



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**POSGRADO EN CIENCIAS BIOLÓGICAS**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**FORMACIÓN Y DESCOMPOSICIÓN DE ALGUNAS MOLÉCULAS ORGÁNICAS**

**DETECTADAS EN COMETAS Y SU RELACIÓN CON EL ORIGEN DE LA VIDA**

**TESIS**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**DOCTORA EN CIENCIAS**

PRESENTA:

**ANAYELLY LÓPEZ ISLAS**

**TUTORA PRINCIPAL DE TESIS: DRA. ALICIA NEGRÓN MENDOZA**  
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, UNAM

**COMITÉ TUTOR: DR. ARTURO CARLOS II BECERRA BRACHO**  
FACULTAD DE CIENCIAS, UNAM  
**DR. GERMINAL COCHO GIL**  
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM

CD. MX.

JUNIO, 2019.



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.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
POSGRADO EN CIENCIAS BIOLÓGICAS  
FACULTAD DE CIENCIAS  
DIVISIÓN ACADÉMICA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

OFICIO FCIE/DAIP/0407/2019

ASUNTO: **Oficio de Jurado**

**M. en C. Ivonne Ramírez Wence**  
Directora General de Administración Escolar, UNAM  
Presente

Me permito informar a usted que en la reunión ordinaria del Comité Académico del Posgrado en Ciencias Biológicas, celebrada el día **11 de marzo de 2019**, se aprobó el siguiente jurado para el examen de grado de **DOCTORA EN CIENCIAS** de la alumna **LÓPEZ ISLAS ANAYELLY** con número de cuenta **513015078** con la tesis titulada: **"FORMACIÓN Y DESCOMPOSICIÓN DE ALGUNAS MOLÉCULAS ORGÁNICAS DETECTADAS EN COMETAS Y SU RELACIÓN CON EL ORIGEN DE LA VIDA"**, realizada bajo la dirección de la **DRA. ALICIA NEGRÓN MENDOZA**:

Presidente:	<b>DR. FERNANDO ORTEGA GUTIÉRREZ</b>
Vocal:	<b>DR. LUIS JOSÉ DELAYE ARREDONDO</b>
Secretario:	<b>DR. ARTURO CARLOS II BECERRA BRACHO</b>
Suplente:	<b>DRA. SOFÍA GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA</b>
Suplente:	<b>DRA MARÍA COLÍN GARCÍA</b>

Sin otro particular, me es grato enviarle un cordial saludo.

**ATENTAMENTE**  
**"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"**  
Ciudad Universitaria, Cd. Mx., a 23 de mayo de 2019



**DR. ADOLFO GERARDO NAVARRO SIGÜENZA**  
COORDINADOR DEL PROGRAMA



AGNS/VMVA/ASR/ipp

## **AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES**

---

Al Posgrado en Ciencias Biológicas de la Universidad Nacional Autónoma de México por haberme seleccionado como una de sus estudiantes de doctorado y permitirme continuar con mi formación académica. Por el apoyo económico indispensable para la asistencia a congresos y estancias de investigación.

Al CONACyT por el apoyo otorgado a través de la beca 480530/280546 durante la realización de mis estudios de posgrado. Además, por el financiamiento de este trabajo a través del proyecto con clave 0188689.

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) por financiar parte de este trabajo con la aprobación de los proyectos IN111116 y IA203217.

A mi comité tutor, conformado por la Dra. Alicia Negrón Mendoza, el Dr. Arturo Becerra Bracho por apoyarme durante la realización de este proyecto de investigación. Por el tiempo dedicado y sus consejos. Finalmente, al Dr. Germinal Cocho Gil† a quien siempre recordaremos con cariño por su calidad humana y por su aporte a la ciencia.

## **AGRADECIMIENTOS PERSONALES**

---

A los miembros del jurado: el Dr. Fernando Ortega Gutiérrez, el Dr. Arturo Becerra Bracho, el Dr. Luis José Delaye Arredondo, la Dra. María Colín García y la Dr. Guillermina Burillo Amezcua por el tiempo dedicado a la revisión de la tesis y sus comentarios para mejorar la redacción y contenido de esta.

Al Instituto de Ciencias Nucleares donde se realizó la mayor parte del trabajo experimental. Además de financiar parte de este proyecto, la asistencia a congresos y estancias de investigación.

Al Centro de Astrobiología en Madrid, España por aceptarme como invitada durante mi estancia de investigación. Particularmente al Dr. Guillermo Muñoz Caro quien me recibió en su laboratorio y apoyó para realizar experimentos fundamentales en este proyecto de investigación. A Héctor Carrascosa por su tiempo y paciencia.

A la Dra. Alicia Negrón y a la Dra. María Colín por confiar en mí y en mi trabajo. En ambas admiro la dedicación que tienen por la investigación, sin embargo, es su capacidad para ser solidarias y comprender a las personas lo que recordaré siempre.

A la Quim. Claudia Camargo Raya por su apoyo técnico durante la realización de este trabajo.

Al M. en C. Benjamín Leal y al Fís. Francisco Flores por la asistencia técnica en el Gammabeam 651 PT, la fuente de radiación gamma empleada en gran parte de los experimentos desarrollados en este proyecto.

## DEDICATORIA

---

A mi familia y a mis amigos, su compañía ha hecho mi camino más confortable, siempre.

### *Los amigos*

*En el tabaco, en el café, en el vino,  
al borde de la noche se levantan  
como esas voces que a lo lejos cantan  
sin que se sepa qué, por el camino.*

*Livianamente hermanos del destino,  
dióscuros, sombras pálidas, me espantan  
las moscas de los hábitos, me aguantan  
que siga a flote en tanto remolino.*

*Los muertos hablan más pero al oído,  
y los vivos son mano tibia y techo,  
suma de lo ganado y lo perdido.*

*Así un día en la barca de la sombra,  
de tanta ausencia abrigará mi pecho  
esta antigua ternura que los nombra.*

*Julio Cortázar*

# ÍNDICE

Resumen

Abstract

## CAPÍTULO 1

Introducción .....	1
1.1 Un poco de historia .....	1
1.2 El origen y la anatomía de un cometa .....	3
1.2.1 ¿Qué es un cometa y dónde se originó? .....	3
1.2.2 ¿Qué hay en el núcleo y la coma de un cometa? .....	4
1.2.3 ¿La materia orgánica resiste el impacto con la superficie terrestre.....	6
1.2.4 De la formación de compuestos orgánicos en los cometas .....	7
1.2.5 La contribución de los minerales en síntesis prebiótica .....	9

## CAPÍTULO 2

2.1 Hipótesis.....	13
2.2 Objetivo.....	13
2.2.1 Objetivos particulares .....	13

## CAPÍTULO 3

Metodología .....	14
3.1 Experimentos desarrollados a temperatura ambiente.....	14
3.1.2 Formaldehído.....	14
Radiólisis del formaldehído.....	14
Análisis de las muestras irradiadas .....	15
Detección de los productos obtenidos a partir de la radiólisis del formaldehído .....	16
Análisis por cromatografía de gases acoplado a masas (GC-MS).....	16
Cuantificación del ácido fórmico .....	16
Identificación de aldehídos y cetonas .....	16
Interacción del formaldehído con las fases minerales .....	17
Limpieza y molturado de los minerales.....	17
Caracterización general de las fases minerales.....	18
Difracción de rayos X.....	18
Microscopía electrónica de barrido .....	18
Exposición de las fases minerales y el formaldehído a la radiación gamma.....	18
3.1.3 Ácido fórmico.....	19

Radiólisis de ácido fórmico .....	19
Cuantificación de productos obtenidos a partir de la radiólisis del ácido fórmico.....	19
Interacción del ácido fórmico con las fases minerales .....	20
3.2 Experimentos desarrollados empleando temperaturas de 77 y 8 K .....	21
3.2.1 Formaldehído.....	21
Radiólisis de hielos de formaldehído.....	21
Radiólisis de hielos de formaldehído y forsterita .....	21
3.2.2 Ácido fórmico.....	21
Películas de hielo de ácido fórmico fueron expuestas a radiación UV .....	21

## **CAPÍTULO 4**

Resultados .....	23
4.1 Caracterización de las fases minerales .....	23
Antracita .....	23
Forsterita.....	24
4.2 Exposición de disoluciones de formaldehído a radiación gamma .....	26
El ácido fórmico y el glicolaldehído, principales productos de la radiólisis del formaldehído.....	26
Contribuciones de las superficies minerales en la estabilidad del ácido fórmico expuesto a la radiación gamma.....	29
Hielos de formaldehído .....	30
4.3 Exposición de las disoluciones acuosas de ácido fórmico a la radiación gamma .....	33
Dióxido de carbono uno de los productos de la radiólisis del ácido fórmico.....	33
Contribución de las superficies minerales en la estabilidad del ácido fórmico expuesto a radiación gamma.....	33
Hielos de ácido fórmico.....	35

## **CAPÍTULO 5**

Discusión.....	39
5.1 Efecto de la radiación gamma sobre disoluciones de formaldehído y ácido fórmico....	39
¿Qué procesos induce la radiación gamma?.....	39
Disoluciones de formaldehído 1.1 % .....	40
Disoluciones de ácido fórmico .....	45
5.2 Efecto de la radiación gamma en sólidos .....	48
Hielo de formaldehído expuestos a altas dosis de radiación gamma .....	48
¿Qué sucede en las películas de ácido fórmico?.....	49
Efecto protector de las fases minerales en disoluciones de formaldehído y ácido fórmico expuestas a la radiación gamma .....	50



## **CAPÍTULO 6**

Conclusiones .....	51
Referencias.....	54
Artículo de requisito .....	59

# LISTADO DE FIGURAS

FIGURA	DESCRIPCIÓN	PÁGINA
A	Códice Durán. Avistamiento del cometa Halley por Moctezuma	1
B	Representación simple de la estructura un cometa	4
C	Minerales: antracita y forsterita	17
1A	Microfotografía de grano de antracita por SEM	23
1B	Análisis elemental de antracita por SEM	24
2A	Difractograma de forsterita	25
2B	Microfotografía de grano de forsterita por SEM	25
3	Recuperación de formaldehído después de exposición a radiación gamma	27
4	Espectro de masas de ácido fórmico	27
5	Cuantificación de ácido fórmico por titulación volumétrica	28
6	Cromatografía de DNPH-formaldehído y DNPH-glicolaldehído	28
7	Recuperación de formaldehído después de exposición a radiación gamma en contacto con forsterita	29
8	Recuperación de formaldehído después de exposición a radiación gamma en contacto con antracita	30
9	Recuperación de formaldehído después de exposición a radiación gamma (77 K)	31
10	Recuperación de formaldehído después de exposición a radiación gamma (77 K) en contacto con forsterita	32
11	Recuperación de ácido fórmico después de exposición a radiación gamma	33
12	Concentración de dióxido de carbono	34
13	Recuperación de ácido fórmico después de exposición a radiación gamma en contacto con forsterita	34
14	Recuperación de ácido fórmico después de exposición a radiación gamma en contacto con antracita	35
15	Espectro IR de ácido fórmico expuesto a radiación UV (8 K)	36
16	Espectro IR de ácido fórmico expuesto a radiación UV (150 K)	37
17	Abundancia relativa de monóxido de carbono	38
18	Abundancia relativa de dióxido de carbono	39

# LISTADO DE TABLAS Y ESQUEMAS

TABLA	DESCRIPCIÓN	PÁGINA
A	Compuestos orgánicos detectados en cometas	6
1	Dosis de radiación gamma aplicadas	15
2	Cuantificación de ácido fórmico en contacto con minerales	30
3	Comparación del porcentaje de recuperación de formaldehído en los distintos sistemas analizados	32

ESQUEMA	DESCRIPCIÓN	PÁGINA
1	Mecanismo de formación de radicales en disoluciones de formaldehído	41
2	Mecanismo de formación de ácido fórmico	42
3	Mecanismo de formación de glicolaldehído	44
4	Mecanismo de formación de dióxido de carbono	46

## RESUMEN

---

El estudio de los cometas ha cobrado importancia en las últimas décadas debido a la gran variedad de moléculas orgánicas y minerales detectados en ellos. En el contexto de la química prebiótica los cometas representan una fuente de materia orgánica que pudo enriquecer a la Tierra primitiva en un periodo que se conoce como gran bombardeo tardío.

El formaldehído y el ácido fórmico son algunas de las moléculas con importancia biológica que se han detectado en estos cuerpos celestes. El formaldehído es fácilmente producido en simulaciones experimentales empleando fuentes distintas de energía y una variedad de mezclas de gases. El formaldehído está implicado en la síntesis de aminoácidos y azúcares. La ribosa es uno de los productos que se ha obtenido bajo distintas condiciones experimentales a partir del formaldehído. Por otra parte, el ácido fórmico representa una fuente de carbono que permite la síntesis de lípidos en condiciones de alta temperatura y presión.

Los minerales más abundantes en los cometas pertenecen al grupo de los olivinos y piroxenos. Algunos autores señalan que ciertos minerales pueden concentrar y catalizar reacciones de moléculas con importancia biológica, por lo ello, en la simulación de condiciones prebióticas plausibles es importante la presencia de minerales para comprender mejor los mecanismos por los que se inducen estos procesos de concentración y catálisis.

Los cometas están expuestos a distintas fuentes de energía que modifican sus propiedades físicas y químicas. La radiación cósmica que es un tipo de radiación ionizante es de particular interés, pues es capaz de inducir reacciones químicas que tienen como resultado la formación de moléculas más complejas en estos cuerpos. Por esta razón, estudiar el efecto de la radiación sobre moléculas como el formaldehído y el ácido fórmico, así como la contribución de los minerales en este contexto fue uno de los objetivos en este proyecto.

Se hicieron simulaciones de núcleos cometarios simples. Se prepararon disoluciones de formaldehído y ácido fórmico que se mantuvieron a temperaturas distintas (298, 150, 77 y 8 K) en contacto con dos fases minerales (forsterita y antracita). Las disoluciones fueron expuestas a dosis altas de radiación gamma.

Los resultados derivados de esta investigación indican que la radiación gamma promueve la descomposición del formaldehído y el ácido fórmico en disoluciones acuosas (298 K). Sin embargo, se observaron procesos de regeneración del formaldehído a partir del ácido fórmico, que es uno de sus productos primarios de radiólisis. Este proceso de regeneración no

se había observado antes y es un aspecto importante, ya que asegura una mayor permanencia del formaldehído aun cuando está expuesto a altas dosis de radiación. El glicolaldehído, el cuál es otra de las moléculas detectadas tras la exposición de formaldehído a radiación gamma, se considera el primer intermediario en la síntesis de azúcares en la reacción de la Formosa. Generalmente esta reacción tiene lugar en medios básicos. Sin embargo, en las condiciones experimentales empleadas en este trabajo se obtuvo en medio ácido (pH 2.5), lo cual amplía las posibilidades para la síntesis de azúcares. En general, la radiación gamma promueve reacciones químicas que están mediadas por radicales que conducen a la formación de moléculas más complejas.

Se observó un efecto protector en las moléculas de formaldehído expuestas a radiación gamma cuando se varió la temperatura de las disoluciones (77 K) y se agregó forsterita al sistema. Los efectos observados cuando la radiación interactúa con un sólido son variados. En este caso el hielo (constituido principalmente por moléculas de agua) y el mineral (forsterita) reciben la energía de la radiación provocando que disminuya la tasa de producción de radicales del agua y por lo tanto la descomposición del formaldehído. Además, la difusión de los radicales en sólidos es menor comparada con las observadas en disoluciones acuosas.

La simulación de sistemas heterogéneos como son los cometas es fundamental para conocer los procesos de formación de moléculas con importancia biológica. En ese sentido, los resultados que se presentan en este trabajo aportan información en el campo.

## ABSTRACT

---

Comets are relevant in prebiotic chemistry due to the wide variety of organic molecules and minerals detected in these bodies. In this context, comets represent a source of organic matter that probably enriched the primitive Earth in a period known as The Late Heavy Bombardment.

Formaldehyde and formic acid are molecules with biological importance that have been detected in these icy bodies. Formaldehyde is easily produced in experimental simulations from a variety of gas mixtures and sources of energy. Formaldehyde is involved in amino acids and sugars synthesis. Ribose is one of the products whose precursor is formaldehyde. On the other hand, formic acid represents a carbon source to lipid synthesis under high temperature and pressure.

Olivines and pyroxenes are the most abundant minerals in comets. Previous researchers found that minerals can concentrate and catalyse reactions of molecules with biological importance. Establish plausible prebiotic conditions is essential to understand these processes.

Comets are exposed to cosmic radiation in the interstellar medium. Therefore, they have physical and chemical changes. Cosmic radiation is an ionizing radiation and induce chemical reactions that result in the formation of molecules in comets and other extra-terrestrial bodies. Studying the effect of radiation on formaldehyde and formic acid, as well as the contribution of minerals is the goal of this research.

Simulations of simple cometary nuclei were made. Solutions of formaldehyde and formic acid were maintained at different temperatures (298, 150, 77 and 8 K) in contact with two mineral phases (forsterite and anthracite). The solutions were exposed to high doses of gamma radiation.

Our results indicate that gamma radiation promotes the decomposition of formaldehyde and formic acid in aqueous solutions (298 K). However, the regeneration processes of formaldehyde were observed from formic acid, which is one of its primary products by radiolysis. This process ensures formaldehyde permanence in high fields of radiation. Glycolaldehyde is another molecule detected after exposure of formaldehyde to gamma radiation, it is the first intermediary in formose reaction. Generally, this reaction takes place in basic media; however, we get it in an acid medium (pH 2.5). Gamma radiation promotes chemical reactions mediated by radicals that lead to the formation of complex molecules.

In contrast, a protective effect was observed in the solid formaldehyde (77 K) forsterite system after gamma radiation. Effects, when the radiation interacts with solids are diverse. Here, the ice (constituted mainly by water molecules) and the mineral (forsterite) tend to store the energy of radiation, then rate of the radical production decreases and decomposition of formaldehyde too. Besides, diffusion of radicals in solids is lower compared to those observed in aqueous solutions.

The simulation of heterogeneous systems such as comets is fundamental to help us to understand the formation processes of molecules with biological importance. In this sense, this work provides relevant information to the field.

*« Cuando creíamos que teníamos todas las respuestas, de pronto, cambiaron  
todas las preguntas»*

*Mario Benedetti*



# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

---

### 1.1 UN POCO DE HISTORIA

Durante mucho tiempo se pensó que los cometas estaban relacionados con la desgracia y la mala fortuna, incluso, sucesos históricos como la muerte del emperador romano Julio César, se asoció con la aparición de los cometas. Posterior al asesinato del emperador el poeta Virgilio escribió “Nunca los temibles cometas ardían con tanta frecuencia”, reforzando las supersticiones de la época.

En el México prehispánico, se describieron una serie de acontecimientos que precedieron la llegada de los españoles. Los inexplicables incendios de algunos de sus templos ocasionaron gran agitación, y la aparición de “espigas de fuego” en el cielo que correspondía al avistamiento del cometa Halley en 1516 por Moctezuma. Todo ello ocasiono gran temor entre los habitantes (León-Portilla, 1971)



Figura A. Moctezuma y el cometa. *Códice Durán*.  
Vía: [blogdelaconquista.wordpress.com](http://blogdelaconquista.wordpress.com)

Hoy día, estas historias distan de la realidad que conocemos y la observación de los cometas ha adquirido otro significado. El avance tecnológico y el interés en el estudio de estos cuerpos celestes nos ha permitido conocer su composición y su origen. Los hallazgos han revelado que los cometas son restos de la nebulosa que dio origen a nuestro sistema solar hace 4.600 millones de años aproximadamente (Bockelée-Morvan, Crovisier, Mumma, & Weaver, 2004; Ehrenfreund, 2001) . Sin duda, esto los convierte en piezas indispensables no solo para explicar cómo se formó el sistema solar sino también el aporte que pudieron tener en el origen de la vida.

Continúa sin comprenderse en su totalidad cómo ocurrió la síntesis de moléculas que permitieron el desarrollo de la vida en nuestro planeta. Sin embargo, los experimentos diseñados por Miller y Urey demostraron que es posible la síntesis abiótica de aminoácidos (Miller, *et al.*, 1959). Este suceso marcó el inicio de los estudios dedicados a entender la síntesis abiótica de moléculas con importancia biológica en condiciones que imiten a la Tierra primitiva: la química prebiótica. En estos estudios se ha incluido el aporte de diversas fuentes de materia orgánica como son los cometas y distintas fuentes energéticas que promuevan reacciones.

En el marco de la química prebiótica se ha explorado el papel que los cometas pudieron jugar en momentos cruciales para que emergiera la vida en nuestro planeta. En ese sentido, son bastos los esfuerzos hechos para recabar información sobre su composición. El diseño y construcción de sondas espaciales ha hecho posible la detección de moléculas orgánicas, siendo de particular interés aquellas relevantes para la biología.

Con el objetivo de examinar al cometa Halley, se pusieron en órbita las sondas Vega 1 (Combes *et al.*, 1988) de la Unión soviética (1984) y Giotto (Geiss *et al.*, 1991; Eberhardt, 1999), de la Agencia Espacial Europea (1985). Estas misiones dieron como resultado la detección de cantidades abundantes de materia orgánica en la coma del cometa Halley. Entre los compuestos detectados se encuentran la adenina y la xantina (ambas moléculas se clasifican en el grupo químico de las bases nitrogenadas), el tolueno y los imidazoles (Kissel & Krueger, 1987) además se encontró polioximetileno (POM), que es el polímero del formaldehído (Huebner, *et al.*, 1987).

En 1961, Oró propone que los cometas pudieron haber jugado un papel importante como acarreadores de materia orgánica a nuestro planeta, eventualmente diseñó experimentos

con los que logró la síntesis de adenina en el laboratorio a partir de ácido cianhídrico (HCN), una molécula abundante en los cometas (Oró, 1961).

## **1.2 EL ORIGEN Y LA ANATOMÍA DE UN COMETA**

### **1.2.1 ¿Qué es un cometa y dónde se originó?**

Para entender el origen de los cometas es necesario remitirse al origen de nuestro sistema solar. La teoría nebular establece que el sistema solar se formó a partir de la condensación de la nebulosa solar. La nebulosa solar era una nube densa compuesta principalmente por hidrógeno y helio (Black, *et al.*, 1985). Inicialmente esta nube molecular se contrajo por efecto de su propia gravedad (colapso gravitacional) y formó una protoestrella en su centro. Alrededor de la protoestrella, el resto del material que no se incorporó se agregó entre sí para formar cuerpos de mayor tamaño, pero menores al de la protoestrella, denominados planetesimales. Los planetesimales continuaron creciendo hasta convertirse en protoplanetas y posteriormente dieron lugar a los planetas que hoy conforman nuestro sistema solar (Irvine, 1998). Sin embargo, no todo el material de la nebulosa se incorporó a la protoestrella y a los protoplanetas, una fracción escapó y continuó agregándose en las regiones más frías de la nebulosa solar, formando pequeños cuerpos: los cometas.

Whipple (1950) describió a los cometas como “bolas de nieve sucia” principalmente constituidos por hielo y pequeñas partículas de roca. No obstante, la definición ha cambiado debido a las nuevas informaciones recabadas. Actualmente, los cometas se definen como agregados del material remanente del sistema solar, que contiene hielo, una mezcla de gases, fases minerales y moléculas orgánicas. Los cometas se formaron más allá de la órbita de Júpiter, en zonas que alcanzan temperaturas de entre 3 y 5 K. La nube de Oort y el cinturón de Kuiper son los reservorios principales de estos cuerpos celestes (Whipple, 1950; Oró, 2000; Festou, *et al.*, 2004; Llorca, 2005).

Desde un punto de vista cosmoquímico, los cometas son particularmente interesantes. Pues en su interior contienen muestras preservadas del material primordial que originó a nuestro sistema solar (Davis, 2005). En los estudios sobre origen de la vida es relevante encontrar en los cometas compuestos orgánicos, considerando que, pudieron enriquecer la colección de materia orgánica en la Tierra primitiva durante el gran bombardeo tardío (Oró, 1961; Goesmann, *et al.*, 2005).

En los cometas se pueden distinguir tres elementos principales de su anatomía: el núcleo, la coma y la cola (Fig. B). El núcleo posee un diámetro de algunas decenas de kilómetros y está conformado por hielos de diferentes compuestos químicos como metano, amoníaco y agua, también se ha encontrado materia orgánica y minerales (Greenberg, 1998). La coma es el resultado de la sublimación de los distintos componentes del núcleo: el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), el amoníaco (NH<sub>3</sub>) y el vapor de agua (Bockelée-Morvan *et al.*, 2004). Finalmente, los iones o el plasma producidos por la interacción del cometa con la radiación solar y el viento solar producen una cola que se curva debido al movimiento del cometa y alcanza longitudes de varios millones de kilómetros, se compone de partículas de dimensiones micrométricas que también se subliman. La coma y la cola de un cometa son elementos muy distintivos que permiten diferenciarlos de otros astros y son a su vez los responsables de las espectaculares vistas (Whipple, 1950; Oró, 2000; Festou, *et al.*, 2004; Llorca, 2005).

### 1.2.2 ¿Qué hay en el núcleo y la coma de un cometa?

El agua en estado sólido es el componente más abundante de los cometas. Aproximadamente el 50 % del total de su masa es agua (Llorca, 2005). Su presencia en las comas cometarias se estableció entre las décadas de 1970 y 1980 por las observaciones en infrarrojo de las bandas H y OH. Estas bandas fueron detectadas por el telescopio KAO (Kuiper Airborne Observatory) en los cometas Halley y Wilson (Mumma *et al.*, 1986; Larson *et al.*, 1989).

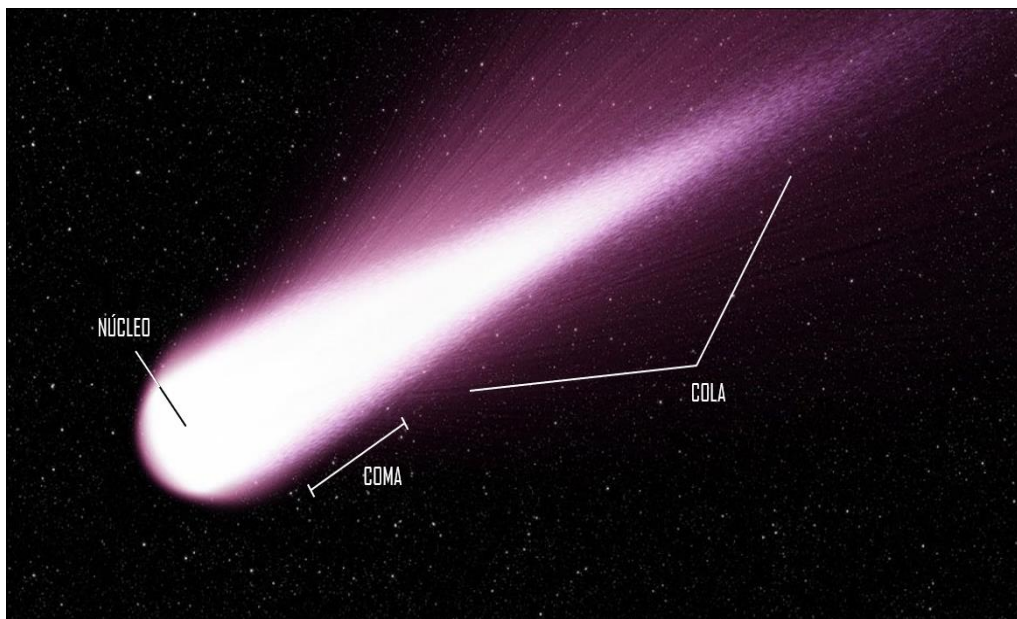


Figura B. Anatomía básica de un cometa. Representación modificada de: <https://zeenews.india.com/tags/comets>

Las mismas bandas fueron detectadas por el espectrómetro IKS IR de Vega 1 en el cometa Halley. Con el telescopio espacial ISO (Infrared Space Observatory) fueron observadas en los cometas Hale-Bopp y Hartley 2 (Crovisier *et al.*, 1997).

Además de agua, los cometas contienen fases minerales entre 22 y 26 % en relación a su masa total (Llorca, 2005). Hanner y Bradley (2004) publicaron datos sobre la composición mineralógica de los cometas, siendo los silicatos los minerales que prevalecían (Hanner y Bradley, 2004). Después del lanzamiento de la sonda Stardust en 1999, la misión retornó a la Tierra con más de mil partículas colectadas de la coma del cometa Wild 2. Se identificaron minerales pertenecientes al grupo de los olivinos [(Mg, Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>] y los piroxenos [(Mg,Fe)SiO<sub>3</sub>] (Llorca, 2005; Brownlee, *et al.*, 2006; Poteet *et al.*, 2011). Los análisis con rayos X indicaron que el cometa contenía forsterita, un mineral en cuya composición abunda el silicio, el oxígeno y el magnesio (Brownlee, *et al.*, 2006). Rosetta fue una de las misiones espaciales más esperadas para el estudio y la exploración de los cometas. Fue lanzada en 2004 con el módulo de aterrizaje Philae, que de manera controlada descendió sobre la superficie del cometa Churyumov-Gerasimenko. COSIMA (Cometary Secondary Ion Mass Analyser) fue uno de los instrumentos que Rosetta empleó para analizar partículas del polvo del cometa. Las partículas fueron colectadas a una distancia de entre 100 y 10 km del núcleo del cometa. Los análisis son consistentes con anteriores publicaciones, dado que la composición elemental de las partículas resultó ser muy heterogénea, detectándose silicatos del grupo de los olivinos y otros silicatos, así como sulfuros de hierro (Hilchenbach *et al.*, 2016).

Gracias a la información recabada por las distintas sondas, hoy se cuenta con información más detallada de la composición de los cometas. Desde el punto de vista de la química prebiótica tanto las moléculas orgánicas como los minerales convergen en un sistema heterogéneo que pudo ser adecuado para la síntesis de moléculas orgánicas con importancia biológica. En la Tabla A, se presenta un concentrado de algunas de las moléculas observadas en cometas. El listado es derivado de estudios espectroscópicos y medidas *in situ* de una selección de cometas.

Algunas de las moléculas detectadas en los cometas han sido estudiadas y un gran porcentaje de ellas son precursoras de moléculas biológicas. Por ejemplo, el ácido cianhídrico (HCN) y la formamida (NH<sub>2</sub>CHO) son precursoras de aminoácidos y bases nitrogenadas como las purinas, mientras que el cianoacetileno (HC<sub>3</sub>N) es un compuesto que puede dar lugar a la formación de pirimidinas. El formaldehído (HCHO) en medio básico da lugar a la formación

de azúcares como la ribosa, mientras que en presencia de una fuente de nitrógeno se obtienen aminoácidos (Chyba *et al.*, 1990). El monóxido de carbono (CO) y el ácido fórmico (HCOOH) bajo ciertas condiciones puede producir ácidos grasos. Todos estos componentes son necesarios para el correcto funcionamiento de una célula (Oró & Cosmovici, 1997).

Tabla A. Moléculas orgánicas simples observadas en cometas.

Molécula	Halley	Hale-Bopp	Hyakutake	Lee	LINEAR	Ikea-Zhang
H <sub>2</sub> O	100	100	100	100	100	100
CO	3.5, 11	12, 23	12, 19-30	1.8-4	≤0.4, 0.9	2, 4-5
CO <sub>2</sub>	3.4	6				
CH <sub>4</sub>	<0.8	1.5	0.8	0.8	0.14	0.5
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0.3	0.1-0.3	0.2-0.5	0.27	<0.12	0.18
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.4	0.6	0.6	0.67	0.11	0.62
CH <sub>3</sub> OH	1.8	2.4	2	2.1	<0.15	2.5
H <sub>2</sub> CO	4	1.1	1	1.3	0.6	0.4
HCOOH		0.09				<0.1
HCOOCH <sub>3</sub>		0.08				
CH <sub>3</sub> CHO		0.02				
NH <sub>2</sub> CHO		0.015				
NH <sub>3</sub>	1.5	0.7	0.5			<0.2
HCN	0.1	0.25	0.1-0.2	0.1-0.3	0.1	0.1-0.2
HNCO		0.10	0.07			0.04

Abundancias relativas de moléculas orgánicas en relación al contenido de agua en los cometas. Tabla modificada de Bockelée y cols. 2004.

Una de las interrogantes en torno a los hallazgos de materia orgánica en los cometas es si estos cuerpos pudieron enriquecer el inventario de moléculas simples en la Tierra primitiva y ¿cómo lograron mantenerse estables en los cometas? De acuerdo con este planteamiento, la Tierra ha capturado materia orgánica del exterior desde su formación (Irvine, 1998). Las estimaciones hechas indican que material exógeno es depositado año con año en el planeta y las cantidades aproximadas son de  $1 \times 10^5$  kg/día (Oró, *et al.*, 1991).

### 1.2.3 ¿La materia orgánica resiste el impacto con la superficie terrestre?

La evidencia geológica, los modelos numéricos y las técnicas de simulación por computadora han apoyado la hipótesis que sugiere, que cuerpos celestes como los cometas y las meteoritas pudieron haber depositado materia orgánica en la Tierra primitiva en un período que se denomina; el gran bombardeo tardío intenso (LHB por sus siglas en inglés) (Chyba *et al.*, 1990; Gomes *et al.*, 2005).

En una publicación hecha por Gomes *et al.* (2005) se propone que el LHB fue ocasionado por la migración rápida de planetas gigantes. Esto debió ocurrir después de un largo

periodo de quiescencia. Durante esta migración las órbitas de los planetas perdieron estabilidad lo que ocasionó la entrada de cuerpos celestes provenientes del sistema solar exterior (Gomes, *et al.*, 2005). El LHB debió comenzar hace aproximadamente 4100 millones de años y finalizar 300 millones de años después. Por lo tanto, se ha sugerido que la materia orgánica que portaban los cometas y las meteoritas pudo llegar a la Tierra y sobrevivir a los impactos.

Los primeros cálculos que aportaron información fueron hechos por Chyba (1990). Los resultados obtenidos demostraron que gran parte de la materia orgánica en los cometas puede sobrevivir a temperaturas que se encuentran por encima de los 576 °C, por aproximadamente 1 s. Cuando penetran la atmósfera la temperatura comienza a descender mucho antes de 1 s, por lo tanto, los compuestos orgánicos en los cometas no alcanzan a experimentar esta tasa de calentamiento por grandes lapsos. Para obtener resultados más precisos en las estimaciones, se consideraron distintas variables; el tamaño y la masa del cuerpo celeste, la velocidad y el tiempo que tarda en impactar la superficie terrestre, así como el ángulo de entrada (Chyba *et al.*, 1990).

Con los datos aportados de las simulaciones se ha propuesto que los cometas dominaron los impactos del LHB en los primeros 30 millones de años. Además, se ha calculado que la materia orgánica depositada por los cometas durante el LHB es de aproximadamente  $1.8 \times 10^{23}$  g, lo cual equivale a 6% de la masa que poseen actualmente los océanos (Gomes *et al.*, 2005).

Aunque se desconoce la composición de la atmósfera en la Tierra primitiva, existen algunos estudios que han sugerido que una atmósfera densa puede incrementar el frenado de caída de los cuerpos celestes. Sin embargo, los cálculos indican que no permanecen el tiempo suficiente para reaccionar con la atmósfera y experimentar fragmentación o pérdida/derretimiento de hielo en el caso de los cometas (Pasek y Lauretta, 2008).

Por otra parte, otros autores propusieron que las ondas de choque generadas durante el impacto de los cuerpos celestes con la superficie terrestre, pueden catalizar reacciones para la síntesis de compuestos orgánicos (Bar-Nun *et al.*, 1970; Barak y Bar-Nun, 1975).

#### **1.2.4 De la formación de compuestos orgánicos en los cometas**

En secciones anteriores se ha discutido sobre la contribución de los cometas como acarreadores de materia orgánica a la Tierra primitiva y cómo permanecen estables tras el impacto con la superficie terrestre. Sin embargo, en el medio interestelar existen fuentes de energía con la que estos cuerpos celestes interactúan: la radiación. En ese sentido, el efecto de

la radiación puede abordarse desde dos perspectivas, 1) ¿la materia orgánica es estable después de ser expuesta a la radiación cósmica o UV? y 2) ¿la radiación puede operar para que la materia orgánica presente en los cometas se vuelva más compleja?

Comencemos por señalar las fuentes de radiación y los efectos que ejercen sobre los cometas. Los rayos cósmicos, la radiación ultravioleta y en menor medida los radionúclidos que están embebidos en los cometas son la principal fuente de radiación a la que está expuesto un cometa. Tanto la radiación cósmica como la de algunos radionúclidos son un tipo de radiación que se conoce como radiación ionizante y tiene la capacidad de ionizar o excitar a la materia con la que interactúa.

Los rayos cósmicos están constituidos por protones y partículas alfa (equivalen a núcleos de helio) de alta energía. Se estima que la dosis de radiación proveniente de los rayos cósmicos es superior a  $1 \times 10^{10} \text{ GeV}^1$  y disminuye cuanto más penetra en el cometa (Draganić y Draganić, 1984).

De igual forma el decaimiento de radionúclidos (en forma de radiación electromagnética y partículas) contribuye para incrementar esta dosis. Los isotopos radiactivos de vida larga como el  $^{235}\text{U}$  aportan  $2.9 \times 10^{-10} \text{ MGy}$ . Mientras que los isotopos de  $^{129}\text{I}$ ,  $^{247}\text{Cm}$  y  $^{244}\text{Pb}$  generan  $9.41 \times 10^{-11} \text{ MGy}$  (Whipple y Stefanik, 1960). Finalmente, los cálculos hechos para radionúclidos de vida corta como el  $^{26}\text{Al}$  indican que su contribución es de  $1.1 \times 10^{-8} \text{ MGy}$  (Draganić & Draganić, 1984), los datos presentados están calculados para un periodo de exposición de  $4.6 \times 10^9$  años.

En el caso particular de los cometas la radiación interactúa con sus diferentes componentes: el agua, la materia orgánica y los minerales, sin embargo, son de especial interés los efectos que ocasiona la radiación ionizante en el agua, puesto que es el elemento más abundante.

Se ha publicado que algunos aminoácidos, (como la alanina, la asparagina, la valina, el ácido aspártico, la cisteína, la isoleucina y la lisina) son estables tras la exposición a dosis de radiación de  $14 \text{ MGy}^2$ , equivalente a la radiación emitida por los radionúclidos por un periodo de  $4.6 \times 10^9$  años (Iglesias-Groth *et al.*, 2010). Sin embargo, otros compuestos detectados en el medio interestelar y los cometas no los son. Tal es el caso del ácido cianhídrico, se observó

---

<sup>1</sup> Electronvoltio (eV), unidad de energía que se define como la energía cinética de un electrón acelerado a través de una diferencia de potencial de 1 voltio:  $1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$  y  $1 \text{ GeV} = 10^9 \text{ eV}$ .

<sup>2</sup> Gray (Gy) es una unidad derivada del Sistema Internacional de Unidades (Joule):  $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg}$  que mide la dosis absorbida de radiación por unidad de masa.  $1 \text{ Gy} = 1 \times 10^{-6} \text{ MGy}$ .



la descomposición de aproximadamente el 70% de las moléculas en disolución acuosa después de haber sido expuesta a altas dosis de radiación gamma (~ 864 kGy) (Colín-García *et al.*, 2010), así mismo, simulaciones experimentales de núcleos cometarios simples demostraron que el ácido fórmico se descompone rápidamente después de la exposición a la radiación (Meléndez-López *et al.*, 2014).

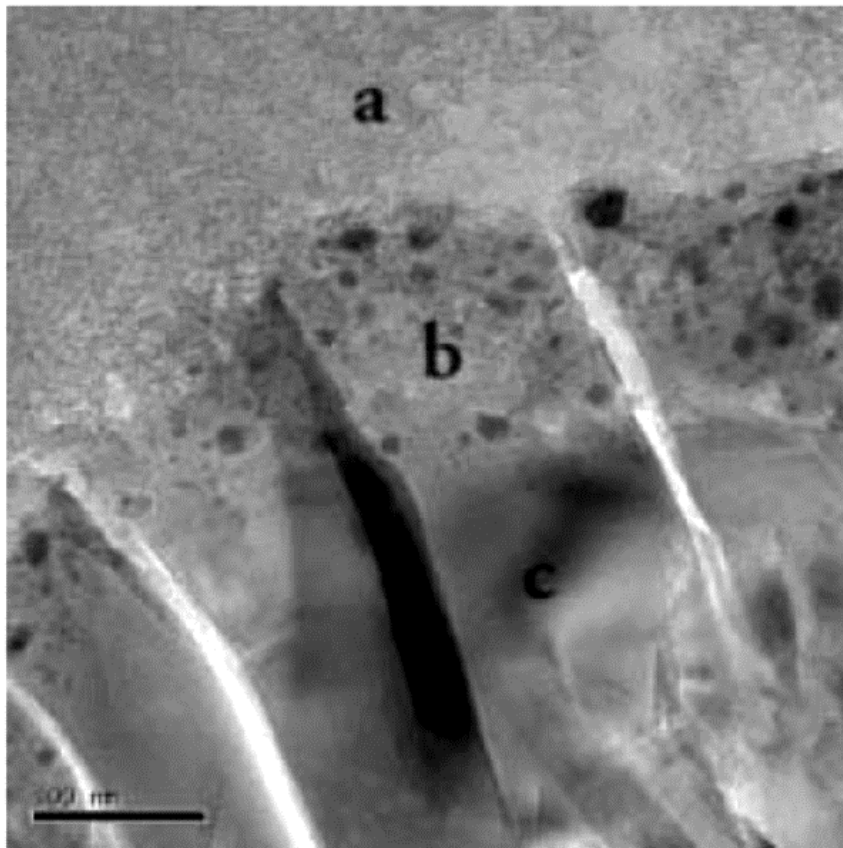
En estos experimentos no solo se ha monitoreado la descomposición de los compuestos orgánicos, también se ha observado la formación de moléculas más complejas. Bennet *et al.* (2007) después de irradiar una mezcla de metanol (CH<sub>3</sub>OH) y CO con un haz de electrones lograron la obtención de glicolaldehído (CH<sub>2</sub>OHCHO). El CH<sub>2</sub>OHCHO es un importante intermediario en la formación de compuestos pre-biológicos más complejos como la ribosa (Bennett y Kaiser, 2007). Otros experimentos lograron identificar glicina y alanina después de exponer a radiación gamma una mezcla de CH<sub>3</sub>OH y HCOOH con montmorillonita (Meléndez-López *et al.*, 2014). Además, la incorporación de minerales en la simulación de núcleos cometarios es un factor que busca comprender el rol que éstos juegan en la estabilidad y síntesis de moléculas orgánicas con importancia biológica.

### **1.2.5 La contribución de los minerales en síntesis prebiótica**

En principio, es importante establecer el origen y la formación de los silicatos que están presentes en las cometas. Desde su detección alrededor de estrellas ricas en oxígeno, los silicatos cristalinos se han observado en ambientes circunestelares de estrellas de secuencia principal, cometas y galaxias infrarrojas ultraluminosas (Poteet *et al.*, 2011). Generalmente, minerales como los olivinos y los piroxenos requieren de altas temperaturas de formación (aproximadamente 800 K). Sin embargo, estos minerales forman parte de las cometas que se encuentran en ambientes donde prevalecen las bajas temperaturas y los hielos que constituyen a estos cuerpos celestes debieron condensar por debajo de 40 K (Brownlee, *et al.*, 2006). Se ha planteado que la formación de los silicatos tiene lugar en las zonas interiores de las nebulosas, donde las temperaturas son altas y posteriormente los minerales son trasladados al exterior, en el caso del sistema solar más allá de la órbita de Neptuno (Brownlee, *et al.*, 2006).

Algunos estudios proponen que la formación de los silicatos en el espacio está mediada por procesos de nucleación. Los cristales de un mineral son el resultado de un proceso de cristalización que puede tener lugar a partir de un fundido (magma), una disolución (salmuera), un vapor (solfataras) o una transformación al estado sólido (metamorfismo). De manera muy

simple, el crecimiento de los cristales pasa primero por una etapa de nucleación, donde se origina el núcleo o semilla a partir del cual el cristal crecerá si supera un tamaño crítico. Finalmente, su morfología y tamaño dependerá del espacio que tenga para crecer. La nucleación del cristal y su crecimiento comienza cuando la concentración de los elementos alcanza un cierto nivel de sobresaturación, que puede ser el resultado de una evaporación (halita), un descenso de temperatura (olivino) o cambios de presión (calcedonia). Si la sobresaturación se mantiene, los núcleos cristalinos continuarán creciendo, dando lugar a varias morfologías cristalinas que se manifiestan por combinaciones específicas de formas cristalográficas y estados de agregación, que reflejan las condiciones cinéticas. En el caso del metamorfismo, los cambios de presión y temperatura favorecen la cristalización por transformación al estado sólido de fases minerales preexistentes (Carenas Fernández, *et al.*, 2014).



Micrografía del corte con micrótopo de un grano de olivino. La imagen se obtuvo con un microscopio electrónico de transmisión. La muestra mineralógica fue colectada del cometa Wild 2 por la misión Stardust. a) Material en el que se recolectó el grano de olivino, b) granos de sulfuro y una fase de hierro y níquel y c) grano de olivino bien preservado. Imagen modificada de Brownlee 2006.

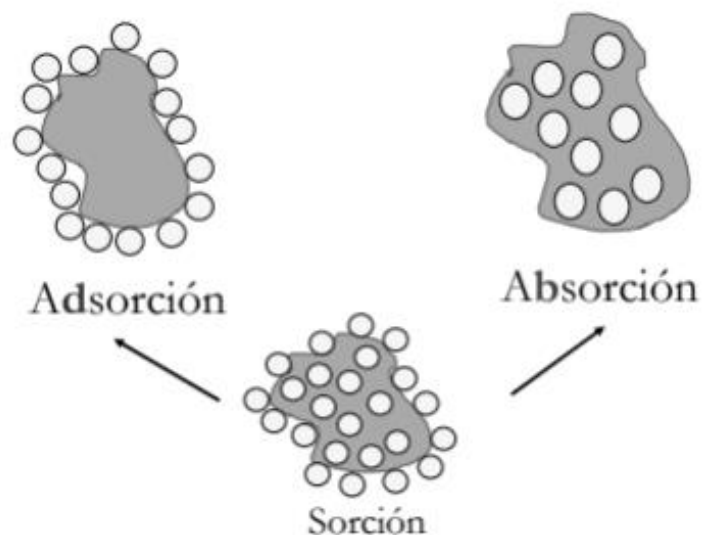
Las simulaciones experimentales dedicadas a entender la formación de silicatos en el espacio (Nuth III *et al.*, 2002) han logrado la formación de agregados de partículas. Partiendo

de pequeñas cantidades de precursores como el silano ( $\text{SiH}_4$ ) y el pentacarbonilo de hierro ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ), además de vapores de metales como el magnesio, potasio, calcio y sodio que fueron sometidos a un proceso de combustión, en una atmósfera de hidrógeno con temperaturas que oscilaban entre 500 y 1500 K. Bajo estas condiciones se logró una reacción donde tuvo lugar la formación de material sólido, los análisis posteriores indicaron la presencia de agregados “esponjosos” de unos cientos o miles de granos. Por otra parte, las observaciones hechas a la protoestrella de Orion A HOPS-68 con el telescopio espacial Spitzer, demostraron la presencia de forsterita ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) (Poteet *et al.*, 2011). Así mismo se ha argumentado que los vapores de silicato de magnesio fácilmente cristalizan en temperaturas de entre 1000 a 1100 K (Nuth III *et al.*, 2002). Estos hechos en conjunto aportan y sustentan la presencia de minerales en el espacio. Por otra parte, los mecanismos por los cuáles son transportados los minerales a los cometas ya se han descrito. Shu *et al.* (2001) han propuesto que las partículas formadas en la nebulosa solar podrían ser lanzadas por un flujo, llamado viento X, desde una región muy cercana al sol joven y transportados balísticamente por encima del plano medio del disco nebuloso más allá de la órbita de Neptuno ( Shu, *et al.*, 2001; Bockelée–Morvan, *et al.*, 2002).

Los estudios que involucran el uso de minerales en simulación de núcleos cometarios son pocos. Por lo tanto, lo que se conoce sobre el papel que pueden desempeñar en la formación de moléculas prebióticas en estos cuerpos es escasa. Bernal (1949) señaló por primera vez la importancia de las arcillas o minerales arcillosos en la química prebiótica, más tarde Goldschmidt (1952) y Cairn-Smith (1966) coincidieron con que los minerales pudieron desempeñar distintos roles como a) catalizadores, b) agentes concentradores, favoreciendo reacciones de polimerización, c) y ejerciendo un efecto protector de moléculas orgánicas (Bernal, 1949; Cairns-Smith, 1966; Colín-García, *et al.*, 2009; Hazen y Sverjensky, 2010; Stephenson, *et al.*, 2016). Sin embargo, los mecanismos que permiten estos efectos aún no se comprenden del todo.

Algunas propiedades que se han estudiado en los minerales contribuyen a entender algunos de los procesos antes mencionados. En ese sentido, existen distintas formas en las que los orgánicos pueden interactuar con la superficie de un sólido, una de ellas es la sorción. La sorción se define como la interacción en la que el adsorbato (sustancia que se “pega”) se mantiene en la superficie del sólido (sorbente) mediante un enlace químico, fuerzas electrostáticas o interacción dipolo-dipolo (Schoonen, *et al.*, 2004). Cuando esta interacción está mediada por un enlace químico se denomina *quimisorción*, mientras que una interacción

débil se conoce como *fisisorción*. Además, se han identificado que estos procesos pueden ocurrir en la superficie (adsorción) del mineral o en el interior (absorción) (Dąbrowski, 2001).



Interacción de moléculas orgánicas con los minerales. Proceso de sorción. Imagen modificada de [http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Unidad3.Fenomenossuperficiales.Adsorcion\\_23226.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Unidad3.Fenomenossuperficiales.Adsorcion_23226.pdf)

Algunos estudios han demostrado que los minerales presentan un efecto dual en la protección y descomposición de moléculas orgánicas en cometas. Probablemente por las interacciones que existen entre las moléculas orgánicas y el mineral. En un sistema heterogéneo constituido por una disolución acuosa de HCN y olivino, se observó que la presencia del mineral favorecía la descomposición del orgánico tras la exposición a radiación gamma (Colín-García *et al.*, 2010). En contraste con los resultados obtenidos por Meléndez *et al.* (2015) donde se recuperó el 100% de guanina expuesta a radiación gamma en un sistema experimental que contenía montmorillonita. (Meléndez-López *et-al.*, 2015).

# CAPÍTULO 2

## HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

---

### 2.1 HIPÓTESIS

Si la materia orgánica que contienen los cometas es estable y puede volverse más compleja en condiciones extremas de temperatura y radiación, es posible que estos cuerpos pudieran haber tenido un papel relevante, contribuyendo con materia orgánica para que ocurriera la evolución química en la Tierra primitiva.

### 2.2 OBJETIVO

Estudiar el efecto de la radiación ionizante en la formación o descomposición de moléculas orgánicas de importancia prebiótica, simulando un núcleo cometario simple.

El núcleo cometario simple es un sistema heterogéneo que contiene un mineral y moléculas orgánicas además de estar expuesto a una fuente de radiación y temperaturas bajas.

#### 2.2.1 Objetivos particulares

- Estudiar la estabilidad de moléculas orgánicas simples como el formaldehído y el ácido fórmico, (identificadas en núcleos cometarios) al ser expuestas a la radiación ionizante, simulando un ambiente de alta radiación, como en el que se encuentran los cometas.
- Identificar moléculas orgánicas más complejas con importancia prebiótica a partir de los compuestos orgánicos irradiados.
- Estudiar la descomposición de las mismas moléculas orgánicas en presencia de un mineral abundante en los cometas como el olivino y otras superficies sólidas como el carbón amorfo.
- Estudiar el efecto de la radiación ultravioleta en hielos de formaldehído y ácido fórmico.

# CAPÍTULO 3

## METODOLOGÍA

---

Se estudiaron dos moléculas detectadas en cometas, el formaldehído y el ácido fórmico. Las disoluciones acuosas de las moléculas de estudio se sometieron a distintos procesos, por ello, el diseño experimental se presenta en dos grandes secciones. La primera parte incluye experimentos a temperatura ambiente (298 K) donde se expusieron las disoluciones a radiación gamma (radiación ionizante) como fuente energética. En la segunda sección se presentan los experimentos donde se expusieron las disoluciones a bajas temperaturas (77 K) y a radiación gamma). Además, se incluye un apartado donde se usó radiación ultravioleta (UV) y temperaturas de 8 K.

Dado que las impurezas pueden ocasionar problemas de reproducibilidad en los experimentos, el agua y el material de vidrio fueron tratados de acuerdo con los procesos establecidos en química de radiaciones (O'Donnell & Sangster, 1970).

### 3.1 EXPERIMENTOS DESARROLLADOS A TEMPERATURA AMBIENTE

A su vez, esta sección está subdividida; en el primer apartado se describen los experimentos usando disoluciones de formaldehído y en la segunda disoluciones de ácido fórmico.

#### 3.1.2 Formaldehído

Preparación de la disolución de formaldehído

Se preparó una disolución acuosa al 1.1% de formaldehído (Sigma® 37%) con agua tridestilada.

- Radiólisis del formaldehído

Se colocaron 5 mL de la disolución acuosa de formaldehído al 1.1% en tubos de ensayo. Se desplazó el oxígeno de la muestra burbujeando con argón durante 15 minutos, todas las muestras irradiadas fueron tratadas con argón. Posteriormente fueron irradiadas con rayos gamma, provenientes de una fuente de  $^{60}\text{Co}$  (Gammabeam 651 PT) localizada en el Instituto

de Ciencias Nucleares. Se aplicaron dosis crecientes de irradiación como se muestra en la Tabla 1. El experimento fue repetido tres veces para cada muestra.

- Análisis de las muestras irradiadas

Para determinar si la radiación gamma promueve la descomposición del formaldehído, se tomaron alícuotas de 3  $\mu\text{L}$  (tres por cada muestra irradiada). Las muestras se analizaron por cromatografía de gases.

Los análisis fueron llevados a cabo en un cromatógrafo Varian 2400, equipado con un detector de ionización de flama, utilizando una columna Chromosorb 102 (100/120) de 1/8 de pulgada de diámetro y una longitud de 4 m. Se usó nitrógeno como gas acarreador con un flujo de 30 mL/min. La temperatura inicial de la columna fue de 60 °C y la final de 230 °C, la temperatura se varió con una tasa de calentamiento de 6 °C  $\text{min}^{-1}$ .

Tabla 1. Dosis aplicadas a las disoluciones de formaldehído 1.1 %

<b>Muestra</b>	<b>Dosis (kGy)</b>
<b>1</b>	0
<b>2</b>	8
<b>3</b>	42
<b>4</b>	80
<b>6</b>	111
<b>7</b>	135
<b>8</b>	160
<b>9</b>	206
<b>10</b>	252
<b>11</b>	319
<b>12</b>	505

Finalmente, se midió el pH de las muestras antes y después de ser irradiadas con papel indicador Panpeha (Sigma®) con un intervalo de 0-14.

- Detección de los productos obtenidos a partir de la radiólisis del formaldehído

-Análisis por cromatografía de gases acoplado a masas (GC-MS)

Se identificaron los productos de descomposición del formaldehído en un intervalo de masas moleculares de 30 a 90 g mol<sup>-1</sup>.

Las muestras irradiadas fueron analizadas en un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 6850 Networks acoplado a un detector de masas Agilent Technologies MSD 5975C con un cuadrupolo. Se utilizó una columna capilar HP-5MS (Agilent Technologies 19091-433E) con las siguientes dimensiones: 30 m × 0.25 mm D. I. y espesor de película de 0.25 µm. Se utilizó helio como gas acarreador con un flujo de 1 mL min<sup>-1</sup>. La temperatura de la columna se programó de 150 a 210 °C con una tasa de calentamiento de 6 °C min<sup>-1</sup>. El volumen de inyección fue de 3 µL.

- Cuantificación del ácido fórmico

Para determinar la concentración de ácido fórmico, como producto de la descomposición del formaldehído por efecto de la irradiación, se utilizó la técnica de titulación volumétrica.

Se usó una solución valoradora de hidróxido de sodio 0.1 N que se adicionó gota a gota a una disolución de concentración conocida de ácido fórmico (1x10<sup>-3</sup> M) a la que previamente se le adicionaron 2 gotas de indicador (fenoftaleína al 0.5%). El volumen de la solución valoradora fue medido y registrado para realizar posteriormente los cálculos de concentración.

Se procedió de la misma manera con las disoluciones de formaldehído irradiadas a diferentes dosis (Tabla 1).

- Identificación de aldehídos y cetonas

Se prepararon derivados de 2,4-dinitrofenilhidracina (DNPH) para identificar aldehídos y/o cetonas. Para proceder adecuadamente las muestras fueron preparadas de acuerdo con el protocolo descrito por Shriner (Shriner *et al.*, 2004) y modificado por Fuentes-Carreón (Aguilar-Ovando *et al.*, 2018). Se agregó una mezcla caliente de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, etanol y agua destilada a la DNPH. Se obtuvo una disolución 0.15 M de DNPH que fue filtrada y almacenada.

Las muestras de formaldehído irradiado se derivatizaron con la disolución de DNPH. Los derivados se filtraron y recuperaron. Posteriormente, fueron secados a temperatura



ambiente, del producto total obtenido se tomaron 0.003 g y se disolvieron en 50 mL de acetonitrilo (Merck®). Fueron analizados por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) en un equipo Thermo-Scientific Dionex Ultimate 3000 con un detector UV. Se utilizó una columna Cortecs C-18 con dimensiones de 2.7  $\mu\text{m}$ , 4.6 mm X 150 mm (Waters®). La fase móvil empleada fue una mezcla de acetonitrilo (Meyer®) y agua (70:30), con un flujo de 0.5 mL  $\text{min}^{-1}$  y presión constante de 1100 psi. El volumen de inyección fue de 20  $\mu\text{l}$ . Los productos fueron detectados a una longitud de onda de 360 nm.

- Interacción del formaldehído con las fases minerales

Para determinar la contribución de las fases minerales en nuestros experimentos se utilizaron forsterita y antracita, como análogos de las superficies minerales relevantes en los cometas. Estas muestras fueron donadas por la Dra. María Colín García del Instituto de Geología, UNAM.

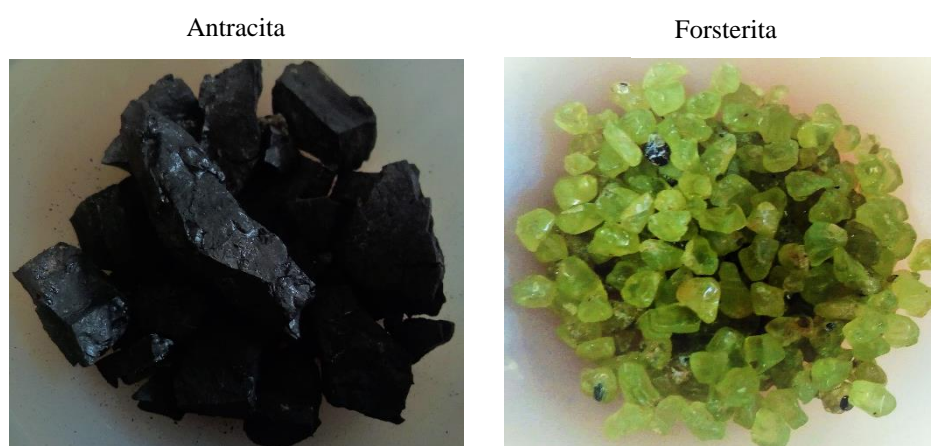


Figura C. Minerales utilizados en la simulación de núcleos cometarios.

- Limpieza y molturado de los minerales

Para evitar contaminación orgánica, las fases minerales se limpiaron de acuerdo al protocolo establecido en el laboratorio.

- Molturado

Se colocaron algunos fragmentos del mineral limpio en un mortero de ágata y se molturó hasta obtener un grano fino.

Se utilizó un tamiz para separar por tamaños los granos obtenidos y se trabajó con aquellos que tenían un tamaño aproximadamente de 0.125 mm Sólo la antracita fue

molturada, debido a que el tamaño de los trozos del mineral no tenían un tamaño uniforme. Los granos de la forsterita tenían un tamaño de 5 mm.

- Caracterización general de las fases minerales

- Difracción de rayos X

Se empleó la difracción de rayos X para estudiar a la antracita y la forsterita. Se usó un Difractómetro EMPYREAN® equipado con filtro de hierro, tubo de cobalto de foco fino y detector PIXcel3D, localizado en el Instituto de Geología. La muestra se homogeneizó mediante un mortero de ágata, se tamizó con una malla 200 (<75micras) y se midió utilizando un porta muestras de aluminio (fracciones no orientadas). La medición se realizó en el intervalo angular  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $90^\circ$  en escaneo por pasos con un “paso” de  $0.003^\circ$  (2 Theta) y un tiempo de integración de 40s por paso.

- Microscopía electrónica de barrido

Los análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) se hicieron en un equipo EVO MA10 de ZEISS®, localizado en el Instituto de Geología. El estudio fue realizado para complementar la información del difractograma. Se empleó un detector de energía dispersa (EDS) de rayos X. El análisis se hizo con granos de 5 mm de diámetro para ambos minerales.

- Exposición de las fases minerales y el formaldehído a la radiación gamma

Se pesó 0.5 g de antracita y se colocó en tubos de cultivo. Posteriormente se agregaron 5 mL de la disolución de formaldehído y se mantuvieron en agitación por 12 h. Se procedió de manera similar con la forsterita. Se pesó 1 g del mineral se colocó en tubos de cultivo y se agitaron por 12 h.

Las muestras que contenían la disolución acuosa de formaldehído y el mineral, fueron expuestas a distintas dosis de radiación gamma. Cada experimento fue reproducido tres veces de manera independiente. El diseño experimental se presenta a continuación en el Diagrama 1:

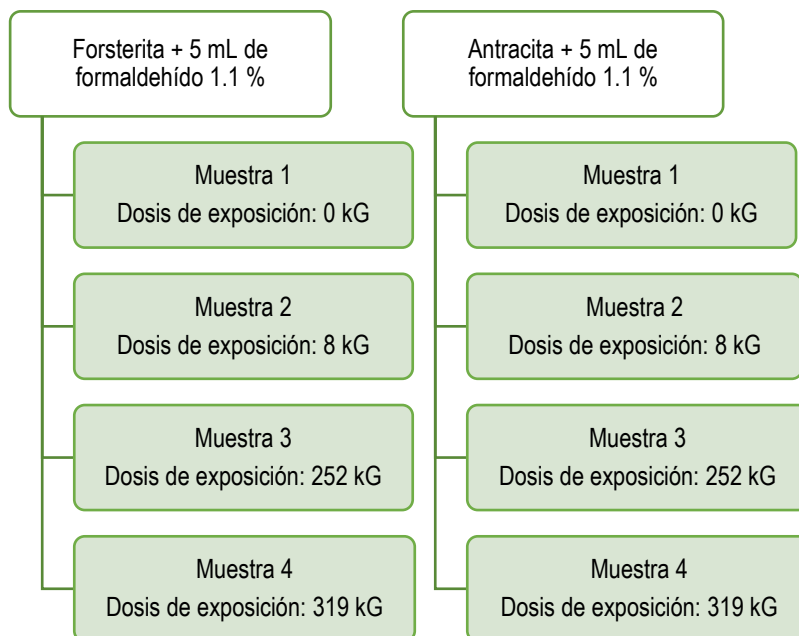


Diagrama 1. Disoluciones de formaldehído 1.1 % fueron mezcladas con forsterita o antracita y expuestas a radiación.

### 3.1.3 Ácido fórmico

#### Preparación de disoluciones de ácido fórmico

Se preparó una disolución acuosa al 0.1 % de ácido fórmico (Sigma® 95%) con agua tridestilada.

- Radiólisis de ácido fórmico

Se colocaron 5 mL de la disolución de ácido fórmico (0.1 %) en tubos de ensayo con una atmósfera de argón. Posteriormente fueron irradiados con rayos gamma, provenientes de una fuente de  $^{60}\text{Co}$  (Gammabeam 651 PT) a diferentes dosis (0, 8, 42, 70 y 90 kGy).

Para determinar si la radiación ionizante promueve la descomposición del ácido fórmico se utilizó la técnica de titulación volumétrica. Esta técnica se describió en párrafos previos.

- Cuantificación de productos obtenidos a partir de la radiólisis del ácido fórmico

Se utilizó un electrodo (Orion™ 9502BNWP) combinado de ion selectivo (ISE) para la detección de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) en disolución.

Se calibró el electrodo usando una disolución estándar de  $\text{CaCO}_3$   $1 \times 10^{-2}$  M y una disolución  $1 \times 10^{-4}$  M a partir del estándar. Se tomaron 50 mL de las disoluciones estándar ( $1 \times 10^{-2}$  M y

$1 \times 10^{-4}$  M) y se agregaron 5 mL de disolución amortiguadora de  $\text{CO}_2$  a cada una, se tomaron las lecturas con el electrodo.

Posteriormente, se tomaron 50 mL de las muestras de ácido fórmico irradiadas se les adicionó 5 mL de disolución amortiguadora de  $\text{CO}_2$  y se tomaron las lecturas.

- Interacción del ácido fórmico con las fases minerales

Se pesó 0.5 g de antracita y se colocó en tubos de cultivo posteriormente se agregaron 5 mL de la disolución de ácido fórmico y se mantuvieron en agitación por 12 h. Se procedió de manera similar con la forsterita, se pesó 1 g del mineral se colocó en tubos de cultivo y se agitaron por 12 h.

Las muestras fueron expuestas a distintas dosis de radiación gamma, cada experimento fue reproducido tres veces de manera independiente, el diseño experimental se presenta en el Diagrama 2.

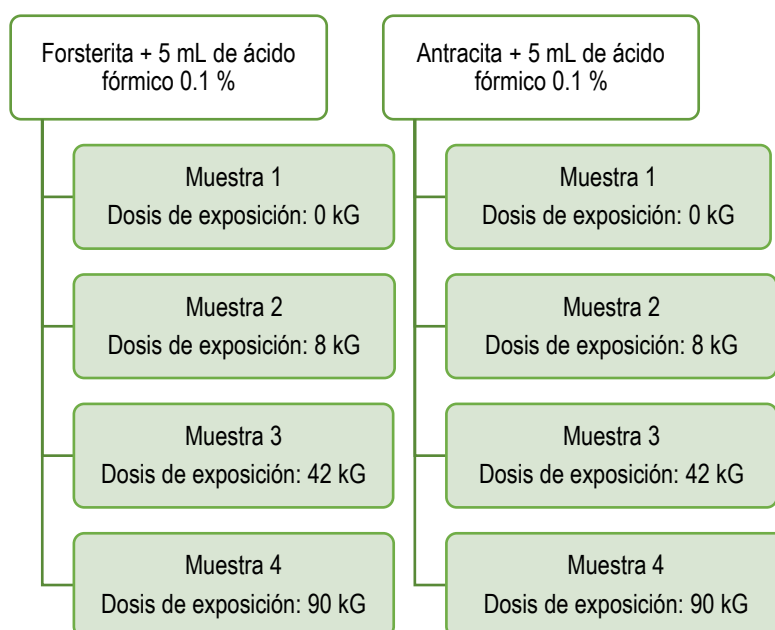


Diagrama 2. Disoluciones de ácido fórmico 0.1 % fueron mezcladas con forsterita o antracita y expuestas a radiación.

## **3.2 EXPERIMENTOS DESARROLLADOS EMPLEANDO TEMPERATURAS DE 77 Y 8 K**

### **3.2.1 Formaldehído**

- Radiólisis de hielos de formaldehído

Se tomaron 5 mL de disolución formaldehído 1.1 % y se colocaron en tubos de ensayo. La disolución fue desgasificada. Los tubos fueron congelados con nitrógeno líquido y se depositaron en un vaso Dewar para mantener la temperatura durante toda la irradiación.

Las dosis aplicadas fueron de 160, 252, 319, 430, 645, 967 y 1289 kGy. La descomposición del formaldehído fue analizada por cromatografía de gases como se describió anteriormente. Se cuantificaron los productos de radiólisis por titulación volumétrica, la técnica fue detallada en secciones anteriores.

- Radiólisis de hielos de formaldehído y forsterita

Se tomaron 5 mL de formaldehído 1.1 % y 1 g de forsterita que se colocaron en tubos de ensayo. La mezcla fue desgasificada y congelada con nitrógeno líquido. Posteriormente, los tubos de ensayo fueron depositados en un vaso Dewar. La descomposición del formaldehído fue analizada por cromatografía de gases como se describió anteriormente.

### **3.2.2 Ácido fórmico**

Estos experimentos se hicieron en el Laboratorio para la Simulación de la Evolución de Ambientes Interestelares y Planetarios en el Centro de Astrobiología (CAB) en Madrid, España bajo la dirección del Dr. Guillermo Manuel Muñoz Caro.

- Películas de hielo de ácido fórmico fueron expuestas a radiación UV

Las pruebas se realizaron en una cámara de ultra alto vacío, ISAC (Interstellar Astrochemistry Chamber). La cámara está diseñada para el estudio de sólidos como películas de hielo, materia orgánica y silicatos en ambientes interestelares. En ISAC se pueden caracterizar las propiedades físicas y químicas de los sólidos, así como su evolución debido a la irradiación con radiación UV al vacío y al procesamiento térmico. La cámara permite mantener temperaturas hasta de 5 K y presiones de base hasta de  $2.5 \cdot 10^{-11}$  mbar (Muñoz-Caro *et al.*, 2008)

Concretamente, los experimentos se diseñaron para la formación de películas de ácido fórmico. Una capa de hielo se formó mediante la deposición de vapores de ácido fórmico sobre un “dedo frío” a 8 K, logrado por medio de un criostato de helio de ciclo cerrado. La película fue irradiada con una lámpara de UV durante 120 minutos, se estima que la lámpara proporciona  $2.5 \times 10^{14}$  fotones  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ , en promedio la energía es de 8.8 eV (Muñoz-Caro *et al.*, 2014).

La evolución de la muestra sólida fue monitoreada *in situ* por espectroscopía de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) con un equipo Vertex 70 Bruker. Las especies volátiles fueron monitoreadas por espectrometría de masas con cuadrupolo (QMS) de la marca Pfeiffer Prisma. Para obtener los volátiles, la película se calentó de manera controlada hasta 200 K con una tasa de calentamiento de  $3 \text{ K min}^{-1}$ .

## RESULTADOS

---

La presentación de los resultados está organizada de la siguiente manera: en la primera sección se describen los análisis de las fases minerales, la forsterita y la antracita. La segunda sección se encuentra todos los datos obtenidos del trabajo que se hizo con las disoluciones de formaldehído expuestas a radiación gamma. En la tercera sección, se presentan las diluciones de ácido fórmico tratadas con radiación gamma y UV.

### 4.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS FASES MINERALES

- **Antracita**

A simple vista, la antracita presenta colores que van del gris acero al negro, y en su superficie se pueden notar destellos brillantes casi metálicos (Fig. 1 A). En la Figura 1 B, el análisis elemental por SEM-EDS (semicuantitativo) indica que el mayor componente de la muestra es el carbono. Las secciones marcadas con círculos corresponden a las diferentes zonas analizadas. Otros elementos detectados fueron el oxígeno, el silicio y el aluminio.

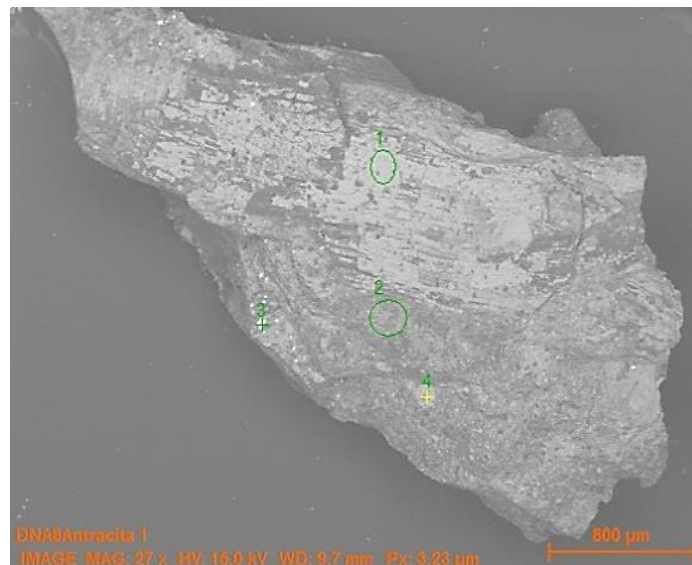


Figura 1 A. Micrografía representativa de antracita tomada por SEM, aumento 27X.

Por otra parte, el patrón de difracción de rayos X indica que el carbono de la muestra es un sólido amorfo; es decir, los átomos que lo constituyen están distribuidos al azar, no

presentan un patrón ordenado. La única forma cristalina del carbono es el grafito y no se detectó en la muestra analizada. Sin embargo, se detectaron trazas de caolinita y cuarzo, minerales que están constituidos por silicio y oxígeno, y aluminio en el caso de la caolinita, datos que coinciden con el análisis elemental por SEM (Fig. 1 B). Concretamente, la antracita fue seleccionada para representar en las simulaciones de núcleos cometarios una superficie de materia carbonosa, es decir, un análogo composicional más no de origen. La selección de una superficie de carbono se basó en la literatura, donde se señala la presencia de carbono sólido amorfo en el polvo cometario del Halley, resultado de los análisis hechos por las sondas Giotto y Vega (Kissel, Brownlee, *et al.*, 1986; Kissel, Sagdeev, *et al.*, 1986) y más recientemente a la detección de materia carbonácea en el cometa Churyumov–Gerasimenko derivado de las mediciones de los instrumentos a bordo de Rosetta (Fray *et al.*, 2016).

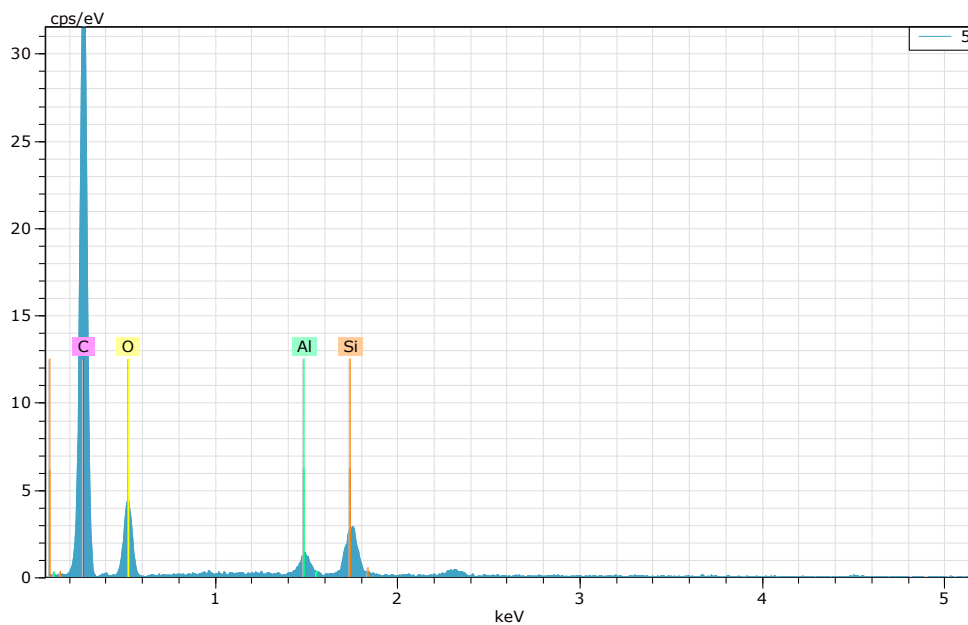


Figura 1 B. Análisis elemental semicuantitativo por EDS.

- **Forsterita**

Los minerales más abundantes en los cometas pertenecen al grupo de los olivinos y piroxenos (Ehrenfreund, 2001; Llorca, 2005; Brownlee, *et al.*, 2006). En los análisis por infrarrojo de los cometas Hale-Bopp y Tempel 1 se identificaron las dos fases. En las muestras de polvo cometario colectadas por la sonda Stardust del cometa Wild 2 se encontraron grandes cantidades de forsterita (olivino) y enstatita (piroxeno) (Brownlee, *et al.*, 2006).



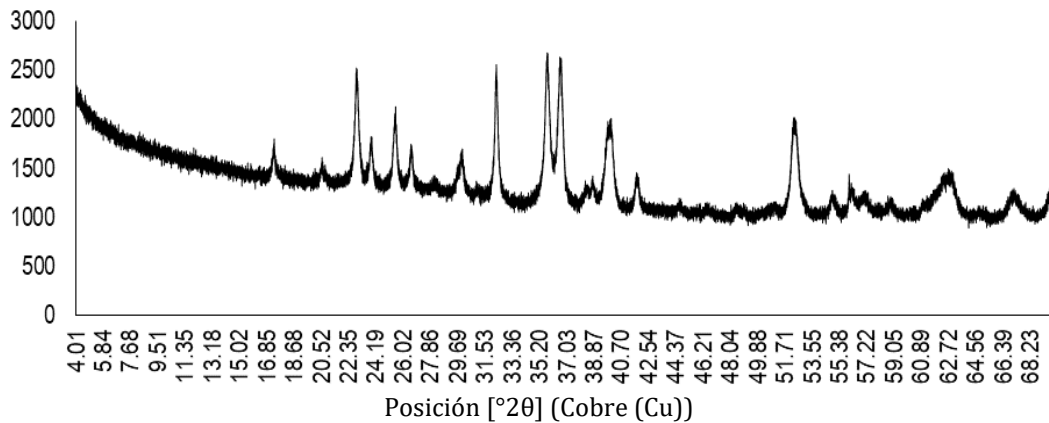


Figura 2 A. Análisis por difracción de rayos X de forsterita.

Para las simulaciones hechas en este trabajo, se eligió a la forsterita ( $Mg_2SiO_4$ ), un mineral que presenta una coloración que varía del amarillo a verde claro o verde olivo y de apariencia vítrea. Los análisis de composición elemental indicaron que el oxígeno y el magnesio son los elementos más abundantes, seguido del silicio y presentando en menor cantidad hierro y aluminio; mientras que el patrón de difracción de rayos X coincide con los publicados para la forsterita (Fig. 2 A) en las bases de datos (<https://www.mindat.org/min-1584.html>). En la Figura 2 B se presenta una micrografía de un grano de olivino con un tamaño aproximado de 5 mm.

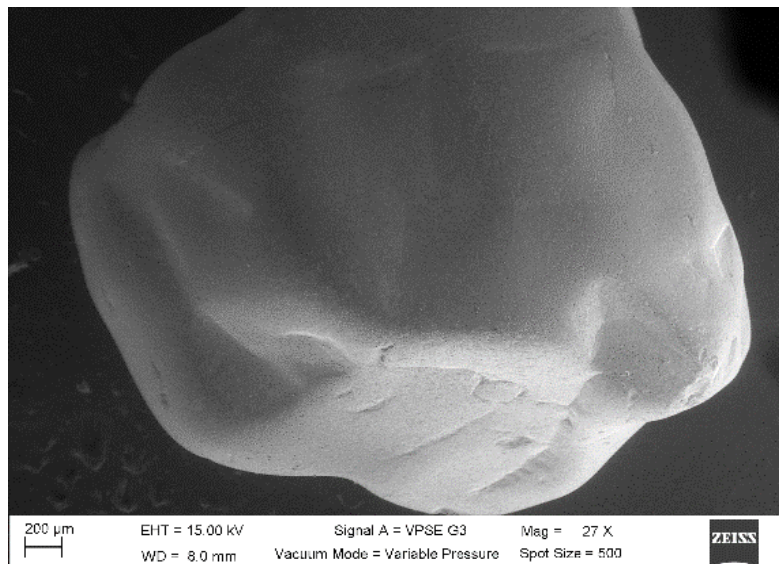


Figura 2 B. Micrografía representativa de antracita tomada por SEM, aumento 27X.

## 4.2 EXPOSICIÓN DE DISOLUCIONES DE FORMALDEHÍDO A RADIACIÓN GAMMA

- **El ácido fórmico y el glicolaldehído, principales productos de la radiólisis del formaldehído**

Los resultados indican que la radiación gamma promueve la descomposición del formaldehído en disolución acuosa a temperatura ambiente. En la Figura 3 se observa que el porcentaje de descomposición del formaldehído aumenta cuanto mayor es la dosis de radiación aplicada. Sin embargo, se observó en el intervalo de dosis de 111 a 252 kGy que esta tendencia cambia y se registra un aumento en el porcentaje de formaldehído. Este comportamiento se debe a un proceso de regeneración del formaldehído a partir de sus productos radiolíticos mediados por fenómenos de cinética por competencia y la difusión de las especies presentes en las disoluciones irradiadas. Esto será discutido ampliamente en la siguiente sección.

La descomposición del formaldehído estuvo acompañada de variaciones en el pH de las disoluciones. El pH de las muestras irradiadas cambió notablemente, de 5.5 sin irradiar hasta 2 después de aplicar dosis mayores a 160 kGy.

Se ha publicado que uno de los productos de descomposición del formaldehído es el ácido fórmico (Navarro-González, *et al.*, 1991), lo que justifica estos cambios en el pH de las disoluciones irradiadas. Con base en estos datos y en análisis posteriores por GC-MS, se detectó una masa de  $46 \text{ g mol}^{-1}$  que corresponde a la del ácido fórmico (Fig. 4), con esta información se confirmó que también en nuestros experimentos se forma esta molécula.

Se calcularon las concentraciones molares por titulación volumétrica (Fig. 5) en las muestras irradiadas y se encontró que el ácido fórmico incrementa gradualmente en función de la dosis aplicada. Con dosis de 319 kGy se encontró el mayor valor de molaridad de ácido fórmico: 0.02 M.

Otro de los productos identificado en las muestras irradiadas de formaldehído fue el glicolaldehído, esta molécula es de particular interés en estudios sobre química prebiótica ya que representa el primer intermediario para la síntesis de azúcares y es considerado con el azúcar más simple (Cleaves, 2008). Los derivados de DNPH fueron analizados por HPLC, donde se detectó DNPH-glicolaldehído con un tiempo de retención de aproximadamente 4.5 min, similar al del estándar previamente preparado (Fig. 4).

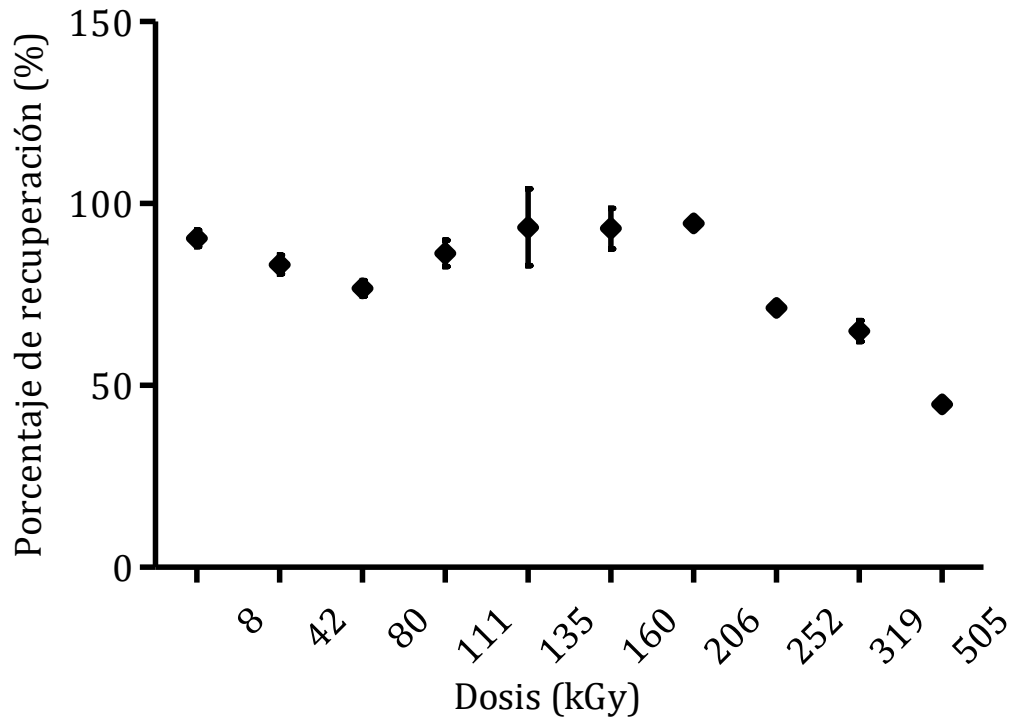


Figura 3. Formaldehído en disolución acuosa 1.1% expuesta a radiación gamma a temperatura ambiente. El remanente fue calculado por cromatografía de gases. Modificada de López-Islas *et al.*, 2018.

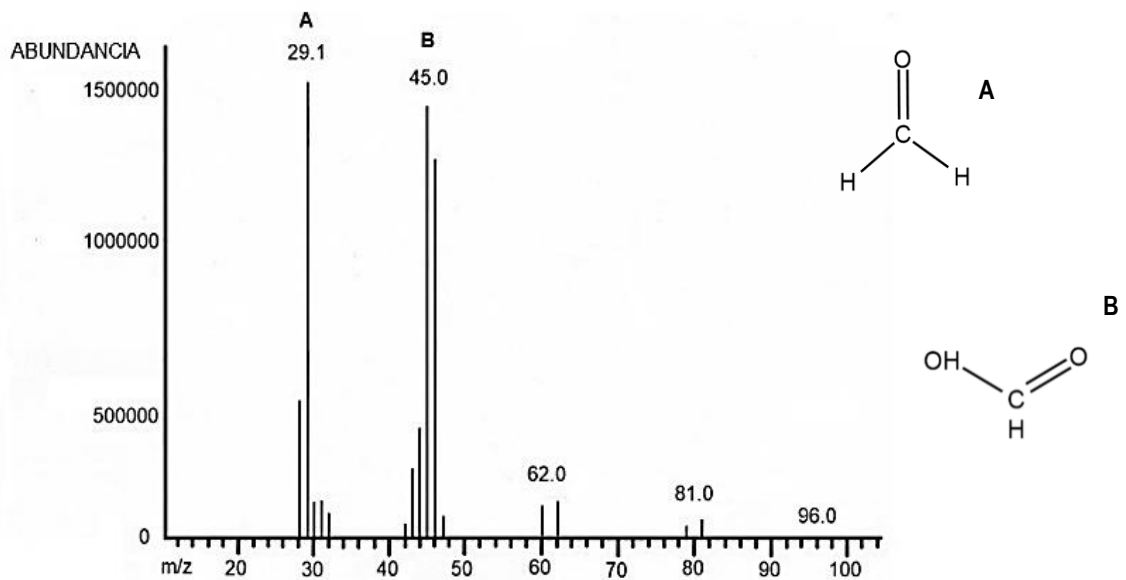


Figura 4. Ácido fórmico detectado en disolución de formaldehído 1.1 % expuesto a radiación gamma por GC-MS. (A) Formaldehído m/z 30, (B) ácido fórmico m/z 46. Modificada de López-Islas *et al.*, 2018.

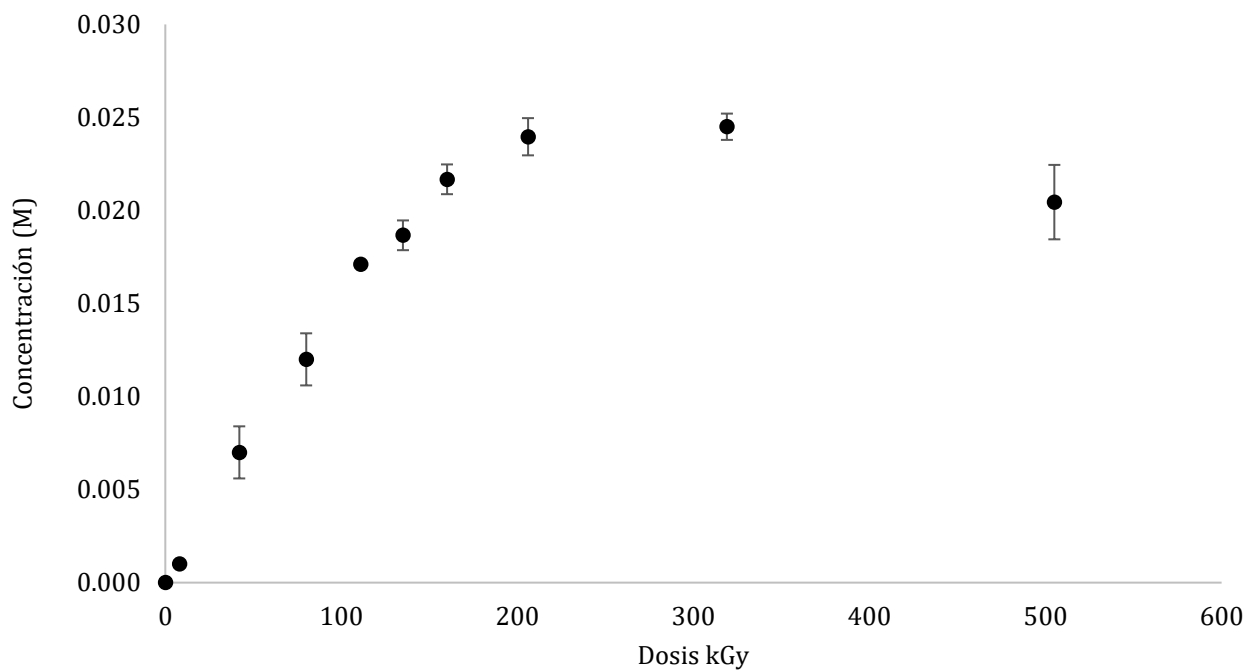


Figura 5. Cuantificación por titulación volumétrica de ácido fórmico a partir de disoluciones irradiadas de formaldehído al 1.1% expuestas a radiación gamma. Modificada de López-Islas *et al.*, 2018.

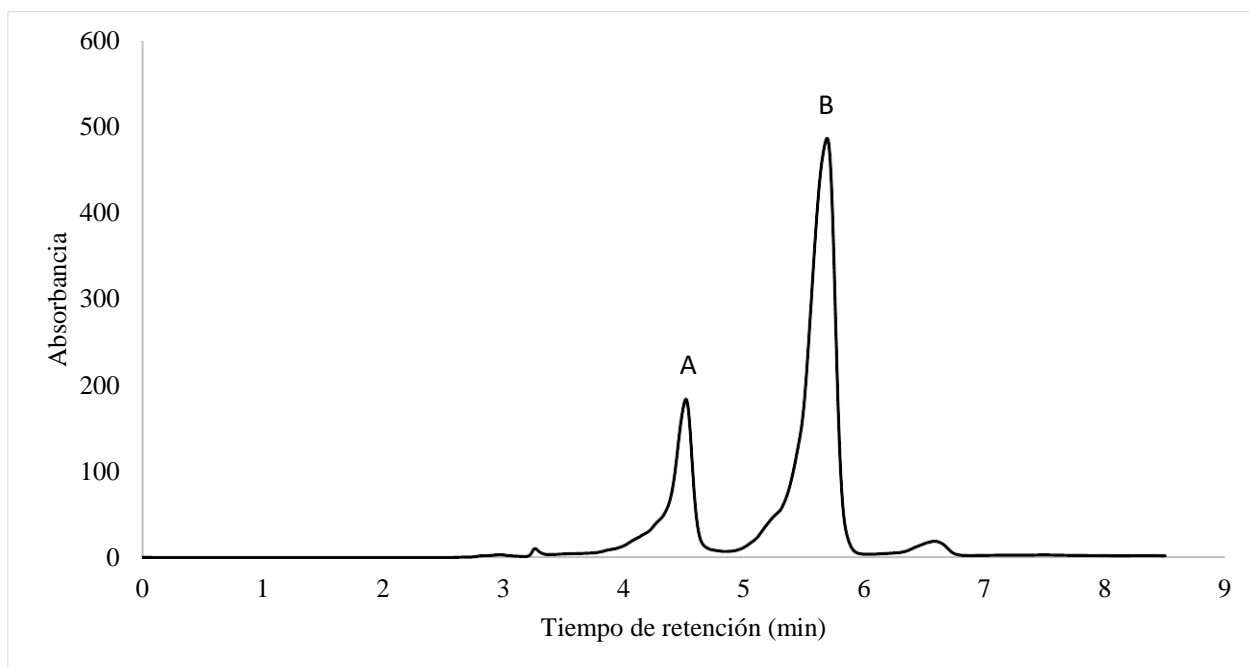


Figura 6. Muestras de formaldehído al 1.1 % expuestas a radiación gamma. Las muestras fueron derivatizadas con DNP para su posterior análisis por HPLC con detector UV. A) DNP-glicolaldehído B) DNP-formaldehído.

- **Contribuciones de las superficies minerales en la estabilidad del ácido fórmico expuesto a la radiación gamma.**

En los siguientes experimentos, se expusieron disoluciones acuosas de formaldehído al 1.1 % a radiación gamma en contacto con forsterita y antracita. Los resultados obtenidos, se muestran en las Figuras 7 y 8.

El porcentaje de recuperación de formaldehído es ligeramente mayor (82, 85 y 77 %) cuando se irradia en contacto con forsterita en contraste con las muestras que fueron expuestas sin el mineral. Esta tendencia es más notoria en los experimentos donde el mineral empleado fue la antracita (Fig. 8), el porcentaje recuperado de formaldehído con dosis de 80, 160 y 319 kGy es 89, 90 y 77 % respectivamente. Adicionalmente, se cuantificó el ácido fórmico producto de la radiólisis del formaldehído. Se esperaba que la cantidad del producto radiolítico disminuyera en comparación con los rendimientos obtenidos a partir de las diluciones irradiadas a temperatura ambiente sin los minerales. En la Tabla 2, se observa que la cantidad de ácido fórmico es menor cuando se irradia en contacto con los minerales; por lo tanto, los datos sugieren que estos podrían conferir un papel protector a las moléculas orgánicas ante la radiación.

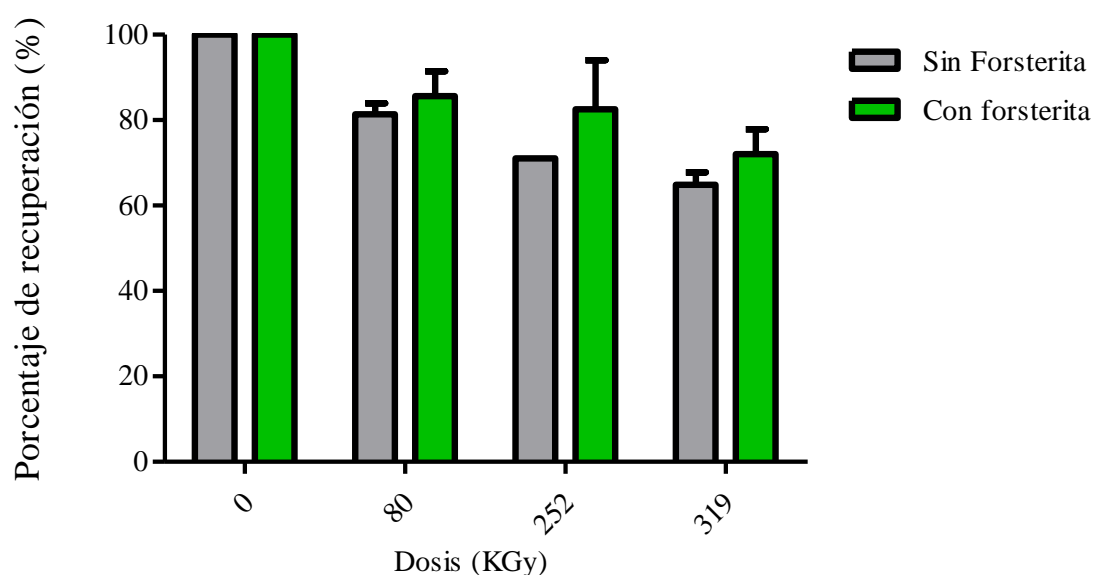


Figura 7. Disoluciones de formaldehído 1.1 % irradiadas en contacto con forsterita. El porcentaje de recuperación se cuantificó por cromatografía de gases.

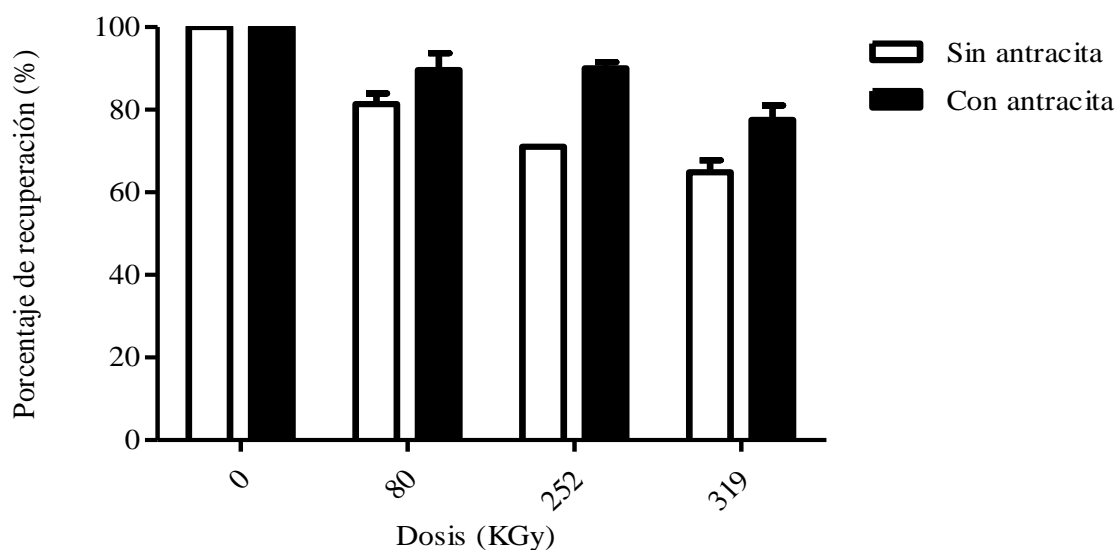


Figura 8. Disoluciones de formaldehído 1.1 % irradiadas en contacto con antracita. El porcentaje de recuperación se cuantificó por cromatografía de gases.

Tabla 2. Cuantificación de ácido fórmico por titulación volumétrica.

Dosis (kGy)	Temperatura ambiente	Forsterita	Antracita
0	0 M	0 M	0 M
80	0.012 M	0.008 M	0.010 M
252	0.080 M	0.014 M	0.023 M
319	0.024 M	0.015 M	0.028 M

Cálculo de la molaridad del ácido fórmico por titulación volumétrica a partir de disoluciones de formaldehído expuestas a radiación gamma en presencia y ausencia de minerales.

- **Hielos de formaldehído**

Otro de los aspectos fundamentales en la simulación de núcleos cometarios son las implicaciones de las bajas temperaturas en la estabilidad de las moléculas orgánicas cuando se exponen a la radiación gamma. En ese sentido, se observó el comportamiento de hielos de formaldehído (1.1 %) que se mantuvieron a 77 K durante la exposición a la radiación gamma.

Los resultados obtenidos indican que el formaldehído se mantiene estable bajo las condiciones señaladas anteriormente. En la Figura 9 se presentan los cálculos del porcentaje de recuperación del formaldehído, aproximadamente el 80 % de la molécula se recupera tras la exposición a altas dosis de radiación gamma (430-1289 kGy). Este comportamiento se debe fundamentalmente a la tasa de difusión y formación de radicales en sólidos. Los radicales son los principales mediadores de las reacciones que promueven la de descomposición del formaldehído. También se les atribuye la formación de nuevas moléculas a partir de los productos radiolíticos del formaldehído. Otro factor importante para preservar al formaldehído en estas condiciones es la absorción de una parte de la radiación por el hielo (la mayor parte agua). Estos fenómenos se discutirán ampliamente en la discusión.

Finalmente, se diseñó un experimento donde se combina el efecto de la radiación, los minerales y las bajas temperaturas (que implica la formación de hielos) sobre las moléculas de formaldehído. En la gráfica 10 se observa que, las moléculas de formaldehído permanecen estables tras la exposición a dosis altas de radiación gamma (319 kGy) en contacto con la forsterita, recuperándose por encima del 90% de las moléculas.

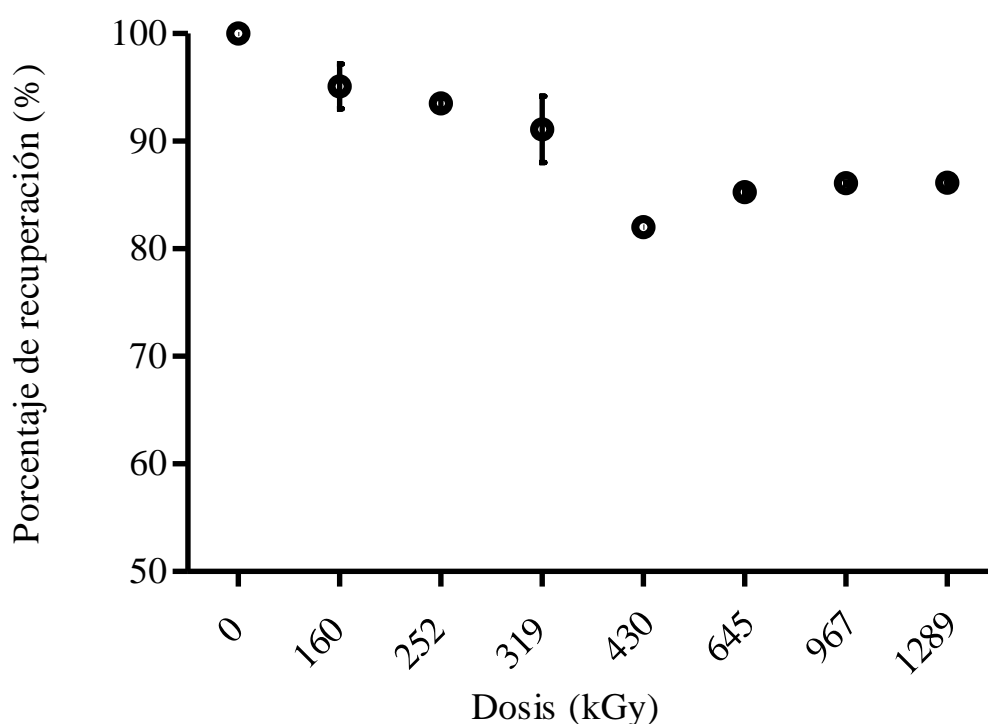


Figura 9. Porcentaje de recuperación de hielos de formaldehído 1.1 % (77 K) tras exposición a radiación gamma. Calculado por cromatografía de gases.

En la Tabla 3 se presenta la comparación del porcentaje de formaldehído recuperado bajo las distintas condiciones experimentales. La tendencia indica que, la presencia de superficies sólidas como los minerales y los hielos juegan un papel determinante en mantener la estabilidad de la molécula (319 kGy) recuperándose 94.2 %. En contraste, se observa que las muestras que fueron irradiadas en ausencia del mineral y en disolución acuosa, con la misma dosis aplicada solo se recuperó el 64.93 % del formaldehído.

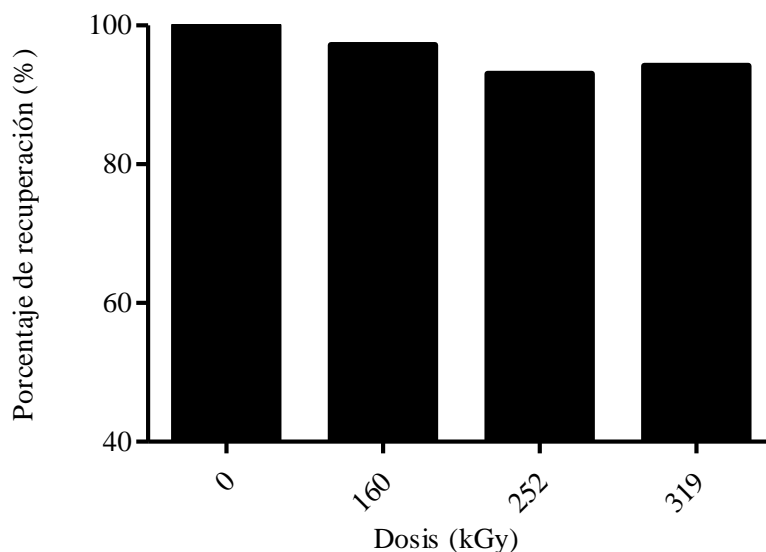


Figura 10. Porcentaje de recuperación de formaldehído 1.1 % tras la exposición a radiación gamma en contacto con forsterita (77 K). Calculado por cromatografía de gases.

Tabla 3 Porcentaje de recuperación bajo las distintas condiciones experimentales.

Porcentaje de recuperación del formaldehído (%)					
Temperatura ambiente		Minerales		Bajas temperaturas	
Dosis (kGy)	Disolución acuosa (%)	Forsterita (%)	Antracita (%)	Sin forsterita (%)	Con forsterita (%)
0	100	100	100	100	100
80	76.69	85.67	89.67	-	-
160	93.13	-	-	95.1	97.2
252	71.33	82.5	90	93.5	93
319	64.93	72	77.5	91.1	94.2
430	-	-	-	82	-
505	44.77	-	-	-	-
645	-	-	-	85.25	-
967	-	-	-	86.10	-
1289	-	-	-	86.15	-

El remanente fue calculado por cromatografía de gases.



### 4.3 EXPOSICIÓN DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DE ÁCIDO FÓRMICO A LA RADIACIÓN GAMMA

- **Dióxido de carbono uno de los productos de la radiólisis del ácido fórmico**

El ácido fórmico es una molécula que se ha detectado en los cometas y en el medio interestelar, es el ácido orgánico más simple y es muy lábil (Umstead y Lin, 1978; Akiya y Savage, 1998; Yu y Savage, 1998) Para entender los efectos de la radiación, se diseñaron experimentos donde se prepararon disoluciones acuosas al 0.1 % de ácido fórmico que fueron expuestas a distintas dosis. En la Figura 11 se presentan los cálculos de la concentración molar del ácido fórmico después de irradiarse. Cuando se aplican dosis de 90 kGy disminuye su concentración. En comparación con los experimentos en disolución acuosa del formaldehído, el ácido fórmico es mucho más susceptible a los efectos de la radiación provocando una rápida descomposición. Este comportamiento estuvo acompañado del incremento en la formación de dióxido de carbono, uno de los productos radiolíticos del ácido fórmico. En la Figura 12 se presenta una gráfica con las estimaciones de su concentración, cuanto mayor es la descomposición del ácido fórmico, mayor la concentración de dióxido de carbono.

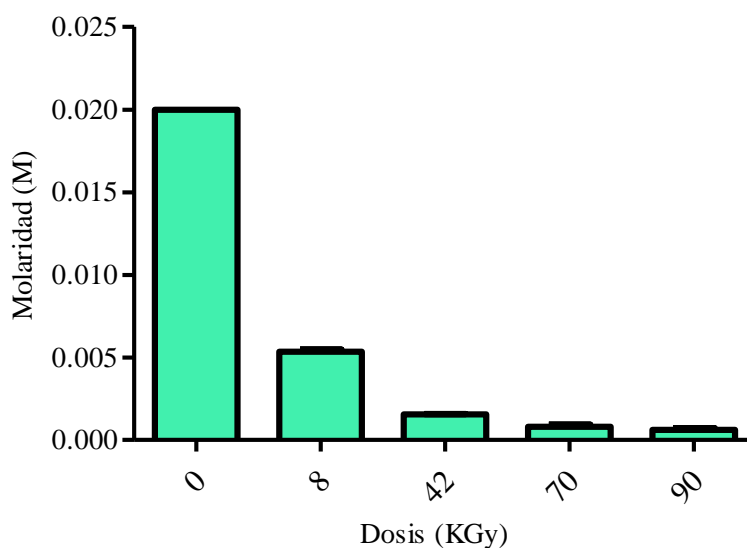


Figura 11. Concentración de disoluciones de ácido fórmico 0.1% después de exponer a radiación gamma, los cálculos fueron hechos por titulación volumétrica.

- **Contribución de las superficies minerales en la estabilidad del ácido fórmico expuesto a radiación gamma**

Se expusieron disoluciones de ácido fórmico 0.1 % (equivale a 0.02 M) a radiación gamma en contacto con forsterita y antracita. Los resultados obtenidos, se muestran en las Figuras 12 y 13.

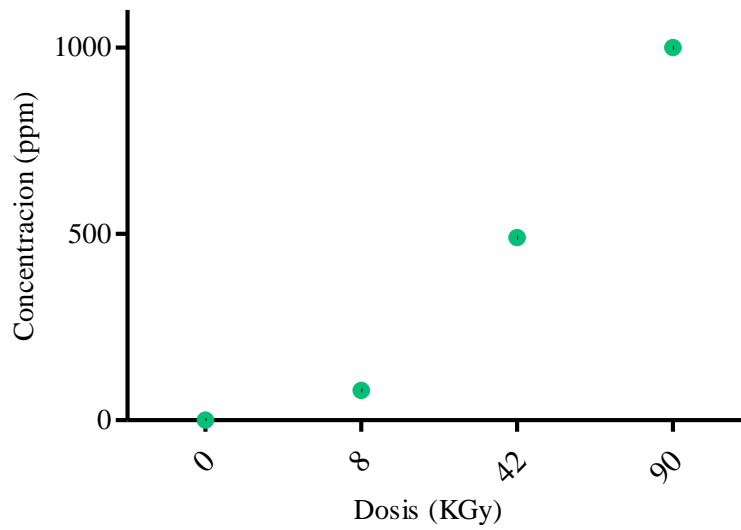


Figura 12. Concentración de CO<sub>2</sub> después de exponer ácido fórmico a radiación gamma. Se usó un electrodo de ion selectivo específico para la cuantificación de CO<sub>2</sub>.

Los datos nos sugieren que los minerales confieren una protección muy sutil al ácido fórmico ante la radiación gamma. La concentración calculada para el ácido fórmico irradiado en contacto con forsterita es ligeramente mayor (0.006 y 0.002 M) que cuando las muestras son expuestas a la radiación sin el mineral. Esta tendencia se mantiene en los experimentos donde el mineral empleado es la antracita (Fig. 13). La concentración molar del ácido fórmico es de 0.006, 0.003 y 0.00007 M cuando se aplican dosis de 8, 42 y 90 kGy.

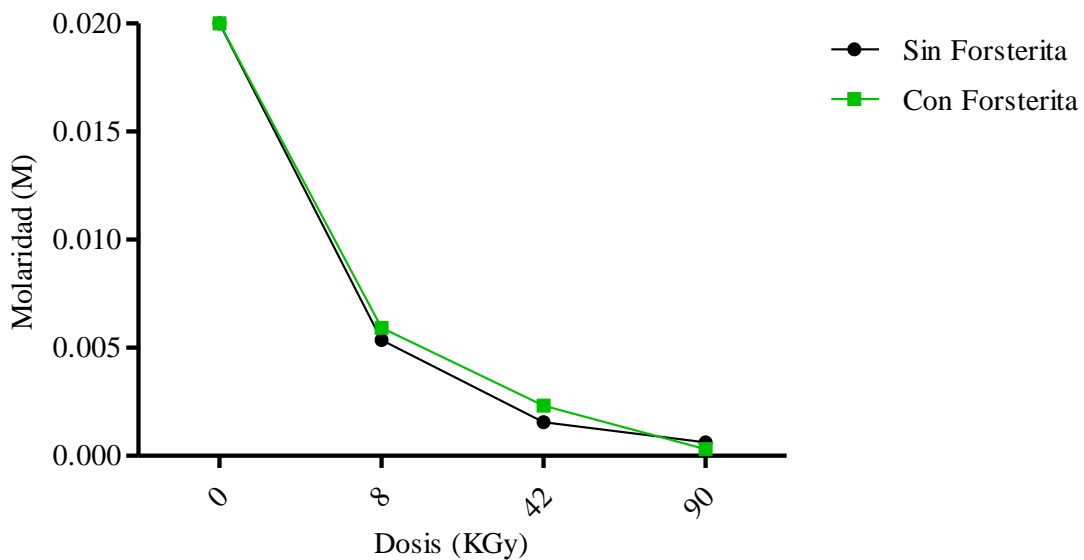


Figura 13. Concentración molar de disoluciones de ácido fórmico 0.1 % tras la exposición a radiación gamma en contacto con forsterita.

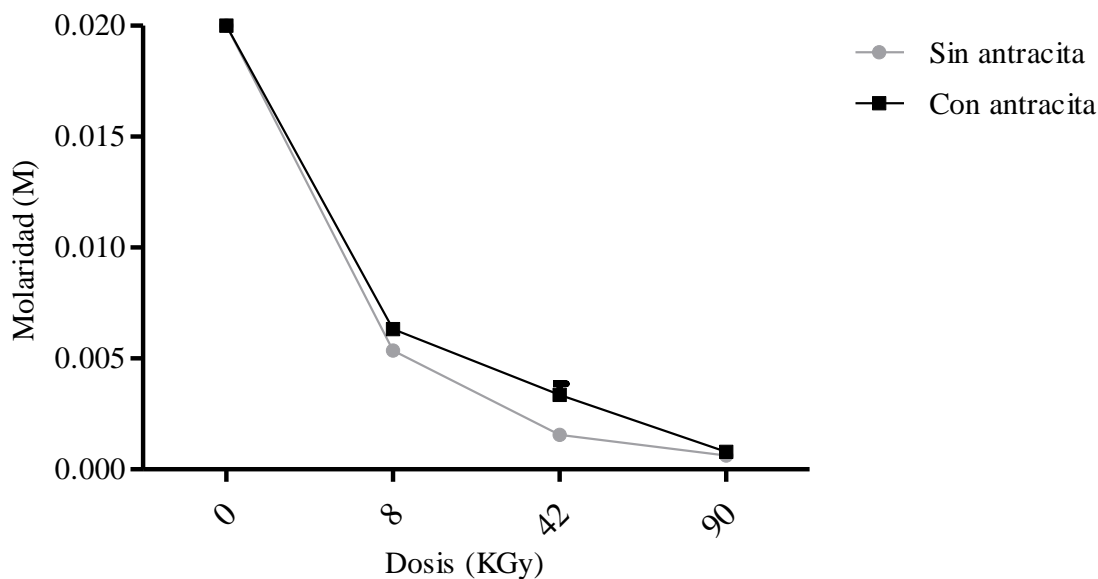


Figura 14. Concentración molar de disoluciones de ácido fórmico 0.1 % tras la exposición a radiación gamma en contacto con antracita.

- **Hielos de ácido fórmico**

En la Figura 14 se presenta el espectro IR del ácido fórmico antes (línea punteada) y durante la irradiación. Las bandas que se tomaron como referencia fueron las siguientes: C=O entre  $\sim 1600-1800\text{ cm}^{-1}$  C-O en  $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$  y se evaluaron durante el fotoprocesamiento de la película.

Las absorbancias de las bandas disminuyen cuanto mayor es la exposición a la radiación UV. Simultáneamente, se puede observar la aparición de bandas que van incrementado en las regiones  $\sim 2350\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al  $\text{CO}_2$  y la banda de  $\sim 2150\text{ cm}^{-1}$ . Ambas moléculas se han reportado anteriormente como productos de la fotólisis del ácido fórmico (Bennett *et al.* 2011; Bergantini *et al.*, 2014).

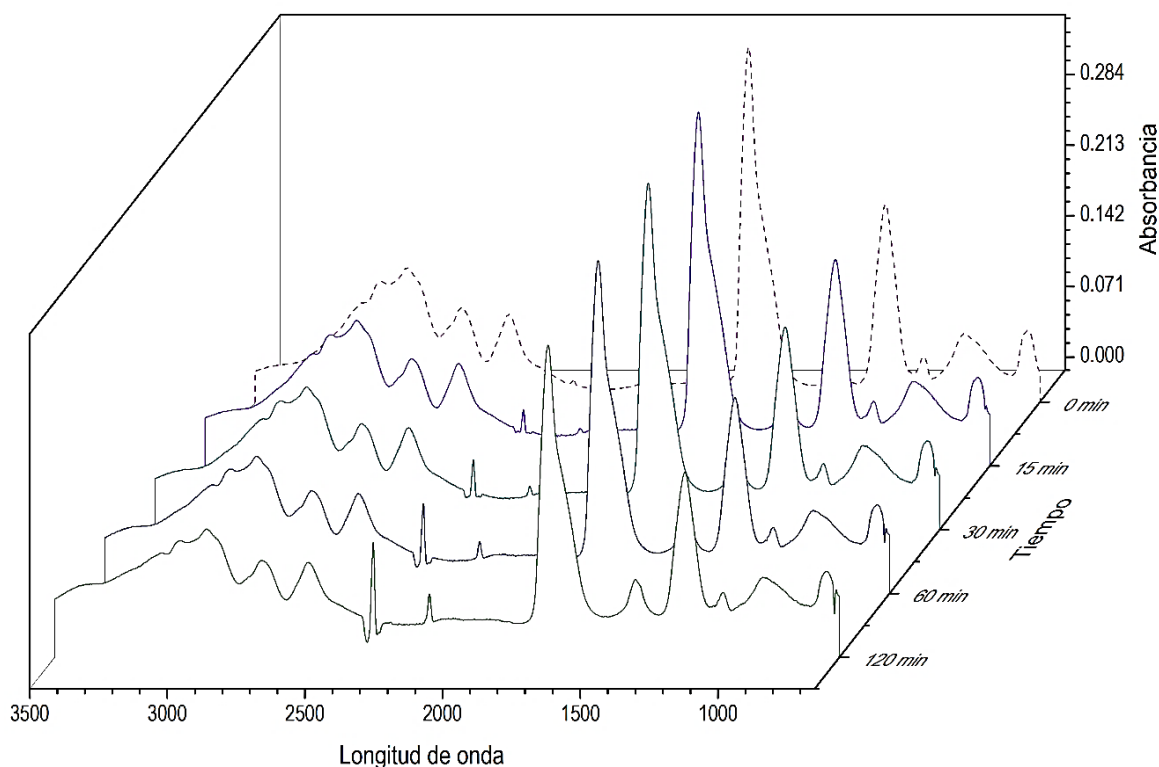


Figura 15. Espectro vibracional del ácido fórmico antes (línea punteada) y después de ser irradiado con UV, película depositada a 8 K, (bandas de referencia C=O  $\sim$ 1600-1800  $\text{cm}^{-1}$  y C-O en  $\sim$ 1200  $\text{cm}^{-1}$ . Se monitoreó la aparición de las bandas a  $\sim$ 2350  $\text{cm}^{-1}$  y  $\sim$ 2150  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes al  $\text{CO}_2$  y CO.

Adicionalmente, se diseñó otro experimento donde se formaron películas de ácido fórmico depositadas a una temperatura de 150 K. Los reportes previos sugieren que el ácido fórmico adquiere una estructura cristalina en un intervalo de temperatura de entre 77 y 140 K (Cyriac & Pradeep, 2005).

El enfoque del siguiente experimento está centrado en evaluar el rendimiento de los productos de la fotólisis del ácido fórmico, principalmente el CO y el  $\text{CO}_2$  en películas depositadas a 8 K y 150 K. En la Figura 15 se presentan los espectros de la película depositada a 150 K antes (línea negra) y después del fotoprocesamiento. La evolución del hielo corresponde al mismo patrón de destrucción del ácido fórmico y la formación de CO y  $\text{CO}_2$  que el observado en las películas depositadas a 8 K. Sin embargo, es mayor el rendimiento de CO y  $\text{CO}_2$  en la película depositada a 150 K como se presenta en las gráficas 16 y 17, indicando que la estructura del hielo es un factor importante para la estabilidad de las moléculas estudiadas.

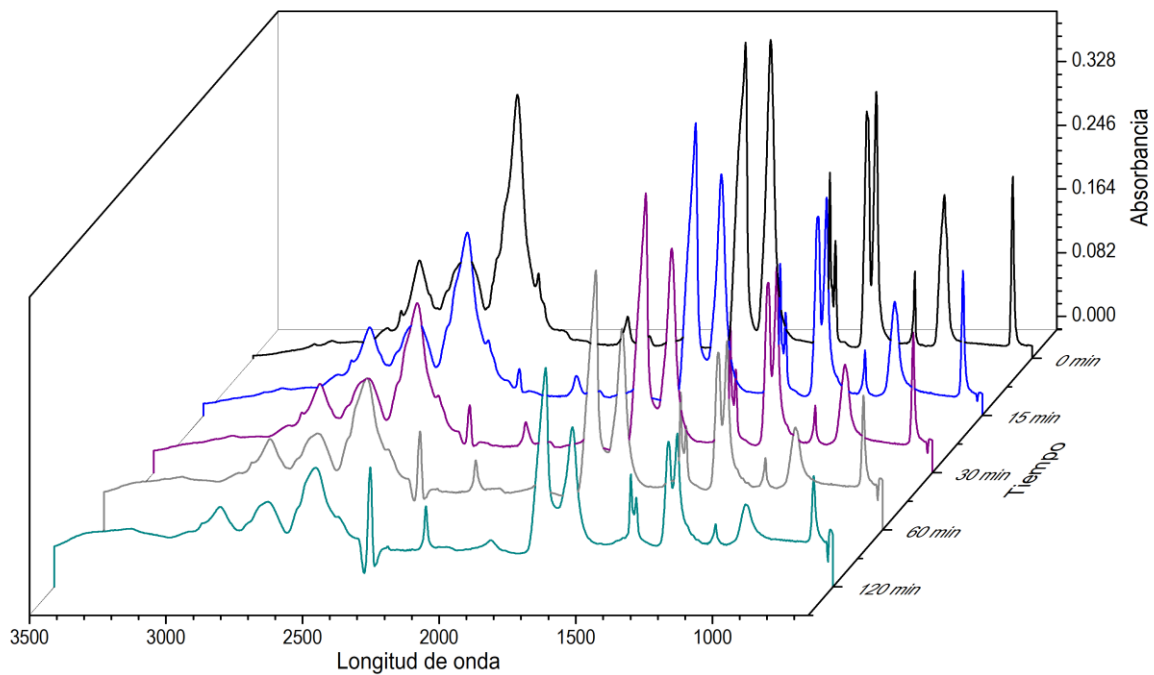


Figura 16. Espectro vibracional del ácido fórmico antes (línea punteada) y después de ser irradiado con UV. La película fue depositada a 150 K, bandas de referencia para el ácido fórmico: C=O ~1600-1800  $\text{cm}^{-1}$  y C-O en  $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ . Se monitoreó la aparición de las bandas a  $\sim 2350 \text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 2150 \text{ cm}^{-1}$  correspondientes al  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$ .

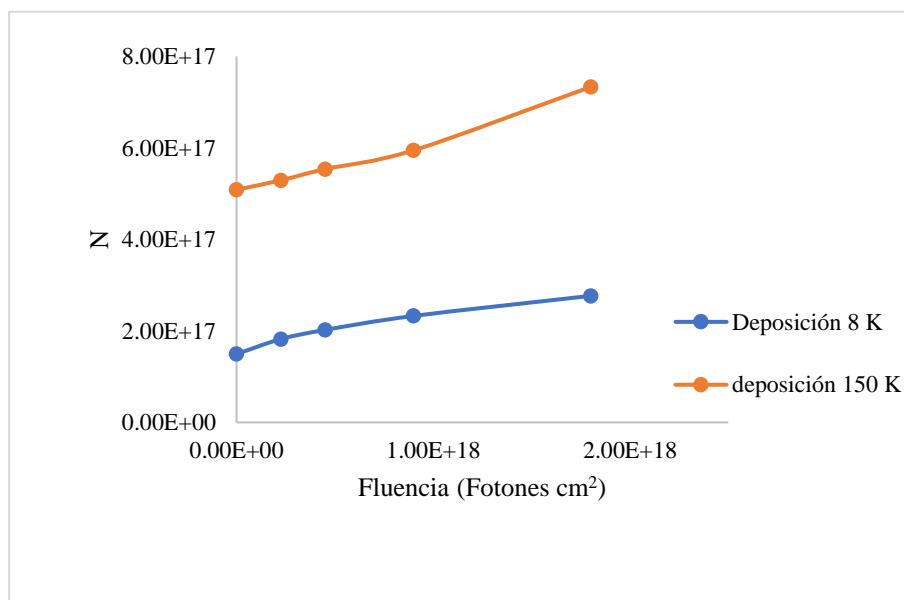


Figura 16. Abundancia relativa de CO tras la exposición a radiación UV en películas de ácido fórmico depositadas a 8 K y 150 K. Los cálculos fueron hechos empleando la integral de la curva del IR del CO y  $\text{CO}_2$ , la fuerza de banda  $1.1 \times 10^{-17}$  y  $7.06 \times 10^{-17}$  moléculas  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente.

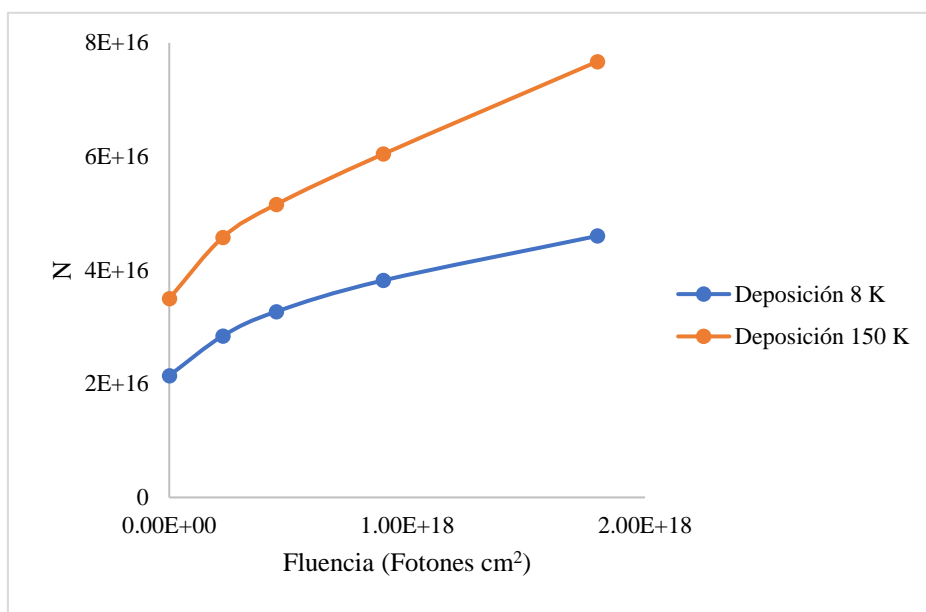


Figura 17. Abundancia relativa de CO<sub>2</sub> tras la exposición a radiación UV en películas de ácido fórmico depositadas a 8 K y 150 K. Los cálculos fueron hechos empleando la integral de la curva del IR del CO y CO<sub>2</sub>, la fuerza de banda  $1.1 \times 10^{-17}$  y  $7.06 \times 10^{-17}$  moléculas cm<sup>-1</sup> respectivamente.

## DISCUSIÓN

---

### 5.1 EFECTO DE LA RADIACIÓN GAMMA SOBRE DISOLUCIONES DE FORMALDEHÍDO Y ÁCIDO FÓRMICO

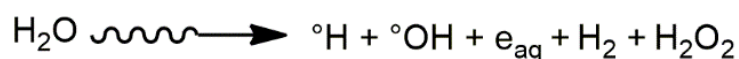
- **¿Qué procesos induce la radiación gamma?**

La radiación gamma, un tipo de radiación ionizante, induce numerosas transformaciones cuando interactúa con la materia. Estos procesos están regulados por distintos factores como la energía de la radiación ionizante que se aplica a un sistema o el estado de agregación de la materia. La radiación va perdiendo energía en la medida en que colisiona con los átomos que constituyen al sistema irradiado (agua, moléculas orgánicas o minerales), dichos átomos pueden experimentar cambios en su estado fundamental, dando lugar a la formación de especies excitadas y ionizadas, que por procesos fisicoquímicos se rearreglan en otras especies reactivas: los radicales libres. Cuando se trata de las especies excitadas, la energía no es suficiente para expulsar electrones de los átomos ocasionando únicamente que el átomo pase a un estado de mayor energía (Spinks y Woods, 1990).

Es de particular interés para este trabajo la formación de especies ionizadas y excitadas en los sistemas empleados (disoluciones acuosas, hielos y fases minerales). La radiación gamma es sumamente energética, equiparable a la radiación proveniente de rayos cósmicos. Los rayos gamma del  $^{60}\text{Co}$  poseen un LET (Transferencia lineal de energía) de 0.2 KeV por micrómetro similar al de la radiación cósmica (Spinks y Woods, 1990; Attix, 2004).

Como se indica en secciones anteriores, el agua es el componente más abundante en los cometas. Por lo tanto, cuando la radiación incide en estos cuerpos la mayor parte es absorbida por el agua (hielo).

La energía de la radiación depositada en las moléculas de agua ocasiona la formación de iones. Estos iones experimentan una serie de procesos como recombinación con otros electrones expulsados, disociación y formación de iones más estables, así como de radicales libres que en conjunto se conocen como productos primarios. De manera general la descomposición del agua se resume en la siguiente ecuación:



Ecuación A. Productos primarios de la radiólisis del agua

En disoluciones acuosas donde hay presente uno o más compuestos en concentraciones bajas (<0.1 M), la radiación se deposita principalmente en el agua, formando radicales que reaccionan con el compuesto disuelto. Este es un evento secundario que a su vez produce nuevos intermediarios. Una característica importante en los sistemas irradiados con radiación ionizante es que, bajo las mismas condiciones los resultados son cualitativamente iguales y reproducibles.

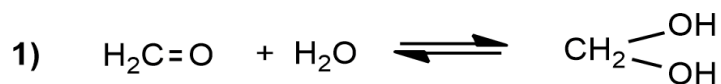
- **Disoluciones de formaldehído 1.1 %**

En nuestros experimentos se irradiaron disoluciones de formaldehído al 1.1 % con altas dosis de radiación gamma, resultando la descomposición/destrucción de las moléculas de formaldehído (Fig.3) y la formación del ácido fórmico y glicolaldehído (Fig. 4, 5 y Fig. 6). Para explicar la aparición de estos productos hemos propuesto una serie de mecanismos de reacción entre el formaldehído y las especies formadas por la irradiación del agua (López-Islas, *et al.*, 2018).

El formaldehído en disolución acuosa reacciona con las moléculas de agua (por un ataque nucleofílico) dando lugar a su forma hidratada (Esquema 1, ecuación 1). El equilibrio químico de la forma hidratada está favorecido debido a efectos electrónicos y estéricos, encontrando solo 0.1% de la forma ceto en disolución. (Baker y Engel, 1992). Por lo tanto, en nuestros experimentos los radicales del agua reaccionan principalmente con la forma hidratada del formaldehído.

En el esquema 2, ecuación 11 se presenta el mecanismo de formación del ácido fórmico a partir de los radicales que se forman del formaldehído irradiado. En una reacción de dismutación o desproporción donde participan 2 radicales  $\cdot\text{CH}(\text{OH})_2$ , uno de ellos cede un átomo de hidrógeno al otro. Esta reacción da lugar a la formación de dos moléculas estables, una de ellas es un compuesto insaturado: el ácido fórmico.

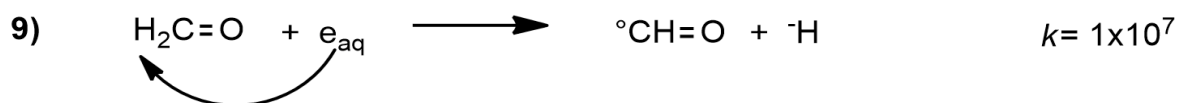
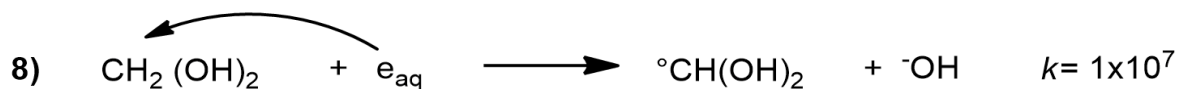
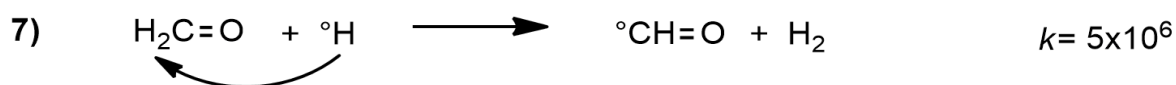
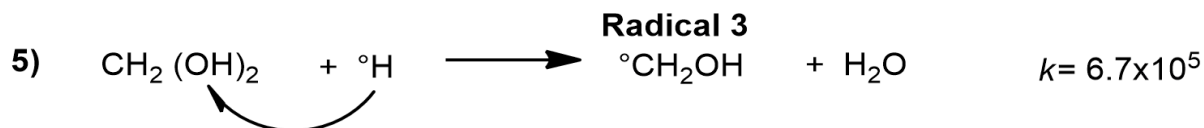




### Especies oxidantes

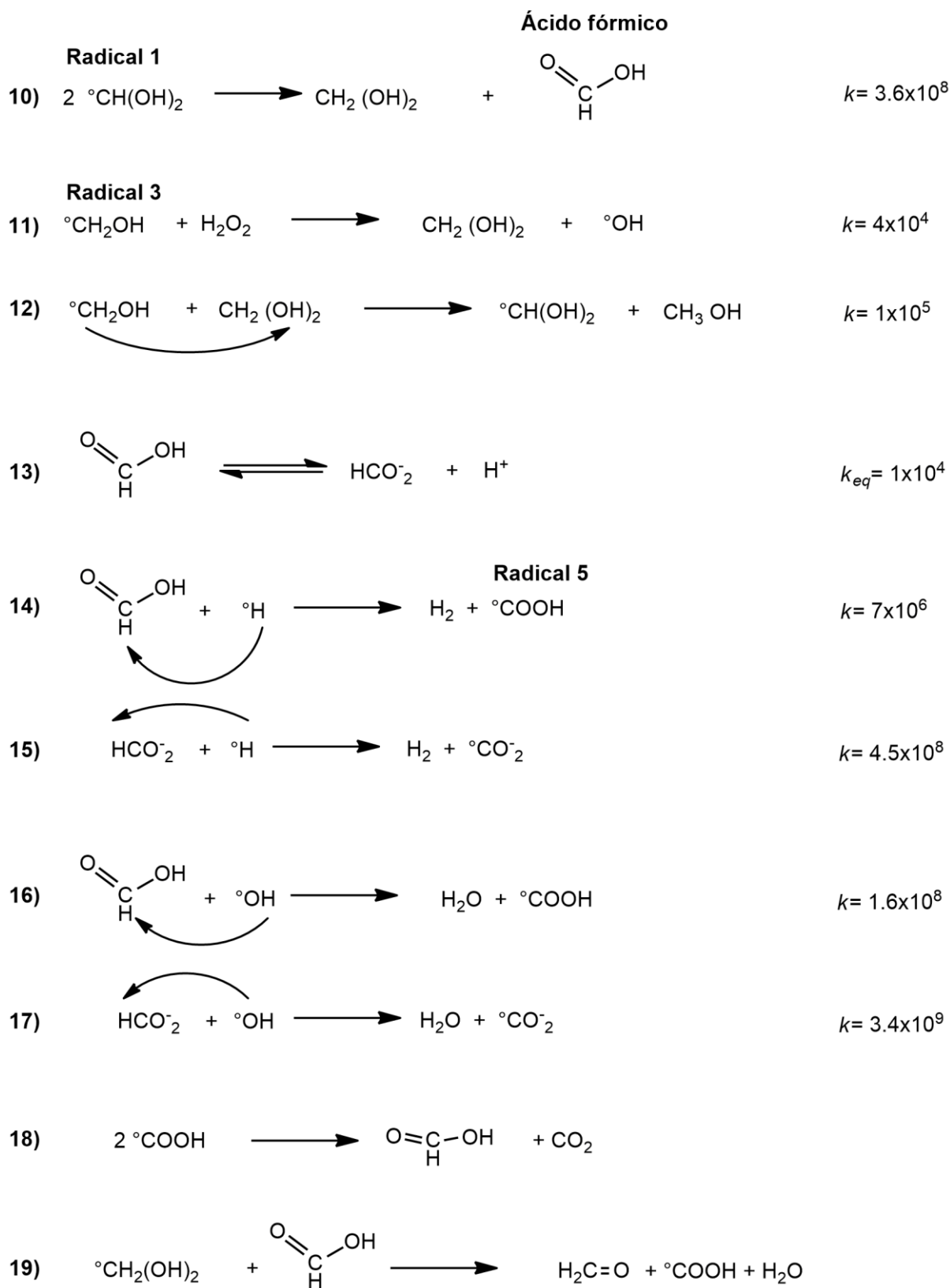


### Especies reductoras



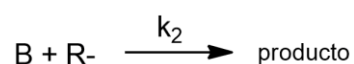
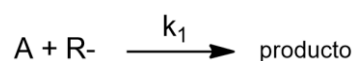
Esquema 1. Ecuación 1, forma hidratada del formaldehído. Ecuación 2, especies reactivas de agua inducida por radiación gamma. Ecuaciones 3-9, reacciones con especies oxidantes y reductoras del agua con formaldehído en su forma hidratada (Esquema modificado de López-Islas *et al.*, 2018).

## Reacciones entre radicales



Esquema 2. Ecuación 10, formación de ácido fórmico. Ecuación 11, regeneración de formaldehído. Ecuaciones 12-19, interacción con productos radiolíticos (Esquema modificado de López-Islas *et al.*, 2018).

Además de la detección de ácido fórmico, se observó un proceso de regeneración del formaldehído en disoluciones acuosa expuestas a radiación gamma (Fig. 3). Para comprender este proceso primero hay que introducir el término de “cinética por competencia”. Este concepto implica a dos especies químicas que reaccionan con un tercera. La reacción más favorecida será aquella en que la constante de velocidad sea más grande y que además su concentración sea mayor:

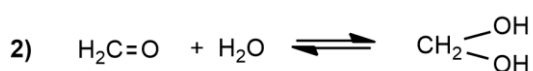
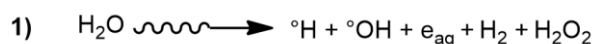


En estas reacciones si  $k_2 > k_1$  y la concentración de B es mayor, será la reacción que domine.

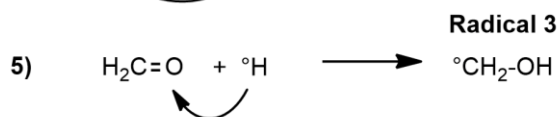
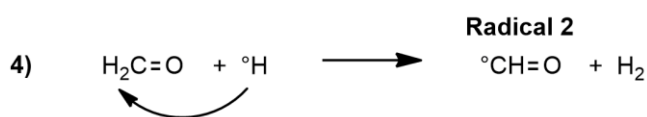
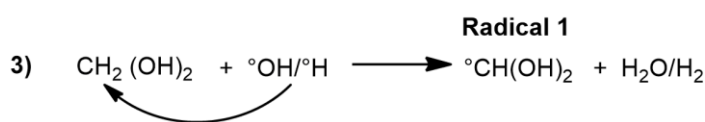
La escala de tiempo para observar las consecuencias de la interacción de la radiación con la materia es muy breve. Acotándose a los efectos químicos donde predominan las reacciones del soluto con los radicales, se estima que la duración de estos eventos oscila entre  $10^{-7}$  y 1 segundo (Spinks y Woods, 1990; Negrón Mendoza, 2018). Las reacciones que tienen lugar en este lapso están sujetas a una extensa competencia debido a la velocidad de difusión de las especies, su constante de velocidad, su estabilidad y concentración (Spinks y Woods, 1990). En ese sentido, se observó que el ácido fórmico alcanza una concentración crítica en el intervalo de 111 a 206 kGy. Entonces las moléculas de formaldehído y ácido fórmico en dicho intervalo compiten por los radicales del agua. Las constantes de velocidad del ácido fórmico con los radicales  $^{\circ}H$  y  $^{\circ}OH$  están en el orden de  $10^6$ – $10^8$   $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$  mucho más alta que las velocidades correspondientes para el formaldehído. Después de este intervalo de dosis (111-206 kGy), la concentración de ácido fórmico disminuye. En publicaciones previas (Garrison, *et al.*, 1956; Adams y Hart, 1962) se demostró que la radiación reduce el ácido fórmico a formaldehído, coincidiendo con los datos obtenidos en nuestros experimentos.

Otro de los productos identificados a partir de la radiólisis del formaldehído fue el glicolaldehído (Fig. 6). Se conocen bien las reacciones que dan lugar a la formación de esta molécula a partir del formaldehído (Cleaves, 2008). En la reacción de la Formosa, el glicolaldehído es el primer intermediario en la síntesis de azúcares y se requiere la condensación de dos moléculas de formaldehído para obtener una molécula de glicolaldehído.

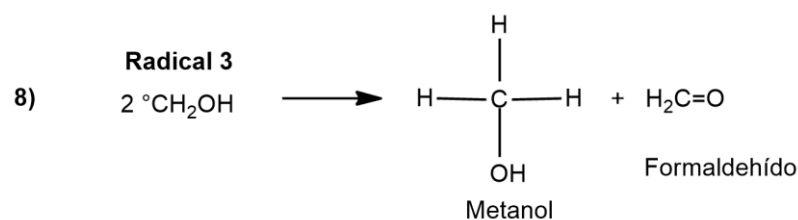
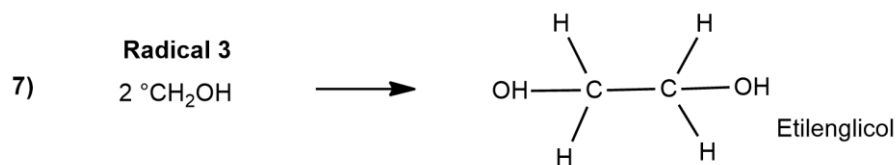
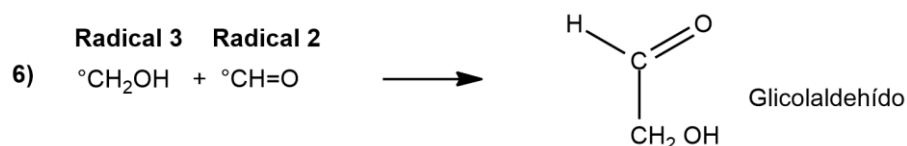
Las condiciones en las que ocurre esta reacción suelen ser alcalinas. Sin embargo, se ha publicado que puede ocurrir en medios con pH neutro (Schwartz y de Graaf, 1993). En nuestros experimentos la formación de glicolaldehído tiene lugar en un medio ácido (pH 2.5), lo que proporciona nuevos hallazgos sobre las condiciones en las que se obtienen los intermediarios de la reacción de Formosa (López-Islas et al., 2018). Se ha propuesto el siguiente mecanismo de formación de glicolaldehído (Esquema 3, ecuación 6) a partir de formaldehído en un medio ácido y expuesto a la radiación gamma:



#### Reacción con especies oxidantes y reductoras



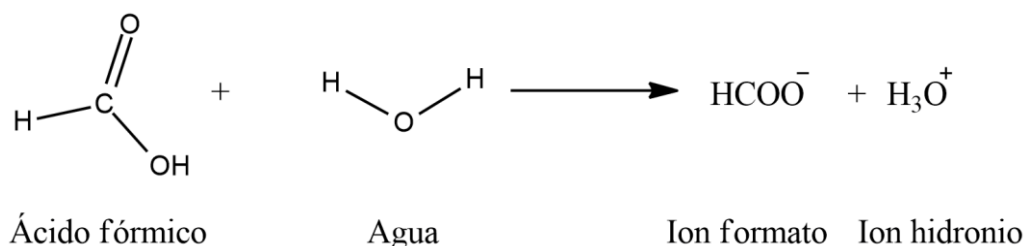
#### Reacción con radicales



Esquema 3. Ecuación 6, formación de glicolaldehído a partir de disolución acuosa de formaldehído 1.1% expuestas a radiación gamma. El producto primario de la radiólisis del agua que predominan en medio ácido es el radical  $\cdot\text{OH}$ .

- **Disoluciones de ácido fórmico**

Al igual que las diluciones del formaldehído, cuando las diluciones de ácido fórmico son irradiadas, la mayor parte de la radiación gamma incide en las moléculas de agua. El ácido fórmico o metanoico es el ácido carboxílico más simple. El grupo carboxilo de su estructura le confiere su carácter ácido. En disolución acuosa se disocia, sin embargo, su constante de acidez es  $K_a = 3.75$ , por lo que la especie que predomina es su forma protonada (HCOOH) y se encuentra descrita en la siguiente ecuación:

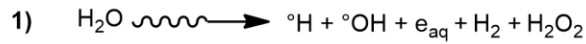


Ecuación B. Forma disociada del ácido fórmico.

En comparación con las dosis de radiación aplicadas en disoluciones de formaldehído, las de ácido fórmico requieren menos tiempo de exposición a la radiación para que su concentración inicial (0.1 %) disminuya (Fig. 10). El ácido fórmico se descompone fácilmente cuando se expone a distintas fuentes de energía, por ejemplo; la radiación y el calor (Yu y Savage, 1998; Umstead y Lin, 1978b). En disolución acuosa los principales productos de descomposición son el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{H}_2$  (Akiya y Savage, 1998). El  $\text{CO}_2$  fue uno de los productos detectados en nuestros experimentos, en el Esquema 4, ecuación 4 se propone un mecanismo para su formación a través de una reacción de desproporción con dos radicales  $^\circ\text{COOH}$ . En esta reacción uno de los radicales transfiere un átomo (generalmente hidrógeno) al otro radical, lo que da lugar a la formación de dos moléculas estables, una de ellas instaurada (Spinks & Woods, 1990). Otro de los posibles productos derivado de la radiólisis del ácido fórmico, es el ácido oxálico (esquema 4, ecuación 5). Uno de los análisis hechos por HPLC-MS detectó una molécula cuyo peso molecular es de 90 g/mol (datos no mostrados) que coincide con el peso del ácido oxálico. Sin embargo, es muy probable que los rendimientos de la molécula detectada en nuestro sistema estuvieran por debajo del límite de cuantificación de los métodos analíticos empleados o bien la molécula rápidamente se degradó por acción de la radiación. Por lo tanto, la caracterización de la molécula no fue posible.

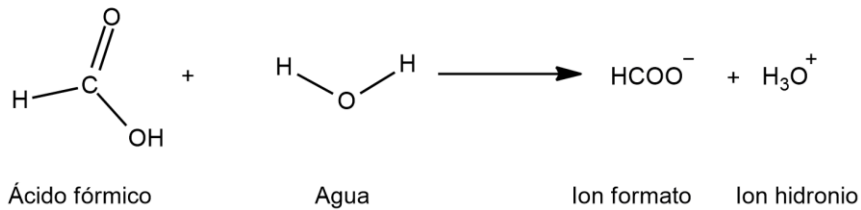
Otro aspecto que debe ser tomado en cuenta en el sistema estudiado, es la influencia del pH en los rendimientos de los productos primarios. Con pH ácido el electrón hidratado ( $e_{\text{aq}}$ ) es

rápida­mente atrapado por el ion hidrógeno ( $^{\circ}\text{H}$ ) y convertido en un átomo de hidrógeno (Spinks & Woods, 1990). Debido a estas reacciones, las ecuaciones 2 y 3 planteadas en el esquema 4 están en función de los productos primarios de la radiólisis del agua que son estables en medio ácido. De modo que los radicales  $^{\circ}\text{OH}$  y  $^{\circ}\text{H}$  son los principales mediadores de las reacciones propuestas.



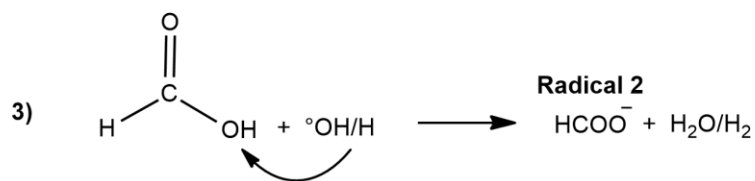
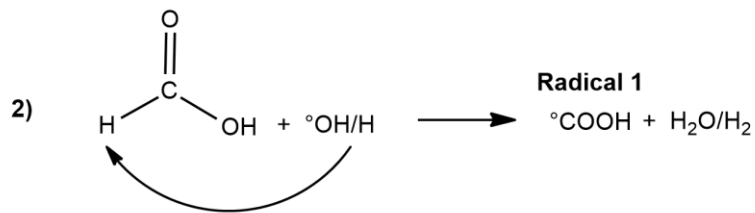
**Nota:** En pH ácido las especies que predominan son el  $\text{H}^{\circ}$  y el  $^{\circ}\text{OH}$

#### Disociación del ácido fórmico

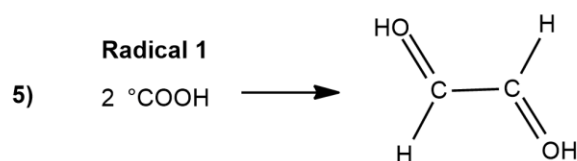
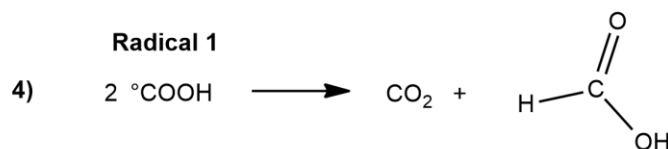


**Nota:** En pH ácido la especie que predomina es el  $\text{HCOOH}$

#### Reacción con especies oxidantes y reductoras



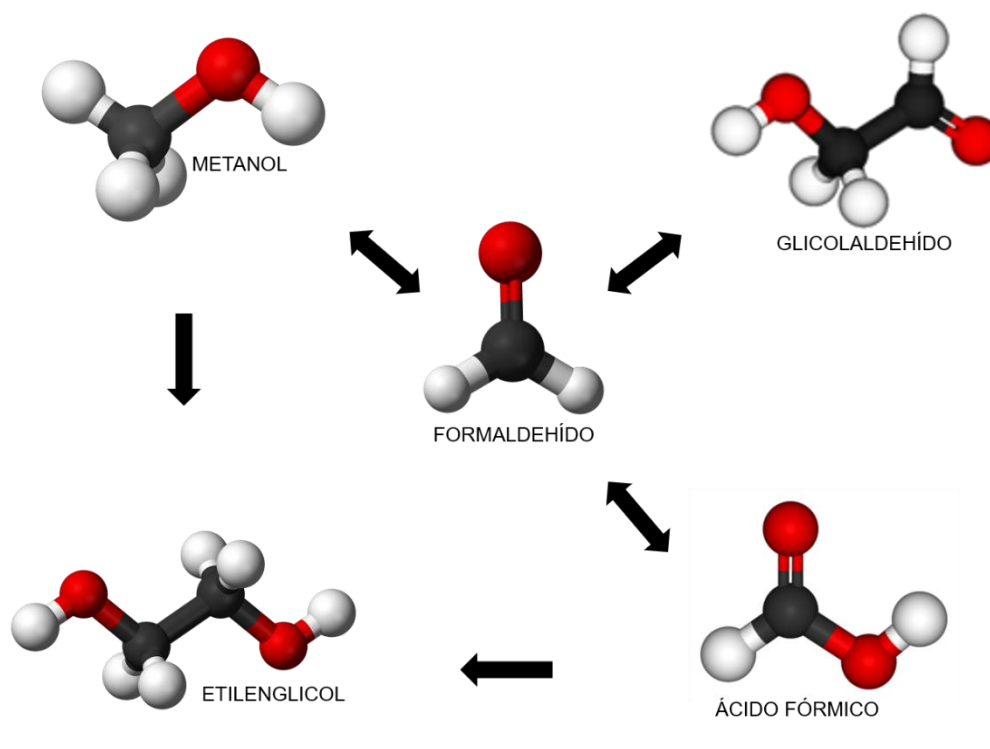
#### Reacción entre radicales



Esquema 4. Ecuación 4, formación de  $\text{CO}_2$  a partir de disolución acuosa de ácido fórmico 0.1% expuestas a radiación gamma. El producto primario de la radiólisis del agua que predominan en medio ácido es el radical  $^{\circ}\text{OH}$ . Y  $^{\circ}\text{H}$ .

- **Interconversión del formaldehído**

Quizá uno de los aportes más relevantes derivado de este proyecto es la regeneración del formaldehído a partir de uno de sus productos radiolíticos, el ácido fórmico. En los esquemas de la sección anterior se presentaron los probables mecanismos de los productos obtenidos de la radiólisis del formaldehído y el ácido fórmico. En ambos casos observamos que se puede obtener ácido fórmico a partir de formaldehído (Esquema 2, ecuación 10 (Navarro-González *et al.*, 1991; López-Islas *et al.*, 2018) y formaldehído a partir de ácido fórmico (Esquema 2, ecuación 11 y Esquema 4, ecuación 4), cuando las disoluciones de estas moléculas son expuestas a radiación gamma. Además, se propuso el mecanismo de formación del metanol. Aunque en este trabajo no se cuantificó la producción de esta molécula, ya se ha reportado en otras investigaciones (Cleaves, 2008; Walker, 1964). En experimentos previos de nuestro grupo de investigación (Meléndez-López 2018), se observó que la radiólisis del metanol tiene como resultado la formación de etilenglicol, mientras que la radiólisis de un sistema binario metanol-ácido fórmico produjo glicolaldehído que también es uno de los productos detectados después de irradiar formaldehído. Señalar estos resultados tiene dos objetivos: a) la estructura molecular de estos compuestos es muy similar y se pueden interconvertir fácilmente entre ellos, b) además, esta interconversión es un mecanismo de regeneración que asegura la disponibilidad del formaldehído por más tiempo incluso sometido a altas dosis de radiación.



Esquema C. Interconversión de la molécula de formaldehído.

## 5.2 EFECTO DE LA RADIACIÓN GAMMA EN SÓLIDOS

Una gran variedad de efectos puede ser observada en la irradiación de sólidos. Estos fenómenos dependerán de la naturaleza de la radiación y del sólido y la presencia de impurezas. De acuerdo con esto, todos los tipos de radiación ionizante son capaces de excitar e ionizar a los átomos que lo constituyen y crear defectos en el sólido. Esto puede ser por una transferencia de energía de la radiación cuando incide con la materia.

Los rayos X y la radiación gamma pueden ejercer el mismo efecto dependiendo de la energía que se aplique al sistema, lo que ocasiona disociación de los átomos en la materia (Spinks y Woods, 1990).

Los productos de la disociación química del sólido; los radicales, son capturados y pueden recombinarse en ciertos sitios de la matriz del sólido.

Esta información permite explicar en cierta medida los resultados obtenidos de la irradiación de hielos de formaldehído y ácido fórmico, así como la contribución de las fases minerales en la estabilidad de dichas moléculas. Los resultados (Fig. 7, 8, 9, 10, 12, 13 y 14) obtenidos sugieren que los efectos observados están determinados por el almacenamiento y transferencia de energía de la radiación, la concentración de reactantes en los sólidos y la recombinación de radicales en la matriz de los sólidos empleados.

- **Hielo de formaldehído expuestos a altas dosis de radiación gamma**

En la Tabla 3, se presentó una comparación del porcentaje de recuperación de formaldehído bajo las distintas condiciones experimentales. El mayor porcentaje de recuperación se obtuvo con la exposición de hielos de formaldehído (77 K) a la radiación gamma (160-319 kGy) en presencia de forsterita. La mayoría de los procesos que se han descrito hasta ahora, indican que la radiación induce la descomposición de las moléculas y la producción de radicales en disoluciones acuosas a temperatura ambiente.

Sin embargo, la presencia de sólidos como la forsterita y el hielo (donde el mayor porcentaje es agua) sugieren un efecto protector sobre la molécula de formaldehído. Esta tendencia se ha observado en otras investigaciones hechas en nuestro grupo de investigación. Se congelaron disoluciones de guanina (77 K) que posteriormente fueron expuestas a radiación gamma, logrando un 100 % de recuperación de guanina tras la exposición (Meléndez-López *et al.*, 2014).



Esto se puede explicar desde un punto de vista fisicoquímico, cuando la radiación incide con un sólido, la acción inicial de la radiación es la excitación y ionización. No obstante, la estructura del hielo y el mineral favorecen la pérdida de energía de la radiación que interactúa con ellos. En cierta medida, esta pérdida de energía está mediada por la densidad de los sólidos (la cantidad y disposición de los átomos). La forsterita y el hielo actúan almacenando la energía de la radiación que incide en ellos. En consecuencia, las tasas de disociación de los sólidos son menores, y los radicales que se forman están sujetos a recombinación, debido a que los sólidos también actúan como concentradores, un aspecto que se discutirá en la siguiente sección (Spinks y Woods, 1990).

- **¿Qué sucede en las películas de ácido fórmico?**

Los productos detectados derivados de la fotólisis de las películas ácido fórmico son el CO y el CO<sub>2</sub> (Fig. 14). Asimismo, en los experimentos donde se empleó la radiación gamma, uno de los productos de la radiólisis del ácido fórmico fue el CO<sub>2</sub> (Fig. 11). Esto indica que, independientemente del tipo de radiación que se usó en los distintos sistemas los productos que se obtienen son prácticamente los mismos, variando los rendimientos obtenidos.

Otro aspecto interesante en este sistema es la estructura que presentan estos hielos en distintos intervalos de temperatura. La temperatura a la que se forman los hielos determina la configuración del sólido. En el caso del ácido fórmico, se ha publicado que adquiere una estructura cristalina en un intervalo de temperatura de entre 77 y 140 K (Cyriac y Pradeep, 2005). En las simulaciones hechas se emplearon dos temperaturas distintas de formación de las películas de ácido: 8 y 150 K. Se observó que con la estructura cristalina (150 K) se obtienen mayores rendimientos de CO y CO<sub>2</sub>. Aunque las investigaciones sobre la relación entre la estructura de un hielo y los rendimientos de los productos de fotólisis son pocos, los experimentos hechos por Gryaznov y Letsinger (1993), han demostrado que las cavidades que se forman en los hielos concentran a los reactantes (Gryaznov y Letsinger, 1993). Sus resultados demostraron que es posible la polimerización de oligonucleótidos en una disolución salina que se mantuvo a 255 K durante 5 días (Menor-Salván y Marín-Yaseli, 2012). Esta información sugiere que el cristal de ácido fórmico pudiera presentar cavidades que favorecen los rendimientos de la fotólisis, sin embargo, se requieren de experimentos que corroboren esta propuesta.

- **Efecto protector de las fases minerales en disoluciones de formaldehído y ácido fórmico expuestas a la radiación gamma**

Los efectos que se observaron en las disoluciones de formaldehído expuestas a radiación gamma en contacto con fases minerales son independientes de procesos de sorción. Los experimentos diseñados para confirmar tales efectos bajo las condiciones experimentales empleadas no fueron concluyentes (Datos no mostrados). No se obtuvo evidencias de que las moléculas de formaldehído o ácido fórmico estén sorbidas en la forsterita o antracita. Sin embargo, los experimentos demostraron una tendencia general a la protección de las moléculas cuando se exponen a radiación gamma (Fig. 7, 8, 12, 13). Una forma indirecta de corroborar el papel protector de la antracita y la forsterita en disoluciones de formaldehído, fue medir la concentración de ácido fórmico después de la irradiación. El ácido fórmico es uno de los principales productos de la radiólisis del formaldehído. En la Tabla 2 se presentan las concentraciones de ácido fórmico alcanzadas tras la radiólisis de formaldehído. Los valores obtenidos muestran que es mayor la concentración de ácido fórmico en ausencia del mineral. Estos resultados sugieren que las fases minerales protegen al formaldehído de los efectos de la radiación gamma. Una forma de comprender estos procesos implica conocer algunos procesos físicos que intervienen cuando la radiación interactúa con un sólido. La energía de la radiación puede ser almacenada por los minerales y posteriormente disipada (Spinks y Woods, 1990; Mosqueira, *et al.*, 1996). Esto provoca que disminuya la formación de radicales, el principal medio para la inducción de reacciones químicas. En general, estas propiedades de los sólidos nos proveen una explicación parcial del efecto protector obtenido. Los mismos fenómenos fueron observados en las disoluciones de ácido fórmico irradiadas en contacto con antracita y forsterita. Aunque es ligeramente mayor el efecto protector que confiere la antracita (Fig.8 y 13) ante la radiación gamma en relación con la forsterita. La antracita es un mineral cuya componente principal es el carbono, algunas pruebas hechas con grafito han demostrado que el carbono almacena grandes cantidades de energía. El grafito, que es una forma cristalina del carbono tiende a almacenar energía en exceso, alrededor de  $2000 \text{ kJ kg}^{-1}$  cuando se expone a  $2 \times 10^{21}$  neutrones  $\text{cm}^{-2}$  (Spinks y Woods, 1990).

# CAPÍTULO 6

## CONCLUSIONES

---

La simulación experimental de núcleos cometarios simples en este trabajo enfatiza el efecto de la radiación gamma en la estabilidad de las moléculas de formaldehído y ácido fórmico.

La radiación gamma y en general la radiación ionizante, es una fuente de energía que promueve reacciones en disoluciones acuosas, éstas reacciones están mediadas por radicales libres. En los experimentos realizados a 298 K, la radiación gamma indujo la descomposición del formaldehído y el ácido fórmico. Además, se detectó glicolaldehído y ácido fórmico como los principales productos radiolíticos del formaldehído, mientras que el dióxido de carbono se obtuvo de la radiólisis del ácido fórmico.

Tanto el glicolaldehído como el ácido fórmico son moléculas relevantes en la química prebiótica ya que son precursores de moléculas con importancia biológica. El ácido fórmico es una fuente de carbono para la síntesis de lípidos en condiciones de temperatura y presión altas. Los lípidos son elementos estructurales indispensables en las membranas biológicas, que esencialmente dan soporte a todos los componentes de una célula. Por otra parte, el glicolaldehído es el primer intermediario en la síntesis de azúcares (como los que se encuentran en el RNA; la ribosa) en la reacción de la Formosa. Esta reacción tiene lugar en medios básicos y neutros, sin embargo, en los experimentos realizados se obtuvo en medio ácido (pH 2.5). Este aporte resulta muy relevante en la simulación de ambientes prebióticos ya que establece nuevas condiciones para la formación abiótica de azúcares.

Por otra parte, se observó la regeneración del formaldehído a través de sus productos radiolíticos. Esto representa un mecanismo que hasta ahora no se había descrito, y asegura la disponibilidad del formaldehído, incluso sometido a altas dosis de radiación. La irradiación de formaldehído, ácido fórmico o metanol producen los mismos intermediarios. Estos intermediarios poseen una estructura química similar, lo cual permite la interconversión entre ellos a través de reacciones radicalarias. En conjunto, estos procesos “prolongan la vida útil” de estas moléculas prebióticas por más tiempo.

De acuerdo con los resultados obtenidos, las bajas temperaturas (77 K) contribuyen para mantener estables las moléculas de formaldehído aún con dosis altas de radiación gamma. El porcentaje de recuperación del formaldehído a 77 K (hielo) fue mayor que el obtenido a 298 K (disolución acuosa) tras la exposición a la radiación gamma. Esto indica que la radiólisis a 77 K preserva a las moléculas de formaldehído incluso con dosis de radiación de hasta 1200 kGy. Aunque el mecanismo por el cual ocurre esto aún no se ha dilucidado, se conocen algunos procesos físicos asociados que podrían ayudar a entenderlo:

- a) El hielo absorbe la mayor parte de la energía de la radiación, en consecuencia, esto ocasiona la disminución en la tasa de formación de radicales (principales mediadores de procesos radiolíticos).
- b) Además, en un sólido la tasa de difusión de los radicales es menor que en disoluciones acuosas.

Si consideramos lo anterior, se podrían plantear experimentos que permitan una mejor comprensión de los fenómenos observados.

Desde otra perspectiva, las bajas temperaturas ejercen una variedad de efectos en la estabilidad de las moléculas. En ese sentido, con las películas de ácido fórmico (150 K) expuestas a radiación UV se obtuvo el mayor rendimiento de dióxido y monóxido de carbono en comparación con aquellas películas que se formaron a 8 K. Ambos gases son los productos detectados de la fotólisis del ácido fórmico. Estos datos sugieren que la temperatura tiene una influencia en la formación de la película, que favorece la fotólisis del ácido fórmico y deriva en el incrementando sus productos fotolíticos. En otras investigaciones, se ha detectado la formación de cavidades en hielos con estructuras cristalinas. Estas cavidades funcionan como pequeños reactores que concentran a los reactantes y favorecen reacciones de polimerización (Menor-Salván y Marín-Yaseli, 2012). Esta información es útil para sugerir posteriormente experimentos que nos ayuden a entender el fenómeno observado en nuestros experimentos.

Finalmente, el uso de minerales demostró que la descomposición del formaldehído es menor en el sistema que contenía hielo (77 K) y forsterita. Se recuperó el mayor porcentaje de formaldehído en es este sistema, en comparación con el resto de las condiciones experimentales empleadas en esta investigación. Estos datos pudieran sugerir que las moléculas orgánicas son protegidas de la radiación cuando está presente la forsterita. Sin embargo, se requieren más estudios y análisis estadísticos detallados para evaluar su rol como protectores.

En el contexto de la química prebiótica, los ambientes heterogéneos debieron constituir una de las principales fuentes de formación de moléculas con relevancia biológica. De manera particular, los cometas han demostrado su papel como reactores donde se forma materia orgánica, la cual pudo haber contribuido a enriquecer el inventario de la Tierra primitiva.

## REFERENCIAS

---

- Adams, G. E., y Hart, E. J. (1962). Radiolysis and Photolysis of Aqueous Formic Acid. Carbon Monoxide Formation. *Journal of the American Chemical Society*, 84(21), 3994–3999.
- Aguilar-Ovando, E., Cruz-Castañeda, J., Buhse, T., Fuentes-Carreón, C., Ramos-Bernal, S., Heredia, A., y Negrón-Mendoza, A. (2018). Irradiation of glyceraldehyde under simulated prebiotic conditions: Study in solid and aqueous state. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 316(3), 971–979.
- Akiya, N., y Savage, P. E. (1998). Role of water in formic acid decomposition. *American Institute of Chemical Engineers Journals*, 44(2), 405–415.
- Attix, F. H. (2004). Introduction to radiological physics and radiation dosimetry. Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
- Baker, A. D., y Engel, R. (1992). *Organic chemistry*. West Publishing Company, Eagan Minnesota, pp. 696-698.
- Bar-Nun, A., Bar-Nun, N., Bauer, S. H., y Sagan, C. (1970). Shock synthesis of amino acids in simulated primitive environments. *Science*, 168(3930), 470–473.
- Barak, I., y Bar-Nun, A. (1975). The mechanisms of amino acids synthesis by high temperature shock-waves. *Origins of Life*, 6(4), 483–506.
- Bennett, C. J., Hama, T., Kim, Y. S., Kawasaki, M., y Kaiser, R. I. (2011). Laboratory studies on the formation of formic acid (HCOOH) in interstellar and cometary ices. *Astrophysical Journal*, 727(1).
- Bennett, C. J., y Kaiser, R. I. (2007). On the Formation of Glycolaldehyde (HCOCH<sub>2</sub>OH) and Methyl Formate (HCOOCH<sub>3</sub>) in Interstellar Ice Analogs. *The Astrophysical Journal*, 661(2), 899–909.
- Bergantini, A., Pilling, S., Rothard, H., Boduch, P., y Andrade, D. P. P. (2014). Processing of formic acid-containing ice by heavy and energetic cosmic ray analogues. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 437(3), 2720–2727.
- Bernal, J. D. (1949). The Physical Basis of Life. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 62(10), 597–618.
- Black, D. C., Matthews, M. S., y Nakagawa, Y. (1985). Protostars and planets II. University of Arizona Press, Tucson, Arizona, pp. 1100-1153.
- Bockelée-Morvan, D., Crovisier, J., Mumma, M. J., y Weaver, H. A. (2004). The composition of cometary volatiles. En *Comets II*, M. C. Festou, H. U. Keller, y H. A. Weaver (Eds.), University of Arizona Press, Tucson, pp. 391-423, 391–423.
- Bockelée-Morvan, D., Gautier, D., Hersant, F., Huré, J.-M., y Robert, F. (2002). Turbulent radial mixing in the solar nebula as the source of crystalline silicates in comets. *Astronomy & Astrophysics*, 384(3), 1107–1118.
- Brownlee, D., Tsou, P., Aléon, J., Alexander, C. M. O., Araki, T., Bajt, S., y Zolensky, M. (2006). Comet 81P/Wild 2 under a microscope. *Science*, 314(5806), 1711–1716.

- Cairns-Smith, A. G. (1966). The origin of life and the nature of the primitive gene. *Journal of Theoretical Biology*, 10(1), 53–88.
- Carenas Fernández, M. B., Pozo Rodríguez, M., y Giner Robles, J. (2014). *Geología. Paraninfo*, Madrid, España.
- Chyba, C. F., Thomas, P. J., Brookshaw, L., y Sagan, C. (1990). Cometary Delivery of Organic Molecules to the Early Earth. *Science*, 249, 366–373.
- Cleaves, H. J. (2008). The prebiotic geochemistry of formaldehyde. *Precambrian Research*, 164(3–4), 111–118.
- Colín-García, M., Negrón-Mendoza, A., y Ramos-Bernal, S. (2009). Organics Produced by Irradiation of Frozen and Liquid HCN Solutions: Implications for Chemical Evolution Studies. *Astrobiology*, 9(3), 279–288.
- Colín-García, M., Ortega-Gutiérrez, F., Ramos-Bernal, S., y Negrón-Mendoza, A. (2010). Heterogeneous radiolysis of HCN adsorbed on a solid surface. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 619(1–3), 83–85.
- Combes, M., Moroz, V. I., Crovisier, J., Encrenaz, T., Bibring, J.-P., Grigoriev, A. V., y Rocard, F. (1988). The 2.5–12  $\mu\text{m}$  spectrum of comet halley from the IKS-VEGA experiment. *Icarus*, 76(3), 404–436.
- Crovisier, J., Leech, K., Bockelée-Morvan, D., Brooke, T. Y., Hanner, M. S., Altieri, B., y Lellouch, E. (1997). The spectrum of comet Hale-Bopp (C/1995 O1) observed with the Infrared Space Observatory at 2.9 astronomical units from the sun. *Science*, 275(5308), 1904–1907.
- Cyriac, J., y Pradeep, T. (2005). Structural transformation in formic acid on ultra cold ice surfaces. *Chemical Physics Letters*, 402(1–3), 116–120.
- Dąbrowski, A. (2001). Adsorption — from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93(1–3), 135–224.
- Davis, A. M. (Andrew M. . (2005). *Meteorites, comets, and planets*. Elsevier, Ámsterdam.
- Draganić, I. G., y Draganić, Z. D. (1984). Radiation chemical experiments relevant to studies of cometary nuclei: Remarks on working conditions. *Advances in Space Research*, 4(12), 115–119.
- Eberhardt, P. (1999). Comet Halley's Gas Composition and Extended Sources: Results from the Neutral Mass Spectrometer on Giotto. In *Composition and Origin of Cometary Materials* pp. 45–52.
- Ehrenfreund, P. (2001). *From Interstellar Material to Cometary Particles and Molecules*. University Arizona Press, Tucson, Arizona.
- Festou, M., Keller, H. U., y Weaver, H. A. (2004). *Comets II*. University of Arizona Press, Tucson, Arizona.
- Fray, N., Bardyn, A., Cottin, H., Altwegg, K., Baklouti, D., Briois, C., y Hilchenbach, M. (2016). High-molecular-weight organic matter in the particles of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. *Nature*, 538(7623), 72–74.
- Garrison, W. M., Bennett, W., y Jayko, M. (1956). Mechanism in the Radiolysis of Aqueous

- Formic Acid Solutions. *The Journal of Chemical Physics*, 24(3), 631–632.
- Geiss, J., Altwegg, K., Anders, E., Balsiger, H., Ip, W.-H., Meier, A., y Shelley, E. G. (1991). Interpretation of the ion mass spectra in the mass range 25-35 obtained in the inner coma of Halley's comet by the HIS-sensor of the Giotto IMS Experiment. *Astronomy and Astrophysics*, 247(1), 226-234.
- Goesmann, F., Rosenbauer, H., Roll, R., y Böhnhardt, H. (2005). COSAC Onboard Rosetta: A Bioastronomy Experiment for the Short-Period Comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. *Astrobiology*, 5(5), 622–631.
- Gomes, R., Levison, H. F., Tsiganis, K., y Morbidelli, A. (2005). Origin of the cataclysmic Late Heavy Bombardment period of the terrestrial planets. *Nature*, 435(7041), 466–469.
- Greenberg, J. M. (1998). Making a comet nucleus. *Astronomy and Astrophysics*, 330, 375–380.
- Gryaznov, S. M., y Letsinger, R. L. (1993). Template controlled coupling and recombination of oligonucleotide blocks containing thiophosphoryl groups. *Nucleic Acids Research*, 21(6), 1403–1408.
- Hanner, M. S., y Bradley, J. P. (2004). Composition and mineralogy of cometary dust. Comets II, M. C. Festou, H. U. Keller, and H. A. Weaver (Eds.), University of Arizona Press, Tucson, pp. 555-564, 555–564.
- Hazen, R. M., y Sverjensky, D. A. (2010). Mineral surfaces, geochemical complexities, and the origins of life. *Cold Spring Harbor Perspectives in Biology*, 2(5).
- Hilchenbach, M., Kissel, J., Langevin, Y., Briois, C., Hoerner, H. von, Koch, A., y Zaprudin, B. (2016). Comet 67p/Churyumov–Gerasimenko: close-up on dust particle fragments. *The Astrophysical Journal*, 816(2), L32.
- Huebner, W. F., Boice, D. C., y Sharp, C. M. (1987). Polyoxymethylene in Comet Halley. *The Astrophysical Journal*, 320, L149.
- Iglesias-Groth, S., Cataldo, F., Ursini, O., y Manchado, A. (2010). Amino acids in comets and meteorites: stability under gamma radiation and preservation of the enantiomeric excess. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 410(3).
- Irvine, W. M. (1998). Extraterrestrial Organic Matter: A review. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 28(4/6), 365–383.
- Kissel, J., Brownlee, D. E., Büchler, K., Clark, B. C., Fechtig, H., Grün, E., y Zook, H. A. (1986). Composition of comet Halley dust particles from Giotto observations. *Nature*, 321(S6067), 336–337.
- Kissel, J., y Krueger, F. R. (1987). The organic component in dust from comet Halley as measured by the PUMA mass spectrometer on board Vega 1. *Nature*, 326(6115), 755–760.
- Kissel, J., Sagdeev, R. Z., Bertaux, J. L., Angarov, V. N., Audouze, J., Blamont, J. E., y Zubkov, B. V. (1986). Composition of comet Halley dust particles from Vega observations. *Nature*, 321(S6067), 280–282.
- Larson, H. P., Weaver, H. A., Mumma, M. J., y Drapatz, S. (1989). Airborne infrared spectroscopy of Comet Wilson (19861) and comparisons with Comet Halley. *The Astrophysical Journal*, 338, 1106.



- León-Portilla, M. (1971). *Visión de los vencidos: relaciones indígenas de la conquista*.
- Llorca, J. (2005). Organic matter in comets and cometary dust. *International Microbiology*, 8(1), 5–12.
- López-Islas, A., Colín-García, M., y Negrón-Mendoza, A. (2018). Stability of aqueous formaldehyde under  $\gamma$  irradiation: prebiotic relevance. *International Journal of Astrobiology*, 1–6.
- Meléndez-López, A. L., Ramos-Bernal, S., y Ramírez-Vázquez, M. L. (2014). Stability of guanine adsorbed in a clay mineral under gamma irradiation at temperatures (77 and 298 K): Implications for chemical evolution studies. *AIP Conference Proceedings*, 1607(1), 111–115.
- Menor-Salván, C., y Marín-Yaseli, M. R. (2012). Prebiotic chemistry in eutectic solutions at the water–ice matrix. *Chemical Society Reviews*, 41(16), 5404.
- Miller, S. L., Urey, H. C., Bauer, S. H., y Sagan, C. (1959). Organic Compound Synthesis on the Primitive Earth: Several questions about the origin of life have been answered, but much remains to be studied. *Science*, 130(3370), 245–251.
- Mosqueira, F. G., Albarrán, G., y Negrón-Mendoza, A. (1996). A review of conditions affecting the radiolysis due to 40K on nucleic acid bases and their derivatives adsorbed on clay minerals: Implications in prebiotic chemistry. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 26(1), 75–94.
- Mumma, M. J., Weaver, H. A., Larson, H. P., Davis, D. S., y Williams, M. (1986). Detection of Water Vapor in Halley's Comet. *Science*, 232(4757), 1523–1528.
- Muñoz Caro, G. M., Dartois, E., Boduch, P., Rothard, H., Domaracka, A., y Jiménez-Escobar, A. (2014). Astrophysics Comparison of UV and high-energy ion irradiation of methanol:ammonia ice. *Astronomy & Astrophysics*, 566, 93.
- Muñoz Caro, G. M., Martín-Gago, J. Á., Rogero, C., Jiménez-Escobar, A., Sobrado, J. M., Atienza, C., y Puertas, S. (n.d.). The Interstellar Astrochemistry Chamber (ISAC). *Advances in Geosciences*, 19, 541–556.
- Navarro-González, R., Castillo-Rojas, S., y Negrón-Mendoza, A. (1991). Experimental and computational study of the radiation-induced decomposition of formaldehyde. Implications to cometary nuclei. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 21(1), 39–49.
- Negrón Mendoza, A. (2018). Reacciones químicas inducidas por la radiación ionizante. *Educación Química*, 8(1), 22.
- Nuth III J. A., Rietmeijer, F. J. M., y Hill, H. G. M. (2002). Condensation processes in astrophysical environments: The composition and structure of cometary grains. *Meteoritics & Planetary Science Archives*, 37(11), 1579–1590.
- O'Donnell, J. H., y Sangster, D. F. (1970). Principles of radiation chemistry. Elsevier Publishing Company, Amsterdam.
- Oró, J. (2000). Organic Matter And The Origin Of Life In The Solar System. *Bioastronomy 99: A New Era in the Search for Life*, 213, 285.
- Oró, J. (1961). Mechanism of Synthesis of Adenine from Hydrogen Cyanide under Possible

- Primitive Earth Conditions. *Nature*, 191(4794), 1193–1194.
- Oró, J., y Cosmovici, C. B. (1997). Comets and Life on the Primitive Earth. *International Astronomical Union Colloquium*, 161, 97–120.
- Oró, J., Mills, T., y Lazcano, A. (1991). Comets and the formation of biochemical compounds on the primitive Earth – A review. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 21(5–6), 267–277.
- Pasek, M., y Laretta, D. (2008). Extraterrestrial Flux of Potentially Prebiotic C, N, and P to the Early Earth. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 38(1), 5–21.
- Poteet, C. A., Megeath, S. T., Watson, D. M., Calvet, N., Remming, I. S., McClure, M. K., y Ali, B. (2011). A spitzer infrared spectrograph detection of crystalline silicates in a protostellar envelope. *Astrophysical Journal Letters*, 733.
- Schoonen, M., Smirnov, A., y Cohn, C. (2004). A perspective on the role of minerals in prebiotic synthesis. *Ambio*, 33(8), 539–551.
- Schwartz, A. W., y de Graaf, R. M. (1993). The prebiotic synthesis of carbohydrates: A reassessment. *Journal of Molecular Evolution*, 36(2), 101–106.
- Shriner, R. L. (2004). *The Systematic Identification of Carbonyl Compounds a Laboratory Manual*. Wiley, Hoboken, New Jersey, pp. 275–276.
- Shu, F. H., Shang, H., Gounelle, M., Glassgold, A. E., y Lee, T. (2001). The Origin of Chondrules and Refractory Inclusions in Chondritic Meteorites. *The Astrophysical Journal*, 548(2), 1029–1050.
- Spinks, J. W. T., y Woods, R. J. (1990). *An introduction to radiation chemistry*. John-Wiley and Sons, Inc., New York.
- Stephenson, J. D., Popović, M., Bristow, T. F., y Ditzler, M. A. (2016). Evolution of ribozymes in the presence of a mineral surface. *RNA*, 22(12), 1893–1901.
- Umstead, M. E., y Lin, M. C. (1978a). The effect of laser radiation on the catalytic decomposition of formic acid on platinum. *The Journal of Physical Chemistry*, 82(18), 2047–2048.
- Umstead, M. E., y Lin, M. C. (1978b). The effect of laser radiation on the catalytic decomposition of formic acid on platinum. *The Journal of Physical Chemistry*, 82(18), 2047–2048.
- Walker, J. (1964). *Formaldehyde*, Reinhold Publ. Corp., New York.
- Whipple, F. L., y L., F. (1950). A comet model. I. The acceleration of Comet Encke. *The Astrophysical Journal*, 111, 375.
- Whipple, F. L., y Stefanik, R. P. (1960). *On the Physics and Splitting of Cometary Nuclei*. SAO special report. 182.
- Yu, J., y Savage, P. E. (1998). Decomposition of Formic Acid under Hydrothermal Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37(1), 2–10.

# ARTÍCULO DE REQUISITO

International Journal of  
Astrobiology

cambridge.org/ija

## Research Article

**Cite this article:** López-Islas A, Colín-García M, Negrón-Mendoza A (2018). Stability of aqueous formaldehyde under  $\gamma$  irradiation: prebiotic relevance. *International Journal of Astrobiology* 1–6. <https://doi.org/10.1017/S1473550418000368>

Received: 28 April 2018

Revised: 30 July 2018

Accepted: 9 August 2018

### Key words:

Formaldehyde; formic acid;  $\gamma$  radiation; prebiotic chemistry; radiolysis; sugars

### Author for correspondence:

Anayelly López Islas, E-mail: [anayelly.lopez@correo.nucleares.unam.mx](mailto:anayelly.lopez@correo.nucleares.unam.mx)

# Stability of aqueous formaldehyde under $\gamma$ irradiation: prebiotic relevance

A. López-Islas<sup>1,2</sup>, M. Colín-García<sup>3</sup> and A. Negrón-Mendoza<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Posgrado en Ciencias Biológicas, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria, CDMX, México; <sup>2</sup>Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Cd. Universitaria, Delegación Coyoacán, C.P. 04510, CDMX, México and <sup>3</sup>Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito de la Investigación Científica s/n, Cd. Universitaria, Delegación Coyoacán, C.P. 04510, CDMX, México

## Abstract

Formaldehyde is a precursor of sugars, which are compounds essential in all forms of life and a necessary molecule for prebiotic processes. This work focuses on evaluating the stability of formaldehyde exposed to a high radiation field simulating prebiotic conditions on primitive Earth, such as the ocean or shallow waters. Formaldehyde may have been formed from reactions in the atmosphere and from rainout processes reached water bodies. In our experiments, we employed  $\gamma$  radiation and found that formaldehyde was labile towards radiation and decomposed even at low irradiation doses due to the fact that aldehyde/hydrate groups present in formaldehyde structure are very reactive under irradiation. However, after exposing this molecule to several doses of irradiation, we detected the formation of formic acid and glycolaldehyde – both of which are of prebiotic interest. We also observed formaldehyde regeneration by one of its radiolytic products: formic acid.

## Introduction

Formaldehyde is a prebiotic molecule fairly well distributed in the universe (Chang, 1993; Cleaves, 2008). Two input sources of formaldehyde in the primitive Earth have been suggested: the photoreduction of atmospheric CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O (Cleaves, 2008) and delivery by comets (Chyba *et al.*, 1990; Greenberg *et al.*, 1993). This molecule has been synthesized in prebiotic simulation (Bossard *et al.*, 1982; Stribling and Miller, 1987), and after formation in the atmosphere, it may be transported to the ocean and other water bodies by the rain and undergo further chemical changes (Chang, 1993).

The oxidation state of the prebiotic atmosphere and the conditions of the primitive ocean are still under debate. The ocean might provide a more productive environment for prebiotic synthesis, but plausible prebiotic conditions are difficult to achieve (Chang, 1993). The atmosphere/ocean interface with several physical and chemical processes presented via recycling of chemical compounds such as formaldehyde to the sea surface, shallow waters, tile pools bordering the sea and marine hydrothermal vents. Formaldehyde concentration in the ocean and other water bodies was dependent on several factors, such as production/rainout rate/decomposition. Several authors have estimated that the prebiotic oceanic concentration of formaldehyde was  $4 \times 10^{-4}$ – $1 \times 10^{-3}$  M (Cleaves, 2008 and the references therein). It has also been proposed that formaldehyde can be produced in hydrothermal vents (Chang, 1993; Ferris, 1994). The possible prebiotic relevance of formaldehyde has been pointed out because of its chemical reactivity mainly by condensation and redox reactions; for example, formaldehyde is a starting raw material for the synthesis of carbohydrates. Ribose has been produced from formaldehyde by the formose reaction (Gabel and Ponnampuruma, 1967; Weber and Pizzarello, 2006). Carbohydrates act as construction materials and energy sources (Weber, 2001; Benner *et al.*, 2010). Together with proteins and nucleic acids, these materials play an essential role in biological systems (Cleaves, 2008).

It has been proposed that diverse radiation sources are able to initiate chemical changes in prebiotic compounds. Among them are UV radiation, electric discharges, radionuclide decay and cosmic rays (Ferris and Chen, 1975; Chyba and Sagan, 1992; Draganić *et al.*, 1993; Bassez, 2015).

Energy, in the form of ionizing radiation, was probably of great importance in the chemical reactions that occurred in the primitive Earth and extraterrestrial environments (Draganić *et al.*, 1993; Mosqueira *et al.*, 1996; Draganić and Draganić, 1998, 2001). The current knowledge in nuclear sciences and the growing interest in ionizing radiation have contributed to showing the importance of this energy source in prebiotic chemistry (Draganić *et al.*, 1976; Negrón-Mendoza and Ponnampuruma, 1976; Brack and Raulin, 1991; Akaboshi *et al.*, 2000; Draganić, 2005; Negrón-Mendoza *et al.*, 2016). Calculations indicate that in primitive Earth, <sup>40</sup>K decay reached up to around 0.29 mGy per year (Ernst, 1983), which emitted  $\gamma$

© Cambridge University Press 2018

**CAMBRIDGE**  
UNIVERSITY PRESS



and  $\beta$  radiation (Dymek and Klein, 1988; Draganić, 2005). On the other hand, it has been estimated that the energy deposited by the decay of radionuclides in comets, asteroids and meteorites waste about  $14 \times 10^9$  mGy over  $4.6 \times 10^9$  years (Cataldo *et al.*, 2011; Cherubini and Ursini, 2015). The search related to the interactions between ionizing radiation and organic substances, such as formaldehyde, is essential for understanding certain steps in chemical evolution and the origin of life.

The present work is devoted to evaluating the stability of formaldehyde exposed to high doses of ionizing radiation simulating prebiotic environments, as well as to studying the formation of other molecules of prebiotic importance.

## Materials and methods

### Preparation of the glassware

The glassware was cleaned according to the techniques used in radiation chemistry. This cleaning involves treatment with a hot mixture of nitric and sulfuric acids (O'Donnell and Sangster, 1970).

### Preparation of the formaldehyde solutions

For all the experiments, the water used was triple distilled. Additionally, a 37% formaldehyde solution (Sigma-Aldrich, Saint Louis, Missouri) was used to prepare solutions with a concentration of 1.1% (v/v).

### Irradiation

Aliquots (5–10 ml) of formaldehyde at room temperature, oxygen-free, at pH 5 (the pH of aqueous solution formaldehyde), were exposed to several doses (8–505 kGy) of  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$  radiation (Gammabeam 651 PT source) at Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM. The dose rate ( $266 \text{ Gy min}^{-1}$ ) was measured using a ferrous sulphate–cupric sulphate dosimeter (O'Donnell and Sangster, 1970).

### Analysis of the samples

#### pH determination

The pH of the samples was determined using Whatman Panpeha indicator strips (Sigma-Aldrich) covering an interval of 0–14, before and after being irradiated.

#### Analysis of formaldehyde by gas solid chromatography

The gas solid chromatography technique was used to evaluate the decomposition of formaldehyde by  $\gamma$  radiation. These analyses were carried out in a Varian Aerograph 2400 chromatograph, equipped with a flame ionization detector. A stainless-steel column ( $1.22 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm}$ ) packed with Chromosorb 102 (100/80 mesh) was used with nitrogen as a carrier gas (flow rate  $30 \text{ ml min}^{-1}$ ). The programming temperature was from 60 to  $230^\circ\text{C}$  with a rate of  $6^\circ\text{C min}^{-1}$ . The volume of injection was  $3 \mu\text{l}$ .

#### Analysis by gas chromatography–mass detector

Gas chromatography–mass detector (GC-MS) analyses were performed to identify the decomposition products of formaldehyde in a range of molecular weights from 30 to  $90 \text{ g mol}^{-1}$ . Irradiated samples were analysed in an Agilent Technologies 6850 Network Gas Chromatography system coupled with a mass spectrometer Agilent Technologies MSD 5975C quadrupole

detector. A capillary column HP-5MS (Agilent Technologies 19091-433E),  $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm}$  I.D. and film thickness  $0.25 \mu\text{m}$  was used. The carrier gas was helium at a flow rate of  $1 \text{ ml min}^{-1}$ . The column temperature was programmed from 150 to  $210^\circ\text{C}$  at  $6^\circ\text{C min}^{-1}$ . The volume of injection was  $3 \mu\text{l}$ .

#### Analysis of formic acid

The irradiated samples were evaluated by titration with a normalized base to determine the concentrations of formic acid produced from formaldehyde.

The titrant solution was sodium hydroxide 0.1 N, and the indicator was phenolphthalein 0.5% (Sigma-Aldrich). The assay was performed at least three times. Formic acid (Sigma-Aldrich)  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$  was used as a control.

#### Search for aldehydes and ketones using 2,4-dinitrophenylhydrazine

2,4-Dinitrophenylhydrazine (DNPH) derivatives were prepared following the formation of aldehyde and ketones. They were prepared according to the procedure of Shriner *et al.* (1966). The irradiated solution of formaldehyde was derivatized with 0.15 M of DNPH. The derivatives were filtered, recovered and dried at room temperature. Later, 0.003 g of this powder was dissolved in 50 mL of acetonitrile (Merck) and then analysed by HPLC (Thermo-Scientific Dionex Ultimate 3000) coupled with a UV detector. A Cortecs C-18 column was used,  $2.7 \mu\text{m}$ ,  $4.6 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$  (Waters). The eluent phase was a mixture of acetonitrile (Meyer) and water (70:30), with a flow rate of  $0.5 \text{ ml min}^{-1}$  and a pressure of 1100 psi. The volume of injection was  $20 \mu\text{l}$ . The products were detected with a UV-vis detector at a wavelength of 360 nm.

## Results

### pH variation

The decomposition of formaldehyde was accompanied by pH variations. The pH of the solution changed abruptly, from 5 in a non-irradiated solution to 2.5 at 111 kGy; after that, it stays constant (Fig. 1). Two of the decomposition products of formaldehyde are methanol and formic acid, the last one causes a change in the pH of the irradiated solution until it reaches 2.3 (Navarro-González *et al.*, 1990).

### Decomposition of formaldehyde

Analysis by gas chromatography showed that the percentage of decomposition increased with the irradiation dose (Fig. 2). Nonetheless, in the interval from 111 to 206 kGy, there was a significant increase in the concentration of formaldehyde, probably due to the regeneration of this molecule by its radiolytic products (formic acid). These results will be discussed later. Glycolaldehyde and formic acid were identified by CG-MS.

### Formation of formic acid

Irradiated formaldehyde was analysed by GC-MS to detect molecules with a molecular mass in the range from 30 to  $90 \text{ g mol}^{-1}$ . A mass of  $46 \text{ g mol}^{-1}$  was detected and corresponded to formic acid molecule (Fig. 3). By titration, we observed a dose-dependent increase in the concentration of formic acid (Fig. 4).

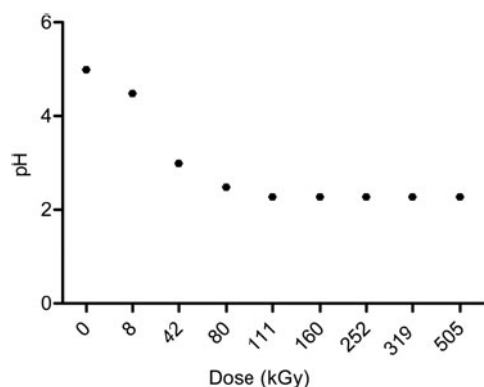


Fig. 1. pH variation of aqueous formaldehyde solutions 1.1% after  $\gamma$  irradiation.

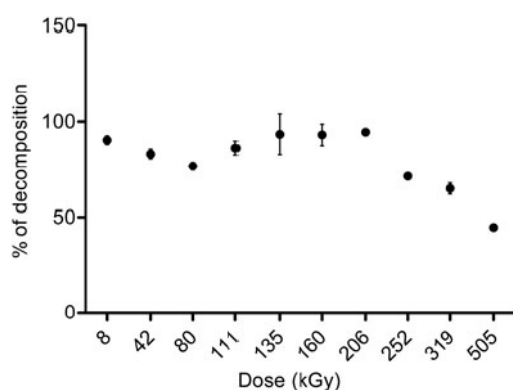


Fig. 2. Effect of the dose in the radiolysis of formaldehyde solutions, measured by gas solid chromatography.

### Search for aldehydes and ketones

The analysis of DNPH derivatives by HPLC showed that DNPH-glycolaldehyde was formed under these conditions (Fig. 5). Irradiated samples were compared with DNPH-glycolaldehyde standard (Fig. 5(a)). At 5.5 min, another compound was detected (Fig. 5(b)), corresponding to the retention time of DNPH-formaldehyde. As mentioned above, with this technique, an increase of formaldehyde in the interval of 111–252 kGy was observed.

### Discussion

The evaluation of the stability of organic compounds in prebiotic chemistry simulations can give us an insight into the availability of these molecules to follow for further reactions and their transformation to form more complex molecules. The accumulation of organic molecules will be limited by their rate of formation/destruction. Formaldehyde is chemically reactive, and its permanence in a prebiotic environment can be critical for the synthesis of molecules with biological relevance. Formaldehyde, along with hydrocyanic acid and ammonia, is considered a key compound for pre-biological synthesis (Chang, 1993).

Formaldehyde has been proposed as an essential precursor for biomolecules, especially sugars (Cleaves, 2008). It is readily formed through several simulation experiments (Bossard *et al.*, 1982; Stribling and Miller, 1987), and is observed in different extraterrestrial bodies (Chyba *et al.*, 1990; Greenberg *et al.*, 1993). However, its stability under the possible prebiotic environments is important, and this information is scarce.

Formaldehyde in solution reacts by a nucleophilic attack of the water molecule forming the hydrated form (Scheme 1, equation 1). The position of the equilibrium, in this case  $K=40$ , strongly favours the hydrated form due to electronic and steric effects, and only about 0.1% of the keto form is present (Baker and Engel, 1992). The keto form adsorbs at a range of 250–350 nm, and the hydrated form does not absorb at this range.

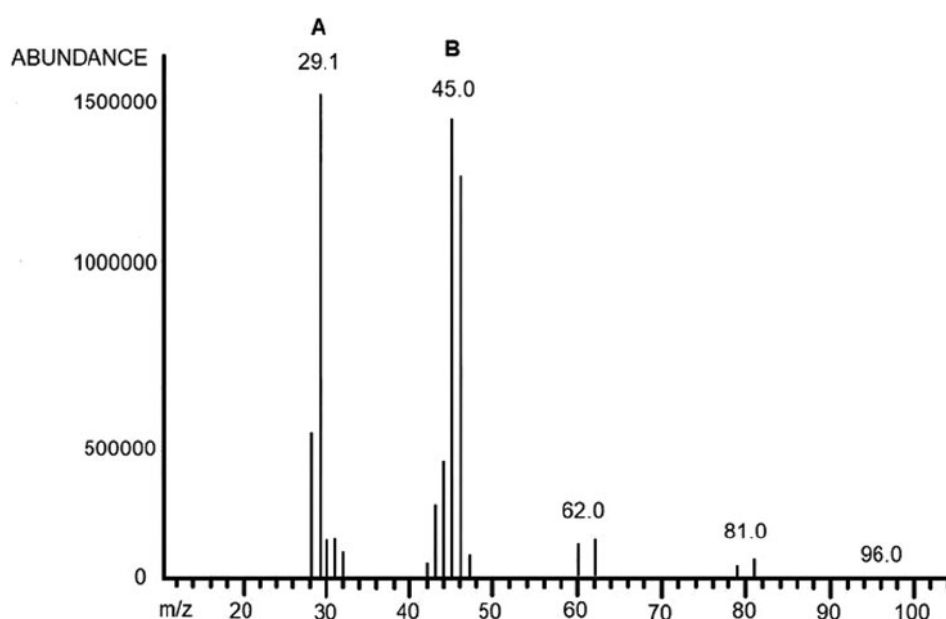


Fig. 3. Mass spectrum of formic acid formed by irradiation of formaldehyde at 160 kGy. (a) Formaldehyde  $m/z$  30, (b) formic acid  $m/z$  46.



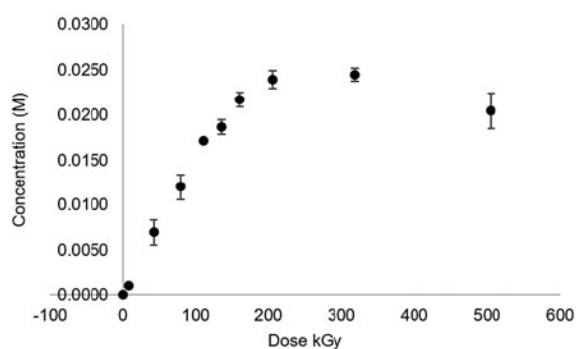


Fig. 4. Formation of formic acid from irradiated formaldehyde solutions as a function of the irradiated dose.

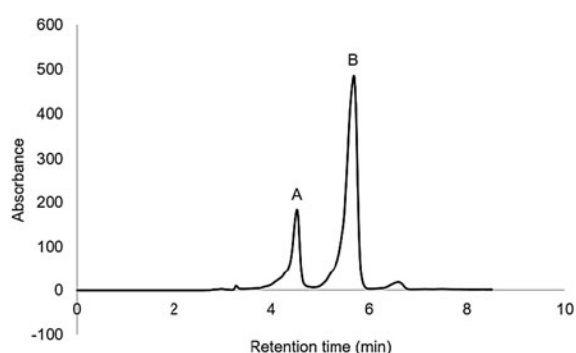
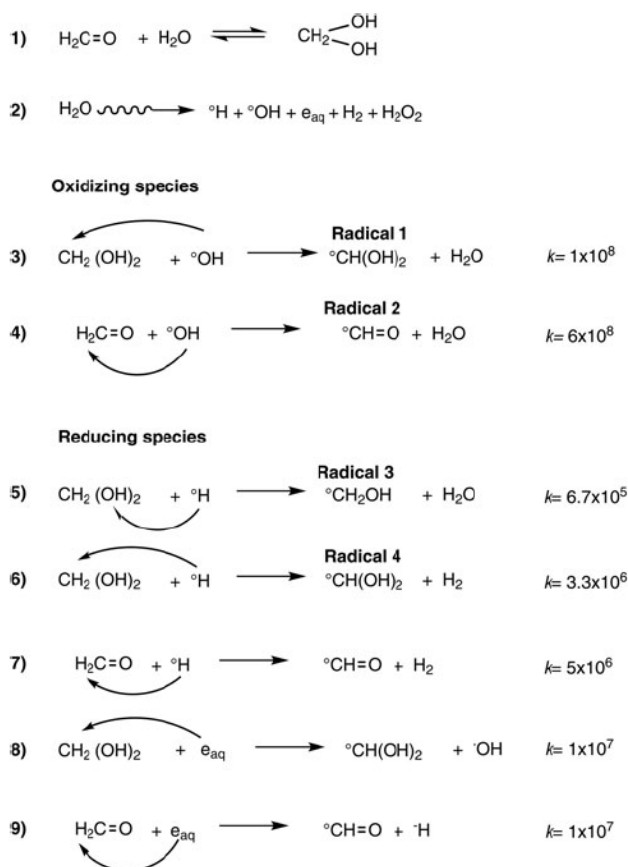


Fig. 5. HPLC chromatogram of DNPH derivatized aqueous solution of formaldehyde irradiated at 160 kGy. (a) DNPH-glycolaldehyde, (b) DNPH-formaldehyde.

This chemical behaviour favours the permanence of formaldehyde in aqueous systems (Ferris and Chen, 1975). This enables protection of formaldehyde in aqueous solution from the UV light photolysis. However, with other sources of energy, this protection does not occur, and formaldehyde can be very reactive.

As mentioned previously, ionizing radiation could have been a more efficient energy source for prebiotic processes. It is ubiquitous in the Earth, abundant and efficient in inducing chemical changes via free radicals, and its way of energy deposition is very specific. Water represents the more abundant compound in the system studied. When it is exposed to an ionizing source, such as  $\gamma$  radiation, the energy is practically all deposited into the water molecules. The effect of the radiation is the formation of excited and ionized molecules, forming very reactive chemical species, which in a further step react with the formaldehyde molecules through a secondary process. The  $\gamma$  radiation induces the formation of primary products ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\bar{e}_{\text{aq}}$ ,  $\cdot\text{H}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{H}_2$ ) in aqueous oxygen-free solutions (Draganić and Draganić, 1971; Garibov et al., 1982; Draganić, 2005), which in turn promote further reactions with themselves and with the solute present in the solution. A primary radiolytic product from formaldehyde is formic acid (Fig. 5), as observed previously (Navarro-González et al., 1990; McElroy and Waygood, 1991). We confirmed its formation by the changes of pH and its fragmentation pattern by GC-MS analysis of irradiated samples (Figs. 1 and 3). Formic acid concentration increased with the dose, reaching up to 0.02 M (Fig. 4). A probable pathway for its formation is the following:

When a critical concentration of formic acid is reached in the irradiated system, in a dose interval from 111 to 206 kGy (Figs. 2



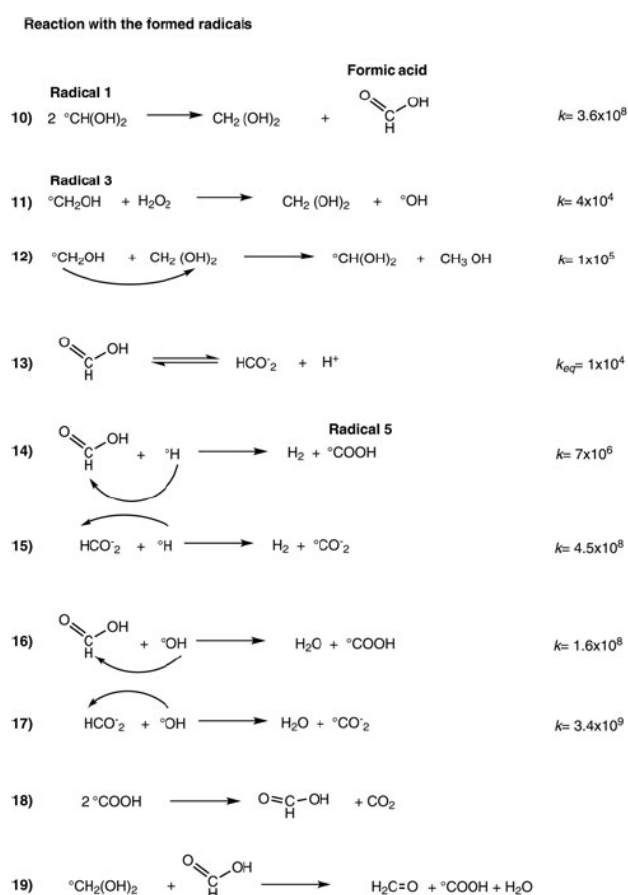
Scheme 1. Equation 1, hydrated form of formaldehyde. Equation 2, reactive species of water induced by  $\gamma$  radiation. Equations 3–9, reactions of the oxidizing and reducing species of water with formaldehyde and its hydrated form.

and 4), formaldehyde and formic acid compete for the free radicals of the water decomposition, resulting in the regeneration of formaldehyde. This regeneration is an important aspect that has not been observed before and ensures a longer permanence of formaldehyde in an environment exposed to a high radiation field. These data suggest two steps in the behaviour of formaldehyde under irradiation: (1) decomposition/formation and (2) regeneration. In the first step, the formaldehyde is destroyed, and formic acid is formed. In this phase, the reactive species react mainly with formaldehyde and take place in a formic acid formation, and its concentration increases gradually. The second step involves formaldehyde regeneration by the formic acid and other intermediates formed in the radiolysis. Some competitive reactions (Scheme 2, equations 12–19) take place between formaldehyde and its radiolytic product.

Based on inventory kinetic data of the National Standard Reference Data Systems (NSRDS) (Anbar et al., 1975a, 1975b; Ross and Farhatziz, 1975), the reaction mechanism involves several steps involving the radiolytic products of water radiolysis and the formed radicals (Scheme 1).

The  $\cdot\text{OH}$  radical is a powerful oxidant species and reacts very efficiently with the hydrated form through abstraction reactions (Scheme 1, equations 3 and 4). At the pH of the solution (2.5), the reducing species ( $\cdot\text{H}$  and  $\bar{e}_{\text{aq}}$ ) are present, specially the  $\cdot\text{H}$  and react with the hydrated form of the formaldehyde (Scheme 1, equations 5–9).

The disproportionate reaction of radical 1 generates the formic acid (equation 10). This reaction has a high reaction rate constant



Scheme 2. Equation 10, formic acid formation. Equation 11, formaldehyde regeneration. Equations 12–19, interaction with radiolytic products.

( $3.6 \times 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) and it results in a very efficient method of producing formic acid. The hydrate is also regenerated by this reaction. McElroy and Waygood (1991) proposed the plausible oxidation of formaldehyde by the radical hydroxyl ( $^\circ\text{OH}$ ). Likewise, other researchers have supported this proposal (Steenken, 1979; von Sonntag, 1980). Because this reaction produced the radical 1, the hydrate can also be regenerated. Other reactions involved are in the Scheme 2, equations 12–19.

Once formic acid is formed and reaches a critical concentration, it starts to compete for the radiolytic species of water, with rate constants in the order of  $10^6$ – $10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  – much higher than the rate for formaldehyde. Formic acid is mainly in undissociated form (98%) at the pH of the irradiated solution ( $\text{pK}_a = 3.75$ ). After this dose interval (111–206 kGy), its concentration decreases. Garrison *et al.* (1956) and Adams and Hart (1962) demonstrated the reduction of formic acid to formaldehyde by radiation.

Formic acid is prebiotically relevant, being a carbon source for lipid compound formation in primitive Earth (McCollom *et al.*, 1999). Also, formic acid has been observed in several astronomical sources such as comets, proto-stellar ices, dark molecular clouds and regions associated with the stellar formation (Andrade *et al.*, 2011).

### Glycolaldehyde detection

The formation of glycolaldehyde from formaldehyde solutions was detected starting with an irradiation dose of 160 kGy. This

formation is important due that glycolaldehyde is considered the simplest sugar, and it is the first intermediate in the formose reaction (Cleaves, 2008; Marcellus *et al.*, 2015). It is important to point out that the formose reaction takes place under basic conditions. However, it has been reported that it can occur at neutral pH (Shwartz and De Graaf, 1993). In our experiments, formation of glycolaldehyde occurred at 2.5 pH. This finding provides new information about the conditions for the formation of formose intermediates.

It has been proposed that glycolaldehyde synthesis from formaldehyde is initiated by condensation reactions (Scherz, 1970; Kochetkov *et al.*, 1979; Meinert *et al.*, 2016). Ricardo *et al.* (2004) reported the ribose synthesis from formaldehyde and glycolaldehyde in the presence of borate, which reinforces our result in which both formaldehyde and glycolaldehyde coexist and could take the place in the ribose synthesis.

Glycolaldehyde has been detected in molecular clouds and protostars such as IRAS 16293-2422 (Halfen *et al.*, 2006; Jørgensen *et al.*, 2012). It has also been successfully detected in ice simulations (Hudson *et al.*, 2005).

### Conclusion

Considering that the stability of formaldehyde is an important aspect in simulating plausible prebiotic scenarios, we studied the behaviour of formaldehyde in aqueous solution exposed to ionizing radiation and the most remarkable results are the following:

1. The yield of decomposition of formaldehyde under irradiation is high. However, it is regenerated through formic acid and other radiolytic intermediaries.
2. The radiolytic products detected from irradiated formaldehyde were formic acid and glycolaldehyde; all of them are of potential prebiotic interest because they are precursors of more complex molecules, such as lipids and sugars.
3. Maintaining a formaldehyde pool is crucial to ensure its availability for synthesis of pre-biological molecules, even with a high dose of radiation. One pathway to keep this pool is by the radiation-induced decomposition of formic acid or glycolaldehyde, which have a similar structure. Therefore, they can regenerate between them.
4. Finally, we observe the formation of glycolaldehyde at 2.5 pH. These data suggest another alternative for the synthesis of formose intermediates under acid conditions.

**Acknowledgments.** The authors acknowledge support from Posgrado en Ciencias Biológicas, UNAM and the CONACyT fellowship 345522. The Support from DGAPA grant IN111116 is acknowledged. The authors are grateful to Benjamin Leal, M.Sc., and Francisco Flores, Phys., for their technical assistance. Finally, they are grateful to Claudio Fuentes Carreón for the preparation of DNPH derivatives used for controls in the performed experiments, and to Claudia Camargo Raya, Chem., for support in the laboratory.

### References

- Adams GE and Hart EJ (1962) Radiolysis and Photolysis of Aqueous Formic Acid. Carbon Monoxide Formation. *Journal of the American Chemical Society* 84, 3994–3999.
- Akaboshi M, Fujii N and Navarro-Gonzalez R (2000) *The Role of Radiation in the Origin and Evolution of Life*. Kyoto University Press, Kyoto, Japan, pp. 121–141.



- Anbar M, Bambenek M and Ross BA (1975a) *Select Specific Rates of Reactions of Transients From Water in Aqueous Solution. II Hydrated electron*, NSRDS-NBS, U.S. Govt. Printing Office, Notre Dame, Indiana, pp. 26–27.
- Anbar M, Ross BA and Farhatziz (1975b) *Select Specific Rates of Reactions of Transients From Water in Aqueous Solution. II Hydrogen atom*, NSRDS-NBS, U.S. Govt. Printing Office, pp. 30–32.
- Andrade D, Domaracka A, da Silveira EF, Rothard H and Boduc P (2011) IAU Symposium 280, Poster 2, Session 3.
- Baker AD and Engel R (1992) *Organic Chemistry*. West Publishing Company, Eagan, Minnesota, pp. 696–698.
- Bassez MP (2015) Water, Air, Earth and Cosmic Radiation. *Origins of Life and Evolution of Biospheres* 45, 5–13.
- Benner SA, Kim HJ, Kim MJ and Ricardo A (2010) Planetary Organic Chemistry and the Origins of Biomolecules. *Cold Spring Harbor Perspectives in Biology* 2, 1–21.
- Bossard A, Raulin F, Mourey D and Toupance G (1982) Organic synthesis from reducing models of the atmosphere of the primitive earth with UV light and electric discharges. *Journal of Molecular Evolution* 18, 173–178.
- Brack A and Raulin F (1991) *L'évolution chimique et les origines de la vie*. Paris: Masson, pp. XIV–181.
- Cataldo F, Ursini O, Angelini G, Iglesias-Groth S and Manchado A (2011) Radiolysis and radoracemization of 20 amino acids from the beginning of the Solar System. *Rendiconti Lincei Scienze Fisiche E Naturali* 22, 81–94.
- Chang S (1993) Prebiotic synthesis in planetary environments. In Greenberg JM, Mendoza-Gomez CX and Pirronello V (eds), *The Chemistry of Life's Origins*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, London, pp. 259–271.
- Cherubini C and Ursini O (2015) Amino acids chemical stability submitted to solid state irradiation: the case study of leucine. *Springerplus* 4, 541.
- Chyba C and Sagan C (1992) Endogenous production, exogenous delivery and impactshock synthesis of organic molecules: an inventory for the origins of life. *Nature* 355, 125–132.
- Chyba C, Thomas P, Brookshaw L and Sagan C (1990) Cometary delivery of organic molecules to the early Earth. *Science* 249, 366–373.
- Cleaves HJ (2008) The prebiotic geochemistry of formaldehyde. *Precambrian Research* 164, 111–118.
- Draganić IG (2005) Radiolysis of water: a look at its origin and occurrence in the nature. *Radiation Physics and Chemistry* 72, 181–186.
- Draganić IG and Draganić ZD (1971) *The Radiation Chemistry of Water*. Academic Press, Cambridge, Massachusetts, pp. 11–14.
- Draganić IG and Draganić ZD (1998) Radiation chemical approaches to comets and interstellar dust. *Journal of Chimie Physique* 85, 55–61.
- Draganić ZD, Draganić IG and Borovipanić M (1976) The Radiation Chemistry of Aqueous Solutions of Hydrogen Cyanide in the Megarad dose range. *Radiation Research* 66, 42–53.
- Draganić IG, Draganić ZD and Adloff JP (1993) *Radiation and Radioactivity on Earth and Beyond*. CRC Press, Boca Raton, Florida, pp. 183–205.
- Dymek RF and Klein C (1988) Chemistry, petrology and origin of banded iron-formation lithologies from the 3800 Ma Isua supracrustal belt, West Greenland. *Precambrian Research* 39, 247–302.
- Ernst WG (1983) *The Early Earth and the Archean Record*. Princeton University Press, Princeton, New Jersey, pp. 41–52.
- Ferris JP (1994) The potential for prebiotic synthesis in hydrothermal systems. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 24, 363–381.
- Ferris JP and Chen CT (1975) Chemical Evolution. XXVI. Photochemistry of methane, nitrogen, and water mixtures as a model for the atmosphere of the Primitive Earth. *Journal of the American Chemical Society* 97, 2962–2967.
- Gabel N and Ponnampereuma C (1967) Model for Origin of Monosaccharides. *Nature* 216, 453–455.
- Garibov MM, Melikzade MM, Bakirov MY and Ramazanova MK (1982) Radiolysis of water molecules adsorbed on  $Al_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $Er_2O_3$ ,  $BeO$ . *High Energy Chemistry* 16, 225–227.
- Garrison WM, Bennett W and Jayko M (1956) Mechanism in the Radiolysis of Aqueous Formic Acid Solutions. *Journal of Chemical Physics* 24, 631.
- Garzon L and Garzon ML (2001) Radioactivity as a Significant Energy Source in Prebiotic Synthesis. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 31, 3–13.
- Greenberg JM, Mendoza-Gomez CX and Pirronello V (1993) *The Chemistry of Life's Origins*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, London, pp. 195–203.
- Halfen DT, Apponi AJ, Woolf N, Polt R and Ziurys IM (2006) A systematic study of glycolaldehyde in Sagittarius B2 (N) at 2 and 3 mm: criteria for detecting large interstellar molecules. *The Astrophysical Journal* 639, 237–245.
- Hudson RL, Moore MH and Cook AM (2005) IR characterization and radiation chemistry of glycolaldehyde and ethylene glycol ices. *Advances in Space Research* 36, 184–189.
- Jørgensen JK, Favre C, Bisschop SE, Bourke TL and van Dishoeck EF (2012) Detection of the simplest sugar, glycolaldehyde, in a solar-type protostar with ALMA. *Astrophysical Journal* 757, 1–6.
- Kochetkov NK, Kudrjashov LI and Chlenov MA (1979) *Radiation Chemistry of Carbohydrates*. Pergamon Press, Oxford, pp. 214–221.
- Marcellus P, Meinert C, Myrgorodskab I, Nahonc L, Buhsed T, d'Hendecourt LS and Meierhenrichb UJ (2015) Aldehydes and sugars from evolved precometary ice analogs: Importance of ices in astrochemical and prebiotic evolution. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 112, 965–970.
- McCollom MT, Ritter G and Simoneit TB (1999) Lipid Synthesis Under Hydrothermal Conditions by Fischer-Tropsch-Type Reactions. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 29, 153–166.
- McElroy JW and Waygood JS (1991) Oxidation of formaldehyde by the hydroxyl radical in aqueous solution. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions* 87, 1513–1521.
- Meinert C, Myrgorodska De Marcellus I, Buhse P, Nahon T, Hoffmann L, Le Sergeant SV, d'Hendecourt and Meierhenrich L, UJ (2016) Ribose and related sugars from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogs. *Science* 352, 208–212.
- Mosqueira FG, Albarrán G and Negrón-Mendoza A (1996) A review of conditions affecting the radiolysis due to  $^{40}K$  on nucleic acid bases and their derivatives adsorbed on clay minerals: Implications in prebiotic chemistry. *Origins of Life and Evolution of Biospheres* 26, 75–94.
- Navarro-González R, Castillo-Rojas S and Negrón-Mendoza A (1990) Experimental and computational study of the radiation-induced decomposition of formaldehyde. Implications to cometary nuclei. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 21, 39–49.
- Negrón-Mendoza A and Ponnampereuma C (1976) Formation of biologically relevant carboxylic acids during the gamma irradiation of acetic acid. *Origin of Life* 7, 191–196.
- Negrón-Mendoza A, Ramos-Bernal S, Colín-García M and Heredia-Barbero A (2016) Chemical Evolution: An Approach from radiation chemistry. *Radiation and Applications* 1, 159–164.
- O'Donnell JH and Sangster DF (1970) *Principles of Radiation Chemistry*. Elsevier Publishing Company, Amsterdam.
- Ricardo A, Carrigan MA, Olcott AN and Benner SA (2004) Borate minerals stabilize ribose. *Science* 303, 196.
- Ross BA, Farhatziz (1975) *Select Specific Rates of Reactions of Transients From Water in Aqueous Solution. III Hydroxyl Radical and Perhydroxyl Radical and Their Radical Ions*, NSRDS-NBS, U.S. Govt. Printing Office, pp. 40–43.
- Scherz H (1970) Formation of deoxycompounds and malondialdehyde in irradiated aqueous solutions of carbohydrates and related compounds. *Radiation Research* 43, 12–24.
- Schwartz A and De Graaf R (1993) The prebiotic synthesis of carbohydrates: A reassessment. *Journal of Molecular Evolution* 36, 101–106.
- Shriner RL, Fuson RC and Curtin DY (1966) *The Systematic Identification of Carbonyl Compounds a Laboratory Manual*. Wiley, Hoboken, New Jersey, pp. 275–276.
- Steenken S (1979) Oxidation of phenolates and phenylenediamines by 2-alkoxonyl radicals produced from 1,2-dihydroxy- and 1-hydroxy-2-alkoxyalkyl radicals. *Physical Chemistry* 83, 595–599.
- Stribling R and Miller S (1987) Energy yields for hydrogen cyanide and formaldehyde syntheses: the hydrogen cyanide and amino acid concentrations in the primitive ocean. *Life and Evolution of Biospheres* 17, 261–273.
- von Sonntag C (1980) *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*. Academic Press, Cambridge, Massachusetts, pp. 7–77.
- Weber AL (2001) The sugar model: catalysis by amines and amino acid products. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 31, 71–86.
- Weber AL and Pizzarello S (2006) The peptide-catalyzed stereospecific synthesis of tetroses: A possible model for prebiotic molecular evolution. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA* 103, 12713–12717.