



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**EFFECTO DE LA PRESENCIA DE COMPUESTOS OXIGENADOS EN LA
FORMACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS EN UNA ATMÓSFERA
SIMULADA DE TITÁN POR UN PLASMA PRODUCIDO POR LÁSER**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

SEBASTIÁN MENDOZA TÉLLEZ



CDMX 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: M. en C. José Manuel Méndez Stivalet

VOCAL: Dr. José Luz González Chávez

SECRETARIO: Dr. Rafael Navarro González

1er. SUPLENTE: Dra. Olivia Zamora Martínez

2º SUPLENTE: M. en C. Alberto Colín Segundo

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Rafael Navarro González

SUSTENTANTE:

Sebastián Mendoza Téllez

Agradecimientos Institucionales

A los proyectos PAPIIT IN111619 y PAPIME PE102319 de la DGAPA de la UNAM, ya que gracias a ellos se pudieron realizar los experimentos de este trabajo. 220626. A la beca de Ayudante de Investigador otorgada por CONACYT con número de expediente de investigador 8753 y de ayudante 18748.

*“Aunque también cambie rápido el mundo
como formas de nubes,
todo lo acabado regresa
a su origen remoto.*

*Por encima del cambio y la marcha,
más amplio y más libre,
resuena aún tu preludio,
oh dios de la lira.*

*No se ha reconocido el dolor
ni se ha aprendido el amor
y lo que nos aleja de la muerte*

*no ha sido develado aún.
Sólo el canto sobre la Tierra
santifica y celebra.”*

Rainer Maria Rilke (1875-1926)

Índice

AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES	3
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	7
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS	11
2.1 OBJETIVO PRINCIPAL	11
2.2 OBJETIVOS PARTICULARES	11
CAPÍTULO 3. MARCO TEÓRICO	13
3.1 ORIGEN DE LA VIDA	13
3.2 ASTROBIOLOGÍA Y TITÁN	19
3.3 MISIÓN <i>CASSINI-HUYGENS</i>	24
3.3.1 <i>Objetivos principales de la misión</i>	24
3.3.2 <i>Instrumentación</i>	25
3.3.3 <i>Resultados principales</i>	27
3.4 TITÁN	29
3.5 CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DE TITÁN	30
3.6 FUENTES DE ENERGÍA	35
3.7 QUÍMICA ATMOSFÉRICA: FORMACIÓN DE COMPUESTOS <i>THOLINS</i>	37
3.8 SIMULACIONES DE LA ATMÓSFERA DE TITÁN	39
3.9 FUNDAMENTOS DE LAS TÉCNICAS ANALÍTICAS: CROMATOGRAFÍA DE GASES (GC) Y ESPECTROMETRÍA DE MASAS (MS)	42
3.9.1 <i>Definición, principio y fundamento de la Cromatografía de Gases (GC)</i>	42
3.9.2 <i>Componentes principales de la Cromatografía de Gases (GC)</i>	43
3.9.3 <i>Definición, principio y fundamento de la Espectrometría de Masas (MS)</i>	46
3.9.4 <i>Componentes principales de la Espectrometría de Masas (MS)</i>	47
3.10 MODELAJE TERMOQUÍMICO	50
CAPÍTULO 4. MATERIALES Y MÉTODOS	53
4.1 EXPERIMENTACIÓN TEÓRICA	53
4.2 PREPARACIÓN DE LAS SIMULACIONES EXPERIMENTALES	53
4.3 SISTEMA DE IRRADIACIÓN	57
4.4 SISTEMAS DE SEPARACIÓN E IDENTIFICACIÓN DE LOS COMPUESTOS GENERADOS DE LA SIMULACIÓN EXPERIMENTAL	59
CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	61
5.1 INTRODUCCIÓN	61
5.2 SIMULACIÓN TEÓRICA	63
5.2.1 <i>N₂-CH₄ (90 %-10 %)</i>	64
5.2.2 <i>N₂-CH₄-CO (90 %-8 %-2 %)</i>	65
5.2.3 <i>N₂-CH₄-CO₂ (90 %-8 %-2 %)</i>	66
5.2.4 <i>N₂-CH₄-O₂ (90 %-8 %-2 %)</i>	68
5.2.5 <i>Comparación entre mezclas</i>	69
5.3 SIMULACIÓN EXPERIMENTAL	70
5.3.1 <i>N₂-CH₄ (90 %-10 %)</i>	71
5.3.2 <i>N₂-CH₄-CO (90 %-8 %-2 %)</i>	73

5.3.3 $N_2-CH_4-CO_2$ (90 %-8 %-2 %)	76
5.3.4 $N_2-CH_4-O_2$ (90 %-8 %-2 %)	78
5.3.5 Comparación entre mezclas	81
5.4 COMPORTAMIENTO DE LA SIMULACIÓN TEÓRICA EN COMPARACIÓN CON LA EXPERIMENTAL	83
5.5 DESAPARICIÓN DE COMPUESTOS THOLINS	86
5.6 RELACIÓN ENTRE EL OXÍGENO COMO ELEMENTO Y LA EVOLUCIÓN DE UNA ATMÓSFERA PLANETARIA	88
5.7 PRODUCCIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS OXIGENADOS	90
5.8 ¿POLÍMEROS OXIGENADOS?	92
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES	94
ANEXO 1. ESPECTROS DE MASAS	97
ANEXO 2. CROMATOGRAMAS	101
ANEXO 3. PARÁMETROS CROMATOGRÁFICOS	104
REFERENCIAS	108

Capítulo 1. Introducción

Aún con todos los avances en el conocimiento adquirido por el ser humano a través del tiempo y de su tan característico avance tecnológico, actualmente es arriesgado, e incluso se podría decir que incorrecto, afirmar la existencia de una definición para la vida. Según diferentes autores, lo más cercano en la actualidad a un entendimiento acertado de qué es la vida, es enumerar las características que dichos organismos que la poseemos tenemos en común. Debido a esta problemática, es que surge una disciplina particularmente dedicada al estudio del origen, evolución, distribución y futuro de la vida, no sólo en la Tierra, sino en el universo: la astrobiología (Chyba & Hand, 2005). Gracias al apoyo económico presentado a los proyectos relacionados con las ciencias espaciales, ha sido posible comprender que el estudio del surgimiento de la vida es fundamental para la formulación de una correcta definición, y que este conocimiento arrojará más posibilidades de razonamiento si se estudian fenómenos no conocidos en la Tierra y alrededores dentro de nuestro sistema solar. A consecuencia de lo anterior, es necesario profundizar el estudio sobre planetas y satélites cuyas condiciones físicas y químicas pudieran promover un origen de la vida, como es el caso de algunos satélites naturales de los planetas gigantes. Para ello, en 2004, la misión espacial *Cassini-Huygens* llegó al sistema Saturniano, teniendo como principales objetivos el estudio de la atmósfera de Saturno y sus principales fenómenos, la resolución en cuanto a la estructura y composición de los anillos saturnianos y el entendimiento a profundidad de los satélites helados,

específicamente de Titán, un cuerpo celeste de gran importancia astrobiológica (Gargaud, 2011).

Titán es la luna más grande de Saturno y la segunda luna más grande del Sistema Solar después de *Ganymede* (satélite natural de Júpiter), se trata de un cuerpo rocoso que cuenta con una atmósfera nitrogenada que presenta un 10 % en composición de metano, el cual, se encarga de mantener un ciclo activo muy similar al ciclo hidrológico de la Tierra; es decir, Titán posee mares, lagos, ríos, nubes e incluso hielos de dicho compuesto (Hörst, 2017; Dunaeva et al., 2016). A pesar de que la temperatura superficial de Titán no rebasa los $-179\text{ }^{\circ}\text{C}$, existe una gran cantidad de fuentes de energía que promueven reacciones fotoquímicas en la atmósfera de este satélite, las cuales, desencadenan principalmente en la formación de aerosoles naturales que permanecen momentáneamente en la atmósfera superior de Titán, hasta acumularse en su superficie (Waite et al., 2004; Dobrijevic et al., 2016).

Si bien, teniendo en cuenta la complejidad de este satélite, es posible plantear un origen de la vida basándose en las hipótesis conocidas, e incluso pensar en la posibilidad de la existencia de alguna forma de vida a base de carbono que se desarrolle de manera distinta a la conocida por la humanidad (McKay, 2016). De alguna u otra forma, el estudio de Titán no es redundante, y a pesar de contar con análisis proporcionados por la misión espacial *Cassini-Huygens*, es imposible predecir la química atmosférica de este satélite tomando en cuenta compuestos minoritarios sin profundizar en dicha investigación. El monóxido y dióxido de carbono son un ejemplo de los mencionados compuestos minoritarios analizados en la atmósfera de

Titán, la inserción de estos compuestos a dicha atmósfera se atribuye a iones provenientes de la exosfera saturniana y cometas con una órbita relativamente cercana a esta luna de gran tamaño (Coll et al., 2003).

Anterior a considerar si la luna más grande de Saturno es capaz o no de albergar y sustentar la vida, tras investigaciones actuales, gracias a la información obtenida por *Cassini-Huygens*, se menciona que dicho satélite puede fungir como un símil de la atmósfera reductora que presentaba la Tierra en el pasado, reforzando así su alto interés astrobiológico. Sin embargo, no está de más considerar información con argumentos fundamentados, que nos ayude a comprender si es posible o no el surgimiento de la vida en Titán.

Existen un sin fin de hipótesis del futuro comportamiento de Titán, pero la más recurrente y lógica es la posible evolución a una atmósfera oxigenada, acompañada de una constante aparición de la vida a base de carbono, derivado de los procesos físicos y geológicos relacionados con su tan característica atmósfera (McKay, 2016; Coll et al., 2003); por lo que se ha vuelto una prioridad entender los procesos que dirigen la química atmosférica de Titán mediante simulaciones teóricas y experimentales que tomen en cuenta los componentes atmosféricos mayoritarios y minoritarios (Waite et al., 2004; Dobrijevic et al., 2016; Coll et al., 2003). Actualmente, la mayoría de las simulaciones experimentales sólo han utilizado los componentes mayoritarios, por lo que será necesario utilizar todas las especies presentes, y cómo éstas, se comportan con las distintas fuentes de energía identificadas en Titán, teniendo como objetivo predecir el futuro comportamiento de este satélite.

Con este estudio se pretende simular una variedad de posibles futuras atmósferas, las cuales contengan un aumento mínimo en compuestos traza oxigenados, con el objetivo de identificar analíticamente los compuestos generados a través de procesos fotoquímicos conocidos y así reconocer, mediante comparaciones con la atmósfera actual de Titán, si el oxígeno como elemento es la clave para que dicha atmósfera evolucione de manera similar a la terrestre.

Este trabajo ayudará a la identificación cualitativa mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas de compuestos generados al irradiar una simulación atmosférica de Titán, promoviendo así, una comparación semicuantitativa, basada en las premisas generadas por simulaciones computacionales que tienen como base las reacciones termoquímicas conocidas, la cual promoverá una hipótesis fundamentada que relacione los compuestos identificados y su abundancia relativa con la capacidad de evolución de una atmósfera planetaria.

Capítulo 2. Objetivos

2.1 Objetivo principal

Determinar si la variación en abundancia relativa de compuestos orgánicos al aumentar la concentración de oxígeno como elemento influye directamente en la evolución de la atmósfera de Titán, relacionando así, la futura aparición de vida en el satélite más grande de Saturno.

2.2 Objetivos particulares

1. Comparar, mediante experimentación teórica, el comportamiento de compuestos orgánicos característicos en una serie de simulaciones correspondientes a la química atmosférica de Titán y a la química atmosférica de Titán al aumentar ligeramente la concentración de oxígeno como elemento.
2. Analizar mediante Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (GC-MS) una serie de simulaciones experimentales de la atmósfera de Titán irradiadas por un tiempo determinado, considerando los componentes en mayor proporción y aumentando ligeramente algunos componentes oxigenados en menor proporción de ésta.
3. Determinar si existe algún patrón claro que relacione la composición de las simulaciones realizadas experimentalmente con la abundancia relativa de los compuestos orgánicos analizados.

4. Identificar la síntesis mediante reacciones termoquímicas de compuestos orgánicos oxigenados, que pudieran o no, servir como precursores de moléculas relacionadas con la vida.
5. Establecer si la evolución de una atmósfera planetaria hacia la aparición de organismos vivos, específicamente hablando de Titán, está estrechamente relacionada con el ligero aumento en concentración de compuestos traza oxigenados.

Capítulo 3. Marco teórico

3.1 Origen de la vida

A pesar del paso del tiempo y el aumento en conocimientos científicos y tecnológicos, el concepto de qué es la vida aún no se ha podido definir. Establecer una definición de la vida que concuerde perfectamente con lo conocido hasta ahora es atrevido e incluso se podría decir que imposible. Sin embargo, la falta de conocimientos concluyentes en la actualidad no se debe a la ausencia de trabajo por parte de la humanidad; a lo largo de la historia se han postulado hipótesis interesantes sobre el origen de la vida, algunas ya poco mencionadas al día de hoy, pero de igual manera importantes.

La Enciclopedia Británica agrupa las hipótesis del origen de la vida en cuatro líneas principales de pensamiento (Gómez-Caballero & Pantoja-Alor, 2003):

- ❖ Creación sobrenatural: Las hipótesis más antiguas sobre el origen de la vida poseen más un carácter religioso que científico, relacionando el surgimiento de la vida con la presencia de uno o varios seres superiores o sobrenaturales; los primeros registros de las antiguas culturas, como las tablillas de arcilla babilónicas, los jeroglíficos en los templos del antiguo Egipto, el Popol-Vuh y el Chilam Balam mayas o el Génesis judío, son ejemplos claros de esta línea de pensamiento (Gómez-Caballero & Pantoja-Alor, 2003).
- ❖ Generación espontánea: La vida se forma a partir de materia no viviente, ya sea en el pasado o en el presente. Esta idea permaneció por más de dos mil años tras tener sus inicios en la antigua Grecia (Gómez-Caballero & Pantoja-Alor, 2003).

- ❖ Eternidad de la vida: Esta línea de pensamiento propone el surgimiento simultáneo de la vida y la materia, éstas siempre han estado y estarán acompañadas. En dicha línea de pensamiento se encuentra la hipótesis de que la vida ha viajado de un lado a otro a través del espacio exterior en asteroides, cometas u otros cuerpos espaciales, ya sea entre planetas o lunas a galaxias de distancia, o de manera local (entre planetas o lunas que se encuentran en el mismo Sistema Solar) (Gómez-Caballero & Pantoja-Alor, 2003).
- ❖ Origen de la vida en la Tierra primitiva: Las condiciones físicas y químicas presentadas en la Tierra primitiva fueron sumamente particulares, y bajo éstas, es que se puede generar la vida a partir de materia no viva (Gómez-Caballero & Pantoja-Alor, 2003).

Esta última línea de pensamiento es la que prevalece actualmente, teniendo como base dos hipótesis bastante estudiadas: el origen de la vida a través de un caldo primitivo y el origen de la vida a través de la hipótesis hidrotermal. Para entender de manera concreta ambas hipótesis, es necesario indagar en la historia del ser humano hacia el estudio del origen de la vida.

Desde los inicios del pensamiento filosófico ya se tenía una idea bastante concreta en relación con un origen de la vida a partir de la materia no viva, iniciando con las ideas propuestas por *Tales de Mileto* y su discípulo *Anaximandro* (aprox. 500 a.C), los cuales fueron los primeros filósofos griegos en considerar que la vida no tenía un origen divino y que el agua fungía como principal componente para ésta. Posteriormente, en 1828, Friedrich Wöhler logra sintetizar la urea a partir de un compuesto inorgánico (hidróxido de amonio), refutando así la propuesta de que la vida no podía provenir de lo inanimado; lo que finalmente condujo a las

aportaciones de Darwin en 1871, quien enfatizaba en que la síntesis de moléculas orgánicas complejas seguía ocurriendo en alguna “pequeña charca tibia” de algún ecosistema, pero gracias a la aparición de organismos más complejos, ésta sería absorbida o devorada instantáneamente (Gómez-Caballero & Pantoja-Alor, 2003). Sin embargo, no fue hasta inicios de siglo XX, que Oparin (1924) y Haldane (1929), conjuntando las propuestas mencionadas con anterioridad y otras más, generaron la hipótesis del origen de la vida a partir de un “caldo primitivo o primigenio”, la cual, a grandes rasgos proponía la síntesis de moléculas orgánicas complejas utilizando la energía presente en la interfase atmósfera-océano (relámpagos) y la conjunción de éstas mediante coacervados (tipo de micelas) generados por las condiciones de la Tierra primitiva (Gómez-Caballero & Pantoja-Alor, 2003).

Dicha hipótesis fue apoyada de manera indirecta por el experimento de Urey-Miller en 1953, quienes a partir del aporte de energía generado por descargas eléctricas en una simulación de la atmósfera de la Tierra primitiva que se creía en esa época (compuesta por amoníaco, nitrógeno, metano y vapor de agua) y un sistema refrigerante que simulaba la lluvia lograron sintetizar aminoácidos, véase figura 3.1 (Miller & Urey, 1959). Aunque los resultados fueron impresionantes y se alardeaba sobre la futura síntesis de vida en la posteridad teniendo como base la teoría de Oparin y Haldane, esto nunca ha sucedido, por lo que ha sido necesario buscar alternativas.

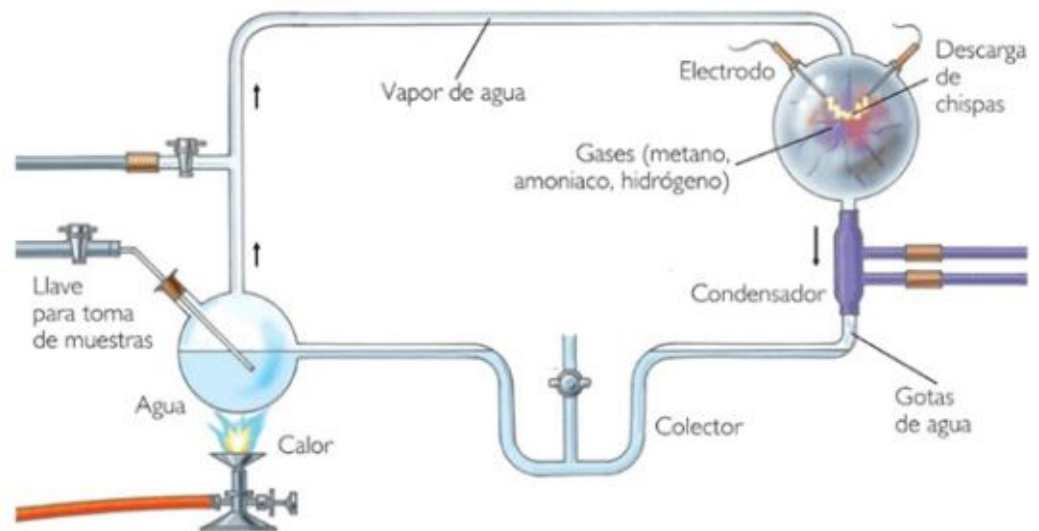


Figura 3. 1. Ilustración del experimento realizado por Miller y Urey en 1953. Tomada de <https://www.lifeder.com/experimento-miller-urey/>.

Es a raíz de este conjunto de acontecimientos, sumado al descubrimiento del hidrotermalismo en lugares que se creían desolados y sin vida, que en 1977 nace la hipótesis hidrotermal por el oceanógrafo John B. Corliss, quien no sólo toma en cuenta las condiciones físicas y químicas, sino además la geología presente en las ventilas hidrotermales. La figura 3.2 muestra la primera fotografía tomada en 1979 a una ventila hidrotermal, y la figura 3.3 muestra la complejidad química de las ventilas hidrotermales, cuyo entendimiento fue base para que Corliss et al. publicarán la teoría del origen de la vida en ventilas hidrotermales en 1979.



Figura 3. 2. Primera fotografía de una solfatara marina (black smoker), descubierta en 1979 en la Dorsal Rivera a 21°N. Tomada de Gómez-Caballero & Pantoja-Alor, 2003.

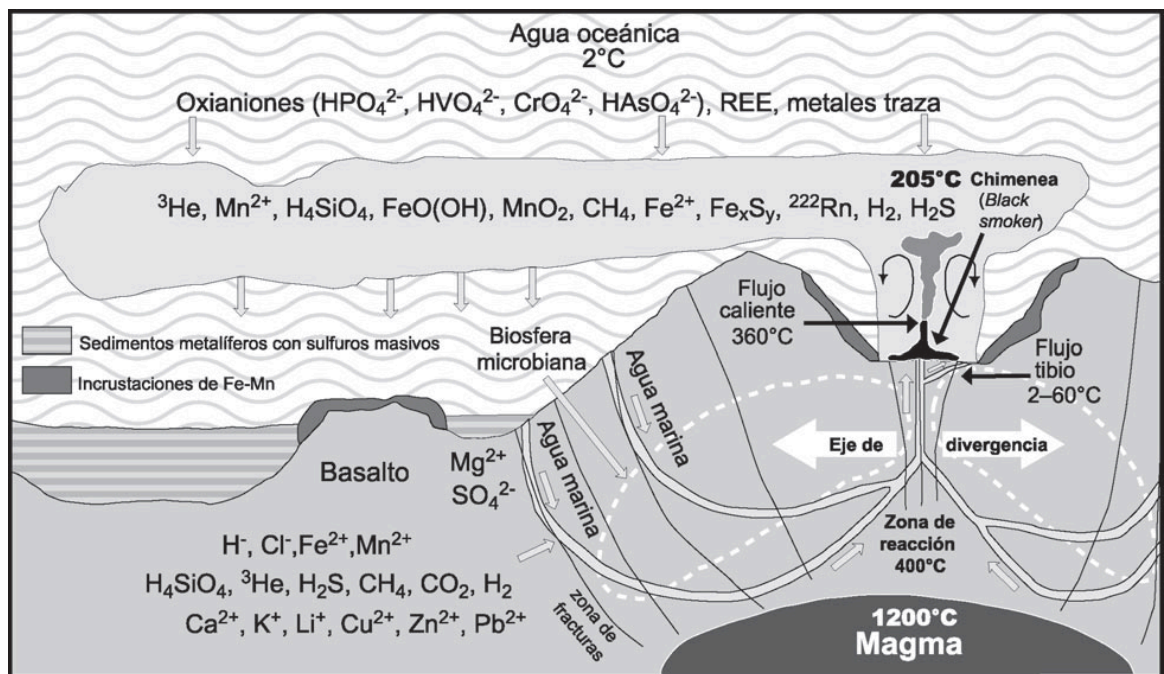


Figura 3. 3. Diagrama esquemático de un sistema hidrotermal submarino en una dorsal oceánica. Tomada de Gómez-Caballero & Pantoja-Alor, 2003.

La hipótesis hidrotermal es una teoría que nace en consecuencia de la hipótesis de Oparin y Haldane, ya que, propone, a grandes rasgos, que a partir de la energía procedente del interior de la Tierra primitiva (magma), podrían formarse moléculas orgánicas complejas, las cuales formarían coacervados en las partes minerales de las ventilas hidrotermales, fungiendo estas partes minerales como lugares de estancamiento y posibles catalizadores para la formación de moléculas cada vez más complejas hasta generar una membrana semipermeable y por consiguiente, la vida (Figura 3.4) (Russell & Hall, 1997).

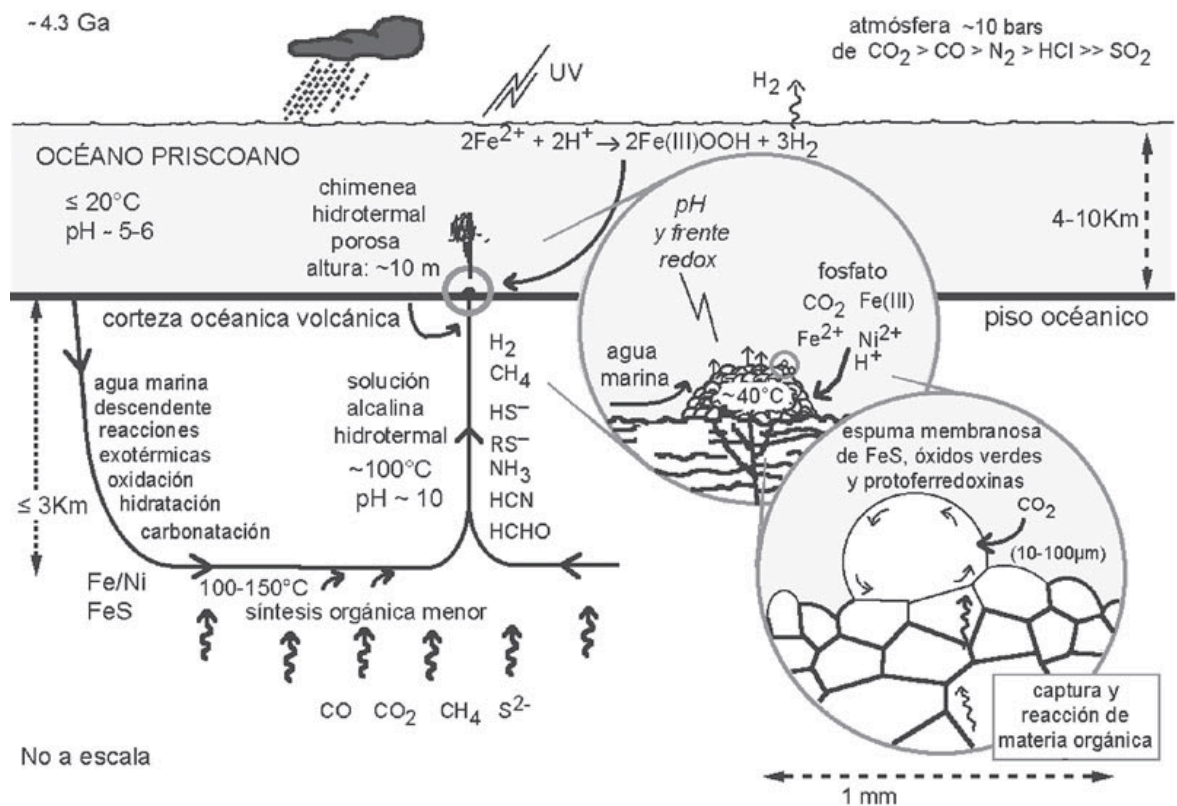


Figura 3. 4. Esquema que ilustra la posible actividad de los minerales depositados en una ventila hidrotermal. Tomada de Gómez-Caballero & Pantoja-Alor, 2003.

3.2 Astrobiología y Titán

La Astrobiología es una disciplina que se encarga del estudio del origen, evolución, distribución y futuro de la vida en el universo (Chyba & Hand, 2005). Dicha disciplina aprovecha las deficiencias que presentan las ciencias exactas y sociales por separado, fomentando la formación de una comunidad multidisciplinaria que se enfoque en las complicaciones que conlleva estudiar el origen, evolución, distribución y futuro de la vida en el universo (Gargaud, 2011).

El enfoque multidisciplinario mencionado, permite abordar temas variados, entre los cuales podemos encontrar el estudio de la Química Prebiótica, Robótica, Fenómenos de Interacción entre la materia y la energía e incluso cuestiones relacionadas con medicina espacial y sociología en posibles comunidades futuristas establecidas en otros planetas o extraterrestres (Traphagan, 2016). La formalización de la astrobiología como una disciplina seria, apartada de temas relacionados a ciencia ficción se concretó gracias a la Administración Nacional de Aeronáutica y del Espacio (NASA) en 1997, la cual, con el surgimiento del Instituto de Astrobiología (NAI) en 1998 promueve la investigación espacial incorporando estudios multidisciplinarios que contribuirían al avance en el estudio del universo mediante misiones espaciales.

En 2018, el Grupo Internacional de Coordinación de Exploración Espacial (ISECG por sus siglas en inglés), publicó el *Global Exploration Roadmap*, documento en el que se definen las estrategias a seguir en temas relacionados a la Astrobiología, el más importante hasta el momento va dirigido a "Seguir el Agua", ya que se concluyó que es uno de los factores esenciales para el surgimiento de la vida,

debido a que el agua líquida es el disolvente universal por sus diferentes particularidades (ser una molécula polar, alta capacidad calorífica, constante dieléctrica elevada, etc.), y su capacidad para permanecer en estado líquido en un amplio intervalo de temperaturas, lo cual es fundamental para la sostenibilidad de la vida tal como se conoce en la Tierra (ISECG, 2018).

Titán, el satélite más grande de Saturno es de alto interés astrobiológico, esto no sólo se debe a que posee agua sólida e incluso agua líquida en su interior, sino a que desarrolla un ciclo activo con metano en su superficie, fenómeno fundamental para presentar propuestas que engloben la posibilidad de que la vida se albergue en Titán (McKay, 2016).

Por medio de las observaciones realizadas por la misión *Cassini-Huygens*, se logró determinar la presencia de dos tipos de lagos en el hemisferio norte de Titán, los cuales se observan en la figura 3.5, diferenciados principalmente por sus dimensiones espaciales: los lagos grandes, con una gran cantidad de kilómetros de anchura, se conectan con canales fluviales y poseen líneas de costa fractales; y los lagos pequeños, cuya anchura es mucho menor, pero su mantenimiento está más relacionado con la posible aparición de acuíferos (McKay, 2016).

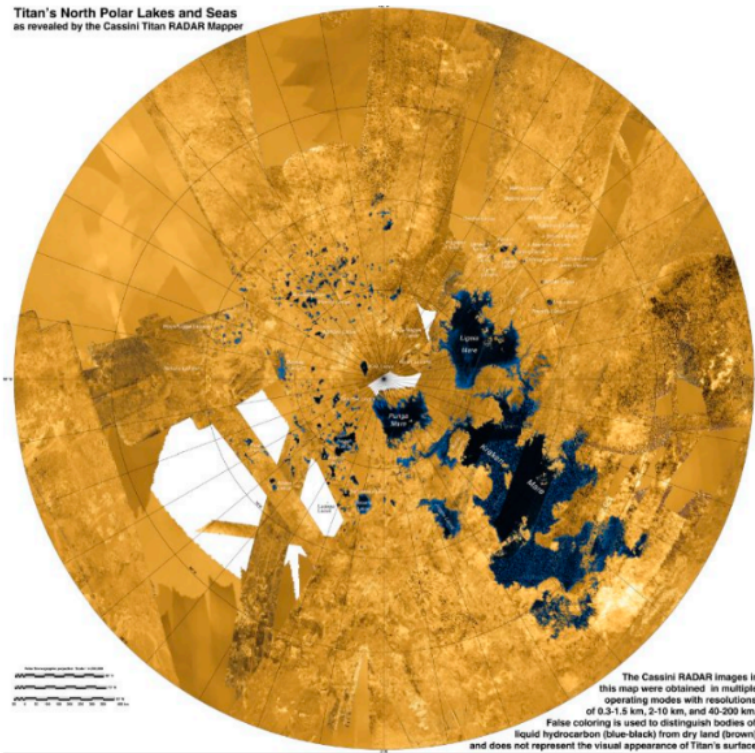


Figura 3. 5. Imagen satelital del hemisferio norte de Titán tomada por la misión Cassini-Huygens. Tomada de McKay, 2016.

Por otro lado, la cantidad de energía solar que recibe la atmósfera baja de Titán (0.1 % de la recibida por la superficie de la Tierra) es suficiente como para promover una posible fotosíntesis, sin embargo, no sería una fotosíntesis similar a la de la Tierra; se trataría posiblemente de una fotosíntesis que consumiera metano e hidrógeno molecular, en vez de dióxido de carbono y agua (McKay, 2016). Aunque se trata de meras especulaciones, no está de más relacionar las investigaciones hechas sobre Titán, con la posibilidad de que alguna o varias formas de vida se adapten a estas condiciones.

Antes de pensar en una posible fotosíntesis en Titán, hay que mencionar la posible distribución de los compuestos generados por fotoquímica en su superficie y si

éstos, de alguna forma, pueden generar otros más complejos que asimilen a las proteínas. Al producir principalmente hidrocarburos de cadena corta (acetileno y etano) y al presentar lagos de un disolvente no tan polar como el agua, los compuestos que podrían fungir como proteínas serían los hidrocarburos de cadenas largas con anillos aromáticos, ya que, presentan alta solubilidad y estabilidad a las condiciones de Titán (Benner et al., 2004). Una limitante importante para la posible vida en Titán, discutida por Schulze-Makuch et al. en el 2013, fue la imposibilidad de obtener metales fundamentales para la vida, como Fe, Cu, Mn, Zn, Ni, S, Ca, Na y K, al tener el metano y etano como disolventes, y una mínima cantidad de agua en la superficie (Schulze-Makuch et al., 2013); por lo que se propuso la utilización de esta mínima cantidad de H₂O a las condiciones de Titán, para asemejar la función enzimática de los metales mencionados con anterioridad (Benner et al., 2004).

Por otra parte, la necesidad de una membrana no puede ser descartada; basándose en análisis químico computacional, Stevenson et al., propusieron una membrana similar a la membrana de doble capa lipídica en el agua, llamada “azotosoma”, la cual estaría formada principalmente por compuestos orgánicos nitrogenados (como el acrilonitrilo) y sería completamente funcional en los lagos de Titán (Stevenson et al., 2015).

Finalmente, habría que considerar una molécula capaz de almacenar información, similar al ADN o ARN, por lo que Benner et al. propusieron la utilización de polímeros (específicamente poliéteres) como moléculas capaces de almacenar información genética en un medio con menor polaridad (McLendon et al., 2015).

Tomando en cuenta dichas consideraciones, la posible vida en Titán no realizaría fotosíntesis tras la posible utilización del enlace de hidrógeno del agua mencionada anteriormente, presentaría hidrocarburos aromáticos con funcionalidad similar a las proteínas y polímeros como poliéteres con funcionalidad similar a la del ADN.

Sin embargo, hay dos aspectos que no se han considerado al mencionar la posible aparición de dichos organismos a base de metano en Titán; primeramente, es necesario un gas en el ambiente que sufra repercusiones mostrando el efecto de la biota en la atmósfera (el cual podría ser el H₂, según McKay y Smith en 2005) y por otro lado, estos organismos podrían alimentarse de acetileno y etano (McKay & Smith, 2005). Estos dos puntos se relacionan y son de bastante interés astrobiológico, independientemente de si la vida se presente en Titán o no, y es que el análisis de la atmósfera baja (presenciando la disminución de acetileno e hidrógeno conforme disminuye la altitud) puede ser indicador de un cuerpo espacial habitado o futuramente habitado por vida microscópica a base de metano, una vida completamente diferente a la conocida en la Tierra (McKay, 2016).

De esta manera, el estudio de Titán no es redundante, ya que se presenta la posibilidad de relacionar la química atmosférica de dicho Satélite con la probabilidad de encontrar vida completamente diferente a la conocida o incluso utilizarlo como un precedente de la evolución de la vida a base de carbono.

3.3 Misión *Cassini-Huygens*

3.3.1 Objetivos principales de la misión

Cassini-Huygens fue una de las más ambiciosas misiones espaciales por parte de la Administración Nacional de Aeronáutica y del Espacio (NASA por sus siglas en inglés), la Agencia Espacial Europea (ESA por sus siglas en inglés) y la Agencia Espacial Italiana (ASI); misión que estuvo conformada por un orbitador (*Cassini*) y una sonda de aterrizaje llamada *Huygens*, ambos construidos hasta inicios de Octubre de 1997¹. *Cassini-Huygens* fue lanzada al sistema joviano el 15 de octubre de 1997, llegando a su destino el 1 de Julio de 2004 con cinco objetivos principales:

- ❖ Estudiar a profundidad la composición y propiedades físicas de la atmósfera Saturniana, así como la estructura interna, rotación, ionósfera, origen y evolución de este planeta gigante.
- ❖ Observar a detalle la estructura y composición de los anillos de Saturno, además de identificar si existe alguna relación entre dichos anillos y sus satélites.
- ❖ Estudiar de manera detallada la composición de la atmósfera y los cuerpos de agua de Titán (mediante la sonda *Huygens*), así como conocer las propiedades físicas y químicas de éste.
- ❖ Determinar las características principales y la historia geológica de los satélites de Saturno, los cuales son conocidos como "Satélites helados"; es decir, estudiar las propiedades y la composición de su superficie y su atmósfera, identificar su

¹ <https://www.jpl.nasa.gov/missions/cassini-huygens/>

estructura interna y comprender la relación de dichos satélites con la magnetosfera Saturniana.

- ❖ Estudiar a profundidad la magnetosfera de Saturno, comprender cuáles son sus fuentes, corrientes eléctricas, dinámica e interacción con el viento solar, anillos y satélites.

3.3.2 Instrumentación

Tanto *Cassini*, el orbitador, como la sonda de descenso *Huygens*, poseían una gran cantidad de instrumentación científica que sería de gran utilidad a lo largo del viaje. *Cassini* presentaba la siguiente instrumentación para detección remota:

- ❖ **Subsistema de imágenes.** Se trataba de sistemas de cámaras sensibles a la luz visible, infrarroja y ultravioleta para fotografiar el sistema Saturniano.
- ❖ **Espectrómetro de mapeo infrarrojo y visible.** Instrumento que se encargó de coleccionar los espectros visibles e infrarrojo para conocer la composición de los materiales de los cuales la luz es reflejada o emitida, dichos datos fueron utilizados para determinar el contenido y temperatura de la atmósfera.
- ❖ **Espectrómetro de infrarrojo compuesto.** Instrumento que tenía como objetivo capturar la luz infrarroja y descomponerla, logrando determinar la composición y temperatura de objetos; fue utilizado para determinar la composición y temperatura de las atmósferas.
- ❖ **Espectrógrafo ultravioleta de imágenes.** Instrumento que se encargaba de crear imágenes a través de la luz UV, permite el estudio de las atmósferas del lado oscuro, así como observar la luz solar a través de la atmósfera.

- ❖ **Radar.** Su objetivo era utilizar ondas de radio capaces de penetrar atmósferas densas, éstas rebotan en las superficies permitiendo realizar mapas topográficos de diferentes cuerpos planetarios.

Por otro lado, *Huygens* contaba con una instrumentación más robusta, con la finalidad de identificar a detalle compuestos químicos, iones y demás aspectos importantes en la atmósfera de Titán.

- ❖ **Espectrómetro de masas neutral y de iones.** Instrumento que fue capaz de determinar la composición isotópica, química y elemental de componentes gaseosos y volátiles presentes en la atmósfera; éste recolectó información para determinar la composición y estructura de los iones positivos y partículas neutras de la atmósfera superior de Titán.
- ❖ **Espectrómetro de plasma de Cassini.** Se encargó de medir la energía cinética de las partículas y su dirección de viaje mediante sus tres sensores. Los datos obtenidos sirvieron para conocer la composición, densidad, flujo, velocidad y temperatura de los iones y electrones en la atmósfera.
- ❖ **Analizador de polvo cósmico.** Fue el encargado de detectar partículas de polvo, así como partículas del tamaño de un virus determinando su composición, carga, velocidad, tamaño y dirección de viaje.
- ❖ **Subsistema de radio.** Sistema de ondas de radio que proporcionó información sobre campos gravitacionales, estructura atmosférica, composición, tamaño de partícula y propiedades superficiales de Titán.
- ❖ **Cromatógrafo de gases acoplado a espectrómetro de masas.** Utilizado para estudiar la composición química, origen y evolución de la atmósfera de Titán, a través de la identificación de compuestos químicos en ésta.

- ❖ **Colector de aerosol pirolizador.** Su objetivo era brindar información de la composición química de los aerosoles y medir las abundancias relativas de los gases orgánicos condensados que forman la capa de las partículas descendientes de la atmósfera.
- ❖ **Reproductor de imágenes de descenso/ Radiómetro espectral.** Instrumento óptico que realizó mediciones de las longitudes de onda solares con el objetivo de obtener información sobre la naturaleza y composición de la superficie, meteorología, balance termal, nubes y aerosoles en la atmósfera.
- ❖ **Instrumento de estructura atmosférica de Huygens.** Se encargó de medir las propiedades físicas de la atmósfera, como la temperatura, presión, turbulencia y conductividad, además de buscar señales de relámpagos.
- ❖ **Paquete de ciencia de la superficie.** Su principal objetivo fue la caracterización de las propiedades físicas de la superficie del sitio de aterrizaje de *Huygens*.
- ❖ **Experimento de viento Doppler.** Su objetivo era determinar la magnitud y dirección del viento en la atmósfera con respecto a su altitud.

3.3.3 Resultados principales

El 14 de enero de 2005 *Cassini-Huygens* llegó al segundo satélite más grande del Sistema Solar, desprendiendo a *Huygens*, sonda que al entrar en la atmósfera superior de Titán, recolectó información mediante la variedad de instrumentación científica que poseía durante aproximadamente dos horas y veintiséis minutos, tiempo que recorrió hasta estrellarse con la superficie del satélite. La sonda *Huygens* estaba diseñada para analizar la atmósfera de Titán el tiempo que

tardara en caer hasta estrellarse con la superficie de éste, la cual se creía que estaba ocupada por un océano global de metano y etano (Gargaud, 2011). Por otro lado, *Cassini* estuvo aproximadamente 20 años en el espacio, completando 294 órbitas a Saturno y obteniendo 453 048 imágenes del sistema joviano. El 15 de septiembre de 2017 el orbitador *Cassini* hizo su última aproximación al planeta gigante, entrando a la atmósfera superior de Saturno y enviando la mayor cantidad de datos posibles antes de impactar con un meteorito ubicado cerca de las nubes de este increíble planeta (Gargaud, 2011).

Cassini-Huygens fue una misión más que satisfactoria en cuestiones de investigación correspondiente a ciencias espaciales y astrobiología, ya que, además de presentar una gran cantidad de datos científicos e imágenes impresionantes, se trató de la primera sonda que aterrizó en algún satélite no perteneciente a la Tierra.

La misión aportó una infinidad de datos que llevaron a grandes descubrimientos, los cuales se resumen a continuación:

- ❖ La aparición de plumas heladas (icy plumes), fracturas que liberan aerosoles correspondientes a *Enceladus* gracias a su gran actividad hidrotermal.
- ❖ Las grandes dimensiones verticales de los anillos de Saturno (más de 3 km), así como la actividad y dinámica de éstos, llegando a la conclusión de que pueden ser considerados como un posible laboratorio que nos muestre cómo se forman los planetas y lunas.
- ❖ La resolución al problema de dualidad de tonalidades en la luna de Saturno, *Lapetus*, quien muestra una cara oscura correspondiente a la sublimación de hielos, generando una superficie rica en carbono, así como otra cara mucho más

clara correspondiente a la condensación de dichos hielos gracias a las diferencias de temperatura.

- ❖ Además de que tal vez no los más importantes, pero si los mayormente mencionados en este trabajo, descubrimientos relacionados con la luna más grande de Saturno, Titán, que como se mencionó, presenta lagos, ríos y mares de metano y etano; además de una atmósfera sumamente densa que permite especular sobre la química prebiótica del satélite o incluso sobre cómo Titán puede ser un símil a la atmósfera reductora presentada en la química prebiótica terrestre.

3.4 Titán

Titán es uno de los 53 satélites naturales confirmados para Saturno y el cuerpo estelar con una de las atmósferas más densas conocidas hasta ahora en el Sistema Solar. Para comprender la importancia de este satélite en los estudios recientes sobre ciencias espaciales, hay que hablar de Saturno; Saturno es el sexto planeta más lejano al Sol, con un tamaño de aproximadamente nueve Tierras sin contar sus anillos².

Anteriormente se conocía la existencia de satélites o lunas solamente para la Tierra y Júpiter; sin embargo, en marzo de 1655 Christiaan Huygens, matemático y astrónomo, descubrió Titán, la luna más grande de Saturno². El estudio de Titán creció de manera exponencial al inferir que se trataba de una luna con una atmósfera similar a la de la Tierra, presentando nitrógeno molecular como componente principal; dicha inferencia fue sugerida por Lewis en 1971, basándose

² <https://solarsystem.nasa.gov/planets/saturn/overview/>

en que Titán debió acrecionar NH_3 en su formación, el cual por fotólisis, produciría grandes concentraciones de nitrógeno molecular (Hörst, 2017).

Posteriormente, en 1979, al encontrarse la sonda espacial *Pioneer 11* con Titán, determinó la presencia de aerosoles absorbentes en su atmósfera y asignó el primer dato conocido para la densidad superficial de la luna de Saturno, el cual fue de 1.39 g/cm^3 (Hörst, 2017). Sin embargo, las especulaciones se comprobaron a principios de los 80's, cuando las misiones *Voyager 1* y *2* confirmaron la abundante presencia de N_2 en la atmósfera de Titán (Atreya et al., 2006), por lo que la planeación de una misión para conocer a mayor profundidad este satélite se convirtió en una prioridad. Al identificar la presencia de dichos aerosoles en la atmósfera superior de Titán, la misión que debería encargarse de analizar a profundidad a la segunda luna más grande del sistema solar tenía que contar con más que sólo orbitadores. El pobre avance tecnológico, acompañado de problemas sociales y demás acontecimientos, postergaron 23 años el arribo de *Cassini-Huygens* a Titán (Mitchell & Lora, 2016); la llegada de dicha misión en 2004, inauguró una nueva era de estudio para las ciencias espaciales, otorgando información muy valiosa con un sin fin de utilidades, la cual se discutirá en secciones posteriores de este trabajo.

3.5 Características principales de Titán

Titán es un cuerpo rocoso con propiedades físicas y químicas particulares y muy interesantes, como se observa en la tabla 3.1, el satélite cuenta con un radio ligeramente mayor al de Mercurio, con propiedades físicas como temperatura,

densidad superficial y aceleración gravitacional mucho menores a las de la Tierra, pero masa y densidad atmosférica mayores a las de nuestro planeta.

Tabla 3. 1. Comparación de algunas propiedades físicas entre Titán y la Tierra.

Propiedades en comparación	Titán	Tierra	Referencia
Radio de superficie (km)	2 575.0 ± 0.5	6 371	Dunaeva et al. 2016.
Densidad media (g/cm ³)	1.879 8 ± 0.004 4	5.513	Jacobson et al., 2006; Dunaeva et al., 2016.
Aceleración gravitacional (m/s ²)	1.354	9.8	Fulchignoni et al., 2005; Dunaeva et al., 2016.
Presión superficial (bar)	1.467 ±0.001	1	Fulchignoni et al., 2005; Dunaeva et al., 2016.
Temperatura superficial (K)	93.65 ±0.25	288	Fulchignoni et al., 2005; Dunaeva et al., 2016.
Masa (kg)	(13 452.002 9 ±0.004 4)×10 ²²	597.219×10 ²²	Jacobson et al., 2006; Dunaeva et al., 2016.
Periodo orbital (días terrestres)	16	1	McKay, 2016
Periodo de traslación (años terrestres)	29.5	1	Teanby et al., 2006
Distancia al Sol (UA)	9.54	1	NASA ³
Composición de los cuerpos de agua superficiales	CH ₄ y C ₂ H ₆	H ₂ O	Dunaeva et al. 2016.
Principales constituyentes de la atmósfera	N ₂ , CH ₄ y Ar	N ₂ y O ₂	Dunaeva et al. 2016.
Composición de las nubes	CH ₄ y aerosoles (Tollens)	H ₂ O	Dunaeva et al. 2016.

³ <https://solarsystem.nasa.gov/moons/saturn-moons/Titán/overview/>

La atmósfera de Titán está compuesta principalmente por nitrógeno, metano y argón, además contiene trazas de hidrocarburos gaseosos e incluso compuestos oxigenados como el acetileno y el monóxido de carbono, respectivamente. En la tabla 3.2 se muestran los hidrocarburos saturados, insaturados y aromáticos, mientras que en la tabla 3.3 y 3.4 se muestran los compuestos con heteroátomos de nitrógeno y oxígeno, respectivamente, todos éstos detectados en la estratosfera de Titán.

Tabla 3. 2. Estructura y proporción aproximada para los hidrocarburos presentes en la estratosfera de Titán.

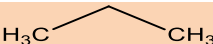
Composición estratosférica (Hidrocarburos)			
Hidrocarburos	Estructura	Concentración aproximada	Referencia
C ₂ H ₆	H ₃ C—CH ₃	10 ppm	Vinatier et al., 2007
C ₂ H ₂	HC≡CH	2 ppm	Vinatier et al., 2007
C ₂ H ₄	H ₂ C=CH ₂	0.4 ppm	Vinatier et al., 2007
C ₃ H ₈		0.5 ppm	Vinatier et al., 2007
CH ₃ C ₂ H	HC≡C—CH ₃	8 ppb	Vinatier et al., 2007
C ₄ H ₂	HC≡C—C≡CH	1 ppb	Vinatier et al., 2007

Tabla 3. 3. Estructura y proporción aproximada para los nitrilos presentes en la estratosfera de Titán.

Composición estratosférica (Nitrilos)			
Nitrilos	Estructura	Concentración aproximada	Referencia
HCN	HC≡N	0.1 ppm	Vinatier et al., 2007
CH ₃ CN	N≡C—CH ₃	20 ppb	Marten, 2002
HC ₃ N	HC≡C—C≡N	1 ppb	Teanby et al., 2006
C ₂ N ₂	N≡C—C≡N	1 ppb	Teanby et al., 2006

Tabla 3. 4. Estructura y proporción aproximada para los compuestos oxigenados presentes en la estratosfera de Titán.

Composición estratosférica (Compuestos oxigenados)			
Compuestos oxigenados	Estructura	Concentración aproximada	Referencia
CO	$^+O \equiv C^-$	47 ppm	de Kok et al., 2007
CO ₂	$O = C = O$	16 ppb	de Kok et al., 2007
H ₂ O	$H - O - H$	0.4 ppb	Coustenis et al., 1998

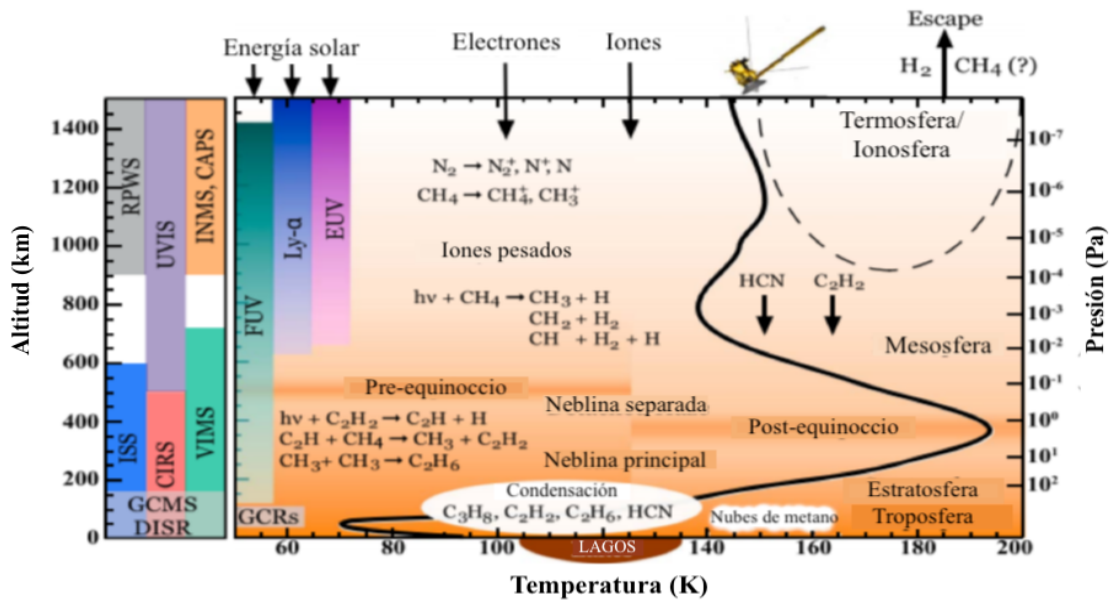


Figura 3. 6. Principales interacciones en la atmósfera de Titán según lo encontrado por Cassini-Huygens. Modificada de Hörst, 2017.

La temperatura y presión de la atmósfera cambian con respecto a la altitud, como se observa en la figura 3.6 (Hörst, 2017). A partir de los perfiles de presión y temperatura con respecto a la altitud, y la composición de la atmósfera de Titán, se ha podido inferir la presencia de un ciclo muy parecido al ciclo hidrológico en la

Tierra, teniendo como diferencia principal, la recirculación de metano en la superficie en lugar de agua. Titán posee la suficiente cantidad de hidrocarburos, como metano y etano, para mantener un ciclo que nos permita observar mares y lagos de dichos compuestos (Atreya et al., 2006). Estos mares y lagos interactúan con la superficie, la atmósfera e incluso con el interior del satélite, promoviendo procesos geológicos importantes, que de alguna u otra manera, dan indicios de un cuerpo rocoso complejo e interesante desde un punto de vista astrobiológico (Mitchell & Lora, 2016).

Gracias a estudios gravitacionales y modelos que prevén la formación del planeta en condiciones reductoras, se sabe que Titán posee cierta diferenciación en capas, la cual parece coincidir con las de algunos satélites de planetas gaseosos, como *Enceladus* o *Europa*. La luna más grande de Saturno posee un centro rocoso, con ausencia de diferenciación entre núcleo y manto, compuesto principalmente de minerales silicatados con poca aparición de metales como Fe y Ni, posteriormente presenta una capa de hielos de amoníaco y agua, la cual precede a un gran océano interno de amoníaco y agua; dicho océano presenta una interface con otra capa de hielo compuesta principalmente de agua, la cual precede a una superficie rica en compuestos orgánicos precipitados, junto con hielos de agua y amoníaco, debido a las bajas temperaturas superficiales como se observa en la figura 3.7 (Dunaeva et al., 2016).

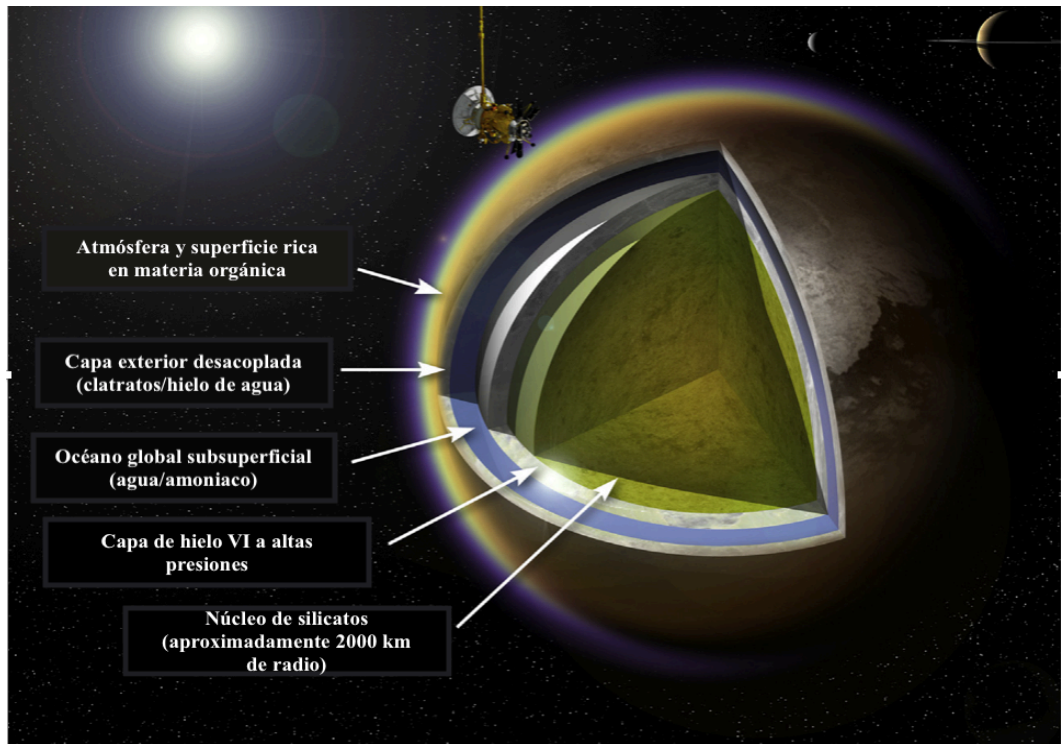


Figura 3. 7. Modelación gráfica de la estructura interna de Titán. Modificada de Spohn et al., 2014.

3.6 Fuentes de energía

Al observarse las propiedades físicas y químicas, y el contraste y semejanza de éstas, entre la Tierra y Titán, resultó de gran importancia el estudio de las fuentes de energía que interactúan con las distintas capas atmosféricas para generar los compuestos orgánicos encontrados, los cuales se muestran en las tablas 3.2, 3.3 y 3.4. Al considerar la división en capas atmosféricas de Titán, se presentan tres fuentes de energía principales para la atmósfera baja: la radiación ultravioleta proveniente del espacio (principalmente del Sol, a pesar de su observable lejanía), la generación de plasmas inducidos por diferencias de carga (relámpagos) y los pocos rayos cósmicos provenientes del espacio (gracias a la ausencia de campo magnético propio) (De la Rosa, 2001; Waite et al., 2004).

Por otra parte, existen otras fuentes importantes de energía, las cuales interactúan mayormente con capas superficiales de la atmósfera, debido a su cercanía con el espacio exterior. Estas fuentes de energía aledañas están lideradas por diferentes tipos de radiación correspondientes a la interacción del campo magnético y eléctrico de Saturno con Titán (Figura 3.8); hablando específicamente de estas fuentes, se encuentran flujos de electrones y diferentes iones magnetosféricos, los cuales se distribuyen a lo largo de la exosfera, termosfera e ionosfera, con dirección dependiente de la ubicación de Titán en su recorrido de traslación a Saturno.

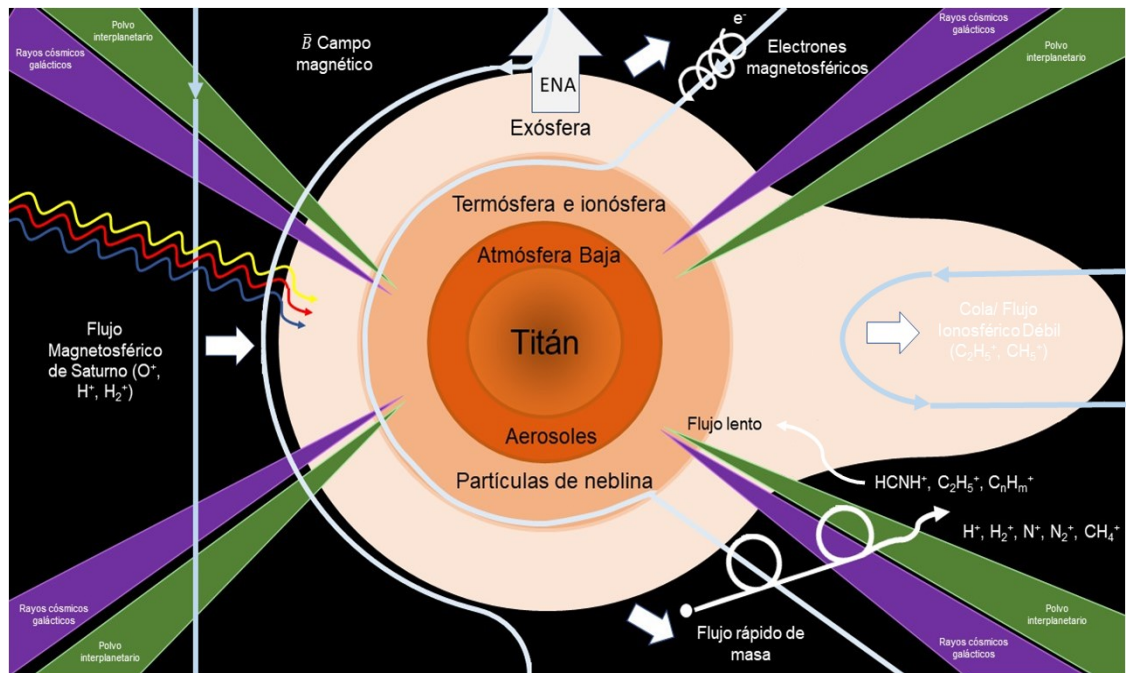


Figura 3. 8. Fuentes de energía existentes en la atmósfera de Titán. Modificada de Waite et al., 2004.

Al identificar la posición de Titán con respecto a Saturno, se puede proponer el flujo de iones (flujos de masa) y electrones (flujos de electrones magnetosféricos)

de un lado a otro, con dirección y velocidad dependiente del campo magnético de Saturno (Waite et al., 2004), e incluso algunas de estas fuentes de energía podrían encontrarse en la atmósfera baja, dependiendo claramente de la interacción directa de las distintas capas atmosféricas con la radiación incidente en mayor proporción, véase figura 3.8 (Cravens et al., 2008).

3.7 Química atmosférica: formación de compuestos *Tholins*

Tomando en cuenta la composición atmosférica y las diferentes fuentes de energía que experimenta Titán, no se puede hacer alusión a la nula existencia de reacciones químicas en éste. A partir de los datos recabados por la misión *Cassini-Huygens*, se trató de entender los procesos que ocurren en Titán y determinar la química atmosférica de la luna más grande de Saturno, esto a través de modelos teóricos que consideran reacciones químicas conocidas a diferentes energías como las presentadas por el satélite (Lavvas et al., 2008).

Para comprender mejor, un modelo teórico aprovecha el conocimiento correspondiente a las reacciones químicas conocidas en la actualidad para, a partir de ellas, predecir la formación de compuestos característicos, tomando en cuenta las fuentes de energía presentes en el sistema de estudio. Posterior a ello, una o varias sondas espaciales se encargan de analizar el sistema de estudio, lo que permite corregir detalles en los modelos teóricos propuestos, alimentando éstos, para entonces predecir con mayor precisión la dinámica de formación de ciertos compuestos químicos.

En pocos años, los modelos teóricos obtenidos fueron cada vez más cercanos a lo encontrado experimentalmente en la luna de Saturno. En orden cronológico, Lavvas et al. en 2008 propusieron el primer modelo, que si bien era bastante parecido a lo encontrado por *Cassini-Huygens*, aún había detalles en las fracciones molares de algunos compuestos, los cuales corrigió Krasnopolsky en 2012, al considerar reacciones de asociación radiativa no incluidas en trabajos anteriores. Posteriormente, en 2014 Hickson et al. agregaron la aparición del azufre en su modelo, asumiendo su llegada a través de micrometeoritos o actividad criovolcánica de *Enceladus*; también en 2016 Drovijevic et al. propusieron la adición de compuestos oxigenados encontrados por *Cassini-Huygens* en 2004, llegando a un modelo que sólo sería mejorado una última vez por Loison et al. en 2015, quienes hacen énfasis en la presencia de nitrilos, como el $\text{CH}_3\text{C}_3\text{N}$ y el $\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}$, los cuales tienen su origen a partir de la fotoquímica que acompaña al cianuro de hidrógeno (Dobrijevic et al., 2016; Hickson et al., 2014; Krasnopolsky, 2012; Loison et al., 2015). A pesar del gran avance en modelos teóricos para la química atmosférica de Titán hasta el 2015, hoy en día se siguen mejorando dichos modelos a partir de la actualización de las reacciones químicas participantes y su incertidumbre (Dobrijevic et al., 2016).

De acuerdo con lo anterior, se han usado modelos para predecir la presencia de aerosoles en la atmósfera superior de Titán. Tal que, Delitsky y McKay, en 2010, propusieron que los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH's por sus siglas en inglés) podrían ser precursores de los Tholins, conocidos aerosoles en la atmósfera de Titán, debido a que la producción de los PAH's es mayor que la del

benceno o compuestos similares, esto debido a la mayor deslocalización electrónica en los PAH's, lo que genera una mayor estabilidad en las condiciones de Titán.

La síntesis de los compuestos *Tholins*, depende de un sin fin de reacciones químicas que, a condiciones de Titán, son favorables. Una muestra de ello, es la fotólisis de los componentes principales de su atmósfera (N_2 , CH_4 y Ar), gracias a sus diversas fuentes de energía, la cual generaría cianuro de hidrógeno (HCN) e hidrocarburos de cadena pequeña saturados e insaturados; estas moléculas pueden comportarse de tres diferentes maneras: por lo general, precipitan en la superficie dada la baja temperatura superficial de Titán, pero pueden también, salir expulsadas al espacio exterior, o bien, ser expuestas a diferentes fuentes de energía, ionizarse, y por reacciones fotoquímicas, formar hidrocarburos insaturados como acetileno y diacetileno (McKay, 2016), los cuales pueden reaccionar formando hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH's), que servirían como precursores de los mencionados compuestos *Tholins* (Delitsky & McKay, 2010).

3.8 Simulaciones de la atmósfera de Titán

De manera congruente con el método científico conocido, los experimentos simulando la atmósfera de Titán se realizaron mucho antes de obtener un muestreo concreto de dicha atmósfera. Las primeras simulaciones tomadas en cuenta históricamente corresponden a mezclas de nitrógeno molecular y metano, las cuales serían sometidas a descargas luminiscentes por Yeddanapalli en 1942;

sin embargo, se encuentran un sin fin de simulaciones entre 1942 y el presente que reportan resultados similares (formación de hidrocarburos saturados e insaturados de cadena corta), utilizando una gran diversidad en fuentes de energía, de las cuales, se mencionan a continuación las más importantes.

Sagan et al. en 1992 al irradiar luz ultravioleta a una mezcla de N_2 y CH_4 con una proporción 9:1, lograron identificar algunos de los compuestos que serían analizados posteriormente por *Cassini-Huygens*; tal es el caso del cianuro de hidrógeno, compuesto muy importante en la química atmosférica de Titán según los modelos teóricos computacionales propuestos (Dobrijevic et al., 2016). Posteriormente, en 1997 Navarro-González y Ramírez trataron una mezcla de nitrógeno molecular, metano, argón (88%, 10%, 2%) con descargas eléctricas tipo corona (positiva y negativa), llegando a la formación de hidrocarburos lineales, saturados e insaturados, además de compuestos aromáticos e incluso sólidos que se identificaron como aerosoles (Navarro-Gonzalez & Ramirez, 1997). En 2001, De La Rosa se encarga de irradiar, mediante la utilización de un láser de estado sólido, atmósferas de N_2 , CH_4 (90 %, 10 %), mostrando que las variaciones en las condiciones de irradiación modificaban la presencia de los compuestos identificados (De la Rosa, 2001).

En las simulaciones antes mencionadas sólo se consideraron los componentes mayoritarios de la atmósfera de Titán, sin embargo, mediante técnicas espectroscópicas y a través de los análisis realizados por *Cassini-Huygens* a inicios del siglo XXI, se ha detectado la presencia de monóxido y dióxido de carbono a nivel traza; con lo cual, se ha propuesto que dichos compuestos llegan

a Titán mediante cometas y que pueden participar en la química atmosférica de dicho satélite, como se muestra en la figura 3.9. Por lo que en 2003 Coll et al., quienes decidieron utilizar estos componentes en su simulación experimental, reportando la presencia de oxirano (también conocido como óxido de etileno), compuesto orgánico oxigenado que puede funcionar como precursor o intermediario de aldehídos o éteres, compuestos de gran interés astrobiológico (Coll et al., 2003).

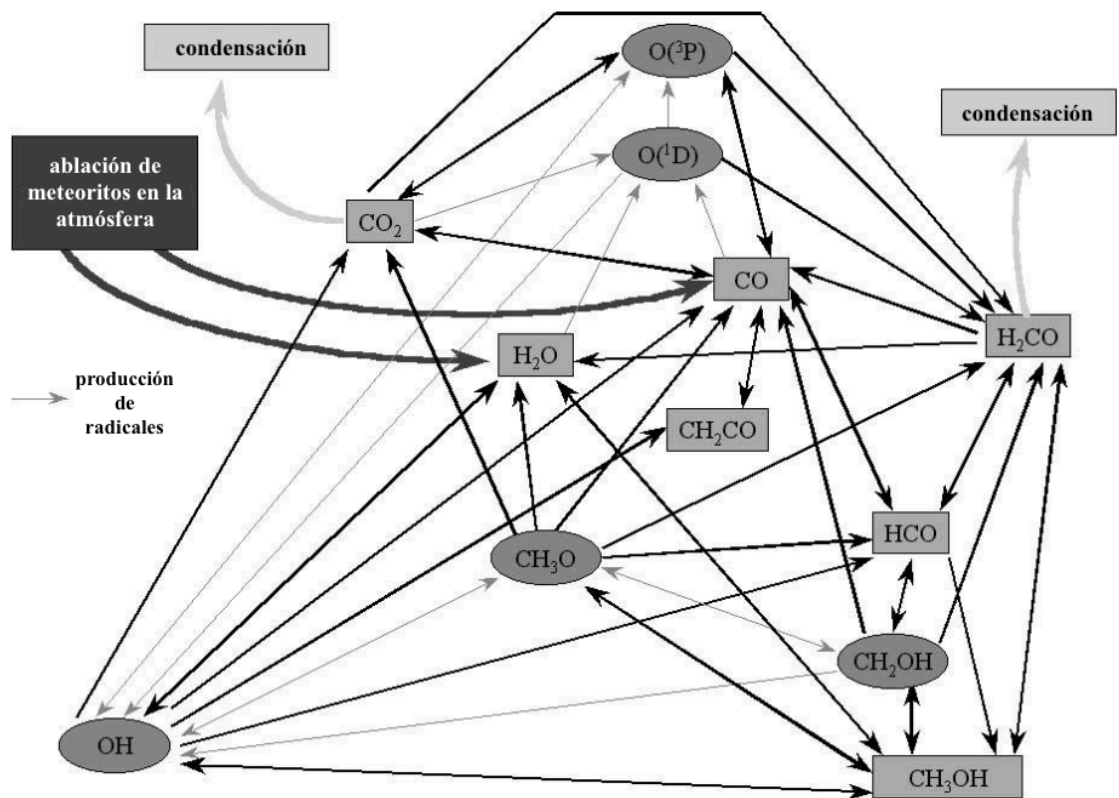


Figura 3. 9. Diagrama esquemático que ilustra las posibles reacciones entre compuestos oxigenados y no oxigenados en la atmósfera de Titán. Modificada de Coll et al., 2003.

3.9 Fundamentos de las técnicas analíticas: Cromatografía de Gases (GC) y Espectrometría de Masas (MS)

3.9.1 Definición, principio y fundamento de la Cromatografía de Gases (GC)

Cuando se habla de algún análisis químico, es importante distinguir en si se trata de un análisis selectivo o específico; la mayoría, si no es que todos los análisis químicos están catalogados como selectivos, por lo que se hace necesario separar el analito de la matriz. Hasta mediados del siglo XX los métodos clásicos de separación (destilación, precipitación o extracción) eran predominantes en la comunidad científica, sin embargo, actualmente los métodos de separación más utilizados son cromatografía y electroforesis, esto debido, entre otras cosas, a su selectividad y alto límite de detección (Skoog, 2001).

La cromatografía tiene un sin fin de aplicaciones en todos los ámbitos de la ciencia, su principio (la distribución de un compuesto entre dos fases inmiscibles) fue identificado primeramente en la cromatografía en columna, método de separación que inventó y nombró el botánico ruso Mikhail Tswett a principios del siglo XX; este innovador científico utilizó su experimento (una columna de vidrio rellena de carbonato de calcio) para separar pigmentos vegetales, observando la aparición de bandas coloreadas en la columna, lo que justifica el nombre que eligió para su ahora muy importante método (del griego “*chroma*” y “*graphein*”, que significan «color» y «escribir» respectivamente) (Skoog, 2001).

La Cromatografía de Gases (GC por sus siglas en inglés) es definida como un método físico de separación, donde los componentes a separar se distribuyen entre dos fases, la primera conocida como fase móvil y la segunda como fase

estacionaria. Este método tiene como fundamento la premisa de que una muestra, previamente vaporizada, es transportada por un gas acarreador (inerte a la fase estacionaria) hacia la columna (ya sea capilar o empacada), los componentes de la muestra se separan con base en su presión de vapor y su afinidad por la fase estacionaria.

3.9.2 Componentes principales de la Cromatografía de Gases (GC)

Un cromatógrafo de gases (GC) presenta seis componentes principales, cada uno de estos es fundamental para la correcta separación de un respectivo analito en una muestra (Figura 3.10). Los cuales se mencionan a continuación:

- ❖ **Sistema o fuente de fase móvil.** Se encarga de suministrar el gas acarreador (inerte a la fase estacionaria), quien se encargará de transportar la muestra al sistema de separación. Normalmente está conformado por uno o varios tanques de gases comprimidos de una alta pureza (pureza cromatográfica), elegidos con base en el tipo de detector utilizado.
- ❖ **Sistema neumático.** Sistema encargado de modificar la presión del gas utilizado a lo largo de su recorrido hasta llegar al cromatógrafo de gases (GC). Está conformado por los manómetros necesarios según el tipo de tanque e instalación.
- ❖ **Sistema de introducción de muestra.** La función principal de este sistema es, valga la redundancia, introducir, de manera adecuada la muestra para asegurar un correcto análisis. Está compuesto principalmente por inyectores, ya sean automuestreadores (también conocidos como “samplers”) o jeringas de inyección.

Existen bastantes tipos de inyectores, sin embargo, hay unos más convenientes que otros; la mayoría de éstos poseen principalmente un horno, mientras que algunos otros, como el inyector *Split/Splitless*, poseen un sistema peculiar (basado en la apertura y cierre de una válvula de purga), que disminuye la cantidad de muestra que ingresa al cromatógrafo de gases (GC), sumado a un sistema capaz de controlar por separado la temperatura de este mismo. Características que sin duda son factor importante cuando se habla de la separación de una muestra compleja.

- ❖ **Sistema de separación.** Es sin duda, el sistema más esencial del instrumento, ya que se encarga de separar la muestra en dos o más componentes (objetivo principal del método), teniendo como principio químico base, la diferencia de polaridad entre el compuesto presente en la fase estacionaria y el analito. Sus componentes principales son el horno y la columna, la cual puede ser capilar o empacada; las columnas más ocupadas, debido a su gran eficiencia y resolución, son las columnas capilares, columnas de hasta 100 m de longitud y 0.5 mm de diámetro, que poseen una capa interna de algún polímero de polaridad particular.

Por otro lado, el horno puede ser capaz de seguir un programa de temperatura riguroso, con el objetivo de mejorar la separación de los componentes en la muestra.

- ❖ **Sistema de detección.** Sistema encargado de identificar los compuestos ya separados por el sistema anterior. Está compuesto por un detector, muchos de éstos aprovechan propiedades físicas y químicas relevantes, como conductividad térmica o ionización selectiva, y mandan una señal en función del tiempo transcurrido al sistema de registro. Un buen sistema de detección

presenta, entre sus características esenciales, una respuesta rápida, una alta sensibilidad y estabilidad; además de ser específico, selectivo y poseer un intervalo lineal amplio y proporcional, sumado a una baja señal/ruido (S/N).

El sistema de detección por excelencia utilizado en ciencias espaciales es el espectrómetro de masas, ya que la identificación de un compuesto mediante su patrón de fragmentación es casi directa e inequívoca, por la capacidad de las moléculas de generar un patrón de manera única.

- ❖ **Sistema de registro.** Tiene como función traducir las señales emitidas por el sistema de detección, generando un gráfico que se denomina “cromatograma”, el cual será legible para el analista. Los componentes de este sistema son los equipos de computación afiliados a dicho cromatógrafo de gases (GC).

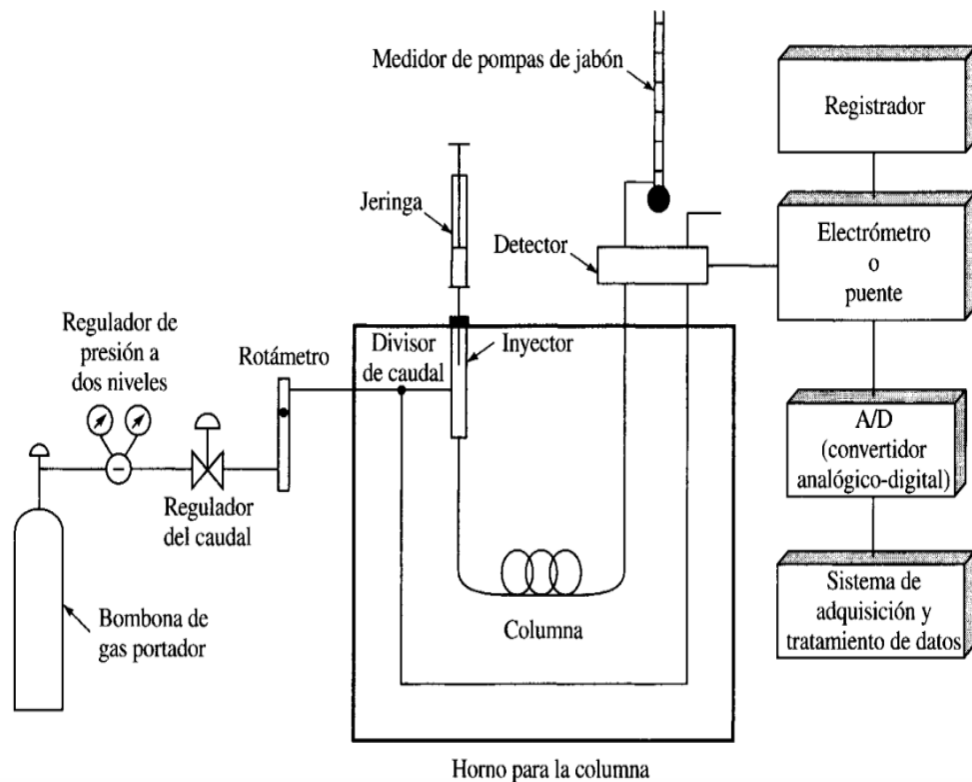


Figura 3. 10. Esquema gráfico que representa la ubicación relativa de los sistemas principales de un Cromatógrafo de Gases (GC). Tomada de Skoog, 2001.

3.9.3 Definición, principio y fundamento de la Espectrometría de Masas (MS)

La Espectrometría de Masas (MS por sus siglas en inglés) es una técnica analítica que se encarga de medir la abundancia relativa de los iones gaseosos producidos por la fragmentación de una molécula, teniendo como base dos principios principales: la ionización de moléculas por métodos eléctricos, químicos o incluso por radiación, y la influencia de un campo electromagnético sobre diferentes especies iónicas.

Esta técnica analítica tiene como fundamento la premisa de que una molécula al fragmentarse y formar iones, éstos se separarán o filtrarán con base en su relación masa/carga (m/z donde m es la masa del ion en unidades de masa atómica y z es su carga) para que finalmente cada unidad de relación masa/carga (m/z) se tabule y grafique según su abundancia (la cual está relacionada con la estabilidad de cada ion), en un gráfico conocido como espectro de masas (Figura 3.11).

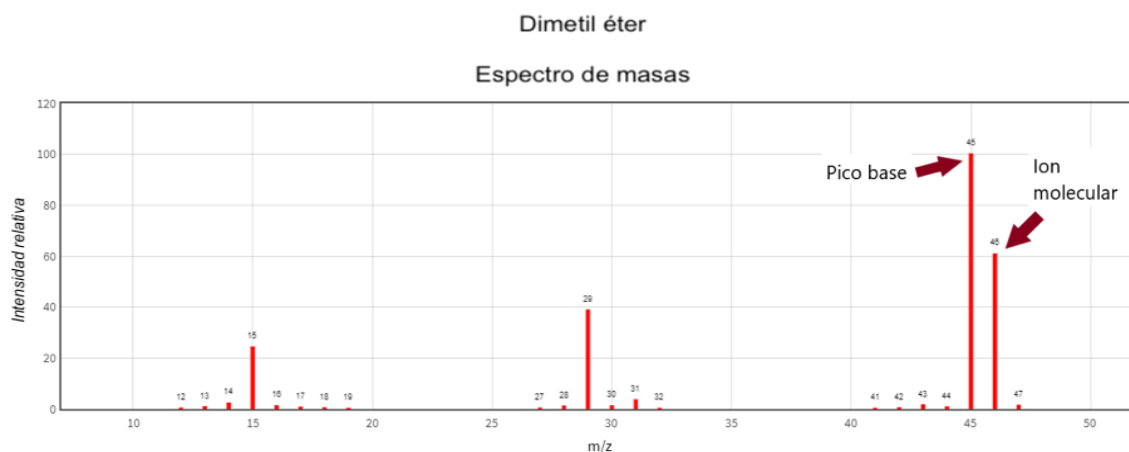


Figura 3. 11. Espectro de masas que representa el patrón de fragmentación del dimetil éter. El pico base y el ion molecular están señalados con flechas rojas. Modificada del <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C115106&Units=SI&Mask=200>.

La Espectrometría de Masas (MS) presenta una serie de ventajas frente a otros métodos analíticos (como los ópticos), de dicha serie sobresalen su capacidad para medir relaciones isotópicas atómicas y la presencia de espectros notablemente sencillos, que generalmente son únicos y con frecuencia fácilmente interpretables (Skoog, 2001). Por lo que, las masas atómicas en este método analítico tan particular, contemplarán la abundancia isotópica de cada átomo.

De esta forma, un espectro de masas aporta una gran cantidad de información importante; de entre toda esta información destacan el ion molecular (fragmento que representa la molécula intacta, menos un electrón), la composición atómica e isotópica, el pico base (el ion fragmento más estable y por lo tanto más abundante) y el patrón de fragmentación (ya sea un perfil másico o iónico) (Figura 3.11).

3.9.4 Componentes principales de la Espectrometría de Masas (MS)

Un espectrómetro de masas (MS) cuenta con cinco sistemas principales, los cuales son fundamentales para garantizar un correcto análisis (Figura 3.12). Los principales componentes de dicho instrumento son los mencionados a continuación.

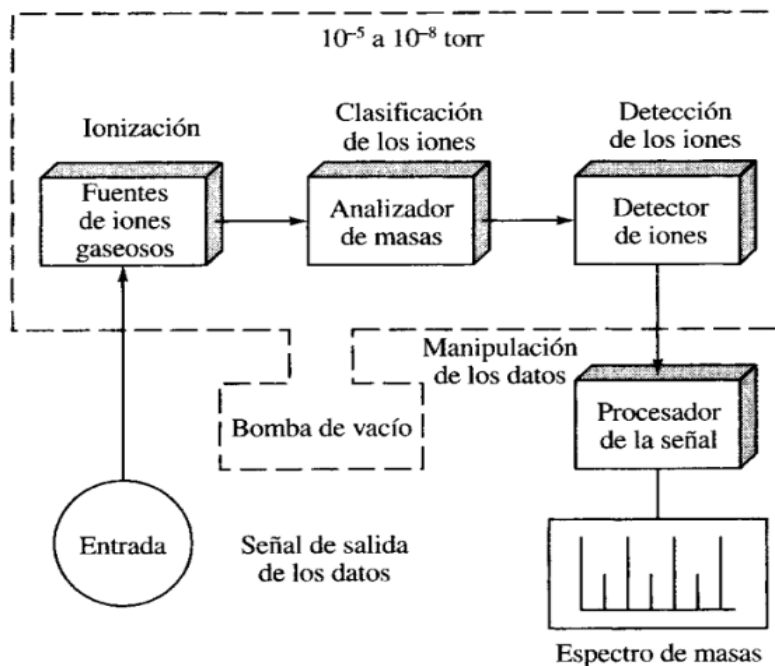


Figura 3. 12. Esquema gráfico que representa la ubicación relativa de los principales sistemas de un espectrómetro de masas (MS). Tomada de Skoog, 2001.

- ❖ **Sistema de introducción.** Existen dos formas de introducir una muestra a un espectrómetro de masas (MS), mediante una sonda, de forma directa o mediante un método analítico acoplado, como un cromatógrafo o un instrumento de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP por sus siglas en inglés). El sistema de introducción únicamente se encarga de vaporizar la muestra para su posterior ionización.
- ❖ **Sistema de ionización.** Este sistema se encarga principalmente de ionizar la muestra ya gasificada, se debe tratar de una molécula con presión de vapor mayor a 10^{-6} Torr y una masa molecular menor a 1000 dalton; la ionización puede llevarse a cabo por medio de un impacto electrónico (electro-ionización), utilizando un gas reactante ionizado para formar aductos con el analito, ya sea por reacciones de transferencia de protones y/o adición electrofílica (ionización

química) o por la utilización de alguna fuente radiactiva (ionización por radiación).

- ❖ **Sistema de filtro.** Se trata del sistema encargado de separar los iones obtenidos con base en su relación masa/carga (m/z); está conformado por un analizador de masas, y a pesar de que existe más de uno, a continuación se hablará del más utilizado.

El analizador de masas más utilizado, debido a que es más compacto, más barato y robusto que otros analizadores, es el analizador de masas cuadrupolar; se trata de un conjunto de cuatro barras cilíndricas paralelas, dos conectadas eléctricamente a una terminal positiva y las otras dos a una terminal negativa, como se observa en la Figura 3.13. Además, se aplican a cada par de barras potenciales variables de corriente alterna de radiofrecuencia, que están desfasados 180 grados. La filtración de los iones se lleva a cabo al acelerar éstos mediante un potencial de 5 a 10 V por el centro de las cuatro barras, contando con un gran sistema de vacío en esta zona, y mientras tanto se incrementan las tensiones de corriente continua y alterna, manteniendo constante su relación; lo que conllevará a que todos los iones, con excepción de los que poseen determinado valor de m/z , incidan en las barras y se conviertan en moléculas neutras, de esta manera, sólo ciertos iones que se encuentren en un intervalo característico de valor de m/z llegarán al detector (Skoog, 2001).

- ❖ **Sistema de detección.** Sistema encargado de identificar los iones ya filtrados por el sistema anterior. Está compuesto por un detector, dicho detector aprovecha propiedades físicas relevantes y manda una señal en función del tiempo transcurrido al sistema de registro. Un buen sistema de detección

presenta, entre sus características esenciales, una respuesta rápida, una alta sensibilidad y estabilidad; además de ser específico, selectivo y poseer un intervalo lineal amplio y proporcional, sumado a una baja señal/ruido (S/N).

❖ **Sistema de registro.** Es el último sistema del instrumento, y tiene como función traducir las señales emitidas por el sistema de detección al generar un espectro de masas legible para el analista, reportando la abundancia de cada ion en función de su masa/carga (m/z). Los componentes de este sistema son los equipos de computación afiliados al espectrómetro de masas (MS).

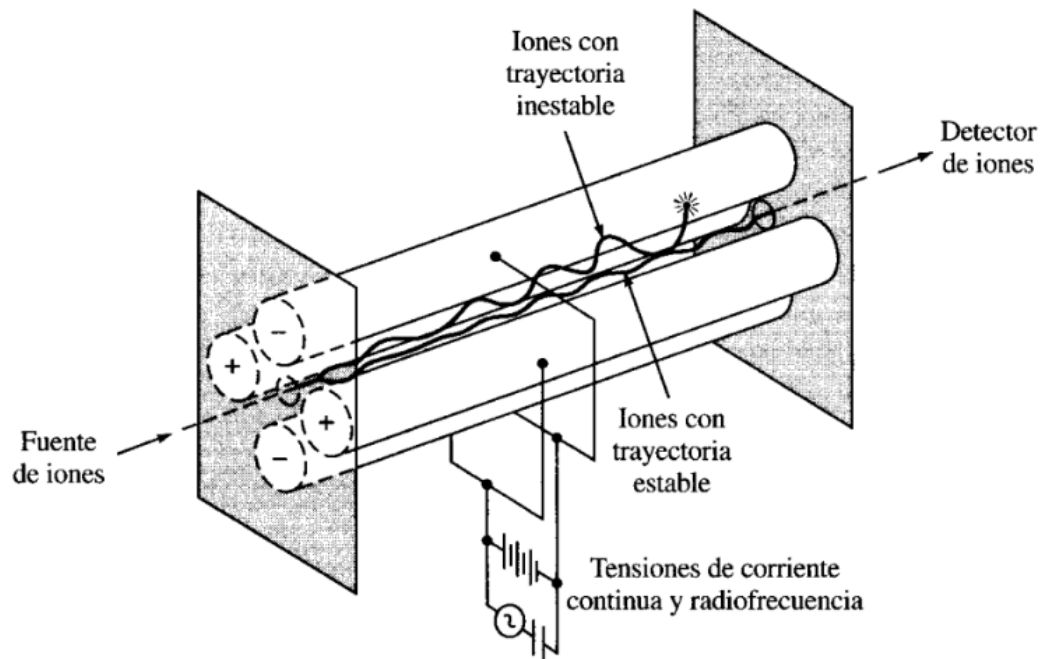


Figura 3. 1. Esquema gráfico de un analizador de masas cuadrupolar. Tomada de Skoog, 2001.

3.10 Modelaje termoquímico

FactSage es un software termoquímico con una base de datos integrada que tiene la capacidad de predecir, tomando en cuenta la gran cantidad de datos que posee, los compuestos que podrían formarse y su posible fracción molar en una reacción

atmosférica (fotoquímica) a ciertas condiciones, anteriormente estipuladas (Figura 3.14).

FactSage tuvo sus inicios en 1976 como un programa llamado F*A*C*T (*Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics*), producto de un proyecto de investigación realizado por McGill University en conjunto con École Polytechnique de Montréal (Bale et al., 2016). Posteriormente, durante los años 90's, F*A*C*T se adaptó a un cambio tecnológico, mudándose a computadoras personales que contaban con Windows; lo que llevó a que en 2001 hubiera una fusión entre F*A*C*T y FAT-Win and ChemSage (antes conocido como SOLGASMIX), formando lo que hoy se conoce como FactSage.

El paquete original de F*A*C*T estaba dirigido específicamente a la simulación de la termoquímica de procesos pirometalúrgicos, además de trazar los clásicos diagramas de fases binarios y ternarios; sin embargo, hoy en día FactSage comprende en su paquete diversas aplicaciones, como hidrometalurgia, electrometalurgia, corrosión, tecnología en vidrios, cerámica, geología, estudios ambientales, entre otras cosas, lo que ha desencadenado su uso en más de 800 sitios, incluyendo universidades, laboratorios de investigación gubernamentales y no gubernamentales e industria, a lo largo de todo el mundo (Bale et al., 2016).

En este trabajo, el uso de FactSage es fundamental para, de alguna manera, obtener una base teórica que fundamente la experimentación a realizar, y de esta manera, se pueda proponer una hipótesis que fundamenta dicha investigación.

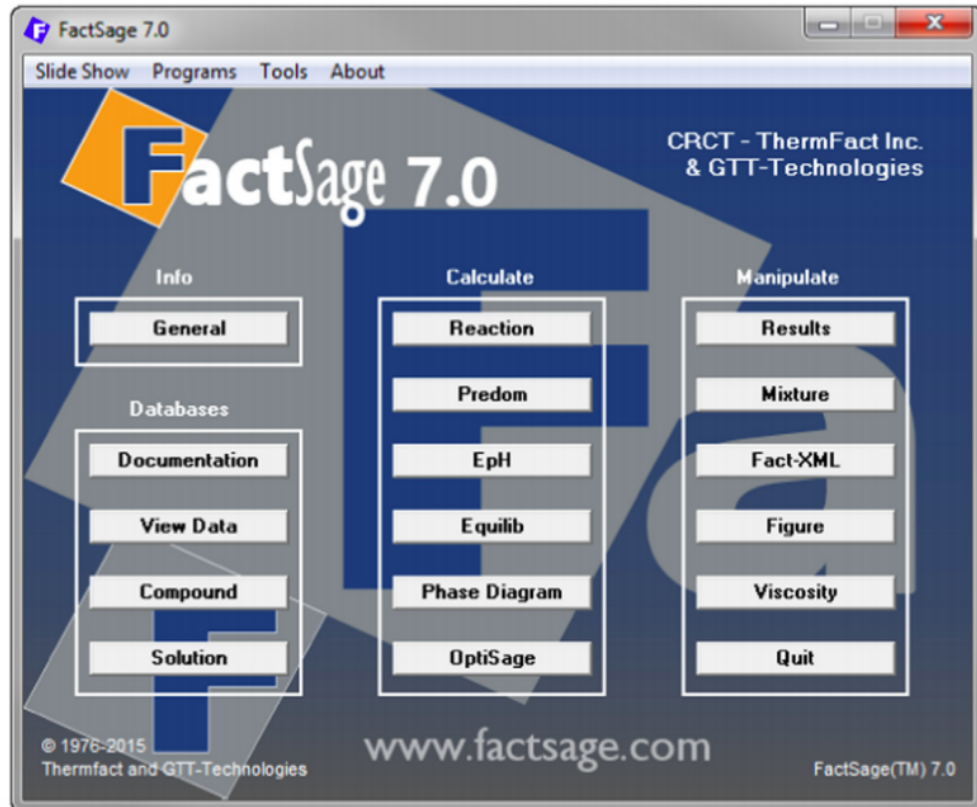


Figura 3. 2. Ventana del menú principal de FactSage 7.0. Tomada de Bale et al., 2016.

Capítulo 4. Materiales y Métodos

4.1 Experimentación teórica

Como se mencionó con anterioridad, el uso de modelos teóricos computacionales es fundamental para el entendimiento experimental de la atmósfera de Titán, es por esto que al hacer experimentación con distintas suposiciones no antes estudiadas, es necesario considerar un pequeño cálculo teórico que presente indicios de que vale la pena dicha experimentación.

En este trabajo se utilizó FactSage para predecir la termoquímica o química atmosférica de varias simulaciones de la atmósfera de Titán, considerando las cuatro mezclas a realizar experimentalmente: $\text{N}_2\text{-CH}_4$ (90 %-10 %), $\text{N}_2\text{-CH}_4\text{-CO}$ (90 %-8 %-2 %), $\text{N}_2\text{-CH}_4\text{-CO}_2$ (90 %-8 %-2 %) y $\text{N}_2\text{-CH}_4\text{-O}_2$ (90 %-8 %-2 %); de esta manera, se realizaron cálculos a presión constante (1 bar), variando la temperatura 100 K, desde 6 000 hasta 1 000 K, con una concentración de 0.9-0.1 cantidad/mol para la mezcla de $\text{N}_2\text{-CH}_4$ (90 %-10 %) y una concentración de 0.9-0.08-0.02 cantidad/mol para las otras tres mezclas.

4.2 Preparación de las simulaciones experimentales

Para realizar el trabajo experimental se prepararon cuatro mezclas gaseosas iguales a las propuestas para el modelo teórico: $\text{N}_2\text{-CH}_4$ (90 %-10 %), $\text{N}_2\text{-CH}_4\text{-CO}$ (90 %-8 %-2 %), $\text{N}_2\text{-CH}_4\text{-CO}_2$ (90 %-8 %-2 %) y $\text{N}_2\text{-CH}_4\text{-O}_2$ (90 %-8 %-2 %). Para ello se utilizaron los siguientes gases de alta pureza: nitrógeno (N_2 , 99.999 %),

metano (CH_4 , 99.97 %), dióxido de carbono (CO_2 , 99.97 %), monóxido de carbono (CO , 99.97 %) y oxígeno (O_2 , 99.97 %); estos gases se adquirieron de la compañía Praxair, los tanques son almacenados según su clasificación (separados principalmente por toxicidad y capacidad para fungir como combustible) en dos cuartos completamente aislados del laboratorio principal. Cada tanque es conectado a un regulador de dos etapas, que además, posee un filtro de línea (para partículas menores a $2 \mu\text{m}$); dicho regulador se conecta a la tubería de acero inoxidable, por medio de la cual, fluye el gas hacia el sistema de mezclado donde se prepara la atmósfera simulada de Titán. Al final de la tubería, existe una válvula restrictora de flujo para cada línea, que impide el retroceso del gas hacia los tanques.

La atmósfera simulada es preparada utilizando una mezcladora Linde FM-4660, la cual está equipada con un medidor de presión Omega DP-350, un medidor de vacío Combitron CM 351 y un medidor de temperatura Omega DP-80. Además consta de ocho canales electrónicos, los cuales miden y controlan el flujo másico de gas por medio de la conductividad térmica de éste (cada canal es utilizado para un gas en específico y está conectado por medio de una tubería de acero con el tanque correspondiente, como se observa en la figura 4.1); el flujo máximo y mínimo para cada canal es de 20 y 2 mL/min respectivamente.

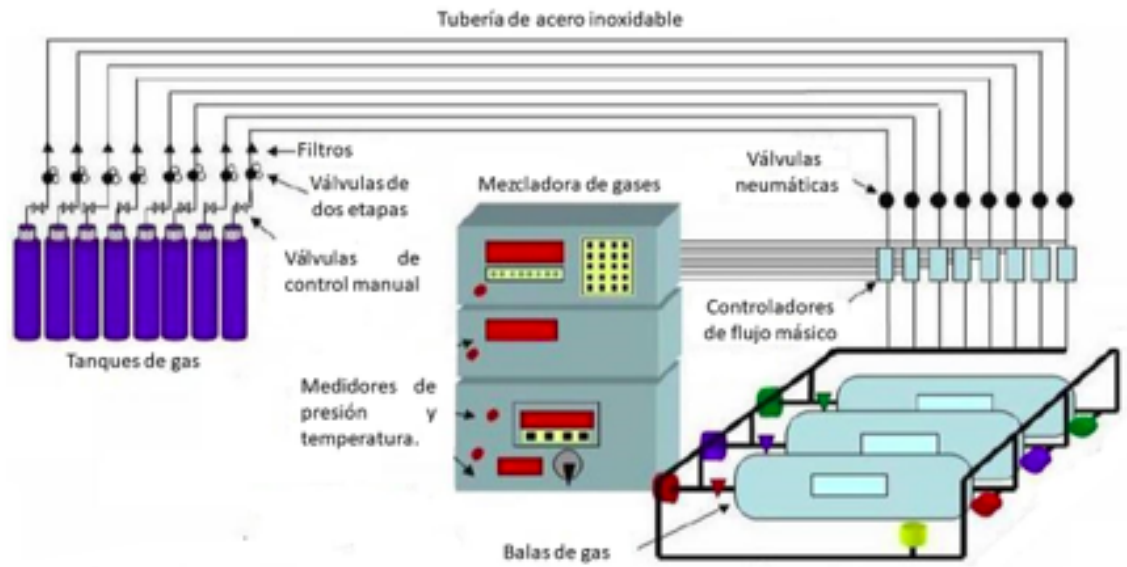


Figura 4. 1. Esquema gráfico que representa la ubicación relativa de los sistemas de mezclado y almacenamiento utilizados experimentalmente.

La mezcla de gases es almacenada en una bala o cilindro de acero inoxidable (a la cual previamente se le hace un vacío de 8.3×10^{-3} mbar) de 4 L de capacidad, en donde se expande y termina de mezclarse la atmósfera simulada hasta el momento de su uso, como se muestra en la figura 4.2. La mezcla simuladora debe permanecer un mínimo de 24 h, asegurando de esta manera un mezclado exitoso. Una vez mezclados los gases, éstos pasan a través de un tubo de acero inoxidable, donde se encuentra una válvula restrictora de flujo de seguridad, ubicada ahí para evitar que la mezcla de gases regrese o que éstos cambien de línea.

La bala se conecta a la línea de vacío a través de una tubería de acero inoxidable, la cual pasa por una válvula neumática y luego por un transductor Omega PX-602

(conectado al medidor de presión Omega DP-350), dicho transductor se encarga de medir la presión en la bala. Posteriormente, la tubería se une a dos válvulas de flujo milimétrico Nupro 55-4BMG y Nupro SS-4BMRG, dichas válvulas tienen la función de controlar manualmente el flujo de gas de la bala a la línea de vacío. El gas fluye después a través de una válvula de liberación que opera a 1 053 mbar por cuestiones de seguridad (las válvulas neumáticas se cierran y detienen el flujo de los gases si el valor de presión es superior a los 1 053 mbar, evitando así, la posible ruptura de la línea de vacío y lo que podría provocar un accidente fatal).

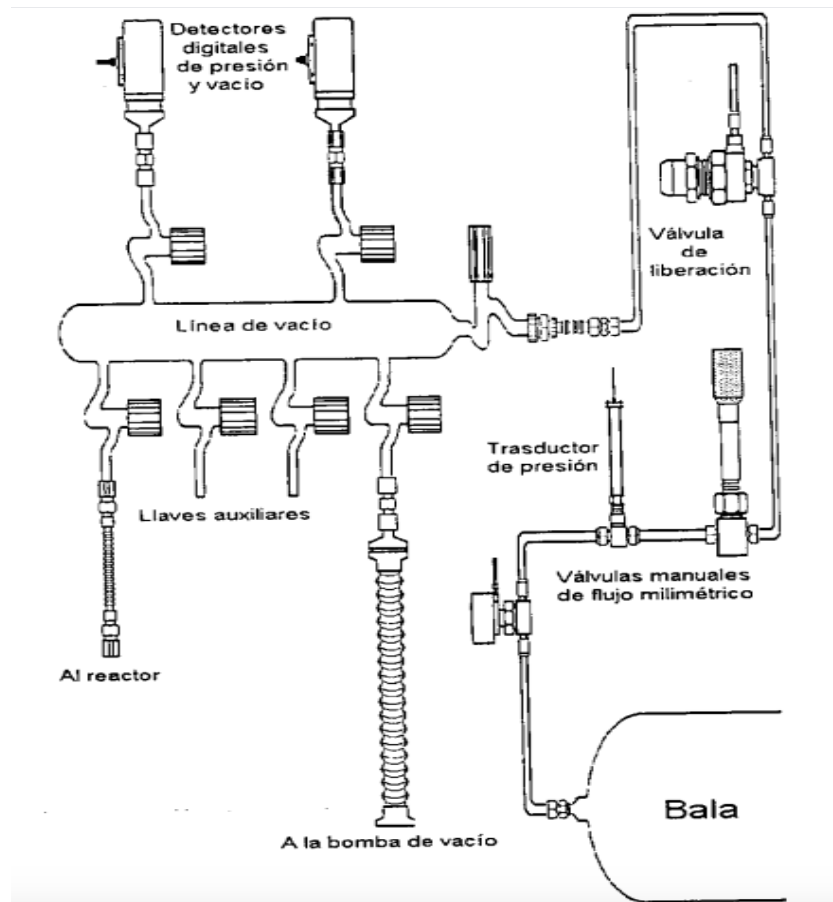


Figura 4. 2. Esquema gráfico que representa la ubicación de la línea de vacío con respecto al sistema de almacenamiento, ambos utilizados experimentalmente.

En la línea de vacío existen dos detectores, uno de vacío mediano (Leybod TR 301 DN16KF modelo 15740 con filamento de tungsteno), que detecta presiones de hasta 9.9×10^{-4} mbar y otro de alta presión (Leybold DI 2000 modelo 15813 con una reproducibilidad de 0.1 %), que detecta presiones de 1 mbar a 200 mbar. La presión es leída a través de un medidor de presión COMBITRON CM 351, medidor que posee un sistema Leybold, diseñado para hacer una medición continua de vacío controlado por un microprocesador, el intervalo en el que opera es de 9.9×10^{-4} a 1 053 mbar. En esta línea también se encuentran llaves plásticas para alto vacío equipadas con tres empaques (o-ring), dichas llaves permiten el llenado y evacuación del reactor utilizado, ya que la línea se encuentra conectada a una bomba de vacío por medio de una manguera metálica, como se ilustra en la figura 4.2.

La bomba de vacío es de aspas rotatorias (serie B modelo DUO 008B Balzers Vaccum Components). Tiene una velocidad nominal de flujo de vacío de $11.1 \text{ m}^3/\text{h}$, la cual proporciona una presión de vacío menor a 2×10^{-3} mbar.

4.3 Sistema de irradiación

Los reactores que se utilizan son matraces esféricos de vidrio Pyrex, de aproximadamente 1 L de capacidad, a los cuales se les adapta una llave de teflón para alto vacío compuesta por tres empaques (o-ring), la cual permite la conexión del reactor con la línea de vacío o con el sistema utilizado para el análisis. Se evacúa el gas de cada reactor utilizando la línea de vacío y manteniendo una

presión de 8.3×10^{-3} mbar antes de ser llenado con la mezcla a utilizar, llegando a una presión de 1 000 mbar. Posteriormente el reactor es colocado en la mesa óptica para ser irradiado, como se muestra en la figura 4.3.

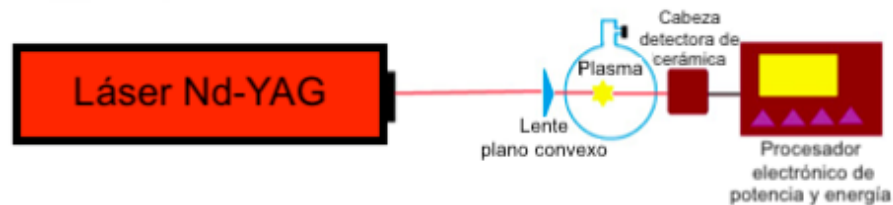


Figura 4. 3. Esquema gráfico que representa el sistema de irradiación utilizado experimentalmente.

El instrumento de irradiación es 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 $1.06 \mu\text{m}$. Este tipo de láser permite variar diferentes parámetros de irradiación, como lo son 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. Este láser produce un plasma de corta duración, altas temperaturas y elevadas presiones al contacto con la atmósfera circundante, que simula el fenómeno que ocurre en la atmósfera de Titán al generarse un relámpago o al contacto de ésta con un bólido proveniente del espacio exterior (meteorita).

El detector de energía y potencia (Scientech 365), consiste en un calorímetro cuya resistencia es de 42.286 ohms calibrado a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, con cabezas detectoras de cerámica. El láser es enfocado a través de un lente plano convexo de 5 cm de

distancia focal, manteniendo su dirección a la atmósfera simulada que se encuentra dentro del reactor, permitiendo la formación de un plasma.

Cada reactor se expuso a una constante irradiación de 7.5 min, utilizando el láser de estado sólido de Nd-YAG (Neodimio-itrio, aluminio, granate) (Surelite II-19 Continuum) con una energía de pulso de 300 mJ, una frecuencia de pulso de 1 Hz y una potencia de pulso de 1.3 W.

4.4 Sistemas de separación e identificación de los compuestos generados de la simulación experimental

Es necesario mencionar que se realizó la irradiación de las cuatro mezclas diferentes (cada una con siete repeticiones y siete blancos, asegurando así que los análisis realizados presentan repetibilidad, poseen una incertidumbre permitida y un error menor al 5 %) (Miller & Miller, 2002); posterior a la irradiación, es inherente la formación de algunos compuestos diferentes a los introducidos en cada mezcla, ya que es posible observar una pequeña película de coloraciones características según la mezcla (información más detallada en la sección 3.2 de este trabajo). Dichos productos fueron separados mediante un cromatógrafo de gases Agilent 7890^a, con una columna Agilent 19091S-433 de baja polaridad. El cromatógrafo de gases 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 en la separación de los productos inició en los 50 °C a isoterma por 5 min, seguido de una rampa de temperatura de 10 °C

por minuto hasta llegar a una temperatura de 240 °C, manteniéndose en esas condiciones hasta concluir el tiempo de análisis de 30 min. Se empleó He grado cromatográfico como gas acarreador a una relación de split de 10:1 y un flujo de split de 120 mL/min.

La separación se realizó mediante una columna CP-PorabondQ capilar de sílice fundida con las siguientes características: 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 Triple Axis de tipo cuadrupolo para su identificación. El espectrómetro fue operado en el modo de impacto electrónico a 70 eV, con un intervalo espectral de 10 a 100 m/z y una resolución de 1 uma. La identificación de los compuestos se realizó en modo SCAN, o de barrido de masas, para lograr la detección de la mayoría de los compuestos generados mediante la irradiación (realizando la comparación de los espectros de masas generados contra espectros contenidos en la biblioteca electrónica del NIST) y posteriormente, en modo SIM , o de ion selectivo, con la finalidad de observar parámetros característicos para el cianuro de hidrógeno, acetileno y diacetileno.

Capítulo 5. Resultados y Análisis de Resultados

5.1 Introducción

Cuando una de las mezclas realizadas experimentalmente es sometida a una irradiación equivalente a la caída de un bólido o a la formación de una descarga tipo relámpago, la cual es generada por un láser, es inherente la formación de un plasma caliente (gas parcialmente ionizado, compuesto de electrones, iones y moléculas neutras, capaz de poseer una temperatura de entre 10^4 y 10^5 K), que al enfriarse posteriormente, emite radiación y olas de energía (ondas de choque) que se propagan a través de la atmósfera circundante. Gracias a estos fenómenos, los componentes de dicha mezcla sufren procesos de descomposición térmica, excitación (fotólisis) y de ionización vía impacto electrónico; formando una gran diversidad de iones y radicales altamente energéticos y poco estables, que reaccionan entre sí y con otras moléculas neutras presentes.

En las simulaciones realizadas en este trabajo, ocurre un fenómeno muy particular relacionado con la infraestructura de dichos experimentos; el plasma caliente puede generarse a raíz de la presencia de un lente plano-convexo (apartado 4.3 de este trabajo), el cual concentra una cantidad muy grande fotones en un volumen determinado y muy pequeño, generando así, la ionización de una molécula en la atmósfera, la cual junto con los electrones libres inducirá a una reacción en cadena o de cascada, ionizando moléculas circundantes y generando un plasma de una temperatura de hasta 10^5 K. La formación de iones y radicales de alta energía,

promueve la síntesis de nuevos compuestos en función de los componentes de la mezcla (Sobral et al., 2000).

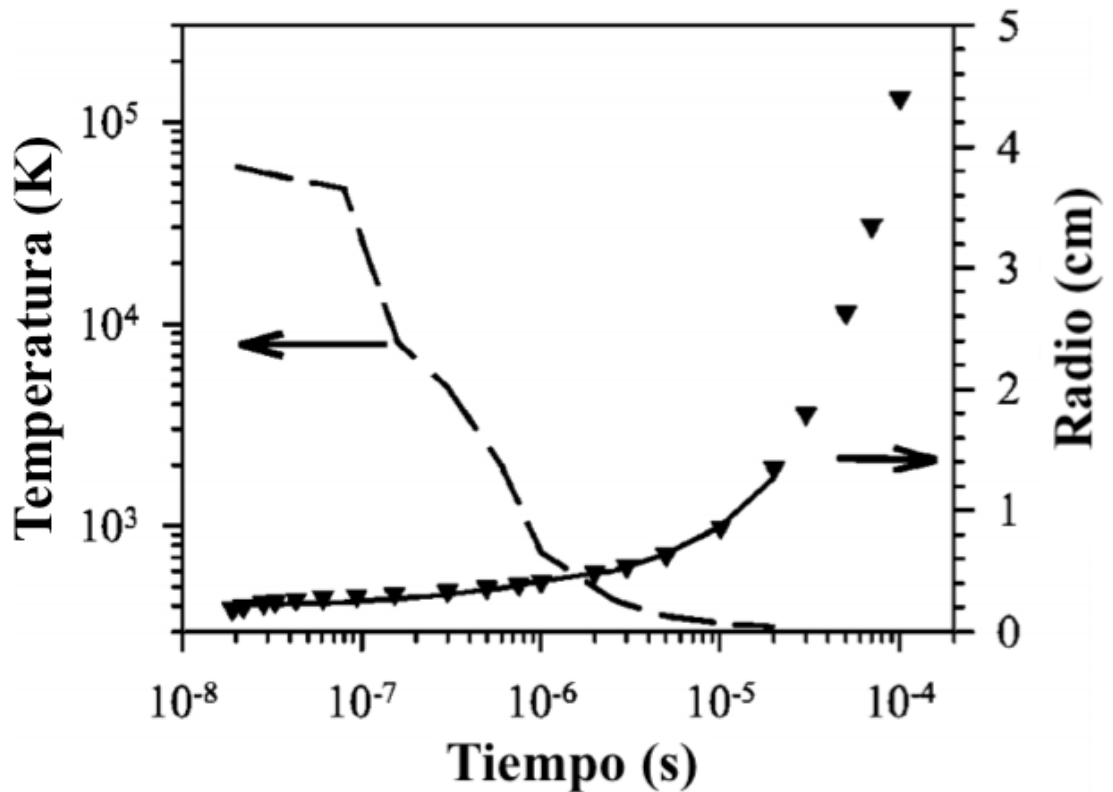


Figura 5. 1. Evolución de la temperatura y radio de la onda de choque generada por plasmas inducidos por láser en aire a 300 mJ de energía disipada. Modificada de Sobral et al., 2000.

Anteriormente se ha estudiado la generación de dicho plasma que se encuentra a altas temperaturas (10^4 a 10^5 K) y presiones (30 atm), y se ha demostrado que la onda de energía (onda de choque) cambia sus propiedades en función del tiempo (Figura 5.1). Dichos estudios, sumados a los estudios realizados por De la Rosa en 2001 (presentando un máximo de compuestos identificados a 7.5 min de

irradiación), fundamentan el tiempo de irradiación de cada experimento realizado en este trabajo.

Por otro lado, al hablar de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS), se tiene claro que la concentración de un compuesto está estrictamente relacionada con el área bajo la curva de la señal correspondiente a éste en un cromatograma; por lo que, al identificar cada señal y asignar ésta a un compuesto en particular (por medio de su patrón de fragmentación a 70 eV y una base de datos comparativa (NIST)), se puede estimar cualitativamente la concentración de los compuestos de interés (acetileno, diacetileno y cianuro de hidrógeno) para cada simulación de diferente composición.

5.2 Simulación teórica

Se realizaron 51 simulaciones computacionales teóricas para cada mezcla, cada simulación con una temperatura diferente (partiendo de 1 000 K y aumentando la temperatura 100 K en cada simulación, hasta llegar a 6 000 K); lo que permitió el trazo de un diagrama de variación de las especies generadas en cada simulación (teniendo como base el software y base de datos de FactSage) en función de la temperatura para cada mezcla propuesta. Según la composición teórica de la mezcla, se llegó a la síntesis de diferentes compuestos a diferentes temperaturas, en la siguiente tabla (tabla 5.1) se observan la totalidad de compuestos sintetizados a todas las temperaturas que se introdujeron en el software y base de datos FactSage para cada mezcla.

Tabla 5. 1. Especies sintetizadas teóricamente por el software y base de datos FactSage para cada mezcla simuladora propuesta.

N ₂ -CH ₄ (90 %-10 %)	N ₂ -CH ₄ -CO (90 %-8 %-2 %)	N ₂ -CH ₄ -CO ₂ (90 %-8 %-2 %)	N ₂ -CH ₄ -O ₂ (90 %-8 %-2 %)
N ₂	N ₂	N ₂	N ₂
H	H	H	H
N	N	N	N
C	C	C	C
CN	CN	CN	CN
H ₂	H ₂	H ₂	H ₂
C ₂	C ₂	C ₂	C ₂
NH	NH	NH	NH
CH	CH	CH	CH
C ₂ N	C ₂ N	C ₂ N	C ₂ N
HCN	HCN	HCN	HCN
CNN(g2)	CNN(g2)	CNN(g2)	CNN(g2)
C ₂ H	C ₂ H	C ₂ H	C ₂ H
C ₃	C ₃	C ₃	C ₃
(CN) ₂	(CN) ₂	(CN) ₂	(CN) ₂
C ₂ H ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₂
CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂
C ₄	C ₄	-	-
C ₄ N ₂	C ₄ N ₂	C ₄ N ₂	C ₄ N ₂
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
C ₅	C ₅	-	-
CH ₄	CH ₄	CH ₄	CH ₄
NH ₃	NH ₃	NH ₃	NH ₃
-	CO	CO	CO
-	O	O	O
-	NO	NO	NO
-	OH	OH	OH
-	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O
-	CO ₂	CO ₂	CO ₂
-	-	C ₂ O	C ₂ O

5.2.1 N₂-CH₄ (90 %-10 %)

Para la mezcla con composición 90 % nitrógeno molecular y 10 % metano, se observa, como era de esperarse, la superioridad en fracción molar del nitrógeno, al ser fotoquímicamente lo suficientemente estable y sólo participar como un tercer

cuerpo en las diferentes reacciones (Navarro-González et al., 2000); por otra parte, se pueden observar hidrocarburos insaturados (como el acetileno (C_2H_2)), bastantes radicales o compuestos poco estables normalmente (H^+ , C_5) y moléculas nitrogenadas (como amoniaco y algunos nitrilos) (Gráfico 5.1).

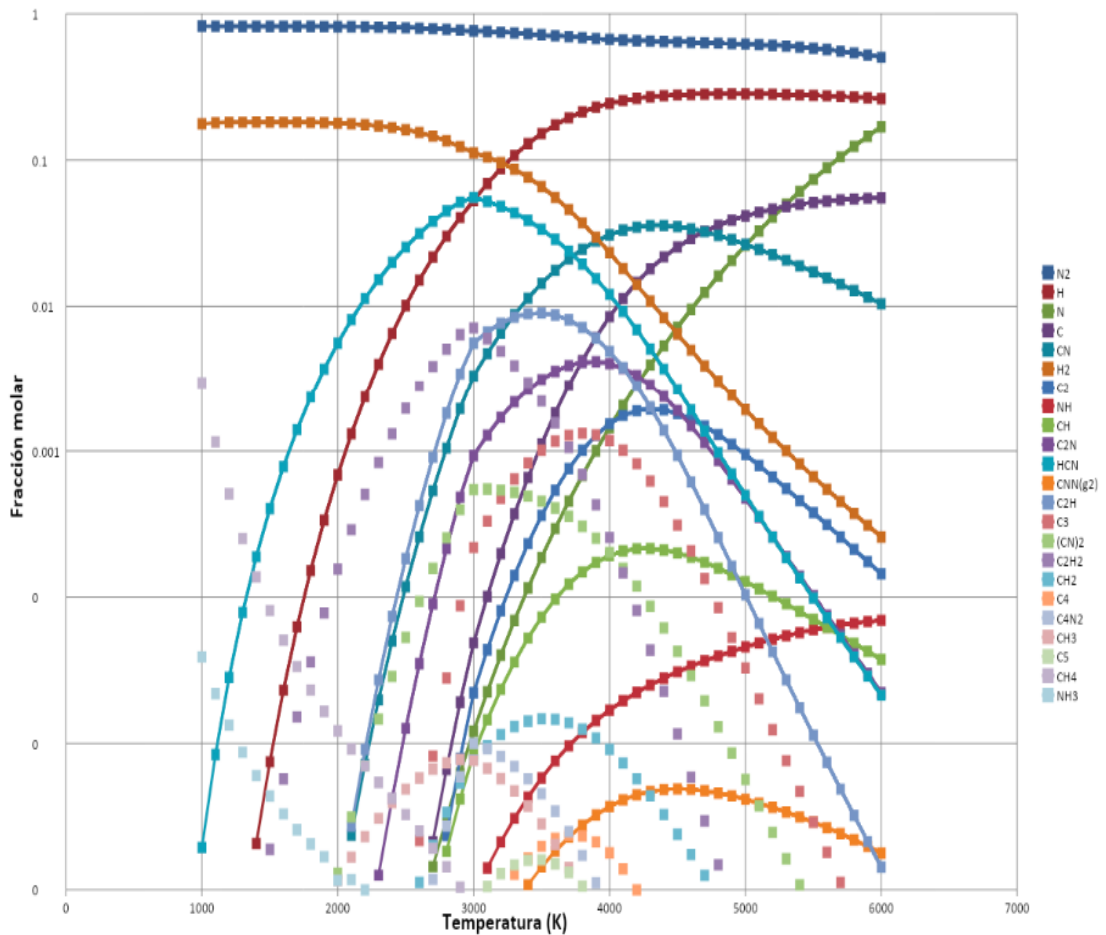


Gráfico 5. 1. Diagrama de variación de especies obtenido al simular mediante FactSage la irradiación de una atmósfera con una composición de N_2-CH_4 (90 %-10 %).

5.2.2 N_2-CH_4-CO (90 %-8 %-2 %)

Al agregar CO (monóxido de carbono) a la simulación, los productos predcidos por el software tienen un cambio ligero, sin embargo, el nitrógeno, en comparación

con éstos, sigue observándose con un intervalo de fracciones molares sumamente superior; se observa la formación de hidrocarburos insaturados (como el acetileno), bastantes radicales o compuestos normalmente poco estables (H^+ , C_5), moléculas nitrogenadas (como amoníaco y algunos nitrilos) y moléculas oxigenadas (como agua, dióxido de carbono y óxidos de nitrógeno) (Gráfico 5.2).

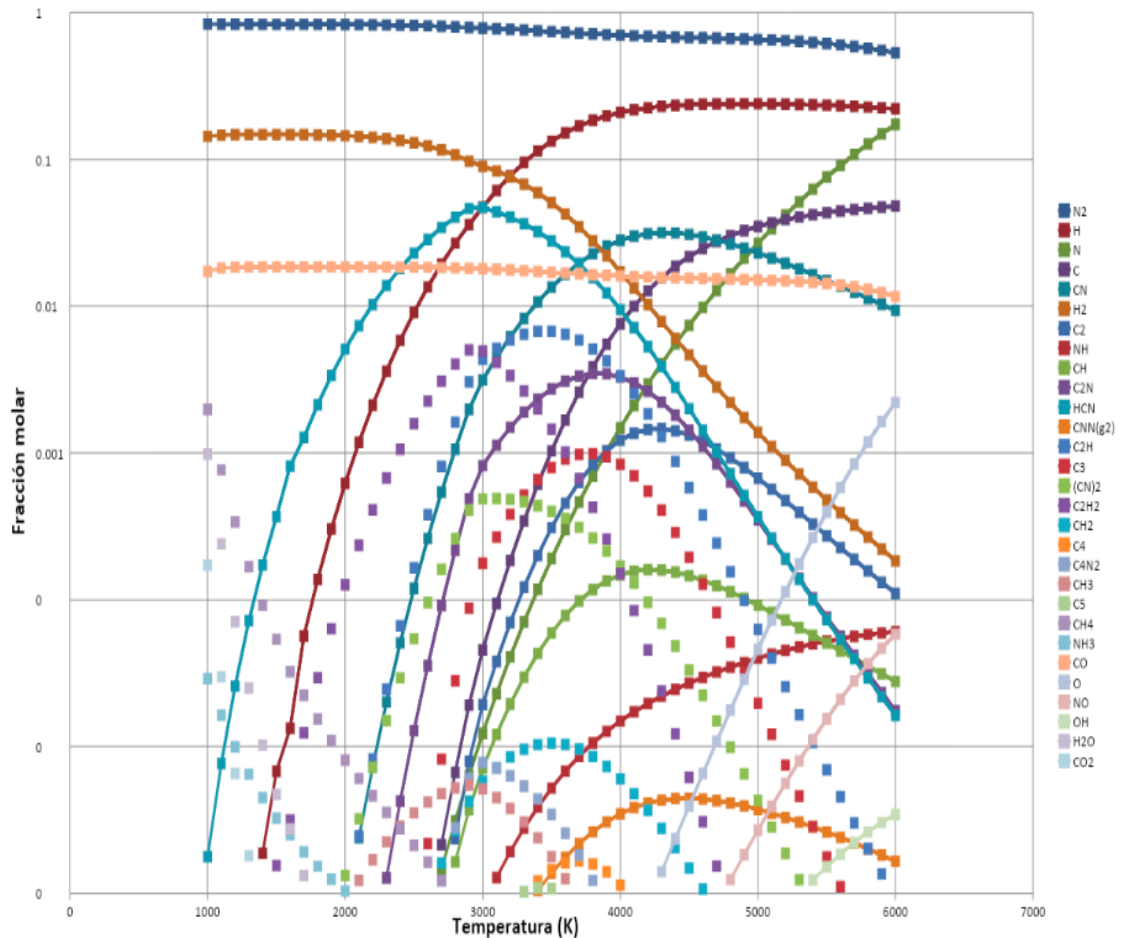


Gráfico 5. 2. Diagrama de variación de especies obtenido al simular mediante FactSage la irradiación de una atmósfera con una composición de N_2-CH_4-CO (90 %-8 %-2 %).

5.2.3 $N_2-CH_4-CO_2$ (90 %-8 %-2 %)

El cambio de especie oxigenada en la simulación, no modifica de manera significativa los resultados; el nitrógeno permanece como especie predominante y

no hay cambio en la producción, pero sí en la fracción molar, de las demás especies en comparación con la simulación anterior: formación de hidrocarburos insaturados (como el acetileno (C_2H_2)), bastantes radicales o compuestos normalmente poco estables (H^+ , C_5), moléculas nitrogenadas (como amoníaco y algunos nitrilos) y moléculas oxigenadas (como agua, dióxido de carbono y óxidos de nitrógeno) (Gráfico 5.3).

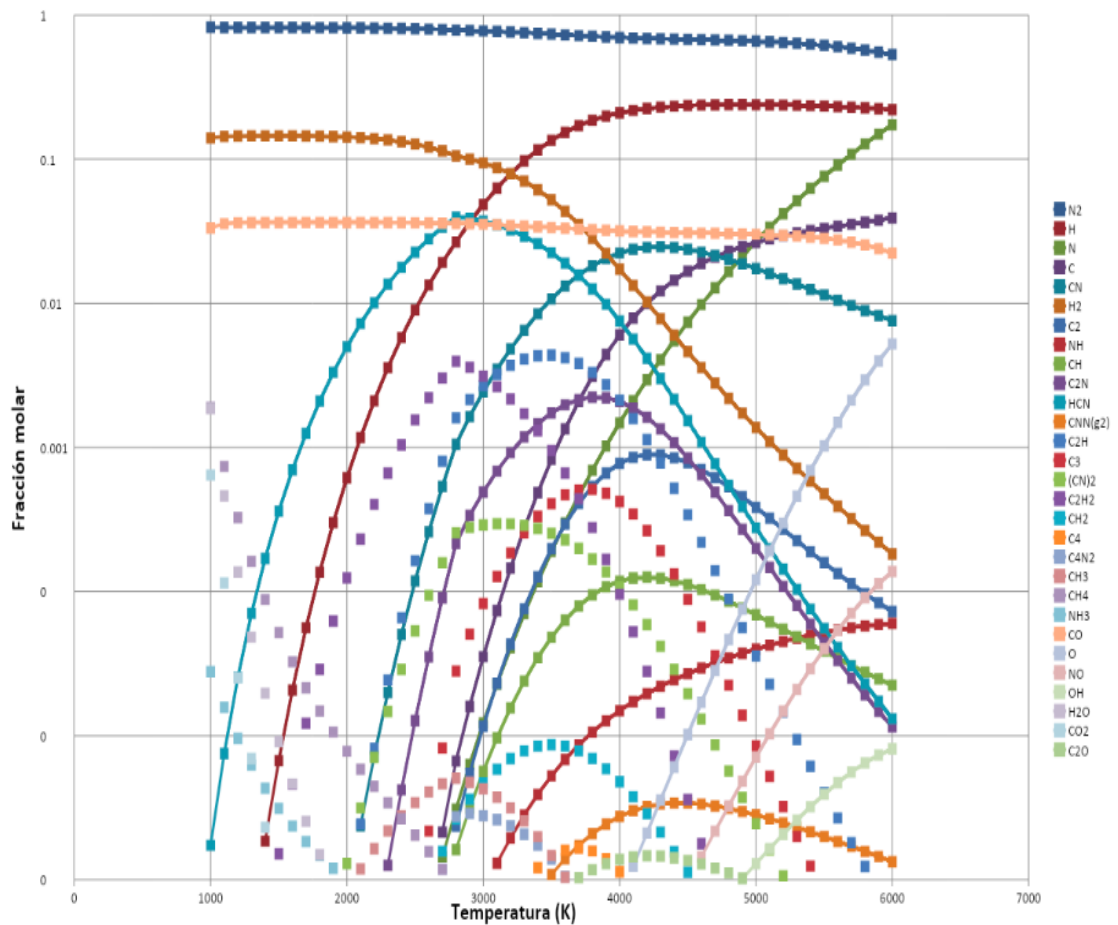


Gráfico 5. 3. Diagrama de variación de especies obtenido al simular mediante FactSage la irradiación de una atmósfera con una composición de $N_2-CH_4-CO_2$ (90 %-8 %-2 %).

5.2.4 N₂-CH₄-O₂ (90 %-8 %-2 %)

Al agregar O₂ (oxígeno molecular) a la simulación, se esperaba que las especies producidas variaran en comparación con las dos mezclas anteriores, debido a que se trata de una molécula con una diferente reactividad (gracias a su densidad electrónica, su polaridad, etc.); sin embargo, presenta una producción casi idéntica a la simulación anterior (N₂-CH₄-CO₂ (90 %-8 %-2 %)) según el software utilizado, variando solamente la fracción molar de los mismos compuestos por encima de 2600 K (Gráfico 5.4).

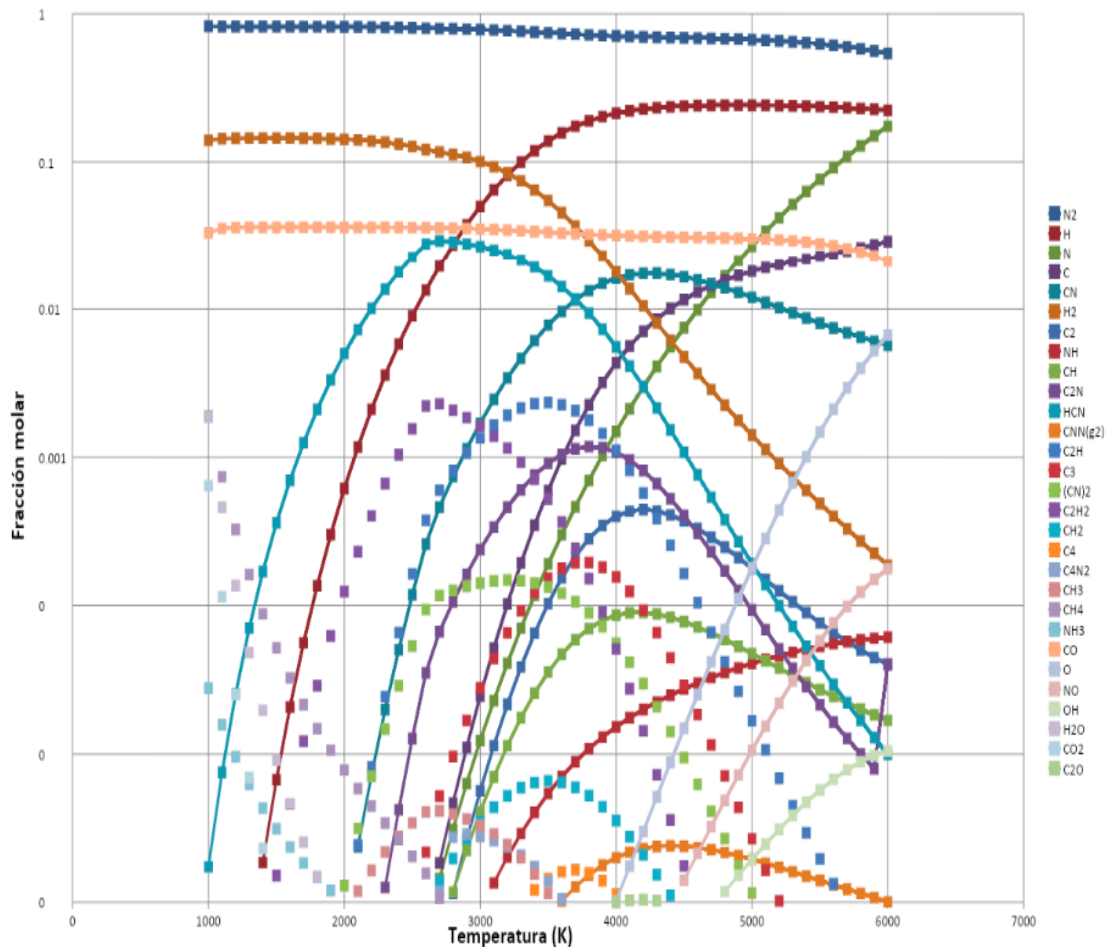


Gráfico 5. 4. Diagrama de variación de especies obtenido al simular mediante FactSage la irradiación de una atmósfera con una composición de N₂-CH₄-O₂ (90 %-8 %-2 %).

5.2.5 Comparación entre mezclas

Los gráficos observados en las secciones 5.2.1, 5.2.2, 5.2.3 y 5.2.4 de este trabajo, parecen no presentar grandes diferencias, por lo que es necesario establecer una comparación a una misma escala de los compuestos que son de sumo interés en esta investigación: el acetileno y el cianuro de hidrógeno (Gráficos 5.5 y 5.6).

Sería interesante comparar también la fracción molar en cada simulación de diacetileno, sin embargo, el software utilizado no comprende aún las reacciones correspondientes a la formación de este compuesto.

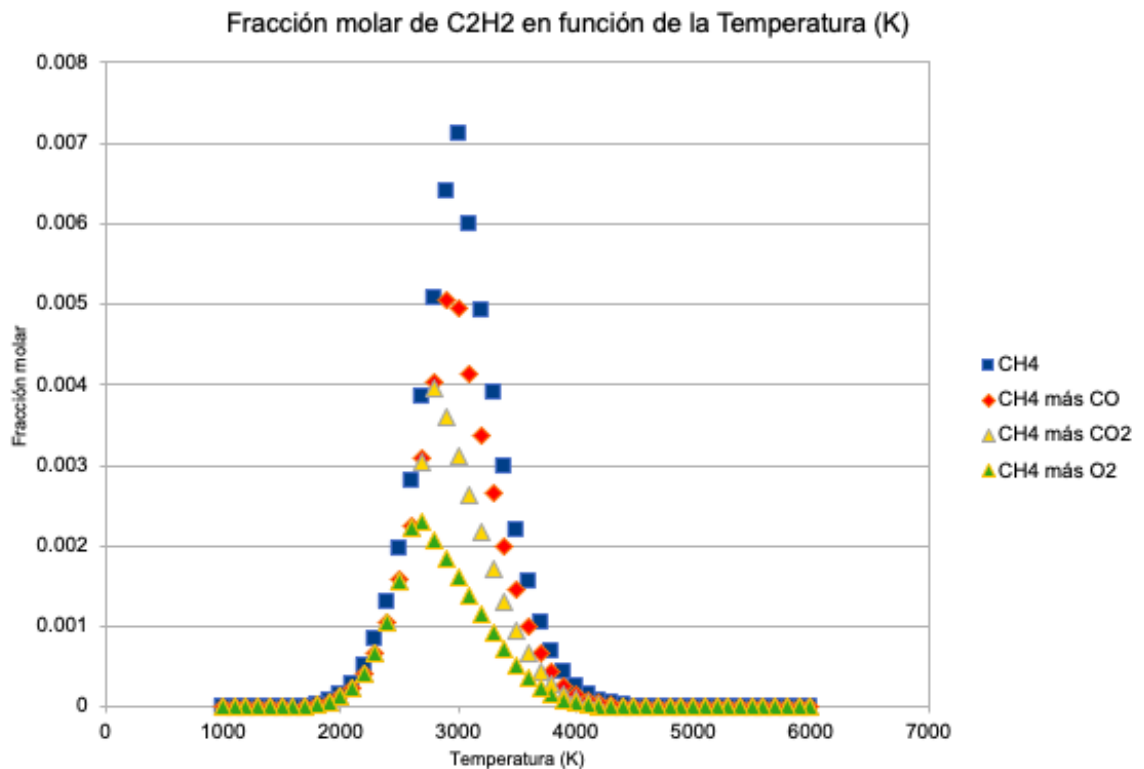


Gráfico 5. 5. Comparación de fracciones molares de acetileno para las cuatro simulaciones realizadas mediante FactSage.

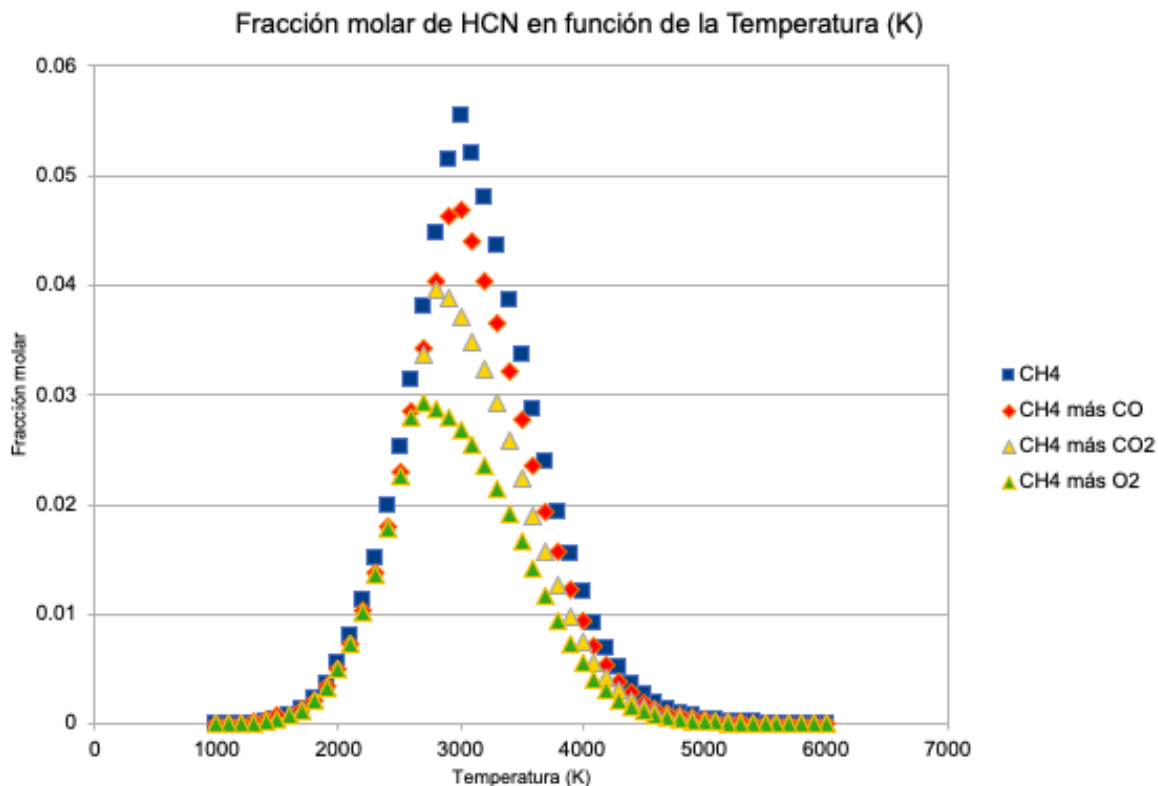


Gráfico 5. 6. Comparación de fracciones molares de acetileno para las cuatro simulaciones realizadas mediante FactSage.

Al presentar ahora los gráficos comparativos, es posible observar que la fracción molar de ambos compuestos presenta un comportamiento ascendente al aumentar el carácter reductor de la simulación a aproximadamente 3 000 K; un resultado clave que fundamenta la experimentación de este trabajo, ya que, debería esperarse un comportamiento similar en los resultados experimentales.

5.3 Simulación experimental

Se realizaron siete simulaciones experimentales por cada mezcla de gases realizada, lo cual es equivalente a un total de 28 experimentos, cada uno irradiado por un láser de estado sólido Nd-YAG alrededor de 7.5 minutos y posteriormente

analizado por Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (GC-MS). Se obtuvieron entonces, 28 cromatogramas, cada uno con una cantidad no cuantificada de picos cromatográficos a diferentes tiempos de retención; se decidió únicamente seguir de cerca el comportamiento de tres compuestos, los de mayor interés, tomando en cuenta los objetivos de este trabajo: acetileno (C_2H_2), diacetileno (C_4H_2) y cianuro de hidrógeno (HCN).

5.3.1 N_2-CH_4 (90 %-10 %)

La simulación experimental de composición N_2-CH_4 (90 %-10 %) se observaba incolora anterior a su irradiación, haciendo notorio un cambio físico sobresaliente al ser irradiada, ya que es identificable la formación de partículas sólidas pequeñas (conocidas como aerosoles o compuestos *Tholins*), que generan una coloración pardo amarillenta en el reactor, como se observa en la figura 5.2.

La irradiación de la simulación de la atmósfera de Titán, tal cual se conoce en la actualidad (N_2-CH_4 (90 %-10 %)), propició la síntesis de una gran cantidad de compuestos, entre los cuales destacan los hidrocarburos saturados e insaturados, hidrocarburos aromáticos sencillos, algunos nitrilos y como era de esperarse, los gases que fungieron como reactivos; es importante mencionar que es sencillo apreciar la superioridad en concentración del nitrógeno molecular en comparación con los demás compuestos encontrados (Figura 5.3).



Figura 5. 2. *Atmósfera con N_2-CH_4 (90 %-10 %) antes (izquierda) y después (derecha) de su irradiación.*

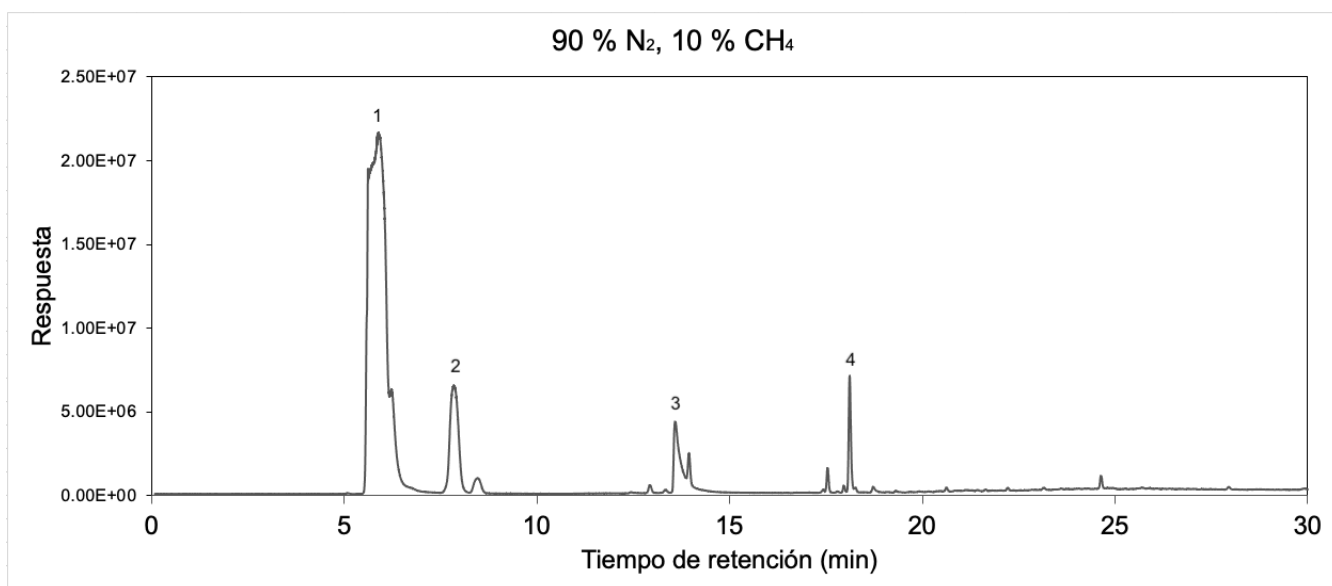


Figura 5. 3. *Cromatograma correspondiente a la identificación de los compuestos generados al someter a irradiación una atmósfera con N_2-CH_4 (90 %-10 %). 1: N_2 , 2: C_2H_2 , 3: HCN , 4: C_4H_2 .*

Para determinar el área o abundancia relativa de los compuestos de interés sintetizados tras la irradiación de esta simulación experimental, se utilizó un método SIM o de ion selectivo, obteniendo así los datos observados en la tabla 5.2, correspondientes al acetileno (C_2H_2), diacetileno (C_4H_2) y cianuro de hidrógeno (HCN).

Tabla 5. 2. Área promedio de la señal correspondiente a cada compuesto de interés.

Composición de la simulación	Área promedio C_2H_2 $t_r = 7.85$ min	Área promedio HCN $t_r = 13.586$ min	Área promedio C_4H_2 $t_r = 18.114$ min
N_2-CH_4 (90 %-10 %)	669 043 810.1	464 795 938.1	174 374 856.7

5.3.2 N_2-CH_4-CO (90 %-8 %-2 %)

La simulación experimental de composición N_2-CH_4-CO (90 %-8 %-2 %) se presenta de manera similar, incolora anterior a ser sometida al plasma inducido por un láser de estado sólido Nd-YAG; posterior a dicha irradiación se observa la formación de los ya mencionados aerosoles con coloración pardo amarillenta (véase figura 5.4), sin embargo, es posible distinguir de manera cualitativa una ligera disminución en su concentración en comparación con la simulación que no contiene compuestos oxigenados.



Figura 5. 4. *Atmósfera con N_2 - CH_4 - CO (90 %-8 %-2 %) antes (izquierda) y después (derecha) de su irradiación.*

Al adicionar un componente más a la simulación, como lo es el monóxido de carbono, se promueve la síntesis de compuestos diferentes, como era de esperarse; sin embargo, no se encuentra en el análisis algún compuesto oxigenado relevante o de interés astrobiológico que no sea el monóxido de carbono (CO) o dióxido de carbono (CO₂). Dejando de lado la ausencia de compuestos oxigenados, se mantiene la presencia de hidrocarburos saturados e insaturados y algunos nitrilos, además de observar, a diferencia de la simulación libre de compuestos oxigenados, la ausencia de hidrocarburos aromáticos sencillos (Figura 5.5).

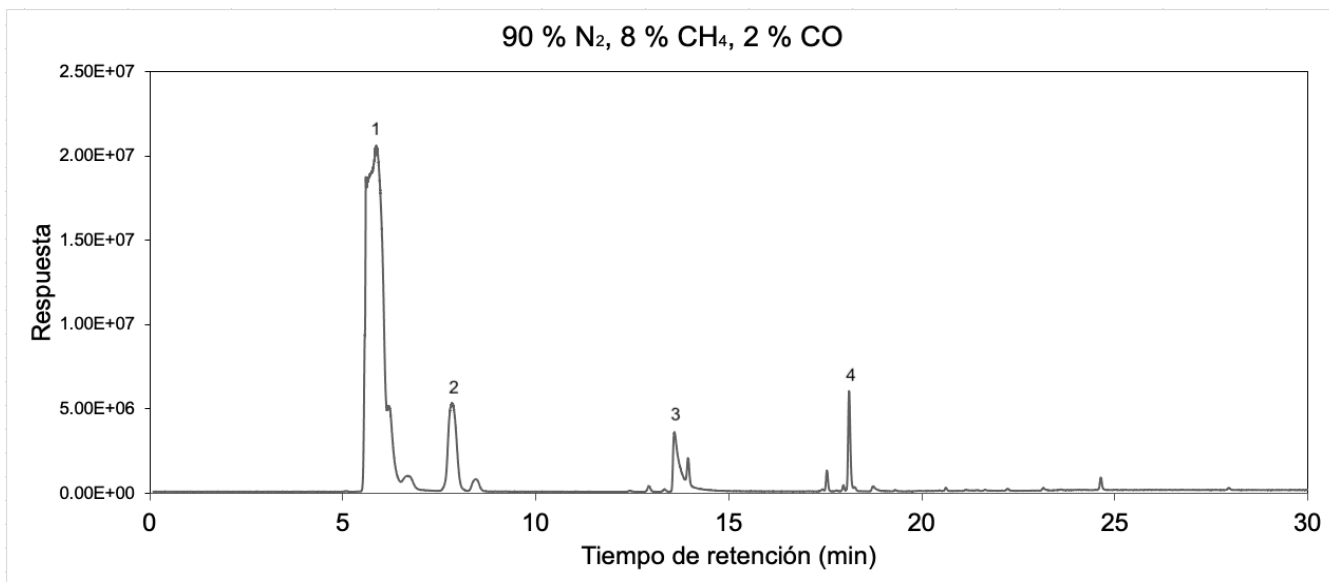


Figura 5. 5. Cromatograma correspondiente a la identificación de los compuestos generados al someter a irradiación una atmósfera con N₂-CH₄-CO (90 %-8 %-2 %). 1: N₂, 2: C₂H₂, 3: HCN, 4: C₄H₂.

Para determinar el área o abundancia relativa de los compuestos de interés sintetizados tras la irradiación de esta simulación experimental, se utilizó un método SIM o de ion selectivo, obteniendo así los datos observados en la tabla 5.3, correspondientes al acetileno (C₂H₂), diacetileno (C₄H₂) y cianuro de hidrógeno (HCN).

Tabla 5. 3. Área promedio de la señal correspondiente a cada compuesto de interés.

Composición de la simulación	Área promedio C ₂ H ₂ t _r = 7.85 min	Área promedio HCN t _r = 13.586 min	Área promedio C ₄ H ₂ t _r = 18.114 min
N ₂ -CH ₄ -CO (90 %-8 %-2 %)	546 628 491.6	374 163 822.6	146 462 785.6

5.3.3 N₂-CH₄-CO₂ (90 %-8 %-2 %)

La simulación experimental de composición N₂-CH₄-CO₂ (90 %-8 %-2 %) se presenta incolora anterior a ser sometida al plasma inducido por un láser de estado sólido Nd-YAG; posterior a los 7.5 min de irradiación se observa la formación de los ya mencionados compuestos *Tholins*, ahora con una coloración pardo ligeramente azulada (véase figura 5.6). De igual manera, es posible distinguir cualitativamente una discreta disminución en la concentración de aerosoles en comparación con las dos simulaciones descritas anteriormente.



Figura 5. 6. *Atmósfera con N₂-CH₄-CO₂ (90 %-8 %-2 %) antes y después de su irradiación.*

Siguiendo con la tendencia de las dos simulaciones anteriores, se esperarí que los compuestos detectados variaran, ya que hay una variación en la composición

de la mezcla; sin embargo, el cromatograma obtenido para esta simulación irradiada (Figura 5.7) es sumamente parecido al presentado en el apartado 5.2.2 de este trabajo. Hidrocarburos saturados e insaturados, algunos nitrilos, además de monóxido y dióxido de carbono, son algunos de los compuestos identificados en dicho cromatograma.

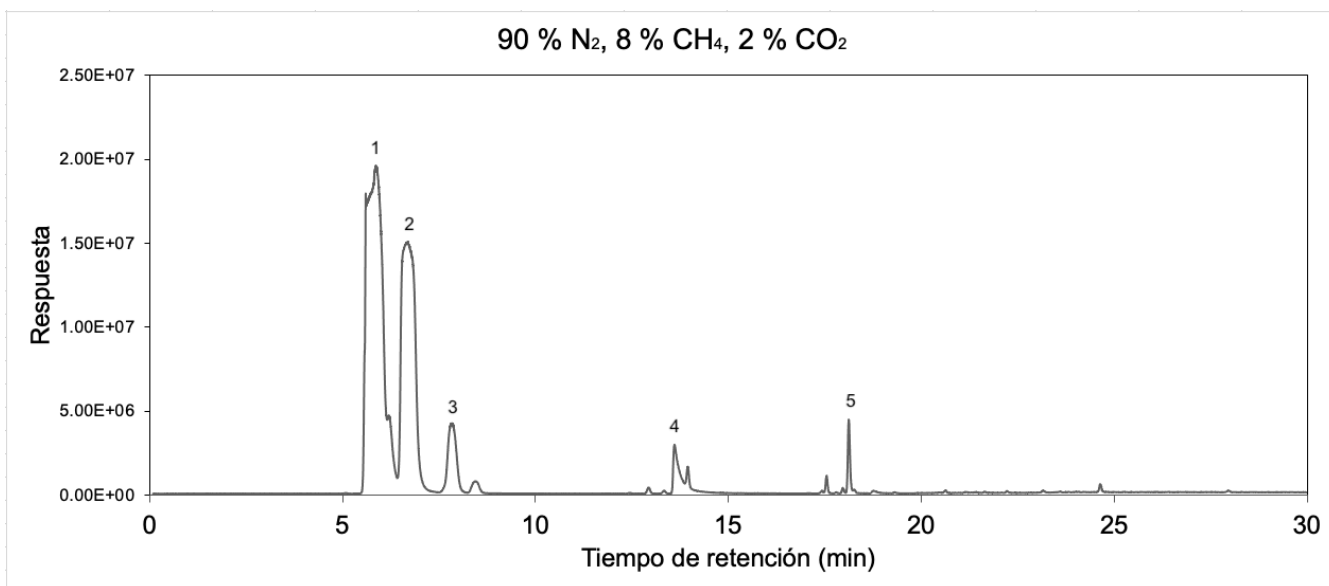


Figura 5. 7. Cromatograma correspondiente a la identificación de los compuestos generados al someter a irradiación una atmósfera con N₂-CH₄-CO₂ (90 %-8 %-2 %). 1: N₂, 2: CO₂, 3: C₂H₂, 4: HCN, 5: C₄H₂.

Para determinar el área o abundancia relativa de los compuestos de interés sintetizados tras la irradiación de esta simulación experimental, se utilizó un método SIM o de ion selectivo, obteniendo así los datos observados en la tabla 5.4, correspondientes al acetileno (C₂H₂), diacetileno (C₄H₂) y cianuro de hidrógeno (HCN).

Tabla 5. 4. Área promedio de la señal correspondiente a cada compuesto de interés.

Composición de la simulación	Área promedio C ₂ H ₂ t _r = 7.85 min	Área promedio HCN t _r = 13.586 min	Área promedio C ₄ H ₂ t _r = 18.114 min
N ₂ -CH ₄ -CO ₂ (90 %-8 %-2 %)	445 843 909.9	304 810 479.6	106 749 306.1

5.3.4 N₂-CH₄-O₂ (90 %-8 %-2 %)

La simulación experimental de composición N₂-CH₄-O₂ (90 %-8 %-2 %) se presenta incolora anterior a ser sometida al plasma inducido por un láser de estado sólido Nd-YAG; posterior a los 7.5 min de irradiación se observa la formación de los ya mencionados compuestos *Tholins*, con una coloración pardo ligeramente azulada (véase figura 5.8). De igual manera, es posible distinguir cualitativamente una discreta disminución en la concentración de aerosoles en comparación con las tres simulaciones descritas anteriormente.

La última simulación irradiada y analizada presentó una gran diferencia al compararla con las otras tres simulaciones, pues, además de encontrar hidrocarburos saturados e insaturados, algunos nitrilos y monóxido y dióxido de carbono, se lograron identificar dos compuestos orgánicos de interés astrobiológico: dimetil éter (CH₃OCH₃) y acetaldehído (CH₃CHO) (Figura 5.9); ambos compuestos oxigenados pueden atribuirse a la descomposición del oxirano (C₂H₄O), también conocido como óxido de etileno, molécula identificada en simulaciones de la atmósfera de Titán hechas con anterioridad por Coll et al. en 2003.



Figura 5. 8. *Atmósfera con N_2 - CH_4 - O_2 (90 %-8 %-2 %) antes y después de su irradiación.*

Para determinar el área o abundancia relativa de los compuestos de interés sintetizados tras la irradiación de esta simulación experimental, se utilizó un método SIM o de ion selectivo, obteniendo así los datos observados en la tabla 5.5, correspondientes al acetileno (C_2H_2), diacetileno (C_4H_2) y cianuro de hidrógeno (HCN).

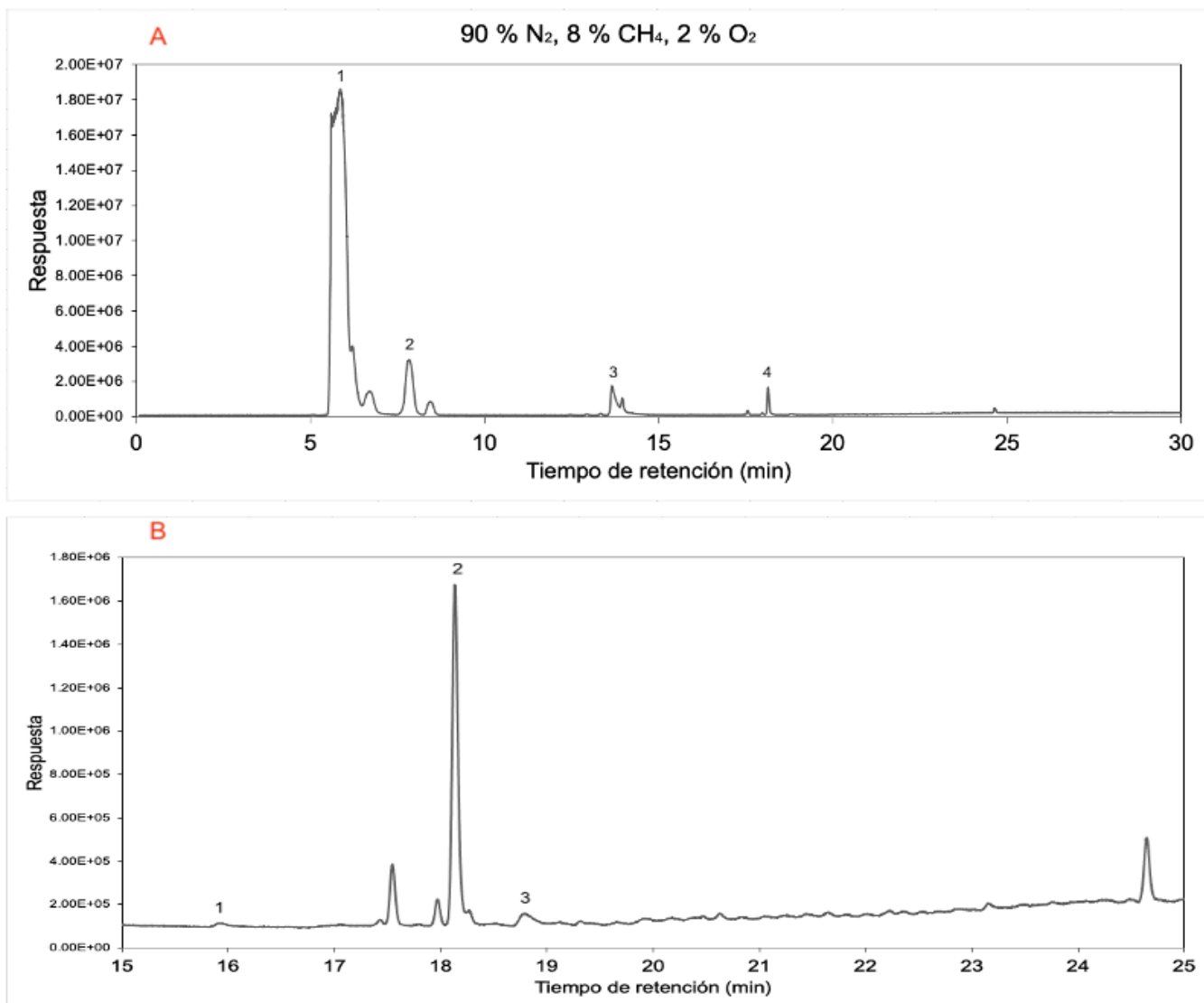


Figura 5. 9. Cromatograma correspondiente a la identificación de los compuestos generados al someter a irradiación una atmósfera con N₂-CH₄-O₂ (90 %-8 %-2 %). A= 1: N₂, 2: C₂H₂, 3: HCN, 4: C₄H₂. B= 1:CH₃OCH₃, 2: C₄H₂, 3: CH₃CHO.

Tabla 5. 5. Área promedio de la señal correspondiente a cada compuesto de interés.

Composición de la simulación	Área promedio C ₂ H ₂ t _r = 7.85 min	Área promedio HCN t _r = 13.586 min	Área promedio C ₄ H ₂ t _r = 18.114 min
N ₂ -CH ₄ -O ₂ (90 %-8 %-2 %)	332 061 458.1	193 263 034.1	40 007 365.6

5.3.5 Comparación entre mezclas

Al obtener los valores de área promedio para cada simulación irradiada, es posible obtener la abundancia relativa de cada uno de los compuestos, y con ello, realizar un análisis semi cualitativo sobre la variación de los productos que se generan al someter las distintas mezclas gaseosas a irradiación. Lo cual se observa en el gráfico 5.7, gráfico que evidencia que al aumentar el carácter oxidante de la atmósfera, disminuye la abundancia relativa de los productos o compuestos de interés, es decir, el área bajo la curva del acetileno (C_2H_2), diacetileno (C_4H_2) y cianuro de hidrógeno (HCN) (compuestos que se cree son precursores de los aerosoles o compuestos *Tholins*) es menor.

Por otra parte, una observación cualitativa se suma al apartado de resultados relevantes, y es la comparación visual de las simulaciones posteriormente irradiadas. Lo cual indica que mientras la atmósfera presente un carácter mayormente oxidante, generará, por consiguiente, una menor producción de compuestos Tholins (véase figura 5.10).

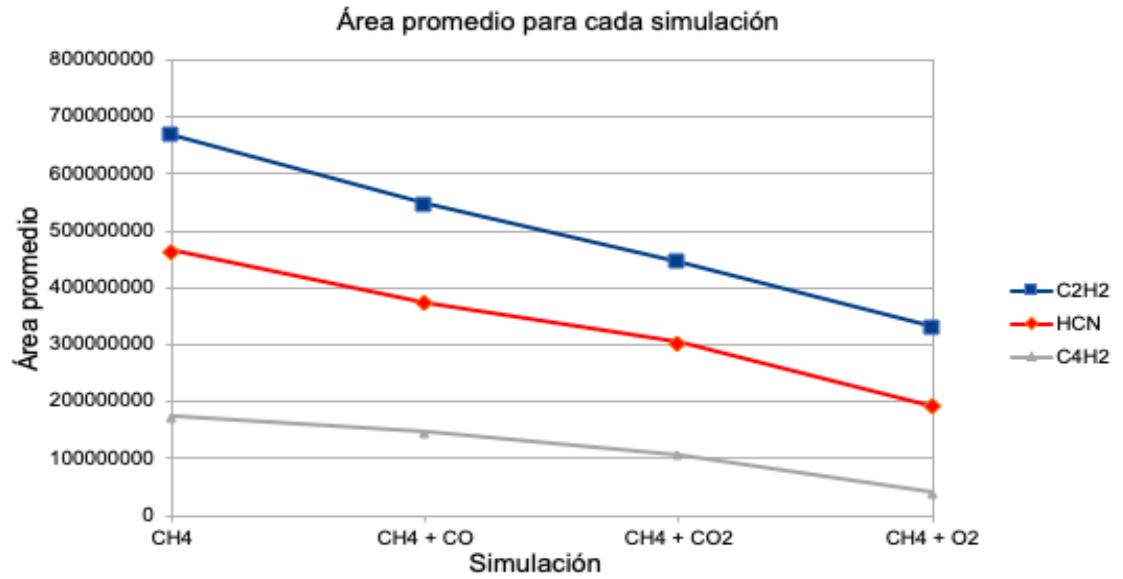


Gráfico 5. 7. Comparación entre las áreas promedio de cada compuesto de interés para cada simulación sometida a irradiación.

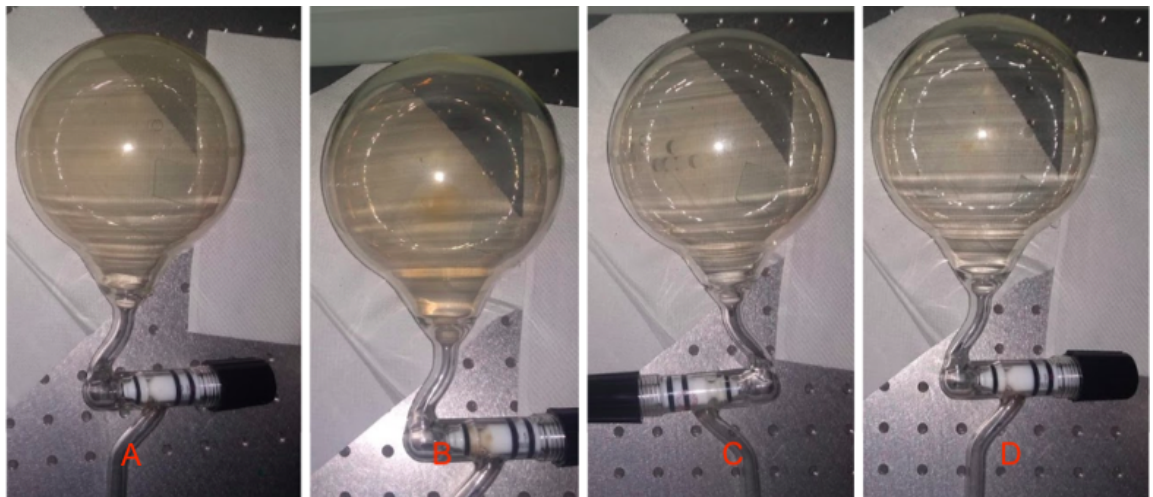


Figura 5. 10. Comparación visual de las cuatro atmósferas sometidas a irradiación. A: N_2-CH_4 (90 %-10 %), B: N_2-CH_4-CO (90 %-8 %-2 %), C: $N_2-CH_4-CO_2$ (90 %-8 %-2 %), D: $N_2-CH_4-O_2$ (90 %-8 %-2 %).

5.4 Comportamiento de la simulación teórica en comparación con la experimental

Como se ha mencionado anteriormente, los modelos teóricos se alimentan y mejoran de los procedimientos experimentales, en este trabajo, es de gran importancia evidenciar la gran aportación del software y base de datos FactSage, pero a su vez, es muy relevante discutir si el comportamiento en dicho software es congruente con los resultados experimentales y si hay posibilidad de que el trabajo experimental alimente este tipo de bases de datos completamente teóricas.

FactSage es un software que incluye en su paquete, análisis ambientales (apartado 3.10 de este trabajo), como los utilizados en este trabajo, pero no son éstos los únicos que dicho software ofrece, lo que lo hace susceptible a tener más problemáticas en su especificidad. A pesar de no ser un software dedicado completamente a análisis ambientales o espaciales, FactSage es sin duda, un software bastante completo y bien elaborado; ya que las predicciones propuestas por este software, en este trabajo, se ven comprobadas experimentalmente.

El software FactSage predijo la síntesis de una gran cantidad de compuestos para cada simulación (véase tabla 5.1), de los cuales, se decidió seguir particularmente tres compuestos que se presume son de interés para este trabajo: el acetileno (C_2H_2), diacetileno (C_4H_2) y cianuro de hidrógeno (HCN); el seguimiento de estos compuestos es debido a que se sabe que son precursores de hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH's por sus siglas en inglés), y éstos a su vez, se cree

son los precursores de los aerosoles observados en la atmósfera de Titán conocidos como *Tholins* (apartado 3.7 de este trabajo). Al observar los resultados obtenidos teóricamente a temperaturas entre 2 000 y 3 000 K, es necesario mencionar una tendencia de la fracción molar en función de la composición de la mezcla, y es que ésta, va disminuyendo conforme la composición de la simulación presenta un carácter más oxidante (véanse gráficos 5.5 y 5.6).

Por otro lado, en los análisis realizados experimentalmente en 2001 por Navarro-González et al. calcularon una aproximación de la temperatura de congelación para el acetileno (C_2H_2) y cianuro de hidrógeno (HCN), basándose en la variación del cociente HCN/ C_2H_2 conforme aumenta la fracción molar de metano en una mezcla simuladora de la atmósfera de Titán anteriormente irradiada (Navarro-González et al., 2001); dicha investigación arrojó un valor de temperatura de 1 800 K y 1 900 K para el acetileno (C_2H_2) y cianuro de hidrógeno (HCN), respectivamente. Tomando como base estos resultados, la temperatura a la cual se podrían encontrar los experimentos realizados en este trabajo tendría que encontrarse por encima de los 2 000 K.

El gráfico 5.8 compara las abundancias relativas obtenidas de forma experimental con respecto a la modelación teórica, encontrando que muestran una tendencia similar, lo que significa que conforme la mezcla aumenta su carácter oxidante, el acetileno (C_2H_2) disminuye su producción. De igual forma, el gráfico 5.9 muestra el mismo comportamiento cuando graficamos la producción de cianuro de hidrógeno (HCN).

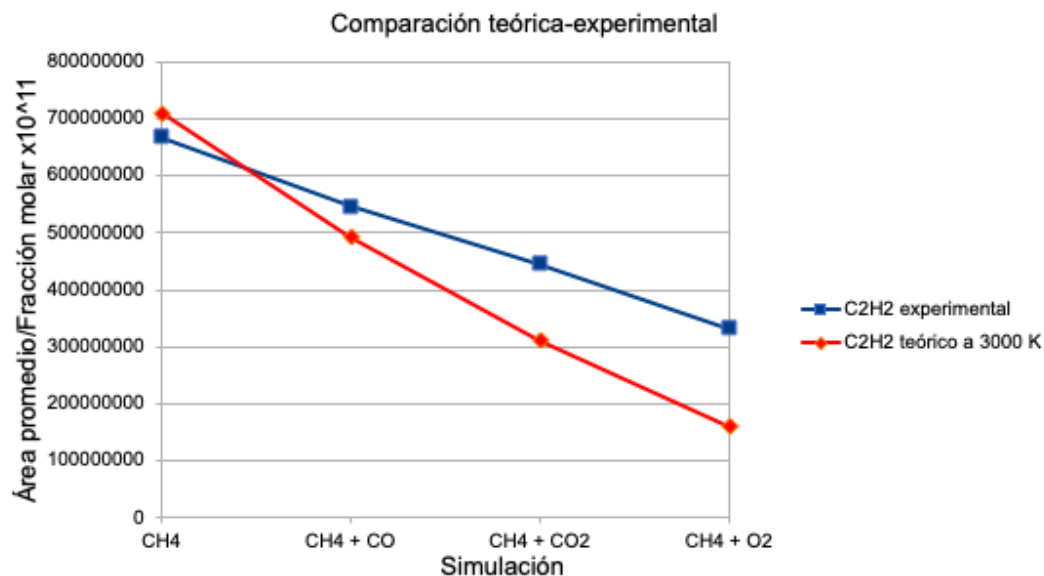


Gráfico 5. 8. Comparación entre las áreas promedio de acetileno para cada simulación sometida a irradiación y las fracciones molares ($\times 10^{11}$) obtenidas mediante FactSage de este mismo compuesto.

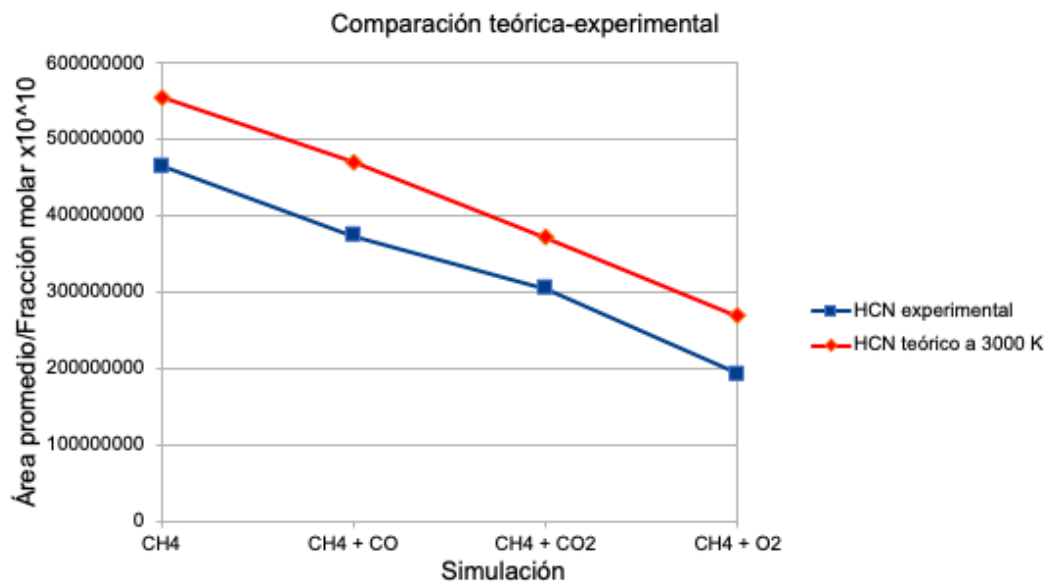


Gráfico 5. 9. Comparación entre las áreas promedio de cianuro de hidrógeno para cada simulación sometida a irradiación y las fracciones molares ($\times 10^{10}$) obtenidas mediante FactSage de este mismo compuesto.

Experimentalmente se realizó el seguimiento del diacetileno (C_4H_2), un dímero del acetileno, compuesto que no aparece en los análisis teóricos debido a la ausencia de información por parte del software y base de datos FactSage. Dejando de lado la ausencia de dichos datos correspondientes al dímero del acetileno, el software utilizado es de gran utilidad, prediciendo la síntesis fotoquímica de compuestos estudiados con frecuencia en este tipo de análisis; es decir, los datos fisicoquímicos para estos compuestos corresponden de manera correcta con los fenómenos químicos que se sabe que ocurren al irradiar el reactor con la mezcla simuladora, al caer un bólido en la atmósfera de Titán o al formarse un relámpago en la atmósfera de Titán.

5.5 Desaparición de compuestos *Tholins*

Debido a que en la actualidad no se ha podido más que estipular la estructura química de los ya conocidos *Tholins* en la atmósfera de Titán, se puede proponer que los compuestos sólidos observados en los experimentos realizados en este trabajo corresponden a dichos aerosoles de coloración pardo amarillenta y pardo azulada.

De los reactores que fueron irradiados como simulaciones de la atmósfera de Titán, visualmente se puede observar que al generar una atmósfera cada vez más oxidante, los aerosoles formados (*Tholins*) disminuyen en su formación, e incluso cambia su coloración, lo que podría suponer que además de cambiar su concentración, cambia su composición. Para en el alcance de este trabajo no se

consideró la caracterización de estos aerosoles. Sin embargo, este resultado es relevante, ya que los compuestos *Tholins*, pueden generar complicaciones para que misiones espaciales puedan analizar adecuadamente los componentes atmosféricos, además de generar problemas en los sistemas de aterrizaje. Tomando en cuenta la propuesta de MacKay en 2016, la disminución en la formación de hidrocarburos insaturados promueve la disminución también de hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH's), lo que aumentaría la posibilidad de que los compuestos *Tholins* desaparezcan de Titán, debido a que se cree que dichos aerosoles preceden de PAH's. Al observar los resultados obtenidos experimentalmente, la adición de oxígeno al medio de reacción sería un factor determinante en la disminución de compuestos *Tholins*, generando una atmósfera más diversa y con compuestos que pueden tener importancia prebiótica; ya que, la producción de acetileno y diacetileno (hidrocarburos insaturados) disminuye conforme aumenta el carácter oxidante de la simulación.

Tomando en cuenta lo anteriormente descrito, los resultados obtenidos evidencian el papel fundamental del oxígeno en los experimentos realizados, pues la aparición de éste en una atmósfera planetaria, podría ser el punto clave para la evolución de dicha atmósfera. Sin embargo, analizando desde un punto de vista biológico (suponiendo la existencia o generación de la vida en Titán), una atmósfera oxigenada desencadenaría en un proceso de evolución regido por la selección natural de manera muy similar a lo ocurrido en la Tierra; contradiciendo a lo propuesto por Stevenson et al. en 2015, la posible evolución de vida con base en un disolvente menos polar como el metano, una vida sin fotosíntesis y de carácter

cien por ciento reductor que poseería hidrocarburos y demás compuestos, como nitrilos, albergados en una membrana muy particular llamada “azotosoma” (véase apartado 3.2 de este trabajo).

5.6 Relación entre el oxígeno como elemento y la evolución de una atmósfera planetaria

Entonces, ¿es el oxígeno el elemento clave en la evolución de un planeta? A lo largo de la historia en las diferentes teorías del origen de la vida, se han considerado un sin fin de condiciones necesarias para que se forme la vida en un ambiente característico; sin embargo, es poco común encontrar al O₂ (oxígeno molecular) como un compuesto fundamental para que la materia pase de ser simples moléculas, a un grupo de moléculas que presenta actividad particular, es decir, vida. Por otro lado, el oxígeno como elemento, sí es fundamental para la vida según lo conocido hasta ahora; la base de la vida es el agua, molécula que contiene oxígeno en ella, las proteínas están compuestas por aminoácidos, compuestos que también poseen oxígeno en su estructura, incluso estructuras bastante complejas como el ADN o ARN incluyen a este elemento en su composición. Y es que el oxígeno interactúa de manera muy distinta al carbono y otros elementos en medios líquidos y gaseosos, presenta propiedades químicas como electronegatividad, radio iónico, entre otras, que promueven reacciones que no serían posibles si el ambiente se viera privado de él.

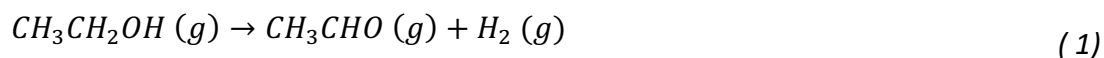
El oxígeno en Titán se ve bastante limitado en cantidad, y es que solamente hay posibilidad de encontrarlo en este satélite proviniendo de cometas y meteoritos; su abundancia en la atmósfera de Titán es mucho menor que en la de la Tierra, y su reactividad, según los análisis hechos por *Cassini-Huygens*, no es relevante en la actividad de este satélite. Tomando en cuenta los resultados de este trabajo, se puede proponer al oxígeno como elemento clave para que la actividad a nivel global de Titán cambie; un aumento mínimo de la abundancia de oxígeno en la atmósfera de Titán, propiciaría la disminución en la síntesis fotoquímica de hidrocarburos insaturados (acetileno (C_2H_2) y diacetileno (C_4H_2)) y cianuro de hidrógeno (HCN), generando una menor producción de compuestos *Tholins*, lo que finalmente promovería cambios químicos globales, generando una cadena de reacciones que tal vez propiciarían el origen de la vida en este satélite, e incluso la evolución de ésta.

Sin embargo, no es suficiente afirmar que el oxígeno como elemento es la clave, pues no se encuentra así en la naturaleza; el oxígeno llega a Titán en moléculas como el agua, monóxido de carbono y dióxido de carbono, principalmente, la influencia de estos compuestos en la atmósfera del satélite más grande de Saturno se observa con facilidad en este trabajo, pero el efecto de reactividad en cadena que se esperaría para modificar las condiciones globales de Titán sería más probable si se generan también, compuestos orgánicos que puedan fungir directamente en el origen de la vida, cosa que no se observa al analizar los experimentos realizados con CO y CO₂ en este trabajo, y de manera impresionante, si es observable en los análisis realizados donde el O₂ es uno de

los componentes, al sintetizarse el dimetil éter (CH_3OCH_3) y acetaldehído (CH_3CHO).

5.7 Producción de compuestos orgánicos oxigenados

En caso de que fuera posible que la atmósfera de Titán aumentara a al menos un 2 % de O_2 (oxígeno molecular) en su composición, el satélite más grande de Saturno, mediante procesos fotoquímicos, podría generar al menos los dos compuestos identificados en los experimentos realizados en este trabajo (más específicamente en el análisis de la simulación que presenta una composición de $\text{N}_2\text{-CH}_4\text{-O}_2$ (90 %-8 %-2 %), véase apartado 5.3.4 de este trabajo): dimetil éter (CH_3OCH_3) y acetaldehído (CH_3CHO). A pesar de que estos compuestos no fueron productos propuestos por el software FactSage en este trabajo y no han sido identificados anteriormente en las simulaciones de la atmósfera de Titán ya sean teóricas o experimentales realizadas por diferentes investigadores, Coll et al. en 2003 identificaron al oxirano ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), compuesto muy interesante, que sin duda está relacionado con la presencia de dimetil éter y acetaldehído.



La bibliografía correspondiente a las reacciones fotoquímicas posibles en un medio de reacción similar a la atmósfera simulada de Titán, propone un sin fin de alternativas para sintetizar los compuestos encontrados en este trabajo, una de ellas es la aparición de etanol como un producto intermediario, el cual por fotoquímica presenta la generación de dos productos químicos como alternativas: acetaldehído (CH₃CHO) u oxirano (C₂H₄O) (ecuaciones 1, 2 y 3); otra de ellas sería la aparición de etileno (C₂H₄), compuesto que reaccionaría con algún radical procedente del O₂ (oxígeno molecular) de manera similar a la figura 5.11 para formar el oxirano (C₂H₄O) (ecuaciones 4 y 5). Por otro lado, la aparición del dimetil éter (CH₃OCH₃) es algo poco observado en fotoquímica, sin embargo, no se descarta la posibilidad de que sea un producto de descomposición del oxirano (Cowan & Drisko, 1976).



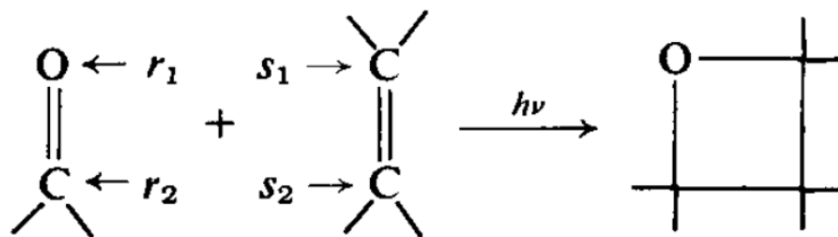


Figura 5. 11. Interacción característica entre un grupo carbonilo y un alqueno en fotoquímica, conocida como la reacción de Paterno y Büchi. Tomada de Cowan & Drisko, 1976.

Otro factor a considerar, es el papel que puede llegar a jugar la síntesis de los compuestos orgánicos oxigenados identificados en este trabajo (dimetil éter (CH_3OCH_3) y acetaldehído (CH_3CHO)), pues dichos compuestos pueden ser la materia prima de moléculas de gran importancia biológica, como aminoácidos, azúcares o lípidos; reafirmando así, su posible relación con la formación y evolución de la vida en Titán.

5.8 ¿Polímeros oxigenados?

A pesar de la identificación del dimetil éter (CH_3OCH_3) y el acetaldehído (CH_3CHO), compuestos oxigenados de importancia astrobiológica, la investigación de la atmósfera de Titán, a través de simulaciones, no finaliza ahí; pues como se sabe, actualmente dicho satélite posee mucho menos de un 2 % de compuestos oxigenados (se cree que existe una concentración atmosférica en órdenes de ppm o ppb), y de acuerdo con los datos reportados en este trabajo, se esperaría que la producción de dichos compuestos oxigenados sea mayor, por lo que es necesario hacer más experimentos a fin de identificar que sucede con ellos.

Al realizar un análisis por GC-MS es imposible identificar compuestos muy pesados (masas mayores a 200 Da), por lo que los compuestos *Tholins* generados al someter a irradiación una simulación de la atmósfera de Titán no son analizados, no son identificados y por ende, no puede asignarse a ellos un patrón de fragmentación que ayudaría a sugerir su estructura. Los alcances del presente trabajo no consideran el estudio de estos aerosoles, pero surge como una perspectiva de trabajo prometedora analizarlos, debido a que conocer su composición podría dilucidar los mecanismos de fotoionización de los compuestos presentes en la atmósfera simulada de Titán.

La síntesis de polímeros (macromoléculas constituidas por cadenas de monómeros unidos por enlaces covalentes, iónicos y fuerzas intermoleculares) por fotoquímica, únicamente se observa naturalmente, lo que ha detenido el avance en el conocimiento de mecanismos de reacción correspondientes a su síntesis. Sin embargo, es posible analizar la estructura de dichos polímeros mediante técnicas analíticas como pirólisis, termogravimetría (TGA) o resonancia magnética nuclear (NMR por sus siglas en inglés); al conocer la estructura de los polímeros es posible especular una ruta para su formación, lo cual sería fundamental para entender cuál o cuáles compuestos son los principales reactivos (Davis, 2004).

Capítulo 6. Conclusiones

El presente trabajo es el primero en realizar una simulación experimental, a la par de una modelación teórica, de la caída de bólidos y/o la formación de relámpagos atmosféricos para la atmósfera de Titán con diferente contenido de compuestos oxigenados.

De la modelación teórica con la base de datos FactSage se evidenció la formación de un mínimo de 23 diferentes especies, dependiendo de la composición de la mezcla simuladora, por lo que se estableció un diagrama de variación de especies en función de la temperatura para cada simulación; hablando de la simulación experimental, al variar hacia una composición de carácter oxidante, es evidente la disminución en la producción de acetileno (C_2H_2), diacetileno (C_4H_2) y cianuro de hidrógeno (HCN), compuestos de gran interés por su relación con los aerosoles conocidos como *Tholins*. Siendo que la modelación teórica puede estar limitada a la base de datos del software utilizado, se asimiló la poca capacidad del software FactSage para predecir la formación del diacetileno (C_4H_2), uno de los compuestos de interés de este trabajo.

Se sabe que el acetileno (C_2H_2), diacetileno (C_4H_2) y cianuro de hidrógeno (HCN) (los compuestos de interés astrobiológico en este trabajo), son reactivos en la síntesis de hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH's por sus siglas en inglés), compuestos considerados precursores de los aerosoles presentes en la atmósfera

de Titán conocidos como *Tholins*. Lo que mostraron tanto el modelo teórico como el experimental es que, bajo las condiciones de la caída de bólidos o la formación de relámpagos atmosféricos, a mayor carácter oxidante en la atmósfera de Titán, hay una disminución en la abundancia de los compuestos de interés; lo mismo se presentó para la abundancia de aerosoles o compuestos *Tholins*.

En la atmósfera más oxidante, es decir, la atmósfera de composición $\text{N}_2\text{-CH}_4\text{-O}_2$ (90 %-8 %-2 %), se logró detectar la presencia de dimetil éter (CH_3OCH_3) y acetaldehído (CH_3CHO), ambos compuestos podrían estar estrechamente relacionados con la posible síntesis de oxirano ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), como se ha propuesto en modelos experimentales con otras fuentes de radiación, como lo obtenido por Coll et al. en 2003.

Con lo encontrado en este trabajo se podría deducir que el ligero aumento de la presencia de O_2 (oxígeno molecular) ligado con la aparición de compuestos como el dimetil éter (CH_3OCH_3), acetaldehído (CH_3CHO) y oxirano ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), realmente podrían modificar las condiciones atmosféricas de Titán, puesto que lo observado en las mezclas simuladoras irradiadas demuestra que la presencia de oxígeno modifica la abundancia e incluso la composición de los compuestos *Tholins*; dicha modificación se atribuye a la síntesis de polímeros oxigenados que podrían fungir como especies no consideradas, proponiendo así, nuevas implicaciones en la dinámica atmosférica de Titán, de ahí que se genere una perspectiva de trabajo que se enfoque en el estudio de la parte sólida de las simulaciones experimentales, a fin de caracterizar sus componentes y determinar posibles mecanismos de

secuestro del oxígeno como elemento por parte de los polímeros o aerosoles en proceso de síntesis.

Anexo 1. Espectros de masas

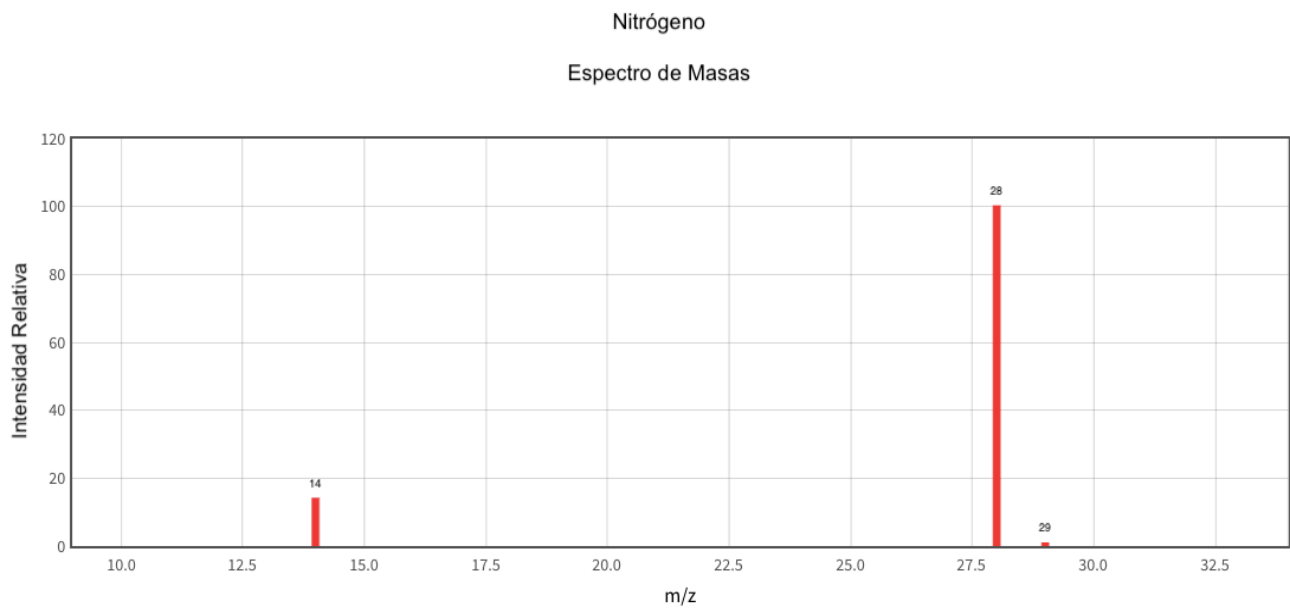


Figura A1. 1. Espectro de masas del nitrógeno (N_2).

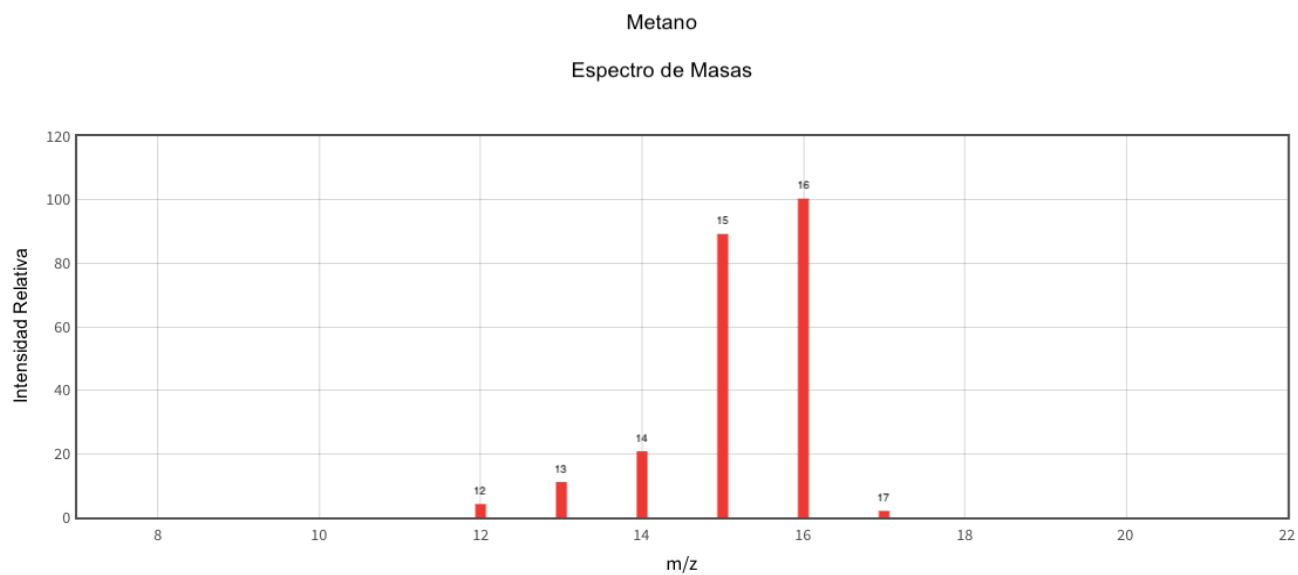


Figura A1. 2. Espectro de masas del metano (CH_4).

Cianuro de Hidrógeno
Espectro de Masas

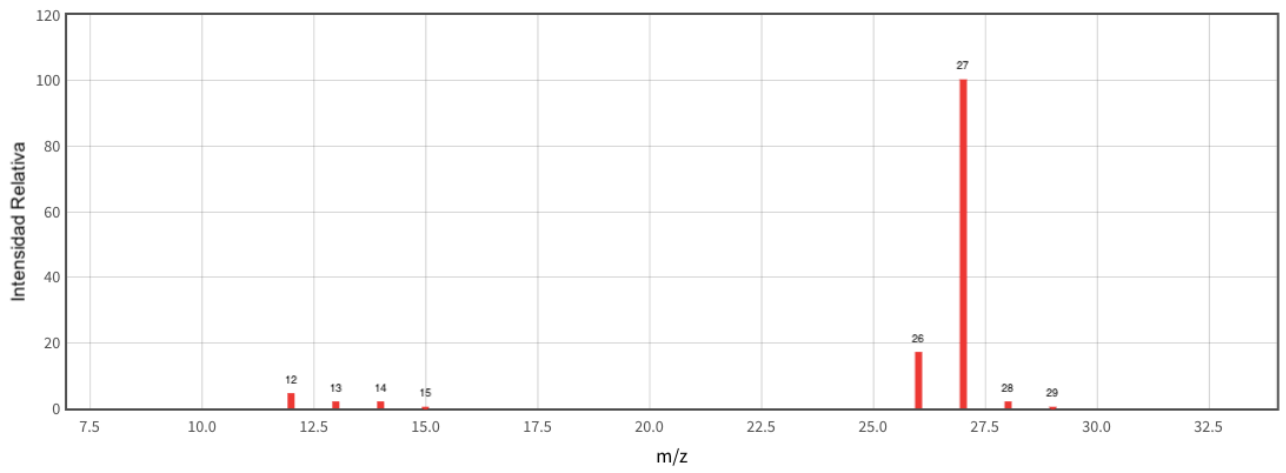


Figura A1. 3. Espectro de masas del cianuro de hidrógeno (HCN).

Acetileno
Espectro de Masas

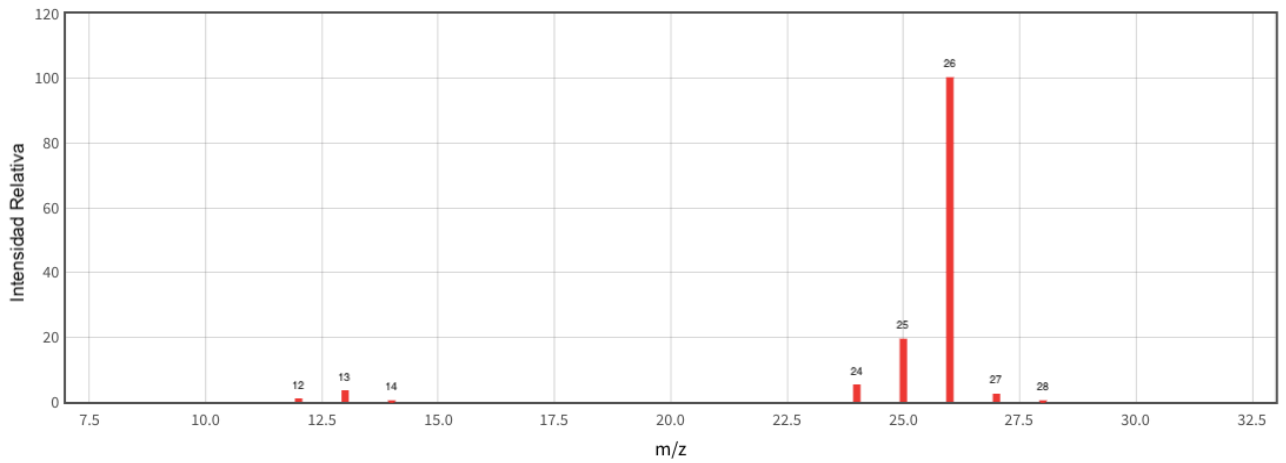


Figura A1. 4. Espectro de masas del acetileno (C₂H₂).

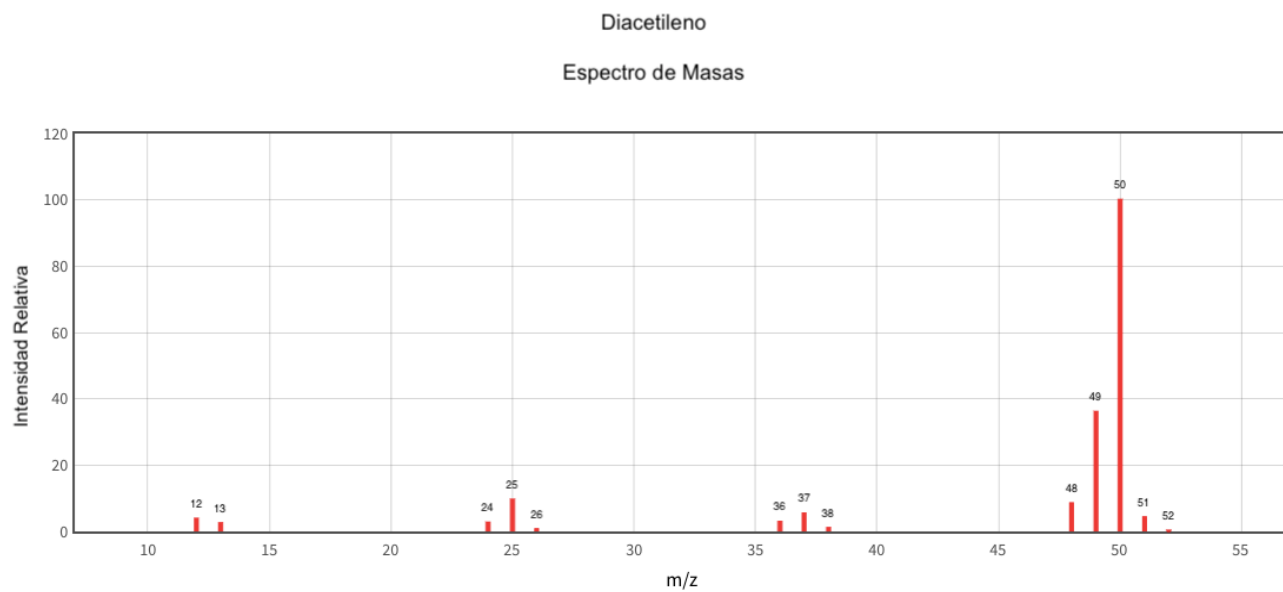


Figura A1. 5. Espectro de masas del diacetileno o 1,3-butadiino (C_4H_2).

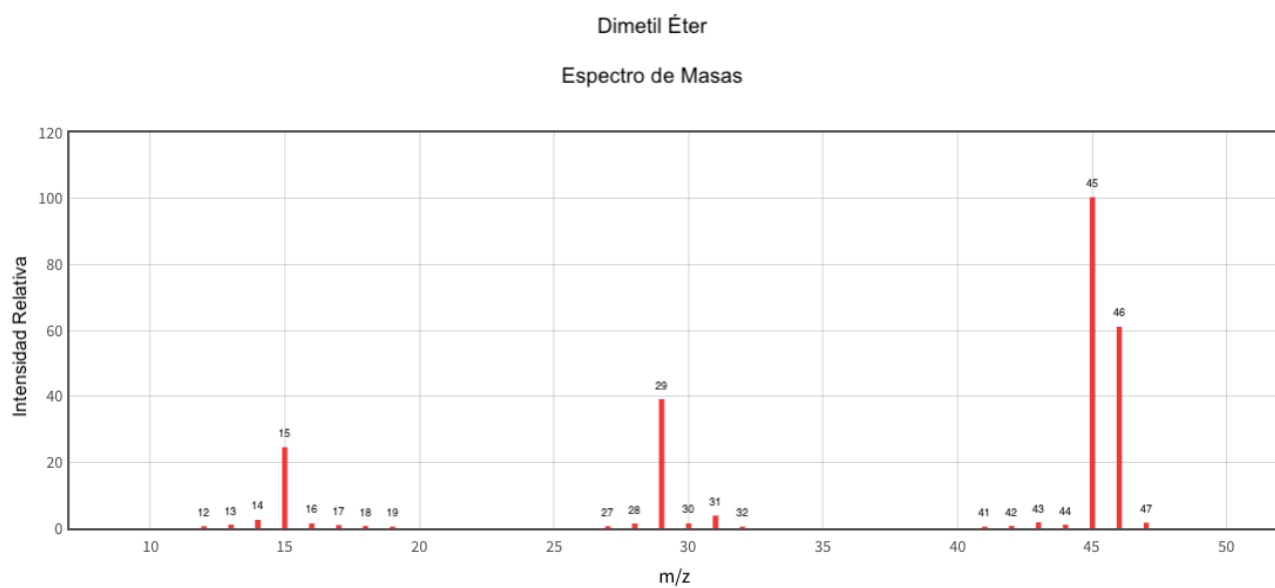


Figura A1. 6. Espectro de masas del dimetil éter (CH_3OCH_3).

Acetaldehído
Espectro de Masas

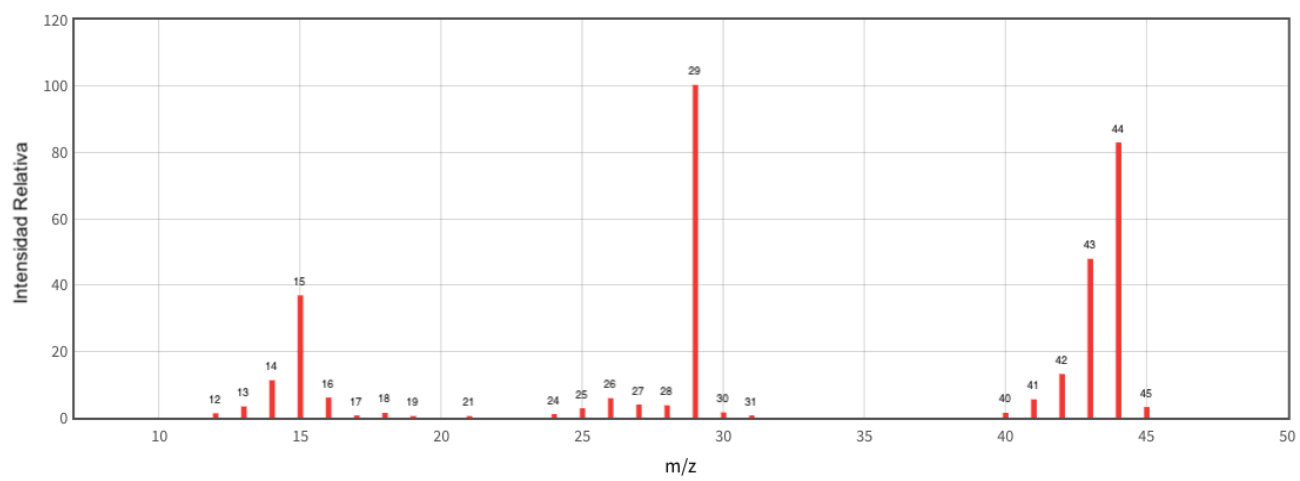


Figura A1. 7. Espectro de masas del acetaldehído (CH₃CHO).

Anexo 2. Cromatogramas

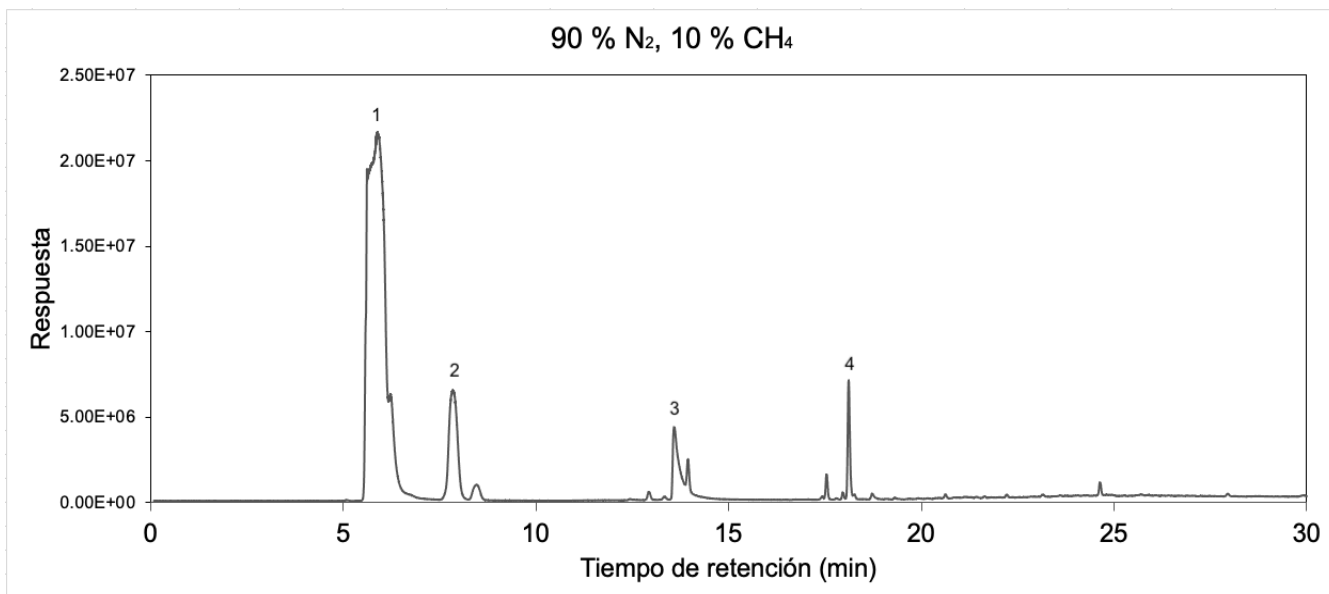


Figura A2. 1. Cromatograma correspondiente a la identificación de los compuestos generados al someter a irradiación una atmósfera con N₂-CH₄ (90 %-10 %). 1: N₂, 2: C₂H₂, 3: HCN, 4: C₄H₂.

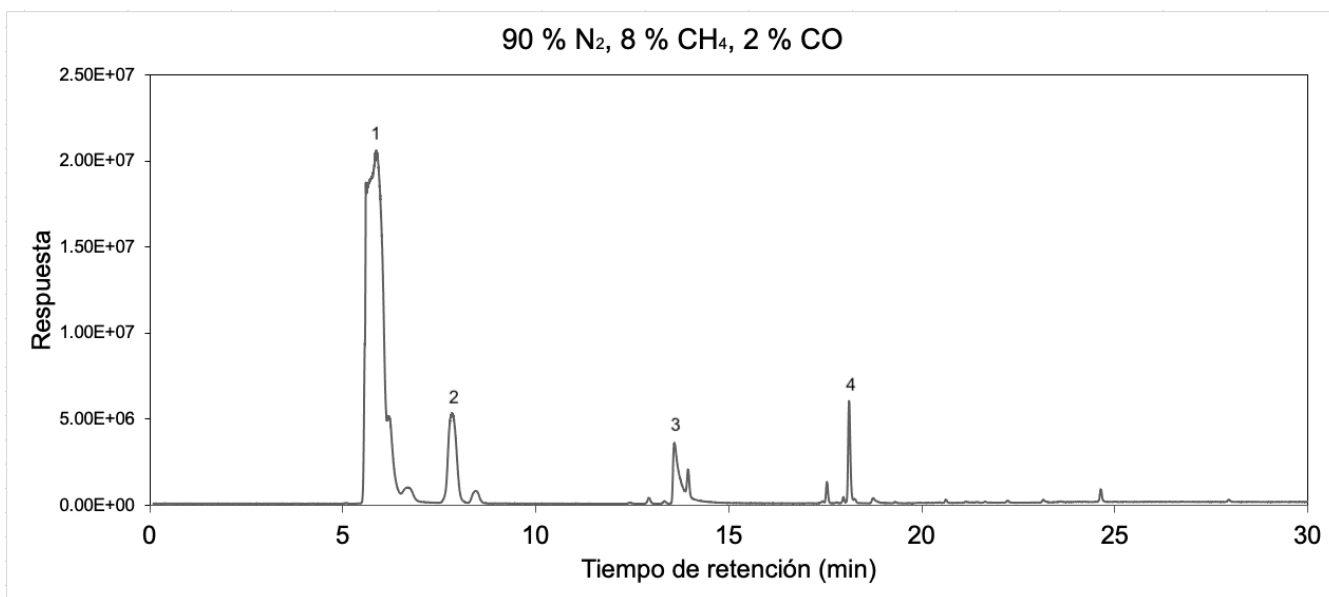


Figura A2. 2. Cromatograma correspondiente a la identificación de los compuestos generados al someter a irradiación una atmósfera con N₂-CH₄-CO (90 %-8 %-2 %). 1: N₂, 2: C₂H₂, 3: HCN, 4: C₄H₂.

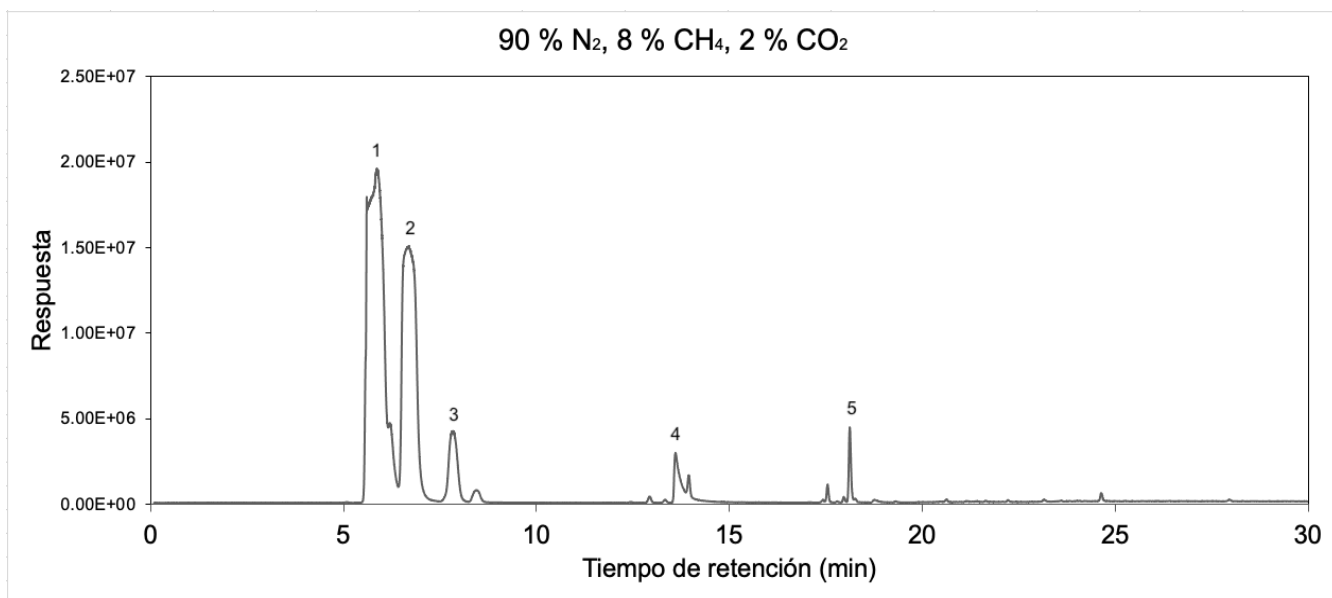


Figura A2. 3. Cromatograma correspondiente a la identificación de los compuestos generados al someter a irradiación una atmósfera con N₂-CH₄-CO₂ (90 %-8 %-2 %). 1: N₂, 2: CO₂, 3: C₂H₂, 4: HCN, 5: C₄H₂.

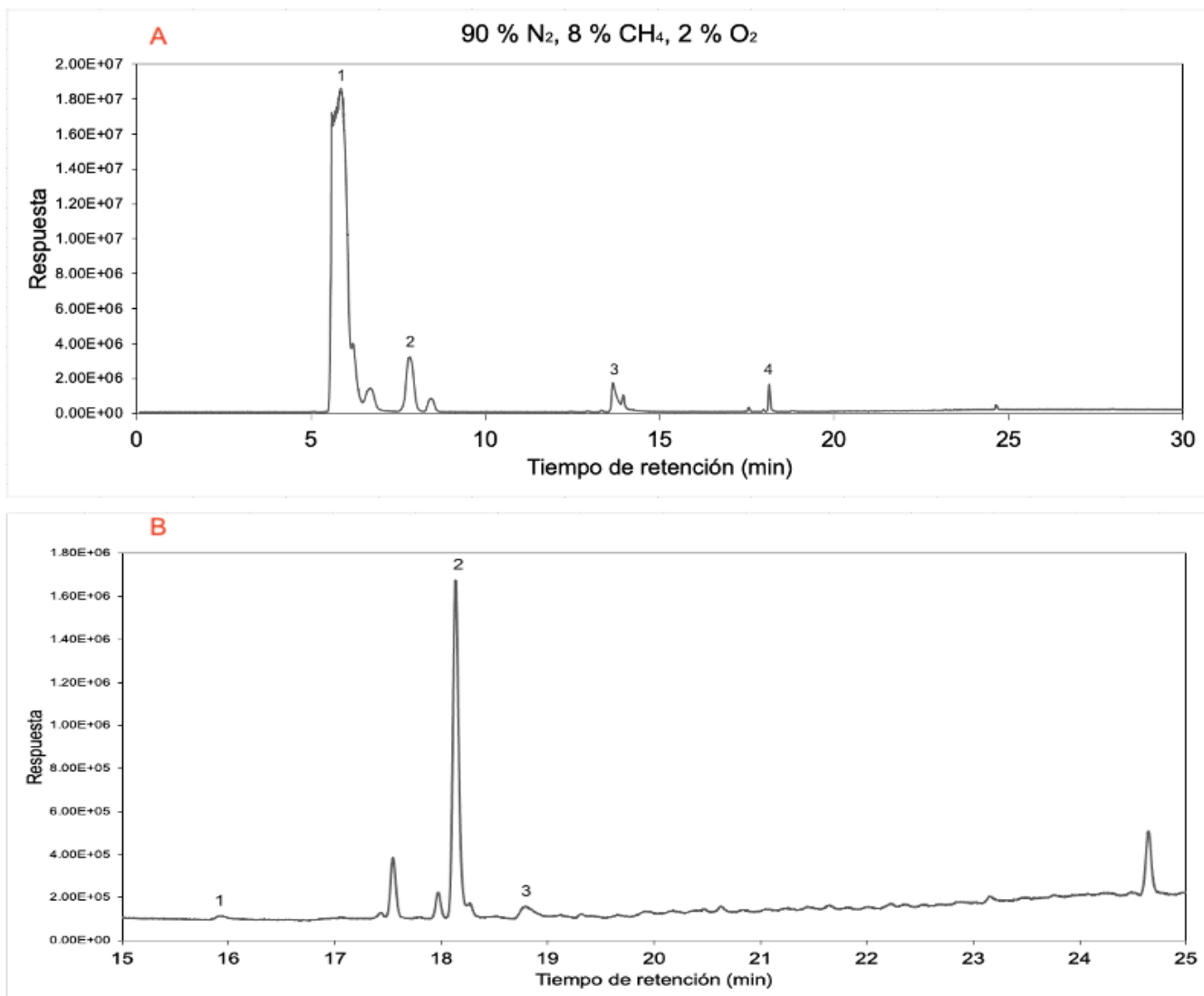


Figura A2. 4. Cromatograma correspondiente a la identificación de los compuestos generados al someter a irradiación una atmósfera con N₂-CH₄-O₂ (90 %-8 %-2 %). A= 1: N₂, 2: C₂H₂, 3: HCN, 4: C₄H₂. B= 1:CH₃OCH₃, 2: C₄H₂, 3: CH₃CHO.

Anexo 3. Parámetros Cromatográficos

Se realizó el cálculo de los principales parámetros cromatográficos, parámetros que comprueben tanto el buen funcionamiento de la columna cromatográfica, como la correcta separación entre los picos cromatográficos de interés.

Primeramente, se presenta un ejemplo de cálculo de la selectividad (α) entre los picos del acetileno y cianuro de hidrógeno utilizando el cromatograma correspondiente a la identificación de los compuestos generados al someter a irradiación una atmósfera con N₂-CH₄ (90 %-10 %).

Tabla A3. 1. *Tiempos de retención correspondientes a los compuestos de interés. Tiempo cero en la última fila de la tabla.*

Compuesto de interés	t _r (min)
Acetileno (C ₂ H ₂)	7.85
Cianuro de hidrógeno (HCN)	13.586
Diacetileno (C ₄ H ₂)	18.114
Tiempo cero (t ₀)	0.089

La selectividad (α) requiere del cálculo del tiempo de retención corregido (t_r'), el cual se presenta a continuación utilizando el caso específico del acetileno.

$$t_r' = t_r - t_0 = 7.85 \text{ min} - 0.089 \text{ min} = 7.761 \text{ min}$$

Siguiendo con el caso anteriormente mencionado se presenta el cálculo del factor de capacidad (κ'), que de igual manera es determinante para el cálculo de la selectividad (α).

$$\kappa'_{C_2H_2} = \frac{t_r'}{t_0} = \frac{7.761 \text{ min}}{0.089 \text{ min}} = 87.202 \text{ 2}$$

De esta manera, se presentan los siguientes datos, correspondientes a los cálculos mencionados con anterioridad.

Tabla A3. 2. Tiempo de retención corregido (t_r') y factor de capacidad (κ') para cada compuesto de interés.

Compuesto de interés	t_r' (min)	κ'
Acetileno (C ₂ H ₂)	7.761	87.202 2
Cianuro de hidrógeno (HCN)	13.497	151.651 7
Diacetileno (C ₄ H ₂)	18.025	202.528 1

Finalmente, utilizando el factor de capacidad (κ') del acetileno y cianuro de hidrógeno se obtiene la selectividad (α).

$$\alpha = \frac{\kappa'_{HCN}}{\kappa'_{C_2H_2}} = \frac{151.651\ 7}{87.202\ 2} = 1.739\ 1$$

Una selectividad (α) mayor a 1 refleja una correcta separación entre picos cromatográficos, avalando que la integración de estos es acertada. A continuación, se presenta la selectividad entre los picos cromatográficos de interés.

Tabla A3. 3. Selectividad (α) entre los compuestos de interés.

Compuestos de interés	Selectividad (α)
Acetileno (C ₂ H ₂) y cianuro de hidrógeno (HCN)	1.739 1
Cianuro de hidrógeno (HCN) y diacetileno (C ₄ H ₂)	1.335 5
Acetileno (C ₂ H ₂) y diacetileno (C ₄ H ₂)	2.322 5

Por otro lado, para comprobar el buen funcionamiento de la columna, se presenta a continuación, un ejemplo de cálculo del número de platos teóricos (N) y altura

equivalente a un plato teórico (H), utilizando de nuevo los datos pertenecientes al pico cromatográfico del acetileno, tomados del cromatograma correspondiente a la identificación de los compuestos generados al someter a irradiación una atmósfera con N₂-CH₄ (90 %-10 %).

Tabla A3. 4. *Parámetros pertenecientes al pico cromatográfico del acetileno en el cromatograma correspondiente a la identificación de los compuestos generados al someter a irradiación una atmósfera con N₂-CH₄ (90 %-10 %).*

Parámetro cromatográfico	Dato numérico (min, mm)
Tiempo de retención (t _r)	7.85
Anchura del pico a la base (W _b)	0.709
Lóngitud de la columna (L)	30 000

$$N = 16 \left(\frac{t_r}{W_b} \right)^2 = 16 \left(\frac{7.85 \text{ min}}{0.709 \text{ min}} \right)^2 = 1\,961.403$$

$$H = \frac{L}{N} = \frac{30000 \text{ mm}}{1\,961.403} = 15.295\,2 \text{ mm}$$

El número de platos teóricos (N) corresponde al número de equilibrios del analito con la fase estacionaria, por lo que habrá mayor eficiencia al contar con un número mayor de platos teóricos (N). Por otro lado, la altura equivalente a un plato teórico (H) debe ser menor si hay una mayor eficiencia. Como se observa, ambos datos corresponden a una buena eficiencia por parte de la columna cromatográfica utilizada para los análisis (Agilent 19091S-433, compuesta de fenil metil siloxano 5 %).

Debido a la nula presencia de problemas al analizar los compuestos de interés, no se calculó el parámetro cromatográfico conocido como resolución (Rs), el cuál

indica el grado de separación entre dos picos adyacentes. Sin embargo, se presenta a continuación la manera correcta de calcular dicho parámetro. La presencia de una resolución (R_s) mayor o igual a 1, indica una separación exitosa y por lo tanto un mayor grado de eficiencia en el análisis realizado.

$$R_s = \frac{2(t_{r2} - t_{r1})}{W_{b1} + W_{b2}}$$

Referencias

- Atreya, S. K., Adams, E. Y., Niemann, H. B., Demick-Montelara, J. E., Owen, T. C., Fulchignoni, M., Ferri, F., & Wilson, E. H. (2006). Titán's methane cycle. *Planetary and Space Science*, 54(12), 1177–1187. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2006.05.028>
- Bale, C. W., Bélisle, E., Chartrand, P., Deckerov, S. A., Eriksson, G., Gheribi, A. E., Hack, K., Jung, I. H., Kang, Y. B., Melançon, J., Pelton, A. D., Petersen, S., Robelin, C., Sangster, J., Spencer, P., & Van Ende, M. A. (2016). FactSage thermochemical software and databases, 2010-2016. *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 54, 35–53. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2016.05.002>
- Benner, S. A., Ricardo, A., & Carrigan, M. A. (2004). Is there a common chemical model for life in the universe? *Current Opinion in Chemical Biology*, 8(6), 672–689. <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2004.10.003>
- Chyba, C. F., & Hand, K. P. (2005). Astrobiology: The Study of the Living Universe. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 43(1), 31–74. <https://doi.org/10.1146/annurev.astro.43.051804.102202>
- Coll, P., Bernard, J. M., Navarro-González, R., & Raulin, F. (2003). Oxirane: an exotic oxygenated organic compound on Titán?. *The Astrophysical Journal*, 598(1).
- Coustenis, A., Salama, A., Lellouch, E., Encrenaz, T., Bjoraker, G. L., Samuelson, R. E., & Kessler, M. F. (1998). Evidence for water vapor in Titán's atmosphere from ISO/SWS data. *Astronomy and Astrophysics*, 336, L85-L89.
- Cowan, D. O., & Drisko, R. L. (1976). *Elements of Organic Photochemistry*. New York and London: Plenum Press.

- Cravens, T. E., Robertson, I. P., Ledvina, S. A., Mitchell, D., Krimigis, S. M., & Waite, J. H. (2008). Energetic ion precipitation at Titán. *Geophysical Research Letters*, 35(3), 2–5. <https://doi.org/10.1029/2007GL032451>
- Davis, E. (2004). *Polymer Chemistry*. UK and USA: Oxford University Press.
- De Kok, R., Irwin, P. G. J., Teanby, N. A., Lellouch, E., Bézard, B., Vinatier, S., & Bowles, N. E. (2007). Oxygen compounds in Titán's stratosphere as observed by Cassini CIRS. *Icarus*, 186(2), 354-363.
- De la Rosa, J. G. (2001). *Estudio de Irradiaciones Tipo Relámpago en una Atmósfera Simulada de Titán*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Delitsky, M. L., & McKay, C. P. (2010). The photochemical products of benzene in Titán's upper atmosphere. *Icarus*, 207(1), 477–484. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2009.11.002>
- Dobrijevic, M., Loison, J. C., Hickson, K. M., & Gronoff, G. (2016). 1D-coupled photochemical model of neutrals, cations and anions in the atmosphere of Titán. *Icarus*, 268, 313–339. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2015.12.045>
- Dunaeva, A. N., Kronrod, V. A., & Kuskov, O. L. (2016). Physico-chemical models of the internal structure of partially differentiated Titán. *Geochemistry International*, 54(1), 27–47. <https://doi.org/10.1134/S0016702916010043>
- Fulchignoni, M., Ferri, F., Angrilli, F., Ball, A. J., Bar-Nun, A., Barucci, M. A., & Coradini, M. (2005). In situ measurements of the physical characteristics of Titán's environment. *Nature*, 438(7069), 785-791.
- Gargaud, M., Amils, R., & Cleaves, H. J. (Eds.). (2011). *Encyclopedia of Astrobiology* (Vol. 1). Springer Science & Business Media.

- Gómez-Caballero, J. A., & Pantoja-Alor, J. (2003). El origen de la vida desde un punto de vista geológico. *Boletín de La Sociedad Geológica Mexicana*, 56(1), 56–86.
<https://doi.org/10.18268/bsgm2003v56n1a5>
- Hickson, K. M., Loison, J. C., Cavalié, T., Hébrard, E., & Dobrijevic, M. (2014). The evolution of infalling sulfur species in Titán's atmosphere. *Astronomy and Astrophysics*, 572, 1–6.
<https://doi.org/10.1051/0004-6361/201424703>
- Hörst, S. M. (2017). Titán's atmosphere and climate. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 122(3), 432–482. <https://doi.org/10.1002/2016JE005240>
- International Space Exploration Coordination Group (ISECG). (2018). *The Global Exploration Roadmap What is New in The Global Exploration Roadmap? January*, 1–36.
- Krasnopolsky, V. A. (2012). Titán's photochemical model: Further update, oxygen species, and comparison with Triton and Pluto. *Planetary and Space Science*, 73(1), 318–326.
<https://doi.org/10.1016/j.pss.2012.08.013>
- Lavvas, P. P., Coustenis, A., & Vardavas, I. M. (2008). Coupling photochemistry with haze formation in Titán's atmosphere, Part II: Results and validation with Cassini/Huygens data. *Planetary and Space Science*, 56(1), 67–99. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2007.05.027>
- Loison, J. C., Hébrard, E., Dobrijevic, M., Hickson, K. M., Caralp, F., Hue, V., Gronoff, G., Venot, O., & Bénilan, Y. (2015). The neutral photochemistry of nitriles, amines and imines in the atmosphere of Titán. *Icarus*, 247, 218–247.
<https://doi.org/10.1016/j.icarus.2014.09.039>

- Marten, A., Hidayat, T., Biraud, Y., & Moreno, R. (2002). New millimeter heterodyne observations of Titán: Vertical distributions of nitriles HCN, HC₃N, CH₃CN, and the isotopic ratio ¹⁵N/¹⁴N in its atmosphere. *Icarus*, *158*(2), 532-544.
- McKay, C. P., & Smith, H. D. (2005). Possibilities for methanogenic life in liquid methane on the surface of Titán. *Icarus*, *178*(1), 274–276. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2005.05.018>
- McKay, Christopher P. (2016). Titán as the abode of life. *Life*, *6*(1).
<https://doi.org/10.3390/life6010008>
- McLendon, C., Opalko, F. J., Illangkoon, H. I., & Benner, S. A. (2015). Solubility of Polyethers in Hydrocarbons at Low Temperatures. A Model for Potential Genetic Backbones on Warm Titáns. *Astrobiology*, *15*(3), 200–206. <https://doi.org/10.1089/ast.2014.1212>
- Miller, J. N., & Miller, J. C. (2002). *Estadística y quimiometría para química analítica* (No. 543.062: 519.23 MIL).
- Miller, S. L., & Urey, H. C. (1959). Organic compound synthesis on the primitive earth. *Science*, *130*(3370), 245-251.
- Mitchell, J. L., & Lora, J. M. (2016). The Climate of Titán. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, *44*(1), 353–380. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-060115-012428>
- Navarro-González, R., & Ramírez, S. I. (1997). Corona discharge of Titan's troposphere. *Advances in Space Research*, *19*(7), 1121-1133.
- Navarro-González, R. (2000). Nitrogen fixation in planetary environments: a comparison between mildly reducing and neutral atmospheres. In *Astrobiology* (pp. 85-96). Springer, Dordrecht.

- Russell, M. J., & Hall, A. J. (1997). The emergence of life from iron monosulphide bubbles at a submarine hydrothermal redox and pH front. *Journal of the Geological Society*, 154(3), 377–402. <https://doi.org/10.1144/gsjgs.154.3.0377>
- Sagan, C., Thompson, W. R., & Khare, B. N. (1992). Titan: a laboratory for prebiological organic chemistry. *Accounts of Chemical Research*, 25(7), 286-292.
- Schulze-Makuch, D., Fairén, A. G., & Davila, A. (2013). Locally targeted ecosynthesis: A proactive in situ search for extant life on other worlds. *Astrobiology*, 13(7), 674–678. <https://doi.org/10.1089/ast.2013.0995>
- Skoog, H. (2001). *Principios de Análisis Instrumental 5ª Edición*. Madrid, España: Mc Graw Hill.
- Sobral, H., Villagrán-Muniz, 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(20), 3158–3160. <https://doi.org/10.1063/1.1324986>
- Spohn, T., Breuer, D., & Johnson, T. (Eds.). (2014). *Encyclopedia of the solar system*. Elsevier.
- Stevenson, J., Lunine, J., & Clancy, P. (2015). Membrane alternatives in worlds without oxygen: Creation of an azotosome. *Science Advances*, 1(1). <https://doi.org/10.1126/sciadv.1400067>
- Teanby, N. A., Irwin, P. G. J., De Kok, R., Nixon, C. A., Coustenis, A., Bézard, B., & Howett, C. (2006). Latitudinal variations of HCN, HC3N, and C2N2 in Titán's stratosphere derived from Cassini CIRS data. *Icarus*, 181(1), 243-255.
- Traphagan, J. W. (2016). Science, culture and the search for life on other worlds. In *Science, Culture and the Search for Life on Other Worlds*. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-41745-](https://doi.org/10.1007/978-3-319-41745-5)

- Vinatier, S., Bézard, B., Fouchet, T., Teanby, N. A., de Kok, R., Irwin, P. G., & 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*(1), 120-138.
- Waite, J. H., Lewis, W. S., Kasprzak, W. T., Anicich, V. G., Block, B. P., Cravens, T. E., Fletcher, G. G., Luhmann, J. G., McNutt, R. L., Niemann, H. B., Parejko, J. K., Richards, J. E., Thorpe, R. L., Walter, E. M., & Yelle, R. V. (2004). THE CASSINI ION AND NEUTRAL MASS SPECTROMETER (INMS) 1 . Introduction and Scientific Background
The Cassini spacecraft will enter Saturn orbit in July 2004. During Cassini's 4-year exploration of the Saturn system, the INMS instrument will acquire d. *Space Science Reviews*, *114*, 113–231. <https://doi.org/10.1007/s11214-004-1408-2>
- Yeddanapalli, L. M. (1942). The decomposition of methane in glow discharge at liquid-air temperature. *The Journal of Chemical Physics*, *10*(5), 249–260.
<https://doi.org/10.1063/1.1723717>