTULO IX*

# **ANEXOS**



## ANEXO 1

Inicialmente se hicieron inyecciones de formiato de sodio con hipoclorito de sodio y se le agregó ácido bórico 0.1M para detener la reacción. Esto era porque se suponía que en este equilibrio redox al introducir un equilibrio ácido-base colateral se detendría la reacción. Sin embargo no se obtuvieron resultados confiables pues aún se dudaba si la respuesta de CO<sub>2</sub> obtenida era propia del formiato o si el hipoclorito también aportaba CO<sub>2</sub> al prepararse la solución. Derivado de ello se desgasificó el hipoclorito previamente congelado, se colocó en un reactor y se hizo vacío para eliminar toda la presencia de CO<sub>2</sub> que pudiera aportar. Se analizó en el CG/EM y ya no se encontraron aportaciones de CO<sub>2</sub>. Posteriormente se inyectaron viales de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> y NaClO solos, para observar la presencia de CO<sub>2</sub> y saber cuánto aportaba cada uno sin reaccionar. Las cantidades resultantes de CO<sub>2</sub> fueron bajas.

Ante la pobreza de estas cantidades se incubaron los viales a 70 °C para favorecer la producción de CO<sub>2</sub>. Los resultados mejoraron notablemente y se modificó el método cromatográfico que no incluía calentamientos desde un inicio, agregándose una incubación por 8 min a 50 °C a cada vial, justo antes de inyectar la muestra gaseosa en la columna cromatográfica.

Aunque estos resultados fueron positivos, las áreas obtenidas no tenían la cantidad suficiente y se decidió utilizar ácido fosfórico 0.1 M para acidificar totalmente el medio ya que con el ácido Bórico el pH era ~7. En efecto, los registros de CO<sub>2</sub> aumentaron, porque ya no había una redisolución del mismo en el medio a pH básico.

Para que una señal sea cuantificable debe ser por lo menos tres veces más grande que la señal del ruido (línea base), esto se cumplió en todos los casos.

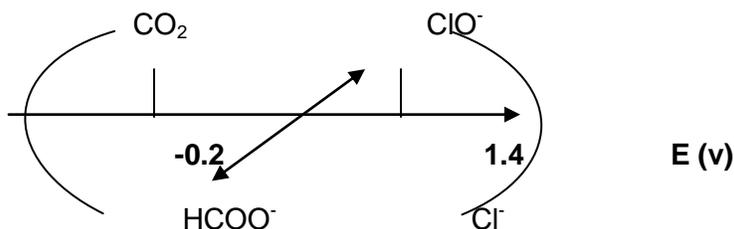
El experimento se realizó con los cuatro oxianiones del cloro y podemos concluir que: no se observó liberación de  $\text{CO}_2$  para el clorato ni el perclorato. El clorito manifestó desprendimiento de  $\text{CO}_2$  en cantidades relativamente bajas en comparación con el hipoclorito, que presentó una gran abundancia. Para comprobar que la reacción se llevaba a cabo totalmente (termodinámicamente hablando), se hicieron pruebas de presencia de cloruros, si éstos llegaban a estar presentes, entonces la oxidación podría considerarse cuantitativa. Los  $\text{Cl}^-$  fueron encontrados en el hipoclorito y el clorito mediante su precipitación con plata ( $\text{AgCl}$ ), mientras que en el clorato y perclorato no se observó ninguna precipitación.

Al analizar los resultados de las abundancias de  $\text{CO}_2$  del experimento, se observó que había inconsistencias, pues a pesar de haber observado cantidades considerables de este gas, no se apreció ninguna tendencia cinética; lo cual hizo suponer que la reacción nunca se habría parado.

Al inyectar  $\text{H}_3\text{PO}_4$  en el vial, el pH se vuelve ácido y así se favorece la presencia de  $\text{CO}_2$  gaseoso libre y disponible. Además evita que exista el equilibrio con Bicarbonato, esto sucede a valores alcalinos, reduciendo la concentración de  $\text{CO}_2$  a causa de una redisolución con el medio. Con base en este razonamiento, se dedujo que la reacción NO se detenía. Para que esto realmente sucediera habría que utilizar un reductor más fuerte que el  $\text{NaHCOO}$ , para que el agente oxidante (oxianiones del cloro) reaccionaran preferentemente con él antes de hacerlo con el formiato.

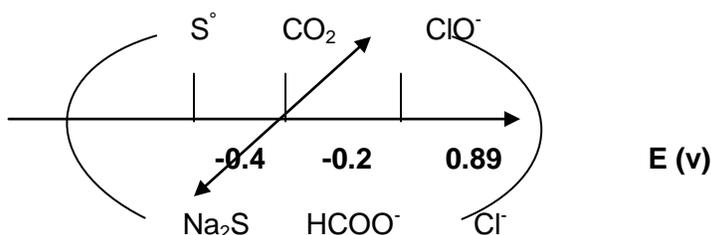
Después de una exhausta búsqueda se encontraron 2 reductores más fuertes que el formiato ( $\text{Na}_2\text{S}$  y  $\text{CrCl}_2$ ). El criterio de selección se hizo con base en la siguiente escala de predicción de reacciones en función de su potencial normal estándar ( $E^\circ$ ).

1ero



El Hipoclorito reacciona con el formiato teniendo como productos  $\text{CO}_2$  y  $\text{Cl}^-$ . Ésta es una reacción cuantitativa (según el criterio que enuncia que la diferencia entre potenciales debe ser mayor a 0.3 volts). Una vez que se sabe esto, el siguiente paso fue detener la reacción. Después de que sucede la oxidación, queda un exceso de  $\text{NaClO}$  ya que se encuentra en mayor concentración (para asegurar la oxidación), y se agregó el segundo reductor ( $\text{Na}_2\text{S}$ ).

2do



De esta forma el hipoclorito deja de reaccionar con el formiato para hacerlo con el sulfuro de sodio; parando la reacción de oxidación. El problema con este paso es que el pH de la solución cambia a 14, y a estos valores el  $\text{CO}_2$  se redisuelve con el medio para su equilibrio con carbonatos. Para evitar esto, se agregó inmediatamente 1 mL  $\text{H}_3\text{PO}_4$  1M que acidifica el medio ( $\text{pH}=1$ ) quedando el  $\text{CO}_2$  disponible.

Aunque el método aparentaba ser bueno, los resultados en las curvas eran inconsistentes y en ocasiones ya no seguía la tendencia lógica de una cinética de reacción (a un mayor tiempo de reacción mayor es la abundancia y viceversa). Es por esto que se revisó meticulosamente la técnica y se concluyó que la presencia de  $\text{Na}_2\text{S}$  producía  $\text{H}_2\text{S}$  (gas) como subproducto, el cual tiene una presión alta en comparación con el  $\text{CO}_2$  haciendo que éste pudiera fugarse por los pequeños orificios hechos por las inyecciones en la septa del vial.

Lo anterior puede explicar que el automuestreador tomara una cantidad menor y por ende la respuesta en el cromatograma se viera afectada también. El experimento se realizaba todo en un mismo día, dejando en total 23 viales en la charola del CTC-PAL. De cada vial se hacían 2 inyecciones y la duración de la corrida cromatográfica entre una inyección y otra era de ~30 min. Esto hace pensar que para cuando el automuestreador tomara el último vial correspondiente al último tiempo, si éste presentaba fuga, ya habrían pasado casi 22 horas y la fuga habría sido aún mayor en ese lapso de espera.

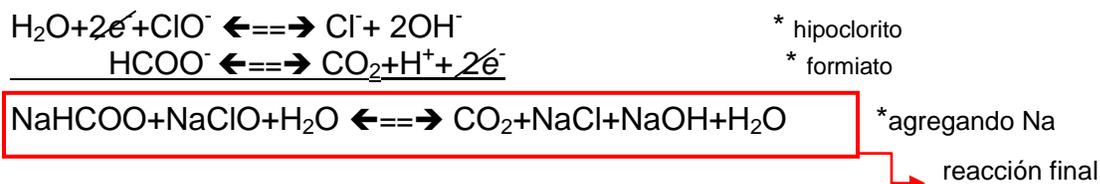
Fue así como se propuso no preparar los 23 tubos de corrido, sino por tandas. Primero se hizo en 2 tandas de 11 y no se observaron cambios; después en 3 tandas de 8 y tampoco se obtuvieron datos consistentes. No fue sino hasta que se hizo en tandas de 2 viales que los valores de los puntos de la curva fueron adecuados. Se prepararon 2 viales (correspondientes a un tiempo  $x$ ) y se esperaba a que el CG/EM los analizara y después se preparaban los 2 correspondientes al siguiente tiempo, así hasta terminar con los 23 viales. Esto significó jornadas de prácticamente 24 horas dentro del laboratorio.

Después de haberlo realizado de esta manera, la tendencia fue clara y las variaciones disminuyeron casi en su totalidad, obteniendo curvas de cinética mejores.

## ANEXO 2

Primeramente se presentarán las semireacciones y reacción final entre el hipoclorito y el formiato así como todos los cálculos de las soluciones correspondientes al experimento de oxidación; posteriormente se presentarán los tres oxianiones restantes y las reacciones finales entre ellos y el formiato de sodio.

## Caso del hipoclorito



**Solución de hipoclorito de sodio en 25 mL a  $1.8 \times 10^{-1} \text{ M}$**

$$0.025 \text{ L} \left( \frac{0.18 \text{ mol}}{1 \text{ L}} \right) \left( \frac{74.5 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) \left( \frac{100\%}{10\%} \right) \left( \frac{1 \text{ mL}}{1.3 \text{ g}} \right) = 2.57 \text{ mL de solución de hipoclorito de sodio}$$

**Solución de formiato de sodio en 25 mL a  $1.2 \times 10^{-1} \text{ M}$**

$$0.025 \text{ L} \left( \frac{0.12 \text{ mol}}{1 \text{ L}} \right) \left( \frac{68 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) \left( \frac{100\%}{99\%} \right) = 0.20 \text{ g de formiato de sodio}$$

**Solución de sulfuro de sodio en 25 mL a  $1.2 \times 10^{-1} \text{ M}$**

$$0.025 \text{ L} \left( \frac{0.12 \text{ mol}}{1 \text{ L}} \right) \left( \frac{248.18 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) \left( \frac{100\%}{99\%} \right) = 0.75 \text{ g de sulfuro de sodio}$$

**Solución de ácido fosfórico en 25 mL a 1 M**

$$0.025 \text{ L} \left( \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ L}} \right) \left( \frac{98 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) \left( \frac{100\%}{85\%} \right) \left( \frac{1 \text{ mL}}{1.7 \text{ g}} \right) = 1.7 \text{ mL de solución de ácido sulfúrico}$$

La proporción en la que reaccionan el NaClO y el NaHCOO es 1:1

**Caso del clorito**

reacción final

Proporción 2:1

**Caso del clorato**

reacción final

Proporción 3:1

**Caso del perclorato**

reacción final

Proporción 4:1

**ANEXO 3**

Los diagramas de Pourbaix son representaciones gráficas de los equilibrios químicos REDOX y ÁCIDO-BASE. En el presente trabajo se hicieron todas las ecuaciones de las curvas de todas las especies del cloro, tomando en cuenta todas sus dismutaciones en disolución. A continuación se describen a detalle las ecuaciones realizadas para cada especie del Cloro sin tomar en cuenta sus dismutaciones, es necesario primero observarlas en conjunto para posteriormente determinar los cruces entre cada curva y de esta manera reanalizar cada ecuación y por ende cada sistema nuevo que se forme.

Antes de empezar el análisis es necesario saber los  $E^\circ$  de cada par redox así como sus valores de pKa (Dean, 1999).

PAR REDOX	POTENCIAL
$\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$	1.39
$\text{HClO}/\text{Cl}_2$	1.63
$\text{HClO}_2/\text{HClO}$	1.674
$\text{ClO}_3^-/\text{HClO}_2$	1.157
$\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-$	1.226

PAR ÁCIDO-BASE	pKa
$\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$	-
$\text{ClO}^-/\text{HClO}$	7.49
$\text{ClO}_2^-/\text{HClO}_2$	1.96
$\text{ClO}_3^-/\text{HClO}_3$	-1
$\text{ClO}_4^-/\text{HClO}_4$	-10

**Par  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  , ( 0/1-)**

\*Se plantea la reacción balanceada en masa y carga  $2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$

\*Se escribe la ecuación de Nernst para el sistema y se resuelve para encontrar el potencial normal estándar  $E^\circ$ .

$$E_{\text{eq}} = E^\circ + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}^-]^2}$$

$E^\circ = 1.39 + 0.03(0)$  \_\_\_\_\_ se supone que se trabaja a condiciones normales, entonces las concentraciones de las especies valen 1

$$E^\circ = 1.39$$

\* Independiente de pH

En este caso no hay dependencia del pH para este sistema redox, al graficar, sólo se verá una línea recta a ese valor de  $E^\circ$ .

**Par  $\text{HClO}/\text{Cl}_2$ , (1+/0)**

\*Se plantea la reacción balanceada en masa y carga



\*Se escribe la ecuación de Nernst para el sistema y se resuelve para encontrar el potencial normal condicionado  $E^\circ'$ .

$$E_{\text{eq}} = E^\circ + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\text{HClO}]^2 [\text{H}^+]^2}{[\text{Cl}_2]}$$

$$E^\circ' = 1.63 - 0.06\text{pH} \quad (1) \quad \text{_____ esta ecuación sólo es válida a } \text{pH} < 7.49$$

En este caso hay dependencia del pH para este sistema redox, para graficar, también debemos tomar en cuenta las formas ácido-base que forma, es decir el par  $\text{HClO}/\text{ClO}^-$  con un  $\text{pK}_a$  de 7.49 y escribimos la otra reacción de este sistema:

**Par  $\text{ClO}^-/\text{Cl}_2$ , (1+/0)**

\*Se escribe la ecuación de Nernst para el sistema y se resuelve para encontrar el potencial normal condicionado  $E^\circ$ .

$$E_{\text{eq}} = E^\circ + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\text{ClO}^-][\text{H}^+]^4}{[\text{Cl}_2]}$$

$$E^\circ = E^\circ - 0.12\text{pH} \quad (2) \quad \text{esta ecuación sólo es válida a } \text{pH} > 7.49$$

para encontrar el valor de  $E^\circ$  de esta nueva ecuación, se igualan ambas ecuaciones (en naranja) y tomando un pH de 7.49 quedando entonces:

$$1.63 - 0.06(7.49) = E^\circ - 0.12(7.49)$$

se despeja  $E^\circ$

$$E^\circ = 1.63 - 0.06(7.49) + 0.12(7.49)$$

$$E^\circ_1 = 2.07$$

ahora que conocemos el nuevo valor de  $E^\circ$  podemos graficar la curva de  $E^\circ$  vs pH para los estados de oxidación del cloro 0/+1, en pH de 0 a 7.49 se utilizará la primera ecuación en naranja (1) y de pH 7.49 a 14 se utilizará la segunda ecuación en naranja (2), esto se verá como un "doblez" en la curva. Este procedimiento y razonamiento fue utilizado para los demás estados de oxidación.

**Par  $\text{HClO}_2/\text{HClO}$ , (3+/1+)**

$$E_{\text{eq}} = E^\circ + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\text{HClO}_2][\text{H}^+]^2}{[\text{HClO}]}$$

$$E^\circ = 1.674 - 0.06\text{pH} \quad \text{válido en } \text{pH} < 1.96$$

**Par HClO/CIO<sub>2</sub><sup>-</sup>, (1+/3+)**

$$E_{\text{eq}} = E^\circ + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\text{ClO}_2^-][\text{H}^+]^3}{[\text{HClO}]}$$

$$E^\circ = E_2^\circ - 0.09\text{pH} \quad \text{válido en } 1.96 < \text{pH} < 7.49$$

$$E_2^\circ = ???$$

Se igualan ecuaciones a un pH = 1.6

$$1.674 - 0.06(1.96) = E^\circ - (0.09)(1.96)$$

$$E_2^\circ = 1.674 - 0.06(1.96) + (0.09)(1.96)$$

$$E_2^\circ = 1.73$$

**Par ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>/ClO<sup>-</sup>, (3+/1+)**

$$E_{\text{eq}} = E^\circ + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\text{ClO}_2^-][\text{H}^+]^2}{[\text{ClO}^-]}$$

$$E^\circ = E_3^\circ - 0.06\text{pH} \quad \text{válido en } \text{pH} > 7.49$$

$$E_3^\circ = ???$$

Se igualan ecuaciones a un pH = 7.49

$$1.73 - 0.09(7.49) = E_3^\circ - 0.06(7.49)$$

$$E_3^\circ = 1.73 - 0.09(7.49) + 0.06(7.49)$$

$E_3^\circ = 1.50$  \_\_\_\_\_ en estos últimos 3 últimos casos del mismo edo. de oxidación observaremos la curva con dos "dobles" que indican el cambio de especie y de  $E^\circ$ .

**Par  $\text{ClO}_3^-/\text{HClO}_2$ , (5+/3+)**

$$E_{\text{eq}} = E^\circ + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\text{ClO}_3^-][\text{H}^+]^3}{[\text{HClO}_2]}$$

$$E^\circ = 1.157 - 0.09\text{pH} \quad \text{válido en } \text{pH} < 1.96$$

**Par  $\text{ClO}_3^-/\text{ClO}_2^-$ , (5+/3+)**

$$E_{\text{eq}} = E^\circ + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\text{ClO}_3^-][\text{H}^+]^2}{[\text{ClO}_2^-]}$$

$$E^\circ = E_4^\circ - 0.06\text{pH} \quad \text{válido en } \text{pH} > 1.96$$

Se igualan ecuaciones a un  $\text{pH} = 1.96$

$$1.157 - 0.09(1.96) = E_4^\circ - 0.06(1.96)$$

$$E_4^\circ = 1.157 - 0.09(1.96) + 0.06(1.96)$$

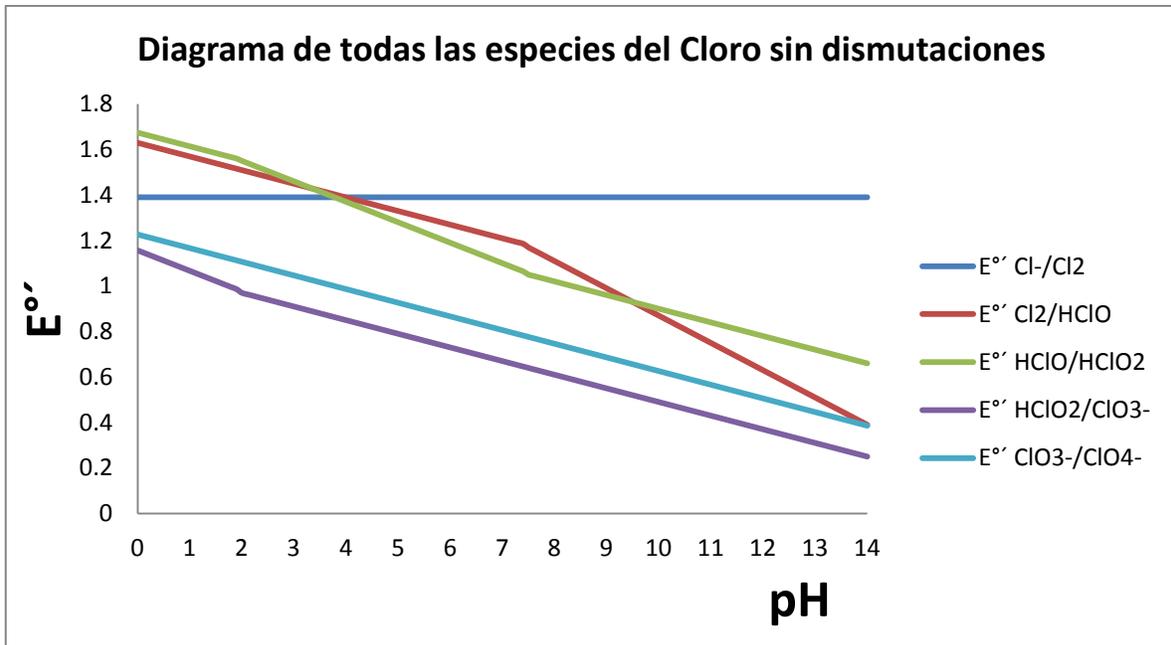
$E_4^\circ = 1.098$  en estos últimos 2 últimos casos del mismo edo. de oxidación observaremos la curva con un "doblez" que indica el cambio de especie y de  $E^\circ$ .

**Par  $\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-$ , (7+/5+)**

$$E_{\text{eq}} = E^\circ + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\text{ClO}_4^-][\text{H}^+]^2}{[\text{ClO}_3^-]}$$

$$E^\circ = 1.226 - 0.06\text{pH}$$

Al introducir en excel las 9 ecuaciones correspondientes a cada especie y a cada valor de  $\text{pH}$ , se tabuló y se obtuvo la siguiente gráfica:



Como se puede observar existen varios cruces entre las curvas, cada uno representa una dismutación, para la cual se dará un ejemplo de cómo se corrigió.

Primero se toman 2 ecuaciones de dos curvas que se intersecten:

Par Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup> E° = 1.39



$$E_{\text{eq}} = E^\circ + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}^-]^2}$$

$$E^\circ = 1.39 + 0.03(0) \quad \text{condiciones normales valen 1}$$

$E^\circ = 1.39$

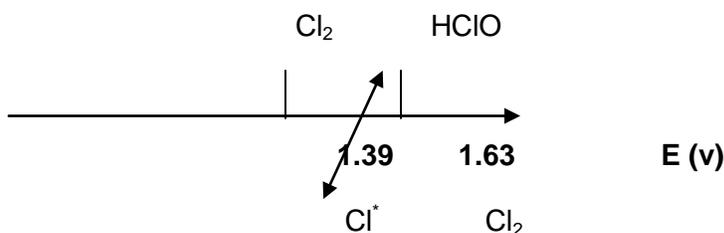
Par HClO/Cl<sub>2</sub>, ( 1+/0 ) E° = 1.63



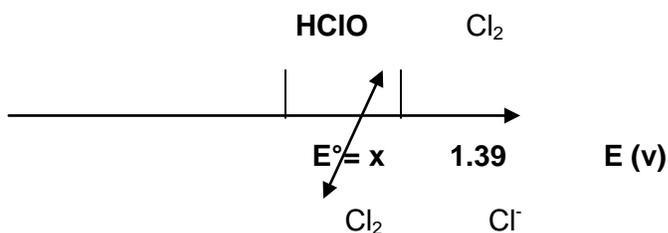
$$E_{\text{eq}} = E^\circ + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\text{HClO}]^2 [\text{H}^+]^2}{[\text{Cl}_2]}$$

$$E^{\circ} = 1.63 - 0.06 \text{pH}$$

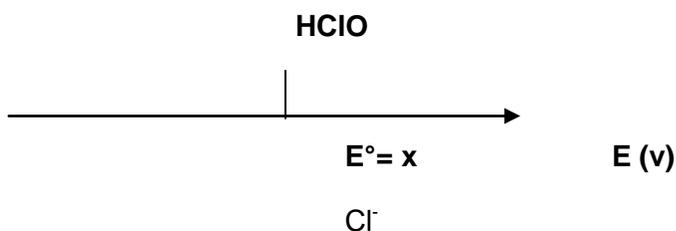
Se tiene que antes del punto de cruce :



sin embargo una vez que se cruzan las curvas, el valor de potencial de 1.63 es ahora más bajo que 1.39, y se tiene que:



la especie  $\text{Cl}_2$  reacciona consigo misma para dar lugar a dos especies diferentes, es aquí donde se dice que dismuta. Luego entonces se puede ver que existe un paso DIRECTO de HClO a  $\text{Cl}^-$  sin pasar por  $\text{Cl}_2$ , es decir, un nuevo sistema:



para encontrar este nuevo valor de  $E^{\circ}$  primero debemos encontrar el valor de pH de la intersección. Para esto se deben de igualar las ecuaciones de los dos sistemas iniciales:

$$1.63 - 0.06 \text{pH} = 1.39$$

$$\text{pH} = 1.39 - 1.63 / -0.06$$

$\text{pH}=4$  \_\_\_\_\_ también conocido como pH de dismutación.

se plantea el nuevo sistema del paso directo sin  $\text{Cl}_2$ :



$$E_{\text{eq}} = E^\circ + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\text{HClO}][\text{H}^+]}{[\text{Cl}^-]}$$

$$E^\circ = E^\circ_1 - 0.03\text{pH} \text{ _____ válido en } \text{pH} > 4$$

$$E^\circ_1 = ???$$

Se iguala esta ecuación con cualquiera de los sistemas originales a un  $\text{pH}=4$

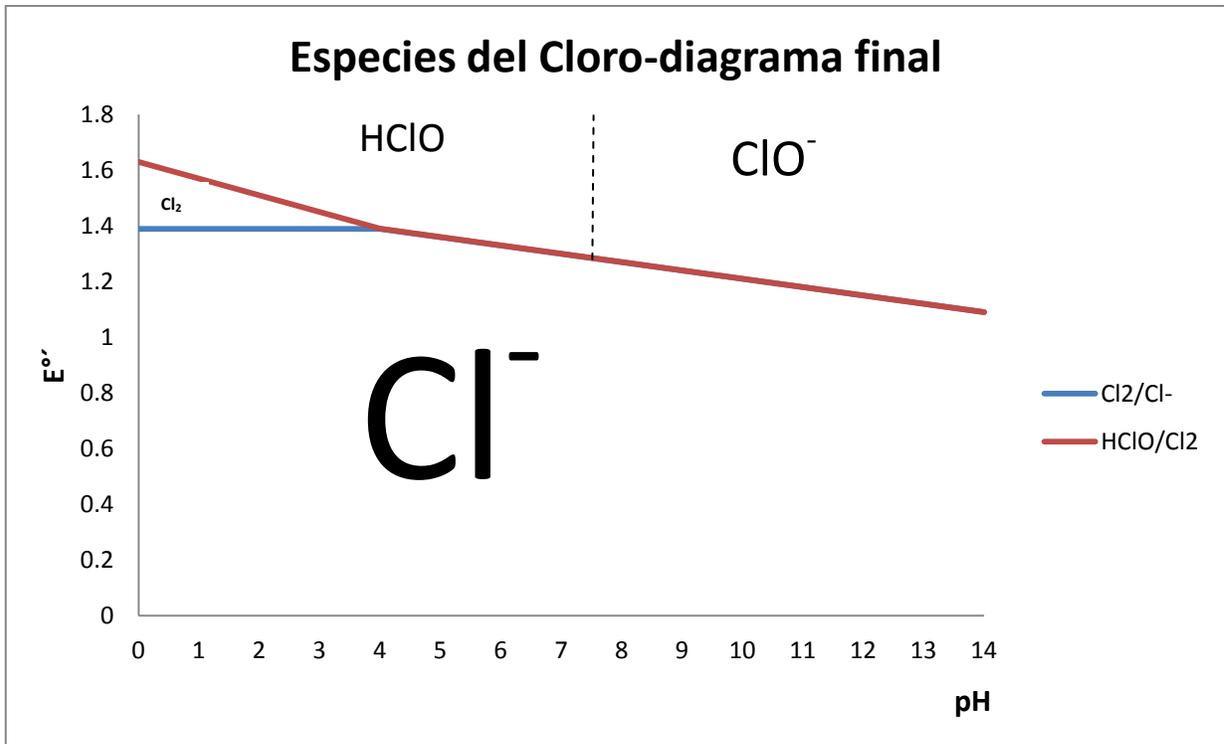
$$1.39 = E^\circ_1 - 0.03(4)$$

$$E^\circ_1 = 1.39 + 0.12$$

$$E^\circ_1 = 1.51$$

Ahora la ecuación con este  $E^\circ$  encontrado es válida a partir de  $\text{pH}=4$  y ya se habrá tomado en cuenta la dismutación.

Este procedimiento y análisis fue realizado en todos los casos de dismutación y se obtuvo finalmente la siguiente curva:



## ANEXO 4

## ANÁLISIS ESTADÍSTICO

## Prueba de correlación significativa

Se plantea la hipótesis.  $H_0$ : no existe correlación significativa entre  $x$  e  $y$

Se hará el cálculo de  $t$  con 10 grados de libertad a un nivel de significancia del 95%, utilizando un contraste de dos colas. Para este cálculo se tiene la siguiente fórmula:

$$t = \frac{|r|\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$$

donde  $|r|$  es el coeficiente de correlación y  $n$  el número de datos, queda entonces:

$$t = \frac{0.996 * \sqrt{8-2}}{\sqrt{1-0.992}} = 27.289$$

el valor de  $t$  es mayor que el valor de tablas (2.22) por lo tanto  $H_0$  se rechaza y se concluye que hay una correlación significativa.

***\*Cálculo de los errores en la pendiente y en la ordenada al origen de la recta de regresión.***

Para el cálculo de la variable  $y$  tenemos:

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}}$$

donde  $\hat{y}_i$  son los puntos sobre la recta de regresión calculada correspondientes a los valores individuales de  $x$ , estos se obtuvieron a partir de la solución de la ecuación de una recta y fueron recopilados en la siguiente tabla:

	<b>x</b>	<b>y</b>	$\hat{y}_i$	$y_i - \hat{y}_i$	$(y_i - \hat{y}_i)^2$
	2.00E-02	1.50E+07	1.57E+07	-7.38E+05	5.45E+11
	1.80E-02	1.40E+07	1.44E+07	-4.55E+05	2.07E+11
	1.60E-02	1.28E+07	1.32E+07	-3.35E+05	1.12E+11
	1.40E-02	1.22E+07	1.19E+07	2.75E+05	7.54E+10
	1.20E-02	1.10E+07	1.06E+07	3.81E+05	1.45E+11
	8.00E-03	8.69E+06	8.03E+06	6.60E+05	4.35E+11
	6.00E-03	7.90E+06	6.74E+06	1.16E+06	1.34E+12
	4.00E-03	5.94E+06	5.46E+06	4.82E+05	2.33E+11
Promedio	1.20E-02	1.09E+07	1.06E+07	2.71E+05	4.57E+11
Suma	1.08E-01	9.78E+07	9.53E+07	2.44E+06	4.12E+12

Una vez obtenidos los valores y las sumatorias, se sustituyó en la ecuación, teniendo:

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{4.12 \times 10^{12}}{8}} = 717635$$

Ahora que tenemos  $S_{y/x}$  se calculó  $S_b$  y  $S_a$  que son las desviaciones estándar de la pendiente y de la ordenada al origen, para lo cual tenemos las siguientes fórmulas:

desviación de la pendiente

desviación de la ordenada al origen

$$S_a = S_{y/x} \sqrt{\frac{\sum_i X_i^2}{n \sum_i (X_i - \bar{X})^2}}$$

como en el caso anterior se calcularon los parámetros y se obtuvo la siguiente tabla:

$x$	$X_i - \bar{X}$	$(X_i - \bar{X})^2$	$x^2$	
2.00E-02	1.06E-02	1.11E-04	4.00E-04	
1.80E-02	8.55E-03	7.31E-05	3.24E-04	
1.60E-02	6.55E-03	4.29E-05	2.56E-04	
1.40E-02	4.55E-03	2.07E-05	1.96E-04	
1.20E-02	2.55E-03	6.50E-06	1.44E-04	
8.00E-03	-1.45E-03	2.10E-06	6.40E-05	
6.00E-03	-3.45E-03	1.19E-05	3.60E-05	
4.00E-03	-5.45E-03	2.97E-05	1.60E-05	
Promedio	1.20E-02	2.55E-03	3.32E-05	1.71E-04
Suma	1.08E-01	2.30E-02	2.99E-04	1.54E-03

Ahora que se han calculado los valores, podemos sustituir en las ecuaciones, teniendo:

$$S_b = \frac{717635}{\sqrt{2.99 \times 10^{-4}}} = 41501903.62$$

para la desviación estándar de la ordenada al origen tenemos:

$$S_a = 717635 \sqrt{\frac{1.54 \times 10^{-3}}{8 \times 2.99 \times 10^{-4}}} = 575815.54$$

### **Límites de confianza**

para la pendiente se tiene que:

$$b \pm t(n-2)S_b$$

sustituyendo:

$$543000000 \pm (2.22) * 41501903.62$$

mientras que para la ordenada se tiene que:

$$a \pm t(n - 2)S_a$$

sustituyendo:

$$4280000 \pm (2.22) * 575815.54$$

donde  $t_{(n-2)}$  al 95% de confianza = 2.22

**Para calcular el límite de detección**

Se tiene la siguiente ecuación (Miller, 2002) :

$$LOD = y_B + 3S_B$$

Tomando en cuenta que :

$$S_b = S_{y/x}$$

$$y_B = a$$

Sustituyendo:

$$LOD = 4280000 + 3(717635) = 6432905$$

Si se convierte con la ecuación de la recta de calibración a gramos de CO<sub>2</sub> tenemos que:

$$\frac{6432905 - 4280000}{543000000} = 3.96 \times 10^{-3} \text{ gramos de CO}_2$$

## *CAPÍTULO X*

# **REFERENCIAS**

- Arellano-Leyva, E.A.,(2012) *Capacidad de retención de hidrocarburos aromáticos policíclicos y metales pesados en una azotea verde extensiva*. Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, UNAM, México, D.F..
- Barlow, G. N. (2008) *Mars An Introduction to its interior, Surface and Atmosphere*. Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Baross, J.A. y Sullivan,III.W.T. (2007) *Planets and Life The Emerging Science of Astrobiology*. Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Basiuk, V. A. (2010) *Astrobiology Emergence, Search and Detection of Life*. American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, California, USA.
- Bennet, J.O. y Shostak, S.G. (2012) *Life in the Universe* . Pearson, San Francisco, California, USA.
- Biemann, K.,Oro, J., Toulmin III, P., Orgel, L.E., Nier A.O., Anderson, D.M., Simmons, P.G., Flory, D., Diaz A.V., Rushneck, D.R., Biller J.A. y Lafleur, A.L. The search for organic substances and inorganic volatile compounds in the surface of Mars. *Journal of Geophysical Research* (1977) Vol. 82 (28) pp. 4641-4658.
- Biemann, K. The implications and limitations of the findings of the Viking Organic Analysis Experiment. *Journal of Molecular Evolution* (1979) Vol. 14(1) pp. 65-70.
- Boynton, W.V. Ming, D.W., Kounaves, S.P., Young, S.M.M., Arvidson, R.E., Hecht, M.H., Hoffman, J., Niles, P.B., Hamara, D.K., Quinn, R.C., Smith, P.H., Sutter, B., Catling, D.C., Morris, R.V., Evidence for Calcium Carbonate at the Mars Phoenix Landing Site, *Science* , (2009) Vol. 325 (5936): 61-64.
- Carr, M.H. y Head III, J.W. Geologic history of Mars. *Earth and Planetary Science Letters* (2010) vol.294 pp.185-203.
- Cazes,J. (2005) *Ewing´s Analytical Instrumentation Handbook*. Marcel Dekker, New York, USA.
- Chang, R. y College, W.(2002) *Química*. Séptima edición, McGraw Hill, Colombia.
- Chela-Flores, J. (2011) *The Science of Astrobiology: A Personal View on Learning to Read the Book of Life* Series:Cellular Origin, Life in Extreme Habitats and Astrobiology. Vol 20, Springer, Dordrecht, The Netherlands.
- Dabrio, B.M.V., Ríus, F.F., Matas, M.G., Domínguez, J.A.G. y Utrilla, R.M., (1971) *Cromatografía de Gases I*. Alhambra, Madrid, España.
- Dean, J.A. (1999) *Lange´s Handbook of Chemistry*, McGraw-Hill, Knoxville, TN, USA.
- Douglas A.S., Holler, F.J. y Nieman, T.A. (2001) *Principios de Análisis Instrumental*. McGraw Hill, Madrid, España.
- Forget, F., Costard F. y Lognonné P. (2008) *Planet Mars Story of Another World*. Praxis Publishing, Chichester, UK.
- Gale, J., (2009) *Astrobiology of Earth: The Emergence, Evolution, and Future of Life on a Planet in Turmoil*. Oxford University Press, New York, USA.

- Gargaud, M., Amils, R., Cernicharo, J., Cleaves, II, W.M., Irvine, W.M., Pinti, D.L., Viso, M. (2011) *Encyclopedia of Astrobiology*. Springer, Berlin, Germany.
- Guichon G. y Guillemin C.L. (1988) *quantitative gas chromatography, for laboratory analyses and on-line process control*. Journal of chromatography library- Vol. 42, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.
- Hecht, M.H., Kounaves, S.P., Quinn, R.C., West, S.J., Young, S.M.M., Ming, D.W., Catling, D.C., Clark, B.C., Boynton, W.V., Hoffman, J., DeFlores, L.P., Gospodinova, K., Kapit, J. y Smith, P.H. Detection of Perchlorate and the Soluble Chemistry of Martian Soil at the Phoenix Lander Site. *Science* (2009) Vol. 325 (5936) pp. 64-67.
- Horowitz, N.H., Hubbard, J.S. y Hobby, G.L. The carbon-assimilation experiment: the Viking Mars lander. *Icarus* (1972) Vol.16(1) pp. 147-152.
- Horowitz, N.H., Hubbard, J.S. jr. y Hobby, G.L. Viking on Mars-The carbon assimilation experiments. *Journal of Geophysical Research* (1977) Vol. 82 pp. 4659-4662.
- Huerta, G. R.G. (2011) *Determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP's) en el agua de lluvia de la Ciudad de México*. Tesis de Maestría, Posgrado en Ciencias de la Tierra, UNAM, México D.F..
- Íñiguez, P.J.E. (2010) *Detección y caracterización de materia orgánica en ambientes análogos marcianos*, Tesis de doctorado, Posgrado en Ciencias Químicas, UNAM, México D.F.
- Klein, H.P., Lederger, J., Rich, A., Horowitz, N.H., Oyama, V.I. y Levin G.V. The Viking Mission search for life on Mars. *Nature* (1976a) vol.262 pp.24-27.
- Klein, H.P., Horowitz, N.H., Levin, G.L., Oyama, V.I., Lederberg, J., Rich, A., Hubbard, J.S., Hobby, G.L., Straat, P.A., Berdahl, B.J., Carle, G.C., Brown F.S. y Johnson, R.D. The Viking Biological Investigation: Preliminary Results. *Science* (1976b) vol. 194 pp.99-105.
- Klein, H.P. The Viking biological investigation-General aspects. *Journal of geophysical research* (1977) Vol.82 pp. 4677-4680.
- Lemarchand, G.A. y Tancredi, G. (eds.), *Astrobiología: del Big Bang a las Civilizaciones, Tópicos Especiales en Ciencias Básicas e Ingeniería* (2010) Vol. 1 pp. 23-52. UNESCO-Montevideo.
- Levin, G. V., A. H. Heim, M. F. Thompson, D. R. Beem, and N. H. Horowitz. "Gulliver", An Experiment for Extraterrestrial Life Detection and Analysis, *Life Sciences and Space Research II* (1964) Vol. 6 pp 124-132
- Levin, G.V. y Straat, P.A. Viking labeled release biology experiment - Interim results. *Science* (1976) Vol.194 pp 1322-1329.
- Levin, G.V. y Straat, P.A. Recent results from the Viking labeled release experiment on Mars. *Journal of Geophysical Research* (1977) Vol. 82 pp. 4663-4667.

- Levin, G.A. y Straat, P.A. A search for a nonbiological explanation of the Viking Labeled Release life detection experiment. *Icarus* (1981) Vol. 45 pp.494-516.
- Lewis, S.R. Modelling the martian atmosphere. *Astronomy & Geophysics* (2003) vol, 44 pp. 4.6-4.14.
- McKay, C.P., Mancinelli, R.L., Stoker, C.R. y Wharton, R.A., (1992) *Mars*. In: H.H. Kieffer, B.M. Jakosky, C.W. Snyder y M.S. Matthews (Editors), *Mars*. University of Arizona Press, Tucson, USA.
- McMaster M.C. (2008) *GC/MS: A practical User's Guide*. A John Wiley & Sons, Inc, Publication. USA.
- McSween, H.Y., Jr. What we have learned about Mars from SNC meteorites. *Meteorites* (1994) vol, 29 pp. 757-779.
- Molina-Sevilla, P. (2006) *Caracterización de suelos desérticos como posibles análogos de suelos marcianos*, Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, México D.F.
- Navarro-González, R., Navarro, K.F., de la Rosa, J., Íñiguez, E., Molina, P., Miranda, L.D., Morales, P., Cienfuegos, E., Coll, P., Raulin, F., Amils, R. y McKay, C.P. The limitations on organic detection in Mars-like soils by thermal volatilization-gas chromatography-MS and their implications for the Viking results. *Proceedings of the National Academy of Sciences* (2006) Vol.103 (44) pp. 16089-16094.
- NASA/JPL-Caltech/MSSS and PSI  
 NASA website : <https://astrobiology.nasa.gov/nai/about/>
- Nollet, L.M.L. (2006) *Chromatographic Analysis of the Environment*. Chromatographic science series. Vol 93, Taylor & Francis Group, USA.
- Oyama, V.I., Berfahl, B.J., Carle, G.C., Lehwalt, M. E. y Ginoza, H.S. The search for life on Mars: Viking 1976 gas changes as indicators of biological activity. *Origins of Life and Evolution of Biospheres* (1976) Vol.7 (3) pp. 313-333.
- Ponnamperuma, C., Shimoyama, A., Yamada, M., Hobo, T. y Paol, R. Possible Surface Reactions on Mars: Implications for Viking Biology Results. *Science* (1977) vol.197 pp. 455-457.
- Pourbaix, M., Zoubov, N., Muylder, J.V, Deltombe, E., Schmets, J., Vanleughenaghe, C., Moussard, Mmme.M., Besson, MM.J., Brenet, J.P., Burgers, W.G., Charlot, G., Garrels, R.M., Hoar, T.P., Jolas, F., Kunz, W., Maraghini, M., Piontelli, R., Schwabe, K., Valensi, G., Van Rysselberghe, P. (1963) *Atlas d'équilibres électrochimiques*. Gauthier-Villars & Cie. Paris, Francia.
- Quinn, R.C., Grunthaner, P.J., Taylor, C.L., Bryson, C.E. y Grunthaner F.J. The radiolytic decomposition of soil perchlorates on Mars. *42nd Lunar and Planetary Science Conference* (2011).

- Rieder, R., Economou, T., Wänke, H., Turkevich, A., Crisp, J., Brückner, J., Dreibus, G., McSween Jr., H.Y. The Chemical Composition of Martian Soil and Rocks Returned by the Mobile Alpha Proton X-ray Spectrometer: Preliminary Results from the X-ray Mode. *Science* (1997) vol.278 pp. 1771-1774.
- Soffen, G.A. y Young, T. The Viking missions to Mars. *Icarus* (1972) Vol.16 (1) pp.1-16.
- Stoker, C.R. y Bullock, M.A. Organic degradation under simulated Martian conditions. *Journal of Geophysical Research* (1997) Vol. 102 pp.10881-10888.
- Stoker, C.R., Zent, A. Catling, D.C., Douglas, S., Marshall, J.R., Archer Jr., D., Clark, B., Kounaves, S.P., Lemmon, M.T., Quinn, R., Renno, N., Smith, P.H., Young, S.M.M. Habitability of the Phoenix landing site. *Journal Geophys. Res.* (2010) Vol. 115, E00E20, doi: 10.1029/2009JE003421.
- Valdivia-Silva, J.E. (2009) *Estudio químico y microbiológico del desierto de la joya, Arequipa-Perú, como un posible análogo a Marte*, Tesis de doctorado, Posgrado en Ciencias Biológicas, UNAM, México D.F.
- Young, E.D., Galy, A. y Nagahara, H. Kinetic and equilibrium mass-dependent isotope fractionation in nature and their geochemical and cosmochemical significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (2002) Vol. 66 pp. 1095-1104.