



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉJICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**“PRODUCCIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS OXIGENADOS EN UNA
ATMÓSFERA SIMULADA DE TITÁN”**

INFORME DE TRABAJO DE INVESTIGACIÓN

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q.F.B. Jafet Abdiel Barreto De la Garza

TUTOR

Dr. Rafael Navarro González
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Ciudad de México a 30 septiembre de 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

ÍNDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN

1.1 Propiedades principales de Titán	1
1.2 Composición de la atmósfera	1
1.2.1 Fuentes de energía para la química atmosférica de Titán	2
1.3 Simulaciones de la atmósfera de Titán en el laboratorio	2

OBJETIVOS

2.1 Objetivo general	4
2.2 Objetivos Particulares	4

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Preparación de la atmósfera simulada de Titán	5
3.2 Sistema de irradiación	6
3.2.1 Sistema de separación e identificación	6
3.3 Experimentos realizados	7

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Identificación de los productos generados por plasmas inducidos por láser en una atmósfera simulada de Titán, compuesta de N ₂ , CH ₄ , (CO, CO ₂ , O ₂)	8
4.2 Abundancia de los hidrocarburos generados por plasmas inducidos por láser en la simulación de una atmósfera de Titán, compuesta de N ₂ , CH ₄ (CO, CO ₂ , O ₂)	14
4.3 Abundancia de los compuestos oxigenados generados por plasmas inducidos por láser en la simulación de una atmósfera de Titán, compuesta de N ₂ , CH ₄ , (CO, CO ₂ , O ₂)	16

CONCLUSIONES

5.1 Conclusiones	19
------------------	----

BIBLIOGRAFÍA	21
---------------------	----

AGRADECIMIENTOS

INTRODUCCIÓN

1.1 PROPIEDADES GENERALES DE TITÁN

Titán es el satélite más grande de Saturno (Cravens *et al.*, 2008; Niemann *et al.*, 2005; Nixon *et al.*, 2010), único en el sistema solar por la densidad de su atmósfera compuesta principalmente por N₂ (98-95%) y CH₄ (5-2%) (Dunaeva *et al.*, 2016). En cuya atmósfera superior se forma una neblina de hidrocarburos de color naranja a partir de la descomposición fotoquímica del CH₄. La temperatura es de 94 K y presión 1.5 bar en su superficie, cercanos al punto triple del CH₄ y el C₂H₆, propiciando condiciones similares al ciclo hidrológico terrestre formando lagos y mares de hidrocarburos, por la coexistencia de los diversos estados de agregación de estos compuestos (Atreya *et al.*, 2006; Hayes *et al.*, 2016; Mitchell y Lora, 2016; Dunaeva *et al.*, 2016; Hörst, 2017; Hayes *et al.*, 2018). Se ha planteado que el interior del satélite se encuentra constituido por rocas y silicatos mezclados con hielo y agua (Dunaeva *et al.*, 2016; Hörst, 2017).

1.2 COMPOSICIÓN ATMOSFÉRICA DE TITÁN

A partir de los datos del **GCMS**/Huygens se determinó que los compuestos más abundantes en la atmósfera de Titán son N₂, CH₄, H₂, y Ar (Flasar, 2005; Niemann *et al.*, 2005; Cui *et al.*, 2009). Los instrumentos **INMS/CAPS**/Cassini detectaron en la termosfera/ionósfera iones positivos de hasta 350 uma y negativos de hasta 4000 uma (Cui *et al.*, 2009; Vuitton *et al.*, 2009; Nixon *et al.*, 2010), y en la termosfera C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, CH₃C₂H, C₄H₂, C₆H₆, CH₃CN, HC₃N, C₂N₂ y NH₃, lo que evidencia que la formación de los productos de mayor tamaño y complejidad inicia en la zona de la atmósfera superior (Cui *et al.*, 2009; Nixon *et al.*, 2010; Vuitton *et al.*, 2009). A partir de **CIRS**/Cassini se infirió que la concentración de los compuestos (hidrocarburos y nitrilos) aumenta con la altitud y latitud, sin variación longitudinal (Teanby *et al.*, 2006; Coustenis *et al.*, 2007; Bezaud, 2009; Vinatier *et al.*, 2007; Vinatier *et al.*, 2010). De igual manera se ha detectado CO, CO₂ y H₂O en una proporción de mezclado de 47 ppm, 16 ppb, 0.4 ppb, respectivamente, cuya concentración se incrementa al ascender en la atmósfera (Coll *et al.*, 2003; Bauduin *et al.*, 2018; Moreno *et al.*, 2012).

1.2.1 FUENTES DE ENERGÍA PARA LA QUÍMICA ATMOSFÉRICA DE TITÁN

Existen diversas fuentes de energía que ingresan a la atmósfera de Titán, las cuales promueven la fotodisociación de sus compuestos mayoritarios y dan inicio a la producción de una gran diversidad de especies químicas sencillas (Lavvas *et al.*, 2008; Loison *et al.*, 2015). En la atmósfera superior la incidencia de radiación solar participa en la formación de “*iones pickup*” (Partículas neutras que intercambian carga con los protones del viento solar o que se ionizan mediante impacto electrónico, se caracterizan por tener una carga positiva sencilla), adicionalmente ingresan iones Saturnianos y electrones magnetosféricos (Michael y Johnson, 2005; Galand *et al.*, 2006; Cravens *et al.*, 2008; Galand *et al.*, 2010; Lavvas *et al.*, 2011). En la ionósfera actúa la radiación UV y rayos-x, mientras que la radiación infrarroja y los rayos cósmicos galácticos pueden penetrar hasta la atmósfera inferior, por debajo de los 100 km (Molina-Cuberos *et al.*, 2001; Galand *et al.*, 2010). Titán puede ser considerado como un reactor a escala planetaria debido a la complejidad de los procesos químicos y físicos que se llevan a cabo en su atmósfera.

La fotoquímica en la atmósfera de Titán comienza en la parte superior con la disociación e ionización del N_2 y CH_4 , produciendo electrones, moléculas excitadas y radicales que continúan las reacciones formando una gran variedad de especies orgánicas iónicas y neutras concluyendo en la formación de los aerosoles que son responsables de la coloración naranja característica del satélite (Hörst, 2017; Lavvas *et al.*, 2011).

1.3 SIMULACIONES DE LA ATMÓSFERA DE TITÁN EN EL LABORATORIO

Titán es considerado como un laboratorio natural de la evolución química, ya que cuenta con características que dan un ambiente ideal para el estudio de la química prebiótica (He y Smith, 2014; Kobayashi *et al.*, 2017; Poch *et al.*, 2012; Sebree *et al.*,

2018), el satélite tiene el potencial para sintetizar compuestos biológicos tales como aminoácidos y bases nucleotídicas debido a la reacción de las partículas energéticas y fotones solares con las moléculas orgánicas presentes en su atmósfera (Sebree *et al.*, 2018). Al igual que la radiación solar, los relámpagos e impactos de meteoros son fenómenos que participan en la formación de especies químicas atmosféricas mediante la producción de plasmas calientes generando ondas de choque de alta energía que se propagan a través del medio circundante dando origen a un sin número de compuestos. Estos acontecimientos pueden ser reproducidos mediante un láser pulsado de alta energía ya que al entrar en contacto con una mezcla gaseosa produce un plasma, con características espectrales, temperatura y densidad electrónica similares a los plasmas producidos por los fenómenos naturales, permitiendo el estudio de las reacciones químicas que se llevan a cabo naturalmente por estos medios (Villagrán-Muniz, M., *et al.* 2003; Sobral *et al.*, 2000; Jebens, D. S., 1992). Por lo tanto en este trabajo se hace uso de un láser pulsado para representar la entrada de bólidos a la atmósfera de Titán simulando las posibles reacciones que se llevan a cabo y permitir la identificación de los productos orgánicos formados.

Por otro lado, se han realizado diversos trabajos, en los cuales se intenta simular las distintas fuentes de energía que promueven la química atmosférica del satélite, así como diferentes mezclas de reacción que emulan las distintas capas atmosféricas (Vuitton *et al.*, 2006; Tran *et al.*, 2008; Pintassilgo y Loureiro, 2009; Cottin *et al.*, 2012; Carrasco *et al.*, 2015). La existencia de compuestos orgánicos oxigenados no fue confirmada por la misión Cassini, sin embargo, se han propuesto modelos fotoquímicos que predicen la existencia de radicales de oxígeno como: HCO, OH, O(¹D), O(³P), HCHO en la atmósfera de Titán, incluso se ha tratado de determinar de manera experimental la formación de estos compuestos, Coll y colaboradores a partir de la irradiación por descarga luminiscentes de una mezcla gaseosa compuesta de N₂-CH₄-CO (98:2:0.01) identificaron oxirano, compuesto oxigenado mayoritario en la mezcla de reacción (Coll *et al.*, 2003; Bernard *et al.*, 2003). A pesar de su importancia no existen muchos trabajos que intenten predecir su formación o bien, que simulen las diversas fuentes de energía en la atmósfera para la formación de estos compuestos de aquí la relevancia del presente trabajo.

OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

1. Estudiar la producción de compuestos orgánicos oxigenados en una atmósfera simulada de Titán, con respecto al CO, CO₂, O₂ y determinar sus posibles implicaciones en la atmósfera del satélite.

2.2 OBJETIVOS PARTICULARES

1. Investigar en la literatura los principales trabajos que se han realizado de la simulación de la atmósfera de Titán sometida a diferentes fuentes de energía que simulen las presentes en el satélite.
2. Determinar en cuál de las siguientes atmósferas: N₂-CH₄-CO, N₂-CH₄-CO₂, N₂-CH₄-O₂ se producirán más variedad y abundancia de compuestos orgánicos oxigenados.
3. Establecer en qué atmósfera de las presentadas se formarán más aerosoles (Tholins).
4. Comparar los resultados obtenidos con trabajos previos y con los obtenidos por las misiones espaciales Viajero I y Cassini-Huygens.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Preparación de la atmósfera simulada de Titán

Los gases que se utilizaron para la preparación de la atmósfera simulada de Titán son CH₄ (99.97%), N₂ (99.999%), CO (99.998%), CO₂ (99.998%), O₂ (99.93%) de alta pureza marca Praxair. Así como una mezcladora de gases Linde FM-4660, de ocho canales electrónicos que miden el flujo másico de gas por medio de conductividad térmica, cada canal es para un gas específico y está conectado por medio de tubería de acero inoxidable con el tanque respectivo, con un flujo máximo de 20 mL/min y un mínimo de 2 mL/min. Además, equipada con un medidor de presión Omega DP-350, un medidor de vacío Combitron CM-351 y un medidor de temperatura Omega DP-80.

La mezcla gaseosa se almacena en una bala (cilindro de acero inoxidable de 4 L), previamente se le hace vacío 8.3×10^{-3} mbar, en donde se expande y termina de mezclarse (24 h), hasta el momento de su uso. La bala está conectada a una línea de vacío a través de una tubería de acero inoxidable, para medir la presión en la bala se cuenta con una válvula neumática y un transductor Omega PX-602 (conectado a Omega DP-350). Para controlar manualmente el flujo de gas de la bala a la línea de vacío se tienen dos válvulas de flujo milimétrico Nupro 55-4BMG y SS-4BMRG.

La línea de vacío cuenta con dos detectores, uno de vacío mediano (Leybold TR 301 DN16KF modelo 15740 con filamento de tungsteno) mínimo de presión 9.9×10^{-4} mbar. El segundo es de alta presión (Leybold DI 2000 modelo 15813 con una reproducibilidad de 0.1 %) detecta presiones de 1 mbar a 2000 mbar. La presión es leída a través del procesador Combitron CM-351 con sistema Leybold, el cual que permite hacer una medición continua de vacío controlado por un microprocesador, el intervalo en el que opera es de 9.9×10^{-4} a 1053 mbar. Las llaves en la línea de vacío son de teflón para alto vacío las cuales están compuestas por tres empaques (o-ring), las cuales permiten la evacuación del reactor utilizado, pues la línea está conectada a bomba de vacío por medio de una manguera metálica, y también para hacer el llenado de la mezcla.

3.2 Sistema de irradiación

Los reactores son matraces esféricos de vidrio Pyrex de 1 L de capacidad, adaptados con una llave de teflón de alto vacío que permite la conexión con la línea de vacío y el sistema de análisis (CG-EM), cada uno es evacuado a 8.3×10^{-3} mbar antes de ser llenado con la mezcla gaseosa simuladora de la atmósfera de Titán. Para irradiarla se utiliza un láser de estado sólido de Nd-YAG (Neodimio-itrinio, aluminio, granate) (Surelite II-19 Continuum), de energía láser pulsada de 7 ns de duración y longitud de onda de 1.06 μm , el cual permite variar la energía de pulso (0-600 mJ), la frecuencia de pulso (1-10 Hz), la potencia de pulso (1-5 W) y el tiempo de irradiación.

El haz del láser es enfocado a través de un lente plano convexo de 5 cm de distancia focal con la finalidad de concentrar la energía infrarroja en un volumen muy pequeño de gas formando un campo eléctrico que ioniza una molécula formando un catión y un electrón el cual al seguir absorbiendo energía es capaz de ionizar otra molécula, causando un proceso en cascada (Sobral *et al.*, 2000), así en la atmósfera simuladora dentro del reactor se forma un plasma inducido por láser (PIL). El cual es un plasma caliente (gas ionizado compuesto por electrones, iones y moléculas neutras con una temperatura de entre 10^4 y 10^5 K), que al enfriarse emite radiación y una onda de choque que se propagan a través de la atmósfera circundante (Sobral *et al.*, 2000), simulando el fenómeno que ocurre en el canal de un relámpago. Los gases sufren procesos de fotólisis, ionización vía impacto electrónico y descomposición térmica generando nuevos compuestos, formándose hidrocarburos y nitrilos gaseosos, que al seguir sometidos a PIL generan moléculas más complejas e inclusive aerosoles

3.3 Sistema de separación e identificación

Los compuestos generados por la irradiación de la atmósfera simulada se separaron mediante un cromatógrafo de gases Agilent 7890A. El cual tiene un sistema de inyección automático de seis puertos, unido a un circuito de inyección de 5 mL que opera neumáticamente. El programa de temperatura empleado comenzó en 50 °C

durante 5 min seguido de una rampa de temperatura de 10 °C/min hasta llegar a una temperatura de 240 °C hasta concluir el tiempo de análisis de 30 min. Se empleó como gas acarreador He grado 5.0 a una relación de split de 100:1 y un flujo de split de 120 mL/min. Se utilizó una columna CP-PorabondQ capilar de sílice fundida de 50 m de longitud, 0.32 mm de diámetro interno y un grosor de fase estacionaria de 5 µm (copolímero de estireno-divinilbenceno).

Luego de la separación, los productos fueron analizados mediante un espectrómetro de masas Agilent 5975C inert XL EL/CI MSD con un detector Tiple Axis de tipo cuádrupolo para su identificación. El espectrómetro se operó en modo de impacto electrónico a 70 eV, con un intervalo espectral de 10 a 150 m/z y una resolución de 1 uma. La identificación de los compuestos se realizó en modo SCAN, o de barrido total de masas, para lograr la detección de la mayoría de los compuestos generados, finalmente se realizó la comparación de los espectros de masas generados contra espectros contenidos en la biblioteca electrónica NIST (Wiley 138).

3.4 Experimentos realizados

La propuesta para el presente trabajo fue variar la composición de la mezcla simuladora de la atmósfera de Titán de una composición reductora a una más oxidante. Para ello, se prepararon una serie de mezclas: N₂-CH₄ (90-10%), N₂-CH₄-CO (90-8-2%), N₂-CH₄-CO₂ (90-8-2%), N₂-CH₄-O₂ (90-8-2%), en cada caso el reactor Pyrex se llenó con dichas atmósferas a 1000 mbar (Condición que se presenta a nivel troposférico en Titán) posterior a su llenado los reactores fueron sometidos a PIL (véase sección 3.2). Cada experimento fue realizado por triplicado, irradiándose por 30 min, la energía de ingreso al reactor por pulso fue de 300 mJ y la frecuencia de irradiación de 10 Hz.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Identificación de los productos generados por plasmas inducido por láser en una atmósfera simulada de Titán, compuesta de N₂, CH₄, (CO, CO₂, O₂)

La atmósfera simulada de Titán fue preparada a diferentes composiciones como son: N₂-CH₄ (90-10%), N₂-CH₄-CO (90-8-2%), N₂-CH₄-CO₂ (90-8-2%), N₂-CH₄-O₂ (90-8-2%), posterior a la irradiación de cada una de las mezclas gaseosas éstas fueron analizadas por el sistema acoplado CG-MS, entre los compuestos sintetizados se encuentran hidrocarburos saturados e insaturados, así como nitrilos saturados. Los compuestos que se pudieron identificar son: CO, CO₂, acetileno, etano, propeno, propano, propino, cianuro de hidrógeno, 1-buten-3-ino y 1,3-butadieno. En las Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3 y Fig. 4 se muestran los cromatogramas obtenidos después de la irradiación de cada una de las mezclas gaseosas que se utilizaron en el presente trabajo. La abundancia de los productos en comparación con la abundancia de los reactivos presentes en el reactor es muy pequeña, lo que nos indica que las reacciones llevadas a cabo no son muy eficientes situación representativa de Titán donde a medida que aumenta el peso molecular de las especies químicas disminuye su proporción de mezclado, no obstante, en el trabajo aquí presentado la sensibilidad del equipo fue suficiente para realizar su detección y posteriormente su identificación superando el límite del ruido del equipo para poder considerarlos como picos cromatográficos y por lo tanto productos presentes en las muestras estudiadas. Es interesante observar que, a pesar de tener diferentes composiciones, todas las simulaciones generaron los mismos hidrocarburos y nitrilos, siendo la abundancia de los productos la única diferencia que presentan.

A partir del análisis por CG-MS se identificaron un total de siete hidrocarburos, un nitrilo, CO y CO₂. Es importante mencionar que en las muestras irradiadas que contenían CO₂ y O₂ se sintetizó CO, la presencia de este se dedujo a partir de la extracción del ion 12 procedente de un compuesto carbonado en el mismo tiempo de retención del N₂. En la

Figura 5, se comparan los espectros de masas de los compuestos obtenidos experimentalmente con los que presentan las bibliotecas NIST y Wiley 138.

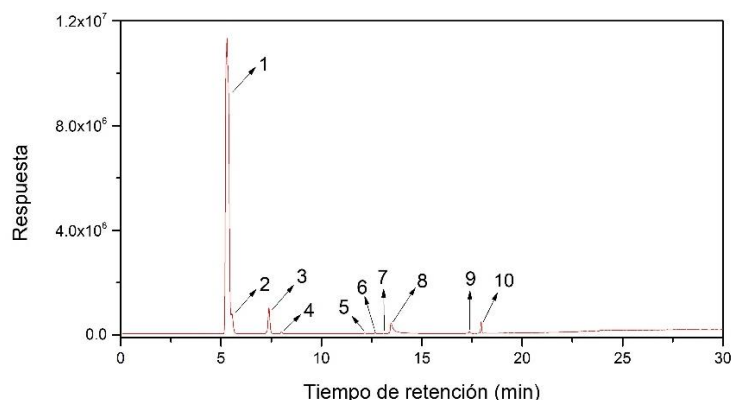


Figura 1. Cromatograma de la muestra irradiada de la simulación de la atmósfera de Titán compuesta de 90% N_2 -10% CH_4 . 1. Nitrógeno (N_2); 2. Metano (CH_4); 3. Acetileno (C_2H_2); 4. Etano (C_2H_6); 5. Propeno (C_3H_6); 6. Propano (C_3H_8); 7. Propino (C_3H_4); 8. Cianuro de hidrógeno (HCN); 9. 1-buten-3-ino (C_4H_4); 10. 1,3-butadiino (C_4H_2).

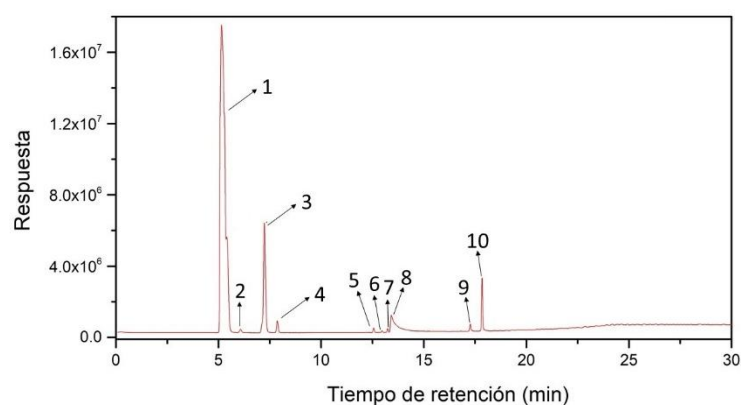


Figura 2. Cromatograma de la muestra irradiada de la simulación de la atmósfera de Titán compuesta de 90% N_2 -8% CH_4 -2% CO . 1. Nitrógeno (N_2); 2. Dióxido de carbono (CO_2); 3. Acetileno (C_2H_2); 4. Etano (C_2H_6); 5. Propeno (C_3H_6); 6. Propano (C_3H_8); 7. Propino (C_3H_4); 8. Cianuro de hidrógeno (HCN); 9. 1-buten-3-ino (C_4H_4); 10. 1,3-butadiino (C_4H_2).

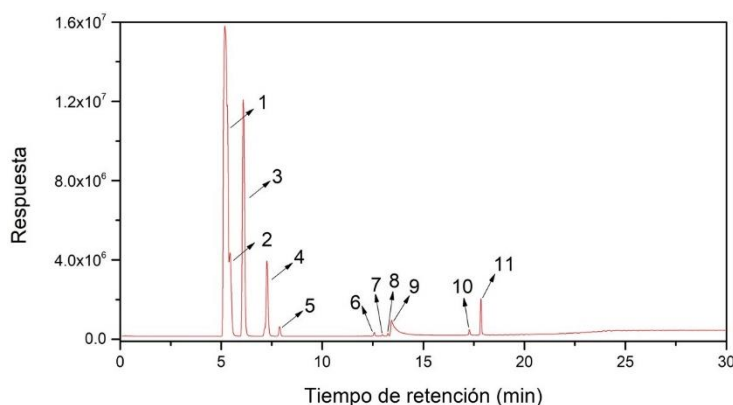


Figura 3. Cromatograma de la muestra irradiada de la simulación de la atmósfera de Titán compuesta de 90% N_2 -8% CH_4 -2% CO_2 . 1. Nitrógeno (N_2); 2. Metano (CH_4); 3. Dióxido de carbono (CO_2); 4. Acetileno (C_2H_2); 5. Etano (C_2H_6); 6. Propeno (C_3H_6); 7. Propano (C_3H_8); 8. Propino (C_3H_4); 9. Cianuro de hidrógeno (HCN); 10. 1-buten-3-ino (C_4H_4); 11. 1,3-butadiino (C_4H_2).

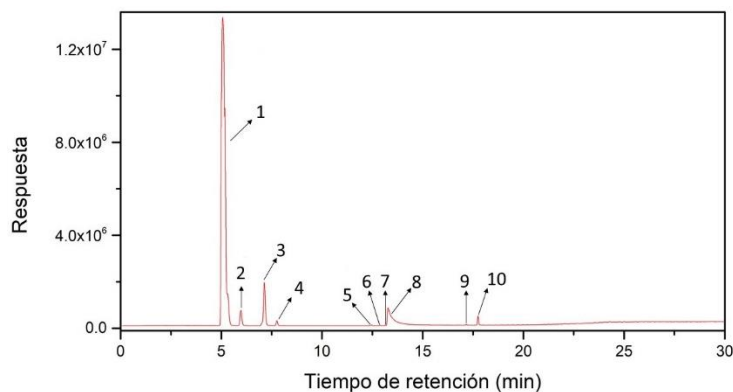


Figura 4. Cromatograma de la muestra irradiada de la simulación de la atmósfera de Titán compuesta de 90% N₂-8% CH₄-2% O₂. 1. Nitrógeno (N₂); 2. Dióxido de carbono (CO₂); 3. Acetileno (C₂H₂); 4. Etano (C₂H₆); 5. Propeno (C₃H₆); 6. Propano (C₃H₈); 7. Propino (C₃H₄); 8. Cianuro de hidrógeno (HCN); 9. 1-buten-3-ino (C₄H₄); 10. 1,3-butadieno (C₄H₂).

Figura 5. Identificación de los compuestos obtenidos a partir de las distintas simulaciones de la atmósfera de Titán.

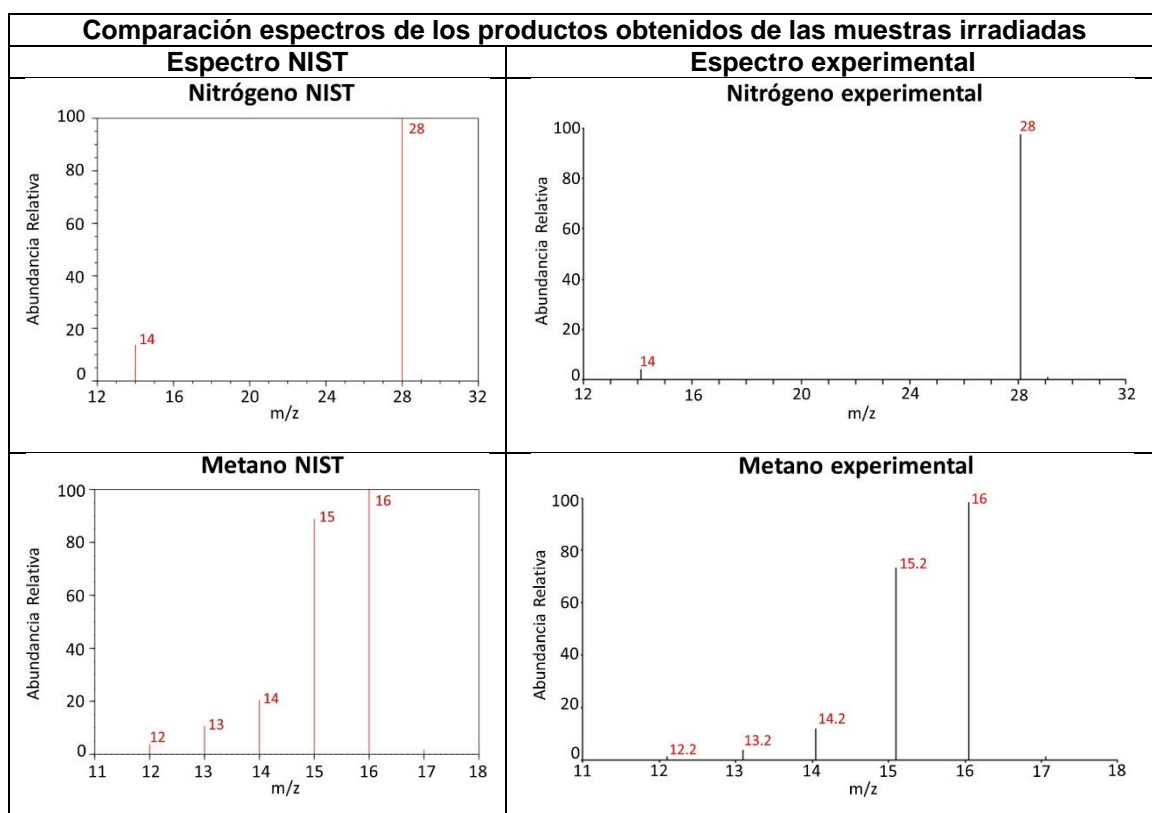


Figura 5. Identificación de los compuestos obtenidos a partir de las distintas simulaciones de la atmósfera de Titán (*continuación*).

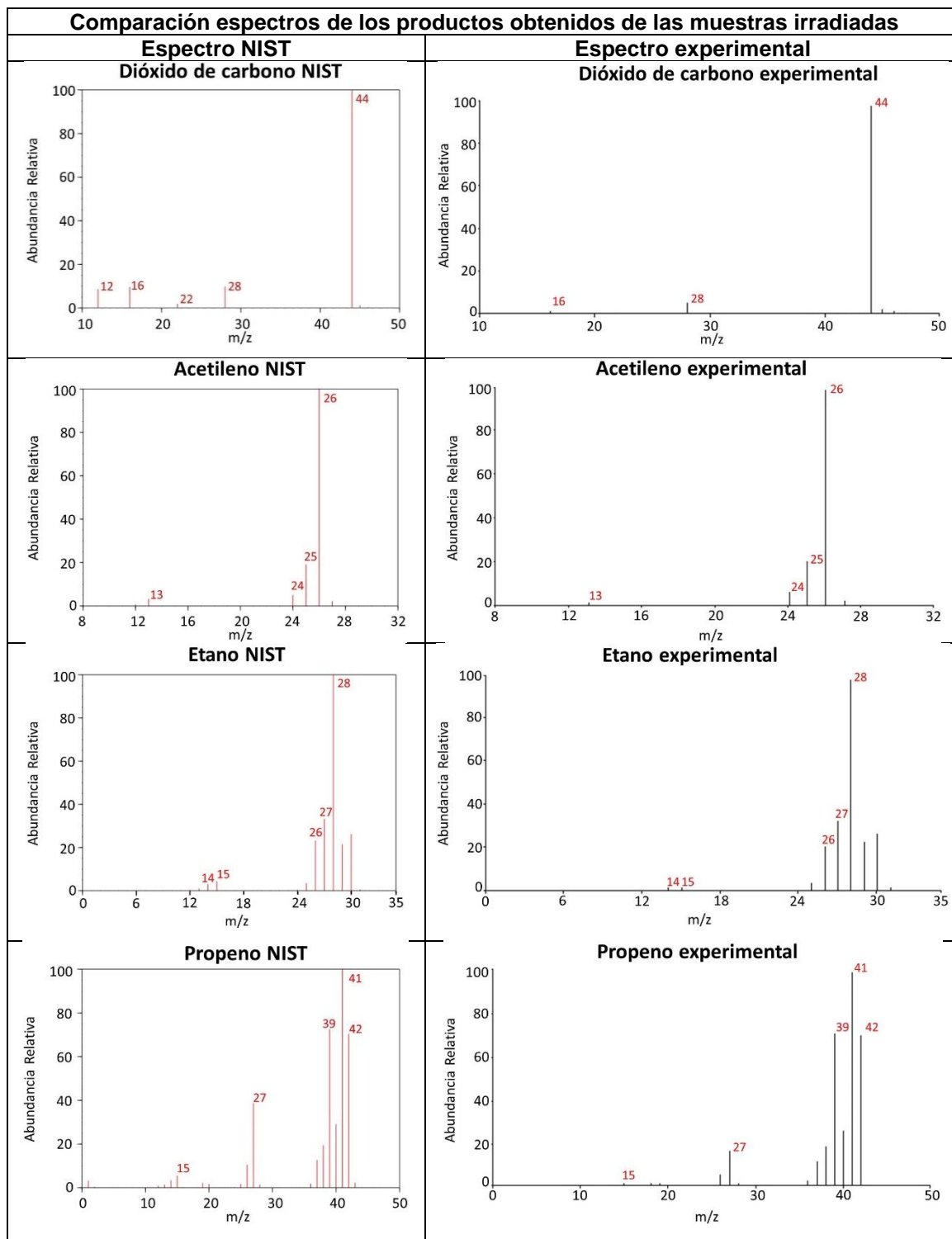


Figura 5. Identificación de los compuestos obtenidos a partir de las distintas simulaciones de la atmósfera de Titán (*continuación*).

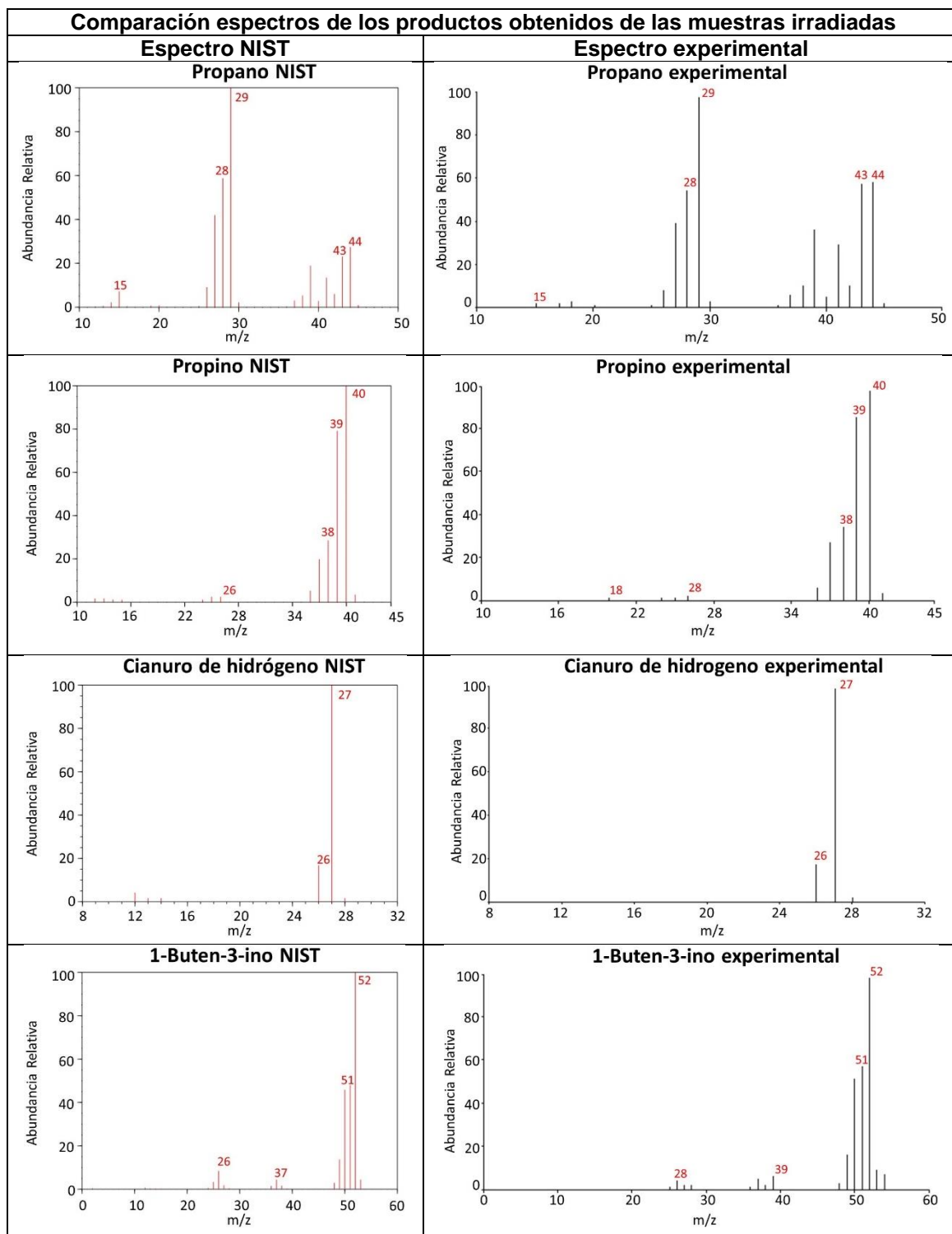
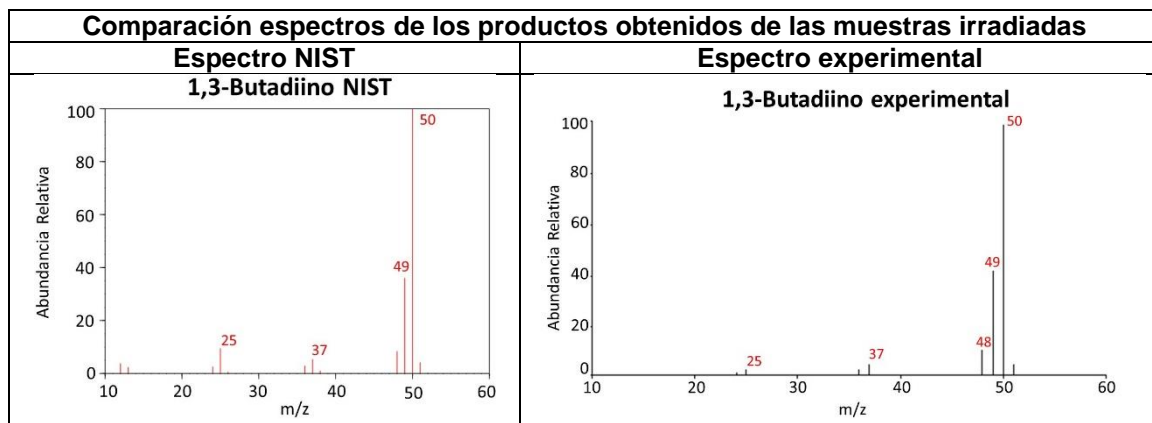


Figura 5. Identificación de los compuestos obtenidos a partir de las distintas simulaciones de la atmósfera de Titán (*continuación*).



Al comparar los compuestos identificados en la simulación con los detectados por **CIRS/Cassini** (véase Tabla 1), podemos afirmar que se lograron sintetizar nueve de los dieciocho compuestos que se han encontrados en la atmósfera del satélite. Además, bajo las condiciones experimentales de este estudio se produjo el 1-buten-3-ino (hidrocarburo insaturado), el cual no se detectó en Titán, a pesar de que la instrumentación de la misión contaba con equipo que podía identificar hidrocarburos saturados, insaturados y aromáticos, así como una gran variedad de nitrilos saturados e insaturados, por lo que puede ser considerado objeto de búsqueda para las siguientes misiones.

Tabla 1. Tabla de compuestos detectados por **CIRS/Cassini** en Titán y nuestras simulaciones de la atmósfera de Titán.

Tabla de variación de especies			
CIRS/Cassini	Simulación	CIRS/Cassini	Simulación
H ₂	X	HCN	o
C ₂ H ₂	o	HNC	X
C ₂ H ₄	X	HC ₃ N	X
C ₂ H ₆	o	CH ₃ CN	X
CH ₃ C ₂ H	o	C ₂ H ₅ CN	X
C ₃ H ₆	o	C ₂ N ₂	X
C ₃ H ₈	o	NH ₃	X
C ₄ H ₂	o	CO	O
C ₆ H ₆	X	CO ₂	O

NOTA: o Presente en la muestra X ausente en la muestra

4.2 Abundancia de los hidrocarburos generados por plasmas inducidos por láser en la simulación de una atmósfera de Titán, compuesta de N₂, CH₄, (CO, CO₂, O₂)

Con los datos obtenidos del análisis por CG-MS, se realizó la gráfica de la Fig. 6, donde se compara la abundancia de los productos formados por PIL en las distintas simulaciones de la atmósfera de Titán. Se puede observar que los productos mayoritarios son C₂H₂ y el HCN. La producción de C₂H₂ es máxima en la mezcla que contiene el CO mientras que la producción de HCN es máxima en la mezcla que contiene el O₂; comparándolo con lo obtenido por la misión Cassini, el C₂H₂ es el hidrocarburo que se encuentra en mayor proporción mientras que Cassini determinó que en Titán ocupa el segundo lugar en abundancia solo después del etano con una concentración de 2 ppm. La formación de este compuesto se propone a partir de reacciones de fotodisociación del etileno, que es un producto derivado de las reacciones de fotólisis del CH₄, los radicales aquí presentados se representan sin representar el electrón desapareado debido a que son reacciones que se suponen en estado gaseoso (He y Smith, 2014; Wilson y Atreya, 2004).

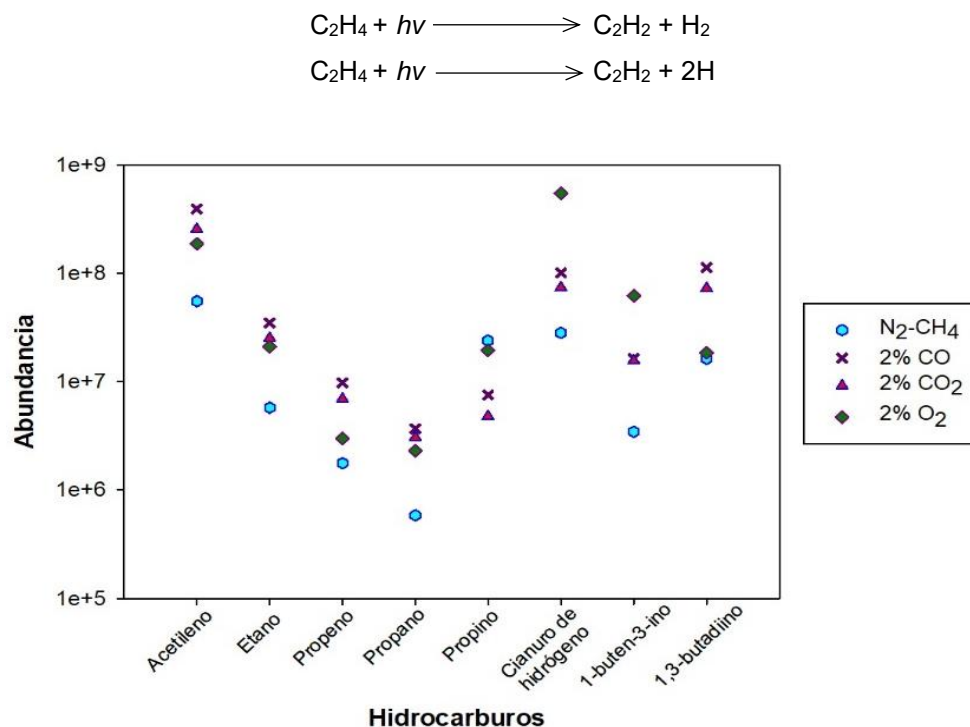
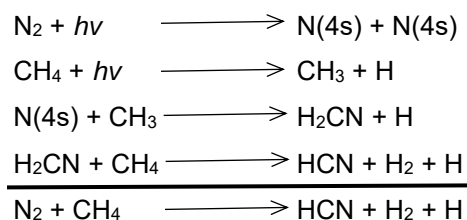


Figura 6. Comparación de las abundancias de los compuestos formados en las distintas simulaciones de la atmósfera de Titán.

El HCN es un compuesto que se piensa fue trascendental en la síntesis de las primeras moléculas biológicas que eventualmente condujeron a la vida en la Tierra como el aminoacetonitrilo y la adenina (pentámero de HCN), la química de este compuesto se basa en su alta polaridad y la fuerza de su triple enlace haciéndola una molécula relativamente estable (He y Smith, 2014; Dubois *et al.*, 2019). De acuerdo con **CIRS/ Cassini**, el HCN es el nitrilo más abundante en Titán (0.1 ppm), al igual que en las simulaciones realizadas experimentalmente. La formación del HCN se propone a partir del flujo del nitrógeno en estado basal, N (4s), producto mayoritario de la fotodisociación del N₂ que se combina con el radical CH₃, producto de la fotólisis del CH₄, el mecanismo propuesto es el siguiente (Wilson y Atreya, 2004; Vinatier *et al.*, 2007).



En la gráfica de la Fig. 6, también se observar que la producción de compuestos orgánicos es mayoritario en las atmósferas que contienen CO y CO₂ con respecto a la que contiene O₂ y la atmósfera totalmente reductora, este hecho se explica a partir de la fotólisis del CO y CO₂ que al disociarse producen especies de carbono distintos a los del CH₄, disponibles para la formación de una mayor cantidad de productos hidrocarbonados. Basándonos en el trabajo de Fleury *et al.*, 2014, se propone que la incorporación de CO a la mezcla de reacción promueve la velocidad de consumo de CH₄, dicho de otra manera, el CO propicia la formación más ágil de productos gaseosos en el medio. Aunado a lo anterior es posible observar en este trabajo que la producción de compuestos insaturados con triple enlace se prefiere sobre los compuestos que tienen únicamente dobles enlaces. Esta situación es representativa de la formación de compuestos insaturados en la atmósfera de Titán donde se favorece la formación de compuestos del tipo alquino que los de tipo alqueno (Mazankova *et al.*, 2016).

Adicionalmente, se observa que a los 10 minutos de iniciar la irradiación se forman partículas sólidas (color naranja-café) que se adhieren a las paredes del reactor, estas son

análogas a los aerosoles presentes en Titán. Su formación se debe a reacciones de polimerización de nitrilos con especies insaturadas y/o radicales de hidrocarburos (Thompson y Sagan, 1984; Ehrenfreund *et al.*, 1995, Coll *et al.*, 1998). Cabe señalar que la producción de estos sólidos se ve disminuida al aumentar la disponibilidad de los átomos de oxígeno en el medio, lo que concuerda con Fleury *et al.*, 2014 y Hong *et al.*, 2018, lo que conlleva a decir que en las capas de la atmósfera que permiten la presencia de CO y CO₂, se podría inhibir la formación de estos aerosoles, y una mayor formación de moléculas orgánicas pequeñas.

4.3 Abundancia de los compuestos oxigenados generados por plamas inducidos por láser de la simulación de una atmósfera de Titán, compuesta de N₂, CH₄, (CO, CO₂, O₂)

Bajo las condiciones experimentales que se llevaron a cabo no se logró detectar algún compuesto orgánico oxigenado, lo que concuerda con los resultados de la misión Cassini que no detectó la presencia de ningún compuesto orgánico oxigenado en el orden de ppb en la atmósfera del satélite. En las atmósferas oxidantes propuestas solo se logra la formación de CO y CO₂. En la Fig. 7 se muestra la gráfica donde se compara la abundancia promedio de estas especies en cada una de las simulaciones.

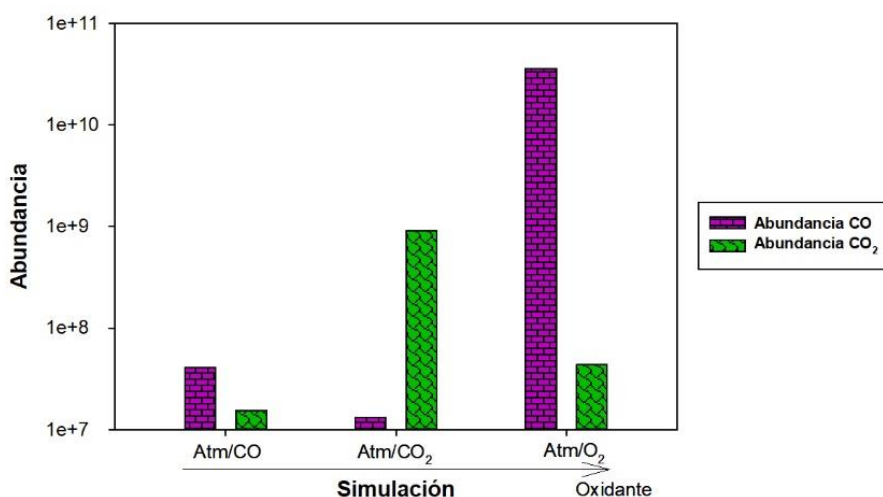
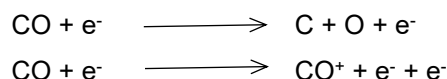
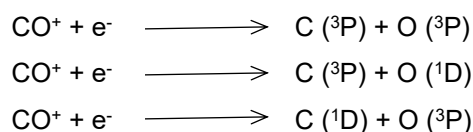


Figura 7. Comparación de las abundancias de los compuestos presentes después de la irradiación en las distintas simulaciones de la atmósfera de Titán.

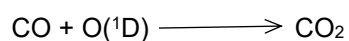
La simulación compuesta por N₂-CH₄-CO sometida a PIL produce una ligera reducción de la abundancia del CO dando lugar principalmente a la formación de CO₂ mediante el mecanismo de reacción descrito por Fleury *et al.*, 2014, donde se propone que esta especie se produce a través de la disociación y ionización del CO en el plasma caliente, en el cual la formación de radicales libres se puede llevar a cabo según las siguientes reacciones.



Los iones CO⁺ pueden inducir la formación de radicales O mediante los siguientes mecanismos.

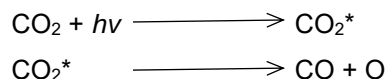


Finalmente, la formación del CO₂ se puede explicar mediante la reacción:



En diversos trabajos se ha publicado la formación de CO a partir del CO₂, por ejemplo: Hong *et al.*, 2018 al realizar la fotoquímica de una atmósfera de CH₄-CO₂ por medio de luz UV a una longitud de onda de 120-200 nm obtuvieron al CO como compuesto oxigenado. Además, observaron que al consumirse el CO₂ en la mezcla de reacción la cantidad de CO aumentaba evidenciando nuevamente que el CO es un producto derivado del CO₂. Aún más, Mazankova *et al.*, 2016 obtuvieron al CO y H₂O como productos principales de la irradiación de una mezcla de N₂-CH₄-CO₂ con descargas luminosas. Asimismo, Carrasco *et al.*, 2015 mostraron que la muestra de N₂-CH₄-CO₂ irradiada por la luz solar durante el “AMINO experiment” no generó especies oxigenadas, ellos mencionan que el CO₂ no influyó en la formación de productos debido a la capa de hidrocarburos formada en las celdas de reacción impidiendo la disociación de este compuesto generando únicamente compuestos saturados.

La simulación compuesta por N₂-CH₄-CO₂ sometida a PIL al igual que en la anterior se determinó una disminución en la abundancia del CO₂ al mismo tiempo que se generaba la producción CO sugiriendo que este producto es derivado de la fotólisis del CO₂.



La simulación de la atmósfera de Titán compuesta por 90% N₂-10% CH₄ que se le adicionó 2% O₂, es una mezcla de gases que no se había investigado en ningún trabajo anteriormente, únicamente el trabajo de Vuitton *et al.*, 2006 publicó la formación de H₂O, CO, CO₂, HCHO, CH₃OH a partir de una mezcla de N₂-CH₄-C₂H₂ contaminada por oxígeno ambiental irradiada mediante radiación UV. La mezcla que contiene oxígeno que se propuso para este trabajo se realizó con base en que esta molécula requiere de menor energía para su disociación en comparación con las especies oxigenadas presentes en las atmósferas anteriores, por lo que el átomo de O estaría más fácilmente disponible para la formación de compuestos orgánicos oxigenados por lo cual los resultados obtenidos serían novedosos. Esta última generó CO y CO₂, siendo el CO el producto mayoritario como se muestra en la Fig. 7. Al existir una mayor cantidad de átomos de oxígeno disponibles empieza la formación de CO y CO₂, sin embargo, el CO₂ del medio formado puede disociarse y potencializar la formación del CO convirtiéndolo en la especie oxigenada predominante en el medio, lo que hace buena referencia a lo que podría estar pasando en Titán ya que como se ha mencionado anteriormente el CO es la especie predominante en la atmósfera del satélite.

CONCLUSIONES

Las mezclas gaseosas que simulan a la atmósfera de Titán, sometidas a PIL produjeron principalmente hidrocarburos saturados e insaturados, donde se sintetizaron nueve de los dieciocho compuestos detectados en Titán. Todos los compuestos generados en el análisis de laboratorio han sido detectados en la atmósfera de Titán a excepción del 1-buten-3-ino, por lo cual este compuesto puede ser buscado en las próximas misiones realizadas en Titán.

El C_2H_2 y el HCN fueron las especies formadas en mayor proporción. Ambos compuestos son importantes ya que pueden comenzar con la síntesis de moléculas de interés prebiótico como el succinonitrilo, aminoacetonitrilo, adenina.

A diferencia de lo que pudiera pensarse la producción de hidrocarburos fue mayor en las atmósferas oxidantes en comparación con la atmósfera totalmente reductora, el mecanismo por el cual se activa la producción de compuestos gaseosos aún no se ha comprendido.

Por otro lado, existe una relación inversa entre la formación de los compuestos atmosféricos y la formación de "Tholins" conforme la atmósfera se vuelve más oxidante, es decir, la formación de los aerosoles disminuye al ir aumentando la disponibilidad de los átomos de oxígeno en el medio. En la atmósfera de Titán al existir variación de la proporción de mezclado del CO, CO_2 y H_2O con respecto a su altitud podemos predecir que en las zonas más altas de la atmósfera existe una inhibición de la generación de los aerosoles al mismo tiempo que se favorece la producción de compuestos orgánicos pequeños mientras que al adentrarse a zonas más profundas se promueve la creación de productos orgánicos mayores hasta llegar a las partículas sólidas que componen a los aerosoles.

Los únicos compuestos oxigenados formados en las mezclas estudiadas fueron el CO y CO_2 , no se observó la incorporación de átomos de oxígeno a moléculas orgánicas

más complejas. En la atmósfera que contenía oxígeno molecular, presentó mayor formación de CO respecto del CO₂ siendo esta situación representativa de lo que ocurre en el satélite donde la concentración de CO es mayoritaria en comparación a las otras especies oxigenadas detectadas.

BIBLIOGRAFIA

- Atreya, S. K., Adams, E. Y., Niemann, H. B., Demick-Montela, J. E., Owen, T. C., Fulchignoni, M., Ferri, F., Wilson, E. H. (2006). Titan's methane cycle. *Planetary and Space Science*, **54**, 1177-1187.
- Bauduin, S., Irwin, P. G. J., Lellouch, E., Cottini, V., Nixon, C. A., Teanby, N. A., Ansty, T., Flasar, F. M. (2018). Retrieval of H₂O abundance in Titan's stratosphere: a (re) analysis of CIRS/Cassini and PACS/Herschel observations. *Icarus*, **311**, 288-305.
- Bernard, J., Coll, P., Coustenis, A., Raulin, F. (2003). Experimental simulation of Titan's atmosphere: Detection of ammonia and ethylene oxide. *Planetary and Space Science*, **51**, 1003-1011.
- Bézard, B. (2009). Composition and chemistry of Titan's stratosphere. *Philosophical Transactions of The Royal Society A*, **367**, 683-695.
- Carrasco, N., Cottin, H., Jerome, M., Benilan, Y. (2015). The AMINO experiment: Methane photolysis under Solar VUV irradiation on the EXPOSE-R facility of the International Space Station. *International Journal of Astrobiology*, **14** (1), 79-87.
- Coll, P., Bernard, J., Navarro-González, R., Raulin, F. (2003). Oxirane: An exotic oxygenated organic compound on Titan? *The Astrophysical Journal*, **598**, 700-703.
- Cottin, H., Guan, Y. Y., Noblet, A., Pooh, O., Saiagh, K., Cloix, M., Macari, F., Jérôme, M., Coll, P., Raulin, F., Stalport, F., Szopa, C., Bertrand, M., Chabin, A., Westall, F., Chaput, D., Demets, R., Brack, A. (2012). The PROCESS experiment: An astrochemistry laboratory for solid and gaseous organic simples in Low-Earth Orbit. *Astrobiology*, **12** (5), 412-425.
- Coustenis, A., Achterberg, R. K., Conrath, B. J., Jennings, D. E., Marten, A., Gautier, D., Nixon, C. A., Flasar, F. M., Teanby, N. A., Bézard, B., Samuelson, R. E., Carlson, R. C., Lellouch, E., Bjoraker, G. L., Romani, P. N., Taylor, F. W., Irwin, P. G. J., Fouchet, T., Hubert, A., Orton, G. S., Kunde, V. G., Vinatier, S., Mondellini, J., Abbas, M. M., Courtin, R. (2007). The composition of Titan's stratosphere from Cassini/CIRS mid-infrared spectra. *Icarus*, **189**, 35-62.
- Cravens, T. E., Robertson, I. P., Ledvina, S. A., Mitchell, D., Krimigis, S. M. (2008). Energetic ion precipitation at Titan. *Geophysical Research Letters*, **35**, 1-4.
- Cui, J., Yelle, R. V., Vuitton, V., Waite Jr., J. H., Kasprzak, W. T., Gell, D. A., Niemann, H. B., Müller-Wodarg, I. C. F., Borggren, N., Fletcher, G. G., Patrick, G. G., Raaen, E., Magee, B. A. (2009). Analysis of Titan's neutral upper atmosphere from Cassini ion neutral mass spectrometer measurements. *Icarus*, **200**, 581-615.
- Dubois, D., Carrasco, N., Petrucciani, M., Vettier, L., Tigrine, S., Pernot, P. (2019). *In situ* investigation of neutrals involved in the formation of Titan tholins. *Icarus*, **317**, 182-196.
- Dunaeva, A. N., Kronrod, V. A., Kuskov, O. L. (2015). Physico-chemical models of the internal structure of partially differentiated Titan. *Geochemistry International*, **54** (1), 27-47.
- Ehrenfreund, P., Boon, J. J., Commandeur, J., Sagan, C., Thompson, R. W., Khare, B. (1995). Analytical pyrolysis experiments of Titan aerosol analogues in preparation for the Cassini-Huygens mission. *Advances in Space Research*, **15**, 335-342.
- Flasar, F. M., Achterberg, R. K., Conrath, B. J., Gierasch, J., Kunde, V. G., Nixon, C. A., Bjoraker, G. L., Jennings, D. E., Romani, P. N., Simon-Miller, A. A., Bézard, B., Coustenis, A., Irwin, P. G. J., Teanby, N. A., Brasunas, J., Pearl, J. C., Segura, M. E., Carlson, R. C., Mamoutkine, A., Schinder, P. J., Barucci, A., Courtin, R., Fouchet, T., Gautier, D., Lellouch, E., Marten, A., Prangé, R., Vinatier, S., Strobel, D. F., Calcutt, S. B., Read, P. L., Taylor, F. W., Bowles, N., Samuelson, R. E., Orton, G. S., Spilker, L. J., Owen, T. C., Spencer, J. R., Showalter, M. R., Ferrari, C., Abbas, M. M., Raulin, F., Edgington, S., Ade, P., Wishnow, E. H. (2005). Titan's atmospheric temperatures, winds, and composition. *Science*, **308**, 975-978.
- Fleury, B., Carrasco, N., Gautier, T., Mahjoub, A., He, J., Szopa, C., Hadamcik, E., Buch, A., Cernogora, G. (2014). Influence of CO on Titan atmospheric reactivity. *Icarus*, **238**, 221-229.
- Galand, M., Yelle, R., Cui, J., Wahlund, J., Vuitton, V., Wellbrock, A., Coates, A. (2010). Ionization sources in Titan's Deep ionosphere. *Journal of Geophysical Research*, **115**, 1-14.
- Galand, M., Coates, A. J., Wahlund, J. (2006). Electron temperature of Titan's sunlit ionosphere. *Geophysical Research Letters*, **33**, 1-5.
- Hayes, A., Lorenz, R. D., Lunine, J. I. (2018). A post-Cassini view of Titan's methane -based hydrologic cycle. *Nature Geoscience*, **11**, 306-313.
- Hayes, A. G. (2016). The lakes and seas of Titan. *The Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **44**, 57-83.
- He, C., Smith, M. A. (2014). Identification of nitrogenous organic species in Titan aerosols analogs: Implication for prebiotic chemistry on Titan and early Earth. *Icarus*, **238**, 86-92.

- Hong, P., Sekine, Y., Sasamori, T., Sugita, S. (2018). Experimental study of heterogeneous organic chemistry induced by far ultraviolet light: Implications for growth of organic aerosols by CH₃ addition in the atmospheres of Titan and early Earth. *Icarus*, **307**, 25-39.
- Hörst, S. M. (2017). Titan's atmosphere and climate. *Journal of Geophysical Research: Planets*, **122**, 432-482.
- Jebens, D. S., Lakkaraju, H. S., McKay, C. P., Borucki W. J. (1992). Time resolved simulation of lightning by LIP*. *Geophysical Research Letters*, **19**, 273-276.
- Lavvas, P., Galand, M., Yelle, R. V., Heays, A. N., Lewis, B. R., Lewis, G. R., Coates, A. J. (2011). Energy deposition and primary chemical products in Titan's upper atmosphere. *Icarus*, **213**, 233-251.
- Mazankova, V., Torokova, L., Krema, F., Mason, N. J., Matejcik, S. (2016). The influence of CO₂ admixtures on the product composition in a nitrogen-methane atmospheric glow discharge used as a prebiotic atmosphere mimic. *Astrobiology*, **46**, 499-506.
- Michael, M., Johnson, R. E. (2005). Energy deposition of pickup ions and heating of Titan's atmosphere. *Planetary and Space Science*, **53**, 1510-1514.
- Mitchell, J. L., Lora, J. M. (2016) The climate of Titan. *The Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **44**, 353-380.
- Molina-Cuberos, G. J., Lammer, H., Stumptner, W., Schwingenachuh, K., Rucker, H. O., López-Moreno, J. J., Rodrigo, R., Tokano, T. (2001). Ionospheric layer induced by meteoric ionization in Titan's atmosphere. *Planetary and Space Science*, **49**, 143-153.
- Moreno, R., Lellouch, E., Lara, L. M., Feuchtgruber, H., Rengel, M., Hartogh, P., Courtin, R. (2012). The abundance, vertical distribution and origin of H₂O in Titan's atmosphere: Herschel observations and photochemical modelling. *Icarus*, **221**, 753-767.
- Niemann, H. B., Atreya, S. K., Demick, J. E., Gautier, D., Haberman, J. A., Harpold, D. N., Kasprzak, W. T., Lunine, J. I., Owen, T. C., Raulin, F. (2010). Composition of Titan's lower atmosphere and simple surface volatiles as measured by the Cassini-Huygens probe gas chromatograph mass spectrometer experiment. *Journal of Geophysical Research*, **115**, 1-22.
- Nixon, C. A., Achterberg, R. K., Teanby, N. A., Irwin, P. G. J., Flaud, J., Kleiner, I., Dehayem-Kamadjeu, A., Brown, L. R., Sams, R. L., Bézard, B., Coustenis, A., Ansty, T. M., Mamoutkine, A., Vinatier, S., Bjoraker, G. L., Jennings, D. E., Romani, P. N., Flasar, F. M. (2010). Upper limits for undetected trace species in the stratosphere of Titan. *Faraday Discussions*, **147**, 1-6.
- Pintassilgo, C. D., Loureiro, J. (2009). Production of hydrocarbons and nitriles using a N₂-CH₄ afterglow plasma for simulation of Titan's atmosphere. *Planetary and Space Science*, **57**, 1621-1630. Vinatier, S., Bézard, B., Fouchet, T., Teanby, N. A., De Kok, R., Irwin, P. G. J., Conrath, B. J., Nixon, C. A., Romani, P. N., Flasar, F. M., Coustenis, A. (2007). Vertical abundance profiles of hydrocarbons in Titan's atmosphere at 15° S and 80° N retrieved from Cassini/CIRS spectra. *Icarus*, **188**, 120-138.
- Sobral, H., Villagran-Muñiz, M., Navarro-González, R., Raga, A. C. (2000). Temporal evolution of the shock wave and hot core air in laser induced plasma. *Applied Physics Letters*, **77**, 3158-3160, 2000.
- Thompson, W. R., Sagan, C. (1984). Production and condensation of organic gases in the atmosphere on Titan. *Icarus*, **59**, 133-161.
- Teanby, N. A., Irwin, P. G. J., De Kok, R., Nixon, C. A., Coustenis, A., Bézard, B., Calcutt, S. B., Bowles, N. E., Flasar, F. M., Fletcher, L., Howett, C., Taylor, F. W. (2006). Latitudinal variations of HCN, HC₃N, and C₂N₂ in Titan's stratosphere derived from Cassini CIRS data. *Icarus*, **181**, 243-255.
- Tran, B. N., Force, M., Briggs, R. G., Ferris, J. P., Persans, P., Chera, J. J. (2008). Titan's atmospheric chemistry: Photolysis of gas mixtures containing hydrogen cyanide and carbon monoxide at 185 and 254 nm. *Icarus*, **193**, 224-232.
- Villagrán-Muniz, M., Sobral, H., Navarro-González, R., Velázquez, P. F., Raga, A. C. (2003). Experimental simulation of lightning, interacting explosions and astrophysical jets with pulsed laser. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, **45**, 571-584.
- Vinatier, S., Bézard, B., Nixon, C. A., Mamoutkine, A., Carlson, R. C., Jennings, D. E., Guandique, E. A., Teanby, N. A., Bjoraker, G. L., Flasar, F. M., Kunde, V. G. (2010). Analysis of Cassini/CIRS limb spectra of Titan acquired during the nominal mission I. Hydrocarbons, nitriles and CO₂ vertical mixing ratio profiles. *Icarus*, **205**, 559-570.
- Vuitton, V., Yelle, R. V., Lavvas, P. (2009). Composition and chemistry of Titan's thermosphere and ionosphere. *Philosophical Transactions of Royal Society A*, **367**, 729-741.
- Vuitton, V., Doussin, J., Bénilan, Y., Raulin, F., Gazeau, M. (2006). Experimental and theoretical study of hydrocarbon photochemistry applied to Titan stratosphere. *Icarus*, **185**, 287-300.
- Wilson, E. H., Atreya, S. K. (2004). Current state of modeling the photochemistry of Titan's mutually dependent atmosphere and ionosphere. *Journal of Geophysical Research*, **109**, 1-39.

AGRADECIMIENTOS ACADÉMICOS

El presente trabajo se desarrolló en el Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios del Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del Dr. Rafael Navarro González, con el apoyo de los proyectos DGAPA PAPIIT IN1094169 y IN111619, DGAPA PAPIIME PE103216 y PE102319, CONACYT 220626 y una beca de maestría otorgada por el CONACYT (620229).

Al Dr. Rafael Navarro González por haberme permitido pertenecer a su grupo de trabajo.

A la M. en C. Paola Molina Sevilla y al M. en C. José Guadalupe de la Rosa Canales por su apoyo incondicional y tiempo invertido en la elaboración, revisión y corrección del trabajo.

Al jurado de examen asignado: Dra. Alicia Negrón Mendoza, Dra. Araceli Patricia Peña Álvarez, Dr. Mayo Villagrán Muniz, Dr. Thomas Buhse Michelsen, Dra. Olivia Zamora Martínez por sus observaciones para la correcta elaboración de este trabajo.

AGRADECIMIENTOS PERSONALES

A mi mamá y hermano, Angélica De la Garza y Farid De la Garza, que son mi mayor inspiración y motivación para continuar superándome académica y personalmente.

A mi primo, Alfredo De la Garza, que desde pequeño me ha acompañado en buenos y malos momentos.

A Román y Braulio amigos que me abrieron las puertas de su casa y me volvieron parte de su familia.

A Pao, Nacho, Iván, Alfredo, Pepe, Alexei y Sebastian compañeros del laboratorio que hicieron mi estancia en el Instituto más agradable.

A Angélica, María y Erick amigos de la Licenciatura y que a pesar de que nos hemos distanciado nuestra amistad perdura.