



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA  
INSTITUTO DE GEOFÍSICA  
CIENCIAS ESPACIALES Y PLANETARIAS

**ESTUDIO POR CG/EM Y POTENCIOMÉTRICO DE LA OXIDACIÓN DE  
FORMIATO POR HIPOCLORITO EN PRESENCIA DE BASALTO  
ANÁLOGO A MARTE Y SUS IMPLICACIONES EN EL EXPERIMENTO  
DE *LIBERACIÓN MARCADA* DE LA SONDA VIKINGO**

T E S I S  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA:  
Q.F.B. PAVEL ULIANOV MARTINEZ PABELLO

DR. RAFAEL NAVARRO GONZALEZ  
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES

**PRESIDENTE:** DR. JOSÉ LUZ GONZÁLEZ CHÁVEZ (UNIDAD DE  
POSGRADO – FACULTAD DE QUIMICA)  
**VOCAL:** DR. ARTURO CARLOS BECERRA BRACHO (FACULTAD DE  
CIENCIAS)  
**1ER. SUPLENTE:** M. EN C. JOSÉ GUADALUPE DE LA ROSA CANALES  
(INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES)  
**2° SUPLENTE:** DR. THOMAS BUHSE MICHELSEN (POSGRADO EN  
CIENCIAS DE LA TIERRA)

MÉXICO, D. F. DICIEMBRE 2014



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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:** Dr. José Luz González Chávez  
**SECRETARIO:** Dr. Rafael Navarro González  
**VOCAL:** Dr. Arturo Carlos Becerra Bracho  
**1er. SUPLENTE:** M. en C. José Guadalupe De la Rosa Canales  
**2° SUPLENTE:** Dr. Thomas Buhse Michelsen

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

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

---

Q.F.B. PÁVEL ULIANOV MARTÍNEZ PABELLO  
**SUSTENTANTE**

---

Q.F.B. PÁVEL ULIANOV MARTÍNEZ PABELLO  
**SUSTENTANTE**

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", "DGAPA IN106013" "CONACYT 98466", "CONACYT 220626" y una beca de maestría otorgada por el CONACYT.

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Posgrado en Ciencias de la Tierra de la UNAM, que a través de su programa de Maestría me permitió ampliar mi formación académica y profesional

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.

A la Q. Paola Molina Sevilla por sus consejos, tiempo y buenos tratos dentro del laboratorio, por ser una buena compañera de trabajo y compartir sus conocimientos de los equipos analíticos.

Al Dr. José Luz González Chávez a quien le guardo un profundo respeto y admiración, por su invaluable aportación y sus conocimientos, así como la confianza y consejos brindados durante el trabajo.

Al Dr. Thomas Buhse por sus valiosas recomendaciones que sirvieron para enriquecer el presente trabajo.

Al Instituto de Ciencias Nucleares del cual formo parte como alumno asociado desde hace 4 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.

*A mis padres quienes me han dado todo su amor y apoyo; gracias a Balam, Ale, Javier y Camila por su alegría.*

*A Paulina por compartir un camino lleno de amor, respeto, confianza y comunicación en un nuevo hogar.*

*A mis mejores amigos, gracias por todos los buenos momentos, por estar hombro con hombro en los malos y por los que faltan.*

*A todos los que de alguna manera han influido en mí para no desistir, para intentar ser una mejor persona y enseñarme que debo ofrecer la mano a quien lo necesite.*

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

# ESTUDIO POR CG/EM Y POTENCIOMÉTRICO DE LA OXIDACIÓN DE FORMIATO POR HIPOCLORITO EN PRESENCIA DE BASALTO ANÁLOGO A MARTE Y SUS IMPLICACIONES EN EL EXPERIMENTO DE *LIBERACIÓN MARCADA* DE LA SONDA VIKINGO

## RESUMEN

Las misiones espaciales Vikingo que llegaron a Marte en 1976 llevaban consigo tres experimentos biológicos diseñados para investigar la posibilidad de existencia de vida microbiana. Éstos eran: Intercambio de Gases (Gas Exchange), Liberación Piroclítica (Pyrolytic Release) y Liberación Marcada (Labeled Release). Los tres experimentos dieron como resultado respuestas positivas. En el experimento de Liberación Marcada, claramente se observaba una respuesta cinética indicativa de actividad microbiana. Dicho experimento consistía en la adición de una mezcla de nutrientes (formiato de sodio, 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 nutrientes fueron consumidos liberando gases radioactivos de manera similar como lo hacen microorganismos terrestres. Sin embargo, la existencia de vida marciana fue objetada por un análisis químico del suelo que indicaba la ausencia total de material orgánico en el límite de detección de partes por billón (ppb); por lo que 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, el cual es el último de la cadena de oxidación del cloro (compuestos altamente oxidantes), esto hace viable pensar que los percloratos pudieron haber reaccionado con los nutrientes adicionados al suelo en el experimento de Liberación Marcada.

El presente trabajo pretende entender mejor los resultados obtenidos por las misiones espaciales Vikingo en Marte. Para ello se propone estudiar la oxidación del ácido fórmico a dióxido de carbono por hipoclorito de sodio; utilizando la técnica de *headspace* en Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (CG/EM). A su vez se hizo un seguimiento potenciométrico de potencial redox ( $E^\circ$ ) y

pH. Ambos análisis se realizaron en presencia de una matriz compleja análoga a Marte (basalto del volcán Kīlauea-Hawái). Existen similitudes y diferencias entre las cinéticas resultantes en las matrices propuestas y las obtenidas por el experimento de Liberación Marcada. Nuestros resultados sugieren que probablemente la respuesta obtenida por el experimento de Liberación Marcada 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

I.1 Astrobiología	2
I.2 Marte	3
I.2.1 Características generales	7
I.2.2 Formación	7
I.2.3 Atmósfera	10
I.2.4 Superficie	11
I.2.5 Agua	13
I.2.6 ¿Vida en Marte en el presente?	15
I.3 Ambientes análogos a Marte	16
I.4 Suelos análogos	17
I.4.1 Clasificación de análogos a Marte	17
I.5 Basalto de las islas Hawái	20
I.5.1 Kilauea	20

### CAPÍTULO II: LA MISIÓN VIKINGO Y LA MISIÓN FÉNIX

II.1 Antecedentes de la misión Vikingo	23
II.1.1 Liberación Piroclítica (PR - <i>Pyroclitic Release</i> )	26
II.1.2 Intercambio de Gases (GEx - <i>Gas Exchange</i> )	26
II.1.3 Liberación Marcada (LR - <i>Labeled Release</i> )	27
II.1.4 Experimento Molecular	27
II.1.5 Interpretación de resultados de los 4 experimentos	28
II.2 La misión Fénix	30

### CAPÍTULO III: EQUIPOS ANALÍTICOS Y MOLÉCULAS DE INTERÉS

III.1 Instrumentación analítica	33
III.1.1 Cromatografía de Gases (CG)	33
III.1.2 Espectrometría de Masas (EM)	33
III.2 Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas (CG/EM): Sistema acoplado	34
III.2.1 Técnica de <i>Headspace</i> ( <i>Cabeza-Cuerpo</i> )	36

<b>III.3</b> Nutrientes orgánicos simples para la vida	37
<b>III.3.1</b> Importancia de la oxidación del cloro	38
<b>III.3.2</b> Hipoclorito de sodio	38
<b>III.3.3</b> Formiato de sodio	39
<b>III.4</b> Reacciones REDOX	39
<b>III.4.1</b> Diagramas de Pourbaix	39
<b>III.4.2</b> Dismutación y anfolización	40

## **CAPÍTULO IV: OBJETIVOS**

<b>IV.1</b> Objetivo general	41
<b>IV.2</b> Objetivos particulares	41

## **CAPÍTULO V: METODOLOGÍA Y REACTIVOS**

<b>V.1</b> Reactivos	43
<b>V.2</b> Instrumentos analíticos y equipos	44
<b>V.3</b> Metodología Experimental del análisis por CG/EM	45
<b>V.3.1</b> Curva de calibración de CO <sub>2</sub>	45
<b>V.3.2</b> Experimento de cinética de reacción de la oxidación del formiato con hipoclorito	45
<b>V.3.3</b> Diagrama experimental	51
<b>V.4</b> Experimento de cinética de reacción de la oxidación del formiato con hipoclorito (análisis potenciométrico)	52
<b>V.5</b> Experimento de cinética de reacción de la oxidación del formiato con hipoclorito en presencia de basalto volcánico de Hawái	53
<b>V.6</b> CG/EM. Tratamiento con calcinación y tratamiento con lavados de peróxido	54
<b>V.7</b> Seguimiento potenciométrico. Tratamiento con calcinación y tratamiento con lavados de peróxido	55

## **CAPÍTULO VI: RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

<b>VI.1</b> Curva de calibración de CO <sub>2</sub>	57
<b>VI.2</b> Experimento de cinética de reacción de la oxidación del formiato con hipoclorito	58
<b>VI.3</b> Experimento de cinética de reacción de la oxidación del formiato con hipoclorito	61

(análisis potenciométrico)	
<b>VI.4</b> Experimento de cinética de reacción de la oxidación del formiato con hipoclorito en presencia de basalto volcánico de Hawái	65
<b>VI.5</b> Comparación de los datos obtenidos con respecto a la misión Vikingo de la NASA	71
<b>VI.6</b> Propuesta de cuantificación de hipoclorito en el experimento de liberación marcada	74
<b>CAPÍTULO VII: CONCLUSIONES</b>	78
<b>CAPÍTULO VIII: PERSPECTIVAS</b>	81
<b>CAPÍTULO IX: ANEXOS</b>	83
Anexo 1	84
Anexo 2	85
Anexo 3	87
<b>REFERENCIAS</b>	91

ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura</b>	<b>Página</b>
I.1. Dibujo artístico de la posible transformación de Marte, se cree que pudo haber depósitos líquidos como lagos o mares.	4
I.2. Datación de Marte por comparación de cráteres.	8
I.3. Línea del tiempo.	9
I.4. Geología global de Marte.	9
I.5. Topografía de Marte.	11
I.6. Comparación de suelo marciano con La Tierra, evidencia de agua.	14
I.7. Fotografía del volcán Kīlauea.	20
I.8. Fotografía del desierto Ka'ū en los alrededores del volcán Kīlauea.	21
II.1. Mapa de la superficie de Marte.	23
II.2. Misión Vikingo, orbitador con módulo de aterrizaje, módulo de aterrizaje con todas sus partes y ejemplificación de su llegada a la superficie marciana.	24
II.3. Esquema de la configuración de las astronaves Vikingo.	25
II.4. Viking Lander 2, imagen a color mirando al sur de la nave en Utopia Planitia.	25
II.5. Esquema de los tres experimentos: LP, GEx y LR.	27
II.6. Diagrama de evolución de CO <sub>2</sub> del LR.	29
II.7. Esquema de la astronave Fénix.	30
II.8. Liberación de compuestos por experimento del WLC.	31
III.1. Esquema de un CG/EM típico.	34
III.2. Esquema de un muestreo con la técnica de Headspace.	37
III.3. Diagrama general de Pourbaix.	40
III.4. Diagrama general de dismutación.	40
V.1. CG/EM del Laboratorio.	50
V.2. Diagrama experimental.	51
V.3. Proceso de molienda.	53

<b>V.4.</b> Basalto en crisol dentro de la mufla, peróxido de hidrógeno, horno a 105 °C.	54
<b>V.5.</b> Diagrama de los tratamientos realizados al basalto.	55
<b>VI.1.</b> Curva de calibración de CO <sub>2</sub> .	57
<b>VI.2.</b> Espectro de masas.	59
<b>VI.3.</b> Cinética de reacción de la oxidación de NaHCOO con NaClO	60
<b>VI.4.</b> Titulación comparativa a pH=5.	61
<b>VI.5.</b> Titulación comparativa a pH=2.	62
<b>VI.6.</b> Comparativo entre titulaciones a pH=2 y pH=5.	63
<b>VI.7.</b> Experimento total a pH=2.	63
<b>VI.8.</b> Experimento total a pH=3.5.	64
<b>VI.9.</b> Descomposición del hipoclorito sólo a pH=3.5.	65
<b>VI.10.</b> Análisis de CG/EM en presencia de basalto calcinado.	65
<b>VI.11.</b> Experimento CG/EM en presencia de basalto con tratamientos y sin tratamientos.	66
<b>VI.12.</b> Comparativo del experimento en CG/EM con basalto vs sin basalto	67
<b>VI.13.</b> Reacción en presencia de basalto sin tratamiento a pH=3.5 y sin ajustar pH.	68
<b>VI.14.</b> Reacción en presencia de basalto con peróxido a pH=3.5 y sin ajustar pH.	68
<b>VI.15.</b> Reacción en presencia de basalto con calcinación a pH=3.5 y sin ajustar pH.	69
<b>VI.16.</b> Comparativo entre tratamientos (s.t., c.p., c.c.) sin ajustar pH y ajustando pH=3.5.	70
<b>VI.17.</b> Comparativo entre tratamientos (s.t., c.p., c.c.) ajustando pH=3.5 vs sin basalto ajustando pH=3.5.	71
<b>VI.18.</b> Comparación entre basalto de Hawái (diferentes tratamientos) y la respuesta de la sonda Vikingo.	73

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla</b>	<b>Página</b>
<b>I.1.</b> Avance histórico de las misiones al planeta Marte.	5
<b>I.2.</b> Propiedades planetarias y atmosféricas de Marte.	10
<b>I.3.</b> Composición de la corteza marciana.	12
<b>I.4.</b> Minerales en muestras marcianas.	13
<b>I.5.</b> Épocas de agua en la superficie de Marte.	15
<b>I.6.</b> Recopilación de algunas características en suelos análogos a Marte y su semejanza.	19
<b>V.1.</b> Lista de reactivos utilizados.	43
<b>V.2.</b> Lista de instrumentos analíticos y equipos.	44
<b>V.3.</b> Concentraciones de cada nivel de la curva de calibración.	45
<b>V.4.</b> Condiciones del automuestreador Combi-PAL.	47
<b>V.5.</b> Condiciones del Cromatógrafo de Gases.	47
<b>V.6.</b> Condiciones del Espectrómetro de Masas.	48
<b>VI.1.</b> Resumen de análisis estadístico.	57
<b>VI.2.</b> Concentraciones de la curva de CG/EM.	60

## 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 ( $\text{uma}^*\text{coulomb}^{-1}$ ).
<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>Gy</b>	Gray, unidad de medida de la radiación ( $1\text{Gy}=1\text{J/kg}$ ).
<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>	Pirilizador acoplado a Cromatografía de Gases acoplado a Espectrometría 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 ( $149,597,870\text{km}$ ).
<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**

Uno de los retos más importantes de la ciencia moderna es el estudio del origen, evolución y distribución de la vida, no sólo en la Tierra, si no en el Universo. Diferentes palabras, *astrobiología*, *cosmobiología*, *xenobiología*, *exobiología*, *bioastronomía*,...han sido utilizadas para describir esta actividad científica. Todas ellas definen el estudio de la vida en la Tierra o cualquier parte del Universo y buscan la existencia de la misma en cualquier cuerpo celeste.

a Comisión 51 de la Unión Astronómica Internacional (*UI*, por sus siglas en inglés y la Administración Nacional de Aeronáutica y del Espacio (*NASA*, por sus siglas en inglés), definen este campo de estudio como el origen, evolución y distribución de la vida en el universo (*NASA-web*). En este contexto la astrobiología se enfoca en la búsqueda de evidencia de vida pasada o presente, así como evidencia de química prebiótica en cuerpos planetarios de nuestro Sistema Solar, incluyendo a Marte, Europa, Titán y Encelado; la búsqueda de planetas alrededor de otras estrellas y su potencial de habitabilidad usando métodos espectroscópicos; el origen biogénico de elementos químicos y la importancia biológica que tienen moléculas relevantes para la vida en el medio interestelar y en cuerpos del sistema solar primitivo, como cometas, asteroides y algunos meteoritos; además, la búsqueda de señales inteligentes de origen extraterrestre (*Gargaud et al., 2011*).

Actualmente diferentes campos de la ciencia como la química, biología, astronomía, robótica, ingeniería y hasta ciencias sociales como la historia y la filosofía, se dedican a unir esfuerzos en su afán por resolver estas preguntas, haciendo que diferentes países colaboren en proyectos científicos de alto impacto y alcance para la sociedad, así como crear programas educativos en institutos y universidades en el campo de la Astrobiología.

La astrobiología se basa principalmente en 7 metas (*Des Marais et al., 2008*), de las cuales enunciaremos 2 que corresponden al interés del presente trabajo:

2ª meta: “Determinar cualquier ambiente habitable pasado o presente, química prebiótica y señales de vida en cualquier lugar de nuestro Sistema Solar. Determinar la historia de cualquier ambiente que posea agua líquida, ingredientes químicos y fuentes de energía que hagan que se sustenten sistemas vivos. Explorar materiales geológicos y atmósferas planetarias para cualquier evidencia de vida pasada o presente.

7ª meta: “Determinar cómo reconocer señales de vida en otros mundos y en la Tierra primitiva. Identificar bioseñales que puedan revelar y caracterizar la vida pasada o presente en muestras antiguas de la Tierra primitiva, muestras extraterrestres medidas *in situ* o regresadas a la Tierra y medidas remotamente en atmósferas y superficies planetarias. Identificar bioseñales de tecnologías distantes (*Des Marais et al., 2008*).

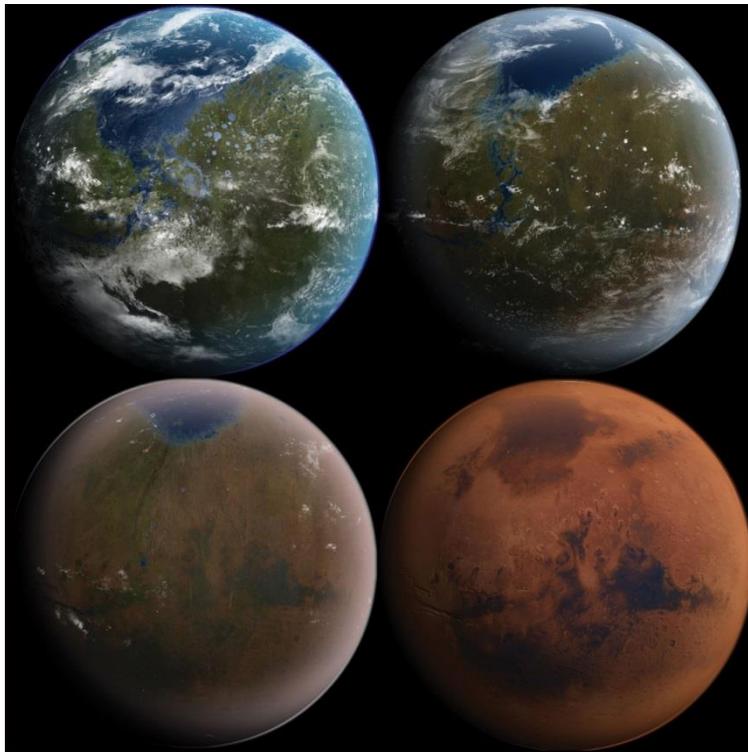
México, al igual que otros países, ha colaborado de manera importante en proyectos astrobiológicos a nivel mundial, como por ejemplo la búsqueda actual de vida en el planeta Marte. La UNAM en específico, cuenta con investigadores de talla internacional que han colaborado con la NASA y otras agencias 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 MARTE**

Marte ha sido visto por nuestros ancestros como un punto rojo en el firmamento, y le debe su nombre a los romanos, quienes le dieron el significado de dios de la guerra. Científicamente hablando, se le han determinado características desde la época de Nicolás Copérnico, quien 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), esto sin utilizar tecnología como el telescopio.

Aún con la invención del telescopio en 1609 y de todas las observaciones que se habían hecho, algunas personas consideraban que el planeta carecía de agua líquida, que estaba inerte, desértico y sin vida; otra como por ejemplo Percival Lowell y Honoré Flaugergues, consideraban que existían canales de agua líquida y vegetación. (Hoffling C. K., 1964; Lowell, P., 1909; Sheehan 1996). Después de la segunda mitad del siglo XX, nuestro conocimiento sobre Marte ha cambiado radicalmente, debido a las investigaciones hechas por la tecnología en materia de ingeniería, aeronáutica, robótica, etc. Pudiendo disponer actualmente de telescopios, orbitadores y naves que se han posado en dicho planeta. Por ejemplo, observaciones recientes sugieren la existencia de agua líquida en el pasado, 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 de la posible transformación de Marte, se cree que pudo haber depósitos líquidos como lagos o mares. Tomada de internet.

Este interés ha llevado al Hombre a desarrollar misiones al planeta Rojo, no siempre exitosas, en la **Tabla I.1** se resumen las diferentes misiones espaciales que se han enviado, así como sus objetivos y conclusiones.

**Tabla I.1.** 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
	Sputnik 24	Rusia	Información de la trayectoria de vuelo	Tentativa de aterrizaje
1964	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
	Zond 2	Rusia	Orbitar el planeta, tomar fotografías	Se perdió comunicación
1965	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 atmosférica 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 22 km, determinaron la composición atmosférica (H <sub>2</sub> y O <sub>2</sub> ), la T superficial (-110 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	Sus cohetes estallaron
	Mars 5			Detectó una capa de ozono de 40 km de altitud, un pequeño campo magnético y determinó la P 6.7 mbar
	Mars 6			La estratosfera se encuentra a 25 km de altitud, 150 K y una P de 6 mbar. Del 25 al 45 % de la atmósfera está compuesta por gases inertes
	Mars 7			Su módulo de descenso falló
1975	Viking 1 Viking 2	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
<b>1988</b>	Phobos 1 Phobos 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 módulo de descenso, el módulo 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 de 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 sólo se forma en presencia de agua líquida, la geomorfología del planeta indica que en el 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	MISIÓN EN CURSO
<b>2013</b>	MAVEN	EUA	Estudiar la atmósfera alta, ionosfera e interacciones con el Sol y el viento solar	MISIÓN EN CURSO
<b>2016 2018</b>	ExoMars	ESA	Orbitador y 2 Rovers. Búsqueda de vida	

### I.2.1 CARACTERÍSTICAS GENERALES

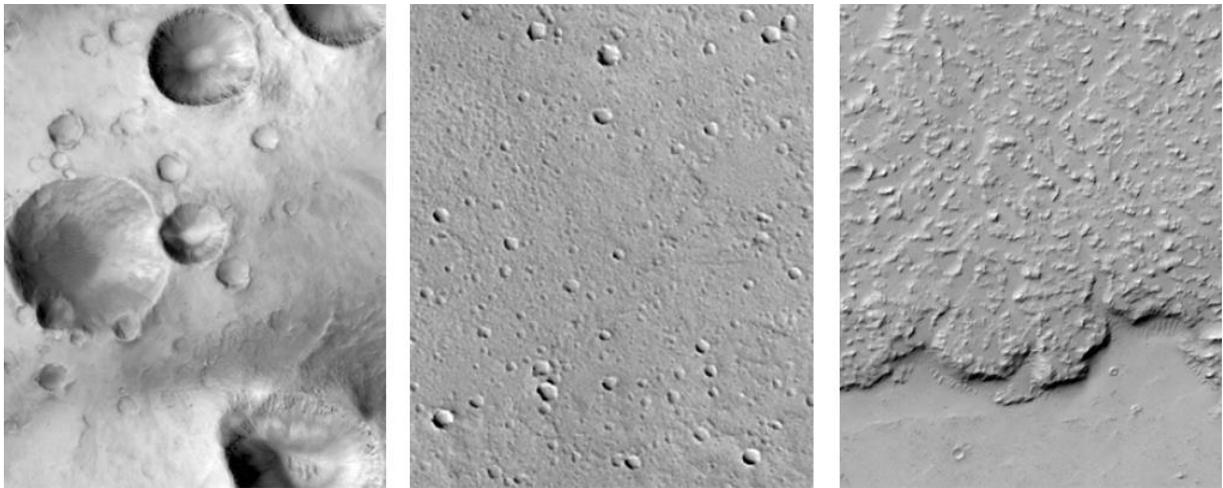
Hace aproximadamente 4.5 millones de años el Sistema Solar se encontraba en formación, los planetas interiores (también llamados rocosos) tuvieron una formación muy parecida entre ellos; estos planetas eran Mercurio, Venus, Tierra y Marte.

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.2.2 FORMACIÓN

Marte es el cuarto planeta rocoso del Sistema Solar. Los científicos han intentado datar sus eras geológicas utilizando como herramienta la cantidad de cráteres hechos por impactos de cometas, asteroides y meteoritos en la superficie marciana. Esto debido a que en sus inicios se cree que miles de millones de planetésimas (pequeños cuerpos en órbita alrededor de una protoestrella en acreción que colisionan entre sí formando núcleos de planetas), formaron el protoplaneta de Marte, siendo finalmente la superficie de éste, el lugar de un gran número de impactos (*Gargaud, 2011*) (**Figura I.2**).



**250 m 250 m 150 m**

Más de 3Ga

Entre 100 y 500 Ma Menos de 100Ma

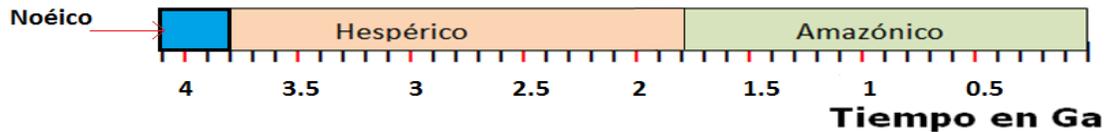
**Figura I.2.** Datación de Marte por comparación de cráteres. **Izquierda:** Grandes cráteres de cientos de metros hace más de 3 mil millones de años. **Centro:** Pequeños e innumerables cráteres sugieren la edad de la superficie entre 100 y 500 millones de años. **Derecha:** La ausencia de cráteres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

Después de analizar la craterización de la superficie marciana, los especialistas en Marte han propuesto 3 Eras para estudiar la vida del planeta (**Figura I.3**), basados en el número de impactos en la superficie, siendo la de mayor antigüedad la que más cráteres 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*).

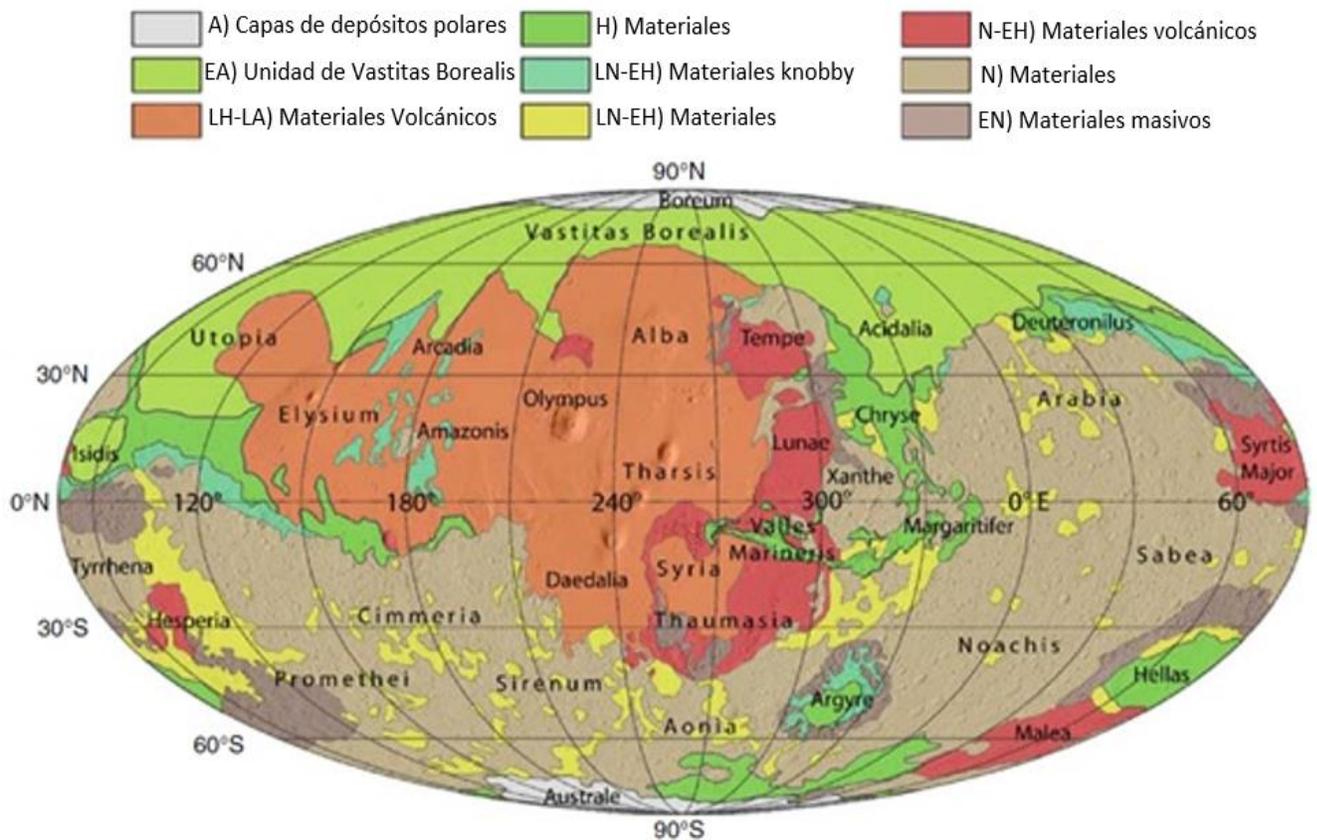
**Hespérico:** El segundo periodo en el esquema estratigráfico marciano. Nombrado así por la región *Hesperia Planum* (*Hesperia*: "Occidente"). Empezó hace aproximadamente 3.8 Ga y terminó en algún punto entre 3.55 Ga y 1.8 Ga. Presenta un menor número de impactos y se empiezan a observar planicies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

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 (**Figura I.4**).



**Figura I.4.** Geología global de Marte. Los tres aspectos más visibles fisiográficamente hablando están al sur en las tierras-altas, al norte en las tierras bajas y en las provincias volcánicas de Tharsis y Elysium. Abreviaciones por eras geológicas: N, Noéico; H, Hespérico; A, Amazónico; E, temprano; L, tardío. (Tomada y modificada de Nimmo y Tanaka 2005).

### I.2.3 ATMÓSFERA

Al día de hoy la atmósfera marciana se encuentra compuesta de varios gases, principalmente por dióxido de carbono (96 %), pequeñas cantidades de argón (1.93 %), nitrógeno (1.89 %), oxígeno (0.145 %), monóxido de carbono ( $<1.0 \times 10^{-3}$  %); con trazas de agua (**Tabla I.2**).

**Tabla I.2.** 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 (°C)	-140
Temperatura promedio en la superficie (°C)	-63
Temperatura máxima en la superficie (°C)	20
Presión atmosférica (bars)	$7 \times 10^{-3}$

*Tomada de Lewis, 2003.*

La presión atmosférica (~7 mbars) es menor al 1 % que la que se presenta en la Tierra y varía cerca del 25 %, con una capacidad calorífica baja, por lo que la temperatura superficial varía aproximadamente entre: 27 y -133 °C (Lewis, 2003), estas temperaturas dependen de la latitud y altitud del planeta en que nos encontremos (en el ártico o en el ecuador) y de la estación del año (invierno o verano).

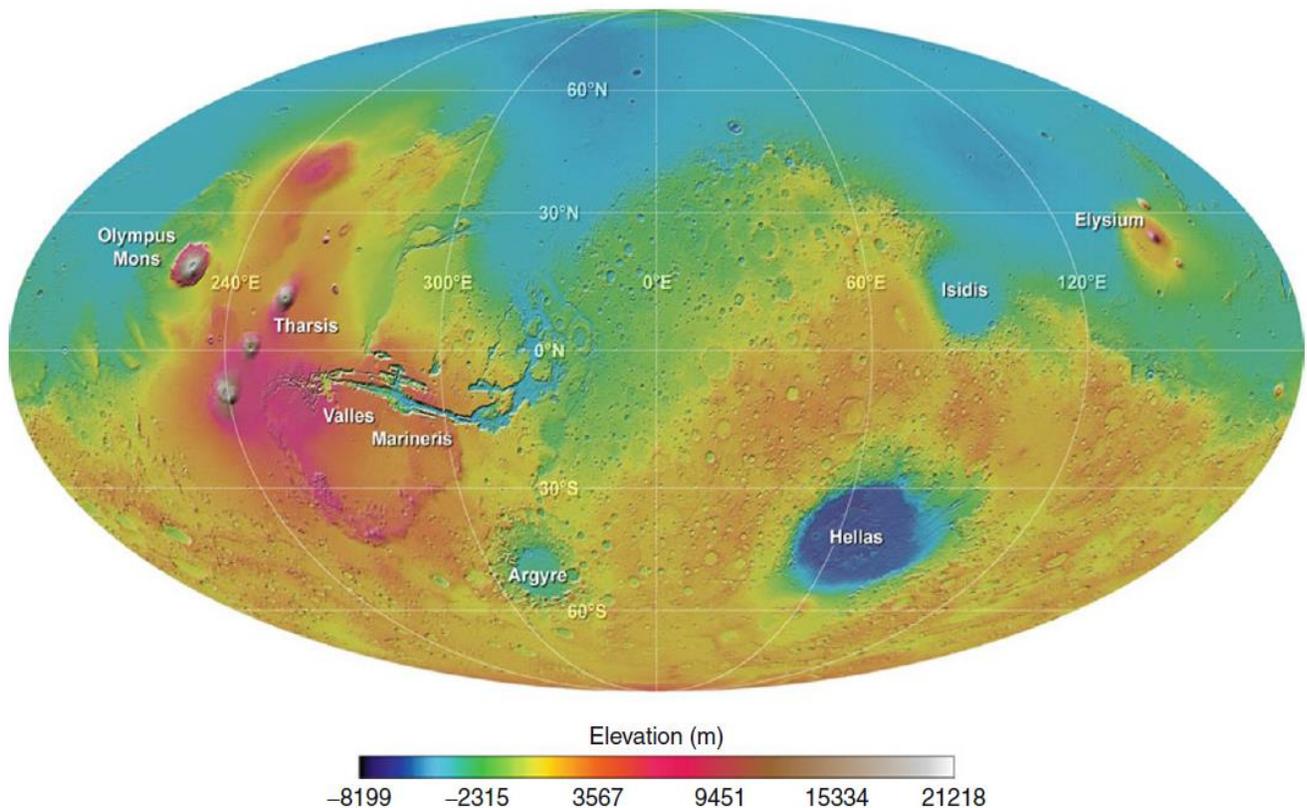
Existe una dinámica variable en la atmósfera marciana provocando fenómenos climáticos como: circulación atmosférica, nubes altas de hielo, neblinas bajas, heladas y tormentas de polvo masivas. El conjunto de todos estos factores

hace que la existencia de agua en estado líquido sea totalmente inestable en la superficie (Lewis, 2003).

### I.2.5 SUPERFICIE

La superficie marciana muestra evidencia de diversos procesos geológicos que han actuado sobre ella. El vulcanismo por ejemplo dejó planicies enteras de basalto. Este fenómeno es abundante, ya que alrededor de 15 grandes volcanes (incluido el monte Olimpo) y pequeñas edificaciones presentaron actividad magmática significativa (Greeley y Spudis, 1981). También hubo formación de grandes depresiones llamadas *graben* debido a la actividad tectónica (**Figura I.5**).

Se pueden observar cráteres en diferentes zonas del planeta y cañones como el sistema de *Valles Marineris* 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).



**Figura I.5.** Topografía de Marte (modelo coloreado y sombreado derivado de los datos obtenidos por el Orbitador Altimetro Láser de Marte (MOLA, por sus siglas en inglés). Tomada de Gargaud, 2011.

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 que pudieron hacer experimentos *in situ* del regolito marciano, aportando así una información más exacta acerca de la composición química del suelo (**Tabla I.3**).

**Tabla I.3.** Composición de la corteza marciana.\*

Especie	Concentración %	Especie	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	K <sub>2</sub> O	0.10
MgO	6.0	CaCO <sub>3</sub>	<2
CaO	5.8	H <sub>2</sub> O	0-1
Na <sub>2</sub> O	1.34		
Cloro	0.1 - 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 de agua) 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.4**).

Cabe mencionar que la presencia de CaCO<sub>3</sub> detectada por medio del instrumento TEGA que llevaba consigo la estación científica, es un fuerte indicio de la existencia de agua líquida en el pasado, ya que es bien sabido que este compuesto se forma en su presencia 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.

**Tabla I.4.** *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.*

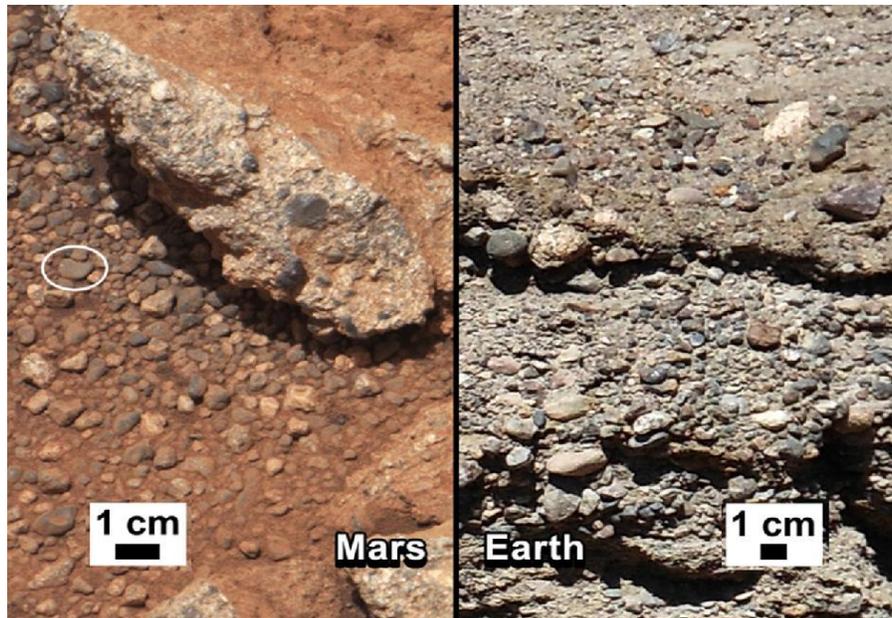
La astronave *Phoenix* resulta de gran importancia para el presente trabajo, ya que con sus estudios registra la presencia de grandes concentraciones de perclorato (sales del ácido perclórico HClO<sub>4</sub>), las cuales pueden explicar la formación de agua líquida salada que pudiera quedar remanente, incluso a las temperaturas actuales (*Stoker et al, 2010*).

### I.2.6 AGUA

Actualmente en Marte el agua se localiza prácticamente en todas partes (*Carr, 1996*), ya sea en estado sólido o gaseoso. Existen diferentes reservorios de este compuesto, como el hielo blanco del polo norte, que cuenta con una extensión superficial de casi 1 000 km de diámetro de agua en estado sólido relativamente pura y se encuentra directamente expuesta en la superficie, donde las profundidades pueden variar desde milímetros hasta algunas decenas de metros. Este reservorio de agua entra en un ciclo dinámico con la atmósfera del planeta en verano, donde se calienta con el sol y se sublima.

Diferentes sondas enviadas al planeta rojo han demostrado la existencia de agua líquida en el pasado (*Mariner 4, Vikingo, etc*). Esto se ha comprobado por la presencia de cauces de ríos secos y extensos sistemas de drenaje (**Figura I.6**).

Observaciones de radar en la región polar norte han demostrado que los depósitos tienen una profundidad de  $\approx 2$  km (Plaut *et al.*, 2007), mientras que en el polo sur, tiene una extensión de  $\approx 300$  km. Se encuentra una primera capa superficial de hielo de dióxido de carbono; ésta muy probablemente recubre una capa de hielo de agua de acuerdo a observaciones hechas con el espectrómetro Omega de la misión Mars Express (Bibring *et al.*, 2004).



**Figura I.6.** Comparación de suelo marciano con la Tierra, muestra evidencia de agua líquida en el pasado. 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.

El hecho de que el agua se encuentre en estado sólido, limita el desarrollo de posible vida en Marte 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 pérdida de agua líquida y otros volátiles, incluyendo la atmósfera, se atribuye a una gravedad baja (un tercio con respecto a la de La Tierra), a la pérdida de un campo magnético, y a la erosión por impactos planetarios (Bibring., 1999).

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*).

En 1992 McKay et al., dividieron 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**).

**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 y colaboradores 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.2.7 ¿VIDA EN MARTE EN EL PRESENTE?

Hoy en día Marte posee un ambiente frío y seco, y si uno asume que la vida marciana requiere de los mismos elementos esenciales que se requieren en la Tierra, entonces se debe buscar algún tipo de reservorio de agua líquida donde se pudieran estar suscitando eventos biológicos.

No se debe dejar de lado que la superficie marciana se encuentra expuesta a radiación ultravioleta intensa, la cual resultaría letal para la mayoría de los posibles microorganismos (se han reportado microorganismos que soportan grandes dosis de radiación). Si la vida en Marte sobrevivió hasta el día de hoy, entonces debemos hacer la búsqueda de la misma en los posibles yacimientos de agua líquida, algunos investigadores optimistas opinan que varios km por debajo de la superficie, se encuentran depósitos de agua líquida debido al flujo geotermal del planeta (*Squyres et al., 1992*). A su vez, debemos hacer búsqueda de “nichos” cerca de alguna estructura volcánica, esperando que ésta aún conserve algún tipo de actividad suficiente para proveer de energía a una posible comunidad microbiana.

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 astronave 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*).

El descubrimiento de vida en Marte, incluso si fuera extinta (fósil), cambiaría para siempre nuestro punto de vista acerca de la vida en el Universo.

### **I.3 AMBIENTES ANÁLOGOS A MARTE**

Un ambiente análogo a Marte es aquel lugar de la Tierra que posee alguna característica particular de tipo física, química o geológica similar a los diferentes ambientes que existen en el planeta rojo.

Como es de suponerse, la preparación de una misión a Marte conlleva años de preparación en el aspecto de planeación científica y tecnológica, los costos asumen cantidades muy elevadas de dinero, el cual es aportado en algunas ocasiones por diferentes países. Es por esto que es de suma importancia tratar de reducir en la mayor medida, la posibilidad de cualquier fallo en la instrumentación, logística e incluso el fracaso total de la misión.

La manera más segura de hacerlo es buscando dónde simular experimentos y aterrizajes en la Tierra para que, en caso de haberlo, detectar y corregir cualquier tipo de error que la astronave pudiera presentar en Marte. Una vez puesta en curso, en varias ocasiones y principalmente con los *rovers* (astronaves que se desplazan por la superficie del planeta) se cuenta con una réplica de los mismos en la Tierra, con la finalidad de simular algún tipo de contratiempo o imprevisto que se tenga en Marte y evitar que se tome una mala decisión.

## **I.4 SUELOS ANÁLOGOS**

Marte es de interés científico en prácticamente todos sus aspectos, como con clima, atmósfera, radiación, pero existe algo en particular que es de suma importancia: el suelo. Como ya se explicó anteriormente, Marte posee minerales poco convencionales y se ha tratado de estudiar minuciosamente cada uno de sus componentes, tanto para investigar sobre su pasado geológico como para la posibilidad de existencia de vida pasada o presente.

En este siglo se han buscado lugares en la Tierra que contengan suelos con características similares a Marte; sin embargo, para entender mejor estos análogos se tiene una clasificación con base en diferentes propiedades químicas y físicas.

### **I.4.1 CLASIFICACIÓN DE ANÁLOGOS A MARTE**

La finalidad de estudiar análogos terrestres a Marte se centra en contribuir de la mejor manera posible a uno o varios de los siguientes objetivos (*Farr, 2004*).

- Determinar los procesos geológicos que han creado y modificado a Marte
- Detectar vida o sus vestigios
- Determinar el clima presente, pasado y los procesos dinámicos que los provocan
- Preparar la exploración humana.

Los análogos pueden ser clasificados de acuerdo con sus propiedades marcianas que mejor reproducen.

**Análogos químicos:** Suelos terrestres que son los más similares al regolito marciano en términos de sus propiedades químicas como: pH, potencial redox, constante dieléctrica, composición elemental y composición mineralógica. Este tipo de análogo resulta de mucha ayuda en el acondicionamiento y calibración de equipos como cromatógrafos, espectrómetros, etc. Ayudan a interpretar las condiciones de la formación del suelo.

**Análogos físicos:** Estos suelos comprenden materiales que son importantes por su geología básica como tamaño y distribución de partículas, forma, masa, densidad, porosidad, contenido de agua y propiedades termofísicas. Además también se hace estudio de su geomorfología (paisaje); estos análogos permiten entender las interacciones del suelo con la robótica de una sonda o incluso con el traje de un astronauta.

**Análogos orgánicos:** Sin duda unos de los más importantes para su estudio, ya que se espera que los suelos en Marte contengan materia orgánica a niveles de trazas, por lo que estos análogos deben ser “estériles” naturalmente hablando, es decir, con muy poca materia orgánica. La búsqueda de signos de vida en el pasado y/o presente en Marte es uno de los objetivos más importantes en la exploración del planeta rojo y debido a que la vida como la conocemos está basada en la química del Carbono, los instrumentos para la detección de estos compuestos son primordiales en las futuras misiones a Marte (*Bada et al., 2005; Bada et al., 2007; Buch et al., 2009; Cabane et al., 2004; Navarro-González et al., 2003; Mattingly et al., 2004*), también con estos suelos se hacen calibraciones de los equipos.

**Análogos mecánicos:** Esta característica en los suelos análogos sirve para encontrar la mejor similitud con regolito marciano en propiedades como la resistencia del suelo, la fuerza cohesiva, el ángulo de fricción interna y demás propiedades reológicas. Este tipo de suelos sirven para el diseño de futuras misiones en específico en los sistemas de aterrizaje-amartizaje.

**Análogos magnéticos:** Estos materiales con propiedades magnéticas similares a Marte, incluyendo la susceptibilidad magnética y la saturación de la magnetización.

Con base en la clasificación anterior, se han encontrado múltiples análogos en la Tierra, algunos conjuntan varias características y otros sólo son similares en alguna propiedad (**Tabla I.6**), entre los escenarios también conocidos como “*Marte en la Tierra*” encontramos: el desierto de Atacama en Chile, el desierto de Mojave (el Valle de la Muerte) en California, los valles secos de la Antártica, el río Tinto en España, el desierto de la Joya en Perú, la planicie de Panoche en California, Saltem Skov en Dinamarca, el sistema hidrotermal del Jaroso en España y basalto de las Islas de Hawái.

**Tabla I.6.** Recopilación de algunas características en suelos análogos a Marte y su semejanza. Tomada de Valdivia-Silva, 2009.

Propiedades evaluadas en Marte	Hawaii	Salten Skov	Atacama (Yungay)	Mojave	Río Tinto	El Jaroso	Valles secos Antártica
<b>Químicas</b>							
• Constante dieléctrica	—	—	—	—	—	—	—
• Potencial Redox	—	—	●	—	—	—	—
• pH	—	●	●	—	●	●	—
• Conductividad eléctrica	—	—	●	—	—	—	—
• Volátiles	●	—	—	●	—	—	—
• Mineralogía	●	●	●	●	●	●	—
<b>Mecánicas</b>							
• Fuerza de cohesión	●	—	—	—	—	—	—
• Ángulo de fricción interna	●	—	—	—	—	—	—
<b>Físicas</b>							
<i>Generales</i>							
• Tamaño de partícula	●	●	—	—	—	—	●
• Forma de partícula	—	—	—	●	—	—	—
• Densidad relativa	●	—	—	—	—	—	●
• Densidad total	●	—	●	—	—	—	—
• Porosidad	●	—	—	—	—	—	—
• Contenido de agua	●	—	●	—	—	—	●
<i>Geológicos</i>							
• Morfología	—	—	●	—	—	—	●
• Procesos geológicos	●	—	●	●	—	●	●
• Profundidad de capa	—	●	—	—	—	—	●
<i>Termofísicas</i>							
• Albedo	—	—	—	—	—	—	—
• Inercia térmica	—	—	—	—	—	—	—
<b>Magnéticas</b>							
• Susceptibilidad magnética	—	—	—	—	—	—	—
• Saturación magnética	—	●	—	—	—	—	—
<b>Orgánicas</b>							
• Carbono orgánico total	—	—	●	●	●	—	●
• Abundancia molecular	●	●	●	—	●	●	●
• Cuenta de microorganismos	●	●	●	—	●	●	●

## I.5 BASALTO DE LAS ISLAS DE HAWÁI

Las similitudes entre Hawái y Marte se deben a su actividad volcánica intensa, el primero muestra hoy en día un volcán que se encuentra en constante erupción (volcán Kīlauea), que es motivo incluso de turismo; esto permite estudiar en tiempo real la formación y alteración de lava que posteriormente se convertirá en basalto. Hasta la fecha el escenario volcánico más parecido al que Marte tuvo en su pasado. El estudio de la geología Hawaiana y el clima marciano llevó a predecir la presencia de kaolinita en Marte (*Ehlmann et al., 2008*).

### I.5.1 KĪLAUEA

Actualmente es la parte principal del escudo volcánico activo en las islas de Hawái, además es el volcán más joven de esta isla, se creía que era un “satélite” del volcán más grande (Mauna Loa). Sin embargo, se ha determinado que posee más de 60 km de profundidad en la tierra.

El punto más alto es de aproximadamente 1 280 m y dispone de una caldera en la cumbre que mide aproximadamente 5 km de ancho (**Figura I.7**). Las rocas más antiguas encontradas hasta la fecha datan de 23 000 años y se estima que la primera erupción fue hace 300,000-600,000 años.



**Figura I.7.** Fotografía del volcán Kīlauea y los ríos de lava que cubren kilómetros de superficie (Tomada de internet).

Con el pasar de los años y después de tantas erupciones por parte de este volcán, los alrededores se han visto afectados, convirtiéndose en un desierto llamado Ka'ū al suroeste y Pu'u Nene al Este del cráter. Los depósitos volcánicos del desierto Ka'ū brindan una serie de excelentes análogos químicos, estos abarcan formaciones como gravas, arenas, ceniza volcánica y remanentes de lava (**Figura I.8**).

El desierto es carente de toda vegetación debido a la lluvia ácida, la cual excede los 1 000 mm de precipitación al año; ésta obtiene su propiedad ácida debido a que está en combinación con el dióxido de azufre liberado por los volcanes, alcanzando un pH de alrededor de 3.4 inhibiendo el crecimiento vegetal (*Culver et al., 2006*).

Firmas espectrales del material basáltico muestran significativas similitudes con el albedo alto en las regiones de Marte (*Singer, 1982*). La ceniza intemperizada del cono de ceniza del Pu'u Nene es la fuente para el *JSC Mars-1*, un suelo sintético marciano colectado y caracterizado por científicos e ingenieros del Centro Espacial Johnson en 1993 (*Allen et al., 1999; Perko et al., 2006*).



**Figura I.8.** Fotografía del desierto Ka'ū en los alrededores del volcán Kīlauea (Tomada de internet).

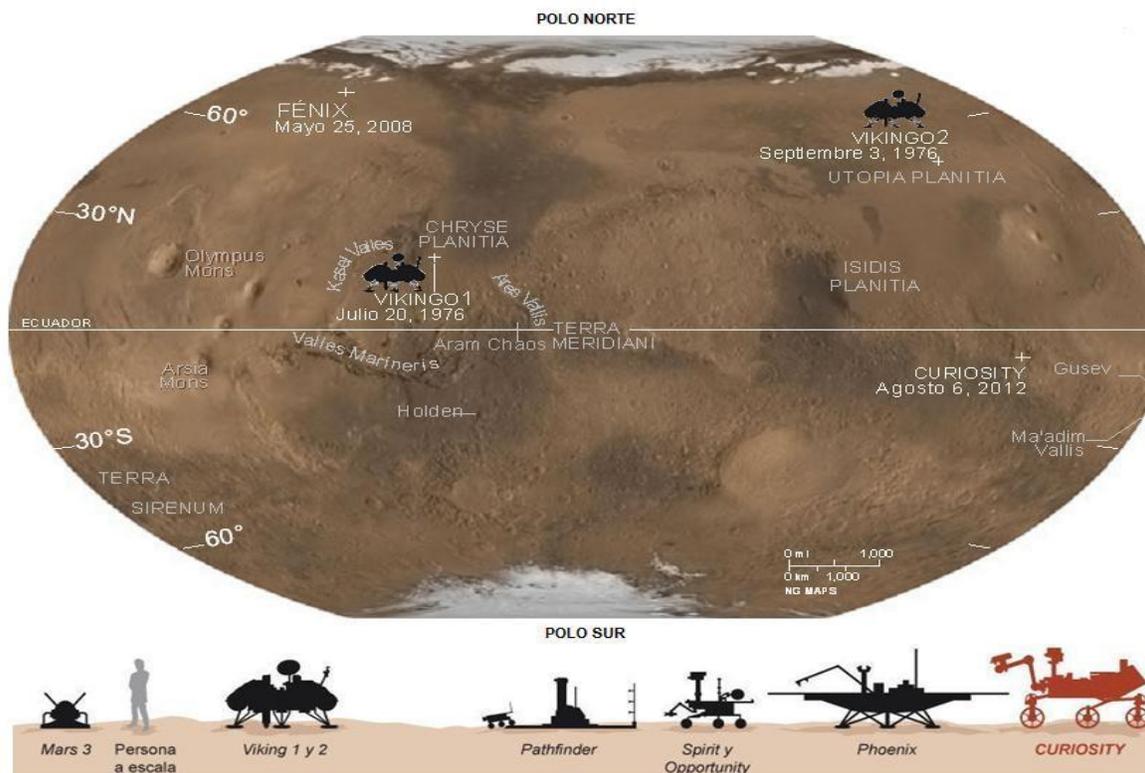
## ***CAPÍTULO II***

### **LA MISIÓN VIKINGO Y LA MISIÓN FÉNIX**

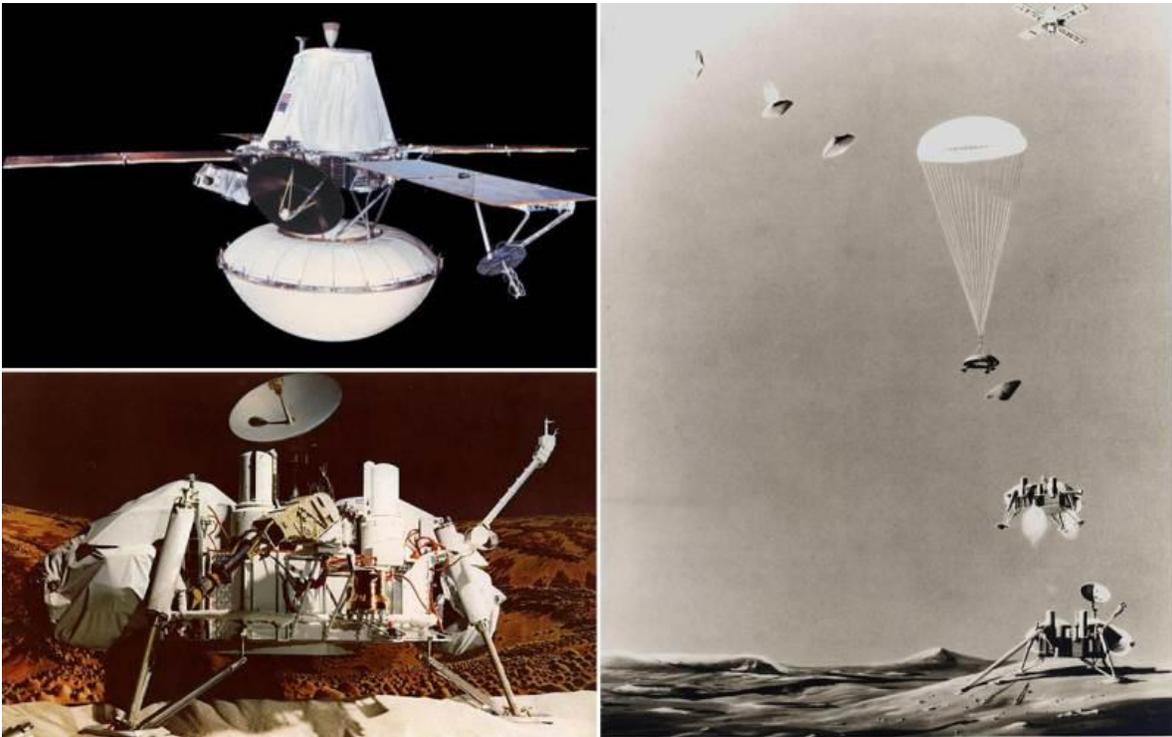
## CAPÍTULO II: LA MISIÓN VIKINGO Y LA MISIÓN FÉNIX

### II.1 ANTECEDENTES 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 3 527 kg, y acopladas a un orbitador VO1 y VO2, respectivamente (*Viking Orbiter*, por sus siglas en inglés). El VL1 y VL2, fueron lanzados con rumbo a Marte el 20 de agosto y el 9 de septiembre de 1975, respectivamente (Soffen, 1972; Molina, 2006; Forget, 2008). Los módulos de amortizaje se posarían en lados opuestos del hemisferio norte del planeta, el VL1 amortizó el 20 de julio de 1976 en la zona llamada *Chryse Planitia*, mientras que el VL2 el 3 de septiembre de 1976 en la zona de *Utopia Planitia* (Figura II.1 y figura II.2).



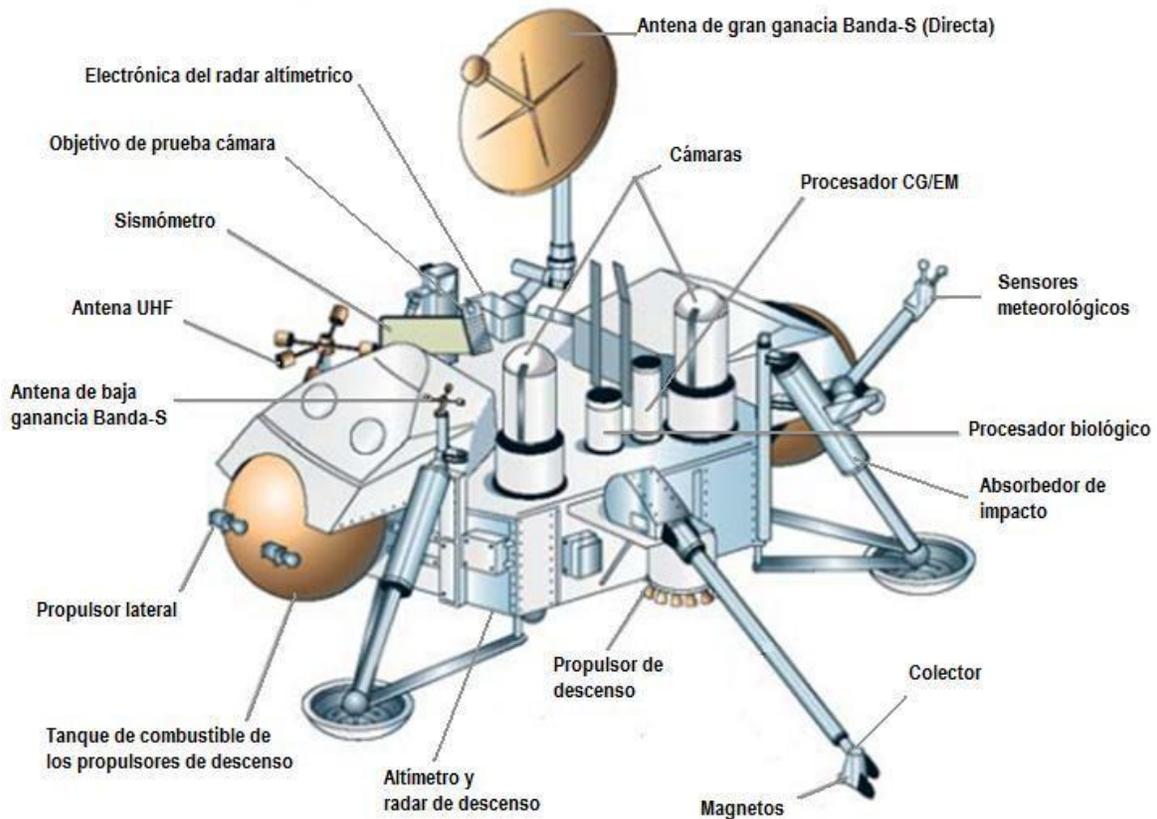
**Figura II.1.** Mapa de la superficie de Marte. Se muestran los sitios de amortizaje de las astronaves Vikingo. Modificada y adaptada de Bennet, 2012.



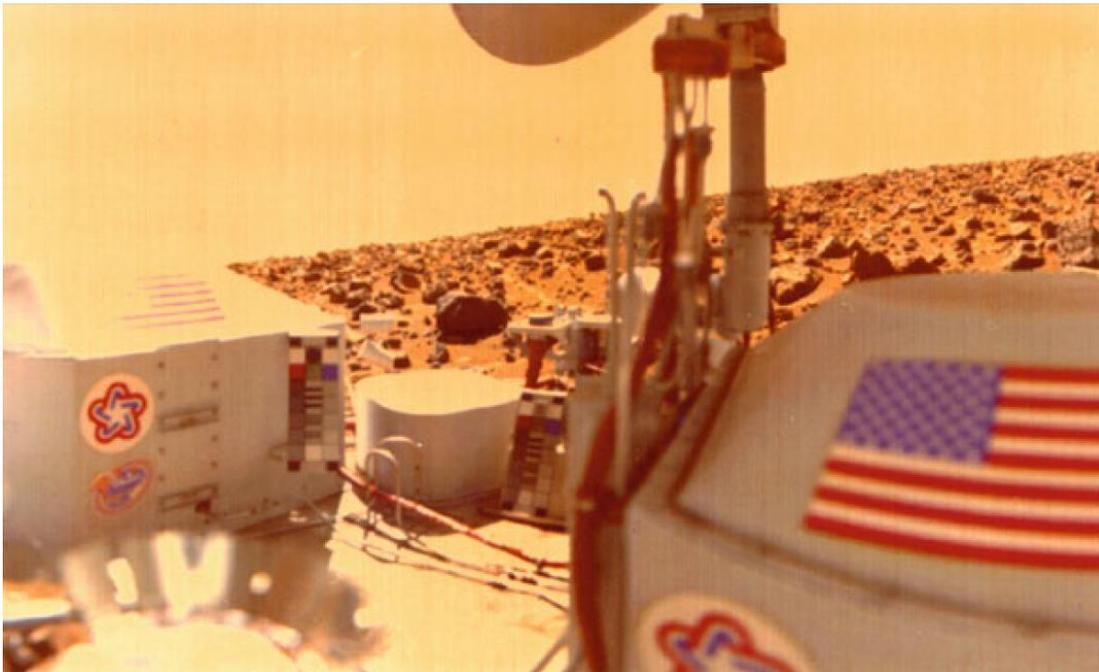
**Figura II.2.** Misión Vikingo, orbitador con módulo de aterrizaje, módulo de aterrizaje con todas sus partes y ejemplificación de su llegada a la superficie marciana. Imagen tomada de Internet.

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.3 y figura II.4**).

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



**Figura II.4.** Viking Lander 2, imagen a color mirando al sur de la nave en Utopia Planitia. Tomada de Gargaud, 2008.

### II.1.1 LIBERACIÓN PIROLÍTICA (PR - *PYROLITIC 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 (333-1 000 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 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*)

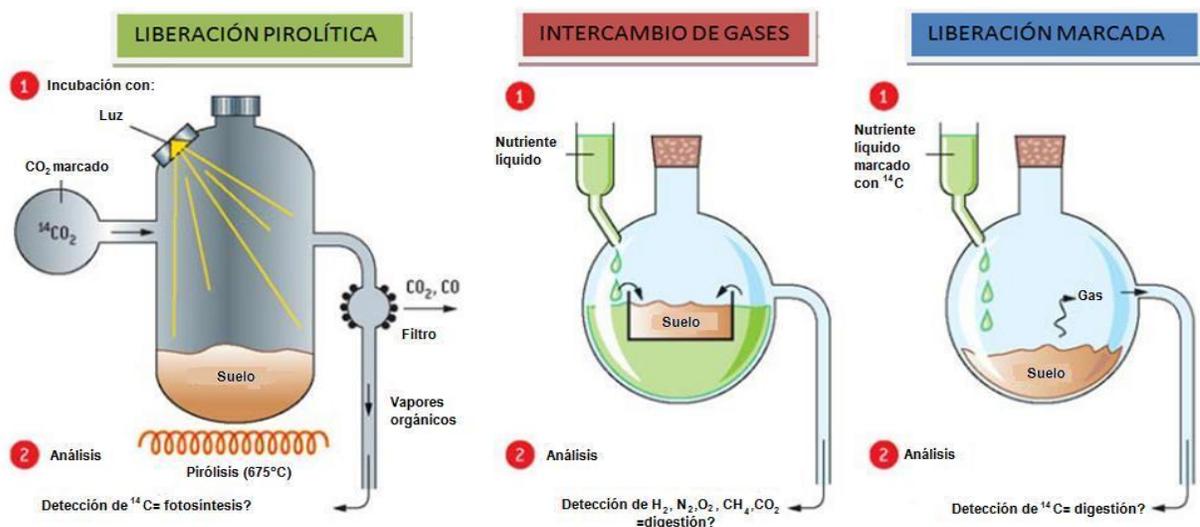
Tuvo como objetivo comprobar si el suelo marciano liberaba gases biológicamente degradados (actividad metabólica) por la adición de agua o agua+nutrientes. Utilizó dos modos: un modo húmedo y un modo mojado (*Klein, 1977*).

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 a 15 °C por siete días bajo condiciones de oscuridad; 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 analizados 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. 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 °C y a una presión de ~60 mbar (*Barlow, 2008*). La **Figura II.5**, resume los tres experimentos biológicos realizados por las misiones Vikingo en Marte.



**Figura II.5.** 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 temperatura desde 50 °C, 200 °C, 350 °C y hasta 500 °C, manteniendo a cada una entre 1 y 8 s en la cámara de pirolización, para posteriormente pasarlas al CG/EM. La identificación de CH<sub>3</sub>Cl y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en las mmuestras, fue atribuída a contaminación terrestre, resultado de solventes residuales utilizados para la limpieza del instrumento y fue utilizada para demostrar una correcta operación del equipo (*Biemann et al., 1977*).

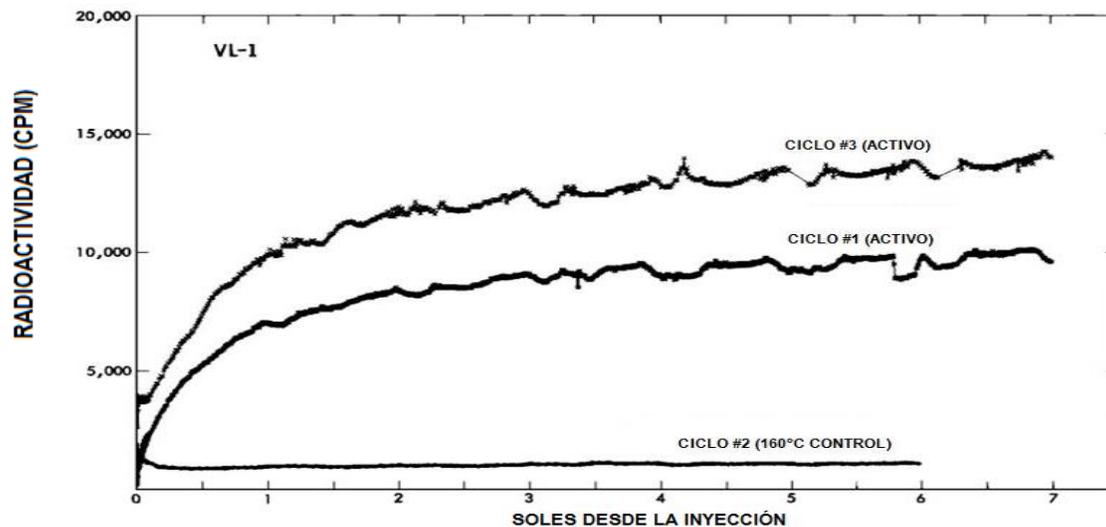
### II.1.5 INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS DE LOS 4 EXPERIMENTOS

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.

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 oxígeno. 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.6**). 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).

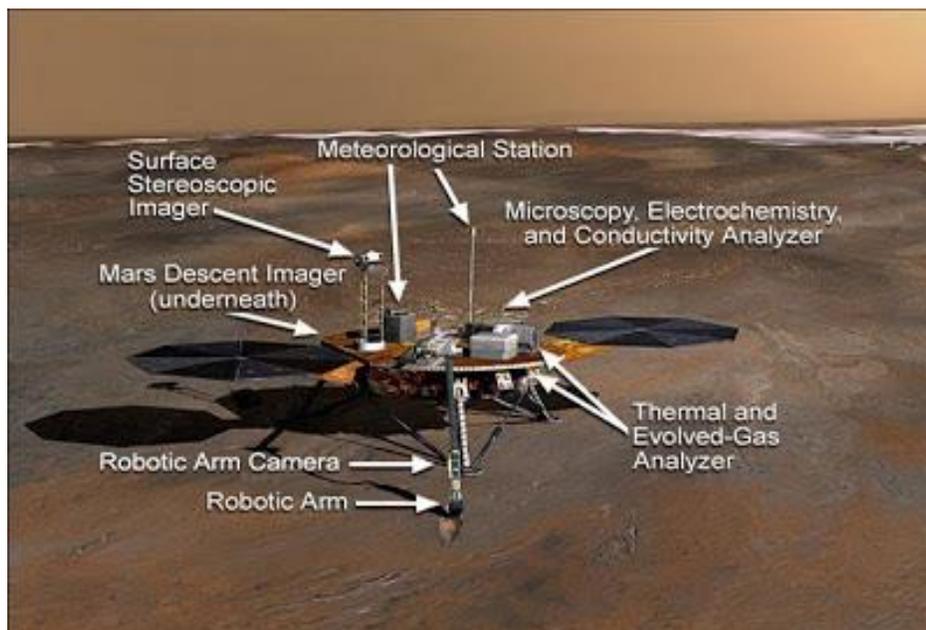


**Figura II.6.** Diagrama de evolución de  $CO_2$  del LR. Comparación de la evolución de la radioactividad en CPM (cuentas por millón) de la primera inyección de nutrientes en cada ciclo de análisis del VL-1 a lo largo de 7 soles. Fueron utilizadas muestras frescas de regolito en los ciclos 1 y 3. Para el ciclo 2 la muestra fue calentada por 3 horas a  $160\text{ }^\circ\text{C}$  y después fueron adicionados los nutrientes. Modificada de Levin y Straat, 1977.

## II.2 LA MISIÓN FÉNIX

En el año 2002 la sonda *Odyssey* encontró depósitos masivos de hielo de agua en los polos de Marte. Es un antecedente importante para la siguiente misión: Fénix; llegó al polo Norte el 25 de Mayo del 2008 (*Smith et al., 2008*). El objetivo principal de la misión fue estudiar la historia hidrológica de Marte y buscar moléculas orgánicas o biológicamente interesantes en muestras de suelo congelado (*Lauer et al., Boyton et al., 2001*).

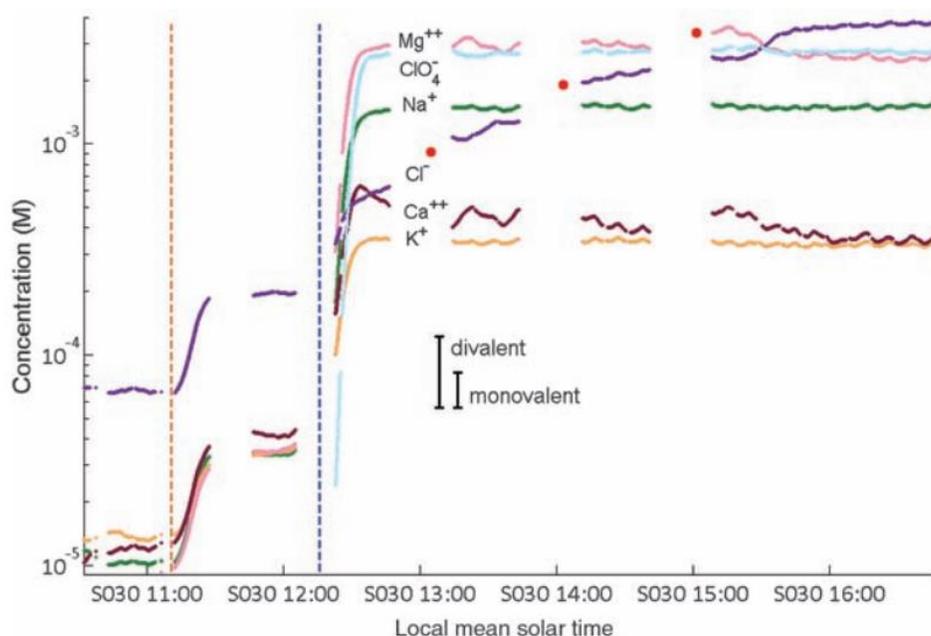
El robot contaba con un instrumento llamado TEGA, que es la combinación de un horno de alta temperatura y un espectrómetro de masas (**Figura II.7**). El experimento consistía en introducir una muestra de suelo al horno y después de sellarlo, se elevaba la temperatura lentamente hasta 1 000 °C, de manera paralela se monitoreaba la cantidad de energía necesaria para que se llevara a cabo el calentamiento con una muestra blanco. Este proceso se conoce como *calorimetría diferencial de barrido* (DSC, por sus siglas en inglés), donde las transiciones de sólido-líquido-gas de los diferentes materiales de la muestra eran estudiadas (*Schulze-Makuch et al., 2008*).



**Figura II.7.** Esquema de la astronave Fénix, indicando algunos de los más importantes instrumentos. Tomada de Internet.

Como resultado del experimento se observó la liberación de  $\text{CO}_2$  entre 200 y 600 °C, lo cual se puede atribuir a: 1) la desorción de  $\text{CO}_2$  absorbido, 2) a la descomposición de carbonatos de hierro o de magnesio y 3) combustión de moléculas orgánicas (Boyton *et al.*, 2009). A su vez se reportó la evolución de un gas con una relación de masa/carga (m/z) 32, generado entre 325 y 625 °C para una de las muestras, esta respuesta se le atribuyó a la evolución de  $\text{O}_2$  generado por la descomposición térmica de la sal Perclorato (**Figura II.8**), de la cual se confirmó su presencia por el *laboratorio de química húmeda* (WLC, por sus siglas en inglés) que llevaba consigo el robot (Hecht *et al.*, 2009).

De estos resultados no se reporta la presencia de materia orgánica y esto es atribuido a la oxidación de ésta *in situ* durante el análisis por la descomposición del perclorato, ya que éstos actúan como fuertes oxidantes cuando son calentados, por lo que es posible que los fragmentos orgánicos evolucionados en el intervalo de 300 a 600 °C hayan sido oxidados por el oxígeno liberado durante la descomposición del perclorato, donde el producto de la combustión de las moléculas orgánicas es el dióxido de carbono (Boyton *et al.*, 2009).



**Figura II.8.** Liberación de compuestos por experimento del WLC, encontrando concentraciones altas de  $\text{ClO}_4^-$  en una muestra de regolito (Hecht *et al.*, 2009).

## ***CAPÍTULO III***

### **EQUIPOS ANALÍTICOS Y MOLÉCULAS DE INTERÉS**

## **CAPÍTULO III: EQUIPOS ANALÍTICOS Y MOLÉCULAS DE INTERÉS**

### **III.1 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 utiliza trampa de iones, a diferencia del Vikingo que manejó un EM tipo cuadrupolo. No obstante, los resultados obtenidos pueden ser comparables con los experimentos del Vikingo. Además de estos sistemas computarizados y automatizados se utilizaron técnicas potenciométricas utilizando electrodos de pH y redox.

#### **III.1.1 CROMATOGRAFÍA DE GASES (CG)**

La técnica de CG es un método de separación física de una mezcla de analitos, la cual 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 interactúan 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 que 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*).

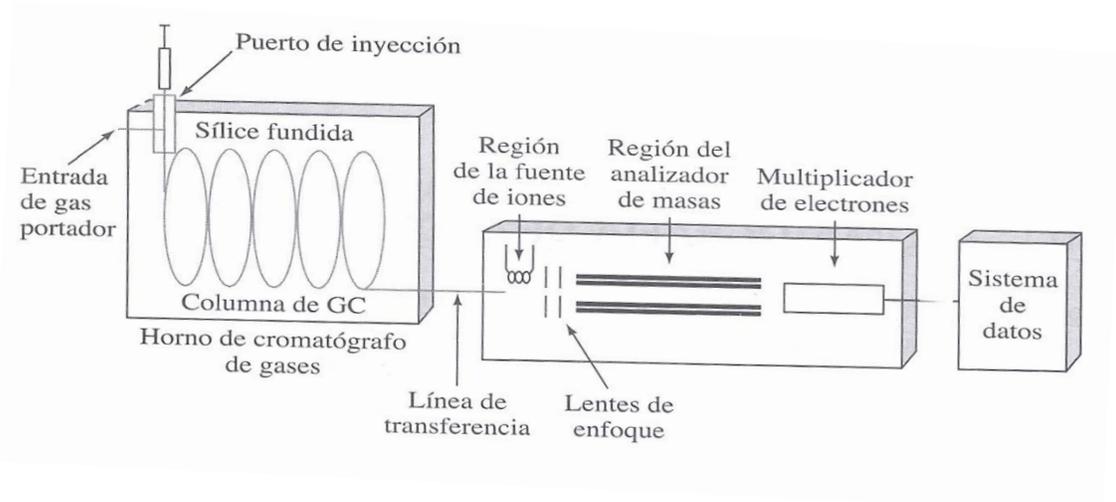
### III.1.2 ESPECTROMETRÍA DE MASAS (EM)

El método de identificación 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.2 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 tipo cuadrupolo o trampa de iones. La fuente fragmenta y ioniza sus moléculas, analiza su masa y las detecta con el multiplicador de electrones (**Figura III.1**). 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 cromatograma 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 monitoreo de iones selectivo

(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.1.** 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.

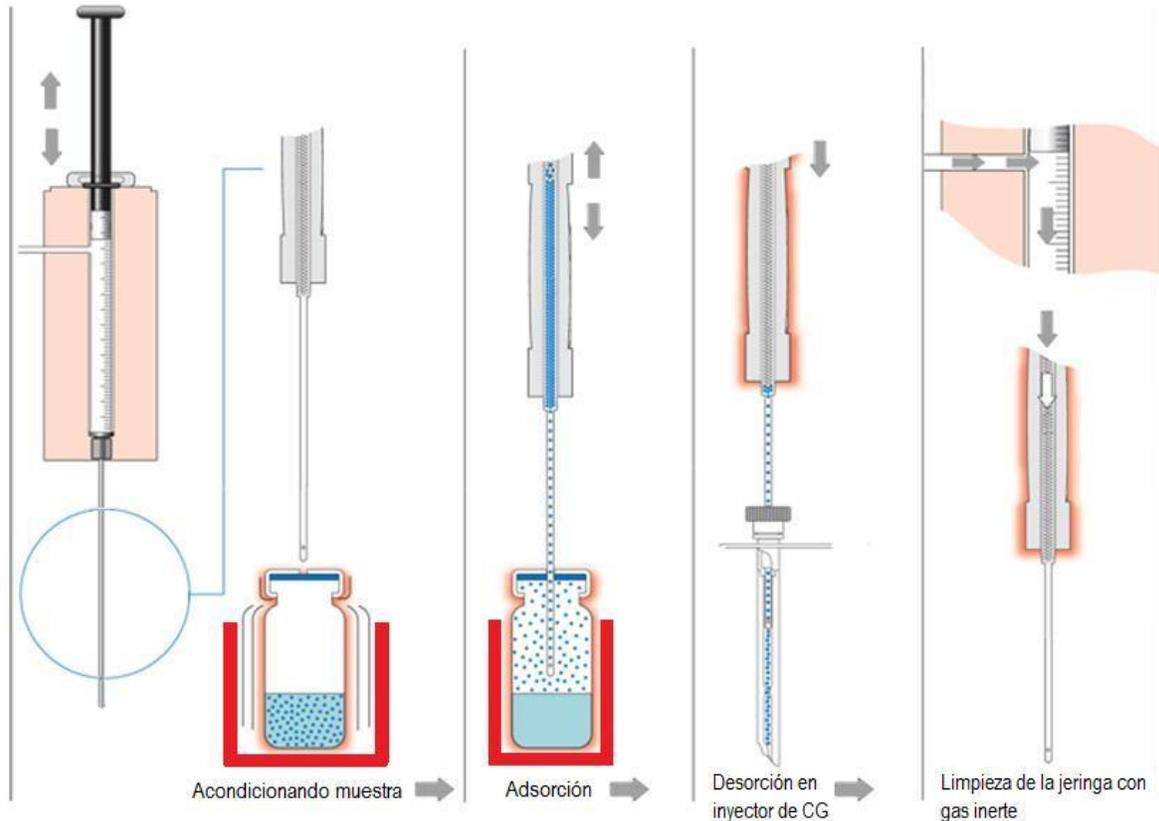
Limitaciones:

- 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 utilizada y la capacidad de evacuación del sistema de 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.2.1 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 y 60 °C (**Figura III.2**).

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.2.** Esquema de un muestreo con la técnica de Headspace. Modificada de Cazes, 2005.

### III.3 NUTRIENTES ORGÁNICOS SIMPLES PARA LA VIDA

El diseño de los experimentos biológicos y químico de las astronaves Vikingo, parte de la premisa de que la Tierra y Marte en su origen fueron muy parecidos, lo que hace suponer que la vida en el Marte primitivo se habría desarrollado con la presencia de microorganismos, como se cree que sucedió en la Tierra.

Estas similitudes orientaron a buscar la presencia de dichas formas de vida en el planeta rojo en la década de los 70's. En la Tierra la vida está basada en la química del carbono, la cual forma compuestos orgánicos fundamentales para los procesos biológicos de los seres vivos; algunos de estos fueron elegidos por los diseñadores del experimento Labeled Release con la finalidad de observar alguna actividad microbiana, la cual, de estar presente en el regolito marciano, los oxidaría hasta  $^{14}\text{CO}_2$  (Levin y Straat, 1976).

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  $\text{CO}_2$ , esto es sin duda una razón fundamental en la elección del Formiato como nutriente orgánico más simple y esencial para la vida como la conocemos. 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*).

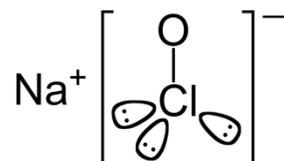
### III.3.1 IMPORTANCIA DE LA OXIDACIÓN DEL CLORO

El cloro participa en diferentes procesos metabólicos de los seres vivos, lo que lo vuelve un elemento químico esencial para la vida. En La Tierra se obtiene principalmente por actividad volcánica junto con otros elementos como el azufre.

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.3.2 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 una masa molar de 74.5 g/mol; una densidad de 1.2 g/ml; un punto de ebullición de 101 °C y un pH aproximado de 10 (*Dean, 1999*).



### III.3.3 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 una masa molar de 68.01 g/mol, una densidad de 1.92 g/ml, con punto de ebullición de 253 °C y un pKa de 3.75 (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.

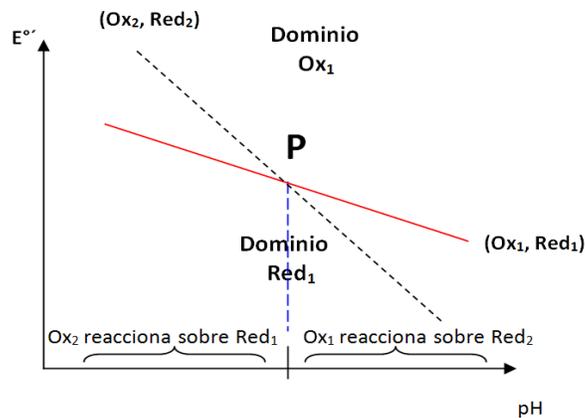
### III.4 REACCIONES REDOX

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. Es importante señalar que el presente trabajo parte de la reacción de oxidación de un nutriente orgánico y entender este tipo de reacciones es entender mejor el objetivo.

#### III.4.1 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.3**).

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 %.

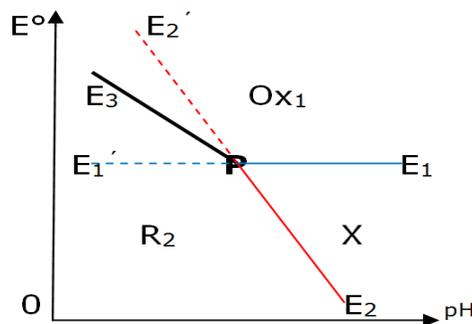


**Figura III.3.** Diagrama general de Pourbaix, señalando las zonas de predominio de los pares redox. Modificada de Pourbaix, 1963.

### III.4.2 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.4**). 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.4.** Diagrama general de dismutación, señalando las zonas de predominio y la nueva recta resultante  $E_3$ . Modificada de Pourbaix, 1963.

## **CAPÍTULO IV**

### **OBJETIVOS**

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

#### **IV.1 OBJETIVO GENERAL**

■ Obtener información cinética de la oxidación de formiato de sodio con hipoclorito de sodio dándole seguimiento potenciométrico, así como observar su comportamiento en presencia de un basalto análogo a Marte (Hawái) y comparar los resultados obtenidos con el experimento *Labeled Release* de las astronaves Vikingo en Marte.

#### **IV.2 OBJETIVOS PARTICULARES**

- Realizar el experimento de oxidación del formiato de sodio mediante hipoclorito utilizando la técnica previamente desarrollada en el laboratorio, con la variante de utilizar cloruro de cromo como reductor para detener la reacción.
- Dar un seguimiento de potencial redox de la reacción de oxidación a diferentes valores de pH y diferentes concentraciones.
- Determinar el pH *óptimo* para que se lleve a cabo de manera cuantitativa la reacción de oxidación.
- Utilizar una muestra análoga al basalto marciano previamente calcinada y molida para probar la reacción de oxidación del formiato.
- Utilizar una muestra análoga al basalto marciano previamente lavada y molida con peróxido de hidrógeno para probar la reacción de oxidación del formiato.
- Reinterpretar los resultados obtenidos por el experimento *Labeled Release* de las astronaves Vikingo.
- 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, en el laboratorio 104 del edificio B de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química y en el Instituto de Geología de la UNAM, usando y diseñando técnicas y procedimientos con antecedentes y *de novo*.

Para la cuantificación del CO<sub>2</sub> generado de la reacción de oxidación del formiato por hipoclorito, se realizó una curva de calibración de CO<sub>2</sub> en el sistema de cromatografía de gases/espectrometría de masas y utilizando como preparación de muestras la técnica de *headspace*. Todos los experimentos se realizaron utilizando materiales de laboratorio volumétricos y reactivos de grado analítico.

### V.1 REACTIVOS

A continuación se enlistan los reactivos utilizados en el experimento:

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

Reactivo	Fórmula	Masa (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®
Cloruro de cromo	CrCl <sub>2</sub>	122.9	95.0	SIGMA-ALDRICH®
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
Peróxido de hidrógeno	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34	30	Sigma

## V.2 INSTRUMENTOS ANALÍTICOS Y EQUIPOS

A continuación se enlistan los instrumentos y equipos utilizados:

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

Equipo o Instrumento	Marca	Modelo
Micropipeta de 100-1 000 $\mu$ L	Brand <sup>®</sup>	Transferpette <sup>®</sup>
Jeringas para insulina de 1 ml	BD <sup>®</sup>	U-100 INSULIN
Tanque de He grado 4.6 de 6 m <sup>3</sup>	Praxiar <sup>®</sup>	--
Tanque de N <sub>2</sub> grado 4.8 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>
Molino de discos	Herzog	--
Potenciómetro con electrodo combinado de pH	Orion	Thermo
Potenciómetro con electrodo combinado redox	Orion--	701A Ionalyser--

### V.3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL DEL ANÁLISIS POR CG/EM

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

La curva de calibración de CO<sub>2</sub> se realizó a partir de una solución *madre* de bicarbonato de sodio de concentración  $2 \times 10^{-1}$  M en un matraz aforado de 50 ml, del cual se hicieron 9 diluciones en matraces aforados de 10 ml, a las que se les denominó "niveles", siendo el N1 el más concentrado y el N10 el menos concentrado (**Tabla V.3**). Fueron inyectadas al sistema acoplado de análisis mediante la técnica automatizada de *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.

Las concentraciones correspondientes a los 10 niveles fueron:

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

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

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

Previo a la realización de la curva de calibración de CO<sub>2</sub> y por supuesto al experimento de oxidación, se realizaron pruebas preliminares de las condiciones iniciales del sistema acoplado de CG/EM con la finalidad de asegurar su correcto funcionamiento. Para esto se utilizó una técnica previamente desarrollada en el laboratorio, que consistía en utilizar viales para *headspace* de 20 ml previamente lavados y descontaminados de materia orgánica, así como papeles de aluminio donde se pesaban los reactivos (*Martínez-Pabello, 2013*).

En el sistema acoplado se hicieron análisis de *líneas base* que consistían en realizar una determinación experimental sin inyectar ninguna muestra, esto nos

permitió determinar el *ruido* que existe en el equipo de manera natural, detectar cualquier tipo de anomalía (contaminantes) y eliminar la humedad dentro del cromatógrafo y el espectrómetro de masas. Una vez alcanzada la estabilidad, ésta no podía rebasar los valores de 1 kilocuenta para poder ser considerada aceptable.

Posteriormente se inyectaron muestras de aire de un vial vacío con el fin de saber cuánto CO<sub>2</sub> era aportado por el ambiente y así restárselo a los resultados del experimento.

Se prepararon 4 disoluciones\*:

- disolución de cloruro de cromo (Cl<sub>2</sub>Cr) a  $2.4 \times 10^{-1}$  M
- disolución de hipoclorito de sodio (NaClO) a  $1.8 \times 10^{-1}$  M
- disolución de formiato de sodio (NaHCOO) a  $1.2 \times 10^{-1}$  M
- disolución de ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 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**).*

Todos los experimentos incluidos, la curva de calibración y las mediciones del CO<sub>2</sub> atmosférico, siempre fueron corridos bajo las mismas condiciones de análisis utilizando el método "LR-Temp3", el cual tenía como objetivo simular las condiciones del experimento *Labeled Release*, quedando finalmente con las siguientes condiciones (Martínez, 2013):

**Automuestreador Combi-PAL****Tabla V.4.** *Condiciones del automuestreador Combi-PAL*

Modo de inyección	CG Headspace
Jeringa requerida	1 ml <i>Headspace</i>
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 s
Agitador apagado	2 s
Inyector	trasero
Tiempo de limpieza de la jeringa	45 s
Tiempo del ciclo CG (para preparar la siguiente muestra)	0:12:00 min

**Cromatógrafo de Gases (CG) 3800****Tabla V.5.** *Condiciones del Cromatógrafo de Gases*

Tipo de inyección	Split
Relación	1:10
Temperatura del inyector	100 °C
Presión de gas (He)	1 ml/min
Columna	Parabond q de 50 m de longitud, 0.32 mm de diámetro interno y 5 µm de película de fase estacionaria (Copolímero de estireno divinil benceno)
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.6.** *Condiciones del Espectrómetro de Masas*

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

Para mejorar la sensibilidad del Espectrómetro de Masas se prefirió hacer un método SIM en vez de un método SCAN, e inclusive para evitar 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.

Es relevante mencionar que se intentó tomar las mejores medidas de prevención de problemas de contaminación y pérdidas de muestra por algún tipo de fuga en los inyectores y/o septa de sellado de los mismos, renovándolas constantemente y aplicándoles un tratamiento previo que consistía en dejarlas 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 en la superficie de la septa del vial, un poco de barniz para evitar algún tipo de fuga de gas, el experimento se llevó a cabo a temperatura ambiente y tiempos 1, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 y 60 min.

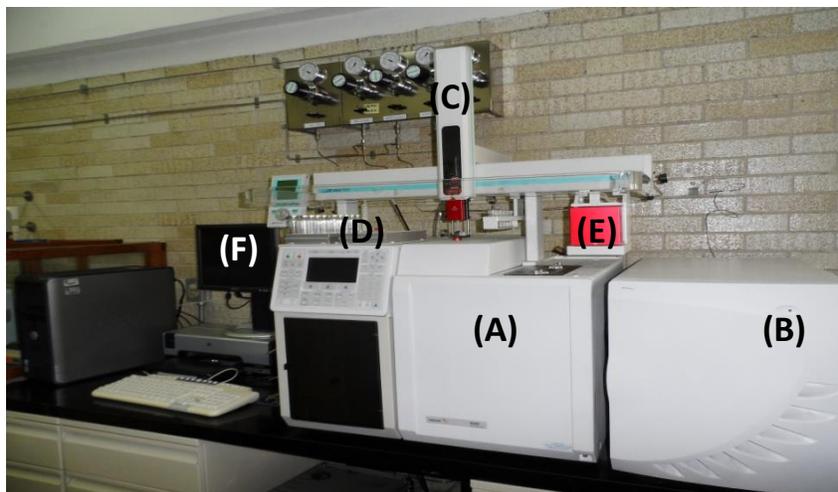
Una vez transcurrido el tiempo de reacción, inmediatamente se inyectaron en forma casi simultánea 1 ml de cloruro de cromo para detener la reacción y

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, la liberación de CO<sub>2</sub> gaseoso se encontraba en la *cabeza* del vial y se colocó en la charola de muestreo del CG/EM para ser tomado por el brazo automatizado C-PAL, el cual lo introduce a un pequeño horno donde se agitará por 5 min y se calentará hasta 50 °C para favorecer su volatilización. La inyección al sistema de cromatografía fue de 500 µL de vapor sobrenadante del vial mediante una jeringa de vidrio de 1 000 µL, la cual introdujo la muestra en el inyector trasero.

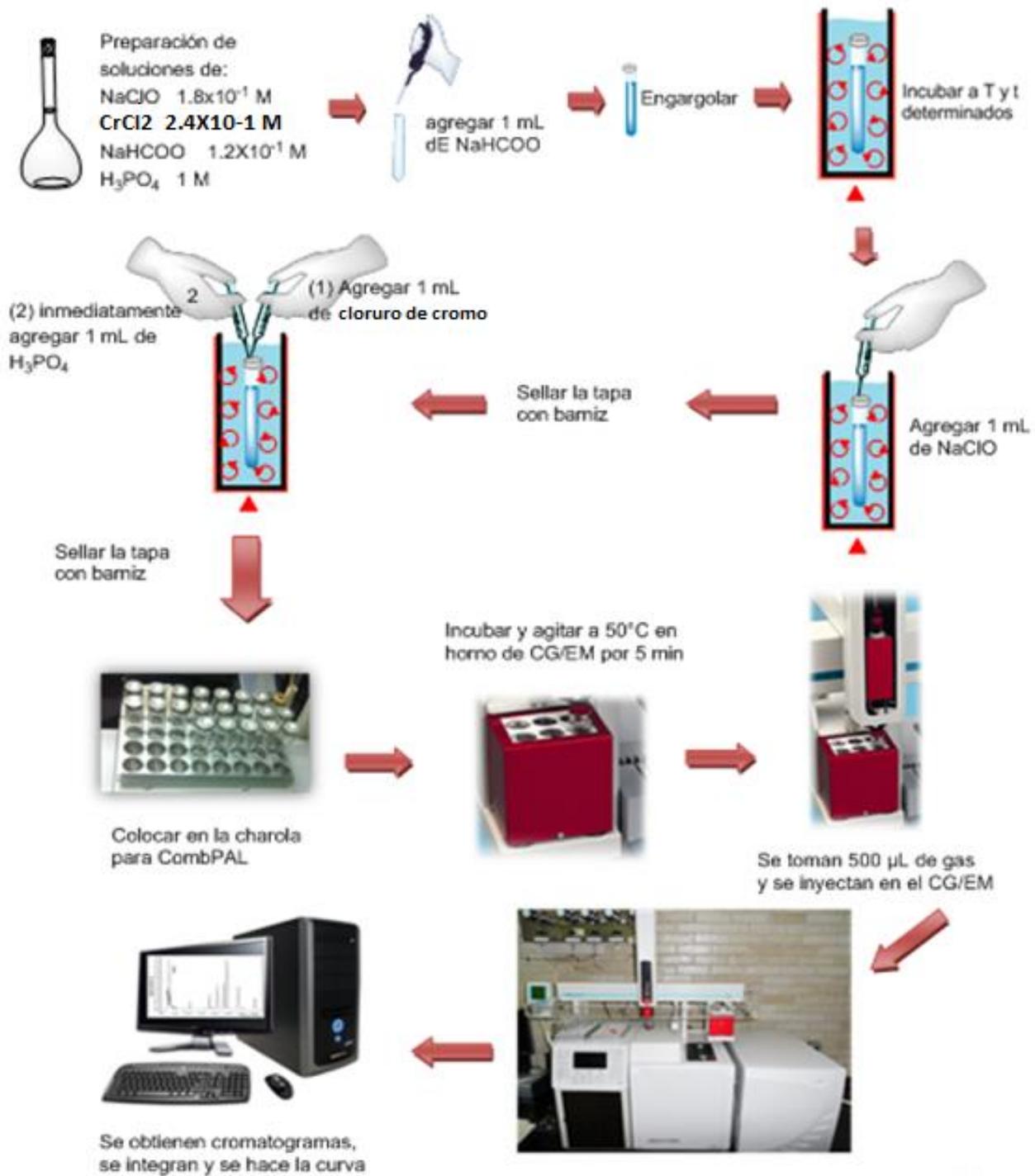
Finalmente cada inyección dio como resultado un cromatograma en el que se observa un pico cromatográfico correspondiente al CO<sub>2</sub>; a éstos se les integró el área bajo la curva y se interpolaron en la curva de calibración obteniéndose datos de concentración, los cuales sirven para calcular la cinética de reacción (**Figura V.1**).

Es importante mencionar que para cada uno de los tiempos propuestos, el experimento se realizó por duplicado (2 viales cada tiempo) e incluso en algunos casos por cuatriplicado, ya que en algún punto el equipo automuestreador de *headspace* presentó una descalibración haciendo que no se colocaran los viales de manera correcta en la charola y horno, por lo que algunas inyecciones tuvieron que quedar fuera del análisis, sin embargo, de cada vial se realizaron 2 inyecciones, de tal manera que al final se tenían 4 respuestas o más para cada tiempo de reacción.



**Figura V.1. 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.

Figura V.2. Diagrama experimental.



#### V.4 EXPERIMENTO DE CINÉTICA DE REACCIÓN DE LA OXIDACIÓN DEL FORMIATO CON HIPOCLORITO (ANÁLISIS POTENCIOMÉTRICO)

##### ***Titulaciones***

La primera titulación consistió en colocar en un vaso de precipitados 10 ml de una solución de hipoclorito de sodio a  $1.8 \times 10^{-1}$  M, posteriormente se colocaron los electrodos de pH y redox, se midieron los valores iniciales, en seguida se agregó formiato de sodio a  $1.2 \times 10^{-1}$  M de 0.5 ml en 0.5 ml y se midieron los valores de Eredox y pH.

El mismo experimento se repitió pero de manera inversa, es decir, agregando formiato poco a poco a una solución de hipoclorito. Estas mismas titulaciones fueron repetidas ajustando el pH de las soluciones iniciales, los valores de pH a los que se trabajó fueron 5 y 2, fijando estos valores con ácido sulfúrico.

##### ***Reacción total***

Un segundo seguimiento potenciométrico fue realizado mezclando 15 ml de formiato con 25 ml de hipoclorito, en esta ocasión el seguimiento del Eredox fue de manera continua hasta un  $t = 40$  min y a valores de  $\text{pH} = 2, 0$ , entre 3 y 4 y 7.

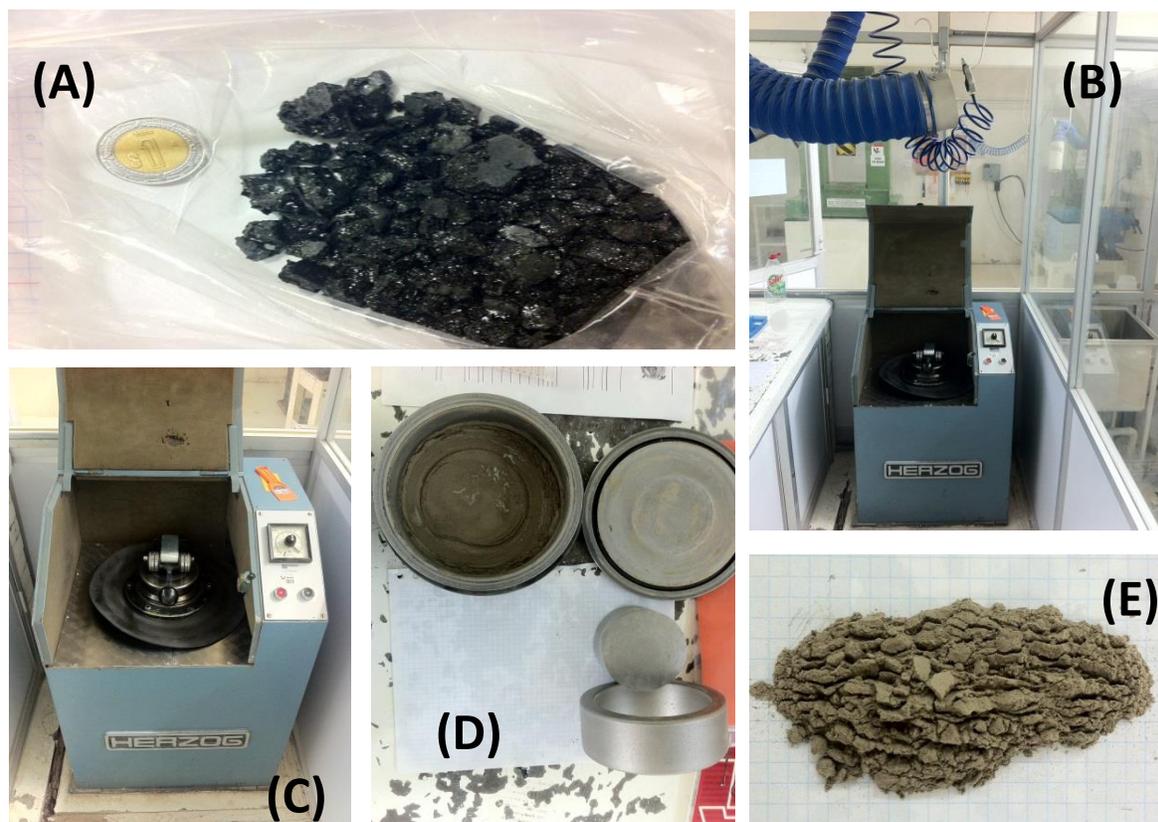
A su vez se monitoreó el cambio de Eredox con el tiempo del compuesto menos estable de manera aislada, el hipoclorito. También se realizaron experimentos con el pH inicial de cada solución, es decir, sin ajustarlo a ningún valor en específico.

El pH inicial para el hipoclorito de sodio fue de 9.1, mientras que para el formiato de sodio fue de 6.9.

## V.5 EXPERIMENTO DE CINÉTICA DE REACCIÓN DE LA OXIDACIÓN DEL FORMIATO CON HIPOCLORITO EN PRESENCIA DE BASALTO VOLCÁNICO DE HAWÁI

Las muestras de basalto con las que se trabajó fueron recolectadas de la zona aledaña del volcán Kīlauea, el desierto Ka'ū que tiene las siguientes coordenadas: 19°24'31.0"N 155°17'48.0"W. Como ya se mencionó, este volcán se encuentra actualmente en erupción; se tomó una cantidad de lava aún fundida y se sometió a un choque térmico con agua fría, de esta manera se fragmentó y se obtuvieron pequeños trozos de basalto.

Una vez obtenida la muestra se procedió a realizar la molienda en el Instituto de Geología de la UNAM, con un molino marca *Herzog*, se lavaron y secaron perfectamente los discos de molienda y el área de trabajo con aire comprimido, después se colocaron en la prensa hidráulica y se hizo una sola molienda, este último paso duró aproximadamente 15 s (**Figura V.3**).



**Figura V.3.** Proceso de molienda. (A) Muestra inicial (B) Molino y tubo de aire comprimido (C) Prensa hidráulica donde se colocan los discos con muestra, (D) Discos después de la molienda, (E) Muestra molida.

Cuando se tuvo la muestra molida, se le dividió en tres: una porción sería calcinada a 350 °C por 48 h en la mufla, otra sería sometida a lavados con peróxido de hidrógeno al 30 % y la última sería utilizada como blanco para poder comparar con los tratamientos hechos.

El segundo tratamiento fue realizar lavados con peróxido de hidrógeno al 30 %; se colocó la muestra en un vaso de precipitados y se agregó poco a poco el peróxido hasta obtener una muestra completamente mojada, el basalto al interactuar con el  $H_2O_2$  genera burbujas, y se agitó hasta que la efervescencia dejó de ser visible. Posteriormente se agregó agua destilada de tal manera que se llenará al doble de lo agregado de peróxido, para después colocarse en el horno a 105 °C hasta evaporarse por completo el líquido (**Figura V.4**).



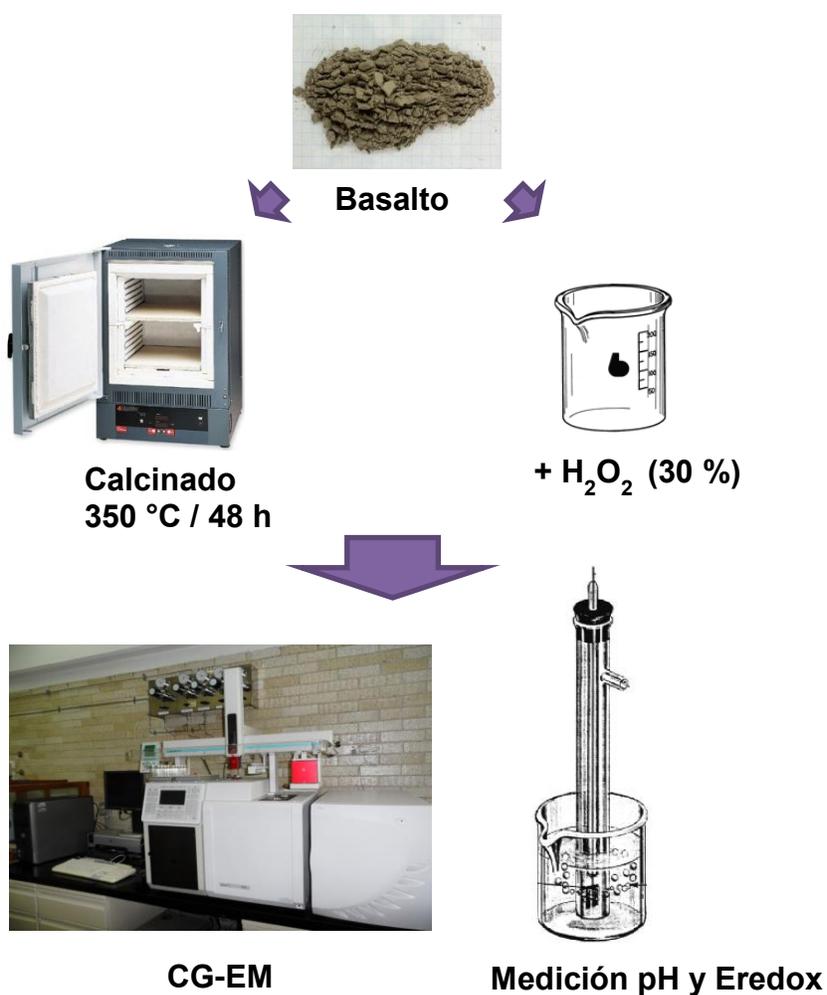
**Figura V.4.** Basalto en crisol dentro de la mufla, peróxido de hidrógeno, horno a 105 °C.

#### **V.6 CG/EM. Tratamiento con calcinación y tratamiento con lavados de peróxido.**

Se colocaron 0.5 g de muestra en un vial para *headspace* y se le agregó 1 ml de una solución de hipoclorito de sodio a  $1.8 \times 10^{-1}$  M, posteriormente se selló con una septa para después inyectarle 1 ml de formiato de sodio a  $1.2 \times 10^{-1}$  M. Posteriormente se selló la septa con barniz para evitar algún tipo de fuga y se dejó reaccionar en los siguientes tiempos: 0, 10, 20, 40 min, 1, 3, 6 y 12 h. Las muestras se identificaron como HW s/t (Hawái sin tratamiento), HW c/c (Hawái con calcinación) y HW c/p (Hawái con peróxido); para cada una se hicieron los mismos tiempos por duplicado en el sistema de análisis CG/EM.

### V.7 Seguimiento potenciométrico. Tratamiento con calcinación y tratamiento con lavados de peróxido.

Se colocaron 1.5 g de muestra en un vaso de precipitados y se le agregó 7.5 ml de una solución de hipoclorito de sodio a  $1.8 \times 10^{-1}$  M, posteriormente se colocaron los electrodos de pH y redox y se midieron los valores iniciales, enseguida se agregaron 5 ml de formiato de sodio a  $1.2 \times 10^{-1}$  M y se midieron los valores de pH y de potencial redox en continuo hasta el minuto 60 (**Figura V.5**).



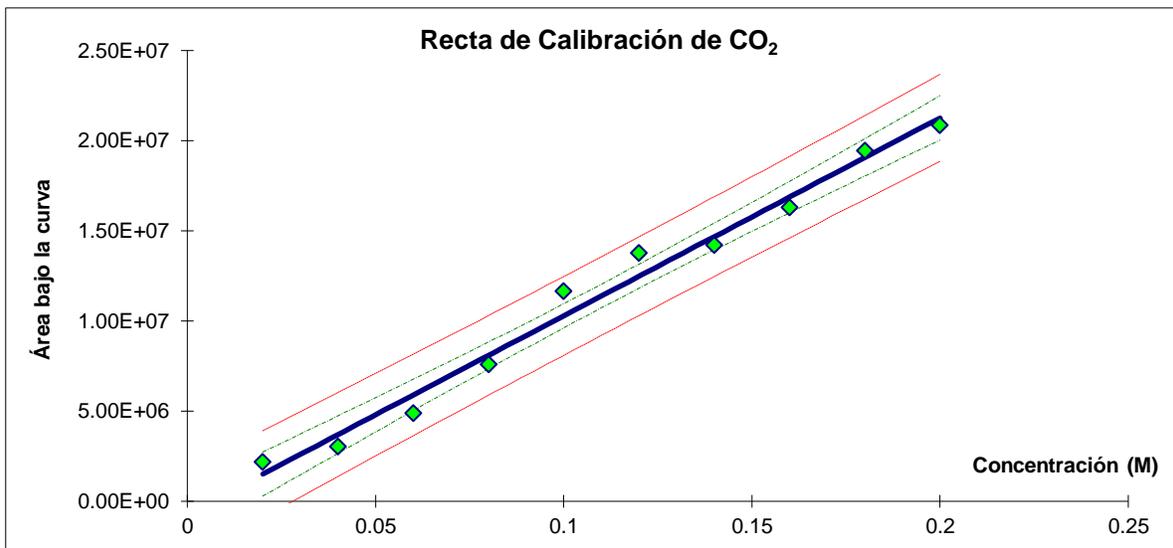
**Figura V.5.** Diagrama de los tratamientos realizados al basalto.

***CAPÍTULO VI***  
**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

## CAPÍTULO VI: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

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

Para cada punto de la curva de calibración se hicieron 4 determinaciones, después se promediaron y es lo que se representa en la **Figura VI.1**. Se realizó un análisis estadístico con un cinturón de confianza de  $\alpha=5\%$ , haciendo una regresión entre las dos variables, con la finalidad de asegurar una linealidad entre ellas.



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

En la **Tabla VI.1** se resumen los resultados del análisis estadístico. El límite de detección calculado fue de 0.024 gramos de CO<sub>2</sub>.

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

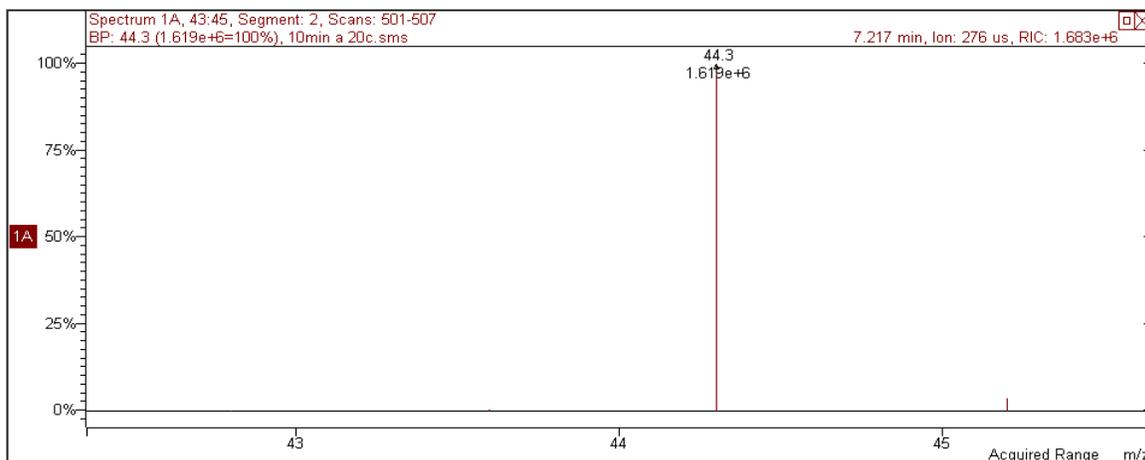
Dato estadístico	Valor
Riesgo ( $\alpha$ )	5 %
No. de datos (n)	10
Ordenada (a)	-689733.67
Desviación ordenada	616711.17
Pendiente (b)	109768123
Desviación pendiente	4969600

Grados de libertad (g.l.)	8
t student (tablas)	2.2
Coefficiente de correlación (R)	0.991

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

A continuación se presentan y analizan los resultados obtenidos de la reacción de oxidación utilizando cloruro de cromo como agente reductor que detendrá la reacción. Estudios previos hechos en el laboratorio sugerían en un inicio la utilización de sulfuro de sodio como agente inhibidor de la oxidación, al parecer éste cumplía con su objetivo; sin embargo, uno de los subproductos era el ácido sulfhídrico que se encuentra en forma de gas, lo cual creaba una interferencia dentro del vial donde la prioridad del experimento era la medición de CO<sub>2</sub> (gas), la interferencia consistía en que el H<sub>2</sub>S ejercía una presión positiva sobre el CO<sub>2</sub>, haciendo que éste pudiera estarse fugando por la septa, además de que la técnica de *headspace* también tomaría una cantidad de ambos gases (Martínez-Pabello, 2013).

Se hicieron un total de 52 inyecciones al equipo de CG/EM, como producto de este sistema de análisis se obtuvieron cromatogramas donde los picos obtenidos corresponden al CO<sub>2</sub>, esto se corroboró inyectando un estándar de CO<sub>2</sub> bajo las mismas condiciones y método cromatográfico, 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; por otro lado en el EM se monitorearon los iones del 44 al 46 que corresponden a los átomos de carbono y oxígeno, mostrando el ión molecular y pico base correspondiente al dióxido de carbono (**Figura VI.2**).

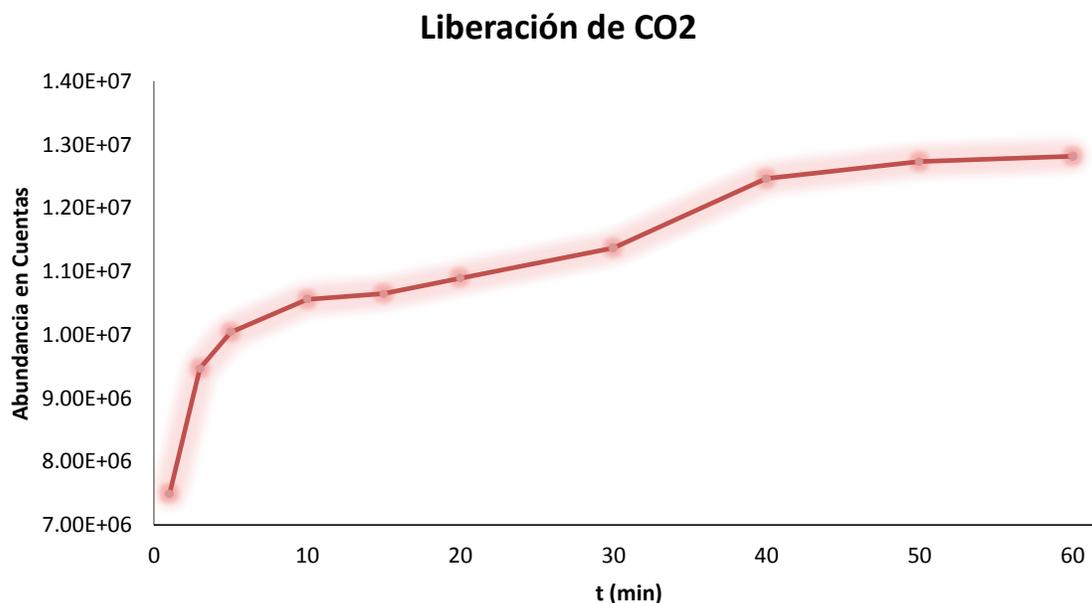


**Figura VI.2.** Espectro de masas en donde se observa el ion 44 que es el ion molecular y pico base del dióxido de carbono.

Una vez obtenidos los cromatogramas para cada tiempo de reacción, se integraron e importaron a un archivo de Excel, donde se obtuvieron la desviación estándar y el porcentaje de error de cada tiempo.

Por cada tiempo existen varias réplicas correspondientes a las inyecciones que pudieron realizarse (no pudo ser el mismo número en todas ya que el equipo presentó algunos contratiempos técnicos); el promedio de cada tiempo corresponde al primer punto de la curva de reacción, es decir al tiempo 1 min.

Una vez inyectadas las 52 muestras por la técnica de *headspace*, 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.3**, 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 al principio una cierta estabilidad y luego en el minuto 20-40 un pequeño aumento prolongado, esto puede atribuirse a la naturaleza de la reacción en sí o la falta de puntos dentro de ese intervalo que pudieran explicar mejor su comportamiento, finalmente observamos una semejanza con los experimentos obtenidos por el *Labeled Release* del Vikingo, cabe señalar que este experimento se hizo sin la presencia de alguna matriz compleja.



**Figura VI.3.** Cinética de reacción de la oxidación de formiato con hipoclorito.

Posterior a esto, se determinaron las concentraciones para cada punto de la curva a 20 °C a partir de la curva de calibración, usando la ecuación de la recta  $y = 1.10 \times 10^8 (X) - 6.90 \times 10^5$ , dando como resultado las concentraciones que se muestran en la **Tabla VI.2**.

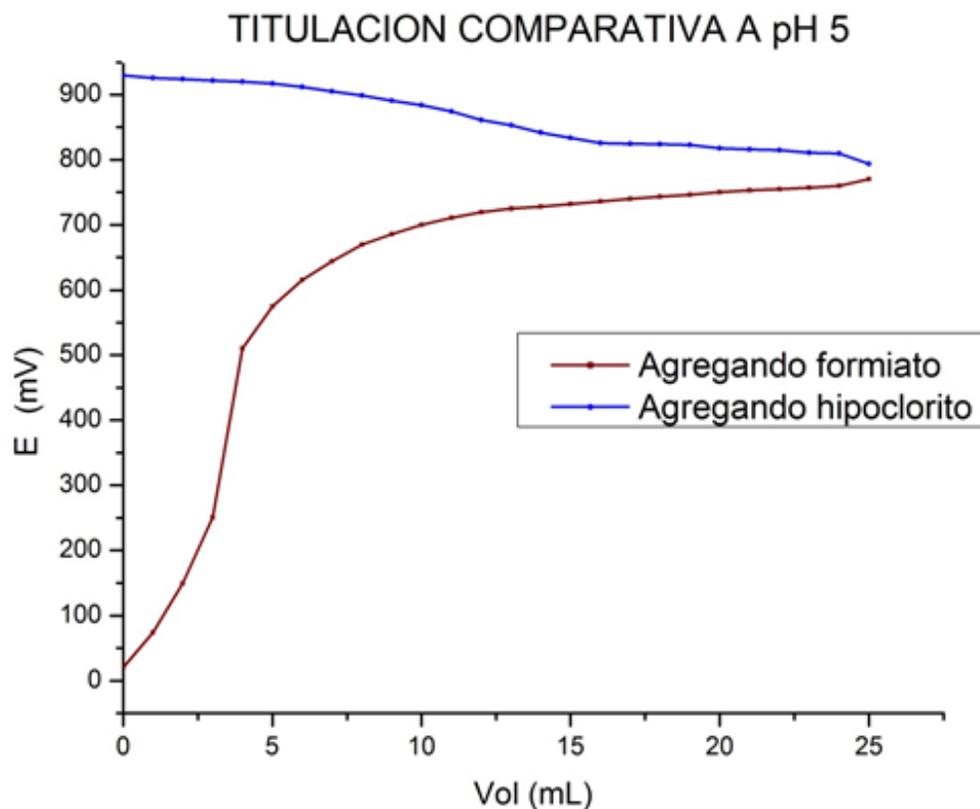
**Tabla VI.2.** Concentraciones de la curva de CG/EM

Respuesta	Concentración (M)	Tiempo (min)
7.49E+06	0.074363636	1
9.47E+06	0.092363636	3
1.00E+07	0.097181818	5
1.06E+07	0.102636364	10
1.06E+07	0.102636364	15
1.09E+07	0.105363636	20
1.14E+07	0.109909091	30
1.25E+07	0.119909091	40
1.27E+07	0.121727273	50
1.28E+07	0.122636364	60

### VI.3 EXPERIMENTO DE CINÉTICA DE REACCIÓN DE LA OXIDACIÓN DEL FORMIATO CON HIPOCLORITO (ANÁLISIS POTENCIOMÉTRICO)

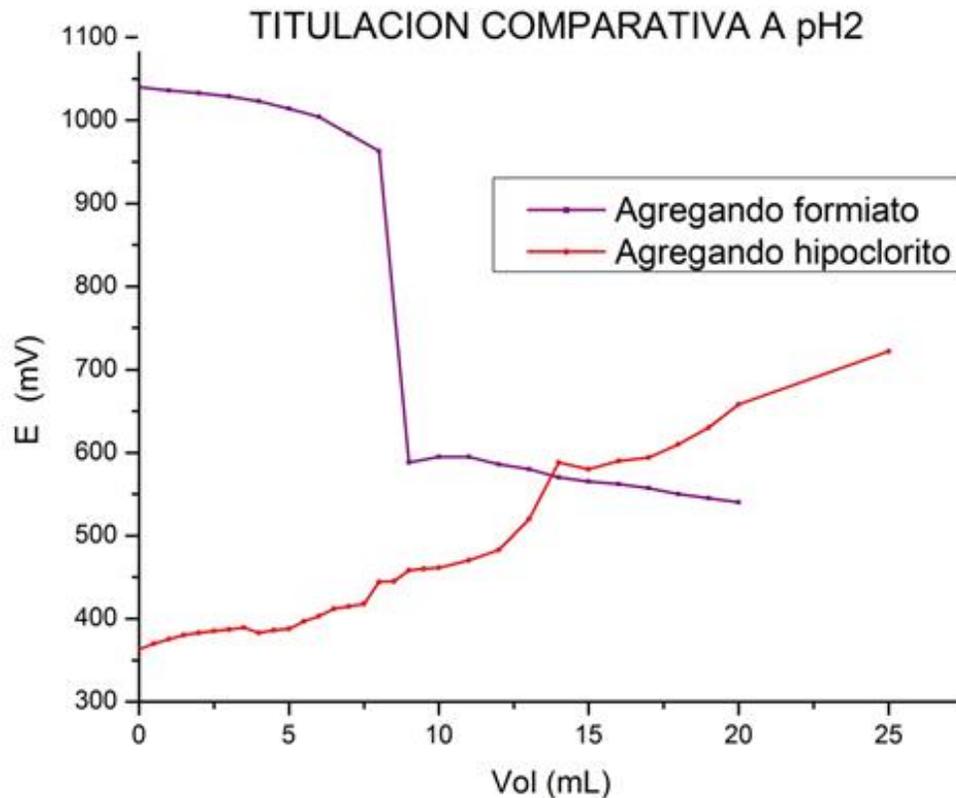
#### Titulaciones

En este caso se realizaron 6 titulaciones, las primeras dos fueron sin ajustar el pH de las soluciones, se tituló el hipoclorito con formiato y viceversa, los resultados obtenidos no son relevantes de manera gráfica, sin embargo, dio hincapié a pensar en ajustar el pH de ambas soluciones a diferentes valores para poder observar el comportamiento de la reacción, esto es porque se hizo un análisis analítico (**ANEXO II**) de los equilibrios dependientes de pH vs cuantitatividad y se decidió experimentar ajustando a dos valores de pH; las siguientes dos titulaciones fueron a pH=5 (**Figura VI.4**), en éstas se observó que el hipoclorito es quien impone sus condiciones, ya que finalmente las curvas finalizan en un potencial oxidante.



**Figura VI.4.** Titulación comparativa a pH=5.

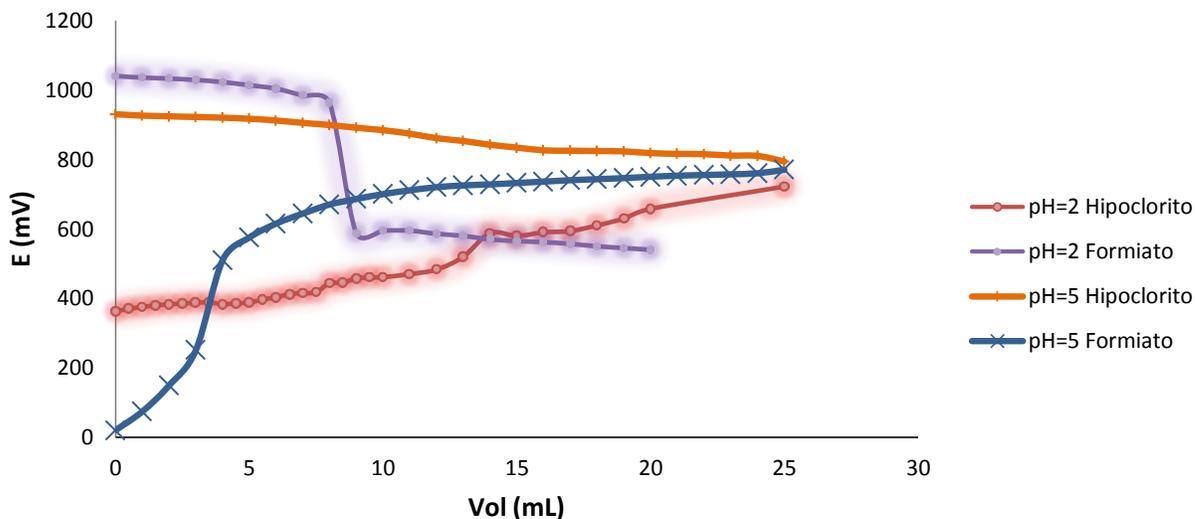
Una vez observado el comportamiento a pH=5, se repitieron las titulaciones a pH=2 (**Figura VI.5**) y se observó que el orden de adición de los reactivos era clave para que la titulación se llevara a cabo de mejor manera, es decir, en la reacción es importante agregar formiato al hipoclorito y no al revés.



**Figura VI.5.** Titulación comparativa a pH=2.

A continuación se muestra un comparativo entre los dos experimentos con titulaciones, a pH=2 y a pH=5 (**Figura VI.6**), finalmente la adición del formiato al hipoclorito y no de manera inversa es como se obtuvo la mejor reacción, intentando estabilizarse en un valor de  $E_{redox} \approx 800$  mV.

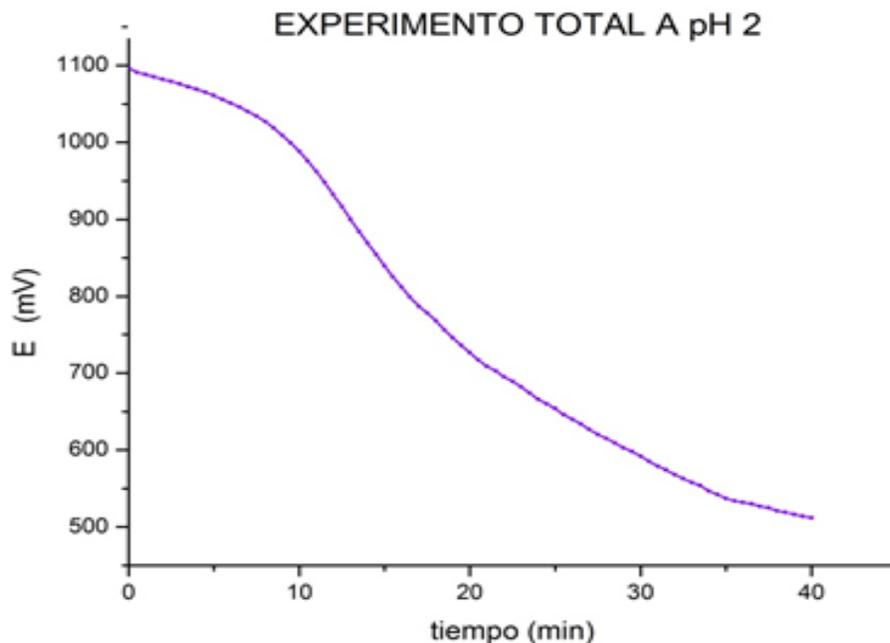
## Comparativo pH= 2 vs pH=5



**Figura VI.6.** Comparativo entre titulaciones a pH=2 y pH=5.

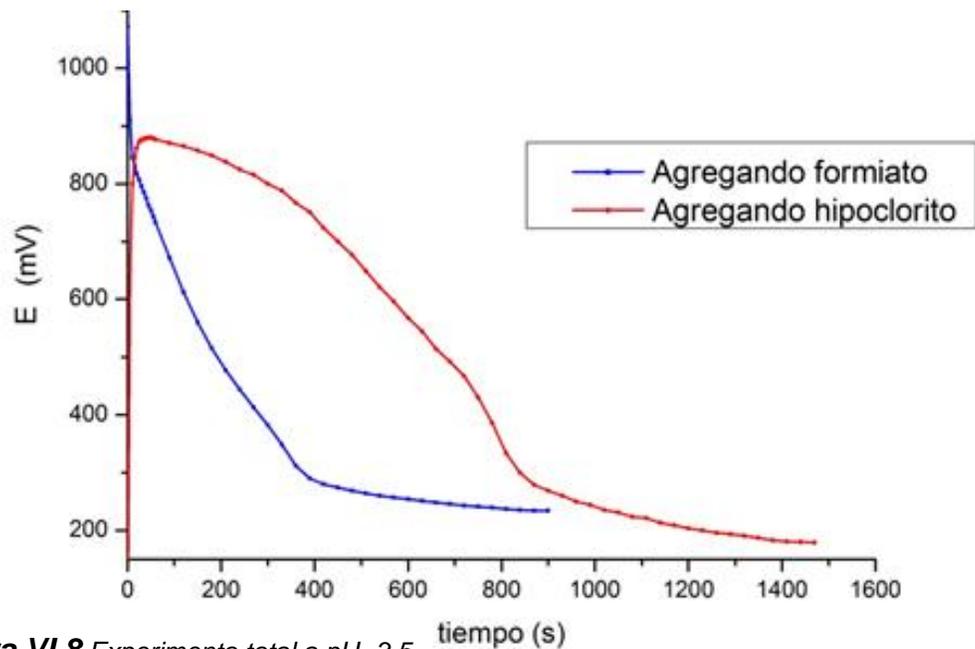
### Reacción total

Una vez determinado el orden de adición de los reactivos, se realizaron los experimentos midiendo el Eredox de manera continua vs tiempo, esto se observó en una curva a pH=2 como una disminución paulatina del Eredox conforme avanzaba el tiempo, que nos habla de una buena cinética de reacción (**Figura VI.7**).



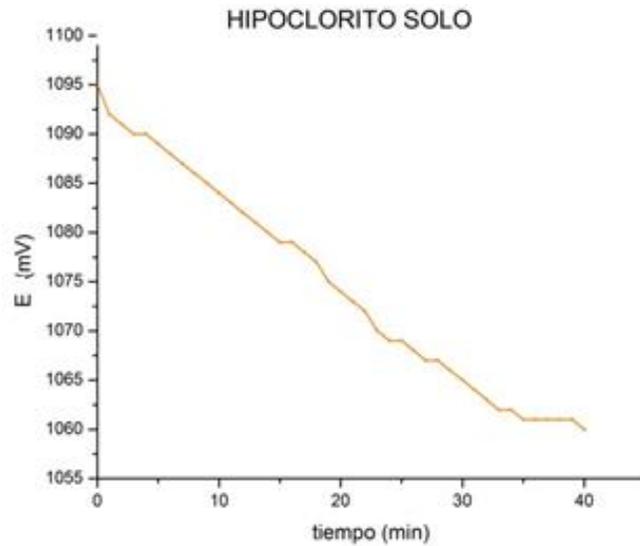
**Figura VI.7.** Experimento total a pH=2.

El experimento se repitió a  $\text{pH}=0$ , sin embargo, en un lapso de 45 min no hubo mucha variación de Eredox, lo cual pudo deberse al exceso de protones teniendo una poca cuantitatividad. Finalmente se ajustó el  $\text{pH}$  a 3.5 y se repitió el experimento agregando hipoclorito al formiato y viceversa, obteniendo una cinética en donde el hipoclorito una vez más impone condiciones (**Figura VI.8**), sin embargo, el comportamiento de la reacción agregando formiato fue mucho más rápido que a  $\text{pH}=2$ , lo cual nos habla de una total dependencia del  $\text{pH}$ , finalmente se considera que los valores óptimos de  $\text{pH}$  de la reacción son entre 2 y 4.



**Figura VI.8** Experimento total a  $\text{pH}=3.5$ .

Cabe señalar que los valores de Eredox antes de ajustar el  $\text{pH}$  a cada solución variaron una vez que éste se ajustaba a valores ácidos, por ejemplo, el hipoclorito de manera normal tiene un  $\text{pH}$  aproximado de 9 y un Eredox de 570 mV, ajustando el  $\text{pH}$  a 3.5 su Eredox fue de 1 095 mV. Se realizó un experimento de seguimiento del hipoclorito de manera aislada, con la finalidad de observar si existía algún cambio significativo en el Eredox conforme transcurre el tiempo, efectivamente existe una disminución de potencial, pero ésta no es significativa como para afectar la reacción de oxidación, en un lapso de 40 min pasó de 1 095 mV a 1 060 mV (**Figura VI.9**), esto se debe a que el hipoclorito es un compuesto muy inestable, fotosensible y que por lo mismo es difícil mantener un grado de pureza alto, es decir, está en constante descomposición.

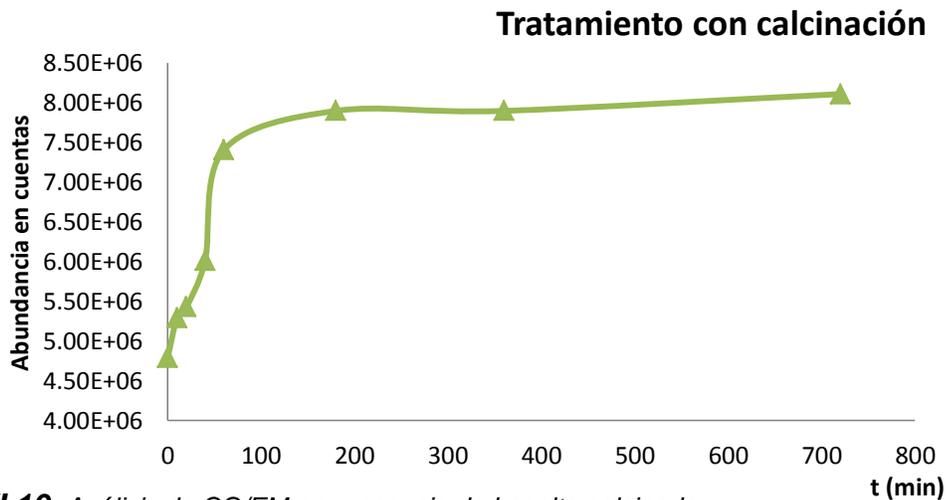


**Figura VI.9.** Descomposición del hipoclorito sólo a pH=3.5.

#### VI.4 EXPERIMENTO DE CINÉTICA DE REACCIÓN DE LA OXIDACIÓN DEL FORMIATO CON HIPOCLORITO EN PRESENCIA DE BASALTO VOLCÁNICO DE HAWÁI

##### **CG/EM. Tratamiento con calcinación y tratamiento con lavados de peróxido.**

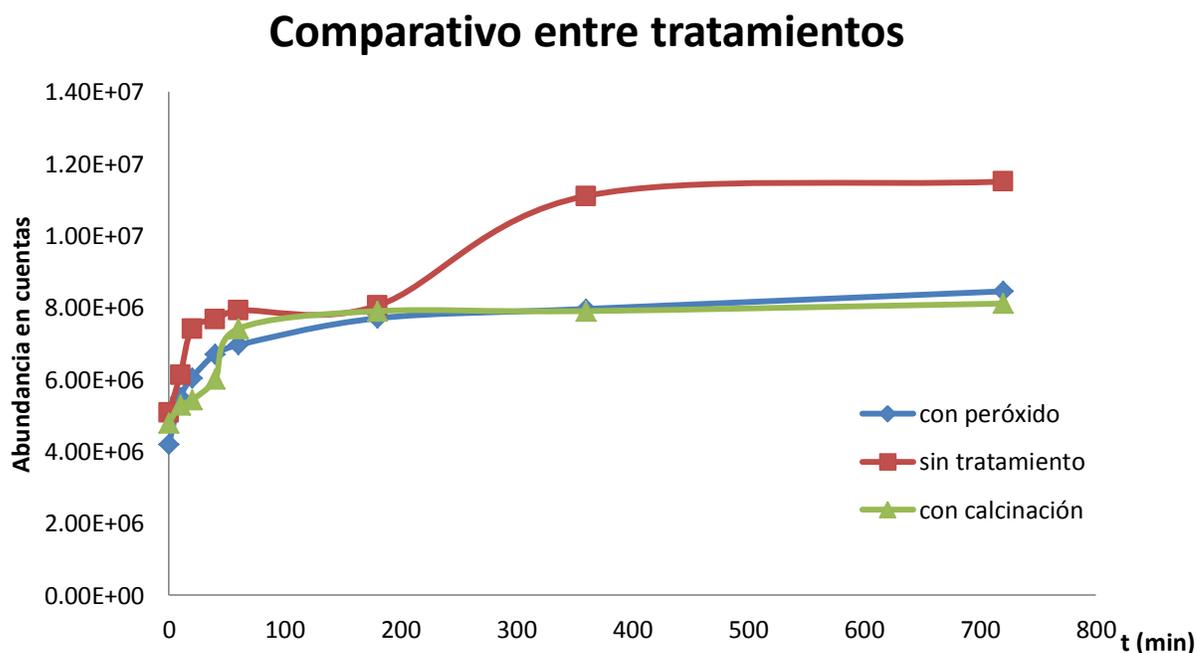
Fueron realizados ambos tratamientos de las muestras del basalto del volcán Kīlauea en Hawái y se hizo la reacción en presencia de 0.5 g de muestra basáltica, siguiendo el mismo método que para los que no se utilizó la matriz, también se hicieron los mismos experimentos con la muestra únicamente molida, sin ningún tratamiento. Para la muestra con el tratamiento de calcinación se obtuvo la siguiente curva (**Figura VI.10**):



**Figura VI.10.** Análisis de CG/EM en presencia de basalto calcinado.

En este gráfico se puede observar que conforme va pasando el tiempo, la cantidad de  $\text{CO}_2$  liberado en el vial va siendo cada vez mayor, este comportamiento fue similar en los dos casos restantes (tratamiento de basalto con lavados de peróxido y sin tratamiento), en donde la diferencia más grande entre los 3 fue con el basalto sin tratamiento, donde se obtuvo una mayor cantidad de  $\text{CO}_2$  (**Figura VI.11**), que puede atribuirse a presencia de materia orgánica, debemos recordar que el fin de los tratamientos era eliminar la mayor cantidad de materia orgánica del basalto, por lo que la muestra sin tratamiento en un principio debería contener mayor M.O. haciendo que cuando se le ponga en contacto con un agente oxidante como el hipoclorito, reaccione liberando más  $\text{CO}_2$ .

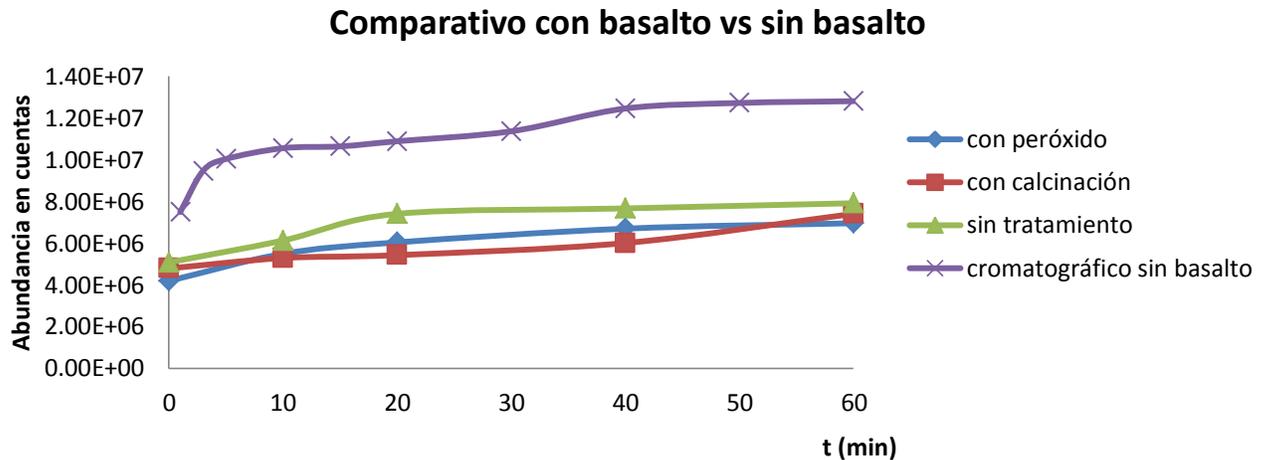
Sin embargo, se nota una diferencia en el ataque. Al parecer en los primeros minutos (del 0 al 200) reacciona el formiato, posteriormente se observa un aumento considerable (del minuto 200 al 400), que puede atribuirse a la materia orgánica del basalto sin tratamiento.



**Figura VI.11.** Experimento CG/EM en presencia de basalto con tratamientos y sin tratamientos.

En la **Figura VI.12** se muestra un comparativo entre el estudio cromatográfico sin basalto y con basalto, esta comparación se hizo únicamente en

los primeros 60 minutos de reacción, ya que no se hicieron monitoreos sin basalto a 3, 6 y 12 horas. Se puede observar que el experimento sin basalto libera una mayor cantidad de CO<sub>2</sub> que los que tienen basalto, esto hace suponer que la presencia de basalto influye en la velocidad de reacción, haciéndola más lenta, observándose menos cantidad de CO<sub>2</sub>.



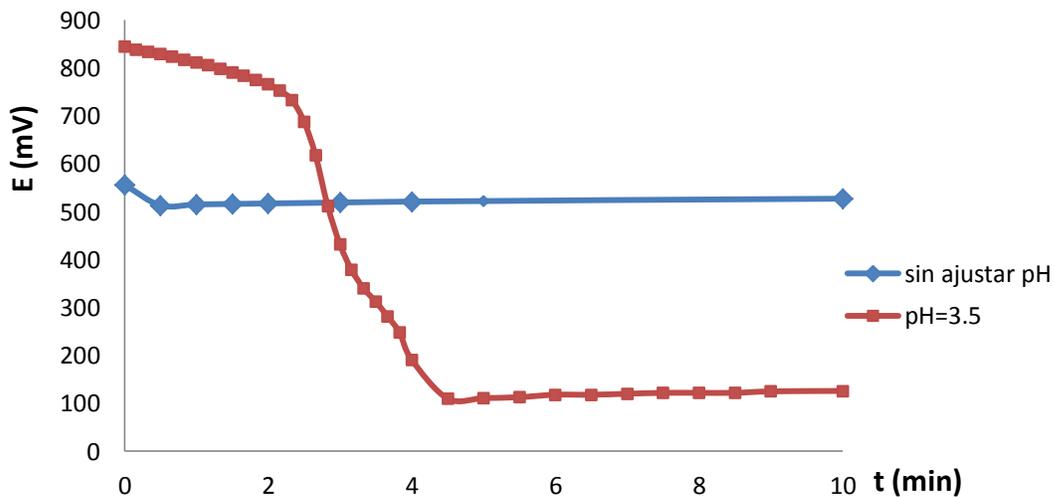
**Figura VI.12.** Comparativo del experimento en CG/EM con basalto vs sin basalto.

**Seguimiento potenciométrico. Tratamiento con calcinación y tratamiento con lavados de peróxido.**

En este experimento se colocaron las muestras del basalto sin tratamiento, con calcinación y con lavados de peróxido en un vaso de precipitados para realizar el experimento total, se adicionaron 7.5 mL de hipoclorito y se agregaban 5 mL de formiato; cada una de las reacciones se hicieron sin ajustar el pH de las soluciones, es decir, el pH natural de cada una y después se hicieron para cada muestra con el pH ajustado a 3.5.

A continuación se presentan las gráficas correspondientes a las muestras sin ajuste de pH, empezando por Hawái sin tratamiento (HW s.t.), Hawái con calcinación (HW c.c) y Hawái con peróxido (HW c.p.).

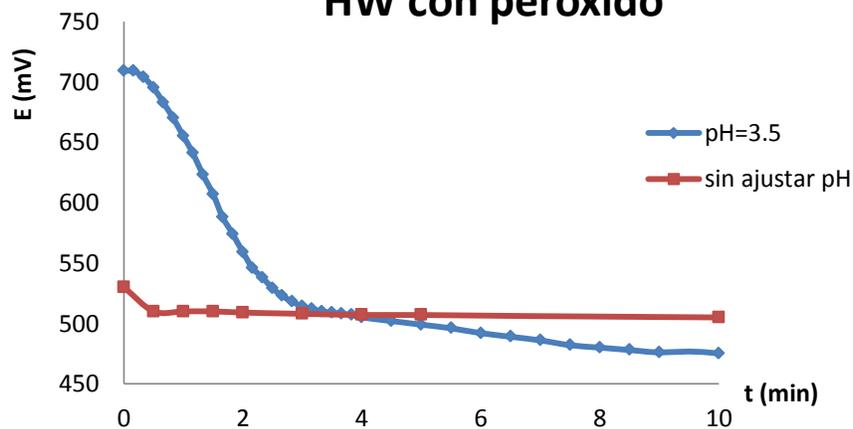
### HW sin tratamiento



**Figura VI.13.** Reacción en presencia de basalto sin tratamiento a pH=3.5 y sin ajustar pH.

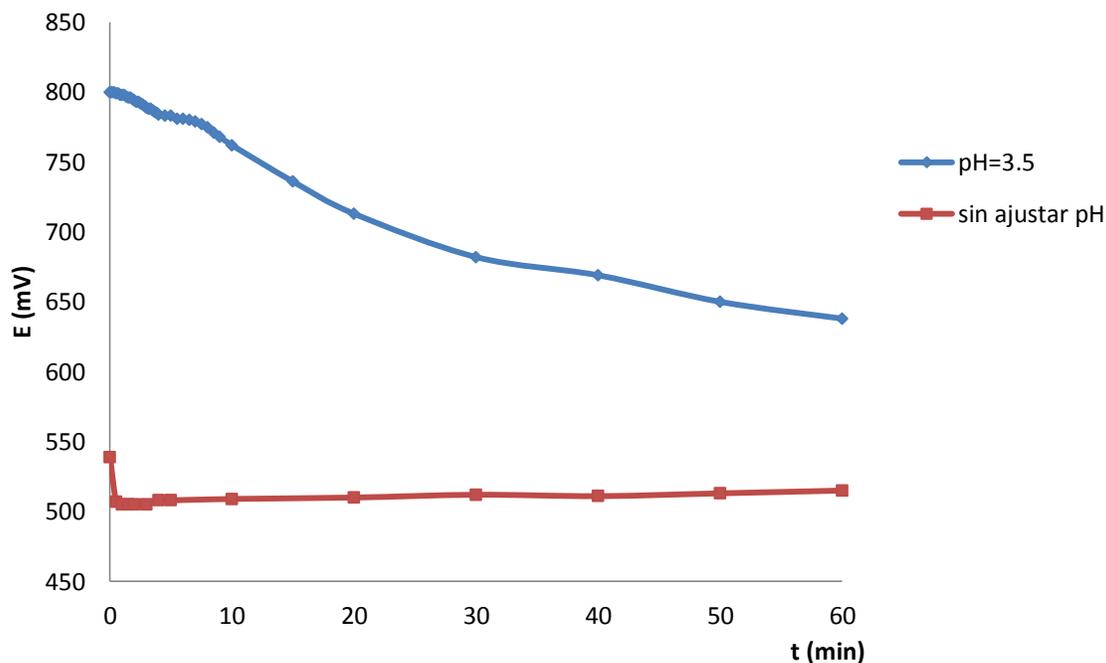
En esta gráfica se observa que la reacción es totalmente dependiente del pH y agregando formiato al hipoclorito se obtiene la curva roja, sin ajustar el pH la reacción pareciera llevarse a cabo de una manera muy lenta. Esto concuerda con los datos obtenidos por el análisis sin suelo.

### HW con peróxido



**Figura VI.14.** Reacción en presencia de basalto con peróxido a pH=3.5 y sin ajustar pH.

## HW con calcinación



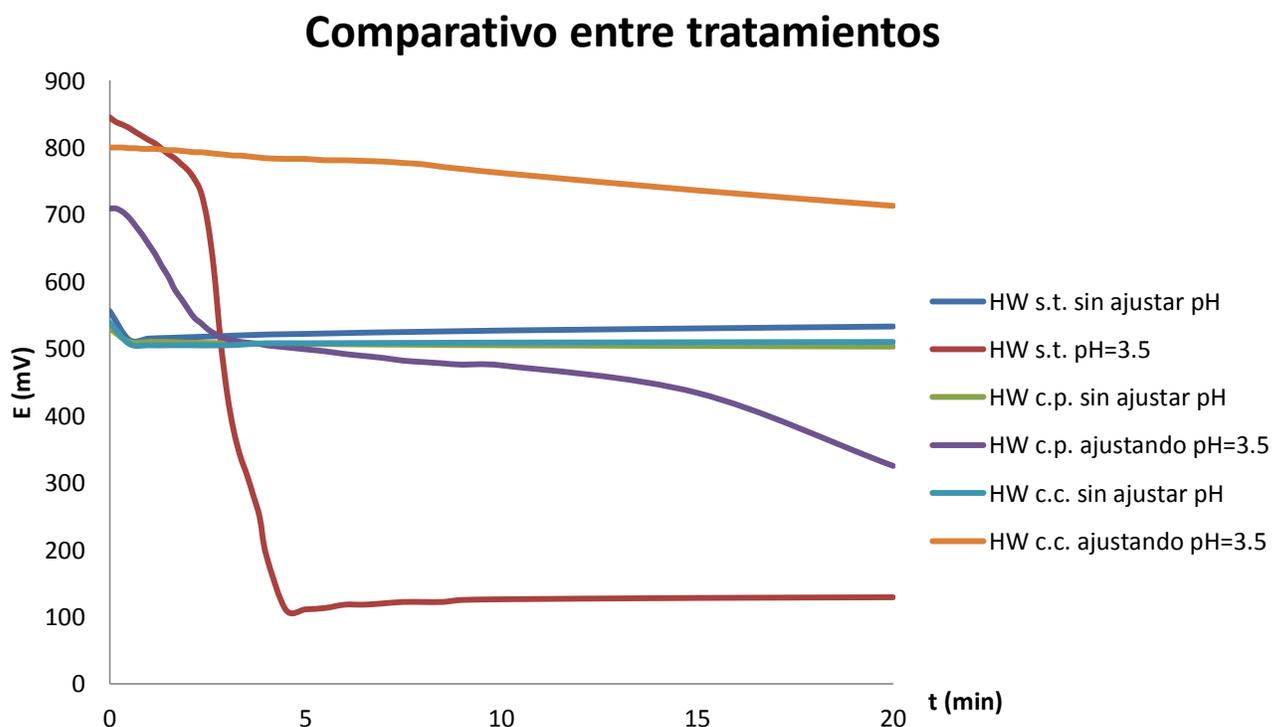
**Figura VI.15.** Reacción en presencia de basalto con calcinación a pH=3.5 y sin ajustar pH.

Hay que señalar que todos los experimentos fueron hechos hasta el minuto 60, sin embargo, en los primeros 10 min fue cuando se dio la reacción, la escala se redujo a 10 min con el fin de poder apreciar las rectas, pero se mantuvieron constantes los valores hasta el minuto 60.

En los tres casos, los resultados sin ajuste de pH fueron muy similares, manteniéndose más o menos constante en  $E_{redox} = 500$  mV. Por el contrario, la mejor cinética obtenida fue en la muestra sin tratamiento y a pH ácido, en el que se lavó con peróxido disminuyó menos y en el basalto calcinado con mucha más lentitud, en este último la escala está a 60 min.

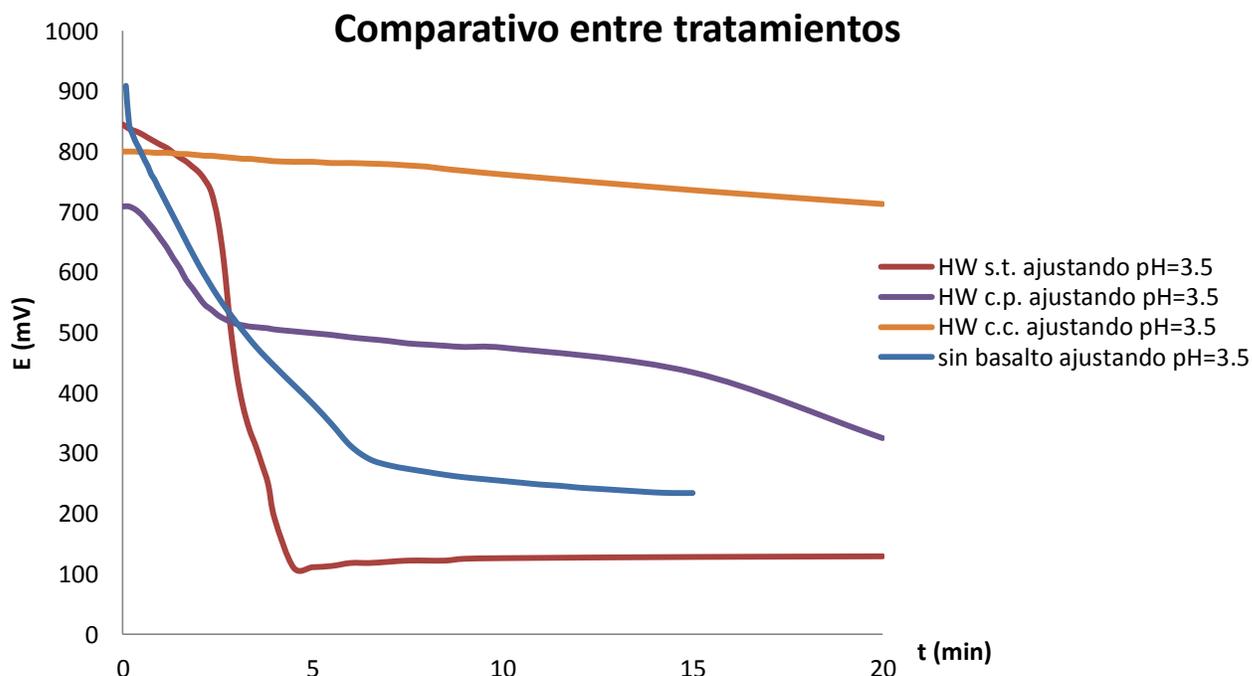
Estos resultados pueden atribuirse a que la cantidad de materia orgánica en el basalto sin tratamiento es mayor que en las otras dos muestras.

En la gráfica **VI.16** se presenta la comparación entre todos los tratamientos sin ajustar y ajustando el pH=3.5, en los tres tratamientos sin ajustar el pH prácticamente se obtuvieron los mismos valores (alrededor de 500 mV) mientras que con el pH=3.5, la mejor cinética fue la de HW s.t. (sin tratamiento), siguiendo la de los lavados con peróxido (HW c.p.) y finalmente con calcinación (HW c.c.), este comportamiento puede deberse a la presencia de materia orgánica en la muestra sin tratamiento; finalmente podemos ver que la manera en que se trata de eliminar la materia orgánica influye en la cinética de oxidación, siendo el tratamiento con calcinación el que más inconsistencias presentó, posiblemente el calentamiento en la mufla, hizo que existiera una alteración de los minerales de la matriz, quizás activando algunos sitios donde el formiato o el hipoclorito pudieran interactuar.



**Figura VI.16.** Comparativo entre tratamientos (s.t., c.p., c.c.) sin ajustar pH y ajustando pH=3.5.

A continuación presentaremos una comparación entre el seguimiento potenciométrico sin basalto ajustado el  $\text{pH}=3.5$  y los tres tratamientos con el ajustado a  $\text{pH}=3.5$  (**Figura VI.17**).



**Figura VI.17.** Comparativo entre tratamientos (s.t., c.p., c.c.) ajustando  $\text{pH}=3.5$  vs sin basalto ajustando  $\text{pH}=3.5$ .

## VI.5 COMPARACIÓN DE LOS DATOS OBTENIDOS CON RESPECTO A LA MISIÓN VIKINGO DE LA NASA

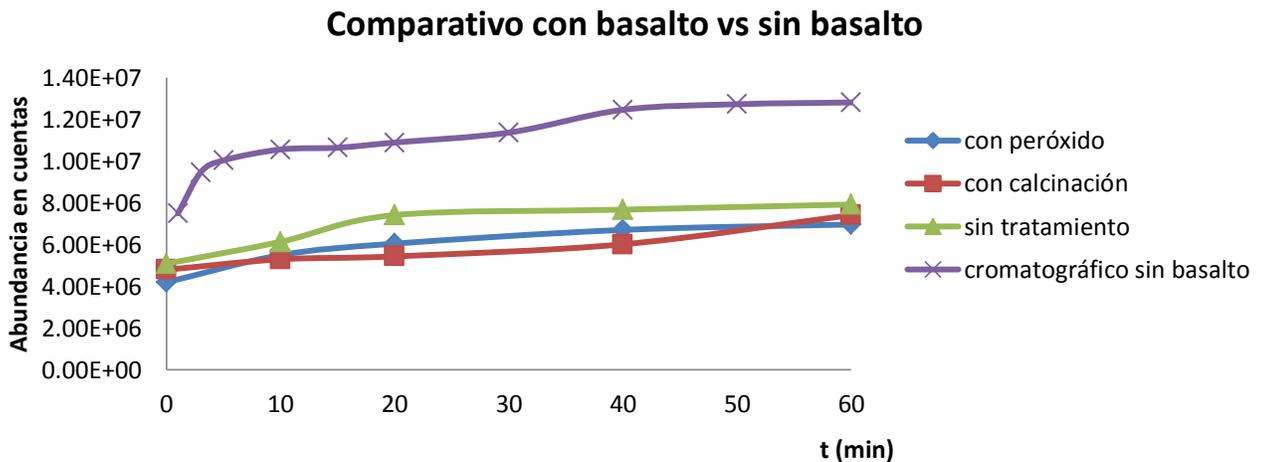
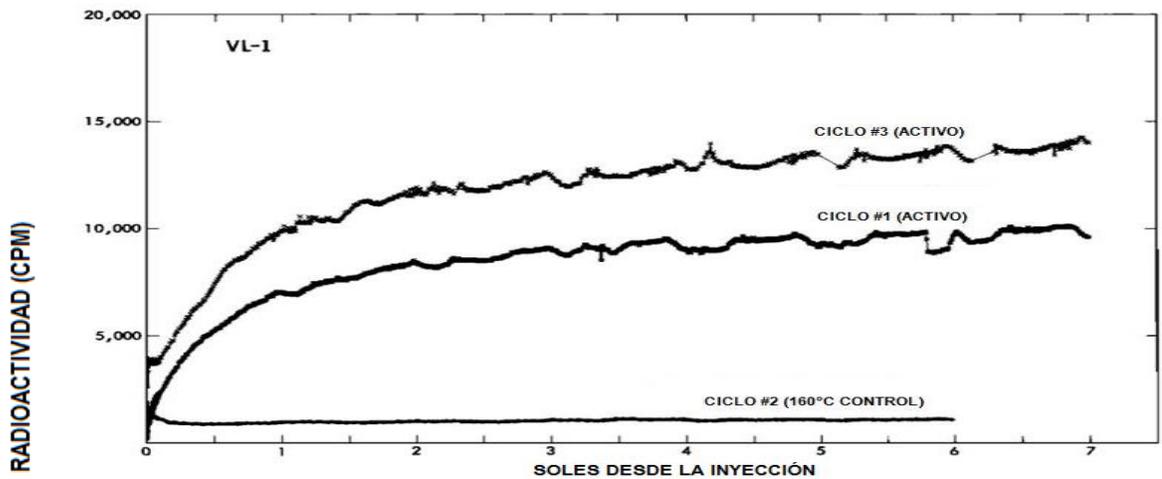
En el experimento que se realizó en el Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios, se observaron algunas tendencias similares a las obtenidas por las astronaves Vikingo (**Figura VI.18**), no obstante, es complicado aún hablar de una comparación directa con el experimento *Labeled Release*, esto es porque se necesita realizar los mismos experimentos haciendo pequeñas correcciones, en específico modificar los tiempos de reacción (en el caso de la cromatografía) dejando que se dé la reacción por varios días (7 por lo menos), esto implicaría desarrollar una técnica en la cual el  $\text{CO}_2$  resultante de la oxidación en un vial no se fugue con el tiempo (días), que se mantenga sellado y hermético, para que las mediciones puedan ser confiables.

Si en Marte de manera natural, por incidencia de los rayos cósmicos y viento solar, se descomponen los percloratos en el suelo, puede que se encuentren ya formadas sus otras 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, es decir el hipoclorito.

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, Ponnampereuma 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 2013 Quinn y colaboradores sugieren que la incidencia actual de la radiación por ionizante 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, 10 % hipoclorito y 26 % de cloruros (*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 demostró que la técnica cromatográfica para la reacción de oxidación del formiato por hipoclorito utilizando cloruro de cromo es viable, ya que se obtuvieron cinéticas sin alteraciones visibles, con tendencias claras a aumentar las cantidades de  $\text{CO}_2$ ; la técnica con  $\text{Na}_2\text{S}$  que se desarrolló anteriormente para llevar a cabo la reacción, producía una interferencia considerable: el ácido sulfhídrico. En comparación con este experimento, los experimentos con basalto mostraron una reacción un poco más lenta y una menor liberación de  $\text{CO}_2$ , sin embargo, estos experimentos fueron durante la primera hora de reacción.



**Figura VI.18.** Comparación entre basalto de Hawái (diferentes tratamientos) y la respuesta de la sonda Vikingo.

En el caso del análisis potenciométrico se observó que el factor pH es medular en la cinética de la reacción, siendo el pH óptimo entre 2 y 4, existen diferencias entre los tratamientos donde a los que se les intentó eliminar la materia orgánica mostraron una cinética más lenta que el que no tenía tratamiento.

Los experimentos electroquímicos y cromatográficos realizados en el laboratorio, se hicieron con base en los diagramas de  $E^{\circ}$  vs pH, quienes nos dieron la pauta para decidir que se trabajaría con hipoclorito y no con otra especie oxidada del cloro, también gracias al análisis electroquímico se determinó un pH *óptimo* de la reacción (ácido entre 2 y 4), a estos valores de pH la reacción es más cuantitativa, además de descubrir que existe un orden en la adición de los reactivos (formiato a hipoclorito).

Lo anterior nos aproxima a una posible explicación de los resultados que obtuvo el experimento *Labeled Release* que llevaban consigo las astronaves Vikingo, porque éste vertió nutrientes (formiato) dentro de una cámara estéril en donde se encontraba una muestra de regolito marciano, sin embargo, algo que parece muy simple como medir un pH y un potencial eléctrico no fue realizado por el Vikingo, hasta el momento la única astronave que ha medido pH ha sido la sonda Fénix, los resultados obtenidos en el presente trabajo sustentan la idea de que medir estos parámetros en la superficie marciana, nos brindarían una mejor ruta de hacia donde se dirigen las nuevas misiones con interés químico-biológico.

## **VI.6 PROPUESTA DE CUANTIFICACIÓN DE HIPOCLORITO EN EL EXPERIMENTO DE LIBERACIÓN MARCADA.**

Se propone realizar una cuantificación de hipoclorito presente en el experimento de liberación marcada (LR) realizado por los Vikingo en Marte, estos cálculos se hacen tomando en cuenta que:

- 1) Las misiones Vikingo determinan que en la superficie marciana existe una concentración en masa de cloro que varía del 0.1 % en *Chryse Planitia* (22.7°N, 48.2°W) al 0.9 % en *Utopia Planitia* (48.3°N, 226.0°W) (Clark et al., 1976; Clark et al., 1981 y Clark et al., 1982), sin embargo, no especifican qué especies, particularmente hablando, son las que representan este porcentaje;
- 2) en Marte existen cantidades importantes de perclorato, que van del 0.4 al 0.6 % en masa (Hetch et al., 2009), este perclorato en la superficie marciana puede a su vez ser descompuesto en sus demás especies oxidadas (clorato, clorito e hipoclorito) por la incidencia de rayos cósmicos y viento solar (Quinn et al., 2011). La dosis de radiación absorbida en el regolito marciano en la muestra tomada por el Vikingo ha sido estimada en aproximadamente 0.1 Gy/año y la penetración de los rayos cósmicos galácticos alcanza los 2 m de profundidad en el regolito (Dartnell et al., 2007).
- 3) Quinn irradió perclorato de calcio con rayos gamma en una tasa de 50 kGy/h para una dosis total de 500 kGy que equivale a 500,000 años, obteniendo una separación de 17 % percloratos, 39 % clorato, 8 % clorito, 10 % hipoclorito y 26 % cloruros (Quinn et al., 2011; Quinn et al., 2013).

Primero se debe de tomar en cuenta que los resultados obtenidos por el Vikingo fue la liberación de CO<sub>2</sub> en cuentas por minuto (cpm), en donde se cuantificaron 15 000, en la mezcla de los 7 nutrientes iban marcados isotópicamente 17 carbonos, según pruebas hechas en el equipo, la transformación total de los 17 carbonos en gas sería de 257 000 cpm, mientras que la oxidación hasta CO<sub>2</sub> de uno solo sería de 15 000, es por esto que se concluyó en aquel entonces que sólo se había oxidado uno de los 7 nutrientes y éste sería el de configuración más sencilla: el formiato (Levin and Straat., 1976); con base en esto, se sugiere entonces que el formiato se descompuso totalmente a CO<sub>2</sub>, en el **Anexo 2** se observa que la reacción entre el hipoclorito y el formiato

es 1:1, por lo que la misma cantidad de formiato que se agregó (0.115 mL a  $2.5 \times 10^{-4}$  M, es decir  $2.8 \times 10^{-8}$  moles) es la misma que reaccionó de hipoclorito.

Tomando en cuenta que la densidad del suelo marciano es de aproximadamente  $4 \text{ g/cm}^3$ , se calculó la cantidad de gramos presentes en  $0.5 \text{ cm}^3$  del experimento *LR*, siendo 2 g de regolito, a partir de esto, el Vikingo determinó que el 0.1% es cloro.

Se calculó la cantidad de carbono y cloro que existen en  $2.8 \times 10^{-8}$  moles, obteniendo para el caso del formiato 8.567 nmol de carbono, mientras que en  $2.8 \times 10^{-8}$  moles de hipoclorito existen 19.8 nmol de cloro. Convirtiendo los moles de hipoclorito en gramos, se obtiene  $1.47 \times 10^{-6}$  g, que dividido entre los 2 g de regolito tomado por el Vikingo y multiplicado por 100 nos da un porcentaje del  $7.4 \times 10^{-5}$  % de hipoclorito del total de la muestra. Ahora bien, tomando en cuenta que el 0.1 % es la medida del cloro, el  $7.4 \times 10^{-5}$  % representa el 0.074% de hipoclorito en 0.1 % de cloro del total de la muestra tomada.

Una reevaluación de los resultados de CG/EM del Vikingo hecha después de la sonda Fénix, sugiere que existe una interferencia importante de los percloratos en la detección de compuestos orgánicos en el suelo (*Navarro-González et al., 2010*), si éstos se descomponen en sus demás especies oxidadas (incluido el hipoclorito), fortalece la idea de que este último, oxidó al formiato, que según los resultados obtenidos en el trabajo de licenciatura, de las 4 especies oxidadas del cloro, es el más reactivo a las condiciones del experimento *Labeled Release* (*Martínez-Pabello, 2012*).

Todo esto nos lleva a la idea de suponer que existen diferentes vías por las cuales el hipoclorito pudiera estar presente en suelo, por descomposición de percloratos debido a la radiación, por dismutación de los mismos en contacto con la solución de nutrientes o por formación en la atmósfera a partir del vulcanismo (*Catling et al., 2010*); es importante determinar de qué manera pudieran ser identificados en la misión que se encuentra actualmente en curso (*Curiosity*) con el método *SAM*, cuyas recientes mediciones en la zona *Rocknest* encontraron

cantidades de perclorato similares a las del Fénix (*Archer et al., 2013*), de ser así se podría dar una explicación muy probable de que lo que midió el *LR* fue una actividad de oxidación química y no un metabolismo biológico, contrario a lo que asegura Gilbert Levin en su más reciente artículo (*Levin, 2014*).

## ***CAPÍTULO VII***

### **CONCLUSIONES**

**CAPÍTULO VII: CONCLUSIONES**

- ✓ Se obtuvieron los gráficos de reacción de la oxidación de formiato de sodio con hipoclorito de sodio parando la reacción con cloruro de cromo, mejorando la técnica desarrollada. Este experimento se hizo en CG/EM a diferentes tiempos, observándose una tendencia creciente de abundancia de CO<sub>2</sub> conforme avanza el tiempo de reacción.
- ✓ Se le dio un seguimiento potenciométrico a la reacción de oxidación del formiato con hipoclorito, determinando que existe un orden de adición (formiato a hipoclorito) y un pH óptimo (ácido de 2 a 4), al cual esta reacción (dependiente de pH), se lleva a cabo de mejor manera.
- ✓ Se realizaron experimentos en presencia de basalto del volcán Kīlauea en Hawái, y se observó que la presencia de éste influye en la velocidad con que reaccionan el formiato y el hipoclorito y la cantidad de CO<sub>2</sub> liberado, haciéndola más lenta en la primera y más abundante en la segunda, como es el caso de la muestra sin tratamiento.
- ✓ Se realizaron dos tratamientos de eliminación de materia orgánica al basalto, uno con peróxido y otro con calcinación, en ambos se observó la misma tendencia a aumentar la cantidad de CO<sub>2</sub> liberada con el tiempo, sin embargo, la velocidad fue menor y la cantidad de CO<sub>2</sub> parecía volverse constante después de varias horas.
- ✓ Se observó que el tratamiento con calcinación probablemente altera los minerales de la matriz, haciendo que exista una posible interferencia con la oxidación del formiato por el hipoclorito.
- ✓ Se encontraron similitudes entre los resultados obtenidos por el Vikingo y los obtenidos en presencia de basalto, sin embargo, no es posible hacer una comparación directa entre ambos resultados, ya que harían falta más experimentos en condiciones mucho más parecidas a las del *Labeled Release*.

- ✓ Estos resultados, producto de una oxidación química, pudieran ser, en algún momento determinado, una explicación probable de que lo que pudo haber observado el Vikingo en 1976 fue un proceso químico y no biológico.

## ***CAPÍTULO VIII***

### **PERSPECTIVAS**

En el presente trabajo se encontraron condiciones interesantes correspondientes a la cinética de oxidación del formiato de sodio por hipoclorito de sodio, como el orden de adición de los reactivos, la influencia que tiene el basalto para la reacción, los tiempos de interacción dentro del vial, entre otras.

Sin embargo, es necesario complementar este trabajo con experimentos aún más específicos, siendo parte del proyecto de doctorado (el cual inicia en febrero del 2015), se propone:

- Realizar el mismo experimento de CG/EM con diferentes concentraciones de los reactivos, un experimento con concentraciones iguales de formiato y de hipoclorito, un segundo experimento con concentraciones más bajas a fin de simular mejor el *Labeled Release*, esto es en presencia del basalto análogo (Hawái) y en comparativa con otro basalto análogo.
- El experimento con CG/EM debe realizarse únicamente humedeciendo la muestra (no inundándola) con los reactivos.
- En el experimento de CG/EM realizarlos con el pH ajustado a 3.5 para poder comparar con los que no están ajustados.
- Extender los tiempos de reacción a por lo menos 10, asegurando que la menor cantidad posible de CO<sub>2</sub> se fugue del vial.
- Se propone también experimentar con combinaciones de los 7 nutrientes usados en el experimento *Labeled Release*.
- Realizar el experimento potenciométrico con diferentes concentraciones de los reactivos, un experimento con concentraciones iguales de formiato y de hipoclorito, un segundo experimento con concentraciones más bajas a fin de simular mejor el *Labeled Release*, esto es en presencia de una menor cantidad de basalto análogo (Hawái) y en comparativa con otro basalto análogo.
- Hacer experimentos con CG/EM en donde sólo se observe la liberación de CO<sub>2</sub> como producto de la reacción entre una muestra sin tratamiento y el hipoclorito, con la finalidad de observar si la aportación de CO<sub>2</sub> por parte de la materia orgánica es significativa o no.

## ***CAPÍTULO IX***

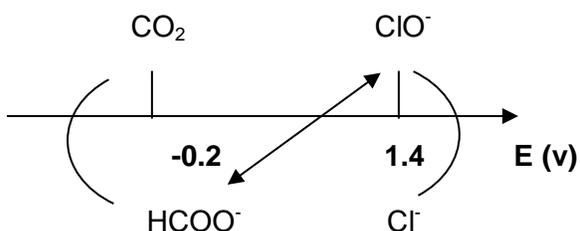
### **ANEXOS**

## ANEXO 1

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 carbonatos, esto sucede a valores alcalinos, reduciendo la concentración de  $\text{CO}_2$  a causa de una redisolución con el medio. Para que la reacción pueda detenerse a determinado tiempo, habría que utilizar un reductor más fuerte que el  $\text{NaHCOO}$ , para que el agente oxidante (hipoclorito) reaccionara preferentemente con él antes de hacerlo con el formiato.

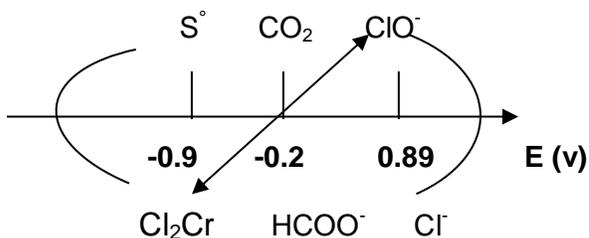
Es así como se decidió utilizar el  $\text{Cl}_2\text{Cr}$ , el criterio de selección se hizo con base en la siguiente escala de predicción de reacciones en función de su potencial normal estándar ( $E^\circ$ ).

1ro



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 ( $\text{Cl}_2\text{Cr}$ ).

2do

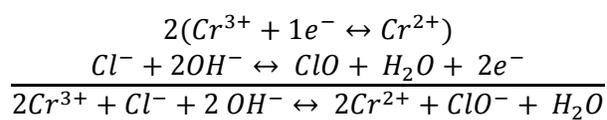


De esta forma el hipoclorito deja de reaccionar con el formiato para hacerlo con el cloruro de cromo; deteniendo la reacción de oxidación del formiato.

## ANEXO 2

Aquí se presentan todos los cálculos y semirreacciones químicas hechas para determinar en qué valores de pH se realizó el experimento y cómo se prepararon las soluciones utilizadas:

Para el  $\text{Cl}_2\text{Cr}$  se tiene:



$$0.010 \text{ L} \left( \frac{0.24 \text{ mol}}{1 \text{ L}} \right) \left( \frac{122.9 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) \left( \frac{100 \%}{95 \%} \right) = 0.31 \text{ g}$$

Solución de hipoclorito de sodio:

$$0.010 \text{ L} \left( \frac{0.18 \text{ mol}}{1 \text{ L}} \right) \left( \frac{74.5 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) \left( \frac{100 \%}{10 \%} \right) \left( \frac{1 \text{ mL}}{1.3 \text{ g}} \right) = 1.03 \text{ mL}$$

Solución de formiato de sodio:

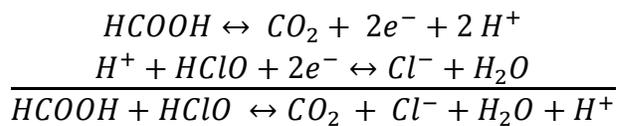
$$0.010 \text{ L} \left( \frac{0.12 \text{ mol}}{1 \text{ L}} \right) \left( \frac{68 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) \left( \frac{100 \%}{99 \%} \right) = 0.08 \text{ g}$$

Solución de ácido fosfórico

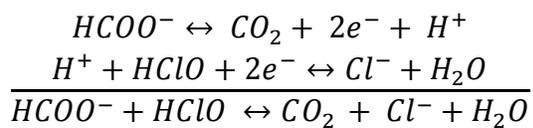
$$0.010 \text{ L} \left( \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ L}} \right) \left( \frac{98 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) \left( \frac{100 \%}{85 \%} \right) \left( \frac{1 \text{ mL}}{1.7 \text{ g}} \right) = 1.6 \text{ mL}$$

Aquí se presentan las semirreacciones del formiato con hipoclorito, mostrando para cada intervalo de pH qué especies predominan:

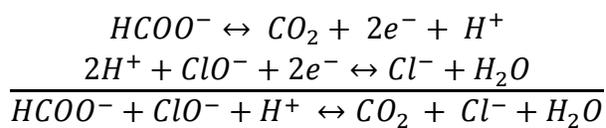
$$pH < 3.75$$



$$3.75 < pH < 7.52$$



$$pH > 7.52$$



**ANEXO 3****ANÁLISIS ESTADÍSTICO****Prueba de correlación significativa**

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

Se hará el cálculo de  $t$  con 8 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:

$$t = \frac{0.991 * \sqrt{10-2}}{\sqrt{1-0.983}} = 21.56$$

el valor de  $t$  es mayor que el valor de tablas (2.22), por lo tanto Ho 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  $x$ , éstos 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-01	2.09+07	2.13E+07	-3.64E+05	1.32E+11
	1.80E-01	1.94E+07	1.91E+07	3.31E+05	1.10E+11
	1.60E-01	1.63E+07	1.69E+07	-5.73E+05	3.29E+11
	1.40E-01	1.42E+07	1.47E+07	-4.78E+05	2.28E+10
	1.20E-01	1.38E+07	1.25E+07	1.32E+05	1.74E+11
	1.00E-01	1.16E+07	1.03E+07	1.31E+06	1.72E+12
	8.00E-02	7.58E+06	8.09E+06	-5.12E+05	2.62E+11
	6.00E-02	4.88E+06	5.90E+06	-1.02E+06	1.03E+12
	4.00E-02	3.02E+06	3.70E+06	-6.81E+05	4.64E+11
	2.00E-02	2.17E+06	1.57E+06	6.64E+05	4.41E+11
Promedio	1.10E-01	1.14E+07	1.14E+07	2.40E+02	6.46E+11
Suma	1.10E-01	1.14E+08	1.14E+08	2.40E+03	6.46E+12

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

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{6.46 \times 10^{12}}{8}} = 898610$$

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 estándar de la pendiente

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

desviación estándar 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:

	<b>x</b>	$X_i - \bar{X}$	$(X_i - \bar{X})^2$	<b>X<sup>2</sup></b>
	2.00E-01	8.67E-02	7.51E-03	4.00E-04
	1.80E-01	7.30E-02	5.33E-03	3.24E-04
	1.60E-01	4.48E-02	2.01E-03	2.56E-04
	1.40E-01	2.56E-02	6.58E-04	1.96E-04
	1.20E-01	2.20E-02	4.84E-04	1.44E-04
	1.00E-01	1.96E-03	3.84E-06	1.00E-02
	8.00E-02	-3.47E-03	1.20E-03	6.40E-05
	6.00E-02	-5.93E-03	3.51E-03	3.60E-05
	4.00E-02	-7.62E-03	5.81E-03	1.60E-03
	2.00E-02	-8.39E-02	7.05E-03	4.00E-04
Promedio	1.10E-01	2.19E-06	3.36E-03	1.54E-02
Suma	1.10E-00	2.19E-05	3.36E-02	1.54E-01

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

$$S_b = \frac{898610}{\sqrt{3.36 \times 10^{-2}}} = 49024004.36$$

para la desviación estándar de la ordenada al origen tenemos:

$$S_a = 898610 \sqrt{\frac{1.54 \times 10^{-1}}{10 \times 3.36 \times 10^{-2}}} = 608361.845$$

### **Límites de confianza**

para la pendiente se tiene que:

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

sustituyendo:

$$109768123 \pm (2.22) * 392192034.9$$

mientras que para la ordenada se tiene que:

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

Sustituyendo:

$$-689733.67 \pm (2.22) * 4866894.76 \text{ donde } t_{(n-2)} \text{ al } 95 \% \text{ de confianza} = 2.22$$

**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:

$$LOD = -689733.67 + 3(898610) = 2006096.33$$

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

$$\frac{2006096 + 689733.67}{109768123} = 0.024 \text{ gramos de CO}_2$$

## **REFERENCIAS**

- Allen, C.C. D.A., Pathare, A.V., Kring, D.A., Leshin, L.A., Ming, D.W., Zent, A.P., Golden, D.C., Kerry, K.E. Effects of sterilizing doses of gamma radiation on Mars analog rocks and minerals. *Journal of Geophysical Research-Planets*, 104 (E11) (1999): 27043-27066.
- Archer, P.D., Sutter, B., Ming, D.W., McKay, C.P., Navarro-Gonzalez, R., Franz, H.B., McAdam, A., Mahaffy, P.R., and the MSL Science Team. (2013) Possible detection of perchlorates by evolved gas analysis of Rocknest soils: global implications. In *44th Lunar and Planetary Science Conference Abstracts*, Lunar and Planetary Institute, Houston.
- 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.
- Bada, J.L. Sephton M. A., Ehrenfreund P., Mathies R. A., Skelley A. M., Grunthaler F. J., Zent A. P., Quinn R. C., Josset J. L., Robert F., Botta O., Glavin .. New strategies to detect life on Mars. *Astronomy and Geophysics*, (2005) 46 (6): 26-27.
- Bada, J.L., Fergley Jr., B., Miller, S.L., Lazcano, A., Cleaves, H.J., Hazen, R.M. and Chalmers, J. Debating evidence for the origin of life on Earth. *Science* (2007). 315 (5814), 937.
- 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.
- Bibring, J.P., "Comparative Planetology, Mars and Exobiology" Lectures in Astrobiology First Two CNRS Summer Schools Exobio'99 in *Propiano and Exobio'01 in La Colle-sur-Loup*(1999) pp.353-382.
- Bibring, J.P., Langevin, Y., Poulet, F., Gendrin, A., Brigitte, Soufflot, A., Drossart, P., Combes, M., Bellucci, G., Moroz, V., Mangold, N., Schmitt., B. & the OMEGA team. Perennial water ice identified in the south polar cap on Mars. *Nature* (2004), 428, 627-630.
- Biemann, K., Oró, 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). 82 (28), 4641-4658.
- Biemann, K. The implications and limitations of the findings of the Viking Organic Analysis Experiment. *Journal of Molecular Evolution* (1979). 14 (1), 65-70.

- Boynton, W.V., Bailey, S.H., Hamara, D.K., Williams, M.S., Bode, R.C., Fitzgibbon, M.R., Ko, W.J., Ward, M.G., Sridhar, K.R., Blanchard, J.A., Lorenz, R.D., May, R.D., Paige, D.A., Pathare, A.V., Kring, D.A., Leshin, L.A., Ming, D.W., Zent, A.P., Golden, D.C., Kerry, K.E., Vem Lauer Jr., H. and Quinn, R.C. Thermal and Evolved Gas Analyzer: Part of the Mars Volatile and Climate Surveyor integrated payload. *Journal of Geophysical Research-Planets* (2001). 106 (E8), 17683-17683.
- 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). 325 (5936), 61-64.
- Buch, A. Sternberg, R., Szopa, C., Freissinet, C., Garnier, C., Bekri, E., Rodier, C., Navarro-González, R., Raulin, F., Cabane, M., Stambouli, M., Glavin, D. P., Mahaffy, P.R., Development of gas chromatography compatible Sample Processing System (SPS) for the in-situ analysis of refractory organic matter in martian soil: preliminary results. *Advances in Space Research*, (2009). 43 (1), 143-151.
- Cabane, M., Coll, P., Szopa, C., Israel, C., Raulin, F., Sternberg, R., Mahaffy, P., Person, A., Rodier, C., Navarro-Gonzalez, R., Niemann, H., Harpold, D., Brinckerhoff, W. Did life exist on Mars? Search for organic and inorganic signatures, one of the goals for "SAM" (sample analysis at Mars). *In: R.Grad, P.L., Masson and T.I. Gombosi (Editors)*, (2004), 2240- 2245.
- Carr, M.H. *Water on Mars*, (1996). Oxford University Press, Oxford.
- Carr, M.H. y Head III, J.W. Geologic history of Mars. *Earth and Planetary Science Letters* (2010). 294, 185-203.
- Catling, D.C., Claire, M.W., Zahnle, K.J., Quinn, R.C., Clark, B.C., Hecht, M.H., and Kounaves, S. (2010) Atmospheric origins of perchlorate on Mars and in the Atacama. *J Geophys Res* 115, doi:10.1029/2009JE003425.
- 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*. 20, Springer, Dordrecht, The Netherlands.
- Clark, B.E., Baird, A. K., Rose Jr., H.J., Toulmin III, P., Keil, K., Castro, A.J., Kelliher, W.C., Rowe, C.D., and Evans, P.H. Inorganic Analyses of Martian Surface Samples at the Viking Landing Sites. *Science*, 194, 1283-1288 (1976).
- Clark, B. C., and van Hart, D. C. The salts of Mars, *Icarus* 45, 370– 378 (1981).

- Clark, B. C., Baird, A. K., Weldon, R. J., Tsusaki, D. M., Schnabel, L., and Candelaria, M. P. Chemical composition of Martian fines. *J. Geophys. Res.* 87, 10059-10067 (1982).
- Culver, S.J. and Steinhaus, M.E. (2006). *Lets's Go Hawái: On a Budget* (4ed) MacMillan p.213 ISBN 978-0-312-36090-0.
- 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.
- Dartnell, L.R., Desorgher, L., Ward, J.M., and Coates, A.J. (2007) Modelling the surface and subsurface martian radiation environment: implications for astrobiology. *Geophys Res Lett* 34,doi:10.1029/2006GL027494.
- Dean, J.A. (1999) *Lange's Handbook of Chemistry*, McGraw-Hill, Knoxville, TN, USA.
- Des Marais, D.J.,Nuth III, J.A., Allamandola, L.J., Boss, A.P., Farmer, J.D., Hoehler, T.M., Jakosky, B.M., Meadows, V.S., Pohorile, A., Runnegar, B.andSpormann, A.M., The NASA Astrobiology Roadmap, *Astrobiology*, (2008), 8 [4], 115-130.
- Douglas A.S., Holler, F.J. y Nieman, T.A. (2001) *Principios de Análisis Instrumental*. McGraw Hill, Madrid, España.
- Ehlmann , Bethany L. and Mustard, John F. and Fassett, Caleb I. and Schon, Samuel C. and Head, James W., III and Des Marais, David J. and Grant , John A. and Murchie, Scott L. (2008) *Clay minerals in delta deposits and organic preservation potential on Mars*. *Nature Geoscience*, 1 (6). pp. 355-358. ISSN 1752-0894.
- Farr, T.G. Terrestrial analogs to Mars: The NRC community decadal report. *Planetary and Space Science* (2004). 52 (1-3), 3-10.
- 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.
- Greeley, R. and Spudis, P.D., Volcanism on Mars, *Geophysical Space Physical*, (1981), 19; 13-41.
- Guichon, G. y Guillemin, C.L. (1988), *Quantitative gas chromatography, for laboratory analyses and on-line process control*. *Journal of Chromatography Library*. 42, Elsevier, Amsterdam, Noruega.
- 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). 325 (5936), 64-67.
- Hofling C. K. (1964). "Percival Lowell and the Canals of Mars". *British Journal of Medical Psychology* 37 (1): 33–42. doi:10.1111/j.2044-8341.1964
- Horowitz, N.H., Hubbard, J.S. y Hobby, G.L. The carbon-assimilation experiment: the Viking Mars lander. *Icarus* (1972). 16 (1), 147-152.
- Horowitz, N.H., Hubbard, J.S. Jr. and Hobby, G.L. Viking on Mars-The carbon assimilation experiments. *Journal of Geophysical Research* (1977). 82, 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). 262, 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). 194, 99-105.
- Klein, H.P. The Viking biological investigation-General aspects. *Journal of Geophysical Research* (1977). 82, 4677-4680.
- Lauer H.V., Ming, D.W., and Golden, D.C. Thermal and Evolved Gas Analysis of Hydromagnesite and Nesquehonite: *Implications for Remote Thermal 31<sup>st</sup> Annual Lunar and Planetary Science Conference* (2000).
- Lemarchand, G.A. y Tancredi, G. (eds.), *Astrobiología: del Big Bang a las Civilizaciones, Tópicos Especiales en Ciencias Básicas e Ingeniería* (2010). 1, 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). 6, 124-132.
- Levin, G.V. y Straat, P.A. Viking labeled release biology experiment - Interim results. *Science* (1976). 194, 1322-1329.
- Levin, G.V. y Straat, P.A. Recent results from the Viking labeled release experiment on Mars. *Journal of Geophysical Research* (1977). 82, 4663-4667.
- Levin, G.V. y Straat, P.A. A search for a nonbiological explanation of the Viking Labeled Release life detection experiment. *Icarus* (1981). 45, 494-516.
- Levin, G.V. The Curiousness of Curiosity. *Astrobiology* (2014) , Vol. 14, No. 12., DOI:10.1089/ast.2014.1406

- Lewis, S.R. Modelling the martian atmosphere. *Astronomy & Geophysics* (2003). 44, 4.6-4.14.
- Lowell, P., Mars 1909. *Lowell Observatory Bulletin* (1909), 39 pp. 219-220.
- Martínez Pabello, P. U., (2012). 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, Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, México D.F.
- Mattingly, D., Matousek, S., Jordan, F. Continuing evolution of Mars sample return. (2004). *IEEE Aerospace Conference, 2004*.
- 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). 29, 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-Gonzalez, R., Rainey, F.A., Molina, P., Bagaley, D.R., Hollen, B.J., de la Rosa, J., Small, A.M., Quinn, R.C., Grunthner, F.J., Cáceres, L., Gomez-Silva, B. and McKay, C.P. Mars-like soils in the Atacama Desert, Chile, and the dry limit of microbial life. *Science* (2003). 302 (5647), 1018-1021.
- 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). 103 (44), 16089-16094.
- Navarro-González, R., Vargas, E., de la Rosa, J., Raga, A., and McKay, C.P. Reanalysis of the Viking results suggests perchlorate and organics at mid-latitudes on Mars, (2010), *Journal of Geophysical Research*. 115, E12010, doi:10.1029/2010JE003599.
- 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. 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). 7 (3), 313-333.

- Perko, H.A., Nelson, J.D. and Green, J.R., 2006. Mars soil mechanical properties and suitability of Mars soil simulants. *Journal of Aerospace Engineering*, 19 (3), 169-176.
- Plaut, J.J., M., Amils, R., Cernicharo, J., Cleaves. Subsurface radar sounding of the South Polar Layered deposits of Mars, *Science*, (2007). 316, 92-96.
- Ponnamperuma, C., Shimoyama, A., Yamada, M., Hobo, T. y Paol, R. Possible Surface Reactions on Mars: Implications for Viking Biology Results. *Science* (1977). 197, 455-457.
- Pourbaix, M., Zoubov, N., Muyllder, 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., Grunthner, P.J., Taylor, C.L., Bryson, C.E. y Grunthner 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). 278, 1771-1774.
- Schulze-Makuch, D., Turse, C., Houtkooper, J.M., and McKay, C.P. Testing the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O Hypothesis for Life on Mars with the TEGA Instrument on the Phoenix Lander. *Astrobiology* (2008). 8 (2), 205-214.
- Sheehan, W., *The Planet Mars: A History of Observation & Discovery*. Tucson: The University of Arizona Press (1996), pp. 42-3.
- Singer, R.B., 1982. Spectral evidence for the mineralogy of high-albedo soils and dust on Mars. *Journal of Geophysical Research*. 87 (NB12), 159-168.
- Smith, P.H., Tamppari, L., Arvidson, R.E., Bass, D., Blaney, D., Boynton, W.V., Carswell, A., Catling, D.C., Clark, B.C., Duck, T., Dejong,E., Fisher, D., Goetz, W., Gunnlaugsson, P., Hecth, M.H., Hipkin, V., Hoffman, J., Hviid, S., Keller, H., Kounaves, S.P., Lange, C.F., Lemmon, M.T., Madsen, M., Malin, M.C., Markiewicz, W.J., Marshall, J., McKay, C.P., Mellon, M., Michelangeli, D., Ming, D.W., Morris, R.V., Renno, N., Pike, W.T., Stauffer, U, Stoker, C., Taylor, P., Whiteway, J., Young, S., and Zent, A.P., Introduction to special section on the Phoenix Mission: Landing Site Characterization Experiments, Mission Overviews, and Expected Science. *Journal of Geophysical Research-Planets* (2008). 133, E00A18.
- Soffen, G.A.y Young, T. The Viking missions to Mars. *Icarus* (1972).16 (1),1-16.

- Squyres, S.W., Clifford, S.M., Kuz'min, R.O., Zimbelman, J.R., Costard, F.M. *Ice in the Martian regolith*. In: Kieffer, H.H., Jakosky B.M., Snyder C.W., Matthews M.S. (eds) *Mars*. (1992). University of Arizona Press, Tucson, 523-554.
- Stoker, C.R. y Bullock, M.A. Organic degradation under simulated Martian conditions. *Journal of Geophysical Research* (1997). 102, 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). 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). 66, 1095-1104.