



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES

Estudio de estabilidad de aldehídos y cetonas ante campos energéticos
en la Tierra primitiva

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

P R E S E N T A:
CLAUDIO ALEJANDRO FUENTES CARREÓN

Director de Tesis:
Dra. Alicia Negrón Mendoza
Instituto de Ciencias Nucleares

Ciudad Universitaria, Ciudad de México

Diciembre 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

Al comité tutor, compuesto por la Dra. Karina Cervantes y el Dr. Alejandro Heredia, por darse el tiempo de leer, analizar, guiar y criticar este trabajo durante los últimos 2 años.

A la Química Claudia Camargo Raya, por su invaluable ayuda en todos los experimentos realizados en este trabajo.

A la Dra. Adela Margarita Reyes Salas, responsable del laboratorio de Microscopia Electrónica de Barrido, ubicado en el instituto de Geología de la UNAM, por permitir el uso de los equipos e instalaciones para la caracterización de las muestras minerales.

A la Dra. Eva Mateo Martí, y al CAB INTA-CSIC por haberme aceptado para realizar la estancia académica que permitió completar este trabajo

A la Dra. Eva Mateo Martí, a Santos Gálvez Márquez, y a todo el equipo de trabajo por la ayuda prestada durante los 3 meses de estancia académica en Madrid, España

Al Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM por el apoyo académico, monetario e institucional que ayudaron a que la investigación pudiera completarse en tiempo y forma

A la Dra. Alicia Negrón Mendoza, por todo su invaluable apoyo, tanto académico como personal, que han permitido que sienta al laboratorio de Evolución Química del ICN como un segundo hogar.

Agradecimiento a los proyectos CONACYT 188689 y PAPIIT IN110919 por el apoyo otorgado para que la presente investigación pudiera llevarse a cabo. A CONACYT por la beca provista y al Posgrado en Ciencias de la Tierra por la oportunidad de realizar mis estudios en él.

A manera de dedicatoria...

La próxima vez que camine al filo de la orilla...

*Vean al explorador caminar a la orilla del lago del infinito
Bajo la luz carmesí del alba naciente
Relicto y reliquia de la época perdida
Su carga lo arrastra hacia el fango arcilloso
Génesis de la nueva química
Nueva alquimia se gesta en el caldo de lo ignoto*

*Abandonamos las viejas heridas
Uno de muchos huyendo de la tormenta del infinito
Y encontramos nuevas afrentas
Buscando consuelo en los brazos de una nueva madre
Encontraron sosiego en nuevas caricias*

*Pero continúas visitando la vieja tierra
Arrepentido de la tormenta
Pandora la caja ha abierto
Fuego surge en donde vieja arcilla hubo*

*¡Oh, viajero estelar, como te compadezco!
Arrastrado al fango por la carga de tu pena
Volviendo arcilla tú ser orgánico
¿Acaso, serás parte de la nueva entropía?
Sigue de pie, o continúa caminando*

*Vean al explorador alejarse de la orilla anegada
Bajo la tenue luz del ente lunar
Lecturas que confirman la nueva química
Arrastrando tras de sí arcilla
Regresa al hogar
Esperando a que lo alcance la tormenta del infinito*

No hay creación sin destrucción. Pero ambas son mutuamente exclusivas. Anhelamos la primera, repudiando la segunda, olvidando el principio y final. Recuperemos el deseo del fin, que es semilla de lo que más deseamos.

C.A.F.C.

Índice

Capítulo I

Introducción y Marco teórico.....	1
1.1. Estudio del origen de la vida y química prebiótica.....	1
1.2. Materia orgánica en el medio interestelar y cuerpos extraterrestres.....	3
1.3. Aldehídos y cetonas relevantes para síntesis abiótica.....	5
1.4. Delimitación temporal para la síntesis abiótica.....	7
1.5. Condiciones durante el Hadeano.....	8
1.6. Minerales y química prebiótica.....	12
1.7. Goethita: Características y ocurrencia en el Eo-Arqueano.....	13
1.8. Ambientes análogos.....	17

Capítulo II

Alcances y objetivos de la investigación.....	20
2.1 Planteamiento del problema.....	20
2.2 Objetivos.....	20

Capítulo III

Metodología.....	21
3.1 Diseño experimental.....	21
3.2 Materiales.....	22
3.3 Preparación de muestras y procedimiento experimental.....	24
3.4. Instrumentación general y técnicas experimentales.....	27
3.5. Análisis de muestras minerales.....	30
3.6 Análisis de muestras orgánicas.....	31

Capítulo IV

Resultados.....	34
4.1 Caracterización de muestras minerales.....	33
4.2. Muestras control.....	41
4.3. Experimentos de simulación de condiciones del área geotérmica Kverkfjöll.....	47
4.4. Productos de descomposición de DL-gliceraldehído en presencia de goethita bajo las condiciones simuladas del área geotérmica Kverkfjöll.....	59

Capítulo V

Análisis y discusión de resultados.....	67
5.1. Cuantificación de analitos.....	67
5.2. Caracterización mineral de FeO(OH).....	67
5.3. Interacción orgánico/mineral.....	69
5.4. Comportamiento y reactividad del sistema FeO(OH)/DL-gliceraldehído bajo las condiciones simuladas del área geotérmica Kverkfjöll.....	72
5.5. Comportamiento de los productos de reacción a diferentes tiempos de termólisis.....	82
5.6. Importancia en síntesis abiótica de las moléculas formadas.....	83
5.7. Implicaciones en química prebiótica.....	84

Capítulo VI

Conclusión.....	85
-----------------	----

Referencias.....	87
------------------	----

Anexo I

Conceptos fisicoquímicos relevantes para esta investigación.....	95
Fundamentos de la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS).....	95
Fundamentos básicos de reactividad de aldehídos y cetonas.....	96
Fundamentos básicos de adsorción y modelos de adsorción.....	99

Anexo II

Material suplementario.....	103
Cromatogramas HPLC de productos de descomposición de DL-gliceraldehído (como sus 2,4-dinitrofenilhidrazonas) a diferentes tiempos de termólisis.....	103

Índice de Tablas

Tabla 1. Especies moleculares relevantes para este estudio detectadas en el MI (McGuire, 2018).....	3
Tabla 2. Moléculas orgánicas detectadas en superficies cometarias.....	4
Tabla 3. Condiciones terrestres durante el Hadeano y Arqueano temprano.....	9
Tabla 4. Flujo de energía de diferentes fuentes energéticas en la Tierra primitiva.....	11
Tabla 5: Propiedades físicas y químicas de la goethita.....	13
Tabla 6: Condiciones cromatográficas para los diferentes tipos de analitos a identificar.....	25
Tabla 7. Parámetros cristalográficos de la muestra de goethita.....	35
Tabla 8. Microanálisis por EDS de los cristales de goethita.....	37
Tabla 9. Comparación de energías de enlace de XPS para goethita y hematita.....	38
Tabla 10. D.O. de acetona a diferentes concentraciones.....	40
Tabla 11. Sorción de acetona sobre goethita.....	42
Tabla 12. Datos para la construcción de la isoterma acetona/FeOOH.....	43
Tabla 13. Energía de enlaces de gliceraldehído.....	46
Tabla 14. Energía de enlace de goethita bajo radiación UV y 7 mbar CO ₂	47
Tabla 15. Energía de enlace de goethita después de la interacción con gliceraldehído en un análogo de área geotérmica Arqueana.....	50
Tabla 16. Energías de enlace del sistema goethita/orgánico después de irradiación UV a 7 mbar de CO ₂	53
Tabla 17. Área de derivado de DL-gliceraldehído a diferentes concentraciones.....	56
Tabla 18. Valores de área y concentración de DL-gliceraldehído remanente en la muestra.....	57
Tabla 19. Productos de descomposición formados bajo las condiciones experimentales.....	60
Tabla 20. Resultados de la prueba de Bial para identificación de pentosas y hexosas en las muestras experimentales.....	63
Tabla 21. Producto de descomposición de DL-gliceraldehído bajo las condiciones simuladas del área geotérmica Kverkfjöll.....	65
Tabla 22. Área bajo la curva de C-OH, C-N y CO ₂ -a diferentes condiciones experimentales.....	72

Índice de Figuras

Figura 1. Reacción de la formosa.....	5
Figura 2. Gliceraldehído y su posible papel en la síntesis abiótica.....	6
Figura 3. Constricciones para la ubicación temporal de la evolución química.....	7
Figura 4. Estructura de goethita.....	14
Figura 5. Celda unidad de goethita.....	15
Figura 6. Geografía de Islandia.....	18
Figura 7. Área geotérmica Kverkfjöll como análogo de un ambiente geotérmica primitivo.....	19
Figura 8. Diagrama del procedimiento experimental.....	21
Figura 9. Planetary Atmospheres and Surfaces Chamber (PASC).....	23
Figura 10. Reacción de formación de 2,4-dinitrofenilhidrazona de aldehídos y cetonas.....	26
Figura 11. Mecanismo de reacción de la prueba de Bial.....	26
Figura 12. Arreglo experimental del sistema Gliceraldehído + FeO(OH).....	29
Figura 13. Espectro ATR-FTIR de goethita.....	33
Figura 14. Imagen de MEB de cristales de goethita.....	34
Figura 15. Imagen de MEB de cristales de goethita.....	35
Figura 16. Patrón de DRX de las muestras minerales.....	36
Figura 17. Representación de la estructura cristalina de las muestras de goethita.....	36
Figura 18. Espectros XPS de C, O, Fe y N de goethita.....	39
Figura 19. Respuesta UV de acetona y DL-gliceraldehído.....	40
Figura 20. Curva de calibración de acetona a 265 nm.....	41
Figura 21. Cinética de sorción de acetona y catálisis de gliceraldehído.....	42
Figura 22. Isotherma de sorción para acetona en goethita.....	44
Figura 23. Espectros ATR-FTIR de la superficie de goethita después de la sorción de acetona y DL-gliceraldehído.....	45

Figura 24. Espectros XPS de C, O, Fe y N de goethita bajo radiación UV y 7 mbar CO ₂	48
Figura 25. Espectros XPS de C, O, Fe y N de goethita (5 horas de contacto con DL-gliceraldehído).....	51
Figura 26. Espectros XPS de C, O, Fe y N de goethita (10 horas de contacto con DL-gliceraldehído).....	52
Figura 27. Espectros XPS de C, O, Fe y N de goethita (5 horas de contacto con DL-gliceraldehído e irradiación con UV a 7 mbar CO ₂).....	54
Figura 28. Espectros XPS de C, O, Fe y N de goethita (10 horas de contacto con DL-gliceraldehído e irradiación con UV a 7 mbar CO ₂).....	55
Figura 29. 29. Curva de calibración del derivado de DL-gliceraldehído 2,4-dinitrofenilhidrazona a 360 nm.....	57
Figura 30. Descomposición de DL-gliceraldehído en las condiciones simuladas del área geotérmica Kverkfjöll.....	58
Figura 31. Cromatogramas HPLC-UV de aldehídos estándar como 2,4-dinitrofenilhidrazonas	59
Figura 32. Cromatogramas HPLC-UV de muestras expuestas a 2, 4 6 y 8 horas de termólisis bajo las condiciones simuladas del área geotérmica Kverkfjöll.....	60
Figura 33. Cromatogramas HPLC-UV carbohidratos estándar.....	61
Figura 34. Cromatogramas HPLC-UV de muestras expuestas a 2, 4 6 y 8 horas de termólisis bajo las condiciones simuladas del área geotérmica Kverkfjöll (carbohidratos).....	62
Figura 35. Complejos de esfera externa y adsorción de acetona en goethita.....	68
Figura 36. Equilibrios moleculares de gliceraldehído en disolución acuosa.....	69
Figura 37. Unión superficial de DL-gliceraldehído con goethita.....	70
Figura 38. Cambio del area de diferentes componentes de XPS en las diferentes condiciones experimentales.....	71
Figura 39. Mecanismo propuesto de la descomposición del DL-gliceraldehído a 50 °C en un medio ácido.....	75
Figura 40. Efecto de la concentración de H ₂ SO ₄ en la formación de los analitos identificados ...	76

Figura 41. Mecanismo de reacción para la formación de cetohexosas.....	77
Figura 42. Condensación de DL-gliceraldehído por acción de la superficie de goethita.....	77
Figura 43. Mecanismo de reacción para la formación de aldopentosas.....	78
Figura 44. Interconversión aldopentosa-cetopentosa en medio ácido.....	79
Figura 45. Interconversión cetohexosa-aldohexosa en medio ácido.....	79
Figura 46. Condensación aldólica de acetaldehído y gliceraldehído.....	80

Anexo I

Figura IA. Oxidación de aldehídos y cetonas.....	94
Figura IB. Adición nucleofílica de H ₂ O durante la hidratación de formaldehído.....	94
Figura IC. Equilibrio entre los isómeros ceto y enol de acetona.....	95
Figura ID. Formación de hemiacetal por medio de la adición nucleofílica de un alcohol.....	96
Figura IE. Formación del dímero hemiacetal cíclico de DL-gliceraldehído.....	96
Figura IF. Diferentes tipos de isoterma de adsorción.....	99

Anexo II

Figura IIA. Cromatograma de DL-gliceraldehído estándar como su 2,4-dinitrofenilhidrazona.....	101
Figura IIB. Cromatograma de la muestra experimental de DL-gliceraldehído expuesta a 2 horas de termólisis.....	101
Figura IIC. Cromatograma de la muestra experimental de DL-gliceraldehído expuesta a 4 horas de termólisis.....	102
Figura IID. Cromatograma de la muestra experimental de DL-gliceraldehído expuesta a 6 horas de termólisis.....	102
Figura IIE. Cromatograma de la muestra experimental de DL-gliceraldehído expuesta a 6 horas de termólisis.....	103

Resumen

El estudio en años recientes de la composición química del medio interestelar ha descubierto materia orgánica, distribuida en diferentes regiones de este espacio (McGuire, 2018). Entre las moléculas detectadas se encuentran aldehídos y cetonas, compuestos orgánicos cuya característica principal es poseer el grupo C=O (comúnmente conocido como carbonilo). Adicionalmente, estas moléculas han sido detectadas como componentes de una parte del reservorio de materia orgánica en cometas.

Se cree que los aldehídos y cetonas jugaron un papel fundamental en la síntesis abiótica de compuestos orgánicos durante la Tierra primitiva, al actuar como una fuente de carbohidratos y de otras moléculas orgánicas sencillas, como aminoácidos (Kobayashi *et al.*, 2019). De las moléculas que se cree pudieron existir hace aproximadamente 4.0 Ga, destacan el gliceraldehído, que pudo haber actuado como molécula precursora en la síntesis de carbohidratos (Weber, 2007) y la acetona, la cetona más simple detectada en cometas por medio de medición *in situ* (Goesmann *et al.*, 2015).

El presente trabajo tiene como objetivo estudiar la estabilidad de gliceraldehído (C₃H₆O₃) y acetona (C₃H₆O) en disolución acuosa a bajos pH y altas temperaturas (50 °C), condiciones simuladas en laboratorio del área geotérmica del volcán Kverkfjöll, Islandia. Dicha zona puede considerarse como un sistema análogo a las posibles áreas geotérmicas (Bryant *et al.*, 2013) que pudieron haber existido durante el Arqueano temprano (aprox. 4.0 Ga). Adicionalmente a las condiciones fisicoquímicas empleadas, se utilizó una fase mineral (Goethita), como parte de la simulación del sistema geológico antiguo, la cual se cree que pudo haber existido en los sistemas antes mencionados (Hazen *et al.*, 2013)

Los resultados derivados de esta investigación sugieren que tanto gliceraldehído como acetona son lábiles al someterse a condiciones ácidas y de alta temperatura. La acetona es volátil en dicho sistema, mientras que gliceraldehído se descompone en múltiples aldehídos de baja masa molecular (formaldehído, acetaldehído, glioxal y piruvaldehído). Estos productos de descomposición se convierten en partícipes de reacciones de condensación aldólica ácida, las cuales dan origen a múltiples productos de reacción, entre los que destacan hexosas y pentosas, incluyendo ribosa (C₅H₁₀O₅). Adicionalmente, se propone que la fase mineral actúa como un agente catalizador de las reacciones de condensación, así como un agente protector ante radiación UV de los productos de condensación. Estos resultados sugieren que gliceraldehído pudo haber sido una fuente de carbohidratos y de aldehídos durante el Arqueano temprano, siendo su descomposición y reactividad determinadas por el medio, lo cual sugiere una estrecha relación entre los sistemas químicos y geológicos durante los primeros años de la historia terrestre.

Capítulo I

Introducción

1.1 Estudio del origen de la vida y química prebiótica.

El interés por el estudio del origen de la vida tiene raíces antiguas. Anaximandro, filósofo de la antigua Grecia, propuso que toda la materia tenía su origen en el *ápeiron*, término que empleaba para describir la naturaleza sin límite del universo. Pensadores posteriores propusieron ideas similares, que pueden resumirse en lo que fue la primera hipótesis del origen de la vida, la generación espontánea, idea fundamentada en la suposición de que todos los seres vivos se formaban a partir de material inorgánico. Esta afirmación permaneció sin refutar desde la antigüedad hasta la edad moderna. No fue hasta 1668 cuando Francesco Redi, considerado el padre de la biología experimental, diseñó una serie de experimentos¹ con el objetivo de someter a prueba la hipótesis de la generación espontánea. Sus pruebas, junto con los resultados de los experimentos posteriores llevados a cabo por Louis Pasteur¹, en 1859 refutaron en su totalidad lo que se creía hasta ese entonces una idea inviolable.

Respecto al estudio científico del origen de la vida, se han propuesto múltiples hipótesis alternativas que intentan explicar este problema. La mayoría de estas ideas se basan en el origen de los seres vivos a partir de la organización de compuestos orgánicos en entidades químicas auto replicativas. Una de estas hipótesis es la panspermia, la cual sugiere que dichas unidades auto replicativas fueron formadas en un ambiente extraterrestre, llegando a la Tierra por medio de impactos de meteoritos. Sin embargo, existe poca evidencia que sostenga la veracidad de esta idea.

Friederich Wöhler, en 1828, demostró que se podía sintetizar urea calentando cianato de amonio, sin necesidad de un proceso biológico. En 1850 Adolph Strecker sintetizó alanina a partir de una mezcla de acetaldehído, amoníaco y cianuro de hidrógeno. Posteriormente, Butlerov sintetizó carbohidratos a partir de la polimerización de formaldehído en medios alcalinos. En 1904, Alfonso Luis Herrera propuso una nueva disciplina llamada “plasmogenia” en un intento de explicar, de forma científica, el origen de sistemas celulares a partir de material inorgánico (Si bien sus ideas fueron incorrectas, sentaron la base para un estudio metódico del origen de la vida). Estos estudios sentaron la base para los estudios de la síntesis de compuestos de importancia biológica a partir de compuestos inorgánicos.

Sin embargo, la mayoría de estas ideas no se enfocaron en simular la síntesis de estos compuestos en ambientes primitivos simulados. No fue hasta 1924 que Alexander Ivanovich Oparin y John Burdon Haldane propusieron, de forma individual pero simultánea, que en la Tierra primitiva ocurrió la síntesis de compuestos orgánicos a partir de una atmósfera de carácter reductor

¹ Para una descripción a detalle de los experimentos diseñados por Redi y Pasteur, y sus implicaciones en el estudio del origen de la vida, revisar la obra “*El origen de la vida: evolución química y evolución biológica*”, de Antonio Lazcano (Ed. Trillas, 1989).

(compuesta de CH₄, NH₃, H₂). Estos nuevos compuestos se acumularon en una “sopa primitiva”, concentrándose y formando, a la larga, polímeros orgánicos, y, ultimadamente, vida. Harold Urey y Stanley Miller, en 1952, lograron sintetizar aminoácidos a partir de una atmósfera reductora, comprobando experimentalmente la hipótesis de Oparin-Haldane

La inclusión de un ambiente geológico en los experimentos de química prebiótica desencadenó la prevalencia de estudios de este tipo, dando pie al surgimiento de múltiples hipótesis que intentan explicar cómo surgieron los primeros seres vivos durante la Tierra primitiva. Una de estas ideas es la química prebiótica atmosférica, que propone que los primeros compuestos orgánicos fueron sintetizados en una atmósfera reductora (rica en CH₄, H₂, N₂ y H₂O) expuesta a fuentes de energía. Otras hipótesis proponen que la síntesis de estos compuestos orgánicos pudo haber sido catalizada por medio de la concentración de estas moléculas en superficies minerales, o por medio de la síntesis en medios hidrotermales. Estas hipótesis abarcan diferentes áreas del conocimiento científico (física, química, geología), por lo cual, el estudio del origen de la vida puede considerarse, en palabras de John Bernal, un problema que requiere de una perspectiva multidisciplinaria.

Actualmente, los estudios de origen de la vida a partir de química prebiótica requieren simulaciones multifactoriales de las condiciones fisicoquímicas de estos supuestos procesos químicos, considerando el entorno geológico en el cual pudieron haber ocurrido dichas transformaciones (Dalai *et al.*, 2016). Adicionalmente, es necesario considerar las fuentes de energía disponibles en ese entonces y capaces de iniciar reacciones de síntesis abiótica, siendo consideradas la energía UV, térmica y la radiación ionizante como los principales candidatos.

Otra parte fundamental de estas simulaciones experimentales es la materia prima de la cual parten las reacciones de síntesis. En particular, se utilizan moléculas orgánicas simples que se cree pudieron haber formado parte del reservorio de materia orgánica de la Tierra primitiva. De esta materia orgánica, son de particular interés los aldehídos y cetonas, debido a que múltiples estudios los han considerado como precursores de carbohidratos y moléculas similares a carbohidratos (“sugar like molecules”), polímeros que juegan un papel importante en la constitución de dos biomoléculas vitales para los seres vivos, el ADN y ARN (Lazcano, 1983).

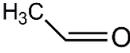
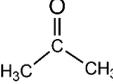
El estudio del origen de la vida y la química prebiótica es infinitamente más complejo a lo descrito en esta breve introducción, ya que requiere de los conocimientos de múltiples áreas de la ciencia para construir un análisis coherente de las posibles condiciones que dieron origen a las primeras biomoléculas, y, eventualmente, vida.

1.2. Materia orgánica en el medio interestelar y cuerpos extraterrestres

El medio interestelar (MI), definido comúnmente como la materia y radiación localizada en el espacio entre galaxias y sistemas estelares (Shaw, 2007), es la región donde se encuentra una amplia distribución de especies químicas orgánicas e inorgánicas. El estudio de esta región es vital para la comprensión de la evolución química del universo y la formación de sistemas solares/planetarios (McGuire, 2018). Dentro del MI se localizan las nubes moleculares, regiones donde predomina una mayor densidad de moléculas (orgánicas e inorgánicas), gas, hielo y polvo (Tielens, 2005). Es ampliamente conocido que a partir de estas regiones se forman los sistemas planetarios (Shaw 2007; Henning y Semenov, 2013; Tielens, 2005), por lo que, es muy probable que el contenido molecular de dichas regiones sea heredado en los cuerpos planetarios formados.

Hasta la fecha, se han detectado 204 especies moleculares, confirmadas por múltiples observaciones (McGuire, 2018). Las moléculas relevantes para en enfoque de este trabajo, que han sido detectadas en el MI² se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Especies moleculares relevantes para este estudio detectadas en el MI (McGuire, 2018)

<i>Molécula</i>	Nombre	Estructura
H_2CO	Formaldehído	
$HCOOH$	Ácido fórmico	
CH_3CHO	Acetaldehído	
CH_2OHCHO	Glicolaldehído	
$(CH_3)_2CO$	Acetona	

² Para un catálogo actualizado anualmente con todas las detecciones moleculares del MI revisar el trabajo de Brett A. McGuire, incluido en las referencias.

La hipótesis más aceptada de formación planetaria propone que estos se forman por medio de impactos de cuerpos de tamaño y composición variable (planetésimos) dentro de un disco protoplanetario. Estos cuerpos, al impactar entre sí, van aumentando su tamaño gradualmente (acreción), hasta formar un planeta. Respecto a la Tierra, se cree que se formó por acreción de material de tipo condrítico, con aporte de material volátil por parte de cometas (Shaw, 2007).

Los cometas, considerados como depósitos de materia prístina que data de la época de la formación de nuestro sistema planetario (Goesmann *et al.*, 2015; Shaw, 2007), se consideran los principales cuerpos responsable del aporte de componentes orgánicos y materia volátil durante la formación planetaria y, por lo tanto, la fuente de los reservorios de materia orgánica disponible para la síntesis abiótica (Shaw, 2007, De Marcellus *et al.*, 2015; Altwegg *et al.*, 2016). Se han realizado múltiples observaciones de cometas con el fin de elucidar su composición química (Shaw, 2007); sin embargo, solo la misión Rosetta, lanzada por la Agencia Espacial Europea (ESA, por sus siglas en inglés) ha logrado detectar *in situ* la composición de un cometa, 67/P Churyumov-Gerasimenko. Las moléculas detectadas por volatilización de los hielos superficiales del cometa (Goesmann *et al.*, 2015), se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Moléculas orgánicas detectadas en superficies cometarias

Nombre	Fórmula	Cuerpo cometario	Referencia
Cianuro de hidrogeno	HCN		
Metilamina	CH ₃ NH ₂	67/P Churyumov-Gerasimenko	(Goesmann <i>et al.</i> , 2015)
Acetaldehído	CH ₃ CHO		
Glicolaldehído	CH ₂ OHCHO		
Acetona	CH ₃ COCH ₃		
Formaldehído	H ₂ CO	C/1995 O1 (Hale-Bopp) (abundante en este cuerpo cometario. Detectada en 13 cometas adicionales)	(Biver <i>et al.</i> , 2002)

A pesar de su ausencia en la materia superficial de 67/P Churyumov-Gerasimenko (cuya ausencia se explica al haber muestreado una zona con déficit en material volátil) (Goesmann *et al.*, 2015) la molécula de formaldehído ha sido detectada en múltiples cuerpos cometarios (Tabla 2.)

1.3. Aldehídos y cetonas relevantes para síntesis abiótica

De los múltiples compuestos orgánicos detectados en el MI y en cometas (Tablas 1 y 2), destacan formaldehído, acetaldehído y glicolaldehído, compuestos con el grupo C=O y baja masa molecular, que se cree fueron los posibles precursores de polímeros más complejos; específicamente, carbohidratos y moléculas “sugar like” (Kobayashi *et al.*, 2019). Se ha propuesto a la reacción de la formosa como un mecanismo de formación de carbohidratos a partir de la polimerización de formaldehído en condiciones alcalinas y en presencia de un catalizador inorgánico, usualmente Ca(OH)₂ y CaCO₃ (Shaw, 2007). Debido a que la reacción es autocatalítica y que produce una amplia variedad de carbohidratos, se ha considerado como la principal fuente de estos polímeros en un ambiente primitivo (Shapiro, 1998; Shaw, 2007; Kobayashi *et al.*, 2019).

Sin embargo, la reacción de la formosa es un mecanismo complejo (Figura 1), cuyos catalizadores inorgánicos, previamente mencionados, han sido propuestos como minerales que difícilmente pudieron existir en ambientes acuosos. Adicionalmente, se producen múltiples productos de reacción, lo cual limita el rendimiento de los posibles productos de mayor interés para el surgimiento de la vida (ribosa) (Shapiro, 1988). Por estas razones, en los últimos años ha surgido la necesidad de buscar mecanismos alternos de formación de carbohidratos y moléculas “sugar like”, que simulen condiciones más cercanas a las de la Tierra primitiva.

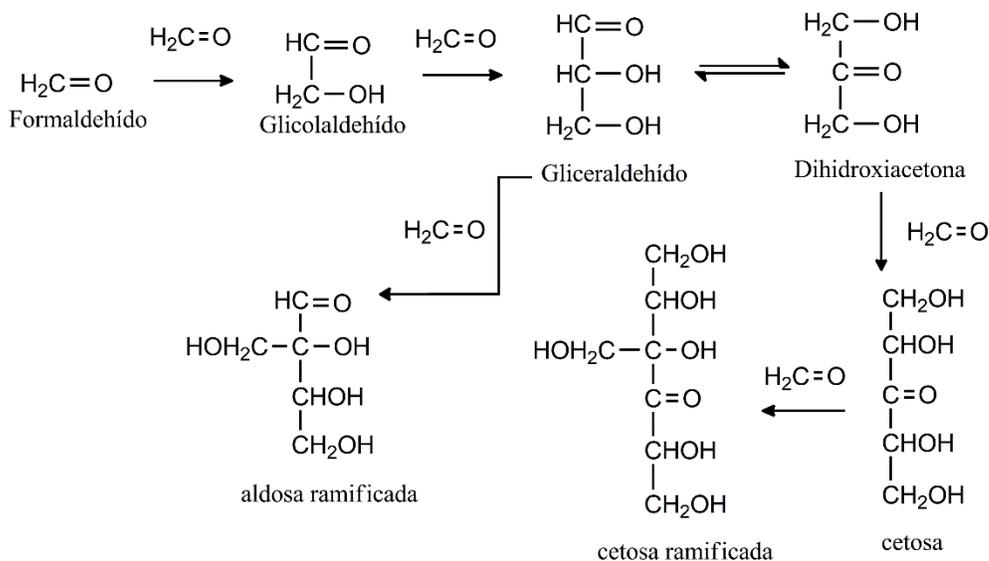


Figura 1. Reacción de la formosa. La polimerización de formaldehído forma mezclas de múltiples carbohidratos, reduciendo la selectividad del mecanismo hacia polímeros importantes, como la ribosa.

Una de las moléculas que ha sido propuesta como una fuente alternativa de carbohidratos es el gliceraldehído (Figura 2). Considerado como el carbohidrato más simple, se ha propuesto que esta aldosa puede formar reacciones autocatalíticas³ de síntesis de carbohidratos, bajo condiciones anóxicas (Weber, 2007) y con oxihidróxidos de Fe(III) actuando como catalizadores minerales (Weber, 1992). Adicionalmente, en presencia de una fuente de nitrógeno, puede sintetizarse alanina (Weber, 1985) y catalizar la interconversión entre monómeros y polímeros de carbohidratos. (Weber, 2001).). Esta molécula no ha sido detectada en el MI (McGuire, 2018), pero, la dihidroxiacetona, su forma cetona (Figura 2), fue detectada en la nube molecular Sagitario B2 (Weaver y Blake, 2005). Sin embargo, son necesarias observaciones futuras para confirmar la presencia de dicha molécula. En consecuencia, se puede suponer que gliceraldehído podría existir, en su forma cetona, en estas regiones. Dado que trabajos previos muestran que esta molécula, al ser expuesta a radiación ionizante, puede formar aldehídos de baja masa molecular (Cruz-Castañeda *et al.*, 201; Aguilar-Ovando *et al.*, 2018), es posible proponer a esta molécula como fuente de estos monómeros en el MI, cometas y en la Tierra primitiva.

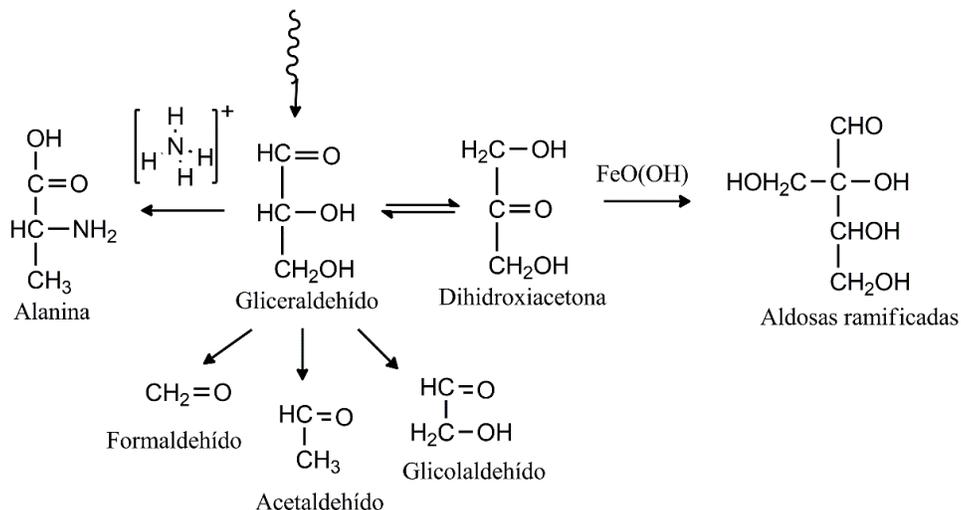


Figura 2. Gliceraldehído y su posible papel en la síntesis abiótica. Al ser expuesta a radiación ionizante, la molécula puede formar aldehídos de baja masa molecular. En presencia de diferentes catalizadores, puede formar aminoácidos o carbohidratos.

Otra de las moléculas orgánicas detectada en el MI (McGuire, 2018) y en cometas, específicamente, 67P Churyumov-Gerasimenko, es la acetona (Goesmann *et al.*, 2015). Si bien el papel de este compuesto en química prebiótica no ha sido estudiado, su presencia en los ambientes antes mencionados nos indica que posiblemente formó parte del reservorio de materia orgánica existente durante los albores terrestres.

³ Se define autocatálisis como un proceso en el cual el compuesto químico es capaz de inducir, continuar y controlar una reacción química sobre sí mismo. En la reacción de la formosa, el formaldehído utiliza unidades de formaldehído para sintetizar polímeros (dado que la unidad cambia su estructura, no se considera un catalizador). Los trabajos de Arthur L. Weber proponen un proceso similar a la reacción de la formosa, intercambiando la unidad de formaldehído por gliceraldehído.

1.4. Delimitación temporal para la síntesis abiótica

El surgimiento de vida en la Tierra debe ajustarse a una “*ventana de habitabilidad*” (Pearce *et al.*, 2018), la edad a la cual, en un planeta habitable, ocurrieron los procesos fisicoquímicos que dieron origen al surgimiento de los primeros seres vivos. Esta ventana de tiempo está limitada, por un lado, por los eventos geofísicos y astronómicos asociados a la formación planetaria (4.5-4.0 Ga), llamada el “*límite de habitabilidad*” (Pearce *et al.*, 2018); y por otro, por las primeras evidencias de vida (3.6 Ga), el “*límite de bioseñales*” (Pearce *et al.*, 2018). Una vez delimitado este intervalo se puede ubicar a la síntesis abiótica y evolución química en la línea temporal terrestre, dentro de la ventana de habitabilidad. En consecuencia, posiblemente estos eventos fisicoquímicos ocurrieron entre los 4.0 y 3.7 Ga (Figura 3), una vez estabilizado el sistema terrestre y antes del surgimiento de las primeras células (Pearce *et al.*, 2018).

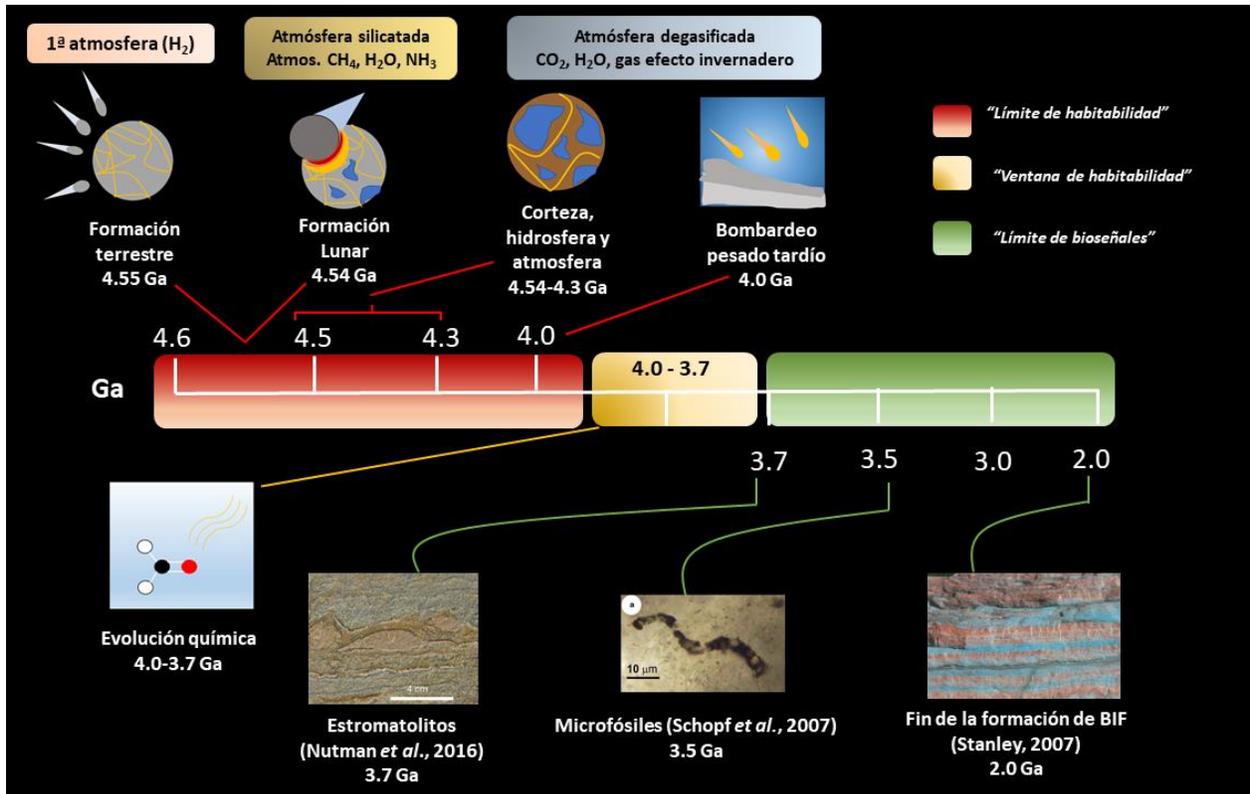


Figura 3. Constricciones para la ubicación temporal de la evolución química. Utilizando los límites propuestos por Pearce y colaboradores (2018), se puede limitar el intervalo de tiempo donde pudo ocurrir síntesis abiótica de 4.0 a 3.7 Ga, una vez finalizada la formación planetaria, (límite de habitabilidad) y antes de la aparición de los primeros microorganismos, (límite de aparición de bioseñales). Esta ventana de tiempo es la llamada ventana de habitabilidad, el intervalo de tiempo donde pudo ocurrir síntesis abiótica. (Adaptado de Pearce *et al.*, 2018).

1.5. Condiciones durante el Hadeano (4.5 Ga)

Una parte fundamental de las simulaciones de síntesis abiótica es la selección de condiciones fisicoquímicas que simulen adecuadamente los probables ambientes químicos, físicos y geológicos que existieron durante el primer eón terrestre. Para poder explicar las condiciones geofísicas durante la “ventana de habitabilidad”, es necesario conocer las condiciones fisicoquímicas y geológicas del Hadeano y Eo-arqueano que corresponden a las condiciones del albor del planeta, y que influyeron directamente sobre las primeras. Durante los primeros años de la formación planetaria, el flujo de energía térmica era aproximadamente tres veces mayor a la energía térmica actual (Stanley, 2009). Dicho exceso era consecuencia del calor remanente liberado durante la formación terrestre, proveyendo una cantidad de energía tal que permitió una alta tasa actividad volcánica (Zanhle, 2006). Es un hecho que los sistemas atmosféricos, hídricos y geológicos se encuentran interconectados por medio de ciclos, razón por la cual es posible hipotetizar sobre las posibles condiciones Hadeanas por medio de modelos de evolución atmosférica e hídrica.

Evolución temprana de la atmósfera terrestre (4.55-4.54 Ga)

Si bien es un tema ampliamente debatido, se cree que el origen de la atmósfera terrestre fue por medio de una “atmósfera primaria”, una envoltura de gases captados de la nebulosa solar (principalmente H_2) por los planetésimos encargados de la formación planetaria (Zanhle *et al.*, 2010). Dicha atmósfera tuvo una existencia fugaz, desapareciendo durante la fotoevaporación del disco protoplanetario. Esta capa gaseosa fue sucedida por una atmósfera secundaria, compuesta principalmente por desgasificación de material refractario (condritas) y volátil (hielos) condensado durante la formación del planeta. Estudios de desgasificación de condritas muestran que, posiblemente, esta estuvo compuesta por H_2O , CH_4 , N_2 , NH_3 y H_2^4 . (Zanhle *et al.*, 2010). Esta capa secundaria de gases se perdió al ocurrir el impacto de la proto-Tierra con un embrión planetario que dio origen a la Luna. La colisión, que ocurrió entre los primeros 100 Ma después de la formación del planeta, fundió la litosfera y dio origen a una atmósfera de vapor de silicatos, que condensó rápidamente, manteniéndose los materiales relativamente volátiles en la atmósfera, mientras que otros compuestos, como el H_2O , se incorporaron al manto. Dicho océano de lava se enfrió rápidamente (aproximadamente 2 Ma), liberando el agua capturada. Al solidificarse la litosfera, la temperatura descendió lo suficiente para condensar ciertos elementos y compuestos en la atmósfera de ese momento (como Na y H_2O), precipitando sobre la superficie y formando los primeros cuerpos de agua. El CO_2 , en equilibrio con los nuevos océanos, fue capturado en forma de carbonatos, reduciendo la temperatura superficial a aprox. 220K (Zanhle *et al.*, 2010). Durante

⁴ Si bien efectivamente en el pasado terrestre existió una atmósfera reductora, igual a la propuesta por Miller y Urey, cualquier compuesto orgánico formado muy posiblemente fue destruido debió a la inestabilidad de la superficie terrestre en ese entonces.

este periodo de tiempo, la atmósfera terrestre adquirió una composición dominada por CO₂ y H₂O, con trazas de CO y H₂ (Zahnle, 2006).

Condiciones después de la formación de los primeros océanos (4.54-4.0 Ga)

La baja luminosidad del Sol (paradoja del sol débil), aunada a la disminución de los niveles de CO₂ atmosférico, es indicativo de que, muy probablemente, la superficie terrestre después de 4.4 Ga se encontraba parcialmente congelada (Zahnle *et al.*, 2010). Sin embargo, el flujo de calor geotérmico fue lo suficientemente alto para fundir el hielo de las zonas congeladas, liberando CO₂ proveniente de la actividad volcánica. Eventualmente, con ayuda de los posibles impactos asociados al bombardeo pesado tardío⁵, la Tierra elevó su temperatura superficial lo suficiente para mantener océanos de agua líquida en su superficie (Zahnle, 2006). A finales del Hadeano (< 4.0 Ga), por lo tanto, predominaba una atmósfera pobre en O₂ y rica en gases invernadero, de los cuales CO₂ fue la especie más abundante (Zahnle, 2006). Adicionalmente, N₂ se encontraba presente en cantidades considerables (Kasting, 1993). Respecto a la temperatura superficial, si bien se ha propuesto que a finales del Hadeano esta era alta (arriba de 50 °C) (Stanley, 2009; Zahnle *et al.*, 2010; Knauth *et al.*, 2003), estudios recientes proponen que esta no era mayor a los 30 °C (Sleep y Hessler, 2006), razón por la cual este tema sigue abierto a debate. Es durante este periodo de tiempo cuando la síntesis abiótica pudo haber ocurrido, utilizando múltiples fuentes de energía como promotoras de reacciones químicas; mientras que los sistemas hidrotermales (Dalai *et al.*, 2006), mares y charcas someras (Zahnle *et al.*, 2010) pudieron actuar como ambientes concentradores de materia orgánica. A manera de resumen, en la Tabla 3 se muestran las condiciones ambientales de la Tierra durante los periodos de tiempo descritos:

Tabla 3. Condiciones terrestres durante el Hadeano y Eo-Arqueano

Edad (Ga)	Composición atmosférica	Condiciones particulares	Referencia
4.55 Formación	H ₂	Presencia de CH ₄ , NH ₃ y H ₂ O en cantidades mínimas	1
4.55-4.54 Antes de la formación lunar	H ₂ O, CH ₄ , NH ₃ , N ₂	Composición determinada por experimentos de desgasificación de material condritico. El gas exudado depende del tipo de condrita	1
4.54 Formación lunar	SiO, Na, Cl, O ₂ , H ₂ O, CO ₂	Océano de lava. Al enfriarse el planeta, precipitan todos los componentes atmosféricos	1,2
4.54-4.0 Ga Después de la formación lunar	CO ₂ , H ₂ O, N ₂	La captura de CO ₂ y la baja luminosidad solar pudieron haber reducido considerablemente la temperatura superficial	1,4
4.0-3.8 Ga Arqueano	CO ₂ , H ₂ O, N ₂	Trazas de O ₂ en la atmósfera. Temperatura superficial cercana a 273K	1,3

Referencias: 1: (Zahnle *et al.*, 2010), 2: (Léger *et al.*, 2011), 3: (Sleep y Hessler, 2006), 4: (Kasting, 1993)

⁵ Si bien hipótesis recientes ponen en duda la existencia del bombardeo pesado tardío (Mann, 2018), no se tiene evidencia concreta de que dicho evento no ocurrió. Lo que sí se conoce es que, independientemente si este evento ocurrió, la tasa de impactos por cuerpos extraterrestres era mucho más alta a la actual.

Fuentes de energía en los eones Hadeano y Eo-Arqueano

Las fuentes de energía existentes durante la ventana de habitabilidad dependen, principalmente, de fuentes endógenas (energía geotérmica, decaimiento radioactivo, descargas eléctricas) y fuentes exógenas (radiación solar, radiaciones de alta energía). La mayoría de los trabajos de química prebiótica se enfocan en el uso de radiación UV como fuente de energía (Garzón y Garzón, 2001), aunque es importante notar que la presencia de la atmósfera terrestre en este periodo de tiempo pudo haber limitado su efecto en la síntesis abiótica a las capas superiores atmosféricas (Zahnle *et al.*, 2010). Sin embargo, esto no disminuye el impacto de dichas fuentes de energía en los procesos de síntesis abiótica.

Radiación UV

Tradicionalmente, en experimentos de química prebiótica, la radiación UV y las descargas eléctricas se han considerado como las fuentes más viables de energía durante la tierra primitiva, al considerarse que existían en relativa “abundancia” respecto a otras. En particular, se ha dicho que la disponibilidad de la radiación UV pudo haber sido “100 veces mayor a la de otras fuentes” (Sagan y Khare, 1971).

Se considera a este tipo de radiación como importante para la química prebiótica debido a que es lo suficientemente energética para ionizar moléculas y afectar la estructura electrónica de moléculas. La naturaleza ionizante de este tipo de radiación implica que puede participar en procesos de fotólisis de moléculas orgánicas de importancia prebiótica, y a la vez, llevar a cabo reacciones fotoquímicas que sintetizan moléculas orgánicas (Sagan, 1973). La radiación UV actúa como fuente de moléculas de importancia prebiótica, como formaldehído, por medio de la foto reducción de CO₂ con H₂O, gases que se cree pudieron formar parte de la atmosfera de la Tierra primitiva (Cleaves, 2008). Actualmente, se ha mostrado que la radiación UV juega un papel importante en la síntesis de aminoácidos y precursores de aminoácidos (Ranjan y Sasselov, 2017).

Para poder determinar el papel de este tipo de radiación en los procesos de síntesis abiótica, es necesario considerar la disponibilidad de dicho tipo de energía en la Tierra primitiva para iniciar reacciones fotoquímicas. Como se mencionó anteriormente, las capas atmosféricas superiores limitan el impacto de la radiación UV (Zahnle *et al.*, 2010). H₂O y CO₂ actúan como filtro de radiación UV con $\lambda < 198$ nm, considerada como potencialmente dañina para compuestos orgánicos, permitiendo a la vez el flujo de radiación UV con $\lambda > 200$ nm, valor considerado como el ideal para experimentos de química prebiótica. (Ranjan y Sasselov, 2017). El flujo total estimado de radiación UV durante esta época del planeta se muestra en la Tabla 4.

Energía térmica

La principal fuente de energía térmica a los 4.0 Ga eran los sistemas hidrotermales. Se ha considerado que estos pudieron haber formado gradientes de concentración, temperatura, y condiciones óxido-reductoras que pudieron haber favorecido la síntesis abiótica (Dalai *et al.*, 2016). Los sistemas hidrotermales más conocidos son las fuentes hidrotermales, donde predominan, de forma general, pH ácidos (2-3), gases como CO₂ y H₂S disueltos, y temperaturas del líquido emitido por la ventila entre los 250-400 °C (en algunos casos, el fluido emitido puede ser supercrítico). Estas condiciones de pH, contenido gaseoso y temperatura⁶ de fluido hidrotermal son comunes entre sistemas. Sin embargo, dependiendo de la geología del manantial (o del área circundante), estos parámetros pueden cambiar, modificando la acidez del medio y los gases y fases minerales presentes (Dalai *et al.*, 2016).

A manera de resumen, en la Tabla 4 se muestran el flujo de energía (medido en Joules absorbidos por unidad de área durante un año terrestre) de las principales fuentes de energía disponibles para iniciar reacciones de síntesis abiótica durante la ventana de habitabilidad, hace 4.0 Ga.

Tabla 4. Flujo de energía de diferentes fuentes energéticas en la Tierra primitiva

<i>Fuente energía</i>	Flujo de energía (J/m² año)	Referencia
<i>UV</i> ($\lambda < 300 \text{ nm}$)	1.42x10 ⁸	Miller et al., 1976
<i>UV</i> ($\lambda < 150 \text{ nm}$)	7.1x10 ⁴	Garzón y Garzón, 2001
<i>Descargas eléctricas</i>	1.7x10 ⁵	Garzón y Garzón, 2001
<i>Radioactividad</i>	1.15x10 ⁶	Garzón y Garzón, 2001
<i>Energía térmica</i> (<i>incluye actividad volcánica</i>)	6x10 ³	Garzón y Garzón, 2001
<i>Rayos cósmicos</i>	60	Garzón y Garzón, 2001

⁶ En una ventila hidrotermal profunda, el fluido puede ser supercrítico debido a las altas presiones del fondo marino. En un medio somero (presión cercana a la atmosférica), el fluido estará en estado líquido.

1.6. Minerales y química prebiótica

Dentro del contexto de evolución química y síntesis abiótica, puede considerarse que la vida surgió como un proceso químico natural (Hazen, 2005); que pudo haber sido catalizado por factores presentes naturalmente en el ambiente. Estos pudieron ser las superficies minerales. En 1947, J.D. Bernal propuso que las arcillas y los minerales fueron necesarios para concentrar materia orgánica sobre su superficie, protegerla de la radiación UV y catalizar reacciones de polimerización (Ferris, 2018). Actualmente, múltiples investigadores han propuesto que los minerales fueron clave en todos los procesos asociados al surgimiento de la vida; desde ayudar a concentrar y seleccionar moléculas orgánicas en su superficie, hasta ser considerados como una entidad con propiedades similares a la de seres vivos⁷ (Hazen, 2005).

Si bien se han propuestos múltiples roles para diversas fases minerales durante la síntesis abiótica, en este trabajo se enfocará la discusión en el posible papel que los óxidos e oxihidróxidos de hierro desempeñaron para la polimerización, concentración y catálisis de moléculas orgánicas sencillas (carbohidratos y aminoácidos).

Evolución mineral entre 4.0 a 3.8 Ga

Dado que la mineralogía terrestre evolucionó como consecuencia de procesos químicos, físicos y biológicos, es necesario determinar cuáles son las probables fases minerales existentes durante el Eo-Arqueano. Durante la formación planetaria, predominaron minerales condríticos, principalmente silicatos ferromagnesianos (serie del olivino) y fases minerales asociadas a alteración acuosa, térmica y de impacto (Hazen *et al.*, 2008). Por lo tanto, las fases minerales subsecuentes fueron derivadas de este material condrítico, y modificadas posteriormente por procesos tectónicos, volcánicos y de intemperismo. En consecuencia, después de la formación de la corteza terrestre (4.55 Ga) la variedad mineral se diversificó. En particular, óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos pudieron estar presentes después de la presencia de agua líquida en la superficie, aproximadamente entre 4.55 y 4.0 Ga (Hazen *et al.*, 2003). Para el caso particular de los óxidos de hierro, estos pudieron haber existido en depósitos sedimentarios de sistemas hidrotermales (Shanker *et al.*, 2011) y en depósitos sedimentarios de hierro oxidado (formaciones de hierro bandeado) (Hazen *et al.*, 2008).

⁷ Esta afirmación se refiere en particular a la hipótesis de las “arcillas vivientes”, propuesta por Graham Cairns-Smith, donde propone que el arreglo molecular y químico de la estructura de las arcillas se asemeja a un gen.

1.7. Goethita: Características y ocurrencia en el Eo-Arqueano

La *goethita* (formula química: α -FeOOH) es un oxihidróxido de Fe(III). Este mineral es común en la naturaleza y se puede sintetizar fácilmente en laboratorio. La formación de los óxidos de Fe(III) involucra, de forma general, el intemperismo aeróbico de rocas ígneas (Cornell y Schwertmann, 2003). Sus propiedades físicas y químicas se muestran en la Tabla 5:

Tabla 5: Propiedades físicas y químicas de la goethita

Sistema cristalino	Color/Dureza (Escala de Mohs)	Tipo de magnetismo	Formula	Impurezas comunes
Ortorrómico	Marrón/5-5 ^{1/2}	antiferromagnético	α -Fe ³⁺ O(OH)	Mn

De forma similar a otros hidróxidos de Fe, la goethita puede ser deshidroxilada hacia su contraparte óxido, la hematita (Ruan *et al.*, 2001). Adicionalmente, es considerado uno de los óxidos de hierro más estables a temperatura ambiente, por lo tanto, es una de las primeras fases minerales en formarse al oxidar fases minerales de Fe (Cornell y Schwertmann, 2003).

Estructura

La goethita está constituida por un arreglo de iones de Fe y de los aniones O²⁻ y OH⁻. Estos últimos poseen un radio iónico mayor al de los cationes de hierro, por lo cual la estructura cristalina se determina por medio del acomodo de los aniones. El catión central se encuentra en coordinación octaédrica con los aniones circundantes, siendo la unidad mínima constitucional el octaedro FeO₃(OH)₃ (Cornell y Schwertmann, 2003). Estos octaedros se unen entre sí por medio de las aristas, formando dobles hileras de octaedros alternadas con dobles hileras de sitios vacantes, creando túneles (Figura 4a). Sin embargo, el arreglo hexagonal compacto⁸ de los aniones y la estructura hexagonal compacta nos muestra que, en realidad, estos no son túneles verdaderos (Figura 4b).

⁸ Este término se refiere al arreglo de los átomos dentro de una celda unidad. En una capa, los átomos se encuentran empaquetados de forma compacta; cada uno de ellos rodeado por otros seis. Las capas se empaquetan de manera que los átomos de una capa se colocan en el hueco generado por tres átomos de la capa contigua. Una tercera capa de átomos se sitúa de manera que las capas alternas estén eclipsadas. Esto da origen a la estructura hexagonal compacta.

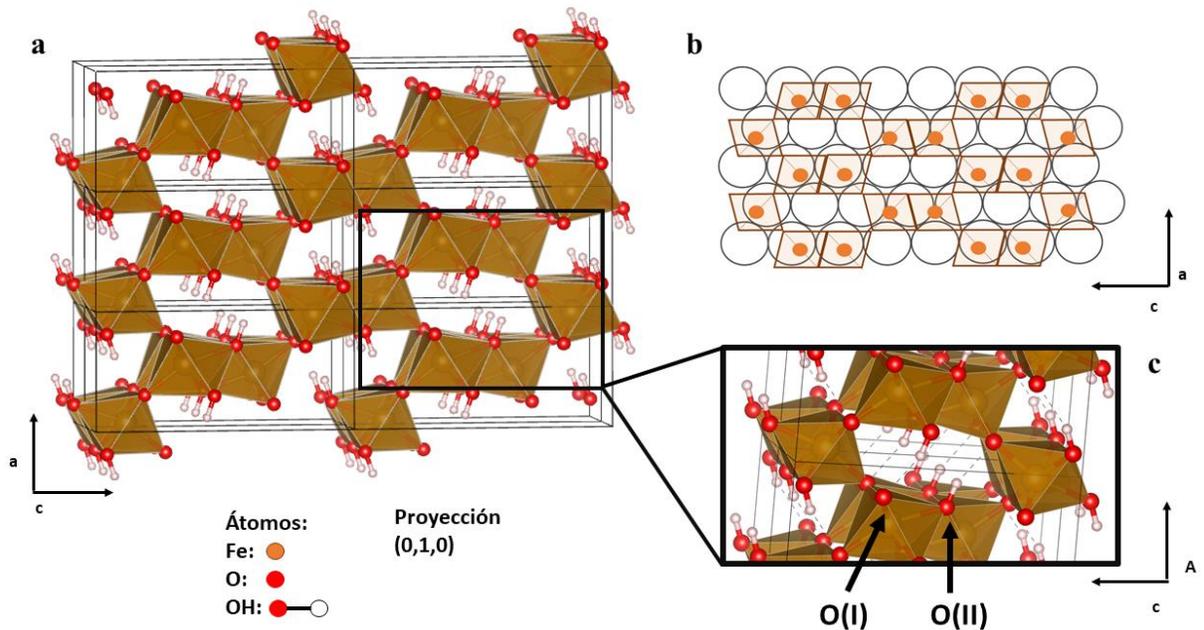


Figura 4. Estructura de goethita. a) Arreglo de las dobles cadenas de octaedros $FeO_3(OH)_3$. La celda unidad se resalta en líneas negras. b) Arreglo hexagonal compacto de los aniones y distribución de octaedros (borde naranja) con el catión de $Fe(III)$ en el centro. c) Vista de los oxígenos tipo I y tipo II en los octaedros de $Fe(III)$ (Estructuras cristalinas construidas utilizando el software libre VESTA, a partir de datos cristalográficos obtenidos de difracción de rayos X).

Los átomos de O del mineral se pueden clasificar en dos tipos, OI y OII; los oxígenos de tipo I son aquellos que se encuentran compartidos por hileras de octaedros diferentes, mientras que los tipos II son los oxígenos unidos a un protón (Figura 4c). La unión entre cadenas de octaedros se da por la formación del puente de hidrogeno entre un OII y un OI de una cadena contraria. Las capas de arreglos iónicos (Fe , O^{2-} , OH^-) se acomodan a lo largo de la dirección $[0,1,0]$ (Cornell y Schwertmann, 2003). Por lo tanto, los cristales aciculares del mineral crecen a lo largo de este eje, siendo $[1,0,1]$ y $[0,0,1]$ las caras cristalinas dominantes (Figura 5) en la mayoría de los ejemplares de goethita (Villalobos *et al.*, 2009).

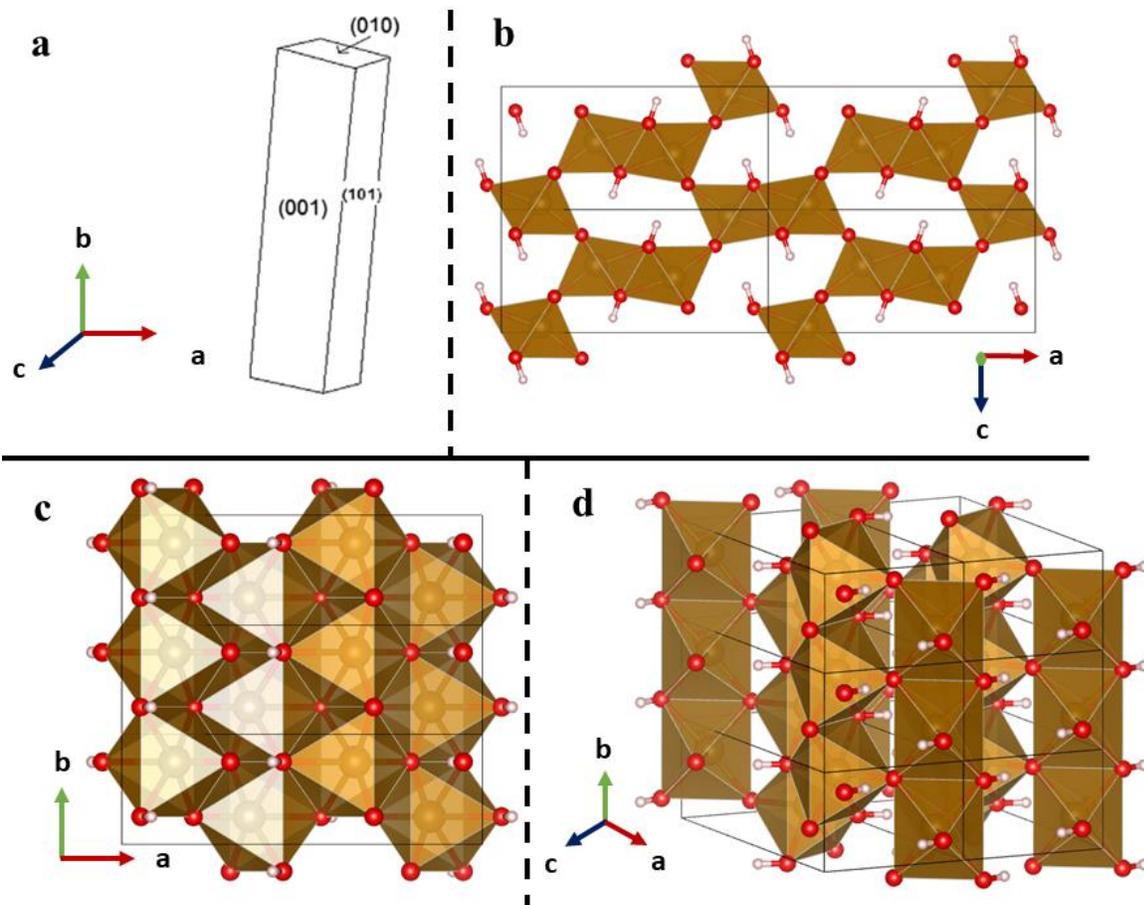


Figura 5. Celda unidad de goethita. *a) Representación esquemática simple de un cristal acicular (índices de Miller mostrados en el sistema de simetría $Pnma$). b) Acomodo de los octaedros $FeO_3(OH)_3$ en la cara $[0,1,0]$ (a lo largo del eje b). c) Disposición de los octaedros en $[0,0,1]$ (a lo largo de c). d) Octaedros en la cara $[1,0,1]$ (a: Adaptado de Villalobos *et al.*, 2009; b,c,d: Estructuras cristalinas construidas utilizando VESTA, a partir de datos cristalográficos obtenidos de difracción de rayos X.)*

Ocurrencia en el Eo-Arqueano

En la actualidad, la goethita es el óxido de hierro más abundante en la naturaleza. Es una fase mineral común en suelos, sedimentos y en menas de minerales ferromagnesianos. Adicionalmente puede formarse en sistemas hidrotermales. (Villalobos *et al.*, 2008). Sin embargo, a pesar de su amplia distribución actual, son pocos los estudios que traen sobre la ocurrencia de este mineral durante el Eo-Arqueano. Fuentes prebióticas de goethita pudieron ser la fotooxidación de Fe(II) en disolución (Weber, 1992) y la alteración acuosa de rocas y minerales ricos en Fe (Hazen *et al.*, 2003; Bryant *et al.*, 2013). En consecuencia, este mineral pudo haber existido en los sedimentos de áreas geotérmicas primitivas (Holm *et al.*, 1993; Shanker *et al.*, 2012).

Adicionalmente, múltiples estudios muestran la presencia de este mineral en cuerpos extraterrestres. Cadogan y Devlin (2011) detectaron fases minerales férricas asociadas a este mineral en una condrita ordinaria, mientras que estudios espectroscópicos recientes proponen la detección de este mineral en asteroides del cinturón principal (Beck *et al.*, 2011). Bryant y colaboradores, en 2013, realizaron experimentos de modificación hidrotermal sobre muestras de la meteorita Sikhote-Alin (metálica, tipo IIAB) y determinaron que, al someter dicho material a aguas hidrotermales (tanto simuladas como recolectadas), pueden formarse óxidos de hierro, entre los cuales destaca la goethita.

Con base en estos hechos, se puede suponer que la goethita pudo haber sido un mineral presente en el Eo-Arqueano. Dado que es formado por intemperismo de rocas ígneas, y hay evidencia de la existencia de agua líquida antes de 4.0 Ga (Stanley, 2007), se puede suponer que dicho material pudo haber existido ya sea como producto de alteración de rocas ígneas Arqueanas o de material meteorítico de carácter condrítico o metálico.

Importancia en síntesis abiótica

Existen múltiples trabajos que describen la versatilidad de este mineral dentro del área de síntesis abiótica y química prebiótica. Principalmente, se ha propuesto como un material de catálisis de múltiples reacciones prebióticas. Entre estas, se encuentra la catálisis de reacciones de condensación de gliceraldehído para formar carbohidratos más complejos (Weber, 1992), así como de reacciones de formación de polímeros de compuestos de azufre (Weber, 1995). Adicionalmente, participa en la polimerización de nucleótidos (Holm *et al.*, 1993), en la formación de nucleótidos a partir de formamida (Shanker *et al.*, 2011) y en la polimerización de glicina y alanina (Shanker *et al.*, 2012). Se ha encontrado que la goethita es un mineral con una alta facilidad para la captura en superficie de aniones y oxianiones (Villalobos *et al.*, 2008). Otros estudios muestran que pudo haber sido un método de inmovilización de fosfato, siendo una fuente de este anión para reacciones de interés biológico que involucren fósforo (Monte *et al.*, 2002). En función de los hechos antes mencionados, es posible suponer que este mineral jugó un papel importante durante la síntesis abiótica de compuestos y polímeros orgánicos.

1.8. Ambientes análogos

Actualmente, en los experimentos de síntesis abiótica y química prebiótica, se ha reconocido la importancia de seleccionar un ambiente geológico con condiciones fisicoquímicas adecuadas a la era terrestre simulada (Dalai *et al.*, 2016). Sin embargo, los estudios de las condiciones del Hadeano y Eo-Arqueano son teóricos. A excepción de algunos registros geológicos escasos, carecemos de mediciones *in situ* de las condiciones fisicoquímicas de la Tierra primitiva (Sahai *et al.*, 2016). Por esta razón, para poder elucidar como es que estuvo constituido un ambiente geológico antiguo, es posible estudiar ambientes análogos, es decir, ambientes geológicos terrestres actuales que comparten una o más características fisicoquímicas con los sitios de interés presentes durante la era geológica de interés.

Islandia

Como se describió en la sección 2.3, durante la ventana de habitabilidad (4.0-3.8 Ga), periodo correspondiente al Eo-Arqueano, es muy probable que la superficie terrestre estuviera cubierta por hielo casi en su totalidad, y plagada con intervalos esporádicos de actividad volcánica. Islandia, en el mar Atlántico del Norte, es una isla formada por actividad asociada a la dorsal del Atlántico y al hotspot de Islandia. Predominan rocas volcánicas basálticas, así como grandes áreas geotérmicas asociadas a edificios volcánicos (Einarsson, 1973). Dentro de la clasificación de Köppen, se considera que la isla cuenta con un clima de tipo tundra (ET) y subpolar oceánico (Cfc). (Figura 6b) Glaciares cubren aproximadamente 11% de la superficie de la isla (Figura 6a); la temperatura anual media se ha medido entre 2-5 °C, siendo -38 °C y 35 °C la temperatura más baja y alta registrada en la isla (Einarsson, 1984). Tomando en cuenta las características descritas de temperatura, geología, actividad volcánica y actividad geotérmica, Islandia puede considerarse como un análogo geológico y de temperatura de las probables condiciones del Eo-Arqueano, al poseer un ambiente muy similar (exceptuando la composición atmosférica) al propuesto en la sección 2.3.

Área geotérmica del volcán Kverkfjöll, Islandia Central

Existen precedentes de estudios de química prebiótica realizados utilizando la isla como un ambiente análogo (Bryant *et al.*, 2013), específicamente, del área geotérmica del volcán Kverkfjöll, localizado en Islandia Central (Figura 6a). Esta zona ha sido estudiada como análogo de un ambiente geotermico donde pudo haber ocurrido corrosión de Fe nativo e intemperismo de rocas volcánicas, siendo estos procesos una fuente de fosforo y óxidos de hierro (Bryant *et al.*, 2003). El área ha sido descrita a detalle (Olafsson *et al.*, 2000) anteriormente, por lo cual solamente se describirán sus propiedades de interés para este trabajo.

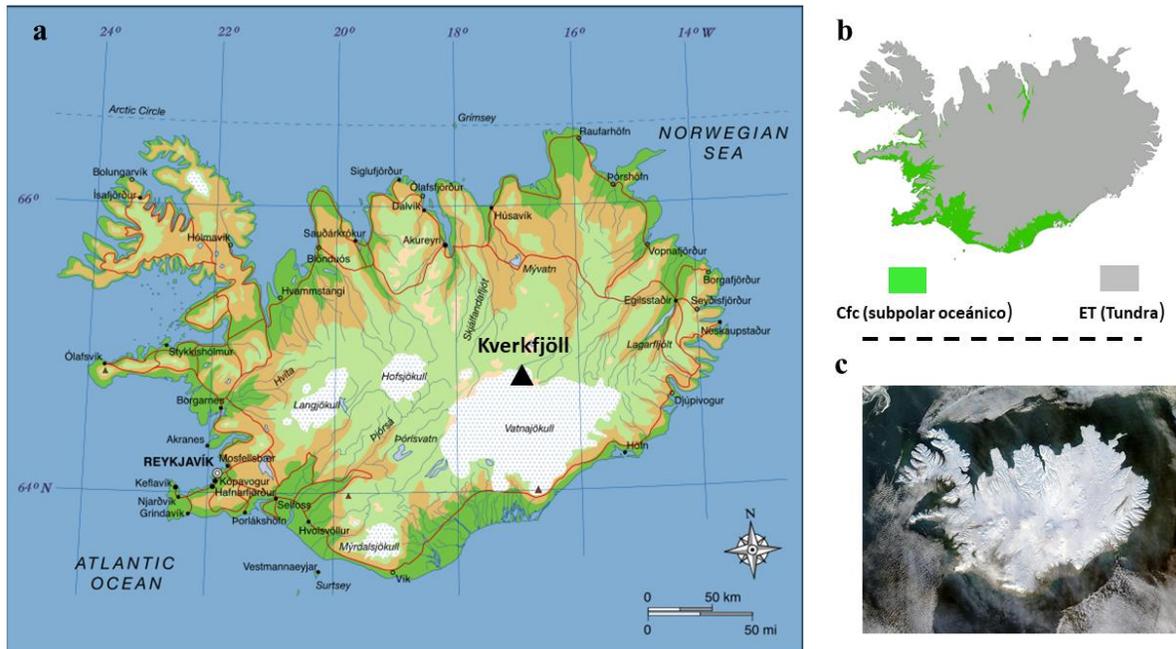


Figura 6. Geografía de Islandia. *a) Ubicación del volcán Kverkfjöll en la isla. Las zonas glaciares se muestran de color blanco. b) Tipo de clima Köppen de la isla. Predomina el clima tipo tundra; la costa sur cuenta con un clima más cálido. c) Vista satelital de la Isla, en enero de 2004 (foto cortesía: NASA). Puede observarse la extensión de los glaciares y del clima tipo tundra.*

El volcán Kverkfjöll se localiza en Islandia Central. Geológicamente, predominan rocas basálticas y brechas de vidrio volcánico; su área geotérmica asociada cuenta con una extensión aproximada de 25 km² y se divide en una zona de charcas de lodo y fumarolas de alta temperatura (aprox. 100 °C) y otra donde predominan manantiales termales con temperatura promedio de 50 °C. Los análisis químicos de muestras de gases muestran una composición predominante de gas de CO₂ y H₂S, mientras que en las muestras de agua de manantiales predominan CO₂, H₂S, SiO₂ y SO₄²⁻. Los valores de pH y temperatura de las aguas oscilan entre 1-7 y 0-100 °C, respectivamente, siendo los valores promedio pH 2 y temperatura de 50 °C.

En la Figura 7 se muestra una representación esquemática de un posible sistema geotérmico del Eo-Arqueano, construido a partir de las propiedades fisicoquímicas del área geotérmica de Kverkfjöll. Este ambiente, expuesto a una fuente de energía (térmica o ionizante), con fases minerales adecuadas (α -FeOOH) y con un reservorio de materia orgánica (aldehídos y cetonas) pudo haber sido un lugar adecuado para la formación de los bloques esenciales de los seres vivos, sentando las bases para el surgimiento de una química más compleja que eventualmente daría origen al primer ser vivo.

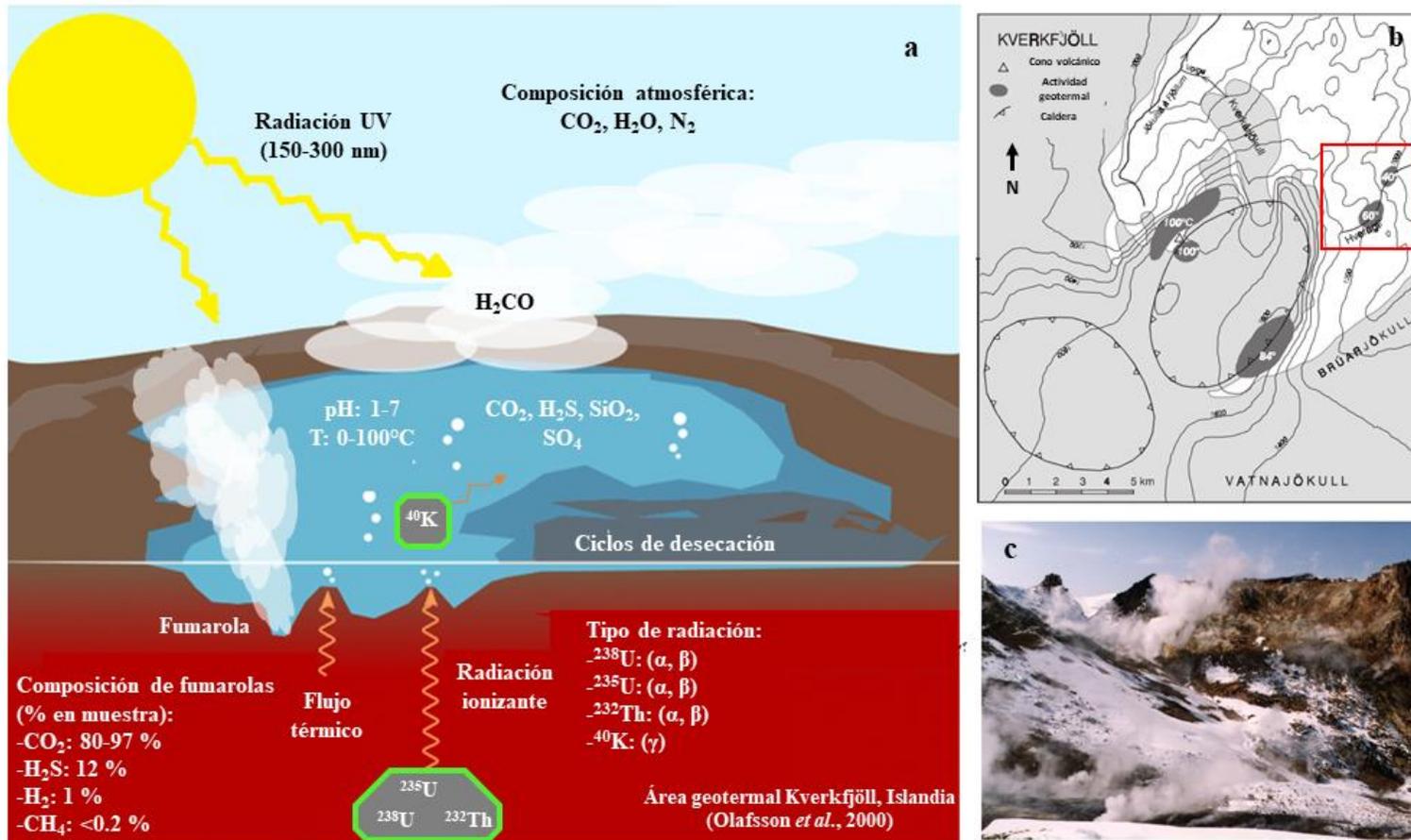


Figura 7. Área geotérmica Kverkfjöll como análogo de un ambiente geotérmico primitivo. a) Representación esquemática de un área geotérmica (Kverkfjöll, Islandia) como análogo de áreas geotérmicas durante el Arqueano, con un aporte energético hipotético por parte de isotopos radioactivos. b) Descripción esquemática del campo geotérmico. En rojo se encuentran las áreas de temperatura < 62 °C. c) Vista aérea de la actividad geotérmica en la zona mostrada en b. Si nos permitimos un ejercicio de imaginación, esta pudo haber sido la vista de un sistema geotérmico hace 4.0 Ga (b, c: Adaptado de Olafsson et al., 2000).

Capítulo II

Objetivos de la investigación

2.1 Planteamiento del problema

La posible existencia de aldehídos y cetonas durante la llamada *ventana de habitabilidad* da pie a estudiar su estabilidad en ambientes con condiciones fisicoquímicas que emulan los parámetros químicos y físicos de los sistemas geológicos existentes durante el Eo-Arqueano (aprox. 4.0 Ga). El fin de estos estudios es determinar la estabilidad de los analitos al ser expuestos a dichas condiciones, así como identificar los posibles productos de descomposición y analizar el papel que estos pudieron haber jugado en la formación de moléculas complejas (biomoléculas). Para poder responder esta pregunta, será necesario realizar simulaciones en laboratorio de las transformaciones que estas moléculas sufren al estar expuestas a condiciones análogas de áreas geotérmicas arcaicas; bajo influencia de fuentes de energía térmica y ionizante y en presencia de una fase mineral, la goethita, material abundante en regiones hidrotermales.

2.2 Objetivos

Estudiar el comportamiento y estabilidad de gliceraldehído y acetona bajo la influencia de condiciones fisicoquímicas y energéticas análogas a un área geotérmica Arqueana (área geotérmica Kverkfjöll).

Caracterizar el mineral goethita (α -FeO(OH)) y estudiar su papel en las reacciones de los analitos al ser sometidos a las condiciones experimentales

Identificar los productos de descomposición de los analitos y analizar su papel en química prebiótica

3.1. Diseño Experimental

El diseño experimental desarrollado con el fin de cumplir los objetivos y alcances de la presente investigación se muestra de forma esquemática en la Figura 8.

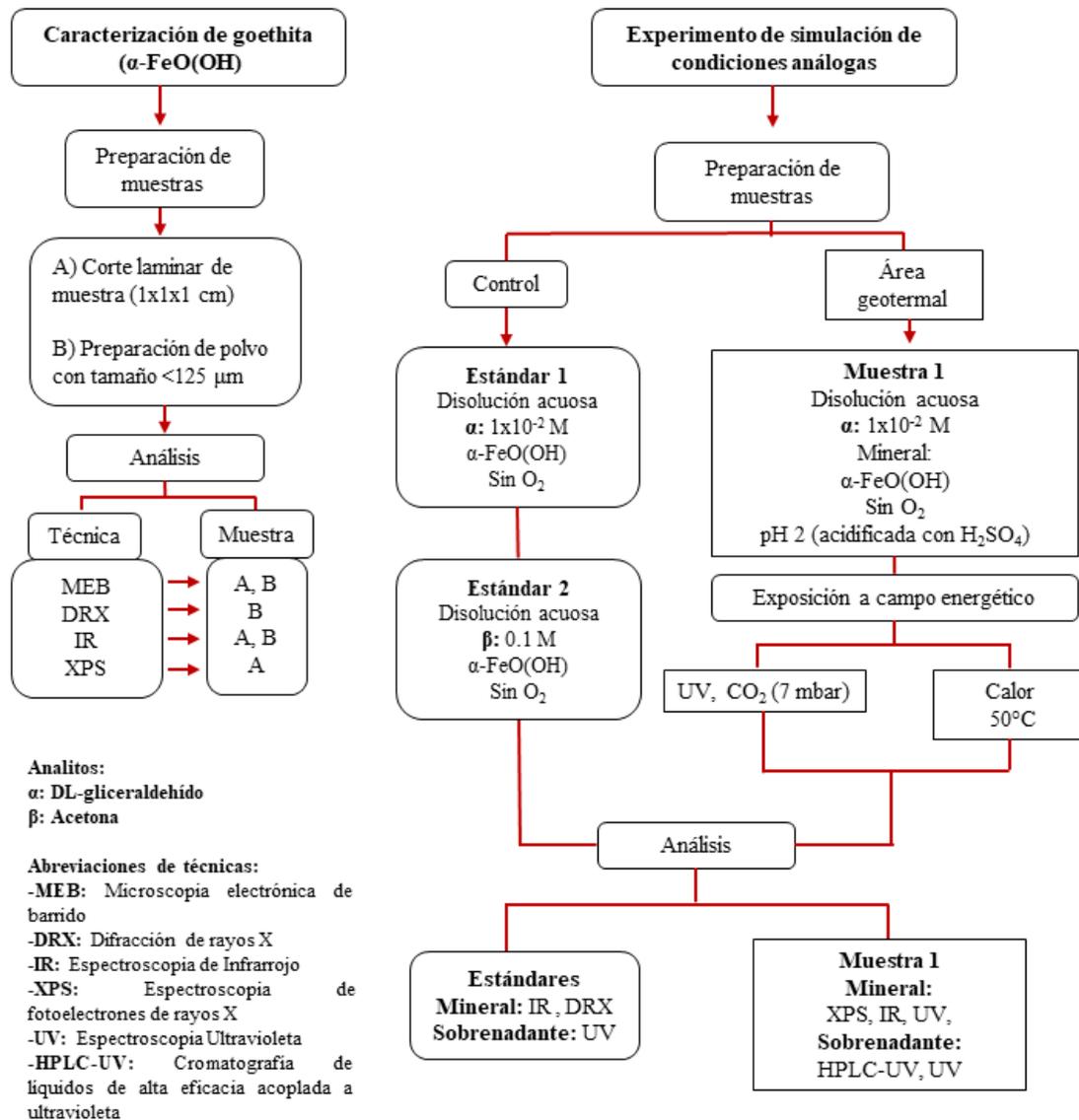


Figura 8. Diagrama del procedimiento experimental.

3.2 Materiales

Reactivos

Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico. Se utilizó DL-gliceraldehído provisto por Sigma-Aldrich USA, con un grado de pureza <90%, siendo el valor más alto disponible de forma comercial. Adicionalmente, se empleó acetona, en forma de disolvente, provista por Merck, con un grado de pureza del 99%. La 2,4-dinitrofenilhidrazina, orcinol, FeCl₃, H₂SO₄ al 95% y HCl al 35% en H₂O fueron provistos por Merck. Todas las disoluciones acuosas fueron preparadas con agua MiliQ.

Mineral

Se utilizaron muestras naturales⁹ de goethita, donadas para motivos de este estudio por la Dra. Karina Elizabeth Cervantes de la Cruz. Dichos ejemplares fueron colectados en el estado de Chihuahua, México. Este mineral fue caracterizado por medio de microscopia electrónica de barrido (MEB), espectroscopia infrarroja (IR), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS).

Instrumentación especial

Planetary Atmospheres and Surfaces Chamber (PASC)

PASC (Figura 9) es un cámara de vacío capaz de reproducir composiciones atmosféricas y temperaturas superficiales de múltiples cuerpos planetarios, realizando irradiaciones *in situ* de la muestra a utilizar bajo las condiciones planetarias simuladas, utilizando una fuente de luz UV. Este equipo se encuentra en el laboratorio para simulación de la evolución de ambientes interestelares y planetarios del centro de Astrobiología (CAB) en Madrid, España. La presión base del equipo es de 1×10^{-9} mbar, mientras que la fuente de radiación UV es una lámpara de deuterio, operando a 150 W y de 200 a 500 nm. Para crear mezclas gaseosas, la cámara se lleva a presión base; después, se añade la composición deseada por medio de llaves mezcladoras especializadas. La descripción a detalle de sus aspectos técnicos y operacionales se ha hecho en un trabajo previo (Mateo Martí *et al.*, 2006). Este equipo fue utilizado para estudiar el comportamiento de gliceraldehído ante irradiación UV en una atmósfera simulada de CO₂, análoga a la atmósfera del Eo-Arqueano, después de su exposición a condiciones simuladas de un análogo a un área geotérmica Arqueana, el volcán Kverkfjöll. A pesar de su versatilidad, PASC no permite realizar interacción mineral-orgánico *in situ*; por esta razón, es necesario realizar los experimentos de contacto entre las fases orgánica e inorgánica fuera de la cámara, y después someterlos a la fuente de energía UV.

⁹ Todos los estudios que involucran goethita son realizados con minerales sintéticos. Hasta la fecha de escritura de este trabajo, no existe trabajo académico alguno que utilice ejemplares naturales de este mineral.

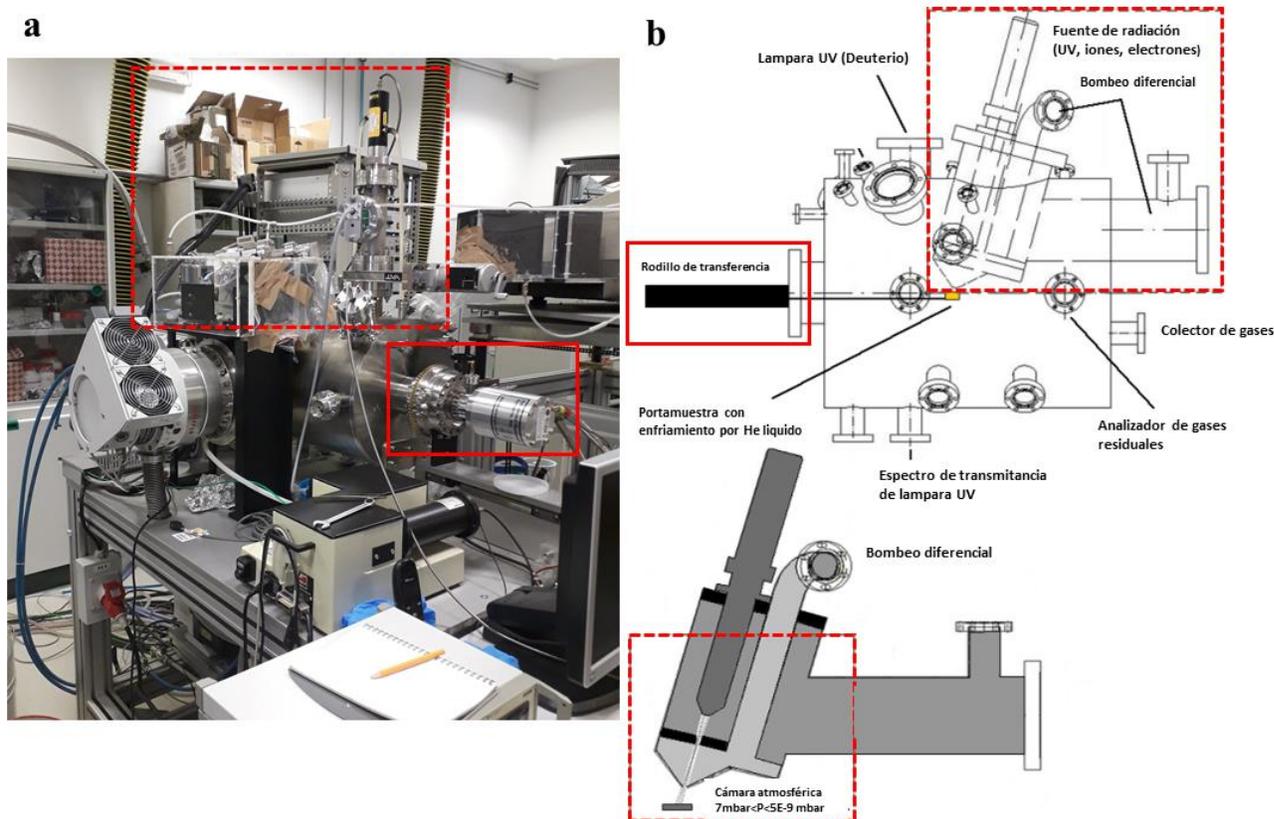


Figura 9. Planetary Atmospheres and Surfaces Chamber (PASC). *a) Fotografía de la cámara de vacío. Se resaltan los principales componentes para la simulación planetaria. b) Representación esquemática de la cámara de vacío. Se resaltan los principales componentes utilizados para la simulación planetaria. (b: adaptado de Mateo-Marti et al., 2006)*

Spectroscopy and Microscopy on Surfaces (SMS)

SMS es una cámara de vacío utilizada para realizar estudios de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), la cual está ubicada en el laboratorio para simulación de la evolución de ambientes interestelares y planetarios del centro de Astrobiología (CAB) en Madrid, España. El equipo está diseñado exclusivamente para llevar a cabo análisis de muestras de superficies sólidas por XPS, sin embargo, es capaz de realizar sorción de analitos *in situ* y análisis de espectrometría de masas. El equipo fue utilizado para analizar el comportamiento de gliceraldehído en la superficie de muestras de goethita, después de que estas hubieran sido sometidas a irradiación en PASC y/o expuestas a condiciones simuladas del área geotérmica del volcán Kverkfjöll.

3.3. Preparación de muestras y procedimiento experimentales

Muestras minerales

Con la finalidad de evitar errores experimentales por contaminación de materia orgánica, las muestras de goethita fueron lavadas con una disolución ácida de HNO_3 al 3%, seguido de un abundante baño con agua a pH neutro. La limpieza fue finalizada lavando la muestra con una disolución de KOH al 3% y con abundante agua destilada. Las muestras del mineral fueron preparadas de diferentes formas, dependiendo de la finalidad del estudio en el cual fueron utilizadas. Para la caracterización del mineral por medio de MEB, DRX e IR se preparó un polvo fino con tamaño de grano menor a $125\ \mu\text{m}$, utilizando un mortero de ágata para pulverizar las muestras y un tamiz de cobre para separar el tamaño de grano deseado. Para la caracterización por medio de XPS, se utilizó una sierra de diamante para cortar láminas del mineral, las cuales fueron pulidas con una pasta de SiC para obtener las dimensiones adecuadas para su análisis ($1 \times 1 \times 1\ \text{cm}$). Los experimentos que involucraron el uso de PASC y SMS se realizaron con las láminas del mineral, mientras que en los estudios restantes se utilizó el polvo de goethita.

Disoluciones experimentales

Se utilizó agua MiliQ para preparar disoluciones a concentraciones de 0.1 a $1 \times 10^{-2}\ \text{M}$ de acetona y DL-gliceraldehído, respectivamente. Dichas concentraciones fueron las iniciales para todos los experimentos realizados. Se construyó una curva de calibración con ambos analitos para su cuantificación por medio de espectrofotometría UV. Las características de las muestras dependieron de las condiciones fisicoquímicas del experimento a realizar:

Disoluciones Control

Las muestras utilizadas como control experimental se prepararon añadiendo en un tubo de plástico de 15 mL 180 mg del polvo de goethita y alícuotas de 4 mL de las disoluciones previamente preparadas de ambos analitos (Figura 10). Los sistemas se burbujearon con Ar, para eliminar O_2 disuelto en el agua, y se colocaron durante tiempos variables (5-60 min para acetona y 24h -16 días para DL-gliceraldehído) en un agitador para favorecer una interacción completa entre las fases orgánicas y minerales. Para realizar la separación entre la fase mineral en polvo y la fase acuosa, los tubos se colocaron en una centrifuga Beckman durante 25 minutos a 22,000 rpm. Una vez separados, la fase mineral fue liofilizada, para eliminar toda el agua presente. Las disoluciones de acetona se centrifugaron a $2\ ^\circ\text{C}$, para minimizar la pérdida del analito por volatilización. El sobrenadante de DL-gliceraldehído fue analizado por medio de HPLC-UV, y pruebas colorimétricas cualitativas.

Para estudiar la interacción entre la fase orgánica, se realizaron estudios de sorción para ambos analitos, enfocándose en la afinidad de estos a la superficie (isoterma de sorción)¹⁰ y el tiempo necesario para saturar los sitios de sorción disponibles del mineral (cinética de sorción)¹⁰. Finalmente, los datos fueron ajustados a un modelo de sorción (Langmuir).

Simulación de condiciones del área geotérmica Kverkfjöll

Para la simulación de las condiciones de acidez y temperatura del área geotérmica Kverkfjöll, las disoluciones de DL-gliceraldehído fueron burbujeadas con Ar y acidificadas a pH 2 con H₂SO₄ 160 mM. Se colocó el mineral dentro de la disolución ácida, calentando a 50 °C y manteniendo constante la temperatura (Figura 10). La termólisis se llevó a cabo durante tiempos variables, siendo 10 horas el tiempo máximo de experimentación. Es importante mencionar que, debido a la volatilidad de la acetona en el sistema geológico simulado, no se pudo determinar su estabilidad y comportamiento en dicho sistema.

Simulación de condiciones energéticas y atmosféricas para análisis en PASC

Como se mencionó anteriormente, PASC no permite realizar sorciones acuosas *in situ*, razón por la cual fue necesario realizar la sorción de DL-gliceraldehído sobre goethita fuera de la cámara y después someterla a radiación UV, a una atmósfera de 7 mbar¹¹ de CO₂ a 273K. Adicionalmente, para obtener espectros con alta resolución es necesario utilizar una lámina mineral de goethita, la cual fue preparada previamente.

Con el fin de estudiar la estabilidad de la goethita ante radiación UV, la lámina de mineral se irradió durante 5 horas en PASC, exponiéndola a radiación UV bajo una atmósfera de CO₂ a 7 mbar. Para estudiar los efectos de la sorción de gliceraldehído sobre la fase mineral, se realizó un primer experimento de sorción, colocando la misma lámina mineral en una disolución de gliceraldehído 1x10⁻³ M. Este sistema se sometió a 5 horas de termólisis. Una vez finalizada, se separó la fase acuosa de la fase mineral. Posteriormente, la muestra fue irradiada en PASC durante 5 horas, utilizando las condiciones iniciales de irradiación. Utilizando la misma lámina mineral, se realizaron 5 horas extra de sorción de gliceraldehído, análisis, e irradiación en PASC, juntando un total de 10 horas de la termólisis y 15 horas de la irradiación. La muestra fue analizada por XPS después de cada evento de termólisis y irradiación en PASC.

¹⁰ Revisar Anexo 1: Conceptos fisicoquímicos relevantes para esta investigación

¹¹ Debido a que PASC está diseñada para simular condiciones de cuerpos extraterrestres, la presión máxima de la cámara ronda los 7-8 mbar. Presiones mayores son incompatibles con el sistema.

Simulación de condiciones del área geotérmica Kverkfjöll para análisis en HPLC-UV

Para poder cuantificar con facilidad el DL-gliceraldehído remanente en el sobrenadante, así como sus productos de descomposición, los experimentos fueron repetidos por triplicado utilizando polvo de goethita, con el fin de aumentar el área superficial específica (reactividad). En tubos de plástico de 15 mL se añadieron 180 mg del polvo de goethita y alícuotas de 4 mL de las disoluciones previamente preparadas de DL-gliceraldehído. El sistema experimental se colocó en un recirculador de agua a una temperatura de 50 °C durante tiempos variables, siendo 15 horas el tiempo máximo de exposición a temperatura (Figura 10). Para realizar la separación entre la fase mineral en polvo y la fase acuosa, los tubos se colocaron en una centrifuga 40 minutos a 22,000 rpm. Una vez separados el sobrenadante fue analizado inmediatamente por HPLC-UV, y por técnicas cualitativas de identificación de carbohidratos (prueba de Bial para identificación de hexosas y pentosas). Adicionalmente, se derivatizaron alícuotas de la muestra utilizando el método de Brady para determinar la presencia de aldehídos o cetonas en la muestra.

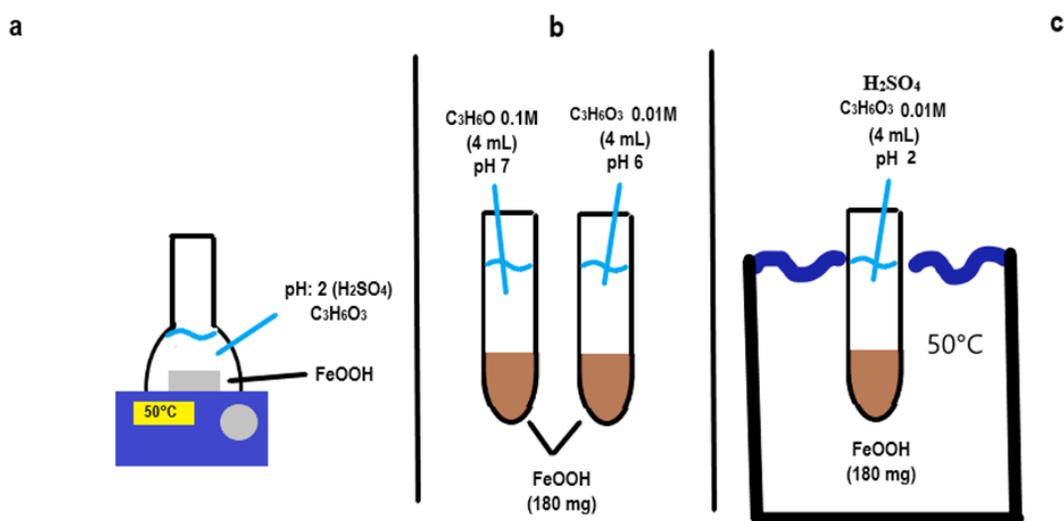


Figura 10. Arreglo experimental del sistema Gliceraldehído + FeO(OH). *a) simulación de condiciones del volcán Kverkfjöll. b) Muestras control/muestras para termólisis (a excepción de las muestras irradiadas en PASC. c) simulación de condiciones del volcán Kverkfjöll, utilizando un recirculador y polvo de goethita*

3.4. Instrumentación general y técnicas experimentales

Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Para el análisis por medio de MEB, se utilizó un microscopio EVO ZEISS 10, con un filamento de LaB aplicando un voltaje de 15.0 kV. La distancia de trabajo (WD) fue variable, dependiendo de la muestra. Adicionalmente, para los análisis composicionales de la muestra, se utilizó un detector de espectroscopía de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés). El equipo está ubicado en el Instituto de Geología de la UNAM.

Difracción de rayos X (DRX)

Para los análisis de DRX, se utilizó un difractómetro EMPYREAN con filtro de Fe, tubo de cobalto de foco fino y detector PIXcel3D. Los análisis de DRX se llevaron a cabo utilizando un porta muestras de aluminio de doble carga, realizando las mediciones en el intervalo angular 2θ de 4° a 70° . La identificación se realizó utilizando el software HighScore (PANalytical) y la base de datos ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) e ICDD (International Center for Diffraction Data). Este equipo pertenece al Laboratorio de Difracción de Rayos X, del Instituto de Geología de la UNAM.

Espectroscopia infrarroja (IR)

Los estudios de IR se realizaron con la técnica de ATR (*Attenuated Total Reflectance*), una técnica de análisis de infrarrojo superficial ideal para el análisis de superficies minerales (Levèfre, 2014). Se utilizó 1 mg de la muestra analizar y se colocó en la platina del equipo Perkin-Elmer FTIR-Spectrum 100, obteniendo el espectro en modo de absorbancia y utilizando 15 barridos de la muestra, utilizando el rango espectral de $600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. El equipo en cuestión se encuentra en el Laboratorio de Evolución Química del Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.

Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Los análisis de la superficie mineral por medio de XPS se llevaron a cabo utilizando SMS, cámara diseñada y especializada para ello. Como fuente de rayos X, se utilizó un filamento de Al $K\alpha$ (1486.6 eV) con una apertura de 7x20 mm, aplicando un voltaje de 200 kV, colocando la muestra a vacío de 1×10^{-9} mbar a temperatura ambiente. La muestra para analizar se colocó en una platina con cinta de carbono, para favorecer la conducción del material y obtener un espectro con alta resolución.

Espectrofotometría UV

Se analizaron las muestras por espectrofotometría UV, utilizando un espectrofotómetro UV-VIS Cary 100 UV. Para las muestras control, se realizó un barrido del espectro UV-VIS de la parte acuosa de las muestras experimentales, de 800 a 200 nm, con el fin de identificar la longitud de onda de máxima densidad óptica. Con este valor de λ se construyó la curva de calibración (densidad óptica versus concentración), utilizando estándares puros de ambos analitos en disoluciones acuosas a distintas concentraciones, desde 0.1 a 1×10^{-4} M, repitiendo las mediciones por triplicado. Para las muestras que involucraron experimentos de simulación, se realizaron barridos del espectro UV-VIS de la parte acuosa con el fin de observar cambios al comparar con los espectros de las muestras control. El espectrofotómetro se encuentra en el Laboratorio de Evolución Química del Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.

Cromatografía de líquidos de alta eficacia acoplada a espectrofotometría UV (HPLC-UV)

Para los análisis de cromatografía de líquidos de alta eficacia, se utilizó una bomba Knauer Azura P 4.1S, la cual permite un flujo máximo de 10 mL/min y una presión máxima de 5800 psig, acoplada a un detector UV Knauer Azura UVD 2.1S, que utiliza una lámpara de deuterio con un rango espectral de 190-500 nm y ancho de banda de 13 nm (el cual se encuentra en el Laboratorio de Evolución Química del Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM). El equipo no cuenta con desgasificador, por lo cual los disolventes tuvieron que ser desgasificados con anticipación. Se realizaron separaciones cromatográficas de una mezcla de 2,4.- dinitrofenilhidrazonas obtenidas a partir de la derivatización de la muestra experimental utilizando la prueba de Brady para detección de aldehídos y cetonas.

Adicionalmente, se hizo la separación cromatográfica del sobrenadante sin derivatizar de las muestras experimentales inyectando 20 μ L de la muestra en el equipo, con el objetivo de detectar carbohidratos presentes en la muestra.

Tabla 6: Condiciones cromatográficas para los diferentes tipos de analitos a identificar

	Derivados de aldehídos y cetonas (2,4-dinitrofenilhidrazonas)	Carbohidratos y moléculas “sugar like”
<i>Fase móvil</i>	acetonitrilo-agua 70:30 v/v	acetonitrilo-agua 80:20 v/v
<i>Fase estacionaria</i>	C-18 Ultrasphere ODS (250 x 4.6 mm)	MicroPak NH ₂ (300 x 4.0 mm)
<i>Flujo</i>	1.0 mL/min	1.5 mL/min
<i>Detección</i>	UV 360 nm	UV 192 nm
<i>Elución</i>	Isocrática	Isocrática
<i>Tipo de cromatografía</i>	Fase reversa	Cromatografía de interacción hidrofílica

Las condiciones cromatográficas, las cuales se muestran en la Tabla 6, variaron dependiendo del tipo de muestra inyectada y la naturaleza de los analitos a identificar. Para lograr una caracterización adecuada de área y tiempo de retención, se realizaron inyecciones por quintuplicado de cada una de las muestras. La temperatura de análisis (20 °C) se mantuvo constante para todos los análisis.

La detección cualitativa de aldehídos y cetonas presentes en las muestras experimentales se realizó utilizando la prueba de Brady. Dicho procedimiento consiste en la formación de 2,4-dinitrofenilhidrazonas a partir de 2,4 dinitrofenilhidrazina, preparada en etanol y un medio ácido. El procedimiento utilizado para motivos de este trabajo se describe a detalle en la obra de Shriner *et al.* (2004). El mecanismo de reacción que ilustra la formación de dicho compuesto se muestra en la Figura 11.

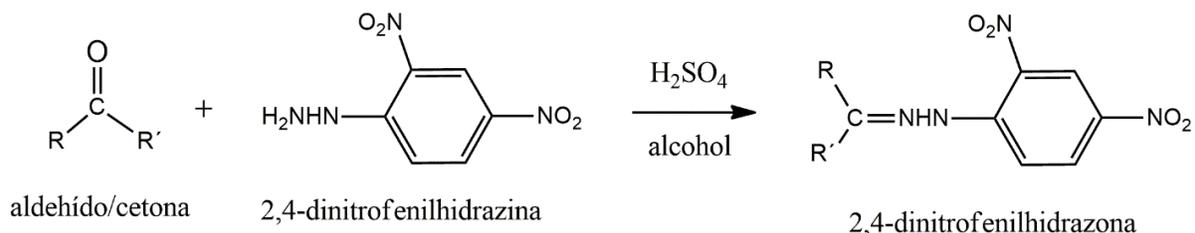


Figura 11. Reacción de formación de 2,4-dinitrofenilhidrazona de aldehídos y cetonas

Las 2,4-dinitrofenilhidrazonas formadas son compuestos cristalinos sólidos, con puntos de fusión superiores a 100 °C, insolubles en agua y con coloración que varía entre tonos amarillos y naranjas. La técnica es sensible exclusivamente a aldehídos y cetonas (Shriner *et al.*, 2004).

Para identificar de forma cualitativa la presencia de hexosas y pentosas en las muestras experimentales, se llevó a cabo la prueba de Bial. Esta consiste en la formación de un compuesto colorido por medio de la deshidratación de la pentosa u hexosa, utilizando orcinol y Fe^{3+} en un medio ácido. El mecanismo de reacción que ilustra la formación de dicho compuesto se muestra en la Figura 12. El producto de condensación formado a partir de pentosas cuenta con coloración azul, mientras que el producto de condensación derivado de hexosas presenta diferentes coloraciones (verde, café o rojo).

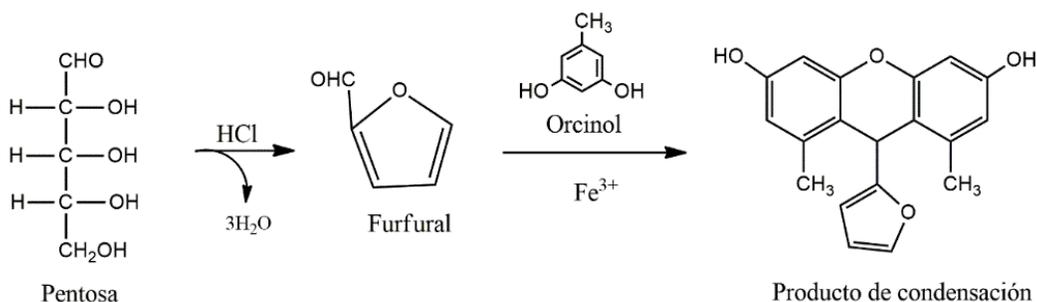


Figura 12. Mecanismo de reacción de la prueba de Bial. En la figura se muestra el mecanismo de reacción para pentosas. Las hexosas sufren una transformación similar al exponerse al reactivo de Bial.

El reactivo de Bial fue preparado a partir de una modificación del método descrito en la obra de Plummer (1978). A 100 mL de HCl concentrado se añadieron 810 mg de orcinol. La mezcla se diluyó con 200 mL de H₂O y se agregaron 0.6 mL de FeCl₃ al 10%. Una vez preparado el reactivo, este se añadió a tubos de ensayo con la muestra experimental en una proporción 1:1. La mezcla fue calentada en baño maría hasta la formación de burbujas en la parte superior. Se agregó 1 mL de H₂O y se mantuvo en calentamiento hasta que se observó un cambio de coloración.

3.5. Análisis de muestras minerales

Determinación de estructura cristalina

Utilizando los datos de los estudios de DRX (intensidad versus 2θ), se determinó el tipo de estructura cristalina y las dimensiones de la celda unidad de las muestras por medio de métodos directos *ab initio*, utilizando el software libre EXPO2014 (Altomare *et al.*, 2013). Para construir la estructura cristalina con los parámetros calculados, se utilizó el software libre VESTA (Momma & Izumi, 2011).

Análisis composicional

Se llevó a cabo un análisis composicional semicuantitativo por medio de un detector EDS acoplado a MEB. Los datos fueron procesados por medio del software de microanálisis ESPRIT, y la interpretación del microanálisis composicional se realizó utilizando el trabajo de Deer *et al.*, (1993).

Determinación de fases cristalinas

Para identificar las fases cristalinas presentes en las muestras minerales, se hizo un análisis semicuantitativo por medio de DRX. Adicionalmente, dicho estudio se complementó por medio de espectroscopia infrarroja, interpretando las principales bandas de infrarrojo asociadas al mineral comparando los resultados experimentales con los registrados en literatura (Villacis *et al.*, 2015; Ruan *et al.*, 2001).

Determinación de composición química superficial

Para identificar la composición química de la superficie mineral (y, por lo tanto, la identificación de los grupos superficiales presentes) antes y después de su interacción con los analitos orgánicos, se utilizó XPS. Se usó la banda de fotoelectrones de la energía de enlace asociada a la emisión 1s de C (285.1 eV) para corregir el desplazamiento por carga superficial de la muestra. Las regiones de C1s, N1s, O1s y Fe2p^{3/2} fueron identificadas utilizando un ajuste gaussiano de las curvas en el espectro (deconvolución del espectro de fotoemisión). La interpretación de los datos se usó utilizando el *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, de Perkin-Elmer (Moulder *et al.*, 2005) y referencias de trabajos previos de XPS y minerales de hierro (Abdel-Samad y Watson, 1998; McIntyre y Zetaruk, 1977), comparando los resultados obtenidos con los registrados en dichas referencias.

3.6. Análisis de muestras orgánicas

Interacción orgánico-mineral (muestras control)

Para determinar el tipo de interacción entre los analitos empleados y la fase mineral, se realizó una cinética de sorción. La goethita se puso en contacto con ambos analitos en intervalos de 60 minutos con un máximo de 72 horas. Cada 60 minutos se cuantificó el remanente de acetona y gliceraldehído en la disolución, calculando la concentración sorbida.¹² El máximo tiempo de sorción se determinó considerando el tiempo en el cual la concentración sorbida se volvió constante (Tiempo de equilibrio). Una vez determinado el tiempo de equilibrio, se elaboró una isoterma de sorción (concentración al equilibrio versus concentración sorbida), colocando concentraciones variables de ambos analitos y calculando la cantidad de analito sorbida al equilibrio. Ambos experimentos se repitieron por triplicado, utilizando la fase mineral en polvo (con el fin de maximizar el área de reacción).

¹² Revisar Anexo 1: Conceptos fisicoquímicos relevantes para esta investigación.

Interacción gliceraldehído-mineral (muestras experimentales)

Para determinar la interacción entre gliceraldehído y la goethita, se utilizaron diversas técnicas. Las muestras que involucraron el uso de PASC fueron analizadas por medio XPS, enfocando el estudio a la búsqueda de grupos orgánicos en la superficie mineral. Se usó la banda de fotoelectrones de la energía de enlace asociada a la emisión 1s de C (285.1 eV) para corregir el desplazamiento por carga superficial de la muestra. Las regiones de C1s, N1s, O1s y Fe2p^{3/2} fueron identificadas utilizando un ajuste gaussiano de las curvas en el espectro (deconvolución del espectro de fotoemisión). La interpretación de los datos se usó utilizando el *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, (Moulder *et al.*, 2005) y referencias de trabajos previos de XPS y minerales de hierro (Abdel-Samad y Watson, 1998; McIntyre y Zetaruk, 1977), comparando los resultados obtenidos con los registrados en dichas referencias.

Estabilidad de DL-gliceraldehído bajo las condiciones experimentales simuladas

Para estudiar la estabilidad de DL-gliceraldehído, después de someterlo a las diferentes condiciones experimentales, las muestras fueron derivatizadas utilizando el reactivo de Brady. Se tomaron alícuotas de 2 mL de las muestras. Estas fueron mezcladas en una proporción 1:1 con el agente derivatizador y se dejó reposar durante 12 horas para favorecer la cristalización del derivado. Posteriormente, la mezcla de 2,4-dinitrofenilhidrazonas fue separada de la parte acuosa por medio de una centrifuga (10 min a 22000 rpm) y posteriormente lavada con abundante agua MiliQ hasta llevarla a un pH neutro. El sólido cristalino fue disuelto en acetonitrilo y analizado por HPLC-UV, midiendo el área del pico asociado a la 2,4-dinitrofenilhidrazona de DL-gliceraldehído remanente en el sobrenadante (previamente caracterizado por medio del análisis de la 2,4-dinitrofenilhidrazona estándar). Las mediciones se hicieron por triplicado, utilizando muestras expuestas 50 °C durante 2, 4, 6, y 8 horas. Previo a este análisis se construyó una curva de calibración con las áreas de la 2,4-dinitrofenilhidrazona de DL-gliceraldehído, utilizando disoluciones estándar con un intervalo de concentración de 0.01 a 1x10⁻⁵ M, analizando cada valor de concentración por triplicado.

Identificación de aldehídos y cetonas

Para identificar los aldehídos y cetonas presentes en las muestras sujetas a tratamiento térmico, estas fueron derivatizadas siguiendo el procedimiento previamente descrito. Una vez obtenidos los cristales de 2,4-dinitrofenilhidrazonas, se analizaron por triplicado las muestras problema por HPLC-UV, utilizando los estándares de múltiples aldehídos (acetaldehído, glicolaldehído, piruvaldehído, DL-gliceraldehído, ácido glioxílico y glioxal) previamente preparados con el reactivo de Brady para comparar sus tiempos de retención con los de la muestra problema.

Identificación cualitativa de carbohidratos

Para identificar la presencia de pentosas y hexosas en la muestra, se llevó a cabo la prueba de Bial. En una serie de tubos de ensayo se añadieron alícuotas de 1 mL de sobrenadante, proveniente de las muestras de la simulación de condiciones de un área geotérmica Kverkfjöll. A dichos tubos se añadió el reactivo de Bial recién preparado. A manera de control, se repitió el procedimiento con alícuotas de disoluciones estándar de ribosa, glucosa, reactivo de Bial y DL-gliceraldehído. Adicionalmente a la prueba colorimétrica, el sobrenadante fue analizado inmediatamente finalizado el tratamiento térmico por medio de HPLC-UV. Particularmente, se analizaron las muestras correspondientes a 2, 4, 6 y 8 horas de exposición a temperatura. Los tiempos de retención de las muestras problema fueron comparados con los tiempos de retención de muestras estándar de xilosa, ribosa, DL-gliceraldehído y glucosa.

Determinación de cambios en la estructura cristalina

Para identificar cambios en las fases cristalinas después de su interacción con los analitos, se hizo un análisis semicuantitativo por medio de DRX. Adicionalmente, dicho estudio se complementó por medio de espectroscopia infrarroja, interpretando las principales bandas de infrarrojo asociadas al mineral comparando los resultados experimentales con los registrados en literatura (Villacis *et al.*, 2015; Ruan *et al.*, 2001).

4.1. Caracterización de muestras minerales

La muestra de goethita fue caracterizada por medio de ATR-FTIR, MEB, DRX y XPS, con el fin de determinar la pureza, grupos funcionales superficiales, composición y fases cristalinas. Adicionalmente, se calculó, con software computacional especializado, los parámetros cristalinos del mineral, visualizando su estructura cristalina

Espectroscopia infrarroja (ATR-FTIR)

Se obtuvo el espectro de IR de la goethita natural, el cual se muestra en la Figura 13. La banda de 636 cm^{-1} está asociada al octaedro de FeO_6 ; las bandas de 793 y 887 cm^{-1} son asignadas a la vibración del enlace Fe-O-H, mientras que la banda a 1647 corresponde a los diferentes modos vibracionales del grupo OH. Por último, la banda de 3091 comúnmente es asociada al estiramiento de los grupos OH y agua superficial del mineral (Villacis et al., 2011). Estas coinciden con las bandas registradas en literatura asociadas a las de muestras sintéticas de goethita. (Villacis et al., 2011; Ruan *et al.*, 2001)

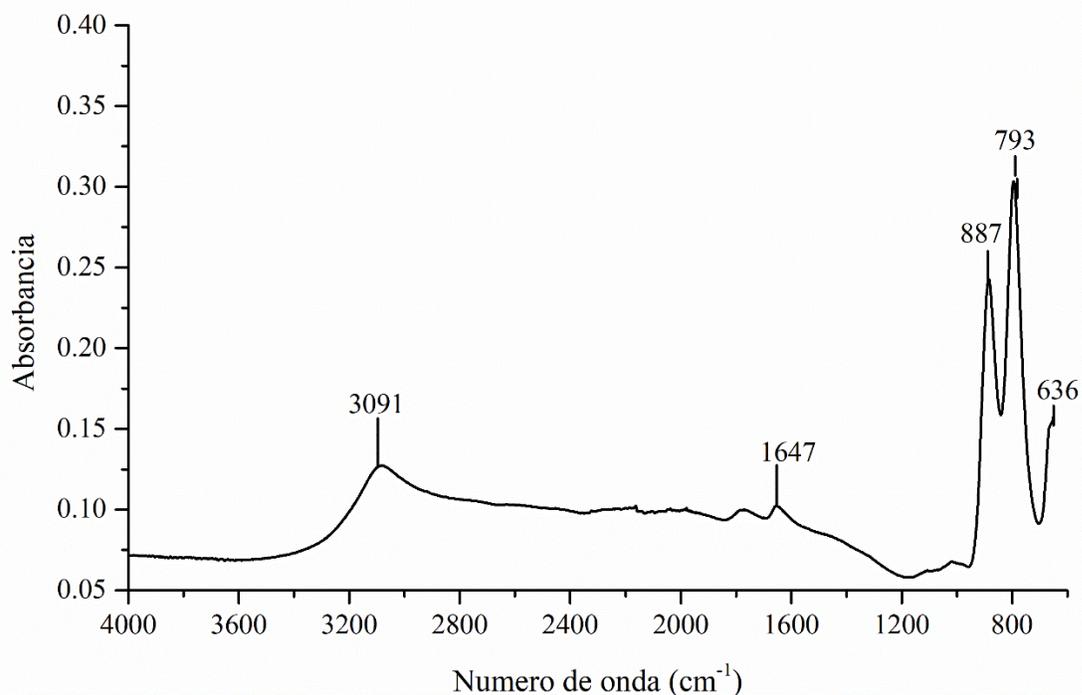


Figura 13. Espectro ATR-FTIR de goethita. Las principales bandas vibracionales asociadas al mineral se encuentran señaladas en la figura.

Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Se obtuvieron imágenes de microscopia electrónica de los cristales del polvo de goethita con un tamaño menor a $125\ \mu\text{m}$ a magnificaciones variables (Figuras 14 y 15). En ambas imágenes, se pueden observar cristales de forma acicular, con longitudes entre $8\ \mu\text{m}$ (Figura 14) y $20\ \mu\text{m}$ (Figura 15), así como las caras cristalinas $[0,0,1]$, $[0,1,0]$ (Figura 14) y $[2,1,0]$ (Figura 15). En ambas imágenes, se observa apilamiento de cristales en granos minerales y tamaño heterogéneo de los mismos.

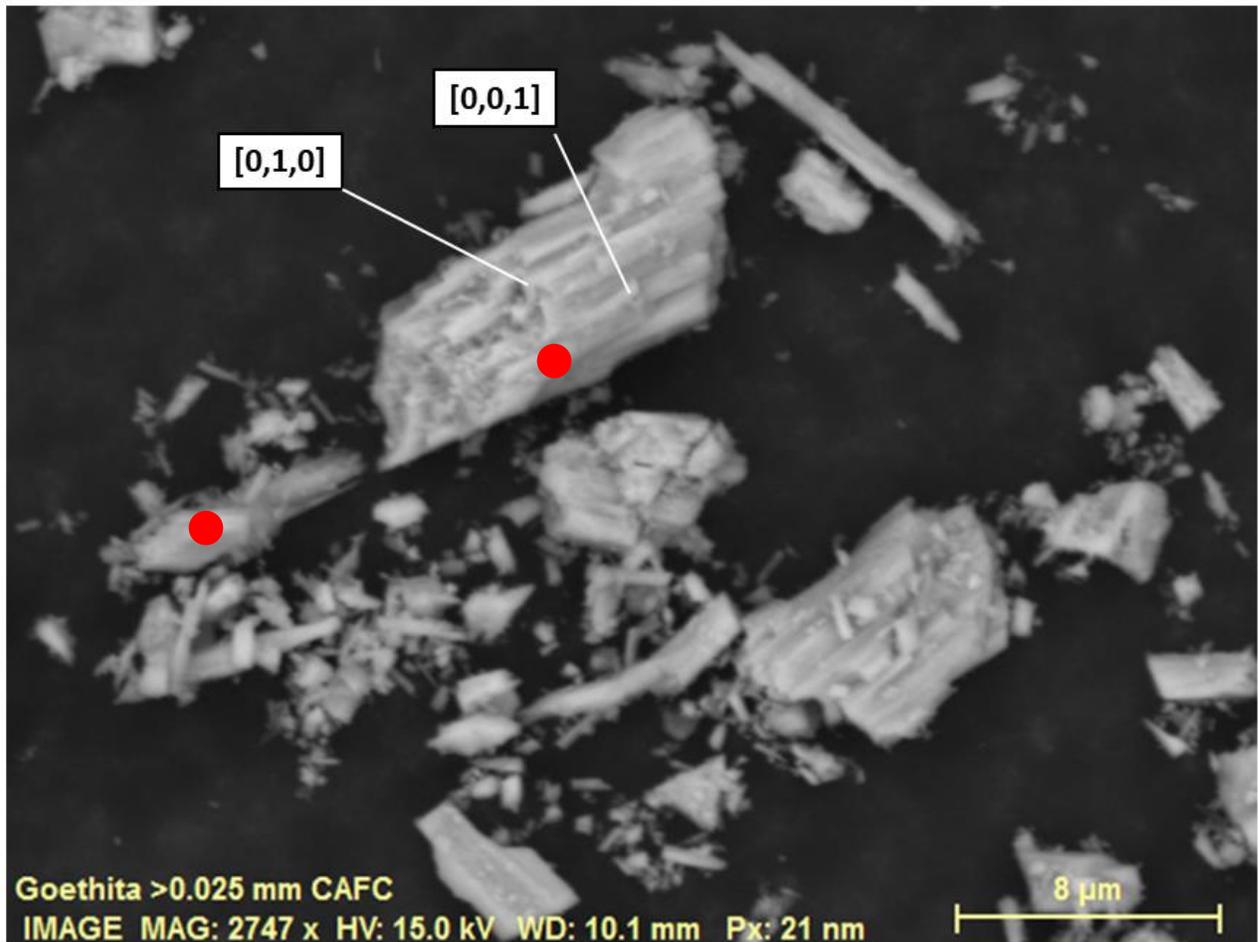


Figura 14. Imagen de MEB de cristales de goethita. En rojo, se muestran los puntos donde se llevó a cabo microanálisis por EDS.

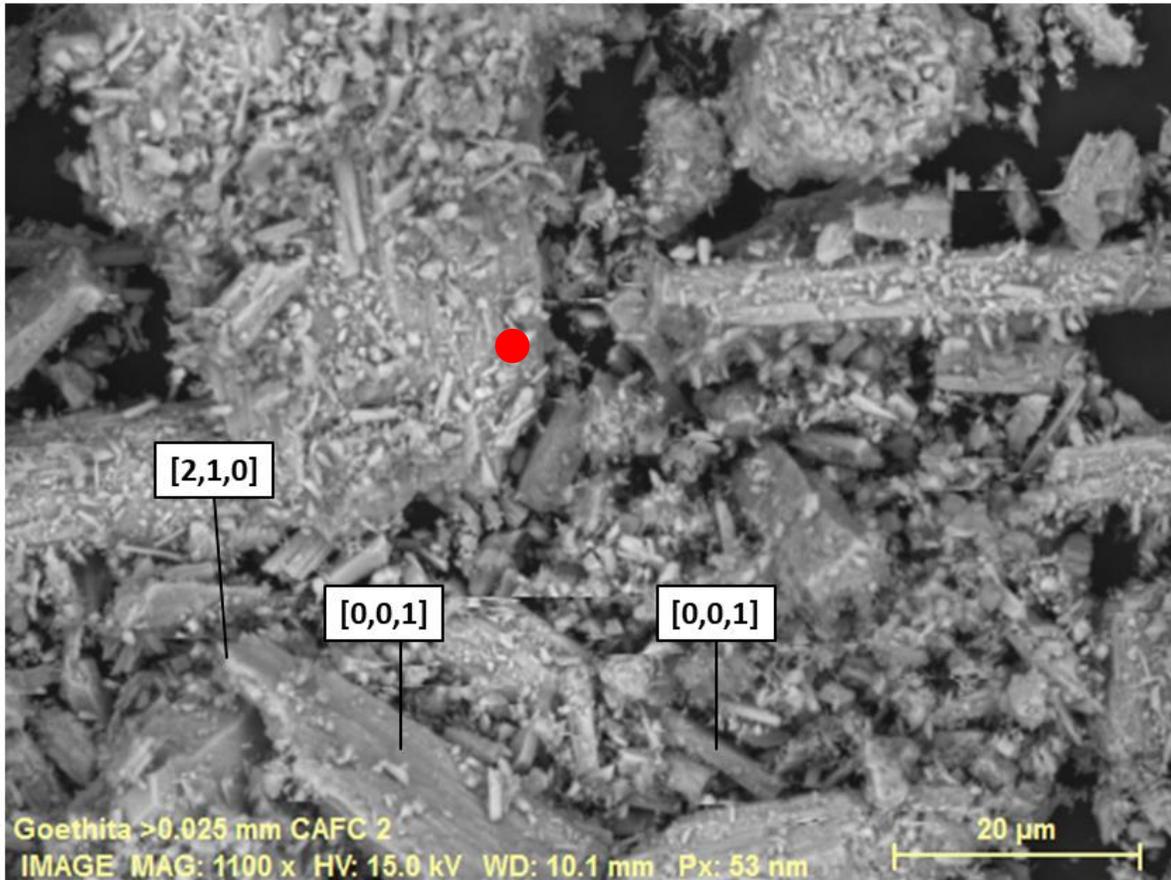


Figura 15. Imagen de MEB de cristales de goethita. En rojo, se muestra el punto donde se llevó a cabo microanálisis por EDS.

Difracción de rayos X (DRX)/estructura cristalina

Los patrones de DRX obtenidos de las muestras de goethita corresponden a goethita y hematita, de acuerdo con las bases de datos utilizadas para la identificación de las fases minerales (Figura 16). El análisis semicuantitativo muestra que, en una misma muestra, está presente 91% de goethita y 9% de hematita. La alta intensidad y resolución del patrón demuestran que ambas fases minerales presentan un alto grado de cristalización.

Tabla 7. Parámetros cristalográficos de la muestra de goethita

Sistema cristalográfico	Grupo de simetría	Dimensiones de la celda unidad (Å)			Z
		a	b	C	
Ortorrómbico	Pnma	11.13222	3.37821	5.14659	4

Adicionalmente, con los datos de DRX obtenidos, se obtuvieron los parámetros cristalográficos (Tabla 7) y una representación visual de la estructura poliédrica del cristal (Figura 17).

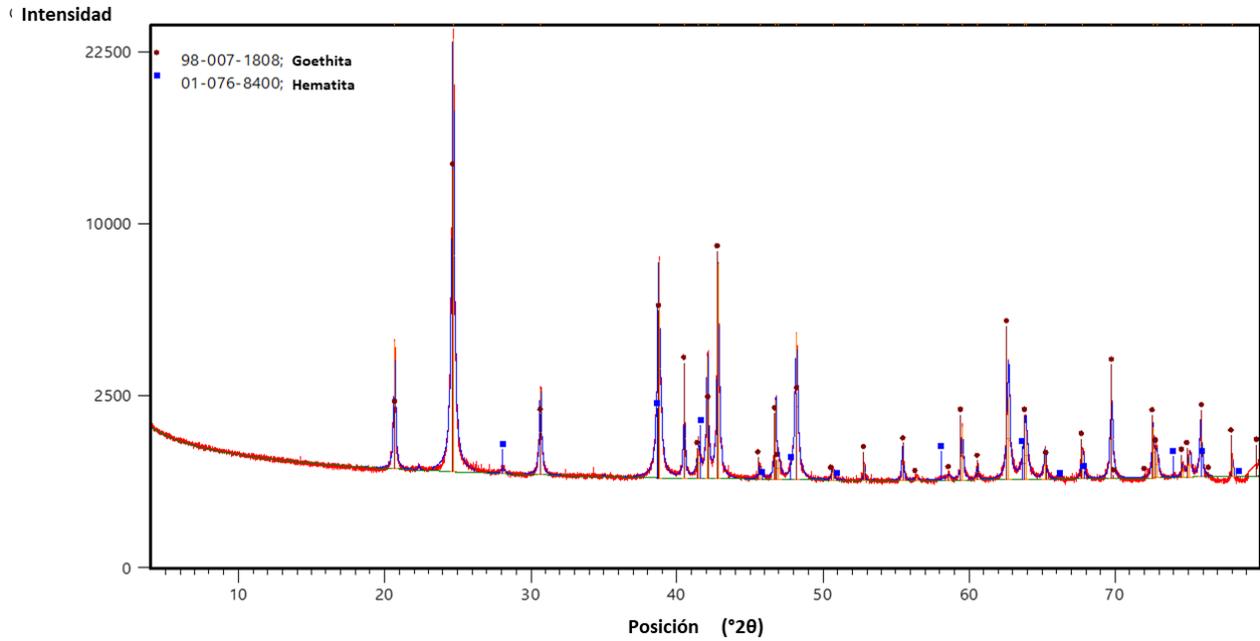


Figura 16. Patrón de DRX de las muestras minerales. *Goethita (91%) y Hematita (9%) fueron identificadas utilizando la base de datos ICSD e ICDD, respectivamente.*

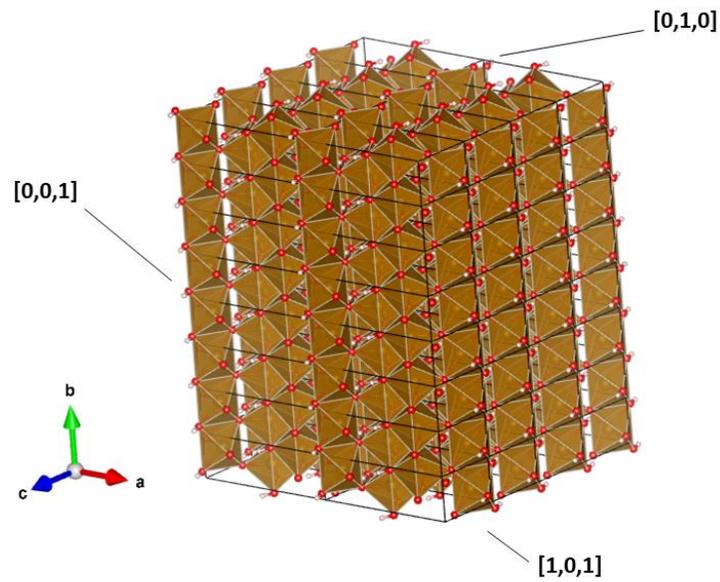


Figura 17. Representación de la estructura cristalina de las muestras de goethita. *Se marcan las principales caras cristalinas y su orientación espacial. Representación creada por medio de VESTA.*

Análisis composicional/determinación de grupos en superficie

El microanálisis por EDS de los cristales de goethita (Figuras 13 y 14) muestra que la composición química predominante de las fases de bajo contraste analizadas es FeO, en una relación estequiométrica 1:1, que podría ser correspondiente a la fase mineral de goethita. Adicionalmente, se detecta SiO, que corresponde con SiO₂ en bajas proporción respecto a los óxidos de hierro presentes (Tabla 8).

Tabla 8. Microanálisis por EDS de los cristales de goethita

<i>Composición química</i>	% de peso en óxidos
<i>FeO</i>	97.56
<i>SiO₂</i>	2,44

Adicionalmente, se llevó a cabo análisis por medio de XPS. Dado que esta técnica permite ver hasta 10 nm dentro de la superficie mineral, es ideal para determinar la composición química de los grupos funcionales localizados en dicha zona. En la Tabla 9 se muestran las energías de enlace de XPS asociadas a la goethita y la hematita, comparadas con las energías de enlace para ambos minerales registradas en literatura (Abdel-Samad y Watson, 1998; McIntyre y Zetaruk, 1977).

En la Figura 18 se muestran las componentes de cada una de las energías de enlace en la Tabla 9. La energía de enlace de la transición C1s presenta la componente asociada a compuestos de carbono y oxígeno y a compuestos de carbono con nitrógeno, generalmente asociados a contaminación por C elemental (Moulder *et al.*, 2005). Adicionalmente, en la región de Fe, se observa la energía de enlace asociada a hematita y goethita (710.3 y 711.9 eV, respectivamente). Es importante mencionar que, adicionalmente a las bandas asociadas de hematita y goethita, la componente de hierro presenta bandas adicionales (714.0, 708.9 eV), las cuales pueden asociarse a las diferentes señales producidas por los electrones desapareados (“*multiplet splitting*”) de los átomos de Fe del mineral (McIntyre y Zetaruk, 1977). Por lo tanto, estas bandas no corresponden a grupos funcionales unidos a la superficie del mineral, aunque son necesarias para realizar un ajuste adecuado de la componente de Fe (McIntyre y Zetaruk, 1977). Dado que se utilizó la misma fase mineral para todos los experimentos, todas las componentes de Fe analizadas en las diferentes muestras presentarían estas bandas extras.

Tabla 9. Comparación de energías de enlace de XPS para goethita y hematita

<i>Material</i>	Energía de Enlace (eV)									Referencia
	Fe 2p^{3/2}	O1s			C1s		N1s			
		O²⁻	OH⁻	C-OH	C	C-N	C-O	N	NH₄⁺	
Goethita <i>(FeOOH)</i>	711.9	530.4	532.1	533.6	285.0	286.6	288.4	400.3	402.2	Este trabajo
Área	0.4628	12979.4	19664.6	5496.2	5890	1296.8	753.3	603.5	312.9	
	711-712	528-531	531-532	-	285	285-288	288.5	398	401-403	1
	711.2	-	-	-	-	-	-	-	-	2
	711.3	528.7	531.3	-	-	-	-	-	-	3
	711.9±0.2	530.3±0.2	531.5	-	-	-	-	-	-	4
Hematita¹³ <i>(Fe₂O₃)</i>	710.3	530.0	-	-	-	-	-	-	-	Este trabajo
Área	0.6013	11681.4			285.0					
	710.9	528-531	-	-	-	-	-	-	-	1
	710.8	-	-	-	-	-	-	-	-	2
	711±0.15	529.8±0.2	-	-	-	-	-	-	-	4

NH₄⁺: (sales de amonio)

Color asociado a la banda representada en la Figura 18

Referencias: **1:** (Moulder *et al.*, 2005), **2:** (Salama *et al.*, 2015), **3:** (Abdel-Samad y Watson, 1998), **4:** (McIntyre y Zetaruk, 1977)

Las energías de enlace de las transiciones principales (Fe 2p^{3/2}, O1s, C1s y N1s), sus componentes asociadas, y el espectro de XPS del blanco de goethita se muestran en la Figura 18. Adicionalmente a las bandas de energía de enlace de la transición de Fe 2p_{3/2} registradas en la Tabla 9, se muestran dos transiciones extras a 708.4 y 713.6 eV (Figura 18). La presencia de sales de amonio puede explicarse a contaminación de la muestra por exposición a la atmósfera.

¹³ Si bien las energías de enlace de XPS no indican la presencia de hematita, se sabe que está presente en la muestra por los análisis de DRX. La única energía de enlace asociada a hematita es la de la transición 1s de óxidos.

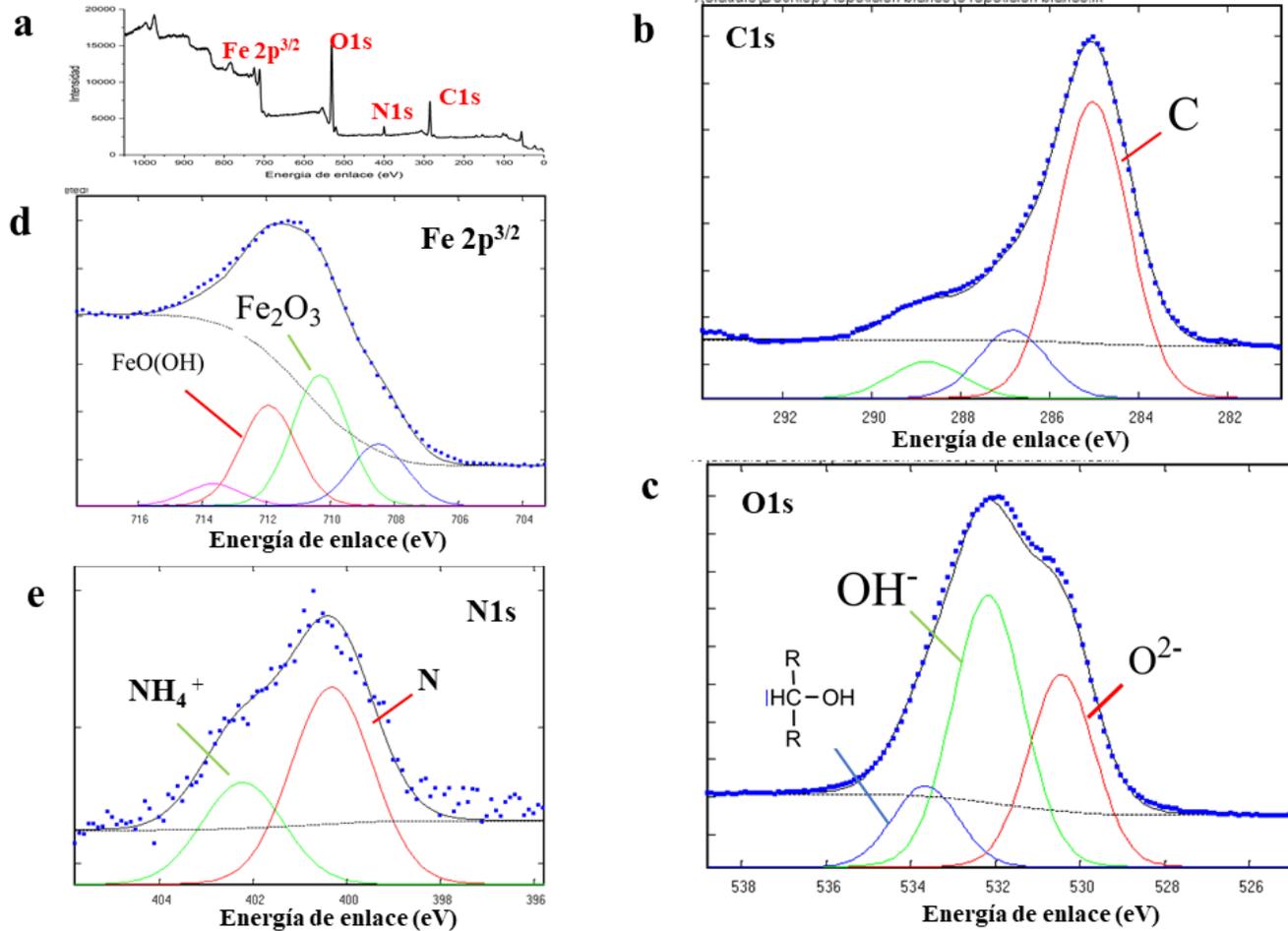


Figura 18. Espectros XPS de C, O, Fe y N de goethita. a) Espectro de fotoemisión de 0-1050 eV. b) Deconvolución del espectro de fotoemisión de C. c) Deconvolución del espectro de fotoemisión de O. d) Deconvolución del espectro de fotoemisión de Fe. e) Deconvolución del espectro de fotoemisión de N.

4.2. Muestras control

Cuantificación

Para poder cuantificar la concentración de acetona y DL-gliceraldehído por medio de espectrofotometría UV, se construyó una curva de calibración para cada uno de los analitos. DL-gliceraldehído carece de respuesta en la región de UV, mientras que la acetona presenta su densidad óptica máxima a 265 nm (Figura 19).

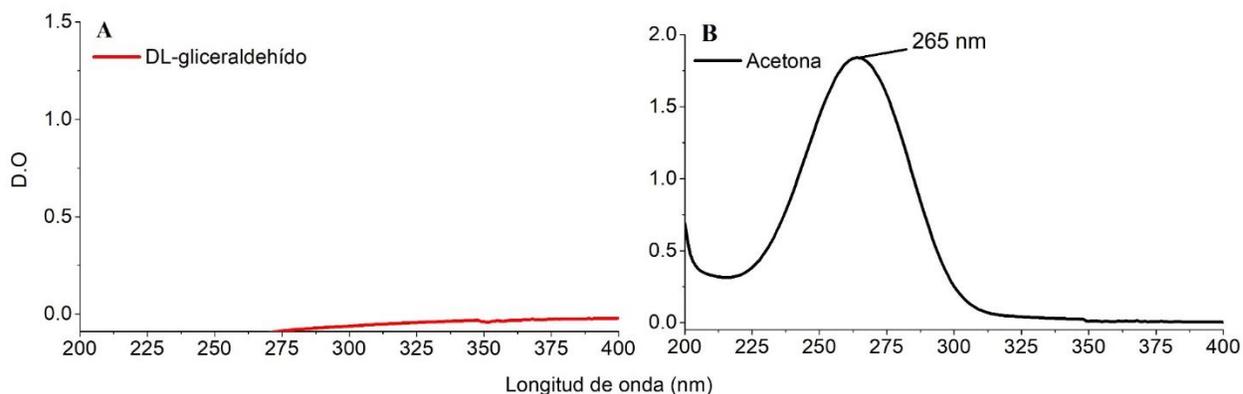


Figura 19. Respuesta UV de acetona y DL-gliceraldehído. A) D.O. de DL-gliceraldehído ante radiación UV (1×10^{-2} M). B) D.O. de 0,1 M de acetona. El máximo de D.O. se encuentra a 265 nm.

En consecuencia, se construyó la curva de calibración para acetona. Las mediciones de densidad óptica para cada concentración, (4 repeticiones) se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. D.O. de acetona a diferentes concentraciones

Concentración (M)	Acetona a 265 nm			
	D.O.			
	1	2	3	4
1×10^{-4}	0.005	0.003	0.0042	0.0024
5×10^{-4}	0.0139	0.0119	0.0113	0.0133
1×10^{-3}	0.0209	0.0192	0.024	0.0222
0.005	0.0797	0.0909	0.0928	0.0989
0.01	0.1795	0.1857	0.1855	0.1864
0.05	0.8879	0.8906	0.8087	0.9212
0.1	1.7681	1.7593	1.8087	1.7961

A partir de estos datos, se elaboró la siguiente curva (Figura 20), haciendo una regresión lineal múltiple con las medidas de la Tabla 9. Se obtuvo un coeficiente de correlación de 0.9995, siendo el valor del coeficiente de extinción molar (ϵ) 17.6773. Con estos datos, se utilizó la ecuación de Lambert-Beer para calcular la concentración de acetona en disolución acuosa, usando la siguiente ecuación:

$$\text{Concentración} = \frac{D.O.}{\epsilon}$$

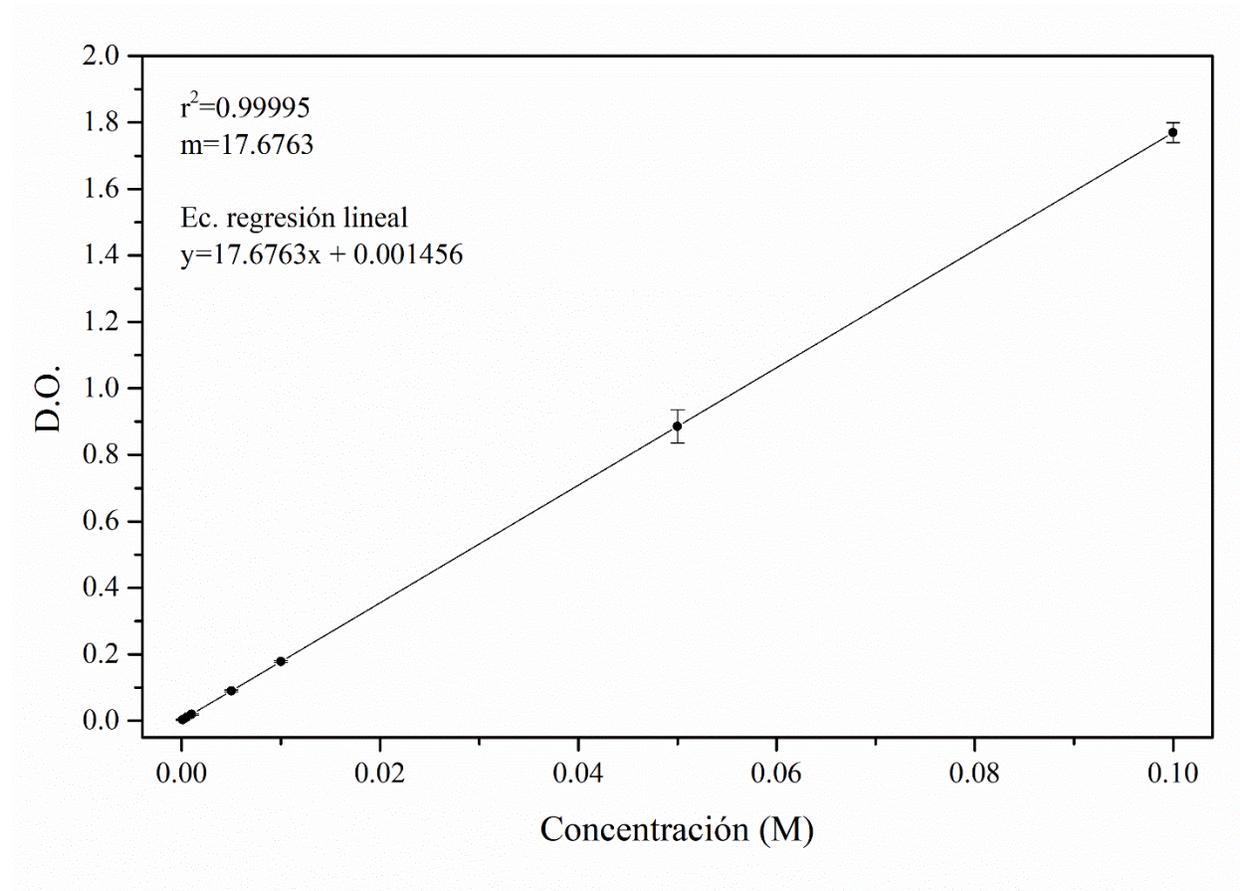


Figura 20. Curva de calibración de acetona a 265 nm. Promedio de las 4 mediciones.

Interacción orgánica/mineral

Para analizar la interacción entre acetona, DL-gliceraldehído y goethita, se llevó a cabo la sorción de ambos analitos sobre la fase mineral. Para determinar el tiempo de equilibrio entre ambas fases, se hizo una cinética de sorción (Tabla 11), cuantificando cuatro veces la concentración de acetona en el sobrenadante a diferentes tiempos de contacto. Se determinó que se alcanza el equilibrio entre ambas fases a los 15 minutos de contacto (Figura 21a, 21b). Para el caso particular de gliceraldehído, se observó la formación de un producto de descomposición desconocido, a un mínimo de 24 horas de contacto (Figura 21c).

Tabla 11. Sorción de acetona sobre goethita

Tiempo de contacto (min)	Concentración acuosa (M)				Promedio	% acetona sobrenadante	% acetona en superficie
	1	2	3	4			
0	0.1140	0.1125	0.1007	0.0961	0.1058	100	0
15	0.0639	0.0383	0.0293	0.0388	0.0426	40.25	59.75
25	0.0776	0.0740	0.0730	0.0534	0.0695	65.68	34.32
30	0.0545	0.0653	0.0610	0.0682	0.0623	58.85	41.15
35	0.0830	0.0854	0.0555	0.0725	0.0741	70.05	29.95
45	0.0468	0.0463	0.0468	0.0570	0.0493	46.56	53.44
60	0.0686	0.0323	0.0425	0.0292	0.0432	40.80	59.20

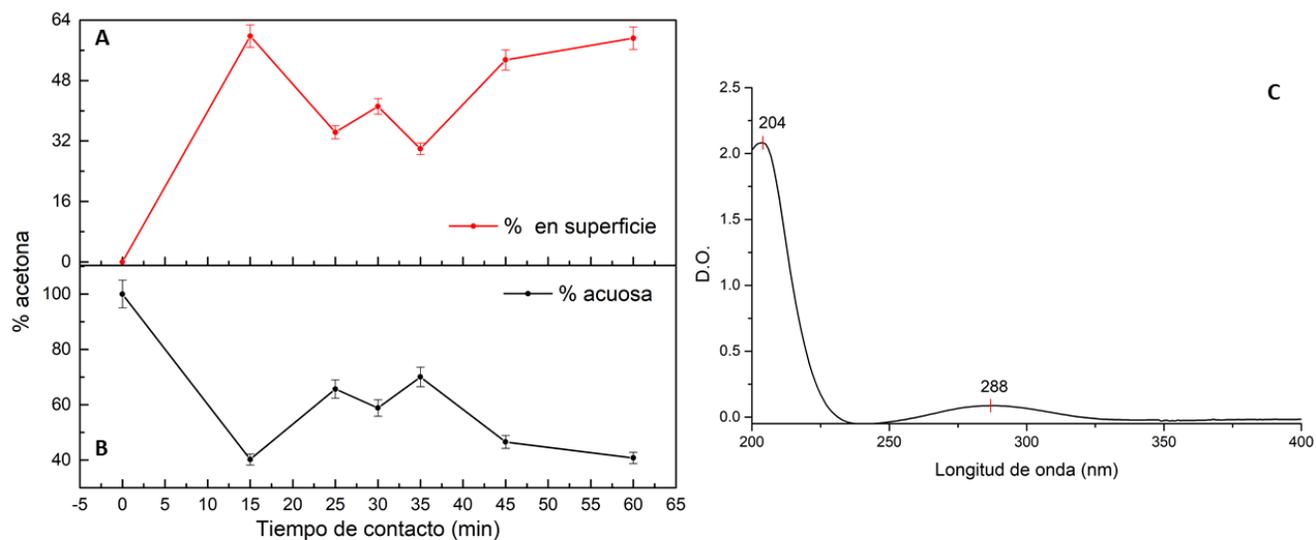


Figura 21. Cinética de sorción de acetona y catálisis de gliceraldehído. A) % de acetona sorbido en superficie. El máximo de sorción (59% se da a los 15 minutos, con oscilación en la cantidad sorbida de 15 a 60 minutos. B) % de acetona remanente en la disolución acuosa. C) Espectro UV de disolución de gliceraldehído después de 24 horas de contacto con la superficie mineral. Se observa la formación de un analito sensible a luz UV.

Adicionalmente, para estudiar el efecto de la concentración de acetona sobre la superficie de goethita, se construyó una isoterma de sorción (concentración en superficie versus concentración acuosa). Obteniendo la D.O. de la acetona en el sobrenadante al llegar al equilibrio entre fases, se cuantificó el remanente de analito en la disolución. Se utilizó la ecuación de cuantificación indirecta de concentración en superficie:

$$q_{abs} = \text{Concentración}_{inicial} - \text{Concentración}_{acuosa al equilibrio}$$

Con los datos obtenidos con la ecuación anterior (Tabla 12) se construyó la isoterma de sorción para acetona en goethita, a presión, pH y temperatura constante (Figura 22). Como puede observarse, los datos experimentales pueden ajustarse a una isoterma de tipo C, caracterizada comúnmente por una pendiente que se mantiene independiente de la concentración del sorbato hasta llegar al máximo posible de sorción (Sposito, 2008).

Tabla 12. Datos para la construcción de la isoterma acetona/FeOOH*

Concentración inicial (nM)	Concentración acuosa al equilibrio (nM)	q _{abs} (nM)
100.700	87.207	13.493
100.8	81.793	19.007
97.5	78.993	18.507
82.5	71.531	10.969
78.5	66.394	12.106
57.6	50.440	7.160
50.9	48.138	2.762
48	37.859	10.141
38	35.680	2.320
40.4	34.136	6.264
10.1	13.029	2.929
8.9	9.368	0.468
5.3	5.601	0.301
4.03	5.176	1.146
1.3	2.252	0.952
1.01	1.454	0.444

* Los datos expresados en la tabla son el promedio de tres mediciones por cada valor de concentración

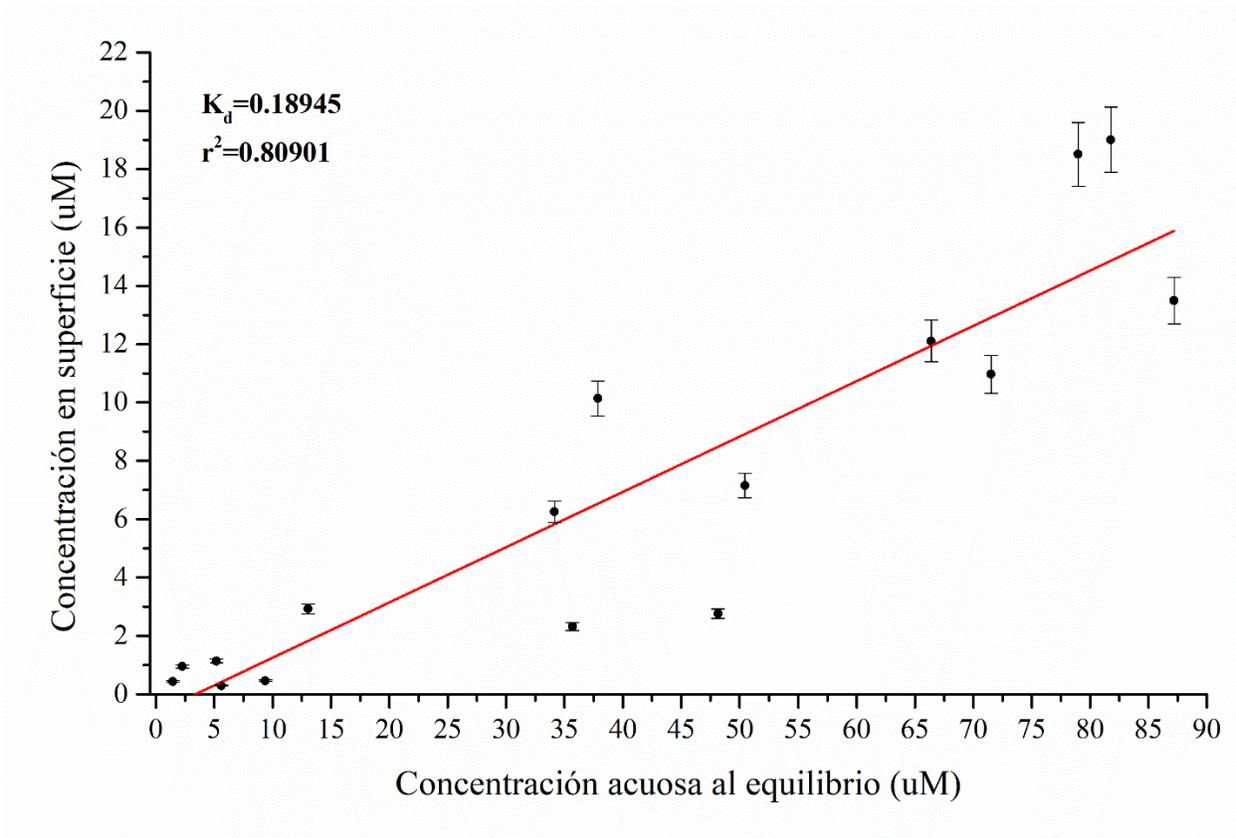


Figura 22. Isotherma de sorción para acetona en goethita. *La alta dispersión de los datos puede asociarse, en parte, a la volatilidad de la acetona, factor que impide hacer mediciones exactas.*

El coeficiente de reparto de la isoterma, K_d , expresado a partir de la ecuación:

$$K_d = \frac{n_i}{c_i}$$

Donde n_i representa la concentración de un sorbato en superficie, y c_i la concentración acuosa del mismo al llegar al equilibrio con la fase mineral. Este parámetro nos indica la partición del sorbato respecto a la superficie.

K_d ofrece una descripción matemática completa de las isothermas tipo C. Al no saturarse la superficie de sorbato, el ajuste a un modelo de sorción del tipo Langmuir o Freundlich es innecesario para este tipo particular de isoterma.

Cambios en la fase mineral después de interacción con orgánicos

Para observar cambios en la fase mineral, se analizaron los espectros de ATR-FTIR de la goethita después de estar a diferentes tiempos de contacto con la fase orgánica (Figura 23). Se puede observar un desplazamiento a mayores frecuencias de la banda de 636 cm^{-1} (asociada a la vibración sobre a de la matriz de octaedros de FeO_6) después de que el mineral entra en contacto con la fase orgánica. Las bandas asociadas a las frecuencias de 887 y 793 cm^{-1} corresponden a los modos vibracionales del grupo OH y a la vibración de la matriz de octaedros de FeO_6 , respectivamente (Ruan et al., 2001).

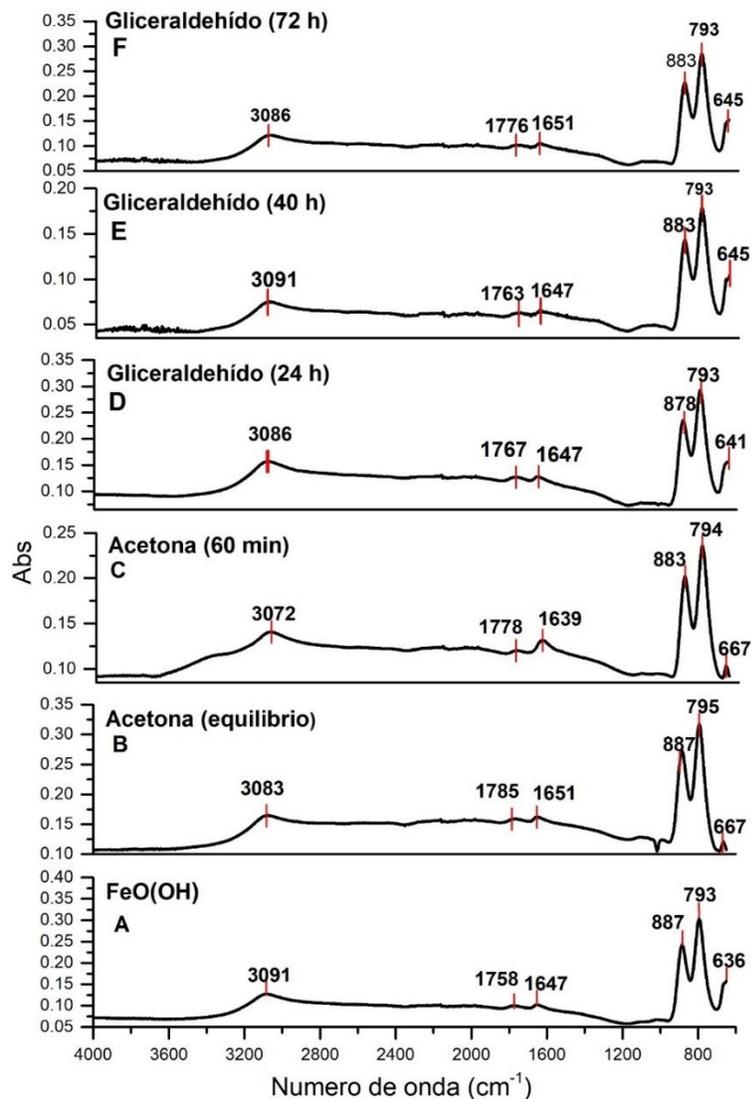


Figura 23. Espectros ATR-FTIR de la superficie de goethita después de la sorción de acetona y DL-gliceraldehído.

Energías de enlace de XPS de gliceraldehído

Adicionalmente, se llevó a cabo análisis por medio de XPS de las energías de enlace del analito (gliceraldehído) utilizado para los experimentos de simulación de las condiciones del área geotérmica Kverkfjöll. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 13. Dichos valores fueron comparados con los registrados en literatura.

Tabla 13. Energía de enlaces de gliceraldehído

<i>Material</i>	Energía de enlace (eV)				Referencia de comparación
	O1s		C1s		
	C-OH	C	C-OH	C-O-C	
<i>Gliceraldehído</i> ($C_3H_6O_3$)	532.5	285.0	286.2	287.4	1
<i>Área</i>	5030.2	1282.7	1388.5	6512.0	

Referencias: **1:** (Moulder *et al.*, 2005)

4.3. Experimentos de simulación de condiciones del área geotérmica Kverkfjöll

Estabilidad mineral

Se estudió la estabilidad de la fase mineral ante radiación UV y bajo una atmósfera de CO₂. El análisis se llevó a cabo por medio de XPS, identificando las principales energías de enlace asociadas a goethita y hematita (Tabla 14). Se asociaron las energías de enlace desconocidas con sus respectivos compuestos comparando los valores experimentales con los registrados en literatura (Moulder *et al.*, 2005; McIntyre y Zetaruk, 1977).

A diferencia de la muestra blanco, al someter la fase mineral a las condiciones experimentales, la energía de enlace (288.5 eV) de la transición C1s presenta la componente asociada a carbonatos (en concordancia a las energías de enlace registradas en la referencia de comparación) y a compuestos de carbono con nitrógeno (286.5 eV). La posible presencia de carbonatos coincide con los compuestos de C-O detectados en la muestra control, a esa misma energía de enlace (Tabla 9). Sin embargo, es importante mencionar que, aunque el manual de identificación de energías de enlaces indica que dicho valor corresponde a carbonatos, en realidad esta señal corresponde a CO₃⁻, formado por fotólisis de CO₂ y adsorbido por la superficie mineral. (Sección 5.4). Se observa la desaparición de la señal asociada a las sales de amonio, que puede explicarse como consecuencia de un mejor tratamiento de limpieza posterior a los análisis iniciales de la muestra. Adicionalmente, en la región de Fe, se observa la energía de enlace asociada a hematita y goethita (Figura 24), adicional a las bandas asociadas al “*multiplet splitting*” de Fe (McIntyre y Zetaruk, 1977)

Tabla 14. Energía de enlace de goethita bajo radiación UV y 7mbar CO₂

<i>Sistema</i>	Energía de enlace (eV)								Referencia de comparación
	Fe 2p _{3/2}		O1s		C1s		N1s		
	FeOOH	O ²⁻	OH ⁻	C-OH	C	C-N	CO ₃ ²⁻	N	
<i>Goethita (FeOOH)</i>	711.3	529.8	531.8	533.8	285.0	286.5	288.5	400	1,2
<i>Área</i>	5579.1	10487.0	17061.0	3342	6172.6	2163.1	2067.0	2498.6	
<i>Hematita¹⁴ (Fe₂O₃)</i>	Fe ₂ O ₃								
	709.9	529.8	-	-	285.0	-	-	-	1,2
<i>Área</i>	5579.1	10487.0			6172.6				

Referencias: **1:** (Moulder *et al.*, 2005), **2:** (McIntyre y Zetaruk, 1977)

Color asociado a la banda representada en la Figura 24

¹⁴ Dado que los análisis de DRX indican que hematita representa un máximo de 9% de la muestra, se puede observar la energía de enlace de la transición de Fe 2p^{3/2} asociada a hematita. (Moulder *et al.*, 2005; McIntyre y Zetaruk, 1977)

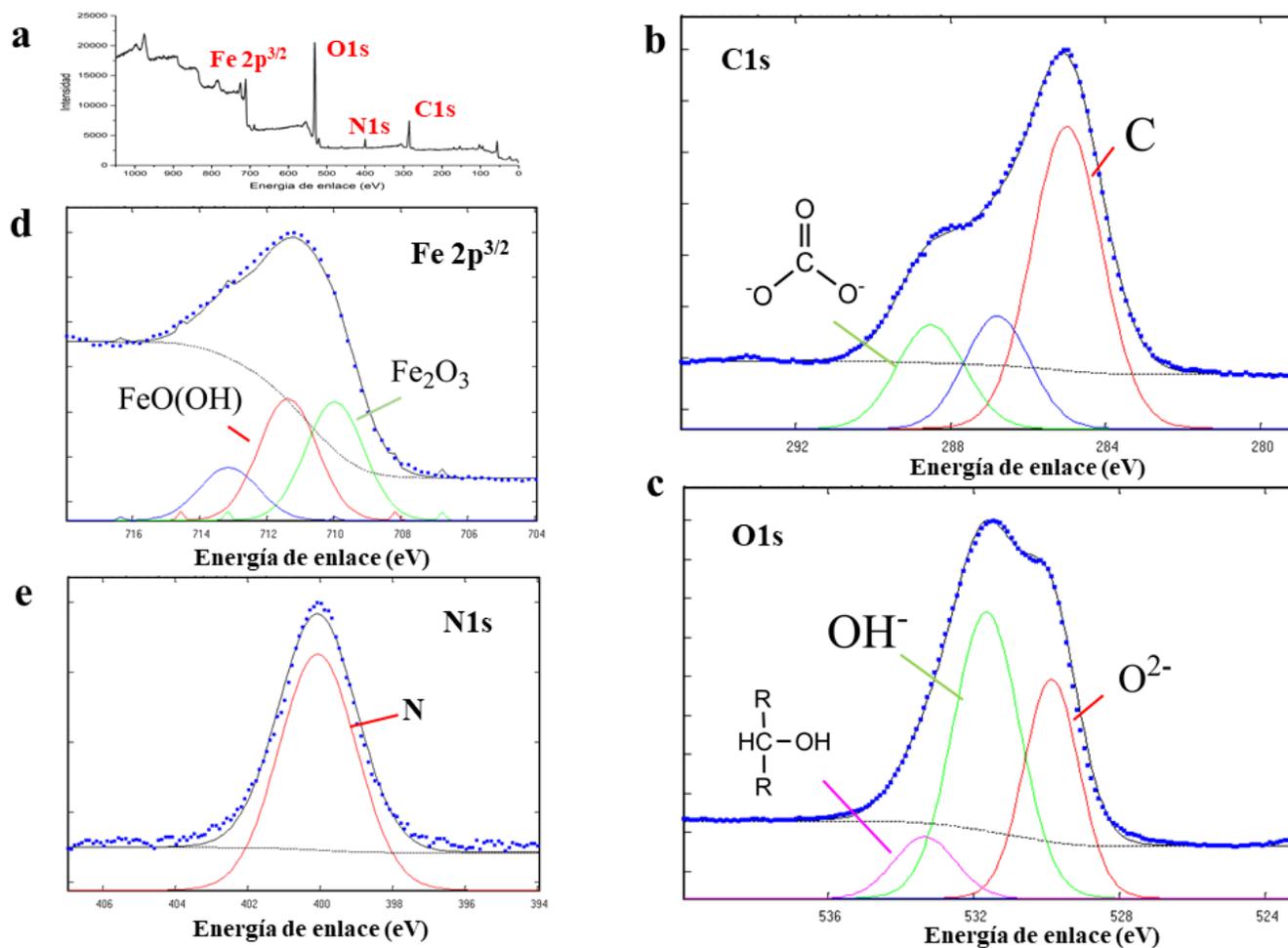


Figura 24. Regiones Fe 2p^{3/2}, C1s, N1s y O1s de goethita bajo radiación UV y 7 mbar CO₂. a) Espectro de fotoemisión de 0-1050 eV. b) Deconvolución de la región C1s. c) Deconvolución de la región O1s. d) Deconvolución de la región Fe 2p^{3/2}. Bandas sin asignar son asociadas a “multiplet splitting” e) Deconvolución de la región N1s.

Estabilidad de gliceraldehído bajo condiciones simuladas del área geotérmica Kverkfjöll

Se estudió la composición química de la superficie mineral después de haber sido sometido a las condiciones de temperatura (50 °C) y acidez (pH 2), similares a las del área geotérmica Kverkfjöll, a intervalos de 5 y 10 horas. Se identificaron las principales energías de enlace de XPS, comparándolas con las registradas en literatura (Tabla 15) y haciendo un ajuste a la curva de las bandas de energía de enlace con más de un componente (Figura 25 y 26). El análisis reveló a la goethita como fase mineral predominante, así como la presencia de posibles carbonatos, compuestos de carbono con nitrógeno y de compuestos con enlaces C-OH. Estos últimos aparentemente aumentan su concentración al estar la molécula más tiempo en contacto con la superficie mineral. Adicionalmente, se observa el resurgimiento de la señal de sales de amonio (403 eV) después de 10 horas de termólisis, así como una disminución de las áreas asociadas a los compuestos de C-N, de C y de CO_3^{2-} , lo que indica que, a mayores tiempos de termólisis, dichos componentes son liberados de la superficie mineral. La formación de las sales de amonio, de nuevo puede asociarse a contaminación ambiental por exposición atmosférica.

Estabilidad de gliceraldehído ante radiación UV y CO_2

De forma complementaria a los estudios de estabilidad de gliceraldehído en las condiciones simuladas, se estudió la interacción del sistema mineral/orgánico ante radiación UV y una atmósfera de CO_2 , después de haber sido expuesto a las condiciones experimentales de pH y temperatura. Se identificaron las principales energías de enlace de XPS, comparándolas con las registradas en literatura (Tabla 16) y haciendo un ajuste a la curva de las bandas de energía de enlace con más de un componente (Figura 27 y 28). El análisis reveló a la goethita como fase mineral predominante, las bandas asociadas al “*multiplet splitting*” de Fe (McIntyre y Zetaruk, 1977), así como la presencia de posibles carbonatos (en concordancia a las energías de enlace registradas en la referencia de comparación), compuestos de carbono con nitrógeno y de compuestos con enlaces C-OH. Estos últimos aparentemente aumentan su concentración al estar la molécula más tiempo en contacto con la superficie mineral, a pesar de la incidencia de radiación UV. Esto sugiere que, posiblemente, el mineral actúe como mecanismo protector de estos compuestos al unirse a la superficie. Adicionalmente, se observa una disminución en las áreas asociadas a compuestos de C-N, C y una disminución notable del área de CO_3^{2-} , lo que sugiere que la incidencia de radiación UV descompone rápidamente dichos compuestos. De forma similar a los resultados anteriores, se observa la presencia de sales de amonio, que de igual forma se puede explicar como consecuencia de contaminación atmosférica.

Tabla 15. Energía de enlace de goethita después de la interacción con gliceraldehído en un análogo de área geotérmica Arqueana

<i>Sistemat</i>	Energía de enlace (eV)									Referencia de comparación
	<i>5 horas (Figura 25)</i>									
<i>Goethita (FeOOH) + C₃H₆O₃ Área</i>	Fe 2p ^{3/2}	O ²⁻	O1s	C-OH	C	C1s	CO ₃ ²⁻	N	N1s	
	FeOOH	O ²⁻	OH ⁻	C-OH	C	C-N	CO ₃ ²⁻	N	NH ₄ ⁺⁺	
	711.5	530.1	531.6	533.3	285.0	286.8	288.5	400.0	-	1,2
Área	5477.0	10744.0	15729.0	3221.0	6622.0	1777.1	1201.1	2219.0	-	
<i>Goethita (FeOOH) + C₃H₆O₃ Área</i>	<i>10 horas (Figura 26)</i>									
	Fe 2p _{3/2}	O ²⁻	O1s	C-OH	C	C1s	CO ₃ ²⁻	N	N1s	
	FeOOH	O ²⁻	OH ⁻	C-OH	C	C-N	CO ₃ ²⁻	N	NH ₄ ⁺⁺	
	711.6	530.3	531.9	533.3	285.0	286.8	288.6	400.0	402.0	1,2
Área	3748.4	9379.0	14382.0	5065.0	7529.8	1534.7	681.0	842.4	335.7	

NH₄*: Sales de amonio

Color asociado a la banda representada en las Figura 25 y 26.

Referencias: **1:** (Moulder *et al.*, 2005), **2:** (McIntyre y Zetaruk, 1977)

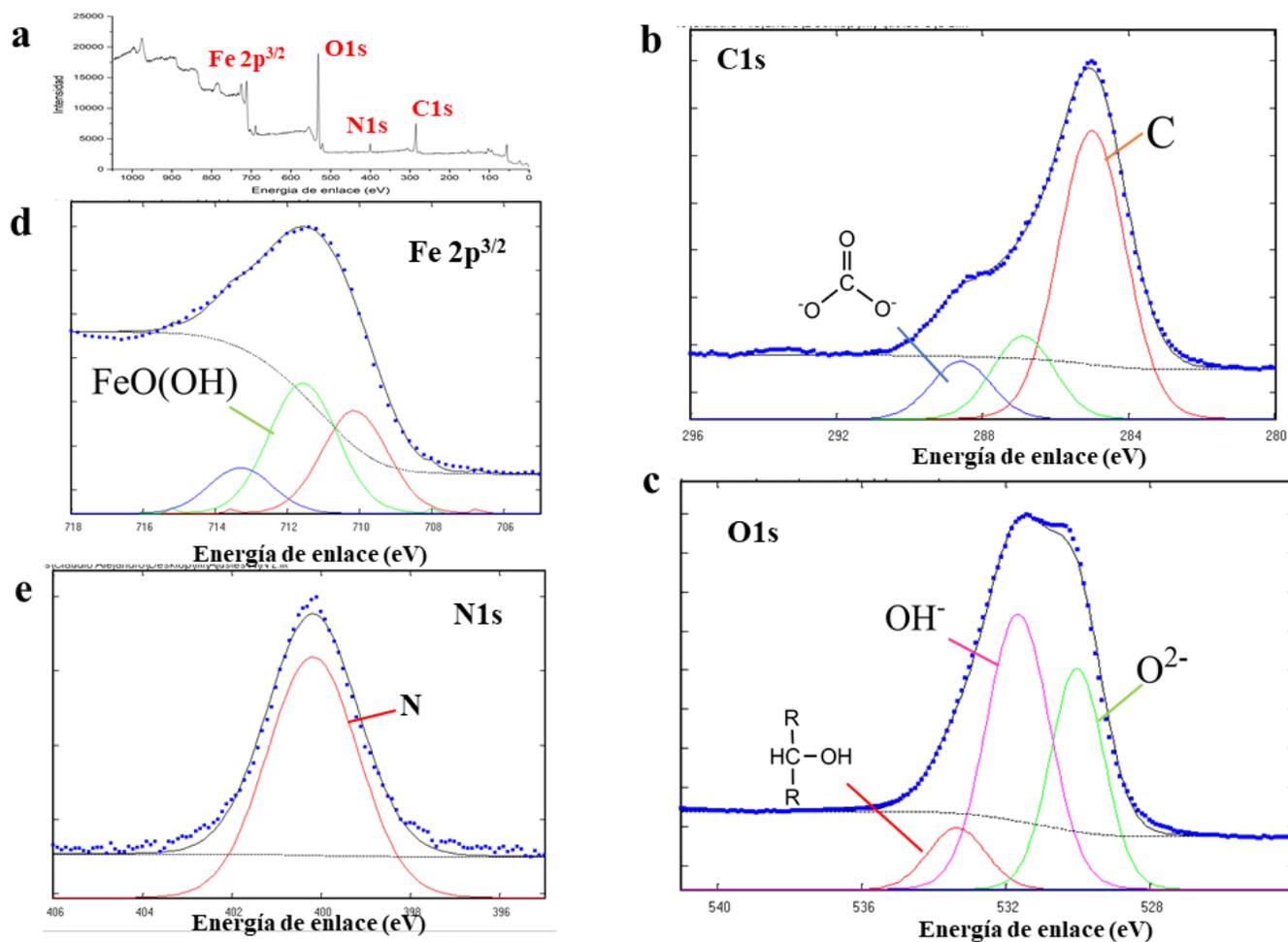


Figura 25. Regiones Fe 2p^{3/2}, C1s, N1s y O1s de goethita (5 horas de contacto con DL-gliceraldehído). a) Espectro de fotoemisión de 0-1050 eV. b) Deconvolución de la región C1s. c) Deconvolución de la región O1s. d) Deconvolución de la región Fe 2p^{3/2}. Bandas sin asignar son asociadas a “multiplet splitting” e) Deconvolución de la región N1s.

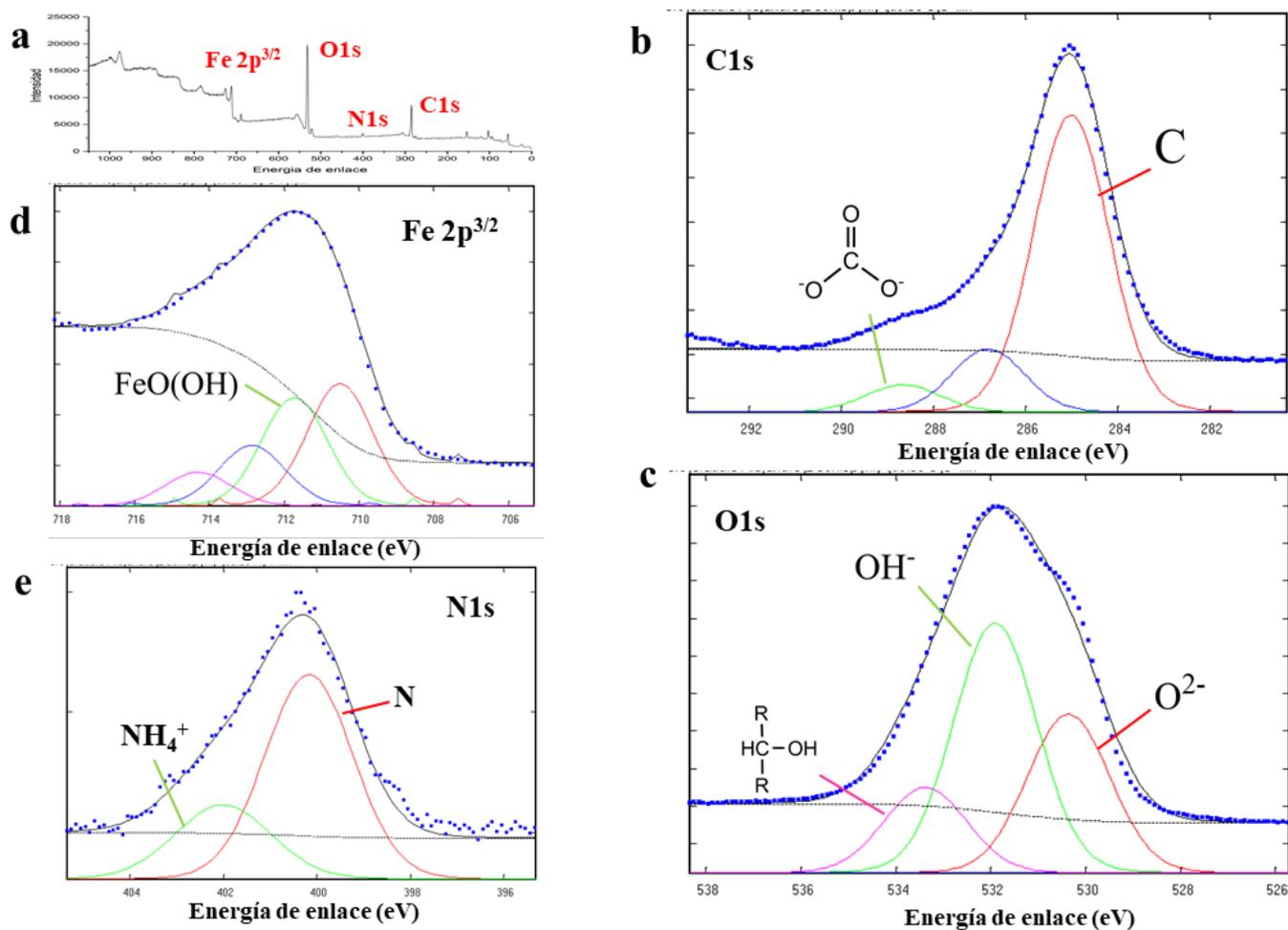


Figura 26. Regiones $Fe\ 2p^{3/2}$, $C\ 1s$, $N\ 1s$ y $O\ 1s$ de goethita (10 horas de contacto con DL-gliceraldehído). a) Espectro de fotoemisión de 0-1050 eV. b) Deconvolución de la región $C\ 1s$. c) Deconvolución de la región $O\ 1s$. d) Deconvolución de la región $Fe\ 2p^{3/2}$. Bandas sin asignar son asociadas a “multiplet splitting” e) Deconvolución de la región $N\ 1s$.

Tabla 16. Energías de enlace del sistema goethita/orgánico después de irradiación UV a 7 mbar de CO₂

<i>Sistema</i>	Energía de enlace (eV)									Referencia de comparación
	<i>5 horas (Figura 27)</i>									
<i>Goethita (FeOOH)</i> + <i>C₃H₆O₃</i> + <i>UV (7mbar CO₂)</i>	Fe 2p ^{3/2}	O ²⁻	O1s	C-OH	C	C1s	CO ₃ ²⁻	N		
	<i>Área</i>	711.5	530.3	531.9	533.4	285.0	286.9	288.7	400.1	-
	4693.9	13009.0	13359.0	3354.0	7734.0	2188.6	1867.2	2175		
<i>Goethita (FeOOH)</i> + <i>C₃H₆O₃</i> + <i>UV (7mbar CO₂)</i>	<i>10 horas (Figura 28)</i>									
	Fe 2p ^{3/2}	O ²⁻	O1s	C-OH	C	C1s	CO ₃ ²⁻	N	NH ₄ ⁺ *	
<i>Área</i>	711.4	530.3	531.9	533.2	285.0	287.8	288.8	399.9	401.7	1,2
	5558.2	10898.0	14445.0	6260.0	4992.0	1189.2	1055.9	637.9	338.5	

NH₄*: Sales de amonio

Color asociado a la banda representada en la Figura 27 y Figura 28.

Referencias: **1:** (Moulder *et al.*, 2005), **2:** (McIntyre y Zetaruk, 1977)

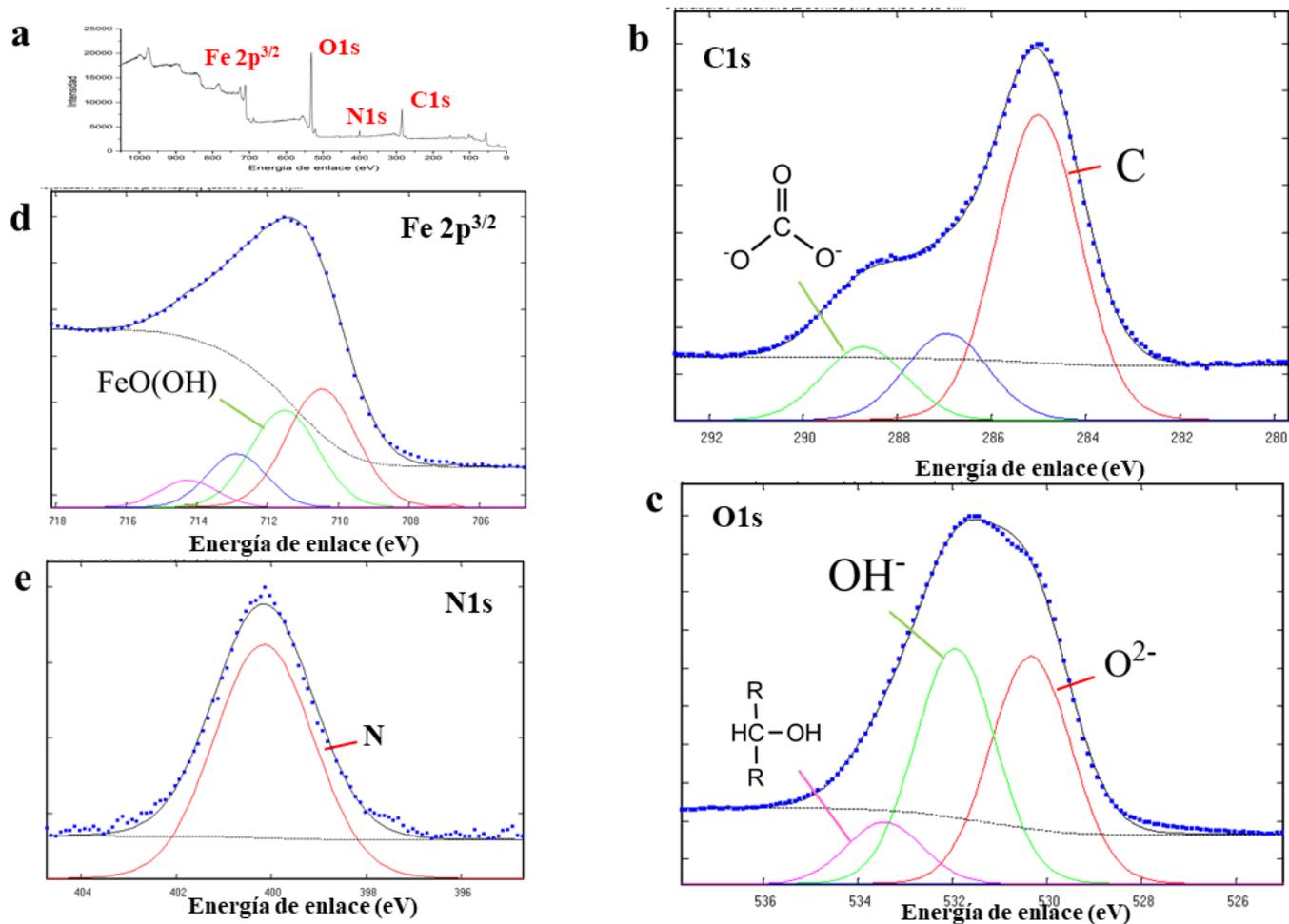


Figura 27. Regiones $\text{Fe } 2p^{3/2}$, $\text{C}1s$, $\text{N}1s$ y $\text{O}1s$ de goethita (5 horas de contacto con DL-gliceraldehído e irradiación con UV a 7 mbar CO_2). a) Espectro de fotoemisión de 0-1050 eV. b) Deconvolución de la región $\text{C}1s$. c) Deconvolución de la región $\text{O}1s$. d) Deconvolución de la región $\text{Fe } 2p^{3/2}$. Bandas sin asignar son asociadas a “multiplet splitting” e) Deconvolución de la región $\text{N}1s$.

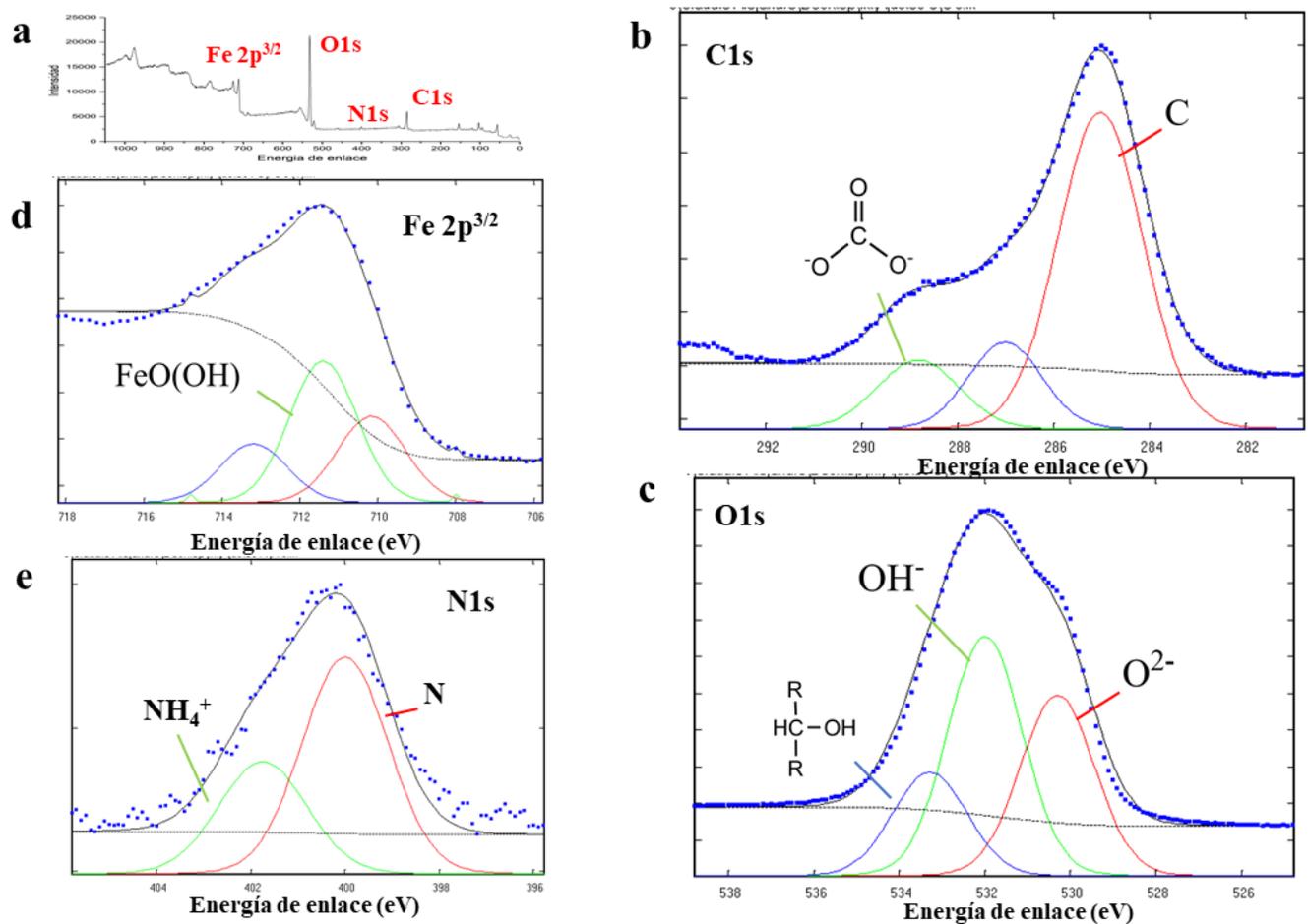


Figura 28. Regiones Fe 2p^{3/2}, C1s, N1s y O1s de goethita (10 horas de contacto con DL-gliceraldehído e irradiación con UV a 7 mbar CO₂). a) Espectro de fotoemisión de 0-1050 eV. b) Deconvolución de la región C1s. c) Deconvolución de la región O1s. d) Deconvolución de la región Fe 2p^{3/2}. Bandas sin asignar son asociadas a “multiplet splitting” e) Deconvolución de la región N1s.

Estabilidad de DL-gliceraldehído

Cuantificación

Para cuantificar la concentración de DL-gliceraldehído remanente en la muestra experimental por medio de HPLC-UV, se construyó una curva de calibración utilizando las mediciones de área bajo la curva del pico de la 2,4-dinitrofenilhidrazona derivado del DL-gliceraldehído (Figura 31A). Las mediciones de las áreas asociadas a una concentración determinada se muestran en la Tabla 17.

Tabla 17. Área de derivado de DL-gliceraldehído a diferentes concentraciones

<i>Concentración (mM)</i>	<i>DL-gliceraldehído (como 2,4-dinitrofenilhidrazona) a 360 nm</i>		
	<i>Área (mAu)</i>		
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
<i>0</i>	0	0	0
<i>0.01</i>	0.425	0.408	0.417
<i>0.05</i>	1.605	1.759	1.532
<i>0.1</i>	3.181	3.194	2.814
<i>0.5</i>	13.713	14.315	14.277
<i>1</i>	24.877	24.182	23.9036

A partir de estos datos, se elaboró la siguiente curva de calibración (Figura 29), haciendo una regresión lineal múltiple con las mediciones de la Tabla 17. Se obtuvo un coeficiente de correlación de 0.99695, siendo el valor del coeficiente de extinción molar (ϵ) 24.9184. Con estos datos, se utilizó la ecuación de Lambert-Beer para calcular la concentración de analito remanente en el sobrenadante de las muestras experimentales (registrando el promedio de tres repeticiones), usando la siguiente ecuación:

$$\text{Concentración} = \frac{\text{Área (mAu)}}{\epsilon}$$

Con los valores promedio de concentración de las muestras sometidas a 2, 4, 6 y 8 horas de termólisis (Tabla 18), se calculó la descomposición del analito bajo las condiciones experimentales normalizando los datos, suponiendo que a un tiempo 0 de exposición había 100% de analito remanente en los sobrenadantes de las muestras experimentales (Figura 30).

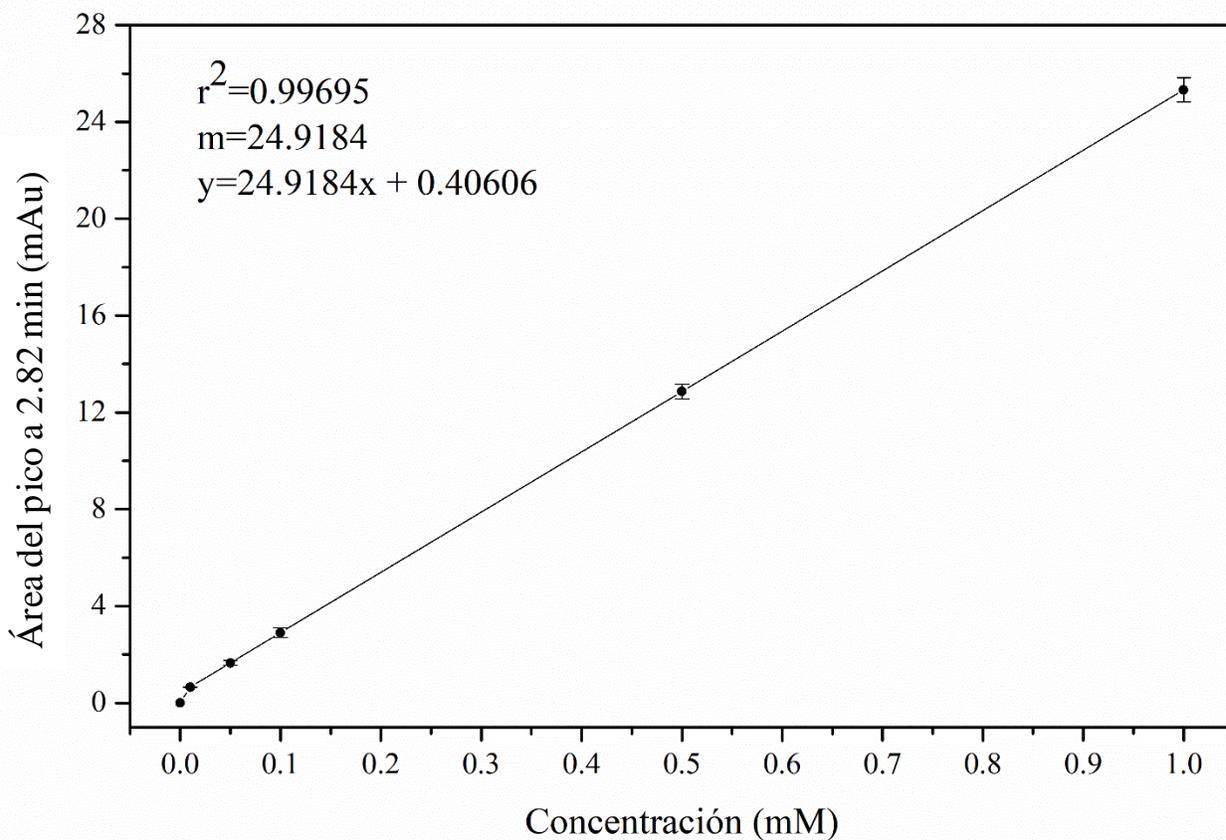


Figura 29. Curva de calibración del derivado de DL-gliceraldehído 2,4-dinitrofenilhidrazona a 360 nm.

Tabla 18. Valores de área y concentración de DL-gliceraldehído remanente en la muestra

<i>Tiempo de termólisis (min)</i>	Área promedio (mAu)	Concentración (mM)	% analito remanente en sobrenadante
0 (estándar)	12.044	0.467	100
120	6.527	0.246	52.60
240	3.952	0.14	30.47
360	2.191	0.07	15.34
480	0.515	0.004	0.94

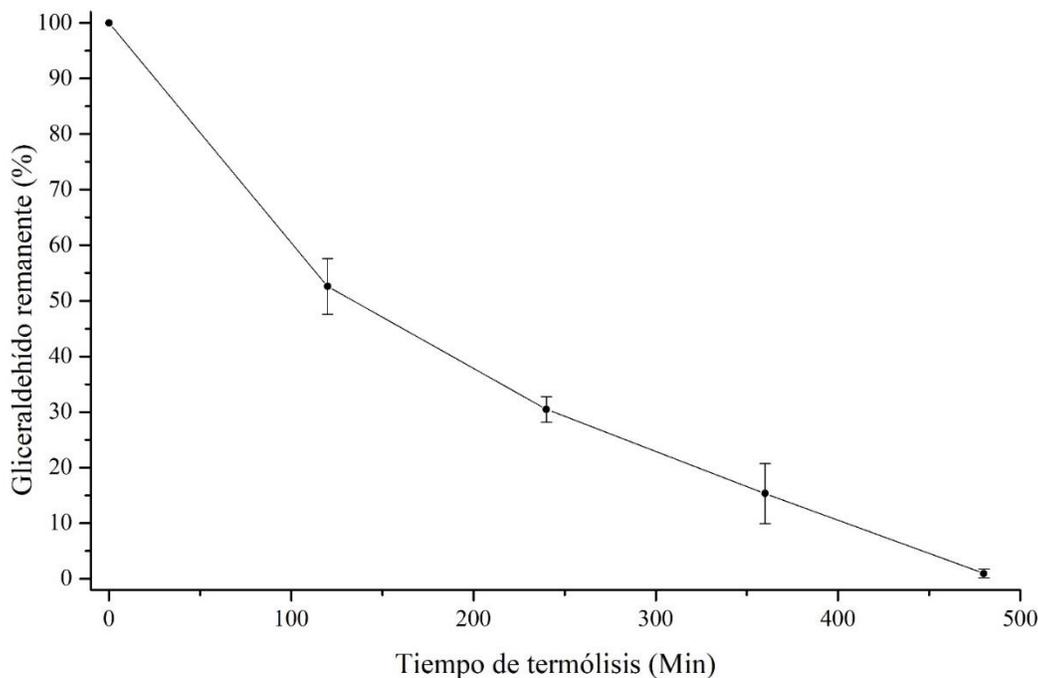


Figura 30. Descomposición de DL-gliceraldehído en las condiciones simuladas del área geotérmica Kverkfjöll.

4.4. Productos de descomposición de DL-gliceraldehído en presencia de goethita bajo las condiciones simuladas del área geotérmica Kverkfjöll

Utilizando los tiempos de retención promedio de estándares derivatizados de múltiples aldehídos (Figura 31), se realizaron análisis por triplicado de muestras derivatizadas de los productos de descomposición de DL-gliceraldehído expuesto a diferentes tiempos de termólisis bajo las condiciones simuladas del área geotérmica Kverkfjöll. Los cromatogramas de los productos presentes en cada una de las muestras se ilustran en la Figura 32 y se identifican en la Tabla 19.

Entre los productos detectados, es importante destacar que ciertos tiempos de retención (2.9, 4.8 y 8.8 min) son asociados a compuestos presentes originalmente en la disolución estándar de DL-gliceraldehído 2,4-dinitrofenilhidrazona (Figura 31). Adicionalmente, debido a la falta de aldehídos estándar, fue imposible identificar uno de los productos de descomposición (Tiempo de retención promedio 5.92 min).

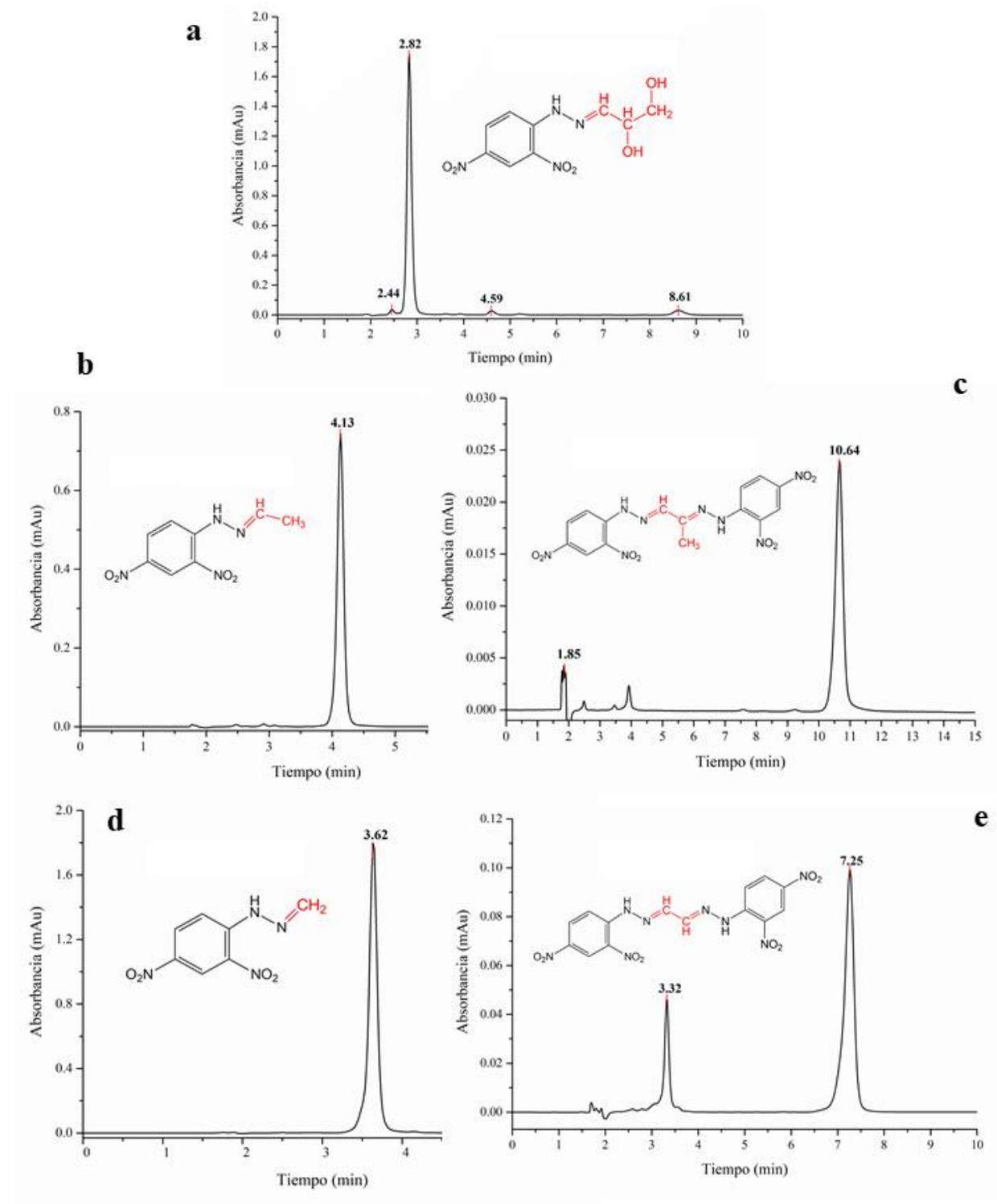


Figura 31. Cromatogramas HPLC-UV de aldehídos estándar como 2,4-dinitrofenilhidrazonas. a) DL-gliceraldehído. b) Acetaldehído. c) Piruvaldehído. d) Formaldehído. e) Glioxal

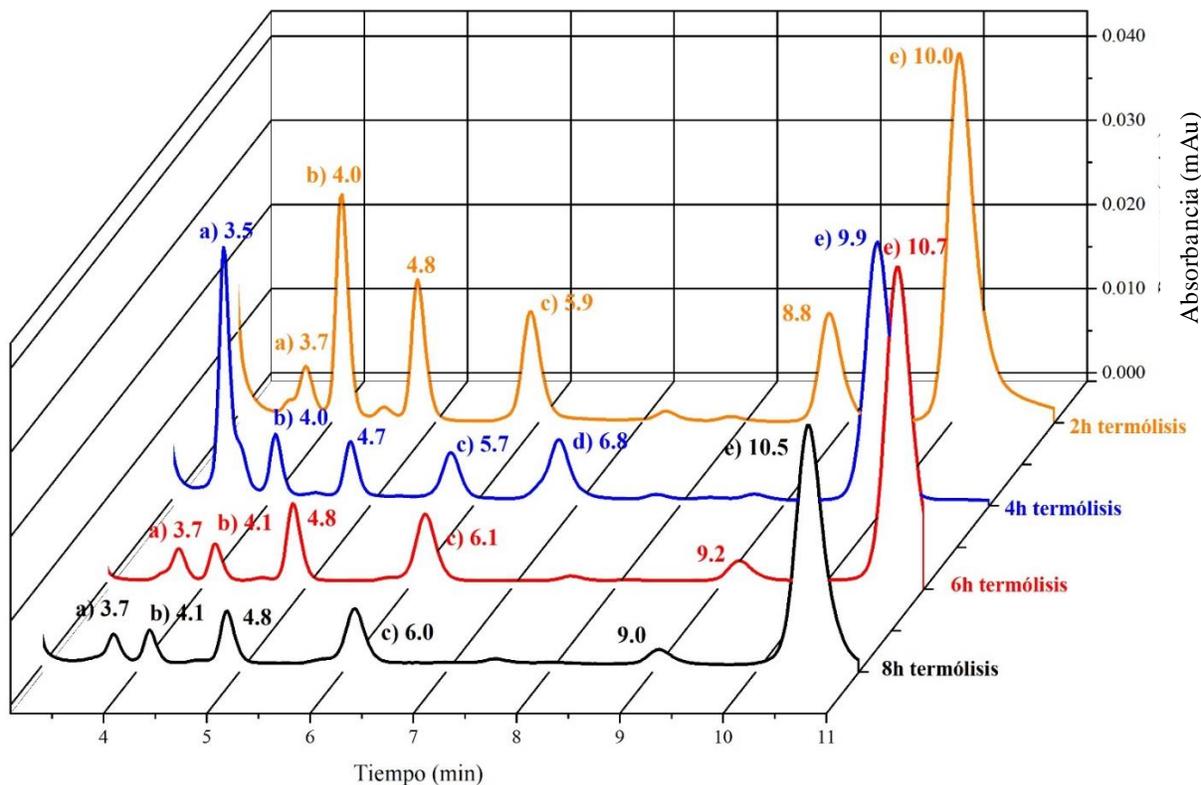


Figura 32. Cromatogramas HPLC-UV de muestras expuestas a 2, 4 y 8 horas de termólisis bajo las condiciones simuladas del área geotérmica Kverkfjöll. Los productos de descomposición presentes en cada muestra, denotados por las letras a-e, son: a) Formaldehído. b) Acetaldehído. c) Desconocido. d) Glioxal. e) Piruvaldehído.

Tabla 19. Productos de descomposición formados bajo las condiciones experimentales

Producto de descomposición		Tiempo de retención promedio (min)	Tiempos de termólisis en el cual fue detectado	Punto de ebullición (°C)
Formaldehído (a)	<chem>C=O</chem>	3.65	2, 4, 6 y 8 h	-19
Acetaldehído (b)	<chem>CC=O</chem>	4.05	2, 4, 6 y 8 h	20.2
Desconocido #1 (c)	-	5.92	2, 4, 6 y 8 h	
Glioxal (d)	<chem>O=C-C=O</chem>	6.8	4 h	51
Piruvaldehído (e)	<chem>CC(=O)C=O</chem>	10.27	2, 4, 6 y 8 h	72

De forma adicional a los análisis para identificación de aldehídos y cetonas, se llevó a cabo la identificación de carbohidratos o moléculas “sugar like” presentes en las muestras experimentales. Con este fin, se caracterizaron los tiempos de retención de estándares de carbohidratos (Figura 33), para poder ser utilizados en la detección en las muestras experimentales.

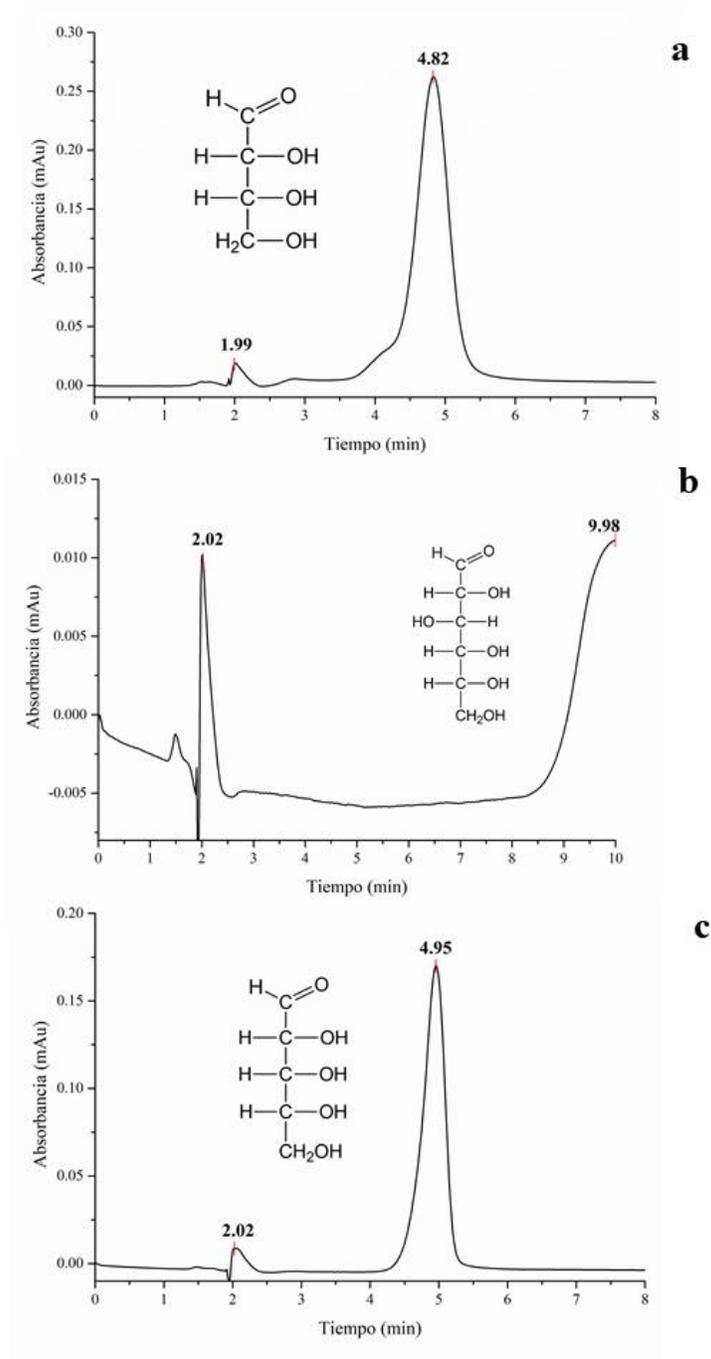


Figura 33. Cromatogramas HPLC-UV de carbohidratos estándar. a) DL-gliceraldehído. b) Glucosa. c) Ribosa

Utilizando estos estándares, se logró identificar la presencia de ribosa ($C_5H_{10}O_5$) como producto de descomposición de DL-gliceraldehído bajo las condiciones simuladas. Debido a que el tiempo de retención de este compuesto (4.95 min) es similar al de otros analitos (principalmente, gliceraldehído), se realizó una coinyección de estándar de ribosa (6 horas de termólisis) junto con las muestras experimentales en HPLC, con el fin de buscar el aumento de la señal del pico asociado a este carbohidrato. Dicho aumento señal fue detectado; por lo tanto, se pudo confirmar la presencia de ribosa en las muestras.

Es importante mencionar que la separación cromatográfica es deficiente en la mayoría de las muestras. El único analito que se logró separar con resolución adecuada fue la ribosa. Los demás picos posiblemente puedan asociarse a una mezcla compleja de carbohidratos o de compuestos “sugar like”, afirmación que puede sustentarse con los resultados de la prueba de Bial (Tabla 20), los cuales dieron positivo para la presencia de hexosas.

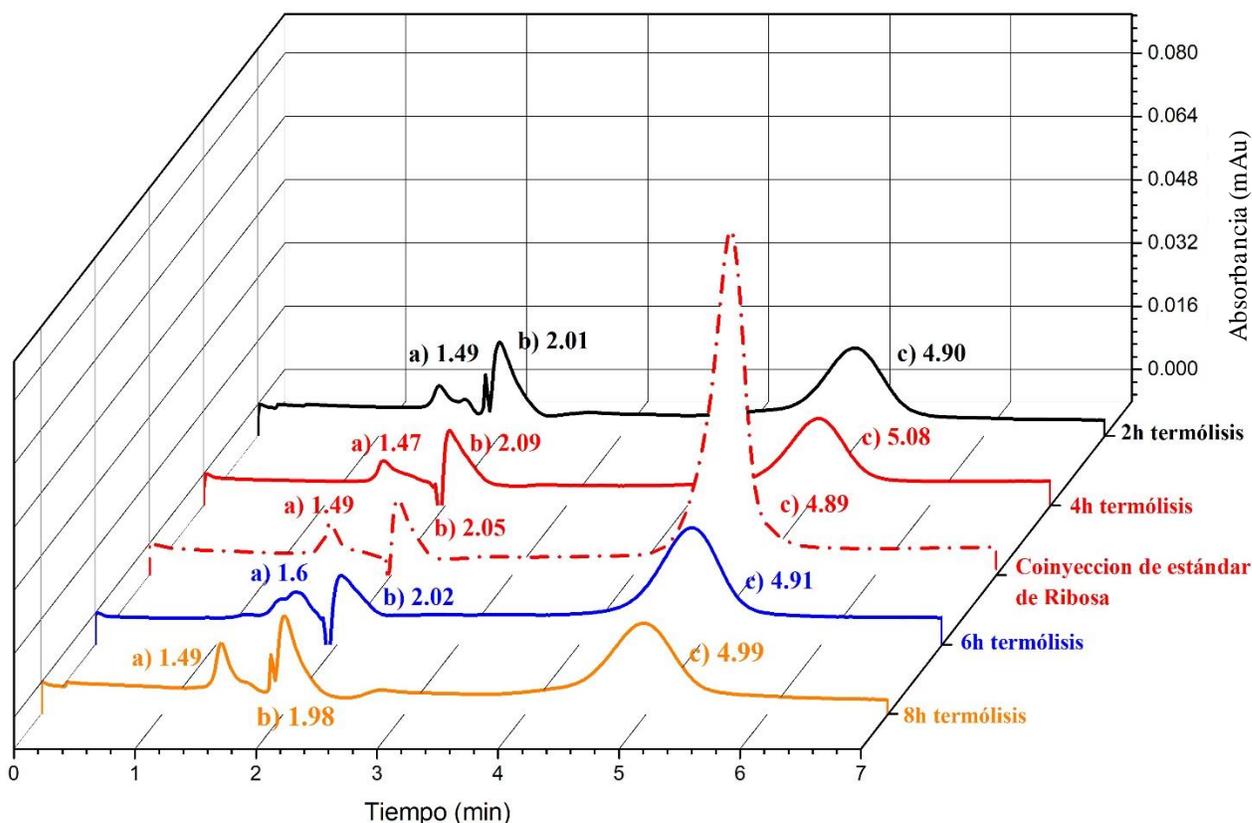
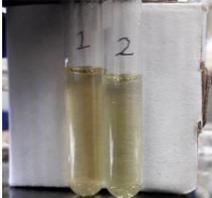
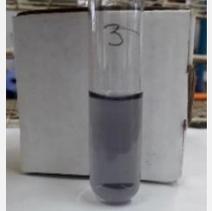
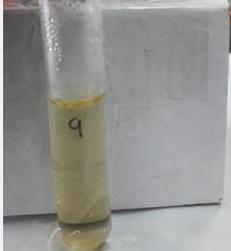
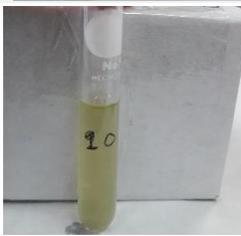


Figura 34. Cromatogramas HPLC-UV de muestras expuestas a 2, 4 y 8 horas de termólisis bajo las condiciones simuladas del área geotérmica Kverkfjöll. Se observan tres tiempos de retención, a, b y c. Los picos asociados a los tiempos b y c corresponden a la señal de ribosa, mientras que el tiempo a podría corresponder a un compuesto desconocido.

Se realizó la prueba de Bial para la detección cualitativa de pentosas y hexosas. La prueba fue positiva para hexosas (Tabla 20), lo que nos indica que, muy probablemente, bajo las condiciones simuladas del área geotérmica Kverkfjöll, adicionalmente a la ribosa, se formen una mezcla compleja de carbohidratos, producto de la descomposición de DL-gliceraldehído.

Tabla 20. Resultados de la prueba de Bial para identificación de pentosas y hexosas en las muestras experimentales

Muestra	Etiqueta de identificación	Coloración inicial	Coloración después de la prueba	Positivo para:
<i>Control</i> (reactivo de Bial)	2			N/A
<i>Ribosa</i> (estándar)	3			Pentosa
<i>Glucosa</i> (estándar)	5			Hexosa
<i>DL-gliceraldehído</i> (estándar)	6			N/A

<i>Muestra</i>	Etiqueta de identificación	Coloración inicial	Coloración después de la prueba	Positivo para:
<i>DL-gliceraldehído (2 horas termólisis)</i>	7			Hexosas
<i>DL-gliceraldehído (4 horas termólisis)</i>	8			Hexosas
<i>DL-gliceraldehído (6 horas termólisis)</i>	9			Hexosas
<i>DL-gliceraldehído (8 horas termólisis)</i>	10			Hexosas

Los productos de la descomposición de DL-gliceraldehído al ser expuesto a las condiciones simuladas del área geotérmica Kverkfjöll se enlistan en la Tabla 21.

Tabla 21. Producto de descomposición de DL-gliceraldehído bajo las condiciones simuladas del área geotérmica Kverkfjöll

<i>Molécula</i>	Estructura	Relevancia en química prebiótica
<i>Formaldehído</i> CH_2O	$\begin{array}{c} O \\ \\ H-C-H \end{array}$	Precursor de carbohidratos y moléculas “sugar like” (Miller y Cleaves., 2006)
<i>Acetaldehído</i> C_2H_4O	$\begin{array}{c} O \\ \\ H_3C-C-H \end{array}$	Precursor de alanina (Miller y Cleaves., 2006)
<i>Glioxal</i> $C_2H_2O_2$	$\begin{array}{c} H \quad O \\ \diagdown \quad / \\ C-C \\ / \quad \diagdown \\ O \quad H \end{array}$	Precursor de aminoácidos en presencia de NH_3 (Weber., 2001)
<i>Pirivaldehído</i> $C_3H_4O_2$	$\begin{array}{c} H_3C \quad O \\ \diagdown \quad / \\ C-C \\ / \quad \diagdown \\ O \quad H \end{array}$	Precursor de aminoácidos en presencia de NH_3 (Weber., 2001)
<i>Ribosa</i> $C_5H_{10}O_5$	$\begin{array}{c} H-C=O \\ \\ H-C-OH \\ \\ H-C-OH \\ \\ H-C-OH \\ \\ CH_2OH \end{array}$	Componente estructural de RNA y posibles componentes de los primeros metabolismos (Weber, 1992)
<i>Hexosas</i> $C_6H_{12}O_6$	$\begin{array}{cc} \begin{array}{c} H-C=O \\ \\ H-C-OH \\ \\ HO-C-H \\ \\ H-C-OH \\ \\ H-C-OH \\ \\ CH_2OH \end{array} & \begin{array}{c} H_2C-OH \\ \\ C=O \\ \\ HO-C-H \\ \\ H-C-OH \\ \\ H-C-OH \\ \\ CH_2OH \end{array} \end{array}$	Componente estructural de nucleótidos y posibles componentes de los primeros metabolismos (Weber, 1992)

Capítulo V

Análisis y discusión de resultados

5.1. Cuantificación de analitos

Las curvas de calibración obtenidas para la identificación y cuantificación de acetona y DL-gliceraldehído DNFH (Figuras 20 y 29) presentaron coeficientes de correlación de 0.99995 y 0.9965, respectivamente. Dado que las curvas fueron elaboradas con estándares comerciales, se puede asegurar que los resultados son confiables. Sin embargo, es importante mencionar que el estándar comercial de DL-gliceraldehído no es completamente puro ya que en la muestra estándar se observan tiempos de retención adicionales al de gliceraldehído (2.44, 4.59 y 9.61 min), los cuales pueden considerarse como señales asociadas a impurezas del reactivo, debido a la baja pureza de este (<90%) (Figura 31).

5.2. Caracterización mineral de FeO(OH)

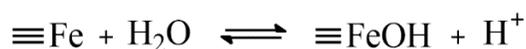
Los resultados de la caracterización mineral nos indican que: 1) Las muestras minerales no son completamente puras, al contener 9% de hematita (Fe_2O_3). 2) La fase de goethita en las muestras predomina ampliamente sobre la hematita, y se encuentra bien cristalizada (Figuras 13 y 16). Los parámetros cristalográficos de la celda unidad del mineral utilizado difieren con los registrados en literatura (Cornell y Schwertmann, 2003) y bases de datos cristalográficas. Los valores reportados ($a=9.956 \text{ \AA}$, $b=3.0215 \text{ \AA}$, $c=4.608 \text{ \AA}$) difieren ligeramente con los valores obtenidos utilizando EXPO2014 ($a=11.132 \text{ \AA}$, $b=3.378 \text{ \AA}$, $c=5.146 \text{ \AA}$). Esta variación puede asociarse al ambiente de cristalización. La mayoría de los valores cristalográficos registrados en literatura son obtenidos al analizar goethita sintética, cuyas condiciones de cristalización pueden ser controladas fácilmente en laboratorio (Villacis et al., 2015). En consecuencia, se puede influir directamente en el tamaño de grano y en la simetría de su hábito cristalino, a diferencia de las muestras naturales. Por lo tanto, una leve variación en los valores de la dimensión de la celda unidad son resultados esperados.

Las imágenes de MEB (Figura 14, Figura 15) muestran que en granos de mineral con tamaños menores a $125 \mu\text{m}$, las caras cristalinas expuestas son $[0,0,1]$, $[0,1,0]$ y $[2,1,0]$, lo cual implica que, a nivel molecular, los grupos OH^- del mineral están expuestos en la superficie de reacción. La composición química de la superficie puede describirse por medio de los resultados de XPS. Estos nos indican que, adicionalmente a una fase de hematita, la superficie mineral cuenta con grupos OH^- , O^{2-} y compuestos orgánicos de carbón y nitrógeno (Tabla 9, Figura 18); específicamente, grupos C-OH, C elemental y compuestos de C con N. Dado que se hizo un lavado

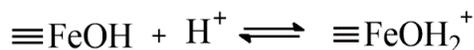
exhaustivo de la muestra antes de los análisis, la presencia de estos grupos superficiales orgánicos puede asociarse a contaminación por exposición de la muestra a la atmósfera terrestre.

En particular, las energías de enlace de C y de C-OH son comúnmente asociadas a contaminación por carbono elemental. Excluyendo las señales orgánicas, las componentes de oxígeno y hierro presentes en la muestra coinciden con las registradas en literatura (McIntyre y Zetaruk, 1977). Es importante mencionar que los resultados de XPS indican el estado de la superficie de la muestra en un medio seco. Al colocar el mineral en un medio acuoso, la interacción de la superficie con el agua ocasionara cambios en los grupos superficiales, específicamente, en los grupos asociados a oxígeno y a los átomos metálicos.

Los grupos superficiales del mineral son modificados dependiendo del medio que lo rodea (en particular, la carga superficial de la molécula). Como los iones metálicos en las superficies de óxidos e hidróxidos se encuentran en una coordinación incompleta (White, 2013), al exponer los Fe superficiales de la superficie mineral a un medio acuoso, se atraerán moléculas de agua, disociándose y dejando un grupo OH unido al átomo metálico superficial. Este proceso se puede describir por medio de la siguiente reacción:



Donde $\equiv\text{FeOH}$ representa a un grupo OH unido a un ion metálico superficial. Es importante notar que la estructura de goethita incluye grupos OH coordinados “naturalmente” con Fe (i.e., el grupo $\equiv\text{FeOH}$ está presente sin necesidad de colocar la superficie en un medio acuoso.). Estos grupos hidroxilo actúan como aceptores de electrones (sitio ácido de Lewis), por medio de la siguiente reacción:



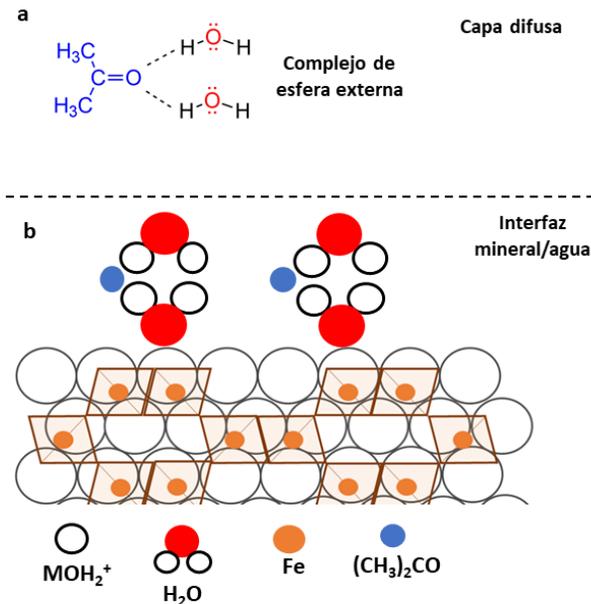
Por lo tanto, en disolución acuosa, la superficie mineral de goethita se encontrará protonada, con una carga neta positiva. Esta afirmación puede sustentarse con el punto de carga cero (PCC¹⁵) de la goethita, el cual tiene un valor de 9 (Sposito, 2008). El valor de pH experimentales fue de 2, por lo que la carga superficial debe de ser positiva.

¹⁵ Revisar Anexo 1: Conceptos fisicoquímicos relevantes para esta investigación

5.3. Interacción orgánico/mineral

Para caracterizar la interacción entre los analitos y la superficie mineral se realizaron cinéticas e isotermas de sorción. La cinética de sorción de la acetona nos indica que el analito se equilibra con la fase mineral rápidamente. Al llegar a 15 minutos de contacto, la máxima sorción había sido alcanzada (Figura 21). Es importante mencionar que existe una amplia variación en los valores de acetona sorbida en superficie al llegar al tiempo de equilibrio. Este comportamiento puede asociarse ya sea a la volatilidad del analito o al mecanismo de sorción del sorbato sobre el sorbente.

Para ejemplificar el proceso de sorción de acetona sobre goethita, se construyó la isoterma de sorción (Figura 22). Los datos se ajustan a una isoterma tipo C (Sposito, 2008) con un coeficiente de distribución de 0.19 y un $r^2=0.809$. Este tipo de isoterma generalmente describe una distribución equitativa del sorbato entre la interfaz agua/mineral y la disolución. Los datos experimentales parecen respaldar que la acetona tiene poca afinidad a la superficie de goethita. El valor del coeficiente de distribución sostiene esta afirmación, ya que nos indica que, en el tiempo de equilibrio, las moléculas de acetona se encuentran en mayor concentración en la disolución acuosa.



Sin embargo, a pesar de que la acetona tiene mayor afinidad a la disolución, una parte sorbe en la superficie mineral. Estudios anteriores (Symons y Eaton, 1985) proponen que, en disolución acuosa la acetona se encuentra solvatada formando dos puentes de hidrogeno con moléculas de agua (Figura 35a). Este complejo favorece la unión de acetona con la superficie mineral por medio de un complejo de esfera externa. Por lo tanto, el fenómeno de sorción puede describirse como adsorción (fisorción) por medio de fuerzas electrostáticas (Figura 35b).

Figura 35. Complejos de esfera externa y adsorción de acetona en goethita.

Estudios anteriores (Kobayashi *et al.*, 1976; Angyal y Wheen, 1980; Yaylayan *et al.*, 1999) han demostrado que DL-gliceraldehído en estado cristalino se encuentra como un doble hemiacetal cíclico¹⁶. Las energías de enlace obtenidas por XPS (Tabla 13) indican la presencia de grupos funcionales C-O-C y C-OH en el sólido cristalino, los cuales forman parte de la estructura planteada y por lo tanto confirman los resultados previamente publicados. Sin embargo, al entrar en contacto con agua, dicha forma entra en equilibrio con su forma monomérica y con múltiples especies diferentes generadas por medio de enolización y dimerización (Figura 36).

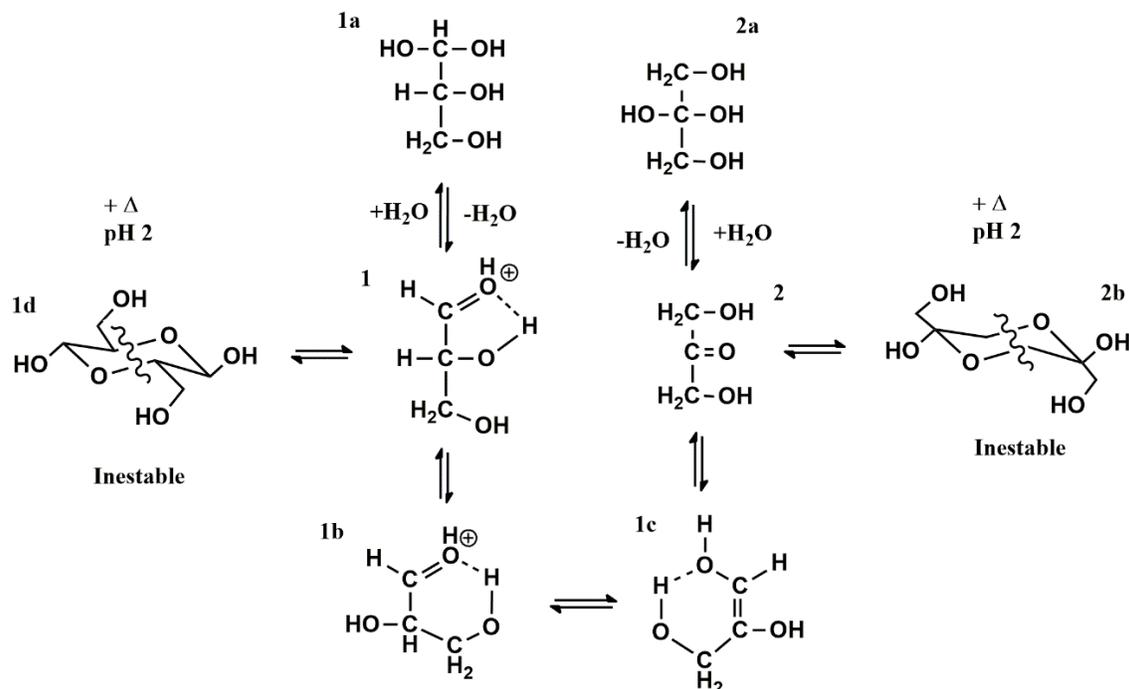


Figura 36. Equilibrios moleculares de gliceraldehído en disolución acuosa. 1) Gliceraldehído (unión puente de hidrogeno con C-2). 1a) Gliceraldehído hidrato 1b) Gliceraldehído (unión puente de hidrógeno con C-3). 1c) Enol gliceraldehído. 1d) Gliceraldehído hemiacetal cíclico. 2) Dihidroxiacetona. 2a) Hidrato de dihidroxiacetona. 2b) Dihidroxiacetona hemicetal cíclico. Las líneas punteadas denotan puentes de hidrogeno intramoleculares.

Como puede observarse, en disolución acuosa gliceraldehído (1, 1b) presenta múltiples equilibrios entre distintas especies moleculares. Es importante mencionar que gliceraldehído es capaz de formar puentes de hidrogeno intramoleculares (1, 1b). La presencia de estos compuestos sugiere que la reactividad de la molécula se verá influenciada dependiendo de las condiciones del medio, ya que estas dictaran hacia que especie será desplazada el equilibrio.

¹⁶ Revisar Anexo 1: Conceptos fisicoquímicos relevantes para esta investigación

Angyal y Wheen (1980) publicaron que, en una disolución acuosa de gliceraldehído 0.1M a 35 °C, la mezcla está compuesta en 4% por la forma aldehído (1, 1b,), 70% por la forma hidratada (1a) y 26% por la forma hemiacetal (1d). H₂SO₄ cataliza la formación del diol (hidrato), al protonar el grupo carbonilo de gliceraldehído, formando un electrófilo fuerte favoreciendo la adición nucleofílica de agua. Sin embargo, esta adición es reversible, con el equilibrio de reacción desplazada hacia la forma aldehído (McMurry, 2012). Adicionalmente, la formación de puentes de hidrogeno intramoleculares estabiliza esta forma. Los hemiacetales generalmente son estables en medios neutros y ligeramente básicos (McMurry, 2012). En las condiciones experimentales (medio ácido y calor), se favorece la disociación de gliceraldehído en su monómero (Kobayashi *et al.*, 1976; Angyal y Wheen, 1980; Yaylayan *et al.*, 1999), En consecuencia, en las disoluciones acuosas experimentales, posiblemente predominen las especies 1, 1a, 1b, 1c, 2 y 2a, protonadas en el grupo carbonilo, confiriéndoles reactividad y estabilidad.

Los resultados de XPS nos indican los grupos funcionales presentes en la superficie mineral. La Tabla 15 y Figura 25 nos muestran que, en las muestras de goethita expuestas a las condiciones experimentales, se observa la energía de enlace asociada al grupo C-OH, con un valor de 533.3 eV. La energía de enlace de esta componente en DL-gliceraldehído cristalino es de 532.5 eV; este desplazamiento a valores mayores de energía indica que la especie química unida a la superficie

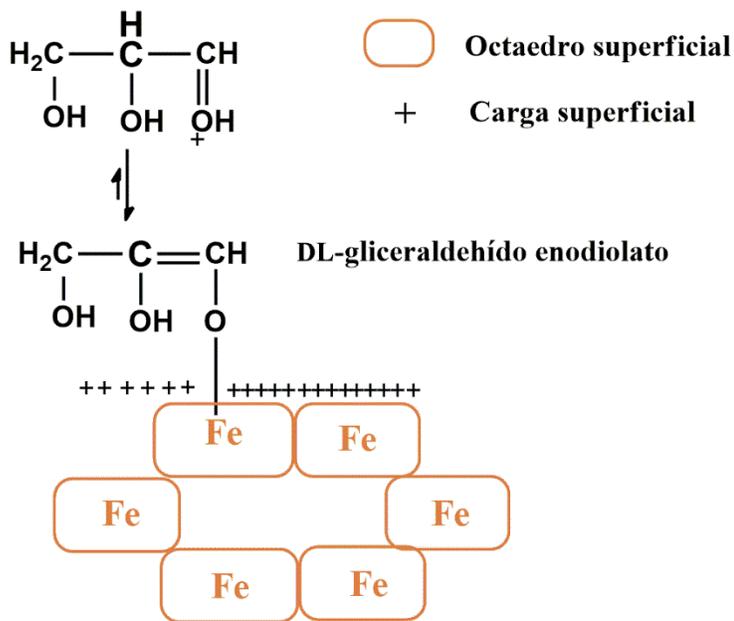


Figura 37. Unión superficial de DL-gliceraldehído con goethita.

si no un grupo funcional R-OH (Moulder *et al.*, 2005). Weber (1992) publicó la unión de gliceraldehído a la superficie mineral por medio de la formación de un enediolato. Estos estudios previos, junto con la información determinada por XPS, indican que, muy posiblemente, la forma enol de este analito se una a la superficie de goethita por medio de un complejo de esfera interna (CEI) (Figura 37). Al encontrarse protonado el carbonilo de la molécula en medio ácido, la fisisorción de la forma aldehído de la molécula sobre goethita no es posible.

La sorción de DL-gliceraldehído enodiolato se observa en los desplazamientos de las frecuencias vibracionales de IR de la superficie de goethita (Figura 23). Estos cambios vibracionales son comúnmente asociadas a cambios en la fuerza de enlace. Desplazamientos de bandas de IR a frecuencias mayores indican una reducción en la fuerza de enlace (Ruan *et al.*, 2001), mientras que desplazamientos a frecuencias menores generalmente se asocian a un incremento en la fuerza de enlace en los grupos superficiales (Ruan *et al.*, 2002). Son de particular interés los cambios de las bandas de 3091, 887 y 636 cm^{-1} . Las bandas de 3091 y 887 cm^{-1} , asociadas al estiramiento de los grupos O-H/H-O-H, se desplazan a frecuencias menores. En cambio, la banda de 636 cm^{-1} , asociada a la vibración de la matriz de FeO_6 de goethita sobre el plano a, se desplaza a frecuencias mayores. Estos cambios indican la reducción de la fuerza de enlace de la matriz de FeO_6 , que puede explicarse con la deformación del octaedro Fe(III)/O debido a la unión de un oxígeno del DL-gliceraldehído enodiolato con el átomo de hierro, que, por efecto estérico, deforma las uniones O-H. (Figura 37).

5.4. Comportamiento y reactividad del sistema FeO(OH)/DL-gliceraldehído bajo las condiciones simuladas del área geotérmica Kverkfjöll

Los resultados de XPS nos dan una muy buena aproximación de los grupos superficiales presentes en la superficie de goethita después de haber sido sometida al tratamiento experimental. En la Figura 38 y Tabla 22 se muestra el cambio de las áreas de las componentes de XPS de interés para el sistema FeO(OH)/DL-gliceraldehído en función del tiempo de termólisis y tiempo de irradiación con UV en una atmósfera de CO_2 .

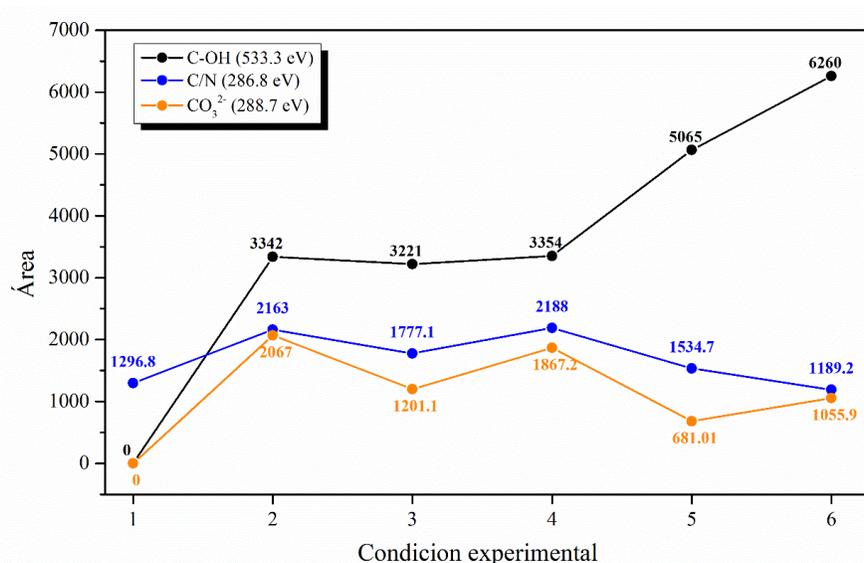


Figura 38. Cambio del area de diferentes componentes de XPS en las diferentes condiciones experimentales.

Tabla 22. Área bajo la curva de C-OH, C-N y CO₃²⁻ a diferentes condiciones experimentales

<i>Estado del sistema</i>	Condición experimental	Etiqueta en Figura 38	Componente de XPS		
			C-OH (533.8 eV) Área bajo la curva	C-N (286.6 eV) Área bajo la curva	CO₃²⁻ (288.7 eV) Área bajo la curva
<i>FeO(OH)</i>	FeO(OH) estándar	1	0	1296.8	0
<i>FeO(OH)</i>	1 ^a irradiación*	2	3342.0	2163.0	2067.0
<i>FeO(OH)+ C₃H₆O₃+ 5 horas UV</i>	5 horas termólisis	3	3221.0	1777.1	1201.1
<i>FeO(OH)+ C₃H₆O₃+ 5 horas UV</i>	2 ^a irradiación*	4	3354.0	2188.0	1867.2
<i>FeO(OH)+ C₃H₆O₃+ 10 horas UV</i>	10 horas termólisis	5	5065.0	1534.7	681.0
<i>FeO(OH)+ C₃H₆O₃+ 10 horas UV¹</i>	3 ^a irradiación*	6	6260.0	1189.2	1055.9

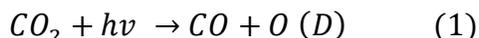
* 5 horas bajo luz UV a 7 mbar de CO₂ a 273K

¹ La muestra recibió en total 15 horas de irradiación UV en PASC

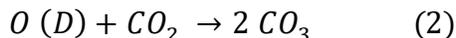
Los resultados de XPS muestran que, al irradiar la superficie mineral en presencia de una atmósfera de CO₂, se une una especie química con energía de enlace de 288.7 eV a la superficie (Tabla 16). La referencia de comparación utilizada para la asignación de bandas de XPS asocia este valor a la presencia de carbonatos en superficie. La adsorción de carbonato en goethita ha sido ampliamente estudiada (Villalobos y Leckie, 2001), donde se propone que este ion se une a la superficie mineral por medio de un CEI. Sin embargo, en la Figura 38 se observa que, al sacar la muestra mineral de la cámara de irradiación y someterla a tratamiento térmico, la señal disminuye, aumentando de nuevo al volver a irradiar la muestra en presencia de una atmósfera de CO₂ (lo cual implica que posiblemente sea una especie formada durante la irradiación con luz UV).

Dado que la unión por medio de un CEI implica la formación de una unión química fuerte (enlace covalente), la señal de 288.7 eV no debería disminuir al someterse a temperatura. Contrastando con el comportamiento de la señal asociada al grupo C-OH (la cual aumenta conforme incrementa el tiempo de termólisis y de irradiación) que corresponde al CEI de gliceraldehído con goethita, podemos afirmar que, a pesar de lo que indica las referencias de comparación, la señal de 288.5 eV no corresponde a carbonatos adsorbidos en la superficie de goethita.

La naturaleza de esta especie química puede elucidarse por medio de la fotoquímica de CO₂ en presencia de radiación UV, la cual ha sido ampliamente estudiada (McElroy y Huntten, 1970; DeMore y Mosesman, 1971; Slinger y Black, 1978). En presencia de luz UV, la fotólisis de CO₂ ocurre por medio de la siguiente reacción:



Donde O (D) es oxígeno monoatómico electrónicamente excitado. Estos átomos de oxígeno pueden combinarse con CO₂ sin fotolizar, formando trióxido de carbono (CO₃):



El CO₃ es una especie de carbono inestable y que actúa como una especie química que disminuye la tasa de formación de O₂ por fotólisis, adsorbiéndose en las paredes metálicas de los recipientes de reacción. Adicionalmente, puede oxidar CO para formar CO₂ (McElroy y Huntten, 1970). Posiblemente, la goethita actúe de forma similar, adsorbiendo CO₃ en su superficie al momento de formarse durante la exposición a radiación UV en una atmósfera de CO₂.

En la Figura 38 se observa el comportamiento de los compuestos de C-N, provenientes de la contaminación inicial por N, al exponerse a termólisis y radiación UV. Se observa un ligero aumento al irradiar, sin embargo, los valores presentan una tendencia a la baja, lo cual indica que dichos compuestos no son estables en las condiciones experimentales. Este comportamiento muestra una tendencia contraria al del grupo C-OH, donde se nota un aumento de la señal conforme incrementan los tiempos de radiólisis y termólisis. Esto es indicativo de dos posibles escenarios: 1) un posible mecanismo de protección de gliceraldehído por parte de la goethita. 2) la unión en superficie de los productos de descomposición de la molécula. Dado que no se cuenta con la isoterma de sorción de gliceraldehído en superficie, es imposible descartar el escenario 1 como incorrecto. El escenario 2, en cambio, puede ser explicado por medio de la descripción de productos de descomposición. La condensación superficial de gliceraldehído contribuye al aumento en la señal de XPS (Figura 42).

Estabilidad de DL-gliceraldehído

Utilizando la curva de calibración de la Figura 29, se calculó la concentración de DL-gliceraldehído remanente en el sobrenadante de la muestra después de 2, 4 6 y 8 horas de termólisis. En la Figura 30 se puede observar que la molécula es lábil en las condiciones experimentales, al disminuir la concentración en el sobrenadante rápidamente. Es importante mencionar que la concentración inicial de las muestras estándar (Tabla 18) es menor a la preparada ($1 \times 10^{-2} \text{M}$). Esto puede explicarse ya que, como se discutió anteriormente, DL-gliceraldehído se encuentra en equilibrio con su forma enol. En consecuencia, no todo el gliceraldehído presente en el estándar es derivatizado por medio de la técnica de Brady (que es sensible exclusivamente a aldehídos y cetonas). Por lo tanto, los valores de concentración registrados están subestimados.

Para el tiempo máximo de exposición a temperatura (8 horas), el analito prácticamente desaparece del sobrenadante. Esto indica que la estabilidad de gliceraldehído en las condiciones del área geotérmica Kverkfjöll es baja, lo cual implica que esta actúa como una fuente de nuevas moléculas en el medio. Los productos de descomposición son principalmente aldehídos de baja masa molecular, ceto/aldo hexosas y ceto/aldo pentosas (Tabla 21).

Descomposición

La formación de aldehídos de baja masa molecular puede explicarse al proponerse como productos de descomposición de DL-gliceraldehído bajo las condiciones experimentales. El mecanismo propuesto de formación se muestra en la Figura 39

A una temperatura de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, DL gliceraldehído (1) se descompone en CO y forma 1,2 etenodiol (2) (Figura 39a). La eliminación de carbonilo y subsecuente formación de alquenos por acción de calor es un mecanismo de degradación de aldehídos previamente registrado en literatura (Crawford *et al.*, 1977). Glioxal (3) es una de las formas resonantes de 1,2 etenodiol. Adicionalmente, el aldehído (1) puede sufrir eliminación de agua, deshidratándose y formando piruvaldehído (5), en equilibrio con su forma enol (4) (Figura 39c). Formaldehído puede formarse por una descarbonilación de glioxal. La formación de acetaldehído no puede explicarse con el mecanismo de descomposición propuesto bajo las condiciones experimentales utilizadas. La formación de estas últimas dos especies moleculares a partir de gliceraldehído se ha explicado por medio de la descomposición hidrotermal de esta molécula por acción de radicales libres (Mainil *et al.*, 2019). Sin embargo, las condiciones experimentales empleadas no son adecuadas para este tipo de descomposición, razón por la cual el mecanismo de formación de acetaldehído y formaldehído es desconocido.

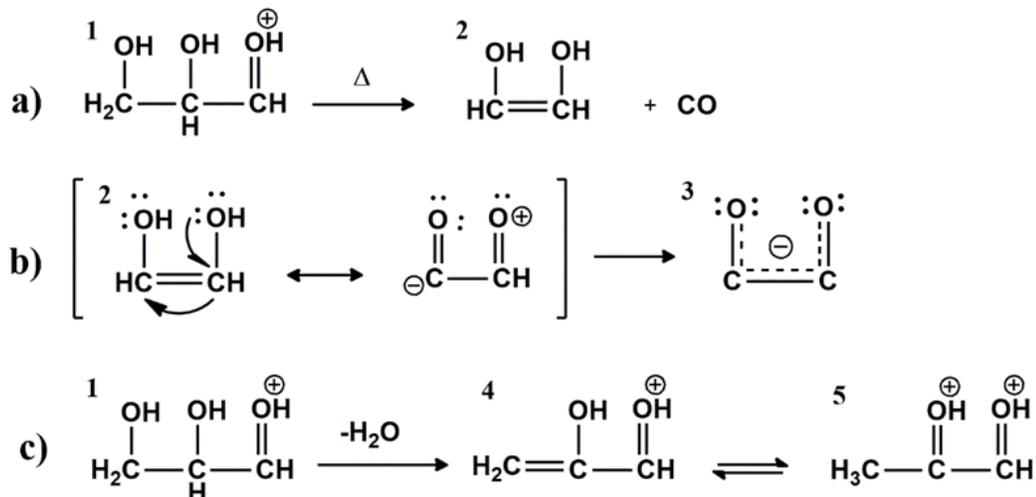


Figura 39. Mecanismo propuesto de la descomposición del DL-gliceraldehído a 50 °C en un medio ácido. 1) DL-gliceraldehído. 2) 1,2-etenodiol. 3) Glioxal 4) Piruvaldehído-enol. 5) Piruvaldehído.

Reactividad

La formación de hexosas y pentosas puede explicarse por medio de la condensación aldólica mixta (McMurry, 2012) de gliceraldehído y de los aldehídos de baja masa molecular identificados en la muestra. Esta reacción es catalizada por el medio ácido, el cual facilita la velocidad de dos procesos químicos que ocurren en las muestras: 1) La velocidad de conversión entre las formas ceto y enol de los aldehídos, al protonar el grupo carbonilo, volviéndolo más electrófilo y facilitar la interconversión a la forma enol y viceversa. 2) Favorece la adición nucleofílica del carbonilo activado (protonado) en un aldehído.

La catálisis puede observarse al comparar los espectros UV de disoluciones de muestras experimentales a diferentes pH, donde puede notarse una mayor respuesta de los analitos formados en medio ácido a comparación de la respuesta en las disoluciones a pH 6 (valor de pH de la disolución de goethita y FeO(OH) (Figura 40) para un mismo tiempo máximo de termólisis. El aumento de señal es notable a comparación de la curva 1 y 1b, las cuales corresponden a la sorción de DL-gliceraldehído en un medio acuoso a pH 6 y a 25 °C. Es importante destacar el papel de la concentración de H₂SO₄ (Figura 40b), donde se observa un aumento de la señal proporcional al aumento de la concentración del ácido en el medio.

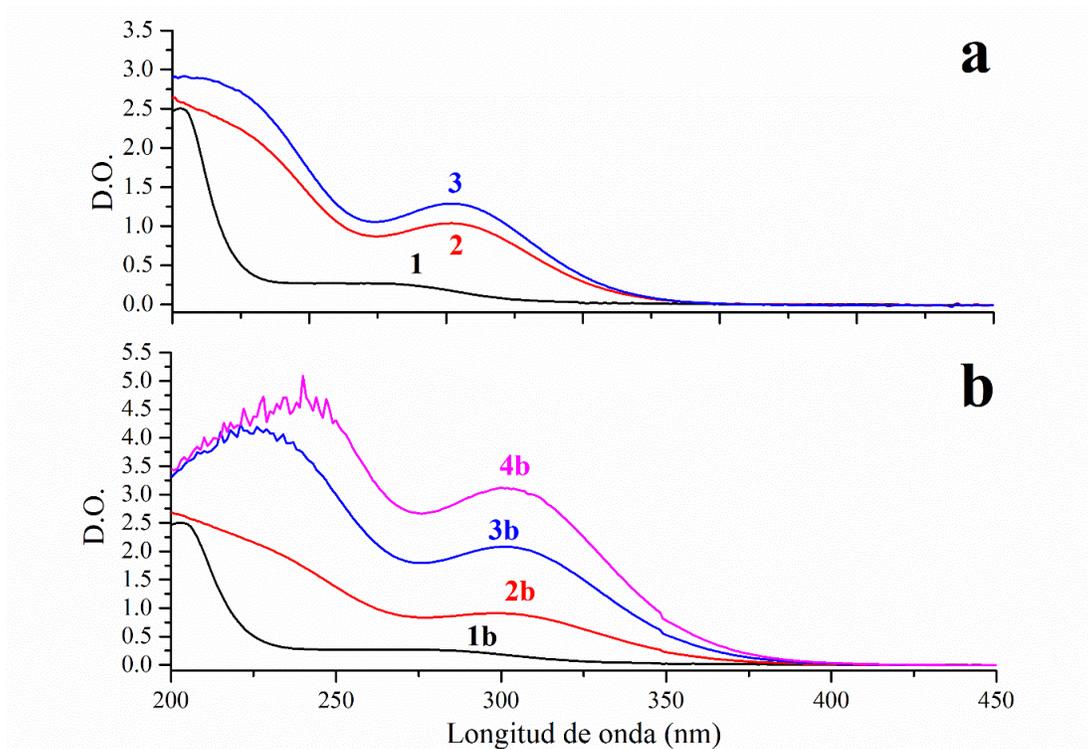


Figura 40. Efecto de la concentración de H_2SO_4 en la formación de los analitos identificados.

a). Comparación entre la respuesta de UV del sobrenadante del sistema $FeO(OH)$ /gliceraldehído expuesto a 1) 2 semanas de sorción, 2) 4 horas de termólisis a $50\text{ }^\circ C$, acidificada con H_2SO_4 160 mM 3) 8 horas de termólisis a $50\text{ }^\circ C$, acidificada con H_2SO_4 160 mM.

b) Comparación entre la respuesta de UV del sobrenadante del sistema $FeO(OH)$ /gliceraldehído expuesto a 1b) 2 semanas de sorción, 2b) 8 horas de termólisis a $50\text{ }^\circ C$ acidificada, con H_2SO_4 160 mM. 3b) 8 horas de termólisis a $50\text{ }^\circ C$, acidificada con H_2SO_4 670 mM. 4b) 8 horas de termólisis a $50\text{ }^\circ C$, acidificada con H_2SO_4 1.02 M.

Formación de cetohechosas

La formación de cetohechosas puede explicarse por medio de la condensación aldólica ácida de la forma enol de gliceraldehído con monómeros protonados de este mismo aldehído (Figura 41a). A partir de la adición nucleofílica de gliceraldehído-enol (1) a gliceraldehído (2), se forma un intermediario que, por desprotonación, forma cetohechosas. Debido a que el reactivo es DL gliceraldehído, se tendrán la mezcla racémica¹⁷ de múltiples estereoisómeros, cuya cantidad es determinada por la ecuación 2^n , con n = número de centros quirales de la cetohechosa.

¹⁷ Se entiende por mezcla racémica a una mezcla de un compuesto quiral que tiene isómeros D y L en igual proporción.

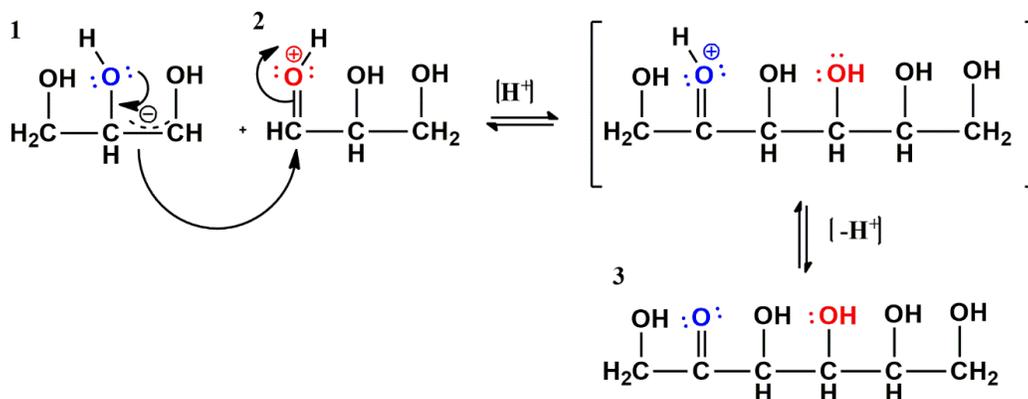


Figura 41. Mecanismo de reacción para la formación de cetohechosas. (1) *Enol-gliceraldehído.* (2) *Gliceraldehído.* (3) *Cetohexosa.* El signo negativo en 1 denota la resonancia entre la forma aldehído y enol de gliceraldehído. El compuesto entre paréntesis es un intermediario de reacción

De forma adicional a la síntesis por condensación aldólica acida, la superficie de goethita puede jugar un papel importante para la formación de estos compuestos orgánicos. El mecanismo por el cual la goethita actúa como catalizador, originalmente descrito por Weber, se muestra en la Figura 42.

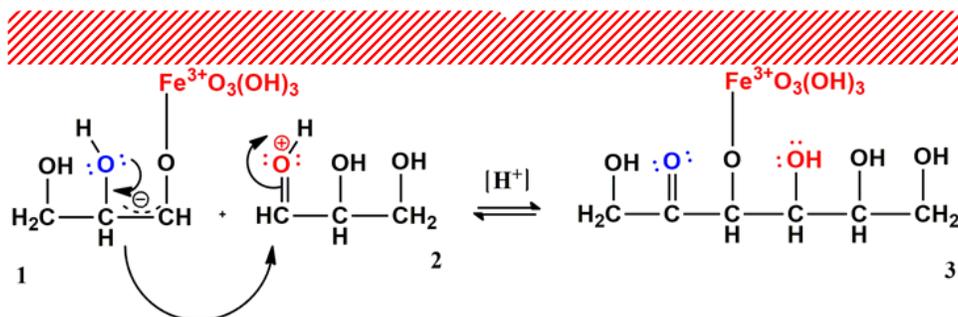


Figura 42. Condensación de DL-gliceraldehído por acción de la superficie de goethita. (1) *Enol gliceraldehído.* (2) *Gliceraldehído.* (3) *Cetohexosa.* La superficie de goethita ayuda a estabilizar el enol, favoreciendo la condensación de monómeros de gliceraldehído (modificado de Weber, 1992).

Ya que los resultados de XPS muestran la unión del enol de gliceraldehído a la superficie del mineral, la probabilidad de que ocurra el mecanismo previamente propuesto es alta. La catálisis por parte de goethita abre la puerta a otras reacciones (oxidación a ácidos carboxílicos), catalizadas por la superficie mineral y publicadas previamente en literatura (Weber, 1992). Los resultados de la prueba de Bial (Tabla 20) sugieren que, en su mayoría, los compuestos formados son hexosas. Como se explicó anteriormente, la formación de cetohechosas puede darse en la disolución y en la superficie mineral. Por esta razón, posiblemente la condensación de hexosas sea favorecida frente a la condensación de pentosas u otras moléculas.

Formación de aldopentosas

La formación de aldopentosas (Ribosa) puede explicarse por medio de la condensación aldólica ácida de 1,2 enediol con monómeros protonados de gliceraldehído. Este producto aldólico, bajo condiciones ácidas y calentamiento, puede deshidratarse para formar enonas (Figura 43). Se propone la formación de 1,2 enediol como producto de descomposición de DL-gliceraldehído

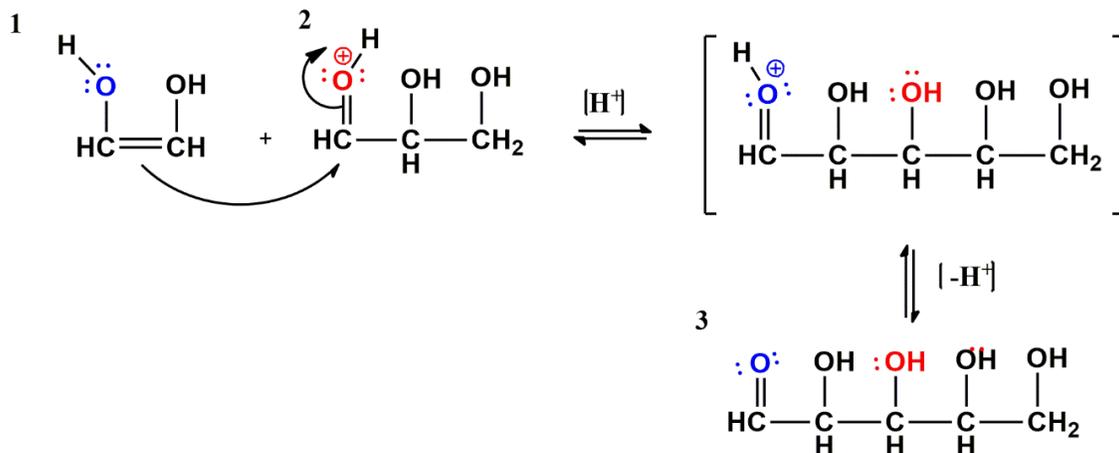


Figura 43. Mecanismo de reacción para la formación de aldopentosas. (1) 1,2 enediol. (2) Gliceraldehído. (3) Aldopentosa. El compuesto entre paréntesis es un intermediario de reacción.

Formación de aldohexosas y cetopentosas

Para explicar la formación de aldohexosas y cetopentosas, se propone la interconversión entre formas ceto y aldol de los productos formados por condensación aldólica ácida (Figuras 44 y 45). Es importante aclarar que los mecanismos propuestos son generales, es decir, no son selectivos para algún monosacárido en específico. Al ser reacciones en equilibrio, y desconocer las constantes de reacción, es imposible saber cuál de los dos isómeros es favorecido en las condiciones experimentales.

La aldopentosa (1) puede convertirse a su forma cetona (Figura 44) al catalizarse la conversión a su forma enol (2). El bisulfato actúa como una base débil que extrae un hidrogeno del hidroxilo del carbono α (3), resultando en la formación del grupo carbonilo (4).

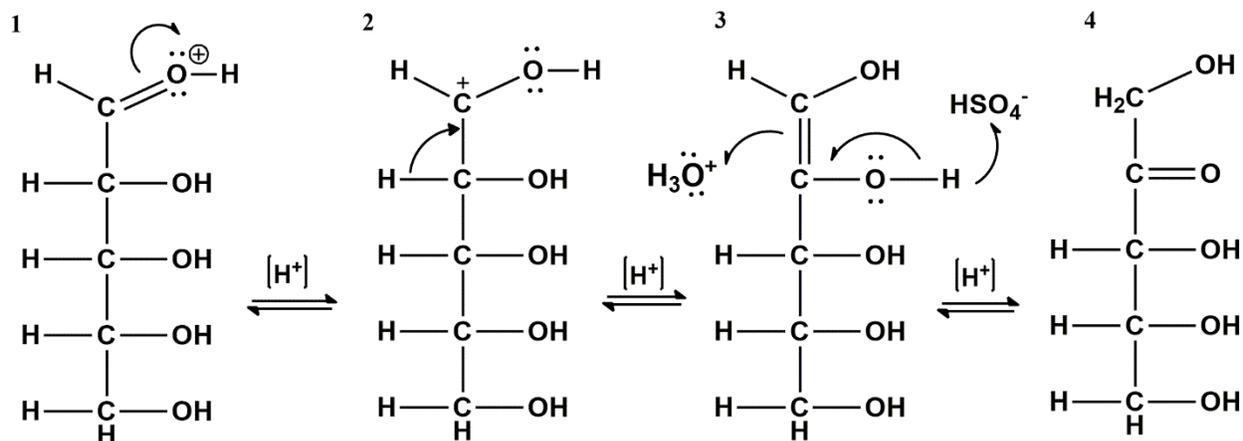


Figura 44. Interconversión aldopentosa-cetopentosa en medio ácido. 1) Aldopentosa. 2), 3) intermediarios de reacción. 4). Cetopentosa.

En forma análoga al mecanismo de reacción antes descrito, La cetohexosa (1) puede convertirse a su forma aldehído (Figura 45) por medio de la conversión a su forma enol (2). El bisulfato actúa como una base débil que extrae un hidrogeno del hidroxilo del carbono 1 (3), resultando en la formación del grupo carbonilo (4).

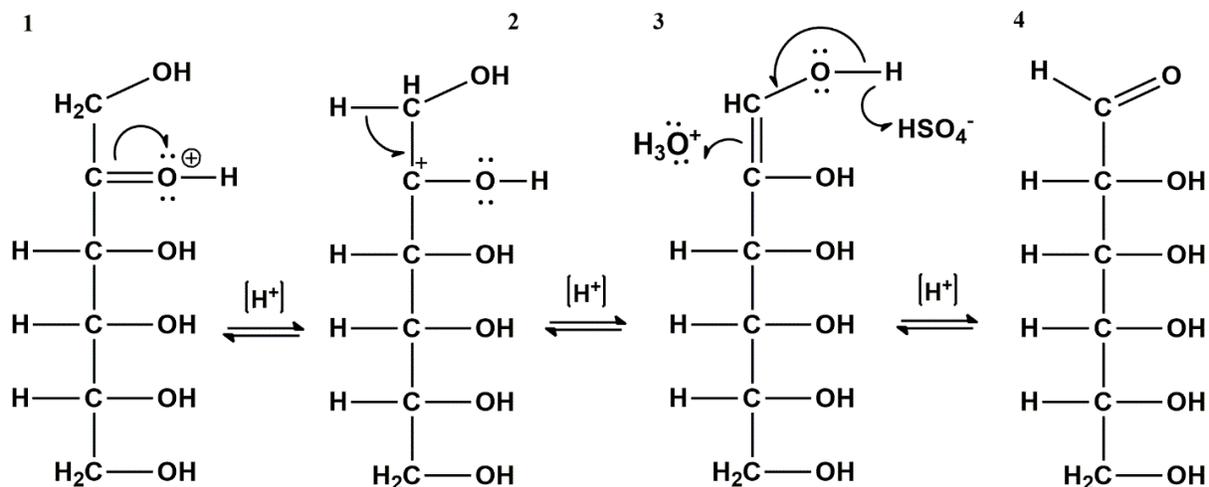


Figura 45. Interconversión cetohexosa-aldohexosa en medio ácido. 1) Cetohexosa. 2), 3) intermediarios de reacción. 4) Aldohexosa.

Otros posibles productos de reacción

Una de las particularidades de la condensación aldólica es que no es selectiva. Al tener más de un compuesto carbonilo en la mezcla de reacción, se producen diferentes productos aldólicos. En un sistema con dos aldehídos diferentes, se pueden formar hasta cuatro aldoles (McMurry, 2012). En consecuencia, es probable que en las muestras experimentales se tenga una mezcla compleja de productos aldólicos, de los cuales no todos son hexosas o pentosas. La estructura de estas moléculas dependerá del par aldehído-enol que reaccione. En la figura 46 se muestra, a manera de ejemplo, todos los posibles aldoles formados por el par gliceraldehído-acetaldehído.

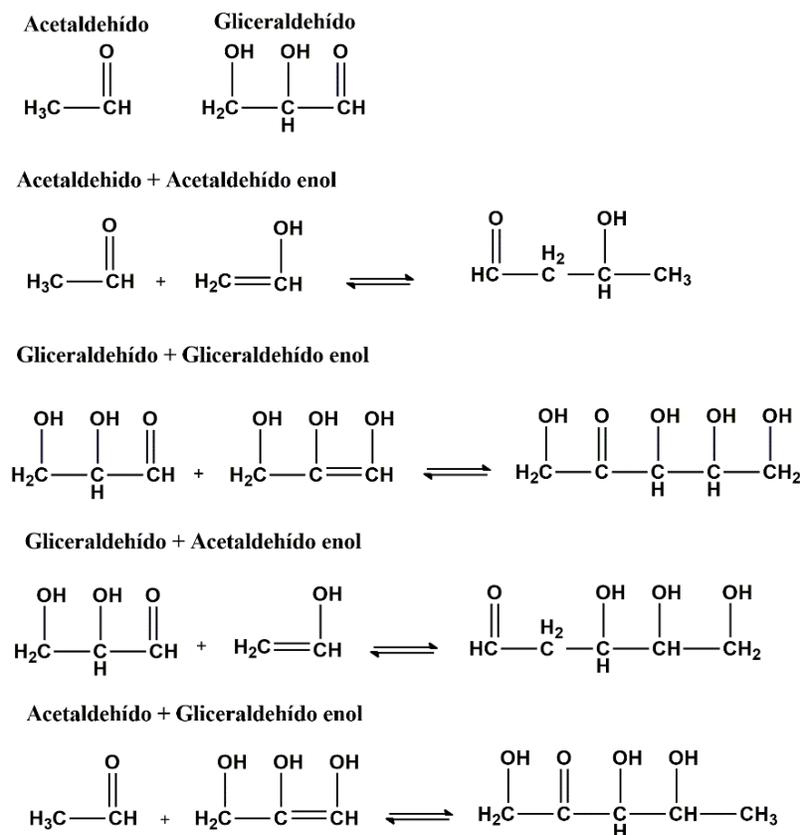


Figura 46. Condensación aldólica de acetaldehído y gliceraldehído.

Como puede observarse, la condensación aldólica de dos o más aldehídos formara una mezcla de compuestos extremadamente diversa. Los resultados de cromatografía y el mecanismo de descomposición propuesto sugieren que gliceraldehído se descompone en cinco aldehídos bajo las condiciones experimentales, de los cuales se pueden sintetizar un mínimo de 12 posibles productos aldólicos. La complejidad de la mezcla reducirá la selectividad del sistema hacia la síntesis de hexosas y pentosas, disminuyendo la concentración en disolución de este último tipo de moléculas.

5.5. Comportamiento de los productos de reacción a diferentes tiempos de termólisis

Es importante destacar que los analitos formados pueden dividirse en dos categorías. Productos de descomposición de gliceraldehído (aldehídos de baja masa molecular) y productos de reacciones de estos productos de descomposición (hexosas, pentosas y productos aldólicos). Analizando a detalle las Figuras 32 y 34 podemos discutir el comportamiento de estas moléculas en función de su tiempo de exposición a las condiciones experimentales. De los productos de descomposición identificados, es difícil explicar la formación de formaldehído y acetaldehído acotándonos a las condiciones experimentales. Se ha propuesto que estos productos pueden formarse en condiciones de alta presión y temperatura por acción de radicales libres (Mainil *et al.*, 2019). Sin embargo, la formación de radicales libres a las temperaturas experimentales es improbable, por lo cual la descomposición de gliceraldehído en estas moléculas queda como un tema abierto a futuros estudios.

Como se mencionó anteriormente, la separación de carbohidratos por HPLC fue ineficiente. Posiblemente, esto se deba a la antigüedad y calidad de la fase estacionaria. Sin embargo, la separación es suficientemente buena como para poder distinguir ribosa. Las demás señales probablemente correspondan a los productos aldólicos antes mencionados, los cuales son difíciles de separar debido a sus propiedades químicas similares.

En la Figura 32 se observa que a mayor tiempo de termólisis, la respuesta de acetaldehído y piruvaldehído disminuye, mientras que las señales de formaldehído, glioxal y el aldehído sin identificar presentan comportamientos anómalos. Esto nos indica que el acetaldehído y piruvaldehído disminuyen su concentración conforme se aumenta el tiempo de exposición térmica. Esto puede deberse a que estos aldehídos son utilizados como reactivos para las reacciones de condensación aldólica. Si estas especies formadas cuentan con alta reactividad, no se acumularán en la disolución. Formaldehído llega a un máximo de concentración a 2 horas de termólisis, presentando una disminución a tiempos mayores. Este comportamiento puede deberse, posiblemente, a un mecanismo desconocido que regenere este analito. Su volatilidad podría explicar su ausencia en tiempos mayores de termólisis, al escapar del sistema por volatilización. El aldehído desconocido se mantiene a una concentración constante, lo que indica que posiblemente sea estable en las condiciones experimentales. Respecto a glioxal, son necesarios análisis extras, debido a que solamente se detecta en un tiempo de termólisis (4 horas)

Los estudios de XPS demuestran que la concentración en superficie de moléculas con grupos C-OH es directamente proporcional al tiempo de termólisis (Figura 38). Esto sugiere dos escenarios: 1) Condensación superficial de gliceraldehído, para formar cetohexosas. 2) formación de CEI entre la superficie mineral y algún producto de condensación aldólica. Para determinar si alguno u ambos escenarios ocurren, es necesario elucidar la naturaleza y estructura exacta de las moléculas en superficie. Con las técnicas analíticas disponibles al realizar este trabajo es imposible

determinar el tipo de molécula en superficie. Sin embargo, independientemente de si el escenario 1 o 2 es el correcto, el comportamiento de los analitos en superficie sugiere que la goethita actúa como un mecanismo de catálisis para la formación de carbohidratos (Weber, 1992) y, posiblemente, un concentrador y protector de cetosas, hexosas y aldoses ante radiación UV y temperatura (Figura 38).

5.6. Importancia en síntesis abiótica de las moléculas formadas.

De los productos de descomposición y condensación (Tabla 21), destaca la detección de formaldehído. Este aldehído se ha considerado como una fuente de carbohidratos en la Tierra primitiva, al condensarse en condiciones alcalinas en presencia de un catalizador (generalmente CaCO_3). Acetaldehído, glioxal y piruvaldehído se han considerado como intermediarios en las reacciones de condensación de formaldehído. (Miller y Cleaves, 2006).

Algunos estudios proponen que, en presencia de NH_3 , estos aldehídos pueden ser utilizados como intermediarios en la síntesis de aminoácidos. Weber (2001) propone que glioxal y piruvaldehído son intermediarios en la condensación aldólica básica de glicolaldehído con formaldehído. Miller y Cleaves (2006) sugieren que acetaldehído puede ser usado para formar acroleína, un aldehído que en presencia de diferentes grupos inorgánicos (P, NH_3) puede formar diversos aminoácidos.

En general, existen múltiples estudios que describen el papel que acetaldehído, formaldehído, glioxal y piruvaldehído juegan en la síntesis prebiótica (Lazcano *et al.*, 1983; Weber, 2001, Miller y Cleaves, 2006; Shaw, 2007; Kim *et al.*, 2011; Wagner y Blackmond, 2016; Kobayashi, 2019). Estos trabajos comparten un tema en común, que es la síntesis de carbohidratos a partir de aldehídos, en condiciones básicas y en presencia de un catalizador inorgánico.

Respecto a las hexosas y pentosas, estas se han propuesto como los bloques fundamentales para la síntesis de nucleótidos (Weber, 1993, Kobayashi, 2019). El hecho de que este tipo de moléculas hayan sido identificadas en las simulaciones experimentales de este trabajo sugiere que existen mecanismos alternos de formación a los sugeridos en trabajos previos.

Es importante mencionar el papel que las cetonas pudieron haber tenido en el sistema experimental usado. En forma general, las cetonas son menos reactivas que los aldehídos. De igual forma, aunque presentan tautomerización a su forma enol, generalmente predomina la forma carbonilo frente a la forma enólica (McMurry, 2012). Esto se traduce en que son moléculas menos reactivas que los aldehídos, y, por lo tanto, es difícil que ocurran mecanismos de condensación similares a los que sufren los aldehídos. Adicionalmente, de las cetonas que han sido detectadas en el medio interestelar y cometas (y que, por lo tanto, pudieron estar presentes en la Tierra primitiva por medio del aporte de material), muchas de ellas son volátiles a temperatura ambiente. Tal es el caso de la acetona, cuya volatilidad impidió que fuera usada en las simulaciones

experimentales. Sin embargo, a temperatura ambiente, se demostró que puede adsorberse en la superficie mineral por medio fuerzas electrostáticas. Por lo tanto, son necesarios estudios a futuro del comportamiento de esta molécula en contacto con goethita a condiciones estándar de presión y temperatura.

5.7. Implicaciones en química prebiótica

DL-gliceraldehído es inestable en un medio ácido caliente, descomponiéndose en aldehídos de baja masa molecular. Si esta molécula existió en ambientes geotérmicos primitivos, pudo haber sido una fuente de aldehídos precursores de carbohidratos, convirtiéndola en una alternativa a los modelos de síntesis prebiótica de carbohidratos (Kaboayashi, 2019). Los resultados de este trabajo demuestran que la formación de carbohidratos por medio de la condensación aldólica de DL-gliceraldehído en sistemas geotérmicos ocurre por medio de dos mecanismos de reacción: 1) condensación aldólica ácida entre DL-gliceraldehído y moléculas tipo enol. 2) condensación de DL-gliceraldehído en la superficie de goethita.

El mecanismo 1 es catalizado por la acidez del medio, y ocurre a temperaturas (50 °C) relativamente bajas (comparadas con sistemas hidrotermales submarinos). Uno de los carbohidratos formados, ribosa, es estable en las condiciones experimentales hasta un tiempo máximo de 480 min (Figura 34). Esto sugiere que los sistemas hidrotermales subaéreos ricos en iones metálicos y ácidos fuertes pueden considerarse como un ambiente terrestre primitivo donde pudo haber ocurrido síntesis de carbohidratos. Sin embargo, es importante destacar que las hexosas y pentosas no son los únicos productos de reacción. La condensación aldólica no es selectiva hacia monosacáridos, creando una mezcla compleja de moléculas. Es necesario estudiar la estabilidad de todos los productos en el ambiente simulado, así como determinar cuáles moléculas son favorecidas como productos de reacción.

La goethita actúa como un catalizador al estabilizar DL-gliceraldehído por medio de la formación de un CEI. La catálisis en medios ácidos por óxidos metálicos pudo haber sido más plausible que los mecanismos usualmente propuestos, ya que las áreas geotérmicas subaéreas eran comunes durante el Eo-Arqueano (Zahnle, 2006; Zahnle *et al.*, 2010).

Aparte de su función como catalizador, este mineral posiblemente también actuó como una superficie concentradora y protectora de aldeos, enoles y polialcoholes ante radiación UV. Adicionalmente, el mineral absorbe CO_3^{2-} en su superficie, formado por fotólisis de CO. Esto implica que, siempre y cuando hayan existido depósitos suficientemente grandes, pudo haber actuado como un “sumidero de CO_2 ”, al inmovilizar CO_3 en su superficie, impedir que CO_3 oxide CO a CO_2 , y contribuir a la disminución de los niveles atmosféricos de este gas. El grado en el cual contribuya a la formación de CO_2 y en el que la goethita capture esta especie debe ser estudiado a detalle, con el fin de conseguir resultados más concluyentes.

Gliceraldehído, comúnmente considerado como el carbohidrato más sencillo, es una especie lábil y reactiva. Al exponer la molécula a las condiciones fisicoquímicas análogas a la de un área geotérmica Arqueana, el analito sufre dos procesos importantes: 1) Descomposición en aldehídos de baja masa molecular. 2) Reacción entre gliceraldehído y sus productos de descomposición, catalizada por la acidez del medio y la superficie de goethita, que produce hexosas y pentosas, entre ellas, la ribosa.

Los resultados obtenidos sugieren que la superficie mineral de goethita juega un papel importante respecto a la estabilidad y catálisis de moléculas orgánicas como aldehídos. Si este mineral existió en depósitos lo suficientemente abundantes en la Tierra primitiva, pudo haber actuado como un catalizador de reacciones de condensación aldólica y como un agente protector de estos compuestos ante radiación UV. Las condiciones de acidez y temperatura del medio también influyen en los procesos de reacción, y sugiere que las áreas geotérmicas pueden considerarse como ambientes terrestres favorables donde pudo ocurrir la síntesis de compuestos orgánicos relevantes para el estudio del origen de la vida. Para el caso particular del ambiente simulado, dichos factores son la temperatura, la acidez, y una superficie catalítica.

Es importante destacar que muchas de las moléculas formadas por la descomposición y condensación de gliceraldehído tienen una función importante en química prebiótica. Entre los productos detectados destaca la ribosa, un carbohidrato considerado como componente fundamental para la síntesis de nucleótidos y, por lo tanto, RNA. La detección de la ribosa implica que, si gliceraldehído llegó a estar presente en las áreas geotérmicas Arqueanas, pudo haber sido una fuente de este monosacárido en la Tierra primitiva.

Sin embargo, debemos de ser críticos respecto a la formación de ribosa a partir de aldehídos. Muchos estudios en literatura proponen a este tipo de moléculas como la principal fuente de carbohidratos en la Tierra primitiva (Weber, 2001, Ferris, 2018; Kim *et al.*, 2011; Wagner y Blackmond, 2016; Kobayashi, 2019), pero omiten mencionar una revisión crítica sobre los resultados obtenidos.

En este trabajo se sugiere que, las hexosas y pentosas no son los únicos productos de la condensación de gliceraldehído. Al contrario, se forman múltiples productos aldólicos, en bajas concentraciones, cuya estabilidad en las condiciones experimentales es desconocida, en una reacción que carece de selectividad específica hacia estos carbohidratos. Citando las palabras de Robert Shapiro, escritas en la publicación científica “Prebiotic Ribose Synthesis: A Critical Analysis” (1998)

“...The evidence that is currently available does not support the availability of ribose on prebiotic earth, except perhaps for brief periods of time, in low concentration, as part of a complex mixture, under circumstances that are unsuitable for nucleotide synthesis. This situation could change if some alternative pathway for ribose synthesis were discovered...”

Estas palabras, escritas hace ya varios años, son aplicables para todo trabajo que involucre la formación de carbohidratos por medio de mecanismos de condensación. Sin embargo, el tener variables desconocidas no demerita los resultados obtenidos. A futuro, múltiples estudios son necesarios para esclarecer los mecanismos de reacción y estabilidad que pudieran ayudar en elucidar la síntesis de nucleótidos en un sistema tan heterogéneo. Hay que recalcar que, para las síntesis de carbohidratos, fueron necesarias múltiples rutas de síntesis de azúcares. En este trabajo no se utilizó ningún mecanismo de reacción dirigido, lo cual sugiere que tal vez, en un sistema hidrotermal rico en oxihidróxidos de hierro, estos minerales pudieron haber actuado como la matriz necesaria para favorecer las reacciones de condensación aldólica hacia la producción de carbohidratos.

En este trabajo se demostró que a partir de un aldehído “sencillo” se pueden formar múltiples moléculas orgánicas, ya sea por descomposición o reacciones catalizadas por las condiciones fisicoquímicas y minerales del medio al cual está expuesta. Estas condiciones no son arbitrarias. En este trabajo experimental se utilizó un ambiente análogo, el área geotérmica Kverkfjöll, cuyas condiciones fisicoquímicas y mineralógicas son producto de vulcanismo, e intemperismo, procesos geológicos que han existido desde los albores de la historia terrestre. Por lo tanto, al estudiar química prebiótica en ambientes terrestres primitivos, es necesario considerar variables tanto químicas como geológicas, ya que, al igual que sistemas terrestres, ambos tipos de variables se encuentran íntimamente relacionadas

Referencias

- Abdel-Samad, H., & Watson, P. R. (1998). An XPS study of the adsorption of lead on goethite (α -FeOOH). *Applied Surface Science*, 136(1–2), 46–54. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(98\)00337-7](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(98)00337-7)
- Aguilar-Ovando, E., Cruz-Castañeda, J., Buhse, T., Fuentes-Carreón, C., Ramos-Bernal, S., Heredia, A., & Negrón-Mendoza, A. (2018). Irradiation of glyceraldehyde under simulated prebiotic conditions: Study in solid and aqueous state. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 316(3), 971–979. <https://doi.org/10.1007/s10967-018-5830-4>
- Altomare, A., Cuocci, C., Giacovazzo, C., Moliterni, A., Rizzi, R., Corriero, N., & Falcicchio, A. (2013). EXPO2013: A kit of tools for phasing crystal structures from powder data. *Journal of Applied Crystallography*, 46(4), 1231–1235. <https://doi.org/10.1107/S0021889813013113>
- Altwegg, K., Balsiger, H., Bar-Nun, A., Berthelier, J. J., Bieler, A., Bochsler, P., ... Wurz, P. (2016). Prebiotic chemicals-amino acid and phosphorus in the coma of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. *Science Advances*, 2(5), 1–6. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1600285>
- Angyal, S. J., & Wheen, R. G. (1980). The composition of reducing sugars in aqueous solution: Glyceraldehyde, erythrose, threose. *Australian Journal of Chemistry*, 33(5), 1001–1111. <https://doi.org/10.1071/CH9801001>
- Beck, P., Quirico, E., Sevestre, D., Montes-Hernandez, G., Pommerol, A., & Schmitt, B. (2011). Erratum: Goethite as an alternative origin of the 3.1 μ m band on dark asteroids (Astronomy and Astrophysics (2011) 526 (A85) DOI: 10.1051/0004-6361/201015851). *Astronomy and Astrophysics*, 530, 3–6. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201015851e>
- Biver, N., Bockelee-Morvan, D., Crovisier, J., Colom, P., Henry, F., Moreno, R., Paubert, G., Despois, D., Lis, D., (2002=). Chemical composition diversity among 24 comets observed at radio wavelengths. *Earth Moon Planets* 90, 323–333
- Bryant, D. E., Greenfield, D., Walshaw, R. D., Johnson, B. R. G., Herschy, B., Smith, C., ... Kee, T. P. (2013). Hydrothermal modification of the Sikhote-Alin iron meteorite under low pH geothermal environments. A plausibly prebiotic route to activated phosphorus on the early Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 109, 90–112. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.12.043>
- Cadogan, J. M., & Devlin, E. J. (2012). Mössbauer study of the Ordinary-Chondrite meteorite Thylacine Hole-001. *Hyperfine Interactions*, 208(1–3), 91–94. <https://doi.org/10.1007/s10751-011-0417-2>

- Cleaves, H. J. (2008). The prebiotic geochemistry of formaldehyde. *Precambrian Research*, 164(3–4), 111–118. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2008.04.002>
- Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003). *The Iron Oxides. The Iron Oxides*. <https://doi.org/10.1002/3527602097>
- Crawford, R. J., Lutener, S., & Tokunaga, H. (1977). The mechanism of the thermal decarbonylation of 2,2-dimethyl-3-butenal. *Canadian Journal of Chemistry*, 55(22), 3951–3954. <https://doi.org/10.1139/v77-560>
- Cruz-Castañeda, J., Aguilar-Ovando, E., Buhse, T., Ramos-Bernal, S., Meléndez-López, A., Camargo-Raya, C., ... Negrón-Mendoza, A. (2017). The importance of glyceraldehyde radiolysis in chemical evolution. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 311(2), 1135–1141. <https://doi.org/10.1007/s10967-016-5080-2>
- Dalai, P., Kaddour, H., & Sahai, N. (2016). Incubating life: Prebiotic sources of organics for the origin of life. *Elements*, 12(6), 401–406. <https://doi.org/10.2113/gselements.12.6.401>
- De Marcellus, P., Meinert, C., Myrgorodska, I., Nahon, L., Buhse, T., D’Hendecourt, L. L. S., & Meierhenrich, U. J. (2015). Aldehydes and sugars from evolved precometary ice analogs: Importance of ices in astrochemical and prebiotic evolution. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 112(4), 956–970. <https://doi.org/10.1073/pnas.1418602112>
- Draganić, I. G., Bjergbakke, E., Draganić, Z. D., & Sehested, K. (1991). Decomposition of ocean waters by potassium-40 radiation 3800 Ma ago as a source of oxygen and oxidizing species. *Precambrian Research*, 52(3–4), 337–345. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(91\)90087-Q](https://doi.org/10.1016/0301-9268(91)90087-Q)
- Draganić, I. G. (2005). Radiolysis of water: A look at its origin and occurrence in the nature. *Radiation Physics and Chemistry*, 72(2–3), 181–186. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2004.09.012>
- Einarsson, M. A. (1984). Climate of Iceland. *World survey of climatology*, 15, 673–697.
- Einarsson, T. (1973). Geology of Iceland: Regional Arctic Geology of the Nordic Countries. 171–175
- Ferris, J. P. (2018). Catalysis and prebiotic synthesis. *Molecular Geomicrobiology*, 59, 187–210. <https://doi.org/10.2138/rmg.2005.59.8>

- Garzón, L., & Garzón, M. L. (2001). Radioactivity as a significant energy source in prebiotic synthesis. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 31(1–2), 3–13. <https://doi.org/10.1023/A:1006664230212>
- Goesmann, F., Rosenbauer, H., Bredehöft, J. H., Cabane, M., Ehrenfreund, P., Gautier, T., ... Ulamec, S. (2015). Organic compounds on comet 67P/Churyumov-Gerasimenko revealed by COSAC mass spectrometry. *Science*, 349(6247), 2–5. <https://doi.org/10.1126/science.aab0689>
- Hazen, R. M. (2005). Genesis: Rocks, Minerals, and the Geochemical Origin of Life. *Elements*, 1(3), 135–137. <https://doi.org/10.2113/gselements.1.3.135>
- Hazen, R. M., Papineau, D., Bleeker, W., Downs, R. T., Ferry, J. M., McCoy, T. J., ... Yang, H. (2008). Mineral evolution. *American Mineralogist*, 93(11–12), 1693–1720. <https://doi.org/10.2138/am.2008.2955>
- Hazen, R. M., Sverjensky, D. A., Azzolini, D., Bish, D. L., Elmore, S. C., Hinnov, L., & Milliken, R. E. (2013). Clay mineral evolution. *American Mineralogist*, 98(11–12), 2007–2029. <https://doi.org/10.2138/am.2013.4425>
- Henning, T., & Semenov, D. (2013). Chemistry in protoplanetary disks. *Chemical Reviews*, 113(12), 9016–9042. <https://doi.org/10.1021/cr400128p>
- Holm, N. G., Ertem, G., & Ferris, J. P. (1993). The binding and reactions of nucleotides and polynucleotides on iron oxide hydroxide polymorphs. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 23(3), 195–215. <https://doi.org/10.1007/BF01581839>
- Kasting, J. F., Ackerman, T. P., Series, N., & Jan, N. (1993). Earth ' s Early Atmosphere : Response. *Science*, 235(4787), 2341–2343.
- Kim, H. J., Ricardo, A., Illangkoon, H. I., Kim, M. J., Carrigan, M. A., Frye, F., & Benner, S. A. (2011). Synthesis of carbohydrates in mineral-guided prebiotic cycles. *Journal of the American Chemical Society*, 133(24), 9457–9468. <https://doi.org/10.1021/ja201769f>
- Klein, C. (n.d.). Cornelis Klein-Manual of Mineral Science, 22nd Edition (Manual of Mineralogy)-Wiley (2001).pdf.
- Knauth, L. P., & Lowe, D. R. (2003). High Archean climatic temperature inferred from oxygen isotope geochemistry of cherts in the 3.5 Ga Swaziland Supergroup, South Africa. *Bulletin of the Geological Society of America*, 115(5), 566–580. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(2003\)](https://doi.org/10.1130/0016-7606(2003))
- Kobayashi, K. (2019). Prebiotic synthesis of bioorganic compounds by simulation experiments. *Astrobiology: From the Origins of Life to the Search for Extraterrestrial Intelligence*, 43–61. https://doi.org/10.1007/978-981-13-3639-3_4

- Kobayashi, Y., Igarashi, T., Takahashi, H., & Higasi, K. (1976). Infrared and raman studies of the dimeric structures of 1,3-dihydroxyacetone, d(+)- and dl-glyceraldehyde. *Journal of Molecular Structure*, 35(1), 85–99. [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(76\)80104-4](https://doi.org/10.1016/0022-2860(76)80104-4)
- Léger, A., Grasset, O., Fegley, B., Codron, F., Albarede, A. F., Barge, P., ... Sotin, C. (2011). The extreme physical properties of the CoRoT-7b super-Earth. *Icarus*, 213(1), 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2011.02.004>
- Lazcano, A., Oró, J., & Miller, S. L. (1983). Primitive earth environments: Organic syntheses and the origin and early evolution of life. *Developments in Precambrian Geology*, 7(C), 151–174. [https://doi.org/10.1016/S0166-2635\(08\)70246-9](https://doi.org/10.1016/S0166-2635(08)70246-9)
- Mainil, R. I., Paksung, N., & Matsumura, Y. (2019). Determination of retro-aldol reaction type for glyceraldehyde under hydrothermal conditions. *Journal of Supercritical Fluids*, 143, 370–377. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.09.013>
- Mateo-Martí, E., Prieto-Ballesteros, O., Sobrado, J. M., Gómez-Elvira, J., & Martín-Gago, J. A. (2006). A chamber for studying planetary environments and its applications to astrobiology. *Measurement Science and Technology*, 17(8), 2274–2280. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/17/8/031>
- McElroy, M.B., & Hunten, D.M. (1970). Photochemistry of CO₂ in the atmosphere of Mars. *Journal of Geophysical Research, Space Physics*, 75, 1188-1201.
- McMurry, J. (2012). Organic Chemistry. *Cengage Learning*. Belmont, 2012
- Moulder, J.F., Sticle, W.F., Sobol, P.E., & Bomben, K.D. (2005). X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). *Handbook of Adhesion: Second Edition*, 621–622. <https://doi.org/10.1002/0470014229.ch22>
- McGuire, B. A. (2018). 2018 Census of Interstellar, Circumstellar, Extragalactic, Protoplanetary Disk, and Exoplanetary Molecules. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 239(2), 17. <https://doi.org/10.3847/1538-4365/aae5d2>
- McIntyre, N. S., & Zetaruk, D. G. (1977). X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Iron Oxides. *Analytical Chemistry*, 49(11), 1521–1529. <https://doi.org/10.1021/ac50019a016>
- Miller, S., & Cleaves, H. (2006). Prebiotic chemistry on the primitive Earth. *Systems Biology*, 1, 3–56.
- Momma, K., & Izumi, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44(6), 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>

- Monte, M. B. M., Duarte, A. N. A. C. P., Vieyra, A., & Souza-barros, F. D. E. (2002). Phosphate immobilization by oxide precursors: Implications on phosphate availability before life on Earth. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 37–52.
- Nutman, A. P., Bennett, V. C., Friend, C. R. L., Van Kranendonk, M. J., & Chivas, A. R. (2016). Rapid emergence of life shown by discovery of 3,700-million-year-old microbial structures. *Nature*, 537(7621), 535–538. <https://doi.org/10.1038/nature19355>
- Olafsson, M., Torfason, H., & Gronvold, K. (2000). Surface exploration and monitoring of geothermal activity in the kverkfjöll geothermal area, central iceland. *World Geothermal Congres 2000*, 1539–1545.
- Pearce, B. K. D., Tupper, A. S., Pudritz, R. E., & Higgs, P. G. (2018). Constraining the Time Interval for the Origin of Life on Earth. *Astrobiology*, 18(3), 343–364. <https://doi.org/10.1089/ast.2017.1674>
- Plummer, D.T. (1978). *An Introduction to Practical Biochemistry*. McGraw-Hill. Londres, 1978.
- Ranjan, S., & Sasselov, D. D. (2017). Constraints on the early terrestrial surface UV environment relevant to prebiotic chemistry. *Astrobiology*, 17(3), 169-204.
- Ruan, H. D., Frost, R. L., & Klopogge, J. T. (2001). The behavior of hydroxyl units of synthetic goethite and its dehydroxylated product hematite. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 57(13), 2575–2586. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(01\)00445-0](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(01)00445-0)
- Sagan, C. (1973) Ultraviolet selection pressure on the earliest organisms. *Journal of Theoretical Biology*, 39:1 195–200.
- Sagan, C. and Khare, B. N.: 1971, Long-Wavelength Ultraviolet Photoproduction of Amino Acids on the Primitive Earth, *Science* 173, 417–420.
- Sahai, N., & Kaddour, H. (2016). *Origins of Life: Transition from Geochemistry to Biogeochemistry*. Elements (Vol. 12).
- Salama, W., El Aref, M., & Gaupp, R. (2015). Spectroscopic characterization of iron ores formed in different geological environments using FTIR, XPS, Mössbauer spectroscopy and thermoanalyses. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136(PC), 1816–1826. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.10.090>

- Shanker, U., Bhushan, B., Bhattacharjee, G., & Kamaluddin. (2011). Formation of nucleobases from formamide in the presence of Iron oxides: Implication in chemical evolution and origin of life. *Astrobiology*, *11*(3), 225–233. <https://doi.org/10.1089/ast.2010.0530>
- Shanker, U., Bhushan, B., & Kamaluddin. (2012). Adsorption of Ribose Nucleotides on Manganese Oxides with Varied Mn/O Ratio: Implications for Chemical Evolution. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, *41*(5), 469–482. <https://doi.org/10.1007/s11084-011-9241-6>
- Shapiro, R. (1988). Prebiotic ribose synthesis: A critical analysis. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, *18*(1–2), 71–85. <https://doi.org/10.1007/BF01808782>
- Shaw, A.M. (2007). Astrochemistry from astronomy to astrobiology. *John Wiley & Sons*. West Sussex, 2007.
- Shriner, R.L., Hermann, C.K.F., Morrill, T.C., Curtin, D.Y., Fuson, R.C. (2004). The Systematic Identification of Organic Compounds. *John Wiley & Sons*. E.U.A., 2004.
- Slinger, T. G., & Black, G. (1978). CO₂ photolysis revisited. *The Journal of Chemical Physics*, *68*(4), 1844–1849. <https://doi.org/10.1063/1.435905>
- Sleep, N. H., & Hessler, A. M. (2006). Weathering of quartz as an Archean climatic indicator. *Earth and Planetary Science Letters*, *241*(3–4), 594–602. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.11.020>
- Sposito, G. (2008). The Chemistry of Soils. *Oxford University Press*. Nueva York, 2008.
- Symons, M. C. R., & Eaton, G. (1985). Solvation of acetone in protic and aprotic solvents and binary solvent mixtures. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, *81*(8), 1963–1977. <https://doi.org/10.1039/F19858101963>
- Villacís-García, M., Ugalde-Arzate, M., Vaca-Escobar, K., Villalobos, M., Zanella, R., & Martínez-Villegas, N. (2015). Laboratory synthesis of goethite and ferrihydrite of controlled particle sizes. *Boletín de La Sociedad Geológica Mexicana*, *67*(3), 433–446. <https://doi.org/10.18268/BSGM2015v67n3a7>
- Villalobos, M., Cheney, M. A., & Alcaraz-Cienfuegos, J. (2009). Goethite surface reactivity: II. A microscopic site-density model that describes its surface area-normalized variability. *Journal of Colloid and Interface Science*, *336*(2), 412–422. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.04.052>

- Villalobos, M., & Leckie, J. O. (2001). Surface complexation modeling and FTIR study of carbonate adsorption to goethite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 235(1), 15–32. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7341>
- Wagner, A. J., & Blackmond, D. G. (2016). The future of prebiotic chemistry. *ACS Central Science*, 2(11), 775–777. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.6b00336>.
- Weaver, S.L.W & Blake, G.A. (2005). 1,3-Dihydroxyacetone in Sagittarius B2 (N-LMH): The First Interstellar Ketose. *The Astrophysical Journal Letters*, (624)1, L33-L36.
- Weber, A. L. (1985). Alanine synthesis from glyceraldehyde and ammonium ion in aqueous solution. *Journal of Molecular Evolution*, 21(4), 351–355. <https://doi.org/10.1007/BF02115654>
- Weber, A. L. (1992). Prebiotic sugar synthesis: Hexose and hydroxy acid synthesis from glyceraldehyde catalyzed by iron(III) hydroxide oxide. *Journal of Molecular Evolution*, 35(1), 1–6. <https://doi.org/10.1007/BF00160255>
- Weber, A. L. (2007). The sugar model: Autocatalytic activity of the triose-ammonia reaction. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 37(2), 105–111. <https://doi.org/10.1007/s11084-006-9059-9>
- Weber, A. L. (2001). The sugar model: Catalysis by amines and amino acid products. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 31(1–2), 71–86. <https://doi.org/10.1023/A:1006750423942>.
- Weber, A. L. (2001). The sugar model: Catalytic flow reactor dynamics of pyruvaldehyde synthesis from triose catalyzed by poly-L-lysine contained in a dialyzer. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 31(3), 231–240. <https://doi.org/10.1023/A:1010642016903>
- White, W.M. (2013). *Geochemistry*. Wiley-Blackwell. West Sussex, 2013.
- Yaylayan, V., Harty-Majors, S., & A. Ismail, A. (1999). Investigation of DL-glyceraldehyde-dihydroxyacetone interconversion by FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Research*, 318(1–4), 20–25. [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(99\)00077-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(99)00077-4)
- Zahnle, K. J. (2006). Earth's earliest atmosphere. *Elements*, 2(4), 217–222. <https://doi.org/10.2113/gselements.2.4.217>
- Zahnle, K., Schaefer, L., Fegley, B., McKay, C. P., Chen, I. a, Walde, P., ... Cami, J. (2014). Earth's Earliest Atmospheres. *Cold Spring Harbor Perspectives in Biology*. 1–18. <https://doi.org/10.1101/cshperspect.a004895>

I: Conceptos fisicoquímicos relevantes para esta investigación

Fundamentos de la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) (Moulder *et al.*, 2005)

La espectroscopia de fotoelectrones de rayos x (XPS, por sus siglas en inglés) es una técnica espectroscópica enfocada al análisis elemental, químico y del estado electrónico de la superficie de un material.

El análisis superficial se lleva a cabo al irradiar una muestra con rayos X, midiendo de forma simultánea la energía cinética de los electrones liberados por el material. Se utilizan rayos X con dos diferentes valores de energía, Mg K α (1253.6 eV) o Al K α (1486.6 eV). Los fotones asociados a estos rayos X tienen un poder limitado de penetración de la superficie, en el rango de 1-10 micrómetros.

Los rayos X que inciden sobre la superficie de la muestra interactúan con los átomos de esta región, excitándolos y forzándolos a emitir electrones por medio del efecto fotoeléctrico. Estos fotoelectrones tienen una energía cinética medible, dada por la ecuación:

$$EC_{\text{fotoelectrón}} = h\nu - EE - \theta$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón incidente, EE es la energía de enlace del orbital atómico del cual se origina el fotoelectrón, y θ es un constante. La energía de enlace se define como como la diferencia energética entre los estados finales e iniciales del electrón después de que este dejó el orbital atómico. Debido a que existen múltiples estados finales para cada átomo, existen múltiples valores de energía cinética, y, por lo tanto, diferentes energías de enlace.

Debido a que cada elemento tiene un conjunto único de energías de enlace, XPS puede ser utilizado para determinar la concentración elemental en superficie. Estas energías de enlace determinadas pueden ser modificadas por el potencial químico y polaridad de los compuestos que rodean al átomo, permitiendo identificar el entorno químico (estado de oxidación, número de enlaces) del material analizado.

Fundamentos básicos de reactividad de aldehídos y cetonas. Hidratación, equilibrio ceto-enol y formación de acetales/hemiacetales (McMurry, 2012)

Se consideran a los aldehídos y cetonas como uno de los grupos de compuestos químicos de mayor abundancia en la naturaleza. Ambos grupos de moléculas tienen el grupo funcional carbonilo (C=O), ubicado ya sea al inicio (aldehído) o dentro (cetona) de la cadena de carbonos. Múltiples sustancias biológicas son aldehídos o cetonas (Gliceraldehído 3 fosfato, cortisona, etc.), razón por la cual juegan un papel importante en el metabolismo de los seres vivos.

La reactividad de este grupo de moléculas dependerá principalmente del medio en el cual se preparen. Sin embargo, la estructura molecular también influirá en las reacciones en las cuales pueden participar estas moléculas. Un ejemplo es la oxidación. Los aldehídos pueden oxidarse a ácidos carboxílicos, al poseer un H que puede perderse fácilmente durante la oxidación, mientras las cetonas carecen esta particularidad (Figura IA)

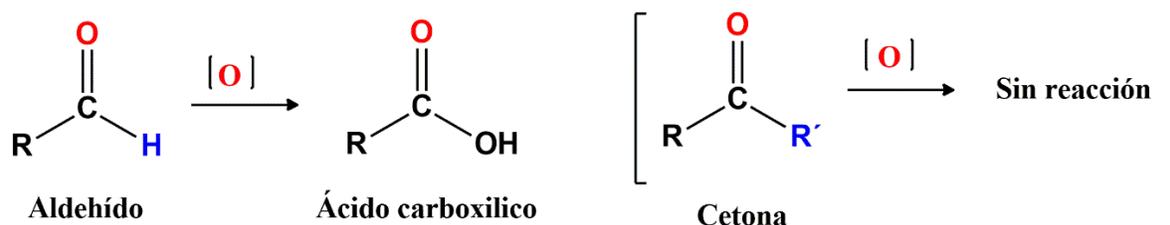


Figura IA. Oxidación de aldehídos y cetonas. Puede observarse que la posición del grupo carbonilo en la molécula impide que el agente oxidante ([O]) complete la reacción.

Para llevar a cabo la oxidación se requiere de un agente oxidante, de los cuales, KMnO_4 , HNO_3 caliente y CrO_3 son los más comunes.

La reacción más común de aldehídos y cetonas al estar en disolución acuosa es la hidratación, que consiste en la adición nucleofílica de agua para formar dioles (Figura IIA). La reacción es reversible, regenerándose el aldehído al eliminar agua del diol

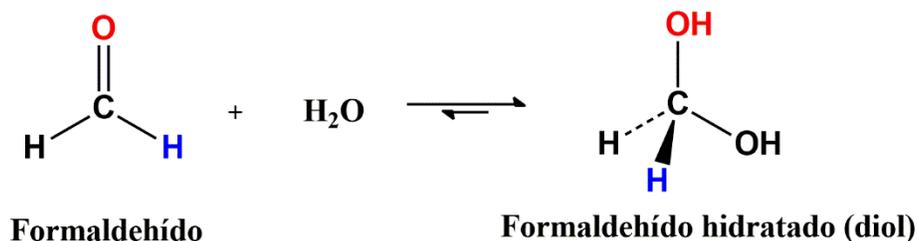


Figura IB. Adición nucleofílica de H_2O durante la hidratación de formaldehído. Por efecto estérico, el hidrato de formaldehído es más estable, desplazando el equilibrio hacia el diol.

Generalmente, el equilibrio esta favorecido hacia la forma aldehído, a excepción de aldehídos y cetonas simples, como el formaldehído (al ser moléculas pequeñas, el diol no sufre de impedimento estérico y se vuelve estable). La hidratación es catalizada en medios ácidos y básicos, siendo la forma mas estable la que será favorecida por el equilibrio de reacción (forma aldehído para compuestos grandes, forma diol para compuestos pequeños).

Tanto aldehídos como cetonas pueden convertirse a otras formas moleculares. Tomando de ejemplo a la acetona, la cual se encuentra mayoritariamente en su forma ceto, puede sufrir interconversión a su forma enol, tal como se muestra en la Figura IC.

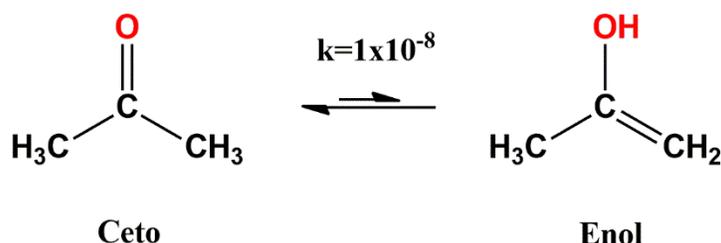


Figura IC. Equilibrio entre los isómeros ceto y enol de acetona.

Ambos isómeros entran en una reacción de equilibrio, siendo la forma favorecida aquella que sea mas estable. Para el caso de la acetona, la estabilidad puede explicarse por medio las energías de enlace. La energía de enlace neta de la forma ceto es de 359 kcal/mol, mientras que la de la forma enol es de 347 kcal/mol. Al tener mayor energía de enlace, la forma ceto es más estable termodinámicamente.

Respecto a la reactividad, cada una de las especies en equilibrio posee propiedades distintas. Las formas ceto actúan generalmente como electrófilos, mientras que las formas enol lo hacen como nucleófilos. Generalmente, las formas ceto son más estable, por lo cual, la presencia de esta forma estará favorecida frente a la de la forma enol en la mayoría de las ocasiones. Sin embargo, existen factores que pueden estabilizar al enol y desplazar el equilibrio hacia este isómero. Estos factores son:

Resonancia: Observado principalmente en compuestos aromáticos, la resonancia entre pares de electrones desapareados estabiliza el enol.

Formación de puentes de hidrogeno: La formación de puentes de hidrogeno intramoleculares (Recordar que el puente de hidrogeno es el enlace entre un H y un O, F o N) pueden contribuir a la estabilidad del enol, desplazando en su totalidad el equilibrio hacia este isómero.

Disolvente: Si un disolvente es capaz de formar puentes de hidrogeno intermoleculares, el isómero no podrá formar puentes de hidrogeno intramoleculares, y por lo tanto, pierde estabilidad.

Los aldehídos y cetonas, en presencia de un alcohol, pueden reaccionar para formar hemiacetales. La reacción se lleva a cabo mediante la adición del alcohol al aldehído/cetona, en la cual se rompe el enlace C=O y se forma un polialcohol tetraédrico (Figura ID).

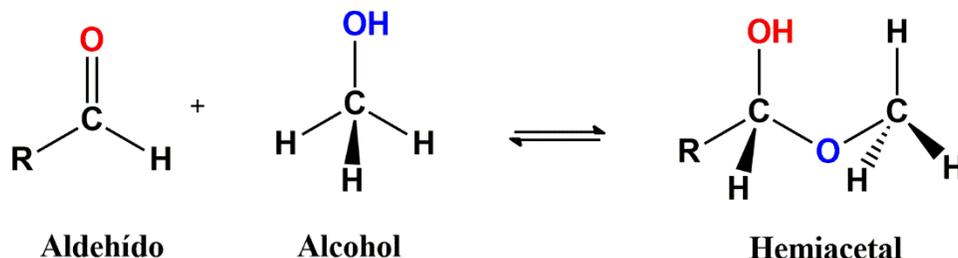


Figura 1D. Formación de hemiacetal por medio de la adición nucleofílica de un alcohol.

La reacción de adición puede ocurrir a pH neutros. Sin embargo, es catalizada en medios ácidos. La reacción es reversible; al calentar el hemiacetal en un medio acuoso ácido, el equilibrio se desplaza hacia el aldehído. En cambio, al tratar al hemiacetal en un medio básico, el equilibrio se desplaza hacia esta última forma.

Si el hemiacetal contiene dentro de la misma molécula un grupo carbonilo y un grupo OH, puede sufrir una adición nucleofílica intramolecular, formando un hemiacetal cíclico, que se encuentra en equilibrio con su forma lineal. Este es el caso del DL-gliceraldehído, que, en disolución acuosa, puede formar el dímero hemiacetal cíclico por medio del siguiente mecanismo de reacción:

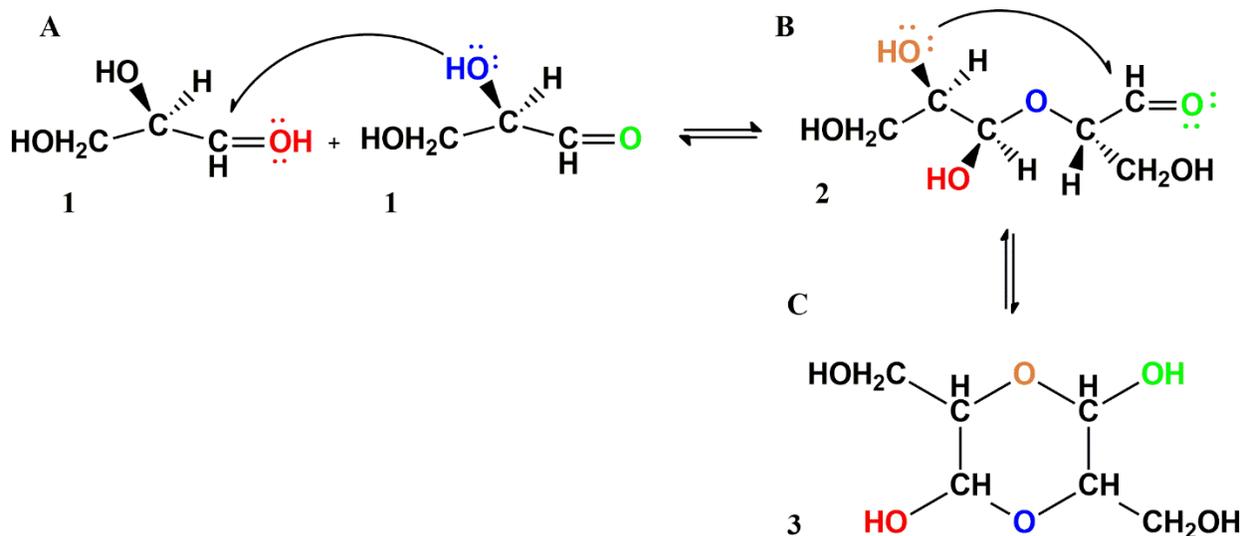


Figura 1E. Formación del dímero hemiacetal cíclico de DL-gliceraldehído. La formación del hemiacetal (A, B) a partir de dos unidades de DL-gliceraldehído (1) da pie a la adición nucleofílica interna de OH (B) para formar el ciclo (C) compuesto por el dímero hemiacetal

La formación de hemiacetales y de dímeros hemiacetales cíclicos se considera como un mecanismo de protección de aldehídos, ya que estas especies cuentan con una menor reactividad a comparación de los aldehídos y cetonas que las preceden. Si bien estas especies químicas son más estables que otras especies en disolución, existen condiciones específicas (altas temperaturas y pH ácidos) que pueden desplazar el equilibrio de reacción hacia las moléculas aldehído y cetona que les dan origen.

Fundamentos básicos de adsorción y modelos de adsorción (Sposito, 2008)

Se define a la adsorción a la concentración de partículas de un sólido, líquido o gas sobre (sorbato) la superficie de un material (adsorbente). Después de la reacción de unión a la superficie, los moles de sorbato pueden calcularse por medio de la siguiente ecuación:

$$q = C_t - C_a$$

Donde q es la concentración total en superficie, C_t es la concentración inicial de la disolución y C_a es la concentración del sorbato en el sobrenadante al momento de llegar al equilibrio de reacción entre el sorbato y el adsorbente.

Generalmente, se considera que las reacciones de adsorción ocurren rápidamente inicialmente, disminuyendo su velocidad conforme avanza el tiempo de reacción, en escalas de tiempo que abarcan desde minutos a horas. Por lo tanto, se le llama equilibrio al tiempo que el adsorbente tarda en saturar su superficie del sorbato que se pretende adherir (es decir, el tiempo necesario para adsorber la máxima cantidad de sorbato, y que se llegue a un equilibrio entre la cantidad de sorbato en disolución y en superficie).

Carga superficial

La reactividad de ciertas especies en disolución frente a una superficie de un material (sea este orgánico, sintético o mineral) depende de la naturaleza y distribución de la carga electrónica de este último. Particularmente, en superficies minerales, la carga electrónica puede ser modificada por el cambio en la carga electrónica de los grupos funcionales superficiales, las unidades moleculares que sobresalen de la superficie del material hacia el medio que lo rodea.

Generalmente, los grupos OH superficiales presentes en la mayoría de los minerales pueden protonarse (OH_2^+), cambiando su reactividad y favoreciendo reacciones de intercambio con ligantes en la disolución que rodea la superficie. Estas reacciones forman complejos superficiales, los cuales se pueden clasificar de forma general en dos tipos, los complejos de esfera externa (CEE) y los complejos de esfera interna (CEI).

Los complejos de esfera externa son aquellos en los cuales se interponen moléculas de agua entre el ligante y los grupos funcionales superficiales. De forma contraria, se clasifican a los complejos de esfera interna como aquellos donde no se interponen moléculas de agua entre el ligante y los grupos funcionales superficiales.

La carga electrónica de una superficie mineral es modificada por medio de dos mecanismos: Por sustituciones isomórficas de iones en la superficie mineral o por reacciones de los grupos funcionales superficiales con los iones del medio. Una forma de describir el estado de la carga superficial es por medio del *punto de carga cero (PCC)*, que se define como el valor de pH al cual la carga electrónica se vuelve cero bajo condiciones fijas de temperatura y presión. Este punto es particular para cada mineral en específico. Generalmente, valores inferiores al valor de pH del PCC indican que la carga superficial está cargada positivamente, mientras que valores superiores al PCC indican que la carga superficial está cargada negativamente.

Isotermas de sorción

Al graficar q vs C_a a una temperatura y presión fija, se obtiene una isoterma de adsorción, la cual nos permite describir los efectos de la concentración de un sorbato al interactuar con un exceso de superficie adsorbente. Generalmente se describen 4 tipos de isotermas, las cuales se ilustran en la Figura IF.

La isoterma de tipo S se caracteriza por una pendiente que aumenta proporcionalmente al aumento de la concentración de sorbato. Esto sugiere que la afinidad del sorbato a la superficie es menor que la afinidad de este a la disolución acuosa. La isoterma de tipo L se describe con una pendiente cuyo valor es independiente de la concentración de sorbato en superficie, lo cual indica una alta afinidad del sorbato con la superficie. La isoterma tipo H puede clasificarse como una versión “extrema” de la isoterma de tipo L, indicando una alta afinidad del sorbato con la superficie. Por último, la isoterma de tipo C se caracteriza por una pendiente lineal. Esta isoterma describe dos posibles escenarios: 1) una distribución equitativa del sorbato entre la disolución acuosa y la superficie. 2) Aumento (o exceso) del área de sorción respecto al aumento de la concentración de sorbato.

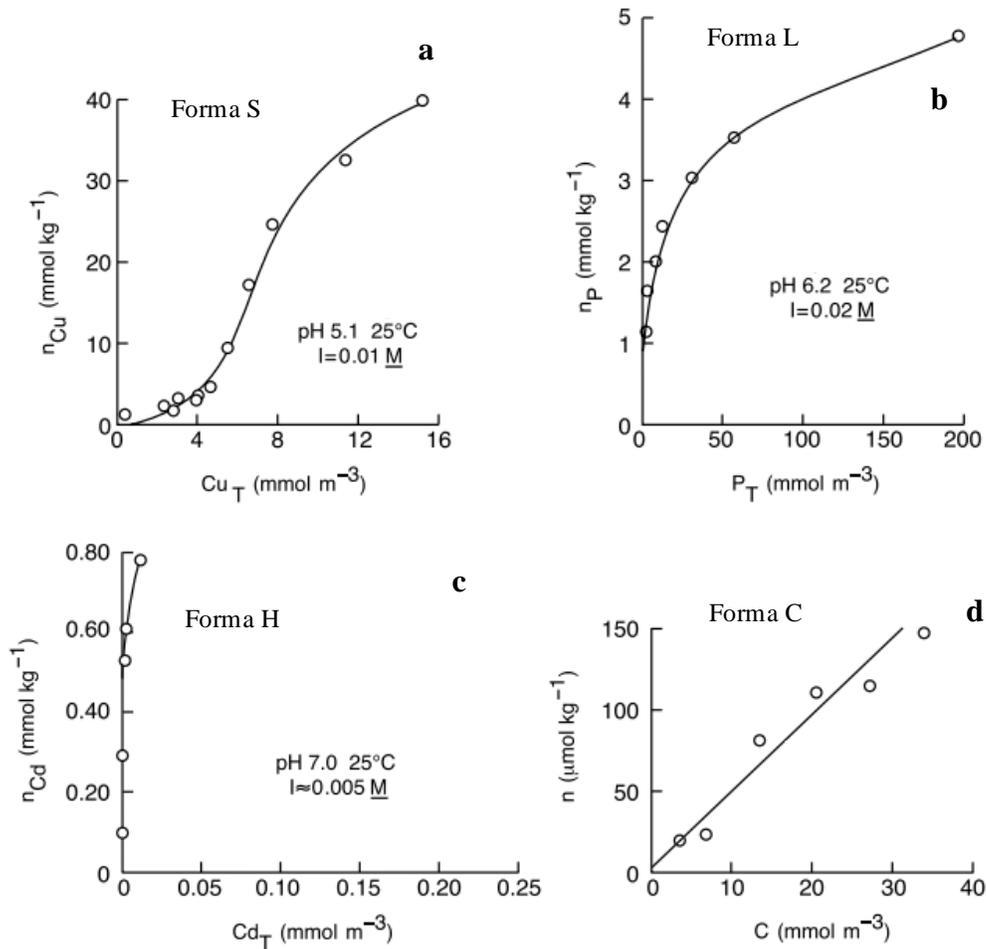


Figura IF. Diferentes tipos de isoterma de adsorción. a) *Isoterma tipo S* (Cu^{2+} en arcilla). b) *Isoterma tipo L* (fosfato en arcilla). c) *Isoterma tipo H* (Cd en humus de suelo). d) *Isoterma tipo C* (hexano en suelo con humedad relativa del 50%). (Modificado de Sposito, 2008)

Las isotermas previamente descritas pueden cuantificarse al expresar los datos en términos del coeficiente de distribución (K_d), dado por la ecuación:

$$K_d = \frac{n_i}{c_i}$$

Donde n_i representa la concentración en superficie y c_i la concentración en disolución del sorbato. Esta ecuación es adecuada para dar una descripción matemática completa de las isotermas tipo C. Sin embargo, para hacer una descripción matemática completa de los tipos de isoterma, se utilizan dos modelos de sorción. El modelo de *Langmuir* y el modelo de *Freundlich*.

El modelo de Langmuir se describe por medio de la siguiente ecuación:

$$n = \frac{bKC_i}{1 + KC_i}$$

Donde n representa la concentración en superficie al equilibrio, b es el factor de capacidad (Valor máximo de concentración en superficie), C_i es la concentración acuosa al equilibrio y K es el parámetro de afinidad (magnitud de la pendiente inicial de la isoterma).

El modelo de Freundlich puede describirse utilizando la ecuación:

$$\log q = \log K + \frac{1}{n} \log C_i$$

Donde q es la concentración en superficie, C_i es la concentración acuosa al equilibrio, con n y K como constantes. Es importante aclarar que las ecuaciones que describen estos modelos de isothermas no describen ningún mecanismo de sorción. Simplemente, son modelos de ajuste de los datos experimentales a una curva, que permiten predecir el comportamiento del sistema bajo ciertas condiciones controladas.

II: Material suplementario

Cromatogramas HPLC de productos de descomposición de DL-gliceraldehído (como sus 2,4-dinitrofenilhidrazonas) a diferentes tiempos de termólisis

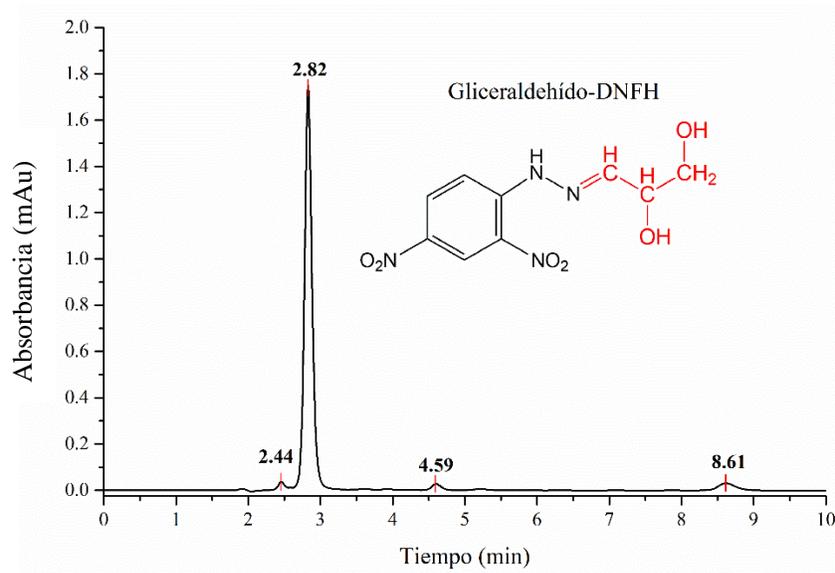


Figura IIA. Cromatograma de DL-gliceraldehído estándar como su 2,4-dinitrofenilhidrazona.

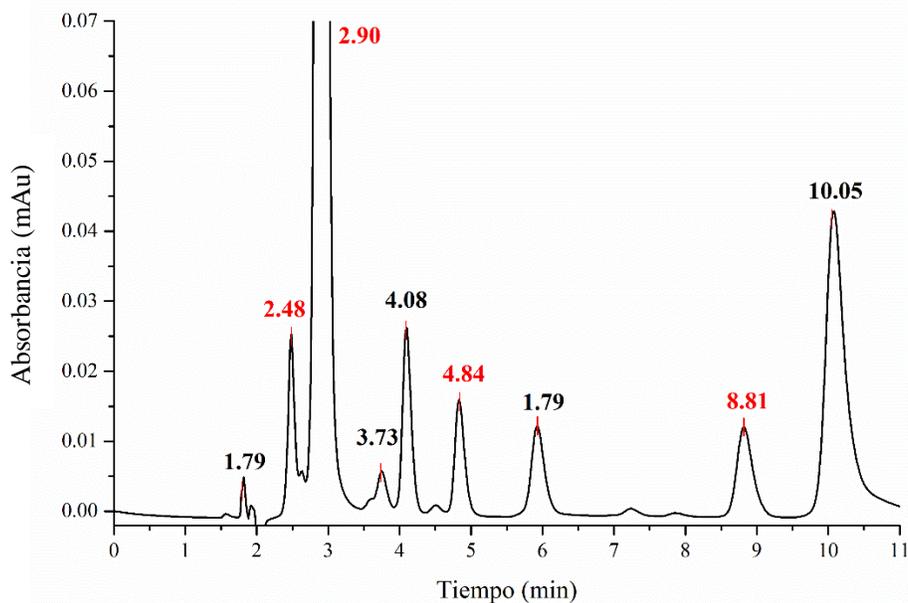


Figura IIB. Cromatograma de la muestra experimental de DL-gliceraldehído expuesta a 2 horas de termólisis. Los tiempos de retención de compuestos asociado a DL-gliceraldehído estándar se muestran en rojo.

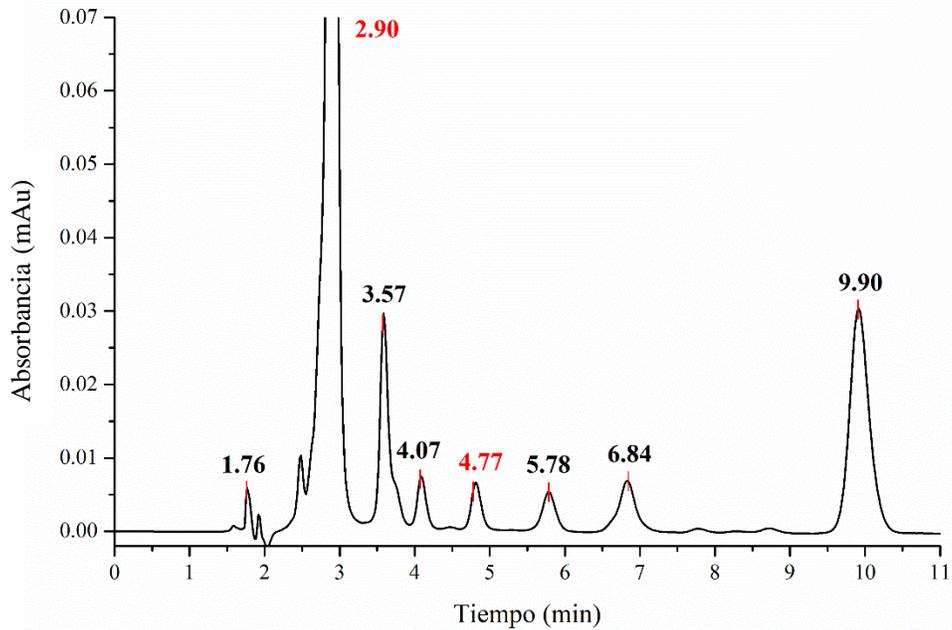


Figura IIC. Cromatograma de la muestra experimental de DL-gliceraldehído expuesta a 4 horas de termólisis. Los tiempos de retención de compuestos asociado a DL-gliceraldehído estándar se muestran en rojo.

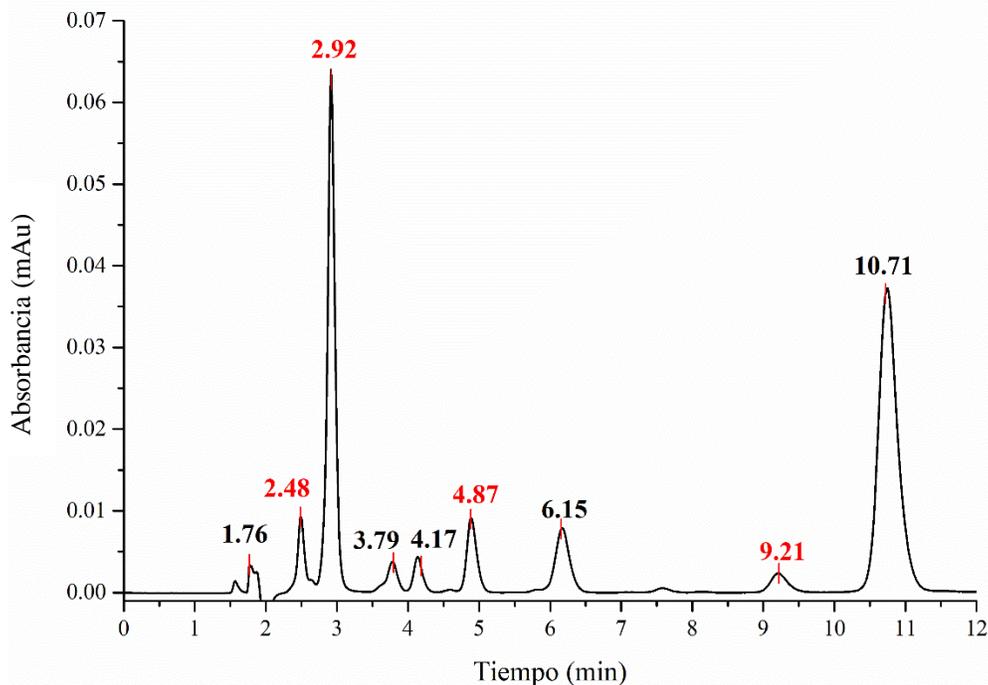


Figura IID. Cromatograma de la muestra experimental de DL-gliceraldehído expuesta a 6 horas de termólisis. Los tiempos de retención de compuestos asociado a DL-gliceraldehído estándar se muestran en rojo.

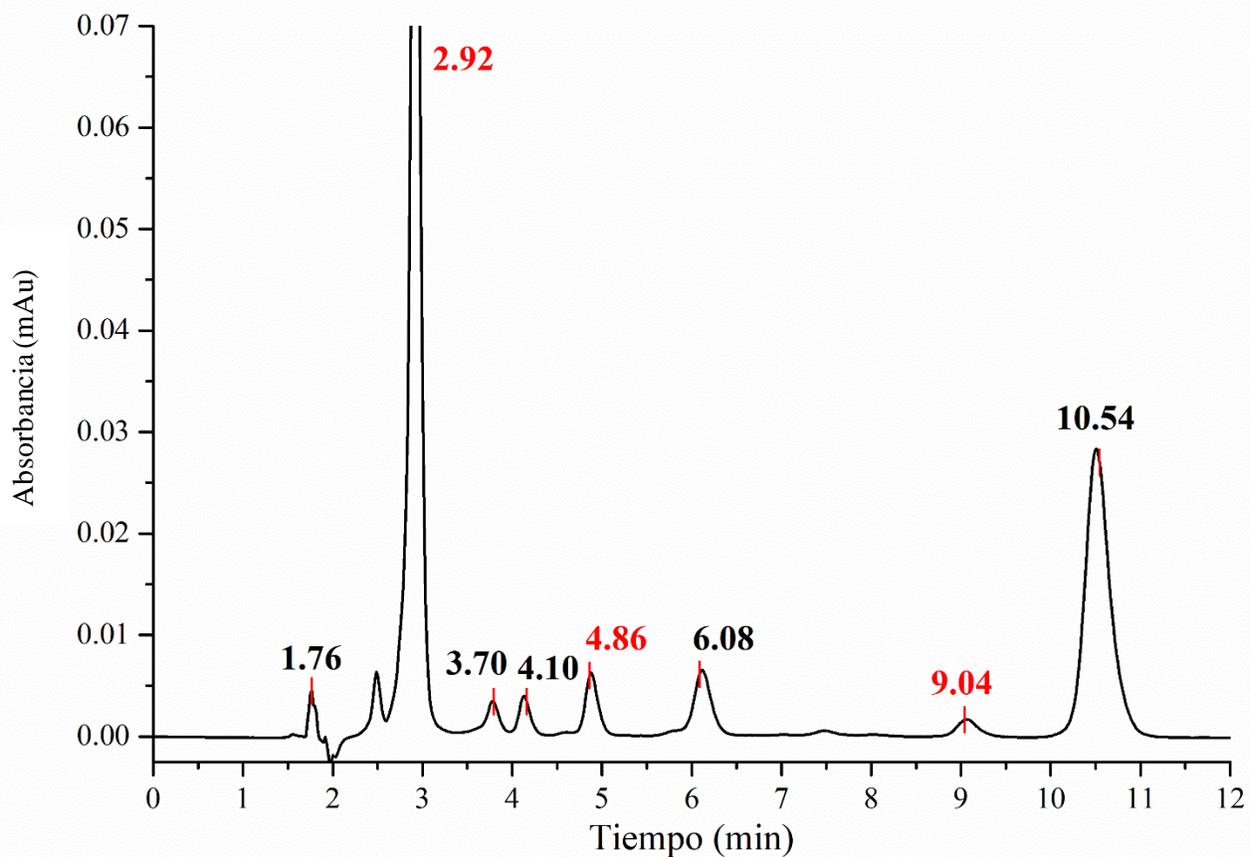


Figura IIE. Cromatograma de la muestra experimental de DL-gliceraldehído expuesta a 6 horas de termólisis. Los tiempos de retención de compuestos asociado a DL-gliceraldehído estándar se muestran en rojo.