



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

**ESTUDIO DE LA GENERACIÓN DE AEROSOLIOS OXIGENADOS EN UNA ATMÓSFERA
SIMULADA DE TITÁN**

TESIS

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA TIERRA**

PRESENTA:

SEBASTIÁN MENDOZA TÉLLEZ

TUTOR PRINCIPAL: M. EN C. JOSÉ GUADALUPE DE LA ROSA CANALES
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR: DR. OSCAR AUGUSTO PERALTA ROSALES
INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA Y CAMBIO CLIMÁTICO

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., NOVIEMBRE 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTA: DRA. ALICIA NEGRÓN MENDOZA

VOCAL: DR. HUGO MARTÍN SOBRAL

SECRETARIO: M. EN C. JOSÉ GUADALUPE DE LA ROSA CANALES

1er. SUPLENTE: DR. OSCAR AUGUSTO PERALTA ROSALES

2º SUPLENTE: DR. THOMAS BUHSE

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

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

ASESOR DEL TEMA:

M. en C. José Guadalupe De La Rosa Canales

SUSTENTANTE:

Sebastián Mendoza Téllez

Agradecimientos Institucionales

A los proyectos PAPIIT IN111619 y PAPIME PE102319 de la DGAPA de la UNAM, ya que gracias a ellos se pudieron realizar los experimentos de este trabajo.

A la Beca Extraordinaria CGEP otorgada por la SAEP al número de CVU 1024827, del 1 de septiembre de 2020 al 30 de marzo de 2021, por la manutención necesaria para el inicio y desarrollo de este trabajo.

A la Beca Nacional otorgada por el CONACYT dentro de la Convocatoria de Becas Nacionales (Tradicional) 2021-1 Primer Periodo al número de CVU 1024827, del 1 de mayo de 2021 al 31 de agosto de 2022, por la manutención necesaria para el desarrollo y conclusión de este trabajo.

Al Dr. Rafael Navarro González, QDEP, por hacer posible la realización de este trabajo, aunado a su asesoramiento y confianza desde mi llegada al Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM hasta su sencible fallecimiento.

Al M. en C. José Guadalupe De La Rosa Canales por su apoyo incondicional y sobre todo por asesorar, con paciencia, perseverancia y liderazgo, la realización de este trabajo en cada una de sus etapas sin importar lo acontecido en el país y el mundo. Sin mencionar

su aporte al desarrollo, evaluación y corrección del presente trabajo mediante su participación como miembro del Comité Tutorial y Secretario del Jurado Asignado.

A la M. en C. Paola Molina Sevilla por su apoyo incondicional y asesoramiento tanto en la vida académica y laboral, como en la realización de este trabajo. Sin mencionar su siempre presente y calurosa amistad.

Al Dr. Oscar Augusto Peralta Rosales por el seguimiento y apoyo hacia el presente trabajo y mi persona mediante su participación como miembro del Comité Tutorial que se encargó de evaluar el desarrollo de este trabajo. Sin mencionar su aporte a la corrección del presente trabajo mediante su participación como el 1er. Suplente del Jurado Asignado.

Al Dr. Harry Alvarez Ospina y al equipo de trabajo del Laboratorio de Aerosoles Atmosféricos del Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático por el apoyo y tiempo dedicado a la realización de análisis prueba que fueron fundamentales para el desarrollo y conclusión de este trabajo.

Al Dr. Luis Antonio Ladino Moreno por su amistad y gran aporte al desarrollo de este trabajo mediante los conocimientos compartidos a través de la clase “Tema Selecto de Ciencias Atmosféricas: Interacción Aerosol-Nubes” dentro del Posgrado en Ciencias de la Tierra de la UNAM. Sin mencionar el apoyo incondicional y asesoramiento recibido de su parte relacionado con mi desarrollo académico y profesional.

Al la Dra. Alicia Negrón Mendoza, por el gran apoyo otorgado tanto a mi persona, como a la etapa académica en la cual se desarrolló el presente trabajo. Sin mencionar su aporte al desarrollo y corrección del presente trabajo mediante su participación como Presidenta del Jurado Asignado.

Al resto del Jurado Asignado para la corrección y evaluación del presente trabajo, mis sinodales, el Dr. Martín Hugo Martín Sobral, Vocal del Jurado Asignado y el Dr. Thomas Buhse, 2º Suplente del Jurado Asignado, por su aporte a la corrección y evaluación del presente trabajo.

Al Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM, al mando de la Dra. María del Pilar Carreón Castro, y a todo su personal, tanto académico como administrativo, por el apoyo para la realización de la parte experimental del presente trabajo mediante sus instalaciones y programas, aunado al apoyo y acompañamiento a lo largo de mi estancia en el ICN.

Al Departamento de Física de Plasmas y de Interacción de Radiación con la Materia, al mando del Dr. Pablo F. Velázquez, por el apoyo, tanto académico, como económico, necesario para el desarrollo y conclusión del presente trabajo.

Al Instituto de Geofísica de la UNAM, al mando del Dr. José Luis Macías Vazquez, por el apoyo y la adscripción dentro del Posgrado en Ciencias de la Tierra de la UNAM, ambos fundamentales para la realización del presente trabajo.

Al Programa de Posgrado en Ciencias de la Tierra de la UNAM, en específico, al Programa de Maestría en Ciencias de la Tierra y al personal académico y administrativo de dicho programa, por brindarme la oportunidad de adquirir una formación académica y profesional dentro del área de las Ciencias de la Tierra y las Ciencias Espaciales.

Dedicatoria

La presente tesis está dedicada a toda aquella persona que hizo posible mi estadia en el inicio, desarrollo y final del proceso, tanto a quien contribuyó con aportaciones académicas claves, como a quién me ofreció una sonrisa durante el día a día. Agradezco a cada persona que se cruzó en mi camino y aportó algo especial, pues sus enseñanzas se reflejan entre las lineas de este trabajo.

A mis padres, Martha O. Téllez Ríos y David Mendoza Caloca, por ser la parte fundamental de mi desarrollo como persona, acompañándome y apoyándome en toda acción. A mis hermanos, Benjamín y Carolina, por su apoyo incondicional frente a cualquier circunstancia.

A mi familia, mis abuelas y abuelos, Antonia, Carlos, Malena y David; mis tías y tíos, Karla, Nazareth, Susana, Marcela, Cecilia, Nancy, Mario, Juan, Raúl, Miguel, Leonardo, Javier, Juan y Enrique; mis primas y primos, Valeria, Sara, Viridiana, Sofía, Esteban, Francisco, Daniel, Iván, Ángel, Omar y Erick; y demás familiares por acompañar y guiar mi vida.

A mis amigas y amigos, Silvana, Emilia, Luis, Ashley, Mauricio, Alexis, Héctor, Diego, Octavio, Diego, Nacho y muchos otros que motivan mi vivir y escuchan mi existencia.

A Fernanda, por comprometer mis experiencias diarias a una felicidad y amor ilimitados, aunado a esa esencia tan característica que alimenta mi alma.

A las familias Lima Sánchez, Gómez Reyes, Ahuejote Arcos y otras más por la confianza y el apoyo desinteresado.

A mis compañeras y compañeros de laboratorio y amigos, Nacho, Paola, Pepe y Alfredo, por compartirme un pedazo de sus aspiraciones y cariño.

A mis mascotas, Epigmenio, José, Hanna, Lasha, Laica y Mini por siempre librarme de emociones y llenarme de amor incondicional.

Al Colegio Ehécatl, Colegio Madrid y Facultad de Ciencias por permitirme ejercer mi pasión por la docencia y aprender de muchas personas entusiastas. A todas y todos mis alumnos, por complementar mi aprendizaje en cada ámbito de la vida.

Y finalmente a Santiago, Manuel, Magdalena y muchos más ángeles, por permanecer y abrazarme desde lejos y en los momentos indicados.

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

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

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

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

Rainer Maria Rilke (1875-1926)

RESUMEN

Titán, el satélite más grande de Saturno, es uno de los cuerpos planetarios más relevantes en los estudios enfocados a la química prebiótica y astrobiología en la actualidad, posee una atmósfera reductora, compuesta principalmente de CH_4 en N_2 , que al encontrarse directamente con energía de distintas fuentes (iones magnetosféricos, radiación de diferentes tipos, generación de bólidos y relámpagos) genera compuestos sólidos que se mantienen suspendidos hasta depositarse en la superficie del satélite. Diferentes simulaciones, tanto teóricas como experimentales, han observado la síntesis de aerosoles similares, análogos conocidos actualmente como compuestos *tholins* (tierra barrosa). Se trata de compuestos sólidos con una estructura química muy poco clara que se ha tratado de dilucidar utilizando técnicas analíticas aplicadas anteriormente a misiones espaciales, como Pirólisis acoplada a Cromatografía de Gases y Espectrometría de Masas (*Py-CG-MS*, por sus siglas en inglés).

Al igual que la Tierra, Titán incorpora dentro de su composición atmosférica, gases traza como lo son el CO y CO_2 que pueden ser esenciales, tanto en la formación de compuestos químicos prebióticos, como en la modificación estructural de compuestos tipo *tholins*. Con el objetivo de propiciar una interacción química que considere dichos gases minoritarios, en este trabajo se sometieron cuatro diferentes mezclas de gases con composiciones $\text{N}_2\text{-CH}_4$ (90-10 %), $\text{N}_2\text{-CH}_4\text{-CO}$ (88-10-2 %), $\text{N}_2\text{-CH}_4\text{-CO}_2$ (88-10-2 %) y $\text{N}_2\text{-CH}_4\text{-O}_2$ (88-10-2 %) respectivamente. Los *tholins* sintetizados se analizaron mediante

Py-CG-MS, en un rango de 300 a 1200°C, con una temperatura óptima de 700 °C para su caracterización.

Se identificaron cerca de 13 compuestos orgánicos de la degradación de los aerosoles obtenidos, de entre los cuales podemos destacar hidrocarburos saturados (etano, propano, etc.) e insaturados (benceno y tolueno), compuestos nitrogenados (acetonitrilo, metacrilonitrilo) y compuestos oxigenados (metanol, acetaldehído, 2-butanona).

Existe un aumento observable en la abundancia de los compuestos de degradación oxigenados predominantes liberados tras la pirólisis a 700 °C de las muestras analizadas cuando la simulación experimental posee CO, CO₂ u O₂. Lo cual involucra una incorporación del oxígeno como elemento a la estructura de los compuestos *tholins*, comprobando la importancia de los compuestos traza en la química de la atmósfera de Titán y promoviendo una posible fuente de oxígeno para la síntesis de compuestos prebióticos oxigenados, ya sea en Titán, o en la Tierra primitiva (debido a la, ya antes propuesta, similitud de Titán con la Tierra primitiva antes de la vida).

ABSTRACT

Saturn's largest satellite, Titan, is one of the most relevant planetary bodies in studies focused on prebiotic chemistry and astrobiology at present. It has a reducing atmosphere, composed mainly of CH₄ in N₂, which directly encounters energy from different sources (magnetospheric ions, radiation of different types, fireball generation, and lightning), generating solid compounds that remain suspended until deposited on the surface of the satellite. Both theoretical and experimental simulations have observed the synthesis of similar aerosols, analogs currently known as tholins compounds (muddy Earth): solid compounds with a very unclear chemical structure that have been elucidated using analytical techniques previously applied to space missions, such as Pyrolysis coupled to Gas Chromatography and Mass Spectrometry (Py-CG-MS).

Like the Earth, Titan incorporates within its atmospheric composition trace gases such as CO and CO₂ that can be essential in the formation of prebiotic chemical compounds and in the structural modification of tholins-type compounds. To promote a chemical interaction that considers these minority gases, in this work, we irradiate four different gas mixtures with compositions N₂-CH₄ (90-10 %), N₂-CH₄-CO (88-10-2 %), N₂-CH₄-CO₂ (88-10-2 %) and N₂-CH₄-O₂ (88-10-2 %), and analyzed the synthesized tholins by Py-CG-MS in a range of 300 to 1200 °C with an optimal temperature of 700 °C for their characterization.

At least 13 organic compounds were identified from the degradation of the aerosols obtained, among them, we can highlight saturated hydrocarbons (ethane, propane, etc.) and unsaturated hydrocarbons (benzene and toluene), CN compounds (acetonitrile, methacrylonitrile) and oxygenated compounds (methanol, acetaldehyde, 2-butanone).

In addition, there is a noticeable increase in the abundance of the predominant oxygenated degradation compounds released after pyrolysis at 700 °C of the analytic samples when the experimental simulation has CO, CO₂, or O₂. This involves the incorporation of oxygen as an element into the structure of our tholins compounds, testing the importance of trace compounds in the chemistry of Titan's atmosphere, and promoting a possible source of oxygen for the synthesis of oxygenated prebiotic compounds, either on Titan or on early Earth (due to the previously proposed similarity of Titan and primitive Earth before life).

Índice

AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES	3
DEDICATORIA.....	7
RESUMEN.....	10
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	16
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS	21
2.1 OBJETIVO PRINCIPAL	21
2.2 OBJETIVOS PARTICULARES.....	21
2.3 HIPÓTESIS	23
CAPÍTULO 3. MARCO TEÓRICO	24
3.1 CASSINI-HUYGENS	24
3.3.1 Instrumentación.....	25
3.3.2 Resultados principales.....	29
3.2 TITÁN.....	31
3.3 LA QUÍMICA DE LA ATMÓSFERA	43
3.4 AEROSOLEY SU CARACTERIZACIÓN	47
3.5 SIMULACIONES EXPERIMENTALES DE LA ATMÓSFERA DE TITÁN	53
3.6 NASA NEW FRONTIERS DRAGONFLY Y OTRAS MISIONES ESPACIALES	57
CAPÍTULO 4. ESTRATEGIA DE ESTUDIO	62
CAPÍTULO 5. METODOLOGÍA.....	66
5.1 INSTRUMENTACIÓN ANALÍTICA	66
5.1.1 Pirólisis (Py).....	66
5.1.2 Cromatografía de Gases (GC).....	68
5.1.3 Espectrometría de Masas (MS).....	72
5.2 PREPARACIÓN DE LAS SIMULACIONES EXPERIMENTALES	77
5.2.1 Mezcla de gases.....	78
5.2.2 Sistema de irradiación.....	82
5.2.3 Extracción	84
5.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS THOLINS EXTRAIDOS DE LA SIMULACIÓN EXPERIMENTAL	87
CAPÍTULO 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	90
6.1 CARÁCTERIZACIÓN FÍSICA DE COMPUESTOS THOLINS.....	90
6.1.1 Coloración.....	90
6.1.2 Solubilidad	93
6.2 TEMPERATURA ÓPTIMA DE PIRÓLISIS DE COMPUESTOS THOLINS.....	96
6.3 DEGRADACIÓN TÉRMICA DE COMPUESTOS THOLINS.....	100
6.4 EL PAPEL DE LOS COMPUESTOS TRAZA OXIGENADOS EN LA FORMACIÓN DE THOLINS.....	108

CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES.....	111
CAPÍTULO 8. PERSPECTIVAS	113
ANEXO 1. ESPECTROS DE MASAS	115
ANEXO 2. PIROGRAMAS.....	122
ANEXO 3. PARÁMETROS CROMATOGRÁFICOS.....	125
REFERENCIAS.....	129

Capítulo 1. Introducción

En julio de 2004 la misión Cassini-Huygens arribó a Titán, una de las 53 lunas confirmadas del planeta Saturno y la segunda luna más grande del sistema solar; la misión se realizó con la colaboración de la Administración Nacional de Aeronáutica y del Espacio (NASA, por sus siglas en inglés), la Agencia Espacial Europea y la Agencia Espacial Italiana. La misión estaba conformada por un orbitador y una sonda de aterrizaje y tenía como principales objetivos: la caracterización de la atmósfera, su superficie, así como las propiedades físicas y la estructura interna del satélite. Gracias a esta misión se determinó que Titán presenta una densa capa de aerosoles naturales, los cuales suelen depositarse en la superficie del satélite, convirtiéndose en uno de sus principales componentes; la caracterización de dichos compuestos se ha pospuesto debido a la imposibilidad que tenemos actualmente de recolectar muestras en el satélite; sin embargo, se han realizado simulaciones experimentales en las cuales mezclas gaseosas que simulan la atmósfera del satélite se someten a irradiación similar a la presente en Titán, siendo posible recolectar sólidos de características similares conocidos como *tholins* (tierra barrosa) (Morisson et al., 2016).

Titán es la luna más grande del sistema saturniano, es un cuerpo rocoso muy particular con características impresionantes. Alberga mares, ríos y lagos de metano y etano en la superficie, además de un océano de agua líquida con amoníaco en su interior. Posee una atmósfera 1.5 veces más densa que la terrestre; los componentes

principales de su atmósfera son nitrógeno, metano y argón, siendo el metano el constituyente más importante aunque no el más abundante, ya que con él, se mantiene un ciclo muy parecido al ciclo hidrológico en la Tierra. Adicionalmente, Titán posee una capa de aerosoles sintetizados fotoquímicamente en su atmósfera (Hörst, 2017; Dunaeva et al., 2016). Tomando en cuenta lo anterior, Titán es un cuerpo celeste de importancia astrobiológica, debido a su gran potencial para que en él se pueda desarrollar la vida o para que sirva como un gran laboratorio prebiótico.

El estudio de la química prebiótica en la Tierra y en otros sistemas planetarios, tomando en cuenta las interacciones intermoleculares entre la materia (cual sea su estado) junto con sus fuentes de energía es uno de los campos principales de estudio de la Astrobiología, la cual es una disciplina que se encarga del estudio del origen, evolución, distribución y futuro de la vida en el universo (Chyba & Hand, 2005). Dicha disciplina fomenta la formación de una comunidad multidisciplinaria que se enfoque en las complicaciones que conlleva estudiar la naturaleza y distribución de ambientes habitables en el universo, determinar la historia de lugares que hayan tenido la presencia de agua líquida, así como compuestos químicos y fuentes de energía que hayan podido sostener sistemas vivos y dilucidar cómo surgió la vida a partir de precursores cósmicos y planetarios (Des Marais et al., 2008; Kolb, 2019).

Con lo que respecta a Titán, existen un sin fin de hipótesis del futuro comportamiento de este satélite, pero la más recurrente y lógica es la posible evolución a una atmósfera oxigenada, acompañada de una constante aparición de la vida basada en

compuestos orgánicos, derivado de los procesos físicos y geológicos relacionados con su tan característica atmósfera (McKay, 2016; Coll et al., 2003); por lo que se ha vuelto una prioridad entender los procesos que dirigen la química atmosférica de Titán mediante simulaciones teóricas y experimentales (Waite et al., 2004; Dobrijevic et al., 2016; Coll et al., 2003). Actualmente, la mayoría de las simulaciones experimentales solo han utilizado los componentes mayoritarios, por lo que será importante también utilizar todas las especies presentes (sobre todo las oxigenadas), y cómo estas, se comportan con las distintas fuentes de energía presentes en el satélite.

Se ha propuesto que el posible aumento en abundancia de oxígeno molecular en la atmósfera de Titán sea la clave en la evolución hacia la posible aparición de la vida; si este fuera el caso, el aumento de la concentración de oxígeno molecular en una simulación atmosférica de Titán sometida a una fuente de energía arrojaría la síntesis de compuestos orgánicos sencillos y primordiales, como formaldehído, los cuales actuarían posteriormente como precursores de biomacromoléculas (proteínas, ácidos grasos e incluso DNA o RNA). Sin embargo, actualmente sólo se ha logrado identificar la presencia de compuestos oxigenados, como el CO₂ y CO (Coll et al., 2003; Mendoza-Téllez, 2020).

La pregunta clave es, qué está ocurriendo con el oxígeno que se produce de la descomposición de CO₂ y CO, es posible que las diferentes reacciones fotoquímicas desencadenan en la formación de oligómeros oxigenados y no oxigenados. De ahí que nuevas simulaciones experimentales se centren en el estudio de los aerosoles que se producen, los cuales se conocen como *tholins*, pues estos y su interacción con

otras moléculas presentes podrían ser la clave para la evolución de la atmósfera de Titán; y con ello, alimentar modelos teóricos con los cuales se pueda entender y predecir la evolución de atmósferas similares a este satélite, como alguna de las presentadas en la Tierra primitiva.

Por definición un aerosol es un coloide, es decir, una suspensión de partículas sólidas y/o líquidas de distintos tamaños (0.001 μm a 100 μm) suspendidas en un gas; estas partículas tienen un origen variado en la actualidad, desde fuentes completamente naturales (como los compuestos orgánicos volátiles provenientes de la flora y la fauna), hasta fuentes completamente antropogénicas (como la quema de combustibles fósiles) (Ivlev, 2010). La importancia de los aerosoles en un planeta radica primeramente en la interacción de estos con la radiación proveniente de su estrella, ya sea absorbiendo o dispersando esta radiación y afectando directamente en la temperatura superficial de dicho planeta; por otra parte, los aerosoles son las partículas encargadas de fungir como catalizadores en la formación de nubes mediante un proceso conocido como nucleación (Haywood & Boucher, 2000).

El estudio de Titán no se ha frenado; la NASA tiene propuesta una misión para el año 2034, la cual lleva por nombre "Dragonfly", que estará dedicada exclusivamente a la comprensión de la química superficial de Titan, formada principalmente por la acumulación de los mencionados aerosoles, hielos de metano y agua. Las simulaciones experimentales previas son de vital importancia para esta misión espacial. Debido a que no sólo es posible identificar si algunos grupos funcionales de los sólidos generados interactúan de manera específica con demás compuestos

presentes, sino que también se podrá modelar sobre la evolución química de la atmósfera y los posibles componentes que aún no se han detectado. Asimismo, se podría proponer una estructura característica para los aerosoles sintetizados en las simulaciones (*tholins*), y con ello preparar con mejor instrumentación a la nueva misión, y tal vez, en un futuro próximo, mostrar similitudes entre los resultados experimentales y los resultados encontrados por Dragonfly.

En este trabajo se propone la caracterización de *tholins* generados por la simulación de la formación de un relámpago o del contacto de un bólido, como un meteoróide proveniente del espacio exterior. Esto dentro de mezclas de gases correspondientes a la atmósfera de Titán con y sin la presencia de compuestos traza oxigenados en su composición, con el propósito de ayudar en la comprensión con respecto al origen y aportaciones a los compuestos *tholins* en la química y dinámica de la atmósfera de Titán.

Capítulo 2. Objetivos

2.1 Objetivo principal

Caracterizar, mediante la técnica de Pirólisis acoplada a Cromatografía de Gases y Espectrometría de Masas (*Py-GC-MS*), a los aerosoles, conocidos como *tholins*, generados de la irradiación de cuatro simulaciones atmosféricas de Titán con diferente composición ($\text{N}_2\text{-CH}_4\text{-CO}$, 88-10-2 %; $\text{N}_2\text{-CH}_4\text{-CO}_2$, 88-10-2 %; $\text{N}_2\text{-CH}_4\text{-O}_2$, 88-10-2 %). Evaluando así, una posible adición del exceso de oxígeno en la síntesis de los *tholins* en tres de las cuatro simulaciones experimentales.

2.2 Objetivos particulares

1. Efectuar un total de cuatro simulaciones atmosféricas experimentales, una simulación de la composición actual de la atmósfera de Titán ($\text{N}_2\text{-CH}_4$, 90-10 %), y tres simulaciones con composiciones ligeramente distintas adicionando componentes que contengan oxígeno en su estructura ($\text{N}_2\text{-CH}_4\text{-CO}$, 88-10-2 %; $\text{N}_2\text{-CH}_4\text{-CO}_2$, 88-10-2 %; $\text{N}_2\text{-CH}_4\text{-O}_2$, 88-10-2 %).
2. Proponer un procedimiento experimental que facilite la extracción de los compuestos sólidos generados tras la irradiación de las simulaciones atmosféricas experimentales.
3. Analizar los aerosoles generados de la irradiación de las cuatro simulaciones atmosféricas experimentales de Titán con distinta composición.

4. Determinar si es posible el uso de estas técnicas de extracción y análisis de aerosoles en misiones espaciales futuras, con la finalidad de proponer una posible metodología para el estudio *in-situ* de la atmósfera y superficie de Titán.
5. Establecer si los compuestos sólidos generados tras la irradiación de las simulaciones atmosféricas experimentales tienen la capacidad de incorporar en su síntesis el oxígeno, y si es que este fenómeno puede involucrarse en la generación de moléculas prebióticas oxigenadas.

2.3 Hipótesis

El ligero aumento en la concentración de componentes traza oxigenados dentro de la atmósfera de Titán desencadena en la modificación estructural de los aerosoles generados por la interacción de dicha atmósfera con diferentes fuentes de energía. De esta manera, la caracterización de aerosoles, conocidos como *tholins*, generados por simulaciones experimentales que consideran la presencia del CO, CO₂ y O₂ en un 2 %, diferirá de la caracterización realizada para simulaciones que no consideran estos componentes traza oxigenados. Lo que, a su vez, podrá explicar la posible formación de moléculas prebióticas oxigenadas en la superficie de Titán.

Capítulo 3. Marco teórico

3.1 Cassini-Huygens

En enero de 2005 la sonda de descenso *Huygens* se posó en Titán, se trató de una sonda perteneciente a una misión ambiciosa y bien planificada por parte de tres principales agencias espaciales, la Administración Nacional de Aeronáutica y del Espacio (NASA por sus siglas en inglés), la Agencia Espacial Europea (ESA por sus siglas en inglés) y la Agencia Espacial Italiana (ASI por sus siglas en italiano). La misión estuvo conformada por un orbitador (*Cassini*) encargado de obtener información de todo el sistema saturniano, y la ya mencionada sonda de descenso (*Huygens*) que se centraría plenamente en el satélite de Saturno: Titán¹.

Parte de la ambición de la misión espacial *Cassini-Huygens* se hacía notar en los cinco principales objetivos que justificaban el lanzamiento de ésta en 1997 (Mendoza-Tellez, 2020):

- ❖ Estudiar a profundidad las propiedades físicas y composición de la atmósfera Saturniana, así como la estructura interna, rotación, ionósfera, origen y evolución de este planeta gigante.
- ❖ Observar y deducir a detalle la estructura y composición de los anillos de Saturno, además de identificar si existe alguna relación entre sus anillos y satélites.

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

- ❖ Examinar de manera detallada la composición de la atmósfera y los cuerpos de agua de Titán (mediante la sonda de aterrizaje *Huygens*), así como conocer las propiedades físicas y químicas de este satélite.
- ❖ Analizar las características principales y la historia geológica de los satélites de Saturno, los cuales son conocidos como "satélites helados"; estudiar las propiedades y la composición de su superficie y su atmósfera, identificar su estructura interna y examinar la relación de dichos satélites con la magnetosfera Saturniana.
- ❖ Interpretar a profundidad la magnetosfera de Saturno, comprender cuáles son sus fuentes, corrientes eléctricas, dinámica e interacción con el viento solar, anillos y satélites.

3.3.1 Instrumentación

La instrumentación, por otro lado, abarcaba otra parte importante de la atención sobre la misión espacial *Cassini-Huygens*, pues se trataría de una misión que aportaría mayor información sobre la atmósfera y superficie de Titán al incorporar una sonda de descenso (*Huygens*), que contaría con atributos instrumentales adicionales a los contemplados por misiones espaciales anteriores con objetivos similares. Los instrumentos pertenecientes a la misión espacial *Cassini-Huygens* contaban con una finalidad en específico que se relacionaba con alguno de los objetivos de la misión.

Por una parte, el orbitador *Cassini* presentaba dentro de su inventario la siguiente instrumentación enfocada más en el análisis a través de percepción remota.

- **Subsistema de imágenes.** Se trataba de sistemas de cámaras sensibles a la luz visible, infrarroja y ultravioleta para fotografiar el sistema Saturniano.
- **Espectrómetro de mapeo infrarrojo y visible.** Instrumento que se encargó de coleccionar los espectros visibles e infrarrojo para conocer la composición de los materiales de los cuales la luz es reflejada o emitida, dichos datos fueron utilizados para determinar el contenido y temperatura de la atmósfera.
- **Espectrómetro de infrarrojo compuesto.** Instrumento que tenía como objetivo capturar la luz infrarroja y descomponerla, logrando determinar la composición y temperatura de objetos; fue utilizado para determinar la composición y temperatura de las atmósferas.
- **Espectrógrafo ultravioleta de imágenes.** Instrumento que se encargaba de crear imágenes a través de la luz UV, permite el estudio de las atmósferas del lado oscuro, así como observar la luz solar a través de la atmósfera.
- **Radar.** Su objetivo era utilizar ondas de radio capaces de penetrar atmósferas densas, éstas rebotan en las superficies permitiendo realizar mapas topográficos de diferentes cuerpos planetarios.

Por otro lado, *Huygens*, la famosa sonda de descenso construida por la Agencia Espacial Europea contaba con una instrumentación distinta, enfocada más en la identificación a detalle de compuestos químicos, iones y demás aspectos importantes en la atmósfera de Titán a través de análisis in situ (Mendoza-Tellez, 2020).

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

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

3.3.2 Resultados principales

El 14 de enero de 2005 la sonda *Huygens* fue desprendida hacia la atmósfera de Titán, iniciando un viaje corto pero de mucho provecho que nos ayudaría a entender un poco más al famoso satélite de Saturno. La sonda *Huygens* recolectó valiosa información, utilizando la instrumentación presentada en el subapartado anterior, por aproximadamente dos horas y veintiséis minutos, tiempo que recorrió desde la atmósfera superior hasta estrellarse con la superficie sólida del satélite; el diseño de la sonda permitía que ésta analizara sin parar hasta estrellarse en la superficie de Titán, que en ese entonces, se creía que estaba ocupada por un océano global de metano y etano (Gargaud, 2015).

Por otro lado, el orbitador *Cassini* emprendió un viaje mayor y de igual o mayor valor, pues estuvo aproximadamente 20 años en el espacio, completando 294 órbitas a Saturno y obteniendo 453 048 imágenes del sistema saturniano. *Cassini* realizó su último acercamiento al planeta gigante en septiembre de 2017, enviando una última gran cantidad de datos al atravesar la atmósfera superior de Saturno y posteriormente impactar con un meteorito ubicado cerca de las nubes del planeta (Gargaud, 2015).

La misión espacial *Cassini-Huygens* fue, sin duda alguna, un completo éxito dentro de la investigación en ciencias espaciales y astrobiología, pues además de presentar resultados remarcables para lo que hoy se conoce de Titán y el sistema

joviano, se trató de la misión encargada de aterrizar la primera sonda en algún satélite del sistema solar no perteneciente a la Tierra.

Entre los principales resultados provenientes de los datos aportados por la misión espacial *Cassini-Huygens*, se encuentran los siguientes (Mendoza-Tellez, 2020):

- ❖ La aparición de plumas heladas (icy plumas), fracturas que liberan aerosoles correspondientes a *Enceladus* (satélite más grande del sistema solar) gracias a su gran actividad hidrotermal.
- ❖ Las grandes dimensiones verticales de los anillos de Saturno (más de 3 km), así como la actividad y dinámica de éstos, llegando a la conclusión de que pueden ser considerados como un posible laboratorio que nos muestre cómo se forman los planetas y lunas.
- ❖ La resolución al problema de dualidad de tonalidades en la luna de Saturno, *Lapetus*, quien muestra una cara oscura correspondiente a la sublimación de hielos, generando una superficie rica en carbono, así como otra cara mucho más clara correspondiente a la condensación de dichos hielos gracias a las diferencias de temperatura.
- ❖ Además de que tal vez no los más importantes, pero si los mayormente mencionados en este trabajo, descubrimientos relacionados con la luna más grande de Saturno, Titán, que como se mencionó, presenta lagos, ríos y mares de metano y etano; además de una atmósfera sumamente densa que permite especular sobre la química prebiótica del satélite o incluso

sobre cómo Titán puede ser un símil a la atmósfera reductora presentada en la química prebiótica terrestre.

3.2 Titán

Si bien se cree que el conocimiento actual con respecto a Titán y otros satélites helados del sistema solar es basto, la verdad es que los datos recaudados que desencadenaron en descubrimientos importantes con respecto a los cuerpos planetarios mencionados con anterioridad son relativamente pocos y la mayoría contemporáneos; sin embargo, eso no quiere decir que no se hayan estudiado antes.

Titán es el ejemplo perfecto del párrafo anterior, fue descubierto en 1655 por Christiaan Huygens, un matemático y astrónomo que derrumbó la idea de que sólo existían satélites para la Tierra y Júpiter. Posteriormente, el interés por estudiar a Titán se incrementó tras la inferencia de Lewis en 1971, quien afirmaba que la luna de Saturno contenía una atmósfera similar a la terrestre, basándose en que Titán debió acrecionar gases como el amoniaco en su formación, el cual, por distintas reacciones fotolíticas conduciría al N_2 a presentarse como el componente principal de la atmósfera del satélite actualmente (Hörst, 2017).

Siguiendo con la cronología, en 1979, la sonda espacial *Pioneer 11* se encontró con Titán y determinó dos puntos fundamentales en relación al satélite; detectó la presencia de una alta concentración de aerosoles absorbentes en su atmósfera,

los cuales justificaban la coloración del satélite, y asignó el primer dato conocido para la densidad superficial de Titán: 1.39 g/cm^3 (Hörst, 2017).

Con posterioridad, a inicios de los 80's las misiones Voyager 1 y 2 confirmaron la presencia de nitrógeno molecular en altas proporciones en la atmósfera de Titán, aumentando nuevamente el interés en el estudio del satélite por parte de las agencias espaciales (Atreya et al., 2006). A pesar del profundo interés en Titán, no fue hasta aproximadamente 23 años después que Cassini-Huygens arribó al satélite e inauguró una nueva era de estudio para la ciencias espaciales, otorgando en 2005, una gran cantidad de información que ha sido clave para el conocimiento que se tiene de Titán en la actualidad (Mitchell & Lora, 2016).

Titán es un cuerpo rocoso con propiedades muy particulares e interesantes, las cuales podemos resumir en la **Tabla 3.1**, se trata de un satélite que cuenta con un radio ligeramente mayor al de Mercurio, una temperatura superficial promedio de aproximadamente $-179 \text{ }^\circ\text{C}$ y una presión superficial 1.5 veces mayor que la de la Tierra, con una atmósfera que contiene en su mayoría nitrógeno molecular y en su menor parte metano y argón (Dunaeva et al., 2016).

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

Propiedades en comparación	Titán	Tierra	Referencia
Radio de superficie (km)	$2\,575.0 \pm 0.5$	6 371	Dunaeva et al. 2016.
Densidad media (g/cm^3)	$1.879\,8 \pm 0.004\,4$	5.513	Jacobson et al., 2006; Dunaeva et al., 2016.

Aceleración gravitacional (m/s ²)	1.354	9.8	Fulchignoni et al., 2005; Dunaeva et al., 2016.
Presión superficial (bar)	1.467 ±0.001	1	Fulchignoni et al., 2005; Dunaeva et al., 2016.
Temperatura superficial (K)	93.65 ±0.25	288	Fulchignoni et al., 2005; Dunaeva et al., 2016.
Masa (kg)	(13 452.002 9 ±0.004 4)×10 ²²	597.219×10 ²²	Jacobson et al., 2006; Dunaeva et al., 2016.
Periodo orbital (días terrestres)	16	1	McKay, 2016
Periodo de traslación (años terrestres)	29.5	1	Teanby et al., 2006
Distancia al Sol (UA)	9.54	1	NASA ²
Composición de los cuerpos de agua superficiales	CH ₄ y C ₂ H ₆	H ₂ O	Dunaeva et al. 2016.
Principales constituyentes de la atmósfera	N ₂ , CH ₄ y Ar	N ₂ y O ₂	Dunaeva et al. 2016.
Composición de las nubes	CH ₄ y aerosoles	H ₂ O	Dunaeva et al. 2016.

En similitud con la atmósfera terrestre, la atmósfera de Titán posee otros compuestos en proporciones traza, como lo son una variedad de hidrocarburos e incluso algunos compuestos oxigenados como el monóxido de carbono. La concentración de estos compuestos en la estratosfera de Titán se puede apreciar en las **Tablas 3.2, 3.3 y 3.4** (Mendoza-Tellez, 2020; Vinatier et al., 2007).

² <https://solarsystem.nasa.gov/moons/saturn-moons/Titán/overview/>

Tabla 3. 2. Estructura y proporción aproximada para los hidrocarburos presentes en la estratosfera de Titán (Vinatier et al., 2007).

Composición estratosférica (Hidrocarburos)

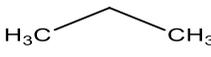
Hidrocarburos	Estructura	Concentración aproximada
C ₂ H ₆	H ₃ C—CH ₃	10 ppm
C ₂ H ₂	HC≡CH	2 ppm
C ₂ H ₄	H ₂ C=CH ₂	0.4 ppm
C ₃ H ₈		0.5 ppm
CH ₃ C ₂ H	HC≡C—CH ₃	8 ppb
C ₄ H ₂	HC≡C—C≡CH	1 ppb

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

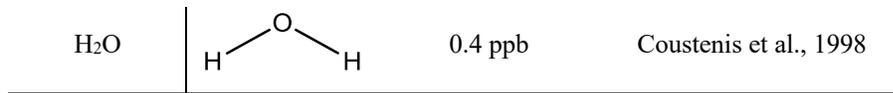
Composición estratosférica (Nitrilos)

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

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

Composición estratosférica (Compuestos oxigenados)

Fórmula empírica	Estructura	Concentración aproximada	Referencia
CO	⁺ O≡C ⁻	47 ppm	de Kok et al., 2007
CO ₂	O=C=O	16 ppb	de Kok et al., 2007



Los hidrocarburos presentados en concentraciones traza y ultratrazas son compuestos fundamentales en la atmósfera de Titán, debido a que estos permanecen en diferentes estados de la materia según las condiciones ambientales en las que se encuentren. Al realizar perfiles de presión y temperatura con los datos recopilados por la misión espacial *Cassini-Huygens*, como se observa en la **Figura 3.2**, se puede inferir que Titán cuenta con un ciclo muy parecido al ciclo hidrológico que presenta la Tierra, teniendo como diferencia principal, la recirculación de metano en lugar de agua en la atmósfera y superficie del satélite (Hörst, 2017).

Titán posee suficiente cantidad de hidrocarburos, como metano y etano, para mantener un ciclo que nos permita observar lagos, mares y ríos de dichos compuestos, como se observa en la **Figura 3.2** (Atreya et al., 2006; McKay, 2016). De cierta manera, estos cuerpos líquidos de hidrocarburos deben interactuar con la superficie del satélite, promoviendo procesos geológicos y climáticos importantes, que dan indicios de un cuerpo rocoso complejo e interesante desde un punto de vista astrobiológico (Mitchell & Lora, 2016).

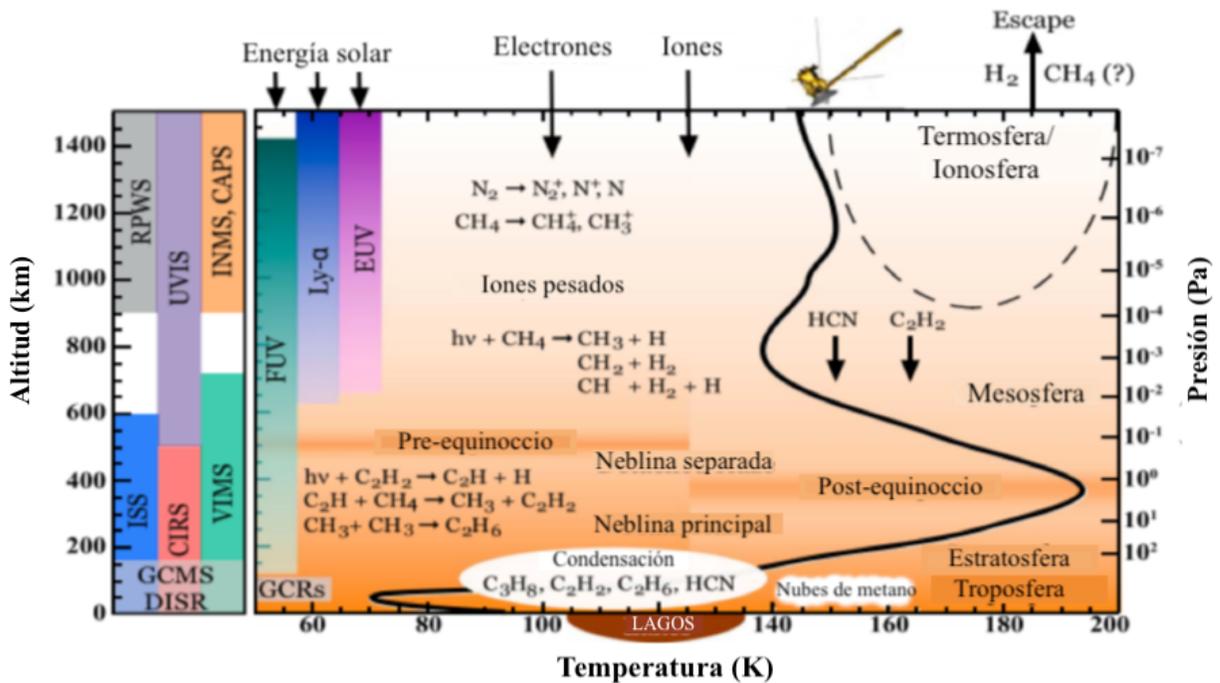


Figura 3. 1. Principales interacciones en la atmósfera de Titán según lo encontrado por Cassini-Huygens (modificada de Hörst, 2017).

En cuanto a la geología de Titán, se han realizado estudios gravitacionales, que sumados a modelos que preveen la formación del planeta en condiciones reductoras arrojan una diferenciación muy característica, parecida a la de algunos satélites helados como *Enceladus* o *Europa* (Dunaeva et al., 2016).

Titan's North Polar Lakes and Seas
as revealed by the Cassini Titan RADAR Mapper

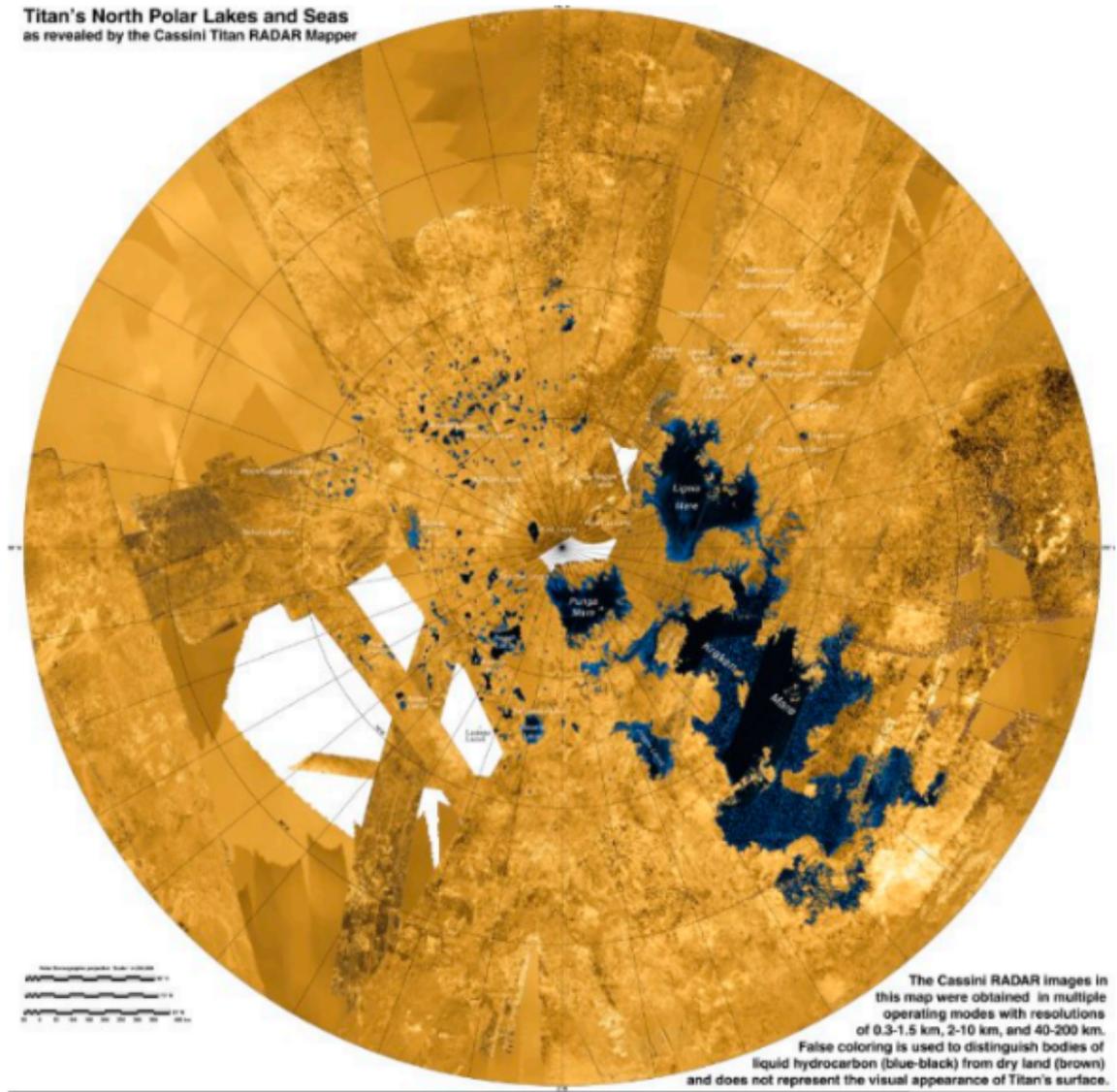


Figura 3. 2. Imagen satelital del hemisferio norte de Titán tomada por la misión Cassini-Huygens (tomada de McKay, 2016).

Titán posee un centro rocoso, con una ausencia de diferenciación entre núcleo y manto, que está compuesto principalmente de minerales silicatados con poca aparición de metales como Fe y Ni; posteriormente, como se observa en la **Figura 3.3**, presenta una capa de hielos de amoníaco y agua, la cual precede a un gran océano interno de amoníaco y agua. El océano global presenta una interface con

otra capa de hielos de agua en su mayoría, la cual, finalmente está cubierta de una gran cantidad de compuestos orgánicos sedimentados, los cuales, al sumarse con unos cuantos hielos de agua y amoníaco, y cuerpos de hidrocarburos líquidos, conocemos como superficie de Titán (Dunaeva et al., 2016).

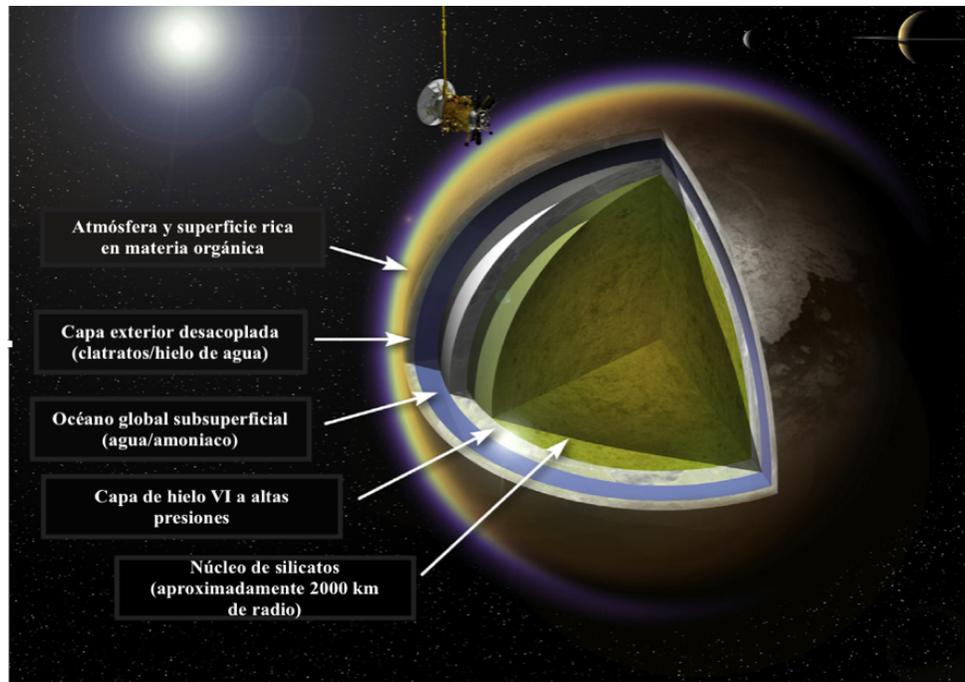


Figura 3. 3. Modelación gráfica de la estructura interna de Titán (modificada de Spohn et al., 2014).

Por otra parte, para hablar tanto de procesos climáticos como de procesos químicos en la atmósfera de Titán, es necesario analizar las fuentes de energía que pueden propiciar desde movimientos de masas de aire hasta reacciones fotoquímicas. Al considerar la división de la atmósfera de Titán propuesta tras las observaciones de la misión espacial Cassini-Huygens, se presentan tres fuentes de energía principales para la atmósfera baja: la radiación ultravioleta proveniente del Sol (a pesar de su observable lejanía), los rayos cósmicos provenientes del

medio interestelar (debido a la ausencia de campo magnético propio) y la generación de plasmas inducidos por diferencias de carga, mejor conocidos como relámpagos (De La Rosa, 2001; Waite et al., 2004).

En cambio, en las capas superiores de la atmósfera de Titán, se presentan distintas fuentes de energía, las cuales son propiciadas en su mayoría por la cercanía e interacción de esta parte de la atmósfera con el espacio exterior y con el campo magnético y eléctrico de Saturno, como se observa en la **Figura 3.4**. Estas fuentes de energía son principalmente flujos de partículas, como electrones y/u otros iones, provenientes de la magnetósfera de Saturno, y su distribución en las distintas capas de la atmósfera (exosfera, termosfera o ionosfera) depende de la ubicación de Titán en su recorrido de traslación alrededor de Saturno (Waite et al., 2004).

Una vez identificada la posición de Titán con respecto a Saturno, es posible proponer la aparición de flujos de iones (flujos de masa) y electrones (flujos de electrones magnetosféricos) con direcciones y velocidades dependientes del campo magnético de Saturno en las capas superiores de la atmósfera del satélite; incluso algunos de estos flujos podrían encontrarse en la atmósfera baja, dependiendo de la interacción de las capas de la atmósfera de Titán con la radiación incidente en mayor proporción (Cravens et al., 2008; Waite et al., 2004).

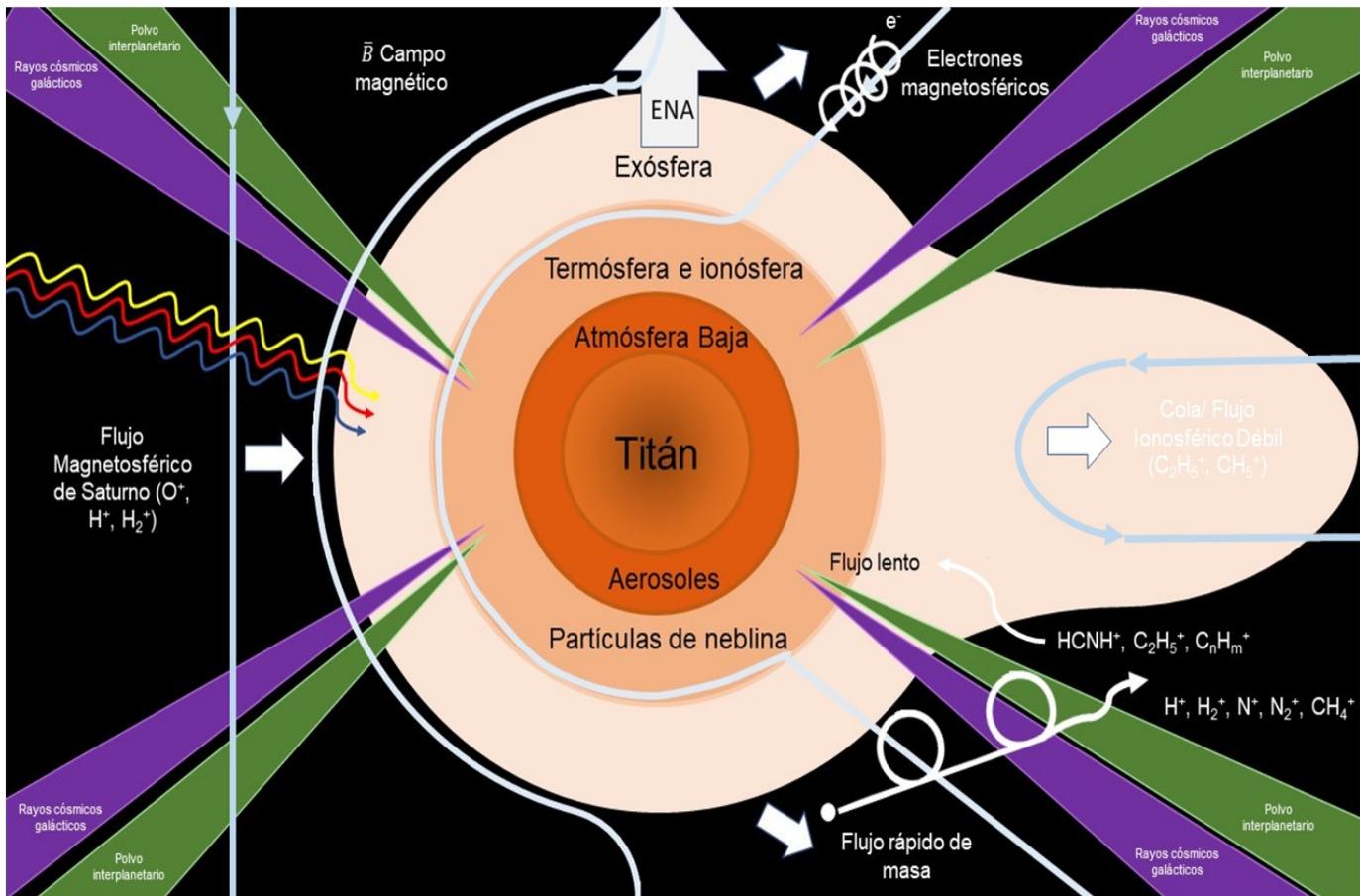


Figura 3. 4. Fuentes de energía existentes en la atmósfera de Titán (modificada de Waite et al., 2004).

Una vez que se tiene comprensión tanto de la composición atmosférica, como de las fuentes de energía presentes en Titán, es posible proponer una química de la atmósfera para este satélite tan interesante. En la actualidad existen una serie de propuestas que involucran modelos teóricos, los cuales aprovechan el conocimiento que se tiene de las reacciones químicas que suelen efectuarse en ambientes conocidos a partir de las fuentes de energía que presentan y entonces predicen la dinámica de formación de ciertos compuestos químicos en un ambiente poco conocido, como lo es Titán (Lavvas et al., 2008).

A pesar de contar con la información más actualizada, gracias al conocimiento especializado en reacciones químicas y las misiones espaciales que envían información, los modelos nunca suelen predecir exactamente lo que pasa en ambientes como el de Titán, sin embargo, estos suelen modificarse constantemente con el afán de acercarse cada vez más a la realidad del satélite (Mendoza-Tellez, 2020).

Cronológicamente se han presentado modelos que han intentado predecir la química de la atmósfera de Titán, entre los cuales tenemos el de Lavvas et al. en 2008, un modelo bastante acercado pero que presentaba detalles en las fracciones molares de ciertos compuestos, detalles que corrigió Krasnopolsky en 2012, con un nuevo modelo que consideraba reacciones de asociación radiativa no incluidas en trabajos anteriores; en 2014 Hickson et al. agregaron la aparición de azufre, el cual podría llegar a Titán a través de micrometeoritos o actividad criovolcánica proveniente de *Enceladus*, en un nuevo modelo (Hickson et al., 2014; Krasnopolsky, 2012; Lavvas et al., 2008).

Siguiendo con el conteo, Loison et al. en 2015 adicionaron la aparición de nitrilos, como el $\text{CH}_3\text{C}_3\text{N}$ y el $\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}$ que pueden provenir de reacciones fotoquímicas lideradas por el cianuro de hidrógeno, en un modelo que se modificaría una vez más por Dobrijevic et al. en 2016, quienes adicionarían la presencia de compuestos oxigenados encontrados por *Cassini-Huygens* en 2004 (Dobrijevic et al., 2016; Loison et al., 2015).

Lo mencionado en los párrafos anteriores ilustra el paisaje general en cuanto a los modelos teóricos de la química de la atmósfera de Titán, mostrando que la actualización de dichos modelos prolifera y proliferará con la finalidad de comprender más detalladamente los procesos clave en una atmósfera poco conocida y de mucho interés astrobiológico. Uno de estos procesos es el relacionado con la formación de los aerosoles tan característicos en la atmósfera de Titán, del cual se conoce relativamente poco (Mendoza-Tellez, 2020).

De acuerdo con Delitsky y McKay en 2010, los aerosoles presentes en la atmósfera de Titán, pueden tener como precursores principales a los hidrocarburos policíclicos aromáticos o PAH's por sus siglas en inglés. La propuesta radica en la gran estabilidad de estos compuestos (PAH's) relacionada con la deslocalización de electrones en sus anillos aromáticos, la cual, propiciaría la formación de compuestos oligoméricos cada vez mayores suspendidos en la atmósfera de Titán.

La síntesis de los aerosoles en la atmósfera de Titán es un proceso difícil de comprender, sin embargo, la propuesta mayormente aceptada es que, en las condiciones ambientales del satélite son favorables distintas reacciones en cadena fotoquímicas muy interesantes, entre las cuales se encuentran: la fotólisis de los componentes principales de la atmósfera de Titán (N_2 , CH_4 y Ar) que generaría cianuro de hidrógeno (HCN) e hidrocarburos de cadena corta saturados e insaturados; la fotoionización de los mencionados hidrocarburos de cadena corta para formar hidrocarburos insaturados como acetileno y diacetileno (McKay,

2016); y la fotoionización de especies como acetileno y diacetileno para formar hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH's) que servirían posteriormente como precursores de los aerosoles (Delitsky & McKay, 2010).

Con la finalidad de conocer más acerca de la formación y estabilidad de los aerosoles formados en la atmósfera de Titán se han realizado un gran número de simulaciones experimentales en las cuales se sintetizan análogos de dichos aerosoles, conocidos como *tholins*. Simulaciones en las que se enfatiza en la sección 3.5 de este trabajo.

3.3 La química de la atmósfera

Para comprender de manera general y particular la química de la atmósfera de Titán, es importante comprender a qué nos referimos con el estudio de las reacciones químicas que se llevan a cabo en la atmósfera que se conoce con mayor profundidad: la atmósfera terrestre.

El estudio de la atmósfera de la Tierra como una disciplina científica inició cerca del siglo XVIII con el objetivo principal de identificar los gases que se encuentran en mayor proporción (N_2 , O_2 , Ar, H_2O , CO_2) y las reacciones que se efectúan entre ellos, ya que, lo más lógico sería que estos gases lideraran la dinámica atmosférica del planeta Tierra. Sin embargo, tras el paulatino estudio de la atmósfera terrestre se encontraron una gran cantidad de gases en concentraciones mucho menores en comparación con los gases principales, los cuales actualmente sabemos que

juegan un rol fundamental en la química de la atmósfera terrestre (Pandis & Seinfeld, 2006).

Los gases traza, conocidos por este nombre gracias a presentar concentraciones menores o iguales a una parte por millón en la atmósfera de la Tierra, son los gases que actualmente rigen la dinámica y la química de los procesos ocurridos en la ya mencionada atmósfera terrestre. Estos gases lideran procesos muy conocidos y estudiados en la actualidad, tales como el agotamiento de ozono estratosférico, la formación de smog urbano, la lluvia ácida e incluso el cambio climático (Pandis & Seinfeld, 2006).

La atmósfera de la Tierra es en realidad bastante amplia, y se puede dividir en diferentes capas según su composición o su perfil de temperatura; la división más común, encontrada en cualquier libro dedicado al estudio de la atmósfera, es la observada en la **Figura 3.5**, en donde se puede apreciar la capa inferior, conocida como troposfera, seguida de la estratosfera, mesosfera, termosfera y exosfera respectivamente. Además existen regiones llamadas pausas, ubicadas en los límites de algunas capas de la atmósfera terrestre, en donde la temperatura permanece constante con la altitud (Pandis & Seinfeld, 2006).

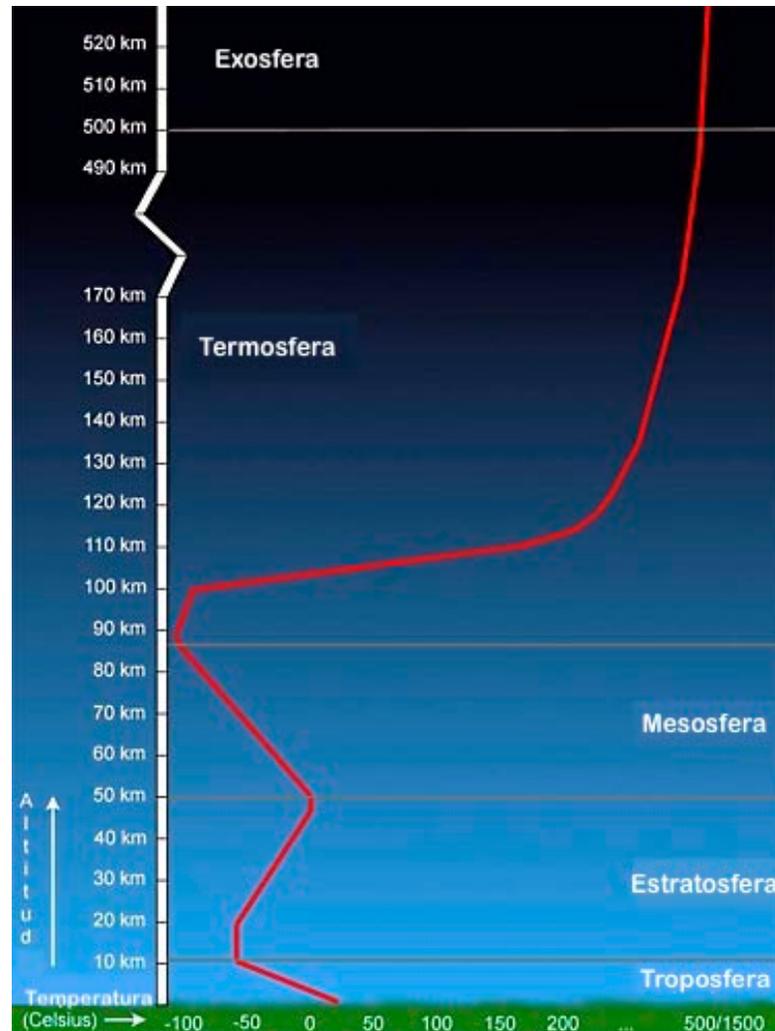


Figura 3. 5. Perfil de temperatura de la atmósfera terrestre (tomada de 3).

En la troposfera se encuentra entre el 80 y 90 % de la masa de la atmósfera, se trata de la zona en donde observamos la mayoría de las nubes, por lo que es la principal responsable del balance radiativo observado en la **Figura 3.6** (el balance que representa la distribución de energía proveniente del Sol en la atmósfera baja y la superficie terrestre) (Hartmann, 2016). La química atmosférica de la troposfera se ve dominada principalmente por dos especies: el radical OH por el día; y el ion

³ <https://www.nasa.gov/centers/langley/news/factsheets/DIAL.html>

nitrito por la noche. El radical OH se genera a través de una reacción fotoquímica que parte del H₂O como se ve en la ecuación (1), mientras que el ion nitrato suele sintetizarse en una reacción química entre el dióxido de nitrógeno y el ozono, como se observa en la ecuación (2) (Wayne, 2000).

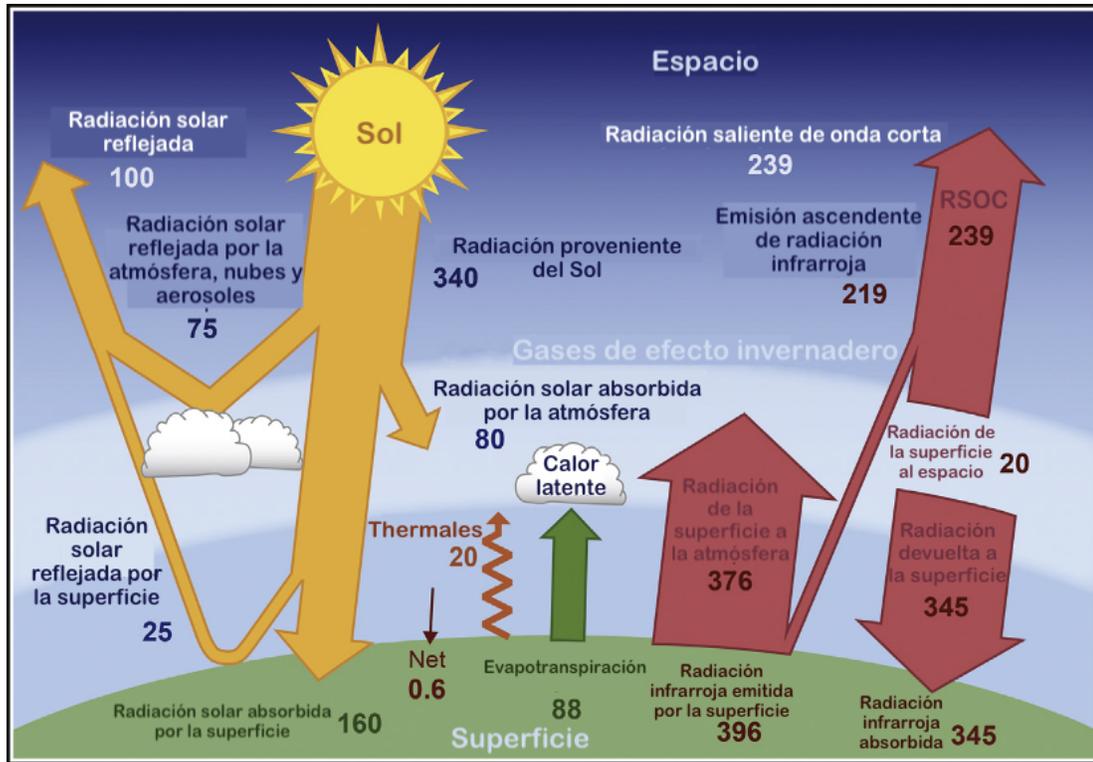


Figura 3. 6. Balance radiativo en la troposfera (modificado de Hartmann, 2015).



En la estratosfera por otro lado, las moléculas oxigenadas son las que protagonizan las reacciones químicas, como lo podemos observar en la capa de ozono, un compuesto muy valioso por su afinidad a la absorción de rayos UV,

sintetizado a partir del mecanismo de Chapman observado en la **Figura 3.7** (Jacob, 1999).

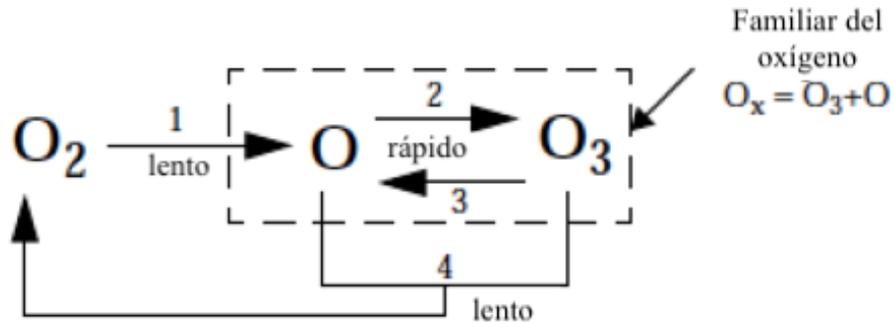


Figura 3.7. Mecanismo o ciclo de Chapman (modificada de Jacob, 1999).

Por otra parte, en la mesosfera y termosfera suelen encontrarse distintos tipos de iones, por lo que las reacciones químicas que tienen lugar en esta zona, también conocida como ionósfera, son de especies con carga. Finalmente en la exosfera la concentración de partículas es mínima, y sus componentes son principalmente el H_2 y He , las especies que suelen llegar a esta zona de la atmósfera terrestre suelen presentar velocidades que superan la velocidad de escape del planeta (Wayne, 2000).

3.4 Aerosoles y su caracterización

Los aerosoles se encuentran como parte de los componentes de estudio más importantes en la troposfera terrestre, los cuales por definición, pueden considerarse un coloide. Los aerosoles son partículas sólidas y/o líquidas (sin contar cualquier hidrometeoro) de distintos tamaños (0.001 a 100 μm) suspendidas en la parte gaseosa de la atmósfera, se trata de partículas que desempeñan un

papel muy importante en la dinámica y química de la atmósfera y que además suelen provenir de distintas fuentes (Ivlev, 2010).

Los aerosoles suelen estar presentes en la atmósfera terrestre todo el tiempo, sin embargo, la concentración de estos no es tan constante como su aparición. Es por esto, que la clasificación y caracterización de los aerosoles se centra en las distintas poblaciones de aerosoles, no en cada aerosol como individuo. Los aerosoles pueden clasificarse ya sea por su fuente de origen (natural o antropogénica), por su formación (primario o secundario) o incluso por el ambiente en el que se desarrollan (urbanos, desérticos, marinos, volcánicos, estratosféricos) (Ivlev, 2010).

A pesar de la bastitud en clasificaciones, los aerosoles pueden agruparse fácilmente en secciones que nos ayudan a comprender de mejor manera los procesos en los que se involucran, como las que observamos en la **Tabla 3.5**.

Tabla 3. 5. *Flujo de emisión aproximado para diferentes tipos de aerosoles y gases precursores de aerosoles. Tg = 10¹² g, Gg = 10⁹ g. C = carbono, S = azufre, N = nitrógeno (modificada de Ivlev, 2010).*

Tipo de aerosol o gas precursor	Aerosol	Flujo de emisión (por año)
Aerosoles primarios naturales	Polvo del desierto	1000-3000 Tg
	Spray marino	1000-6000 Tg
	Biomasa de incendios	20-35 Tg
	Aerosoles primarios biogénicos	Ordenes de 1000 Tg
	-Incluyendo Bacterias	40-1800 Gg

	-Incluyendo Esporas	30 Tg
Precusores de aerosoles secundarios naturales	Dimetilsulfuro (DMS)	20-40 Tg S
	SO ₂ volcánico	6-20 Tg S
	Terpenos	40-400 Tg
Aerosoles primarios antropogénicos	Polvo industrial	40-130 Tg
	Biomasa de incendios	50-90 Tg
	Carbono negro (combustibles fósiles)	6-10 Tg
	Material orgánico (combustibles fósiles)	20-30 Tg
Aerosoles secundarios antropogénicos	SO ₂	70-90 Tg
	Compuestos orgánicos volátiles	100-560 Tg C
	NH ₃	20-50 Tg N
	NO _x	30-40 Tg N

Entre los aerosoles de origen natural se encuentran las sales marinas o sprays marinos, originados por la fricción del viento con el océano, la cual ayuda a la evaporación del agua superficial aumentando la concentración y volatilización de sales, material biológico y algunas otras impurezas; los sprays marinos suelen presentar tamaños en intervalos de 100 nm a decenas de μm (Ivlev, 2010).

El polvo del desierto o polvo mineral es otro ejemplo de aerosoles con un origen natural, este grupo de aerosoles se genera en ambientes áridos o semiáridos, donde la fricción de la atmósfera con la superficie continental es la encargada de volatilizar los minerales e impurezas del suelo; el intervalo de tamaño de estas partículas va de 100 nm a decenas de μm (Ivlev, 2010).

Por otra parte, los aerosoles de origen antropogénico pueden provenir de distintos procesos cotidianos y/o industriales. El más conocido es la liberación de partículas,

ya sea de carbono negro, material orgánico o sulfatos, por la quema de combustibles fósiles; sin embargo, también existen grupos de aerosoles generados por centrales eléctricas (sulfatos) o por incendios forestales (material orgánico). Los intervalos de tamaño en estos aerosoles son muy variados y los podemos observar en la **Tabla 3.5**.

Todos los grupos de aerosoles mencionados con anterioridad se consideran aerosoles primarios puesto que son emitidos directamente a la atmósfera por procesos físicos, sin embargo, estos aerosoles pueden modificarse mediante reacciones o procesos químicos que desencadenarán en aerosoles secundarios con diferentes composiciones, como se observa en la **Figura 3.8**. Esto incentiva a la caracterización de aerosoles, con el afán de mejorar su clasificación, ya sea por su distribución de tamaño, su composición química o su forma de partícula.

La caracterización de aerosoles es un proceso complicado y laborioso que conjunta distintas técnicas analíticas con el principal objetivo de obtener una imagen completa del aerosol de interés en cuestión de composición, tamaño y forma, relacionando así estos parámetros con procesos químicos o dinámicos que lleva a cabo la atmósfera diariamente; ejemplos de dichos procesos son la afectación en la visibilidad por aerosoles, el efecto radiativo o el balance de energía que lleva a cabo la Tierra considerando los aerosoles, la catalización en la formación de nubes por parte de los aerosoles e incluso el impacto de los aerosoles en distintas edificaciones (Haywood & Boucher, 2000).

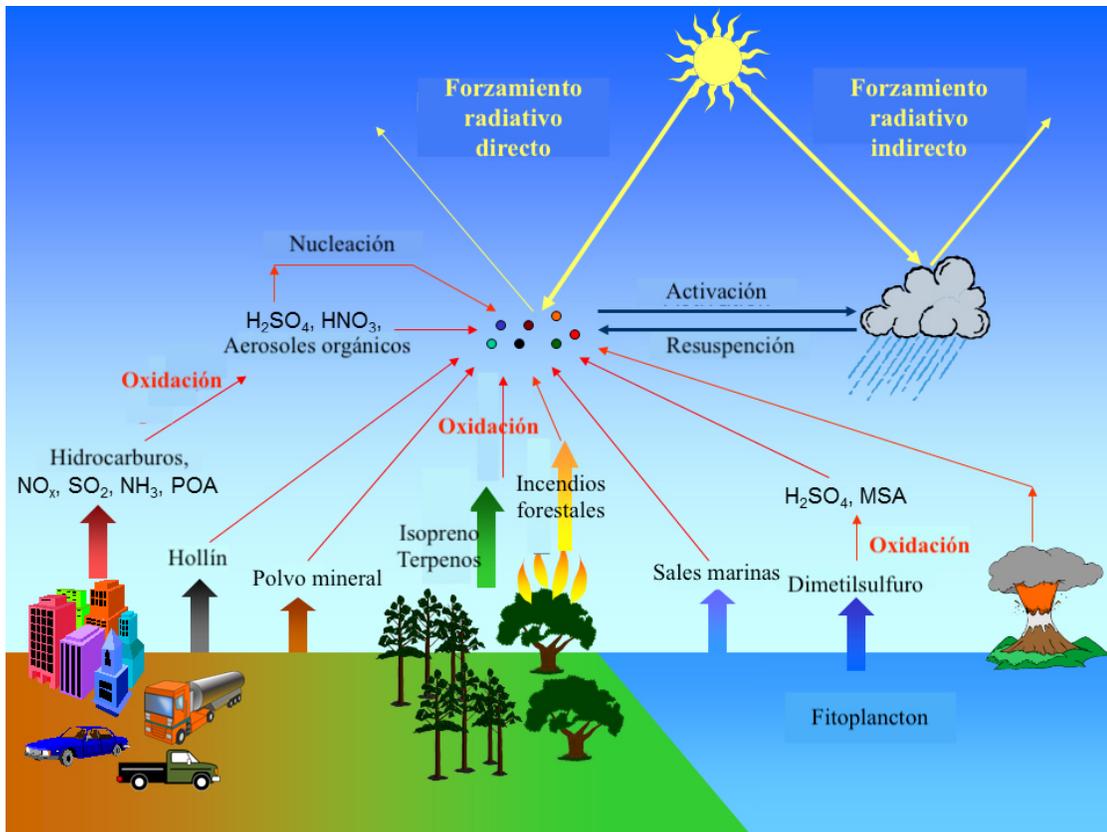


Figura 3. 8. Ilustración de los distintos tipos de aerosoles y sus principales fuentes (modificada de 4).

Entre la instrumentación utilizada para la caracterización de aerosoles atmosféricos se encuentran técnicas como la microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés), fluorescencia de rayos X (XRF por sus siglas en inglés), cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS por sus siglas en inglés), cromatografía de iones (IC por sus siglas en inglés) e incluso resonancia magnética nuclear de protón (¹HNMR por sus siglas en inglés); sumado a otro tipo de instrumentos como el contador óptico de partículas (OPC por sus siglas en inglés) o el contador de partículas de condensación (CPC por sus siglas

⁴ <https://www.bnl.gov/newsroom/news.php?a=26257>

en inglés) (Córdoba, 2019; Graham et al., 2002; Laskin & Cowin, 2001; Suzuki et al., 2001).

Gracias a la basta instrumentación descrita con anterioridad, actualmente se sabe que la composición para el aerosol de tipo continental urbano es material orgánico (alcanos, hidrocarburos policíclicos aromáticos, ácidos grasos, ácidos carboxílicos, cetonas, alcoholes, esterés, peróxidos), carbono elemental (holín), sulfatos, nitratos, amonio y distintos metales (Córdoba, 2019; Deng et al., 2016). Mientras que para el aerosol marino pueden ser sales marinas (dependientes principalmente de la fricción de la atmósfera con la superficie marina) o sulfatos (generados por el dimetilsulfuro liberado por el fitoplancton) y especies orgánicas como el carbono orgánico particulado (POC por sus siglas en inglés) (fitoplancton, zooplancton y bacterias) o el carbono orgánico disuelto (DOC por sus siglas en inglés) (vesículas, geles y virus que contienen polisacáridos, proteínas, ácidos nucleicos y lípidos); esto sin contar los nitratos que pueden agregarse a partir del transporte de polvo mineral hacia los océanos (Fitzgerald, 1991; O'Dowd et al., 1997).

Al conocer el comportamiento y la composición de los aerosoles y entender los modelos físicos que rigen la dinámica atmosférica en la Tierra, es posible realizar modelos enfocados en la predicción y el entendimiento a profundidad de fenómenos naturales de interés global como los patrones de precipitación o las predicciones del tiempo meteorológico (Hartmann, 2016). Ahora bien, también existe la posibilidad de extrapolar los conocimientos anteriormente mencionados y tratar de

predecir y/o entender el comportamiento de otras atmósferas del sistema solar, como es el caso de Marte o de Titán (Ladino & Abbatt, 2013; Rafkin & Barth, 2015). Hablando específicamente de Marte, Ladino & Abbatt en 2013 se enfocaron en observar el papel de aerosoles de tipo polvos minerales en la catalización de nubes en Marte, encontrando entre otras cosas que estas partículas actúan como centros de condensación de nubes de hielo (*INP's* por sus siglas en inglés) en las condiciones que presenta el ambiente marciano.

Por otra parte, en cuanto a Titán, los estudios van desde la aplicación de modelos teóricos para predecir la dinámica de su atmósfera, como los realizados por Rafkin & Barth en 2015, hasta simulaciones experimentales de la atmósfera del satélite con el afán de comprender por un lado los componentes que rigen la química de su atmósfera y por otro lado, la síntesis y repercusiones de los compuestos *tholins* en la posible evolución esta, como los que se mencionarán a continuación (Mendoza-Tellez, 2020).

3.5 Simulaciones experimentales de la atmósfera de Titán

Al paso del tiempo se han realizado una gran variedad de simulaciones de Titán, entre las cuales, podemos destacar las siguientes. Cronológicamente, Yeddanapalli (1942) fue el primero en realizar algunas simulaciones que consistieron en mezclas de nitrógeno molecular y metano sometidas a descargas luminiscentes, las cuales generaron la síntesis de hidrocarburos saturados e insaturados de cadena corta (Yeddanapalli, 1942).

Posteriormente Sagan et al. en 1992 lograron identificar algunos compuestos, como el cianuro de hidrógeno, que después serían analizados por *Cassini-Huygens* al irradiar luz ultravioleta a una mezcla de N_2 y CH_4 con una proporción 9:1; siguiendo con el conteo, en 1997 Navarro-González & Ramírez se encargaron de tratar con descargas eléctricas tipo corona (positiva y negativa) una mezcla de N_2 , CH_4 y Ar (88-10-2 %), llegando a la síntesis de hidrocarburos lineales saturados e insaturados, compuestos aromáticos e incluso aerosoles sólidos, análogos de los presentes en Titán actualmente conocidos como *tholins* (Dobrijevic et al., 2016; Navarro-González & Ramírez, 1997; Sagan et al., 1992).

En adición a estos estudios, en 2001, De La Rosa investigó mezclas de N_2 y CH_4 (90-10 %) con un láser de estado sólido como fuente de energía, demostrando que las variaciones en las condiciones de irradiación modificaban la síntesis de los compuestos identificados (De La Rosa, 2001).

Por otro lado, dirigiéndose al análisis de los compuestos sólidos generados en las simulaciones anteriormente mencionadas, Morisson et al., se encargaron tanto de identificar los efectos de la variación en la composición de metano en función de la altitud de la atmósfera de Titán, como de caracterizar, utilizando métodos térmicos que se han incorporado anteriormente en la exploración espacial (*Py-GC-MS*), los compuestos *tholins* generados en una mezcla de gases con composición de N_2 y CH_4 (90-10 %) (Morisson et al., 2016).

Sin embargo, no bastaba con los componentes principales de la atmósfera para comprender la dinámica y química de esta, por lo que, en 2003 Coll et al. decidieron incorporar componentes oxigenados como el CO y CO₂ a nivel traza en sus simulaciones, obteniendo la síntesis de oxirano (también conocido como óxido de etileno), un compuesto orgánico conocido por ser precursor de aldehídos y éteres (P. J. Coll et al., 2003).

El interés en los compuestos traza de la atmósfera de Titán aumentó con la llegada de *Cassini-Huygens* en 2005, quien confirmó la presencia de los compuestos considerados por Coll et al. en 2003 y otros más; por lo que en 2020, Mendoza-Téllez & Navarro-González, considerando la llegada de O₂ a la atmósfera del satélite, identificaron la presencia de dimetil éter y acetaldehído en una mezcla de N₂, CH₄ y O₂ (90-8-2 %) irradiada con un láser de estado sólido Nd-YAG (Mendoza-Tellez, 2020).

Al identificar compuestos de interés astrobiológico, como lo son el oxirano, acetaldehído y dimetil éter, se refuerzan las propuestas de mecanismos que involucran la participación de compuestos traza en la química y dinámica atmosférica de Titán, como la propuesta por Coll et al. (2003) observada en la **Figura 3.9**.

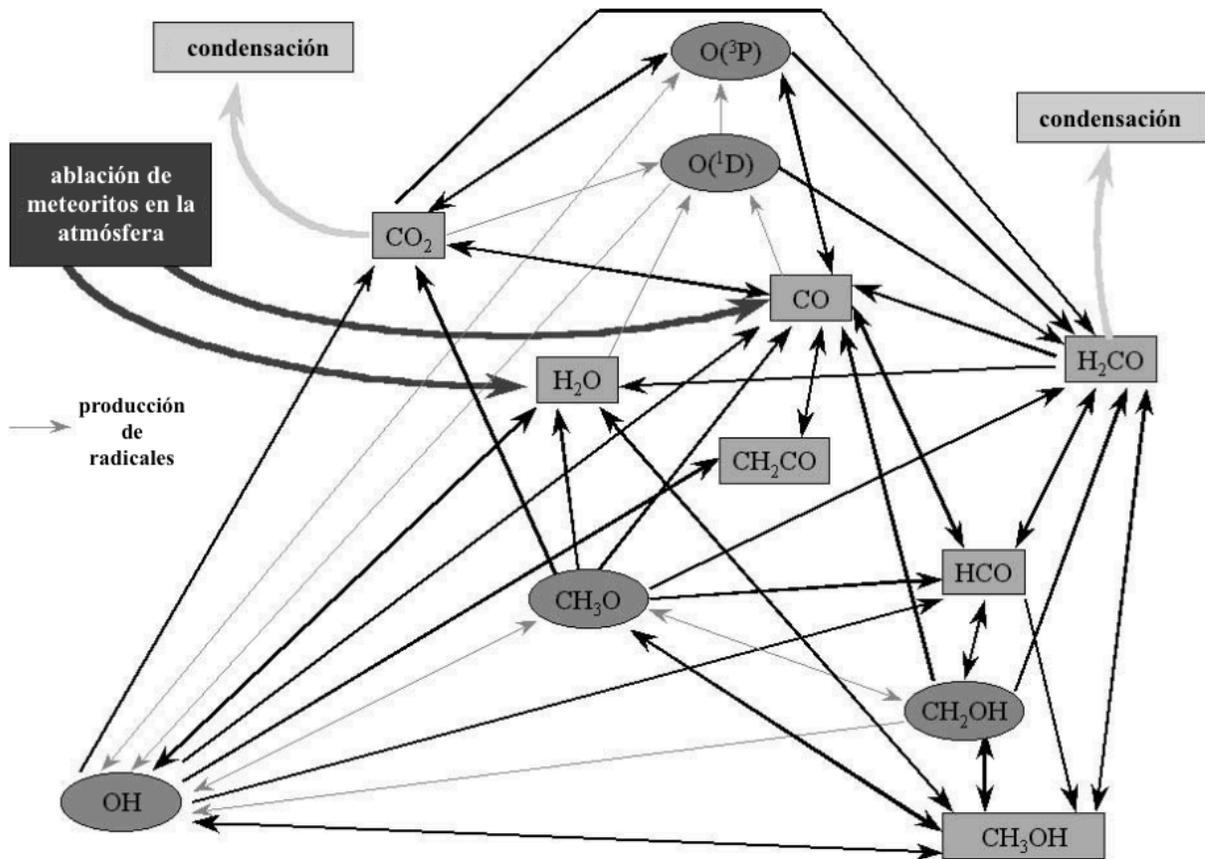


Figura 3. 9. Diagrama esquemático que ilustra las posibles reacciones entre compuestos oxigenados y no oxigenados en la atmósfera de Titán (modificada de Coll et al., 2003).

La similitud entre la dinámica y la química de la atmósfera de la Tierra y de Titán es evidente, por lo que, involucrar el papel de los aerosoles atmosféricos del satélite en simulaciones experimentales o modelos teóricos posteriores podría ser el siguiente paso en la comprensión de la luna de Saturno. Sin embargo, al igual que con la Tierra, las masas de aerosoles deberían presentar ciertas contribuciones a la atmósfera de Titán relacionadas con su composición, por lo que es indispensable su correcta caracterización.

3.6 NASA New Frontiers Dragonfly y otras misiones espaciales

A pesar del éxito de *Cassini-Huygens* en cuestión de resultados científicos que contribuyen a la comprensión del sistema joviano y específicamente a la comprensión de Titán, aún existen interrogantes imposibles de resolver con la información recopilada hasta ahora por el conjunto de misiones espaciales lanzadas a la actualidad. Es por esto que se han propuesto algunos proyectos encaminados a resolver las principales incógnitas y comprobar las diferentes teorías con respecto a Titán.

NASA New Frontiers Dragonfly es una misión espacial que se espera sea lanzada en el año 2034, se trata de una misión que estará encargada de caracterizar la habitabilidad del entorno de Titán ayudando a comprender por una parte la química y geología de su superficie, y por otra, la química y la dinámica de su atmósfera. *Dragonfly* es una misión de aterrizaje de rotor o alas giratorias (*Dragonfly dual-quadcopter*), como se observa en la **Figura 3.10**, que aprovechará al máximo la densa atmósfera y baja gravedad de Titán y recorrerá, según lo esperado por los supervisores de la misión, decenas de kilómetros en una hora, prospectando revasar fácilmente los recorridos realizados por los rovers lanzados a otros sistemas planetarios⁵.

⁵ <https://dragonfly.jhuapl.edu/index.php>

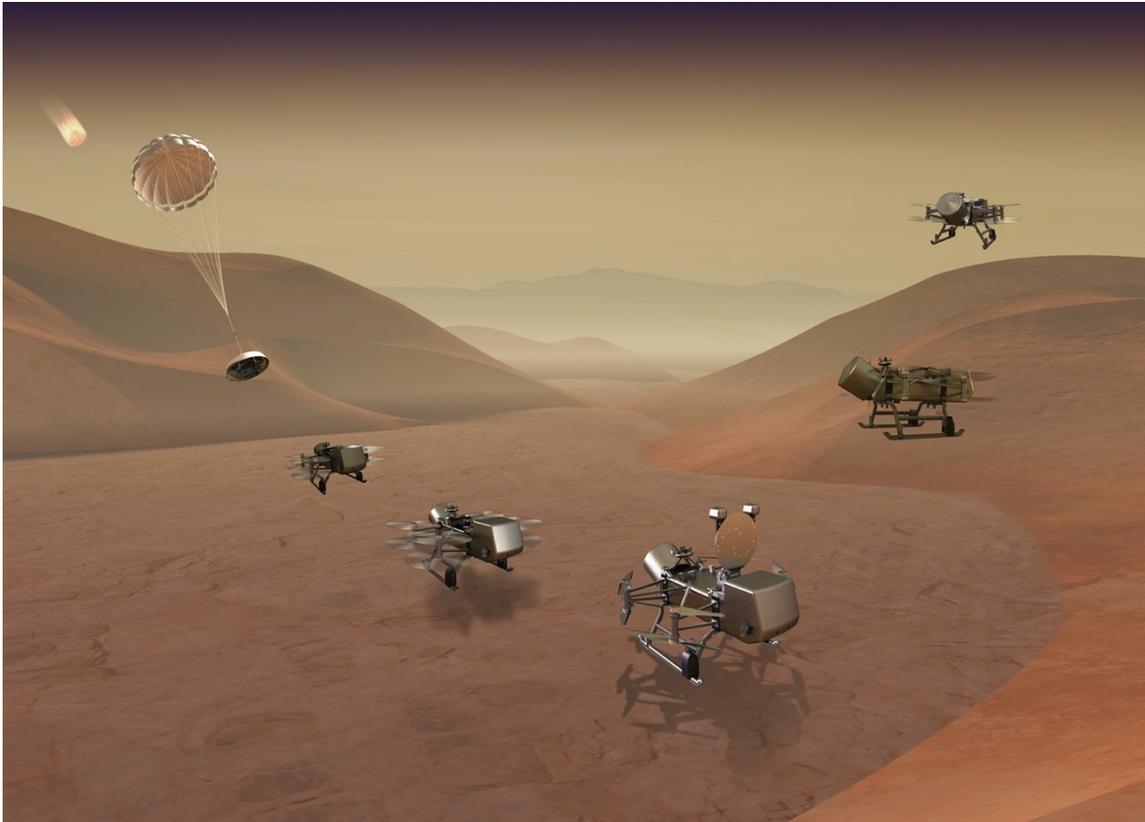


Figura 3. 10. Vista general del aterrizaje y funcionamiento de *Dragonfly dual-quadcopter* (tomada de 6).

En cuanto a la duración de la misión, se espera que el *Dragonfly dual-quadcopter* complete un viaje desde su lugar de aterrizaje inicial a otro lugar de interés por día en Titán (16 días terrestres totales entre día y noche) durante dos años, pasando el mayor tiempo del día analizando la superficie del sitio de estudio y la noche recargando el generador termoeléctrico de radioisótopos de múltiples misiones (MMRTG por sus siglas en inglés), utilizado también por el rover *Curiosity* en Marte, que fungirá como principal fuente de energía para los instrumentos que contendrá.

⁶ <https://dragonfly.jhuapl.edu/What-Is-Dragonfly/>

Aún no se cuenta con el nombre específico de cada instrumento contenido en el *Dragonfly dual-quadcopter*, sin embargo, se sabe el tipo de instrumento y las mediciones que realizará. En cuanto a las mediciones científicas correspondientes a la superficie y atmósfera de Titán, se utilizarán los siguientes instrumentos.

- **Espectrómetro de masas.** Instrumento capaz de determinar la composición isotópica, química y elemental de componentes gaseosos y volátiles presentes en la superficie y atmósfera de Titán.
- **Espectrómetro de rayos gamma activado por neutrones.** Instrumento capaz de medir la composición elemental a granel de la superficie de Titán.
- **Sensores meteorológicos.** Capaces de vigilar las condiciones atmosféricas y superficiales incluyendo las variaciones diurnas y espaciales de la luna más grande de Saturno.
- **Subsistema de imágenes.** Capaz de proporcionar imágenes de la superficie de Titán que contribuyan a la caracterización geológica de esta y a la selección de sitios de interés.
- **Subsistema de estudios sísmicos.** Capaz de detectar la actividad y estructura del subsuelo de Titán.

El proyecto propuesto por la misión espacial *NASA New Frontiers Dragonfly* es basto y comprometedor en cuanto a las cantidades de información que tiene como propósito recabar, sin embargo, existen variedad de propuestas dignas de

mencionarse, como principal ejemplo se encuentra el concepto de misión *POSEIDON (Titan POLar Scout/orbitEr and In situ lake lander DrONE explorer)* propuesto a la ESA por Rodriguez et al. (2021), el cual propone utilizar un orbitador y conjunto de componentes de investigación in situ (aterizador de lago, un dron "pesado" y/o una flota de mini-drones) con la finalidad de realizar un estudio detallado y novedoso de la superficie y atmósfera de Titán (Rodriguez et al., 2021).

Aunado al avance tecnológico y a las nuevas sugerencias en cuestión de misiones espaciales, es de gran importancia el continuar con las propuestas encaminadas al funcionamiento y desarrollo de la superficie y atmósfera de Titán utilizando la información que hasta el momento se conoce, puesto que el cuestionamiento mismo nos ayuda en la formulación de nuevas hipótesis que, a su vez, dirigen la exploración espacial.

La caracterización de aerosoles es uno de los objetivos principales de las misiones hasta ahora propuestas para el estudio de Titán, por lo que, es fundamental contar con una idea clara de lo que debería presentarse en muestras *in situ* de la superficie y atmósfera de Titán si es que se pretende comprender la influencia de los compuestos tipo *tholins* en la química de su superficie y atmósfera.

En este trabajo se propone la caracterización de aerosoles o *tholins* generados por la irradiación de simulaciones atmosféricas de Titán que pueden o no contener compuestos traza en su composición, con el propósito de ayudar en la

comprensión con respecto al origen y aportaciones de los aerosoles, tanto en la química y dinámica de la atmósfera, como en la química y geología de Titán.

Capítulo 4. Estrategia de estudio

A partir de los análisis atmosféricos realizados por *Huygens* en 2004, la comunidad científica ha establecido un especial interés en conocer el papel de los aerosoles atmosféricos en la química, dinámica y clima del satélite más grande de Saturno, Titán. El interés parte de las limitantes que tuvo el experimento *ACP-GCMS* de la sonda de descenso (*Huygens Probe Aerosol Collector Pyrolyser Experiment*) para caracterizar los compuestos sólidos de su atmósfera, a partir de las cuales, se duplicaron los esfuerzos en la síntesis y análisis de análogos de dichos compuestos, conocidos actualmente como *tholins* (Israel et al., 2005; Khare et al., 1981).

A pesar de los numerosos estudios que se han realizado con anterioridad, en la actualidad no existe un consenso sobre la estructura química de los *tholins*. Las complicaciones relacionadas con la caracterización química de estos compuestos, representadas por las limitaciones en la extracción, manipulación y análisis de los aerosoles, permanece conforme el paso de los años; a causa de lo anterior, los análisis térmicos (como *Py-GC-MS*) han continuado como la alternativa más funcional en la comprensión de su estructura (Cable et al., 2012; Szopa et al., 2006).

La caracterización realizada mediante análisis térmicos ha llevado a la identificación de una gran cantidad de compuestos químicos que son productos

de la degradación térmica de los *tholins*, como hidrocarburos saturados e insaturados, hidrocarburos policíclicos aromáticos y compuestos nitrogenados tanto alifáticos como aromáticos (Morisson et al., 2016). En la **Tabla 5.1**, se pueden observar los compuestos identificados en algunos de los trabajos realizados con anterioridad.

Tabla 4. 5. Resumen de los trabajos previos relacionados con análisis térmicos de *tholins*. TG: análisis termogravimétrico; DSC: calorimetría de barrido diferencial; DTG: análisis termogravimétrico derivativo.

Referencia	Mezcla de gases	Fuente de energía	Método de análisis	T _{pirólisis} (°C)	Algunos de los compuestos encontrados
Khare et al. (1984)	N ₂ -CH ₄ (90-10 %)	Descarga eléctrica con corriente directa (plasma frío)	Py-GC-MS	700	Propano, Isobutano, Propeno, 1-Buteno, Benceno, Propionitrilo, Metacrilonitrilo, Benzonitrilo, Piridina, Cianuro de hidrógeno
Ehrenfreund et al. (1995)	N ₂ -CH ₄ (90-10 %)	Descarga corona (plasma frío)	Py (Curie)-GC-MS	770	Amoniac, Benceno, Propionitrilo, Acrilonitrilo, Metacrilonitrilo, Piridina, Cianuro de hidrógeno
Coll et al. (1998)	N ₂ -CH ₄ (90-10 %)	Descarga de chispa (plasma caliente)	Py (microhorno)-GC-MS	750	1-Buteno, 1-Butino, Benceno, 1,2-Dimetilbenceno, Acrilonitrilo, Metacrilonitrilo, Benzonitrilo, 1H-Pirrol
McGuigan et al. (2006)	N ₂ -CH ₄ (90-10 %)	Descarga eléctrica (plasma frío)	Py (Curie)	250-900	Dodecano, Benceno, Propionitrilo, Butironitrilo,

					Benzonitrilo, Piridina
Szopa et al. (2006)	N ₂ -CH ₄ (90-10 %)	CCP (Plasma acoplado capacitivamente, plasma frío)	Py (microhorno)-GC- MS	650	Metano, Propeno, 1- Buteno, Benceno, 1,2- Dimetilbenceno, Acilonitrilo, Butironitrilo, Cianuro de hidrógeno
De La Fuente et al. (2013)	N ₂ -CH ₄ -H ₂ (96.8-3-0.2 %)	Descarga de chispa (plasma caliente)	Py (microhorno)-GC- MS	1000	Metano, Propeno, Butadieno, Acetileno, Benceno, Acetonitrilo, Propionitrilo, Cianuro de hidrógeno
Coll et al. (2013)	Polimero de HCN	Síntesis anhídri o en solución acuosa	Py (filamento de platino)-GC-MS	750	Etano, Propano, Propeno, 1-Buteno, Benceno, Ciclohexeno, Ciclohexadieno, Acetileno
He et al. (2015)	N ₂ -CH ₄ (95-5 %)	CCP (Plasma acoplado capacitivamente, plasma caliente)	TG-MS, DSC, DTG	-	Etano, Propano, Etileno, Benceno, Propionitrilo, Acilonitrilo, Cianuro de hidrógeno
Morisson et al. (2016)	N ₂ -CH ₄ (90-10 %)	PAMPRE, plasma generado por frecuencia de radio (plasma frío)	Py (microhorno)-GC- MS	400-600	Etano, Isobutano, Propileno, 1-Buteno, Benceno, Tolueno, Propionitrilo, Metacilonitrilo, Benzonitrilo, Piridina, Cianuro de hidrógeno

Sin embargo, la mayoría de los *tholins* analizados en los trabajos observados en la **Tabla 5.1** no se sintetizaron considerando la presencia de compuestos traza

como el CO y CO₂, dos compuestos que ya han sido identificados en el satélite por las misiones espaciales *Voyager I* y *Cassini-Huygens* en 1980 y 2005 respectivamente. Dichos compuestos traza podrían promover la modificación de la estructura de los aerosoles en Titán, tal como sucede en la Tierra, y de esta forma contribuir en la evolución de la atmósfera de dicho satélite (Mendoza-Tellez, 2020).

Por lo que, en este trabajo se proponen simulaciones atmosféricas (mezclas de gases) considerando moléculas como CO y CO₂, así como los componentes mayoritarios. Además, se propone una mezcla que contenga O₂, pues éste podría incorporarse en la atmosfera de Titán por medio de cometas y/o interacciones del satélite con la magnetósfera de Saturno (Mendoza-Tellez, 2020). También se realizarán pruebas de solubilidad para la extracción de los aerosoles sintetizados en cada una de estas simulaciones, y se identificarán las condiciones óptimas de análisis por Py-CG-MS.

Capítulo 5. Metodología

5.1 Instrumentación analítica

El presente trabajo es el primero en realizar la caracterización térmica de aerosoles provenientes de simulaciones experimentales de la atmósfera de Titán, conocidos como *tholins*, que consideran la presencia de compuestos traza oxigenados en su composición. El análisis se realizó utilizando un sistema de pirólisis acoplado a cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (*Py-GC-MS* por sus siglas en inglés), la utilización surge del uso bien establecido de estas técnicas en misiones espaciales. A continuación, se describe la instrumentación analítica.

5.1.1 Pirólisis (*Py*)

La pirólisis (*Py*, abreviatura por su nombre en inglés) es un análisis térmico que se utiliza para caracterizar un material o proceso químico a través de la aplicación de energía térmica. Se trata de un análisis que se encarga de fragmentar o degradar una molécula grande en moléculas más pequeñas dentro de una atmósfera completamente inerte (Uden, 1993).

La degradación de un material o proceso químico depende directamente de los enlaces o interacciones que esten presentes dentro del objeto de estudio. En la pirólisis la mayoría de los compuestos formados tras la fragmentación térmica son producto de la interacción del ambiente molecular con radicales libres generados por la ruptura de algún enlace. Es gracias a estas interacciones que la degradación

térmica de un determinado material o proceso será un proceso reproducible y único, lo que hace a la pirólisis un análisis de gran importancia en la caracterización de aerosoles y polímeros (Wampler, 1999).

En general, un pirolizador es un instrumento relativamente sencillo que casi siempre está acoplado a otro método de separación y/o identificación que complementará el análisis. Los sistemas más importantes dentro de un pirolizador son el sistema de introducción de muestra y el sistema de calentamiento (Wampler, 1999).

❖ **Sistema de introducción de muestra.** En cuanto al sistema de introducción de muestra, este puede ser sencillo (solo se puede introducir una muestra a la vez manualmente) o complejo (se utilizan automuestreadores que pueden colocar muestras en múltiples posiciones), además de que pueden analizarse tanto muestras sólidas como líquidas dependiendo del sistema de calentamiento.

❖ **Sistema de calentamiento.** Existen tres distintas técnicas utilizadas para calentar la muestra dentro del pirolizador.

- Los pirolizadores con microhornos, que proporcionan una zona de pirólisis isotérmica constantemente calentada en la que las muestras pueden introducirse mediante una jeringa líquida, una jeringa de émbolo sólida o en una pequeña taza.

- Los pirolizadores de punto de Curie, que utilizan un metal o aleación ferromagnética como muestreador, el cual solo puede alcanzar una temperatura máxima (la temperatura del punto de Curie del muestreador).
- Los pirolizadores con filamento, como el utilizado en este trabajo, que utilizan un filamento de algún metal con alta resistividad (la mayoría de las veces platino) como muestreador, el cual puede alcanzar grandes rangos de temperatura en tiempos determinados al utilizar un programa de temperatura.

Como se mencionó con anterioridad, el uso en general de la pirólisis se limita a la utilización de otras técnicas de análisis instrumental que complementen el principio de este método térmico y que ayuden a la separación, identificación e incluso cuantificación de los compuestos generados tras la degradación de un material o proceso químico. La cromatografía de gases y la espectrometría de masas son dos técnicas instrumentales que suelen utilizarse en la complementación de análisis térmicos como la pirólisis.

5.1.2 Cromatografía de Gases (GC)

La cromatografía de gases (GC por sus siglas en inglés) es definida como un método físico de separación, donde los componentes a separar se distribuyen entre dos fases, la primera conocida como fase móvil y la segunda como fase estacionaria. Este método tiene como fundamento la premisa de que una muestra,

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

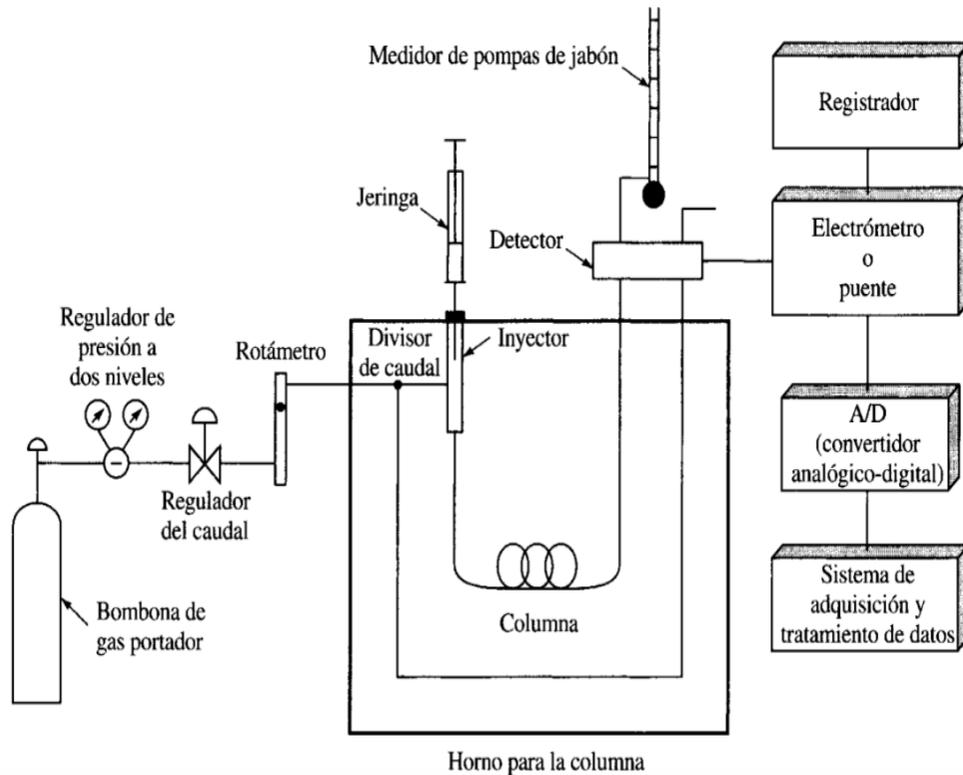


Figura 5.1. Esquema gráfico que representa la ubicación relativa de los sistemas principales de un Cromatógrafo de Gases (GC). Tomada de Skoog, 2008.

Un cromatógrafo de gases presenta seis componentes principales, cada uno de estos es fundamental para la correcta separación de un respectivo analito en una muestra. Los seis componentes, observados en la **Figura 5.1**, se mencionan a continuación:

- ❖ **Sistema o fuente de fase móvil.** Se encarga de suministrar el gas acarreador (inerte a la fase estacionaria), quien se encargará de transportar la muestra al sistema de separación. Normalmente está conformado por uno o varios tanques de gases comprimidos de una alta pureza (pureza cromatográfica), elegidos con base en el tipo de detector utilizado.

- ❖ **Sistema neumático.** Sistema encargado de modificar la presión del gas utilizado a lo largo de su recorrido hasta llegar al cromatógrafo de gases o de iones. Está conformado por los manómetros necesarios según el tipo de tanque e instalación.

- ❖ **Sistema de introducción de muestra.** La función principal de este sistema es, valga la redundancia, introducir y vaporizar, de manera adecuada la muestra para asegurar un correcto análisis. Está compuesto principalmente por inyectores, ya sean automuestreadores (también conocidos como “*samplers*”) o jeringas de inyección. Existen bastantes tipos de inyectores, sin embargo, hay unos más convenientes que otros; la mayoría de éstos poseen principalmente un horno, mientras que algunos otros, como el inyector *Split/Splitless*, poseen un sistema peculiar (basado en la apertura y cierre de una válvula de purga), que disminuye la cantidad de muestra que ingresa al cromatógrafo de gases o de iones, sumado a un sistema capaz de

controlar por separado la temperatura de este mismo. Características que sin duda son factor importante cuando se habla de la separación de una muestra compleja.

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

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

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

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

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

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

5.1.3 Espectrometría de Masas (MS)

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

Esta técnica analítica tiene como fundamento la premisa de que una molécula al fragmentarse y formar iones, éstos se separarán o filtrarán con base en su relación masa/carga (m/z donde m es la masa del ion en unidades de masa atómica y z es su carga) para que finalmente cada unidad de relación masa/carga (m/z) se tabule y grafique según su abundancia (la cual está relacionada con la estabilidad de cada ion), en un gráfico conocido como espectro de masas observado en la **Figura 5.2**.

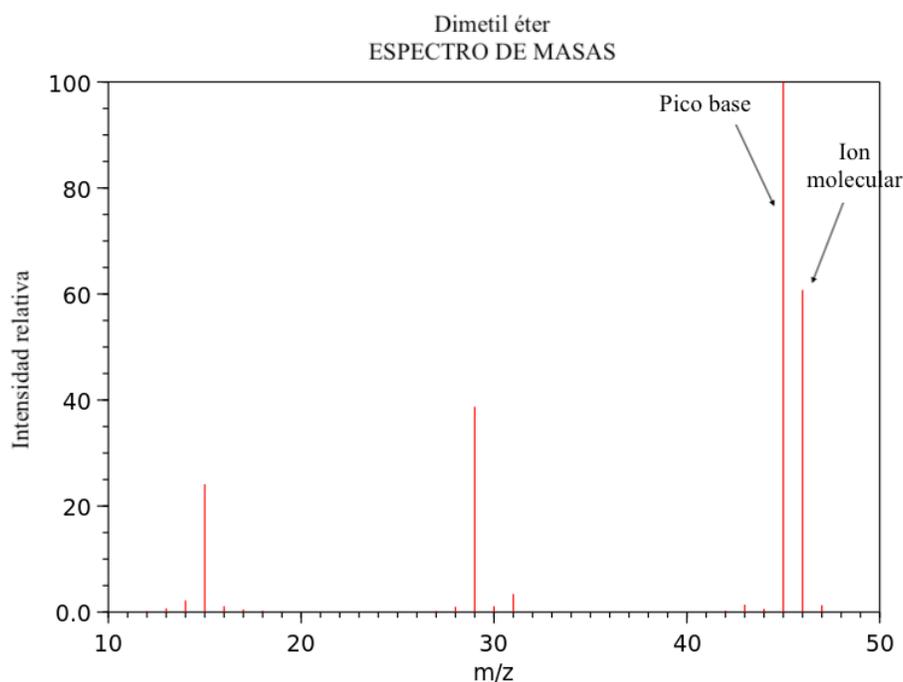


Figura 5.2. Espectro de masas que representa el patrón de fragmentación del dimetil éter. El pico base y el ion molecular están señalados con flechas rojas. Modificada del <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C115106&Units=SI&Mask=200>.

La MS presenta una serie de ventajas frente a otros métodos analíticos (como los ópticos), de dicha serie sobresalen su capacidad para medir relaciones isotópicas atómicas y la presencia de espectros relativamente sencillos, que generalmente son únicos y con frecuencia fácilmente interpretables (Skoog et al., 2008). Por lo

que, las masas atómicas en este método analítico tan particular, contemplarán la abundancia isotópica de cada átomo.

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

Un espectrómetro de masas cuenta con cinco sistemas principales, los cuales son fundamentales para garantizar un correcto análisis. Los principales componentes de dicho instrumento, observados en la **Figura 5.3**, son los mencionados a continuación.

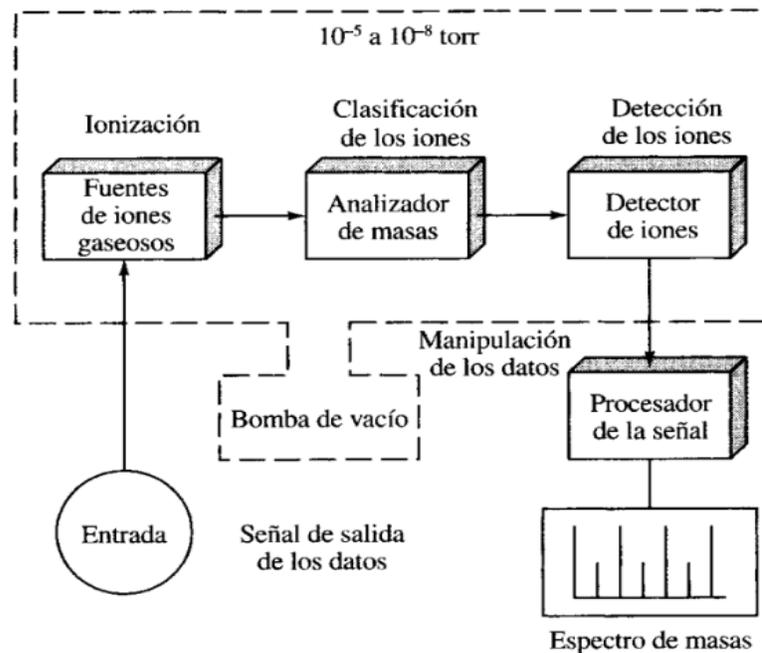


Figura 5.3. Esquema gráfico que representa la ubicación relativa de los principales sistemas de un espectrómetro de masas (MS). Tomada de Skoog, 2008.

❖ **Sistema de introducción.** Existen dos formas de introducir una muestra a un espectrómetro de masas, mediante una sonda, de forma directa o mediante un método analítico acoplado, como un cromatógrafo o un instrumento de plasma de acoplamiento inductivo (ICP por sus siglas en inglés). El sistema de introducción únicamente se encarga de vaporizar la muestra para su posterior ionización.

❖ **Sistema de ionización.** Este sistema se encarga principalmente de ionizar la muestra ya gasificada, se debe tratar de una molécula con presión de vapor mayor a 10^{-6} Torr y una masa molecular menor a 1000 dalton; la ionización puede llevarse a cabo por medio de un impacto electrónico (electro-ionización), utilizando un gas reactante ionizado para formar aductos con el analito, ya sea por reacciones de transferencia de protones y/o adición electrofílica (ionización química) o por la utilización de alguna fuente radiactiva (ionización por radiación).

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

El analizador de masas más utilizado, debido a que es más compacto, más barato y robusto que otros analizadores, es el analizador de masas

cuadrupolar; se trata de un conjunto de cuatro barras cilíndricas paralelas, dos conectadas eléctricamente a una terminal positiva y las otras dos a una terminal negativa, como se observa en la **Figura 5.4**. Además, se aplican a cada par de barras potenciales variables de corriente alterna de radiofrecuencia, que están desfasados 180 grados. La filtración de los iones se lleva a cabo al acelerar éstos mediante un potencial de 5 a 10 V por el centro de las cuatro barras, contando con un gran sistema de vacío en esta zona, y mientras tanto se incrementan las tensiones de corriente continua y alterna, manteniendo constante su relación; lo que conllevará a que todos los iones, con excepción de los que poseen determinado valor de m/z , incidan en las barras y se conviertan en moléculas neutras, de esta manera, sólo ciertos iones que se encuentren en un intervalo característico de valor de m/z llegarán al detector (Skoog et al., 2008).

- ❖ **Sistema de detección.** Sistema encargado de identificar los iones ya filtrados por el sistema anterior. Está compuesto por un detector, dicho detector aprovecha propiedades físicas relevantes y manda una señal en función del tiempo transcurrido al sistema de registro. Un buen sistema de detección presenta, entre sus características esenciales, una respuesta rápida, una alta sensibilidad y estabilidad; además de ser específico, selectivo y poseer un intervalo lineal amplio y proporcional, sumado a una baja señal/ruido (S/N).

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

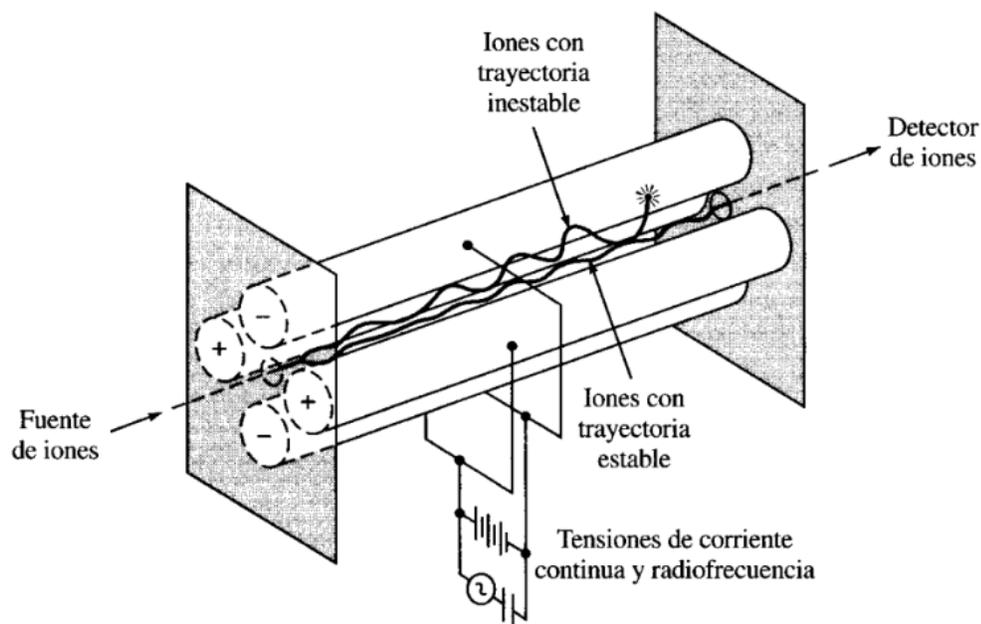


Figura 5.4. Esquema gráfico de un analizador de masas cuadrupolar. Tomada de Skoog, 2008.

5.2 Preparación de las simulaciones experimentales

Para realizar el trabajo experimental se prepararon cuatro mezclas gaseosas. La primera corresponde a los componentes mayoritarios de la atmósfera actual de

Titán, es decir N_2-CH_4 (90-10 %), en dos de ellas se incorporarán los componentes oxigenados en un 2% de abundancia N_2-CH_4-CO (88-10-2 %), $N_2-CH_4-CO_2$ (88-10-2 %), y en la última se considera la presencia del O_2 como un posible componente también en un 2% de abundancia $N_2-CH_4-O_2$ (88-10-2 %). Las mezclas posteriormente serán sometidas a un proceso de irradiación, que simulará la formación de relámpagos y bólidos en la atmósfera de Titán para promover la síntesis de los aerosoles.

5.2.1 Mezcla de gases

Para la preparación de las mezclas se utilizaron los siguientes gases de alta pureza: nitrógeno (N_2 , 99.999 %), metano (CH_4 , 99.97 %), dióxido de carbono (CO_2 , 99.97 %), monóxido de carbono (CO , 99.97 %) y oxígeno (O_2 , 99.97 %); estos gases se adquirieron de la compañía mexicana Praxair, los cilindros donde se almacenan los gases son separados principalmente por toxicidad y capacidad para fungir como combustible en dos cuartos completamente aislados del laboratorio principal. Un cuarto para gases no inflamables y no tóxicos, y otro cuarto para gases inflamables y /o tóxicos. Cada tanque es conectado a una línea de gas que al principio cuenta con un regulador de dos etapas, además, posee un filtro de línea (para partículas menores a $2 \mu m$); dicha línea es una tubería de acero inoxidable, por medio de la cual, fluye el gas hacia el sistema de mezclado donde es posible preparar una atmósfera simulada de Titán. Al final de cada línea, existe una válvula restrictora de flujo, que impide el retroceso del gas hacia el tanque respectivo.

La atmósfera simulada de Titán es preparada utilizando una mezcladora de gases, marca Linde FM-4660, adicionalmente una vez mezclados los gases, existe un medidor de presión Omega DP-350, un medidor de vacío Combitron CM 351 y un medidor de temperatura Omega DP-80; con lo que se pueden medir diferentes parámetros como lo son la presión, temperatura y volumen. Además, dicha mezcladora, consta de ocho canales electrónicos, los cuales miden y controlan el flujo másico de gas por medio de su conductividad térmica. Cada canal es utilizado para un gas en específico y está conectado por medio de una tubería de acero con el tanque correspondiente, como se observa en la **Figura 5.5**; el flujo máximo y mínimo para cada canal es de 20 y 2 mL/min respectivamente.

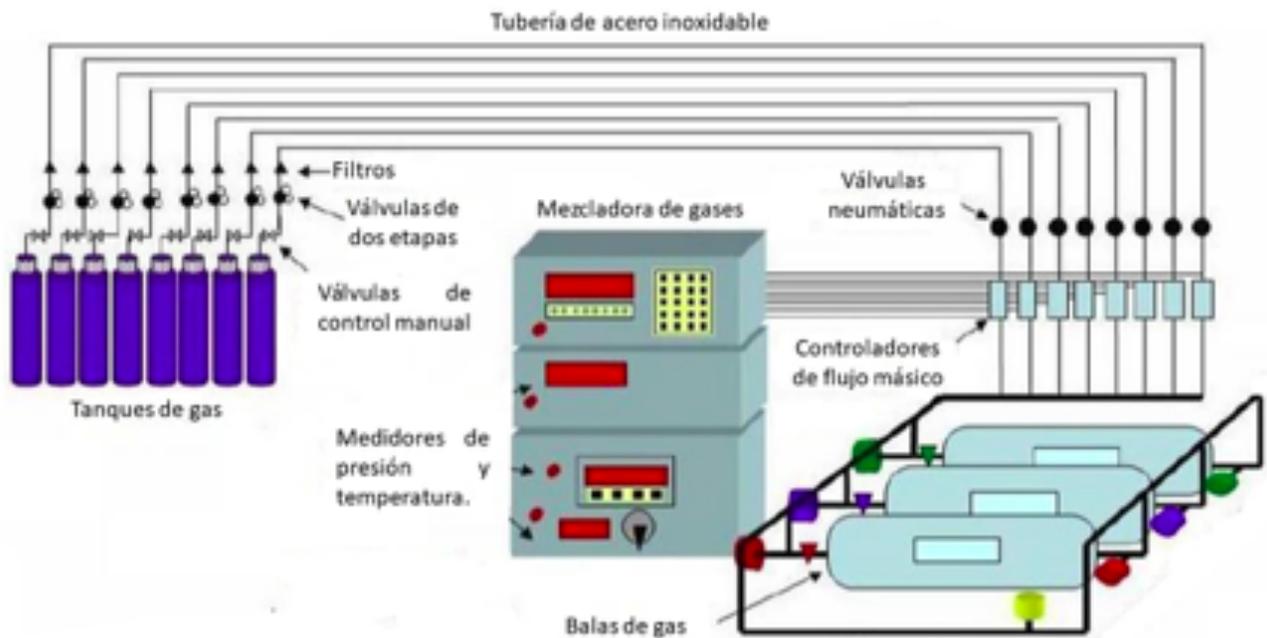


Figura 5. 5. Esquema gráfico que representa la ubicación relativa de los sistemas de mezclado y almacenamiento utilizados experimentalmente.

La mezcla de gases es almacenada en una bala o cilindro de acero inoxidable (a la cual previamente se le hace un vacío de 8.3×10^{-3} mbar) de 4 L de capacidad, en donde la mezcla se expande y termina de mezclarse hasta el momento de su uso (véase **Figura 5.5**). La mezcla simuladora de la atmósfera de Titán debe permanecer un mínimo de 24 h adicionales una vez que el cilindro se llena a 60 psi, asegurando de esta manera un mejor mezclado. Una vez mezclados los gases, éstos pasan a través de un tubo de acero inoxidable, donde se encuentra una válvula restrictora de flujo de seguridad, ubicada ahí para evitar que la mezcla de gases regrese o que éstos cambien de línea.

La bala se conecta a una línea de vacío de vidrio Pyrex a través de una línea de acero inoxidable y conectores metálicos del mismo material. En la línea de acero inoxidable se encuentran una válvula neumática y un transductor Omega PX-602 (conectado al medidor de presión Omega DP-350); el primer sistema sirve como una medida de seguridad, mientras que el segundo mide la presión dentro del cilindro. Adicionalmente, en la línea de acero inoxidable se encuentran dos válvulas de flujo milimétrico Nupro 55-4BMG y Nupro SS-4BMRG, dichas válvulas tienen la función de controlar manualmente el flujo de gas de la bala a la línea de vacío. El gas fluye posteriormente a través de una válvula de liberación que opera a 1 053 mbar, por cuestiones de seguridad las válvulas neumáticas se cierran y detienen el flujo de los gases si el valor de presión es superior a dicha presión, evitando así, la posible ruptura de la línea de vacío.

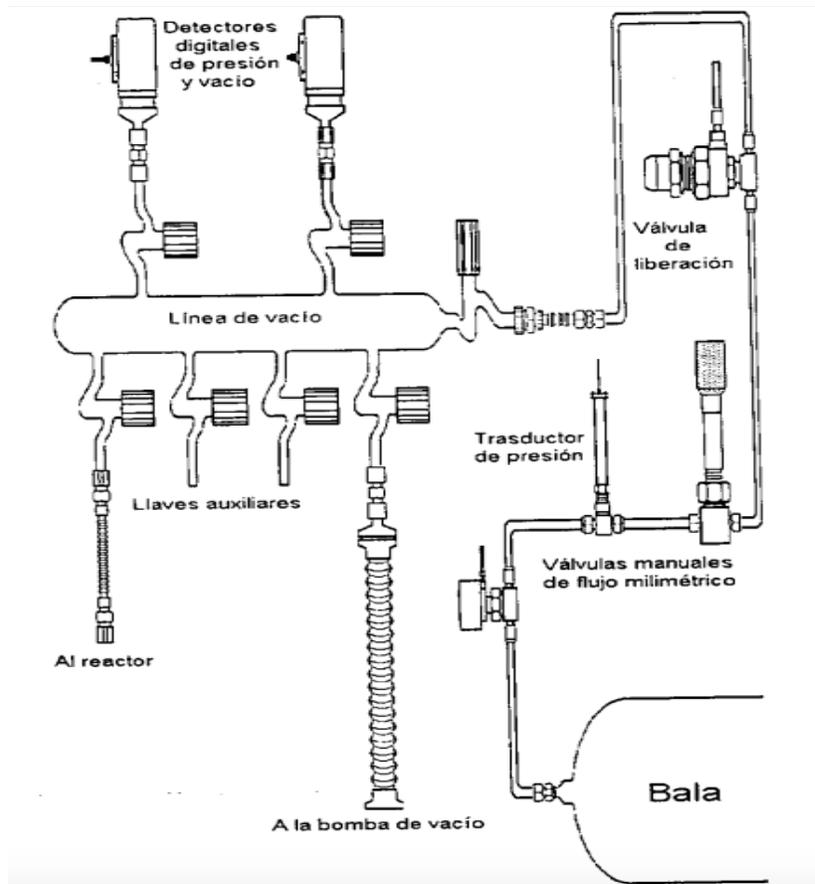


Figura 5. 6. Esquema gráfico que representa la ubicación de la línea de vacío con respecto al sistema de almacenamiento, ambos utilizados experimentalmente.

En la línea de vacío existen dos detectores, uno de vacío mediano (Leybod TR 301 DN16KF modelo 15740 con filamento de tungsteno), que detecta presiones de hasta 9.9×10^{-4} mbar y otro de alta presión (Leybold DI 2000 modelo 15813 con una reproducibilidad de 0.1 %), que detecta presiones de 1 mbar a 200 mbar. La presión es leída a través de un medidor de presión COMBITRON CM 351, medidor que posee un sistema Leybold, diseñado para hacer una medición continua de vacío controlado por un microprocesador, el intervalo en el que opera es de 9.9×10^{-4} a 1 053 mbar.

En esta línea también se encuentran llaves plásticas para alto vacío equipadas con tres empaques (o-ring), dichas llaves permiten el llenado y evacuación del reactor utilizado, ya que la línea se encuentra conectada a una bomba de vacío por medio de un conector metálico de una manguera del mismo material, como se ilustra en la **Figura 5.6**. La bomba de vacío es de aspas rotatorias (serie B modelo DUO 008B Balzers Vaccum Components). Tiene una velocidad nominal de flujo de vacío de 11.1 m³/h, la cual proporciona una presión de vacío menor a 2x10⁻³ mbar.

5.2.2 Sistema de irradiación

Se utilizaron tres tipos de matraces esféricos de vidrio Pyrex de volúmenes variables, los cuales podemos observar en la **Figura 5.7**. Los matraces difieren en forma y tamaño, puesto que fueron diseñados para realizar la extracción de los aerosoles también llamados *tholins*, los cuales se generan de la irradiación de una atmósfera simulada de Titán, ya sea por sedimentación o por extracción con disolventes. Todos los matraces cuentan con una llave de teflón para alto vacío compuesta por tres empaques (o-ring) que evitan la pérdida de gases y facilitan el vacío. La conexión del reactor con la línea de vacío o con el sistema utilizado para el análisis se lleva a cabo por medio de un conector metálico que acopla el tubo de la llave de la línea de vacío con el tubo del reactor.

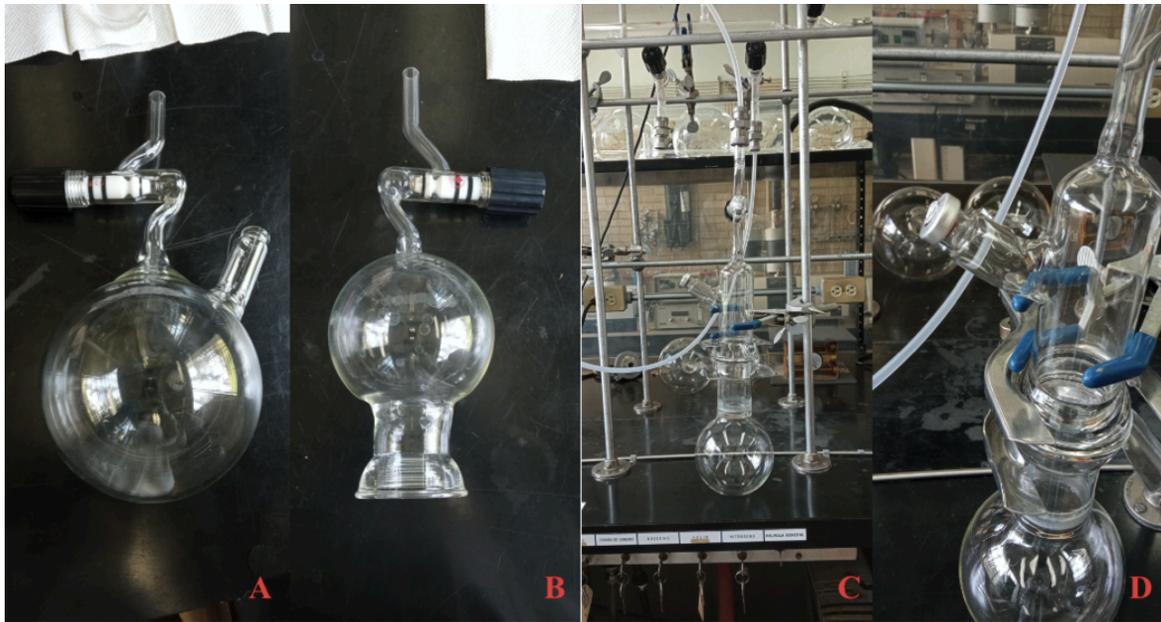


Figura 5. 7. Reactores de vidrio diseñados para colección y pruebas de solubilidad de aerosoles. (A) Reactor prospecto para pruebas de solubilidad de aerosoles. (B) Reactor para recolección de aerosoles. (C y D) Reactor utilizado para pruebas de solubilidad de aerosoles.

Al tener el sistema completamente montado, como se muestra en la **Figura 5.7**, se evacúa el gas de cada reactor utilizando la línea de vacío hasta alcanzar una presión de 2.0×10^{-4} mbar antes de ser llenado con la mezcla que se quiere utilizar, para posteriormente llenar el reactor a una presión de 900 mbar. Posteriormente el reactor es colocado en una mesa óptica donde es irradiado por medio de un láser de estado sólido de Nd-YAG, como se muestra en la **Figura 5.8**.

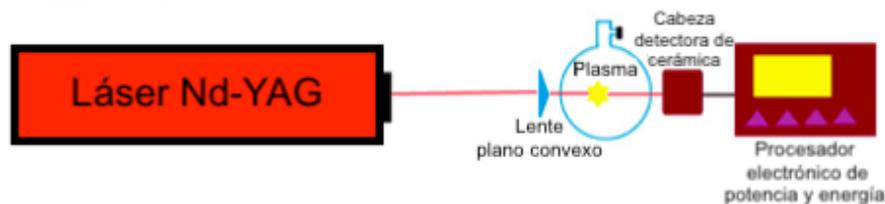


Figura 5. 8. Esquema gráfico que representa el sistema de irradiación utilizado experimentalmente.

El instrumento de irradiación es un láser de estado sólido de Nd-YAG (Neodimio-itrinio, aluminio, granate) (Surelite II-10 Continuum), de 7 ns de duración y longitud de onda de 1.06 μm . Este tipo de láser permite variar diferentes parámetros de irradiación, como lo son la energía de pulso (0-600 mJ), la frecuencia de pulso (1-10 Hz) y el tiempo de irradiación. Este láser al ser enfocado por un lente plano convexo de 5 cm de paso óptico hacia el reactor que contiene la atmósfera simulada, produce un plasma de corta duración, altas temperaturas y elevadas presiones; este proceso simula el fenómeno que ocurre en la atmósfera de Titán al generarse un relámpago o al contacto de un bólido, como un meteoróide proveniente del espacio exterior.

El detector de energía y potencia de marca Scientech 365, el cual consiste en un calorímetro cuya resistencia es de 42.286 ohms calibrado a 25 °C, con cabezas detectoras de cerámica. Cada reactor se expuso a una irradiación constante de 4.5 horas, utilizando el láser de estado sólido de Nd-YAG con una energía de pulso de 300 mJ y una frecuencia de pulso de 10 Hz.

5.2.3 Extracción

Se efectuaron pruebas de solubilidad para los *tholins*, utilizando el reactor A de la **Figura 5.7** y ocho distintos disolventes: hexano, tolueno, cloroformo, diclorometano, metanol y agua, para las distintas composiciones atmosféricas. La prueba se realizó adicionando 20 mL del disolvente al reactor previamente

irradiado, en agitación constante por 2 días. El metanol resulto ser el disolvente más afín a los compuestos sólidos generados en las simulaciones.

La principal extracción de los compuestos *tholins* generados tras la irradiación de las simulaciones atmosféricas de Titán se realizó utilizando los reactores A y C de la **Figura 5.7** y 20 mL de metanol como disolvente, manteniendo el reactor completamente cerrado y bajo agitación constante por aproximadamente 2 días como se observa en la **Figura 5.9**. Para mantener la agitación se introdujo, durante el montaje del sistema, un agitador magnético (Teflon® PTFE Spinbar®) de marca Bel-Art - SP SCIENCEWARE™ en cada reactor a utilizar, el cual funcionaría al tener contacto con una de las tres distintas parrillas de inducción magnética marca Barnstead International.



Figura 5. 9. Sistema implementado para la extracción de aerosoles utilizando metanol como disolvente.

Pasado el tiempo de agitación, se liberaron los gases del reactor y la disolución extraída se almacenó en viales de 2 mL, dejando que el disolvente se evaporara por completo al exterior en un horno de marca Precision Scientific a aproximadamente 50 °C.

Por otra parte, la extracción de los compuestos *tholins* generados por la irradiación de la simulación atmosférica de Titán con composición N₂-CH₄ (90-10 %) en el reactor B de la **Figura 5.7**, consistió en dejar que los aerosoles generados se depositaran en la superficie inferior del reactor, el cual permaneció cerrado a una temperatura aproximada de 23 °C por 5 días como se observa en la **Figura 5.10**.



Figura 5. 10. Reactor diseñado para la extracción de aerosoles sin la utilización de disolventes.

5.3 Caracterización de los *tholins* extraídos de la simulación experimental

Una vez completada la extracción de los *tholins* correspondientes a las cuatro mezclas de gases se realizó la caracterización de dichos compuestos sólidos mediante *Py-GC-MS*. En cuanto a los análisis, es necesario mencionar que se efectuaron al menos siete repeticiones utilizando 1 mg de muestra para cada repetición y siete blancos por mezcla simuladora, asegurando así que los análisis realizados presentan repetibilidad, poseen una incertidumbre permitida y un error menor al 5 % (Miller & Miller, 2002).

La pirólisis de las muestras se llevó a cabo utilizando un pirolizador con filamento Pyroprobe 5 de marca CDS Analytical INC modelo 5000, el pirolizador siguió un total de 5 distintos programas de temperatura con dos principales objetivos; determinar la temperatura óptima de pirólisis para las muestras a analizar utilizando los *tholins* extraídos de la simulación con composición N₂-CH₄ (90-10 %) y efectuar los análisis comparativos de los *tholins* correspondientes a las cuatro mezclas de gases simuladoras de la atmósfera de Titán.

Los productos de degradación térmica procedentes del pirolizador fueron inyectados y separados mediante un cromatógrafo de gases Agilent 7890^a, con una columna Agilent 19091S-433 de baja polaridad. El cromatógrafo de gases tiene un sistema de inyección automático de seis puertos, unido a un circuito de inyección de 5 mL que opera neumáticamente.

El programa de temperatura empleado en la separación de los productos inició en los 50 °C a isoterma por 5 min, seguido de una rampa de temperatura de 10 °C por minuto hasta llegar a una temperatura de 240 °C, manteniéndose en esas condiciones hasta concluir el tiempo de análisis de 30 min. Se empleó He 5.0 grado cromatográfico como gas acarreador a una relación de split de 10:1 y un flujo de split de 120 mL/min. La separación se realizó mediante una columna CP-PorabondQ capilar de sílice fundida con las siguientes características: 50 m de longitud, 0.32 mm de diámetro interno y un grosor de fase estacionaria de 5 µm (copolímero de estireno-divinilbenceno).

Luego de la separación, los productos fueron analizados cualitativamente mediante un espectrómetro de masas Agilent 5975C inert XL EL/CI MSD con un detector Triple Axis de tipo cuadrupolo para su identificación. El espectrómetro fue operado en el modo de impacto electrónico a 70 eV, con un intervalo espectral de 10 a 100 m/z y una resolución de 1 uma. La identificación de los compuestos se realizó en modo SCAN, o de barrido de masas, para lograr la detección de la mayoría de los compuestos generados mediante la irradiación (realizando la comparación de los espectros de masas generados contra espectros contenidos en la biblioteca electrónica del NIST) y posteriormente, en modo SIM , o de ion selectivo, con la finalidad de observar parámetros característicos para los principales compuestos identificados (Mendoza-Tellez, 2020).

Como ya se mencionó, se utilizaron 5 distintos programas de temperatura en la pirólisis de las muestras de *tholins* correspondientes a la mezcla de gases con

composición N₂-CH₄ (90-10 %). Todos los programas de temperatura coinciden en su descripción, pues iniciaban en 200 °C, aumentando 10 °C/ms hasta llegar a la temperatura objetivo o temperatura de pirólisis, en donde el análisis permanecía 1 minuto y finalizaba. Se utilizaron 5 distintas temperaturas de pirólisis (300, 500, 700, 900 y 1100 °C) con la finalidad de obtener la temperatura óptima de pirólisis, temperatura a la cual se obtiene la mejor relación entre cantidad de picos y resolución de cada pico (Anexo 3).

Una vez recabada la temperatura óptima de pirólisis, se realizó el análisis pirolítico comparativo a 700 °C entre los *tholins* correspondientes a la mezcla de gases con composición N₂-CH₄ (90-10 %) extraídos con disolvente y los extraídos sin disolvente, esto con la finalidad de identificar si el disolvente interacciona en exceso y modifica los compuestos sólidos. Adicionalmente, se efectuó el análisis a una temperatura de pirólisis de 700 °C de los *tholins* extraídos de las mezclas de gases simuladoras de la atmósfera de Titán con composiciones N₂-CH₄-CO (88-10-2 %), N₂-CH₄-CO₂ (88-10-2 %) y N₂-CH₄-O₂ (88-10-2 %).

Capítulo 6. Resultados y discusión

6.1 Caracterización física de compuestos *tholins*

Los *tholins* sintetizados en este trabajo se caracterizaron tanto física como químicamente. Hablando específicamente de la caracterización física, los parámetros a evaluar en este trabajo son la coloración y solubilidad. Al igual que en el estudio precedente a este trabajo (Mendoza-Téllez, 2020), la coloración de los aerosoles generados en las distintas simulaciones varía con respecto a la composición gaseosa y el componente traza agregado. En cuanto a la solubilidad, el estudio se enfocó en determinar un disolvente que pueda extraer la mayor cantidad de *tholins*.

6.1.1 Coloración

La coloración de los aerosoles generados es un precedente de gran importancia para este trabajo, pues es bien sabido que un cambio observable en la coloración de algún compuesto químico se ve traducido generalmente en un cambio estructural. Los reactores, contenedores de los *tholins* sintetizados, se pueden observar en la **Figura 6.1**, en donde es claro que la coloración de los aerosoles varía conforme la composición de la mezcla cambia.

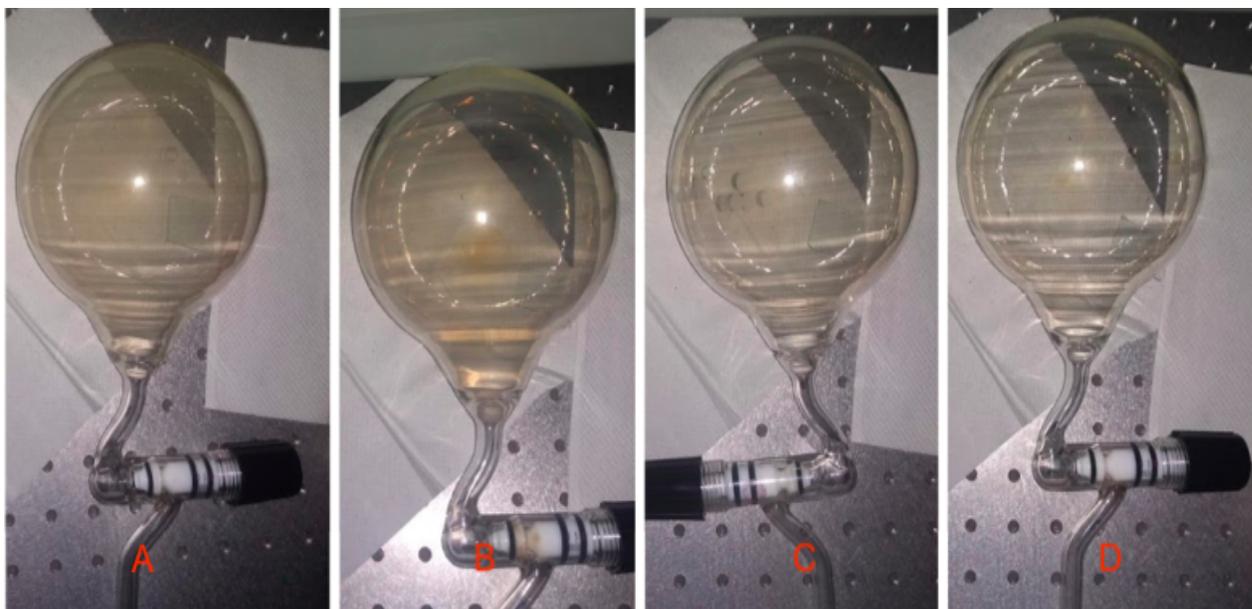


Figura 6. 1. Comparación visual de las cuatro atmósferas sometidas a irradiación. A: N_2-CH_4 (90 %-10 %), B: N_2-CH_4-CO (88 %-10 %-2 %), C: $N_2-CH_4-CO_2$ (88 %-10 %-2 %), D: $N_2-CH_4-O_2$ (88 %-10 %-2 %).

En la simulación experimental con composición N_2-CH_4 (90-10 %) se pueden observar compuestos sólidos suspendidos de coloración pardo-amarillenta. Éstos, son compuestos que emiten la luz en una mayor longitud de onda, aproximadamente entre 580 y 650 nm. Por otra parte, en las simulaciones experimentales que incorporan un compuesto traza oxigenado en su composición, se observa la síntesis de compuestos sólidos suspendidos de coloración amarilla, compuestos que emiten la luz en una longitud de onda de 570 a 590 nm aproximadamente. Los compuestos, ya extraídos, pueden observarse en la **Figura 6.2.**

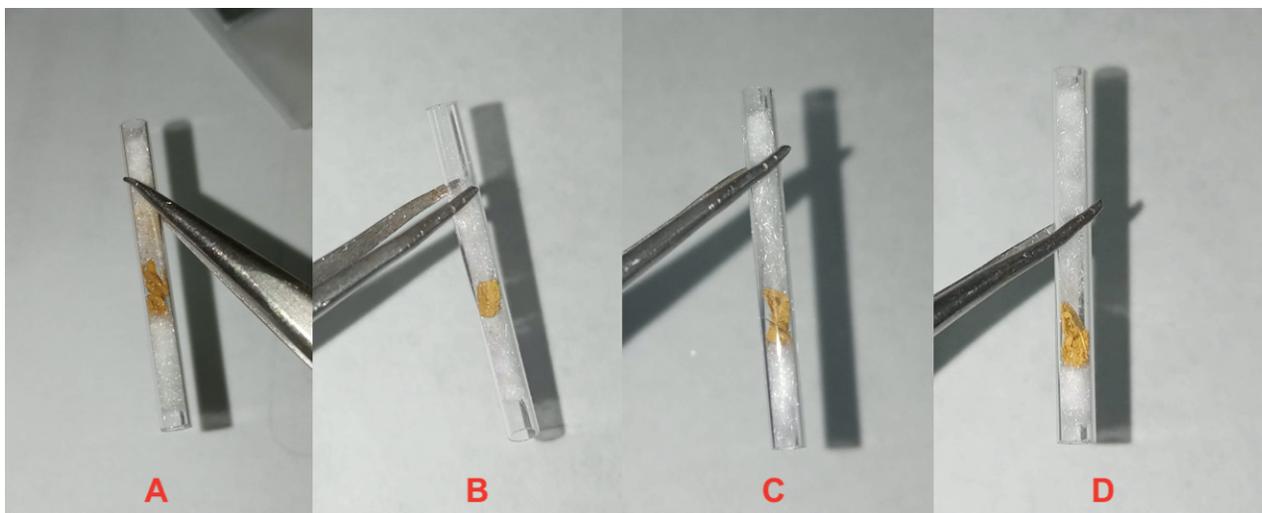


Figura 6. 2. Comparación visual de los tholins, ya extraídos y dentro de los tubos de pirólisis, generados en las simulaciones experimentales de diferente composición. A: N_2-CH_4 (90 %-10 %), B: N_2-CH_4-CO (88 %-10 %-2 %), C: $N_2-CH_4-CO_2$ (88 %-10 %-2 %), D: $N_2-CH_4-O_2$ (88 %-10 %-2 %).

La **Figura 6.2** muestra tubos de cuarzo que contienen los *tholins* generados en cada simulación experimental, donde se puede apreciar con mayor detalle el cambio de coloración entre la simulación que no contiene compuestos traza (N_2-CH_4 (90-10 %)) y las simulaciones que contienen compuestos traza oxigenados (N_2-CH_4-CO (88-10-2 %), $N_2-CH_4-CO_2$ (88-10-2 %) y $N_2-CH_4-O_2$ (88-10-2 %)).

La distinción entre coloración se relaciona con la presencia de especies reactivas dentro de la fotoquímica de las simulaciones experimentales que poseen componentes traza oxigenados en su composición, especies que se involucran modificando la estructura de los aerosoles generados como producto final y a la vez, la coloración de estos mismos. Sin embargo, el cambio en coloración es sólo un indicio que debería reflejarse y confirmarse en la caracterización química de los *tholins* sintetizados.

5.1.2 Solubilidad

Al identificar la complejidad en la extracción de los *tholins* por sedimentación utilizando el reactor B de la **Figura 5.7**, se efectuaron pruebas de solubilidad para los *tholins* generados en la irradiación de la simulación con composición N₂-CH₄ (90-10 %), utilizando el reactor A de la **Figura 5.7** y ocho distintos disolventes: hexano, tolueno, cloroformo, diclorometano, metanol y agua. La prueba se realizó adicionando 20 mL del disolvente muestra en un reactor anteriormente irradiado y en agitación constante por 2 días. La cantidad de aerosoles extraídos se puede observar en la **Figura 6.3**, el metanol resalta como el disolvente más afín a los compuestos sólidos generados en la simulación.

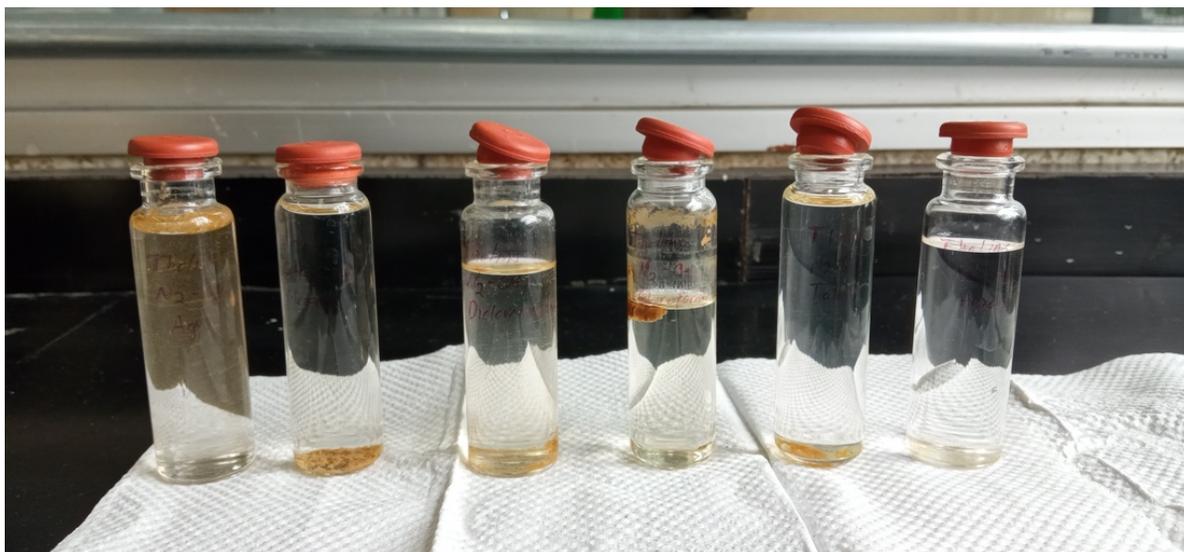


Figura 6. 3. Aerosoles sintetizados en simulaciones experimentales de la atmósfera de Titán disueltos en solventes con distinta polaridad. La imagen muestra los solventes de mayor a menor polaridad de izquierda a derecha en el siguiente orden: agua, metanol, diclorometano, cloroformo, tolueno, hexano.

Como se mencionó en el marco teórico, ha existido una complejidad relacionada con la manipulación de los compuestos análogos de los aerosoles presentes en la atmósfera de Titán, por lo que, los estudios de solubilidad realizados en este trabajo tienen como principal objetivo la optimización en el manejo de los *tholins* y con ello la implementación de un método de extracción reproducible. Al utilizar hexano, tolueno, cloroformo, diclorometano, metanol y agua, disolventes con diferente polaridad, se evalúa la afinidad de los *tholins* hacia los disolventes de polaridad baja, media y alta. Los aerosoles presentaron afinidad a polaridades medias-altas, pues se disolvieron en mayores cantidades en disolventes como el metanol, diclorometano y cloroformo, y en menores cantidades en disolventes con polaridad alta (agua) y baja (tolueno y hexano), como se observa en la **Figura 6.3**.

La solubilidad se realizó de forma cualitativa, en la que también se consideró la capacidad de modificación del disolvente sobre el compuesto sólido para los ocho disolventes. Se observó que tanto el cloroformo como el diclorometano sobre interaccionan con el soluto, disolviendo una parte de este y generando una mezcla heterogénea con la parte sólida restante en la mezcla, formando una especie de coloide. Por otro lado, el metanol funge como el disolvente ideal para la extracción de los compuestos sólidos generados en las simulaciones experimentales realizadas en este trabajo, pues presenta una gran afinidad al soluto, y no se observan cambios que indiquen una modificación del soluto.

Adicionalmente, para descartar la existencia de algún tipo de interacción estructural entre soluto y disolvente, se realizó un análisis pirolítico de la muestra

extraída con y sin metanol a 700 °C. La comparación puede observarse claramente en las **Figuras 6.4 y 6.5**, en donde se siguen algunos compuestos de degradación de interés (metanol, acetonitrilo y benceno), mostrando que el único compuesto que desaparece es el metanol.

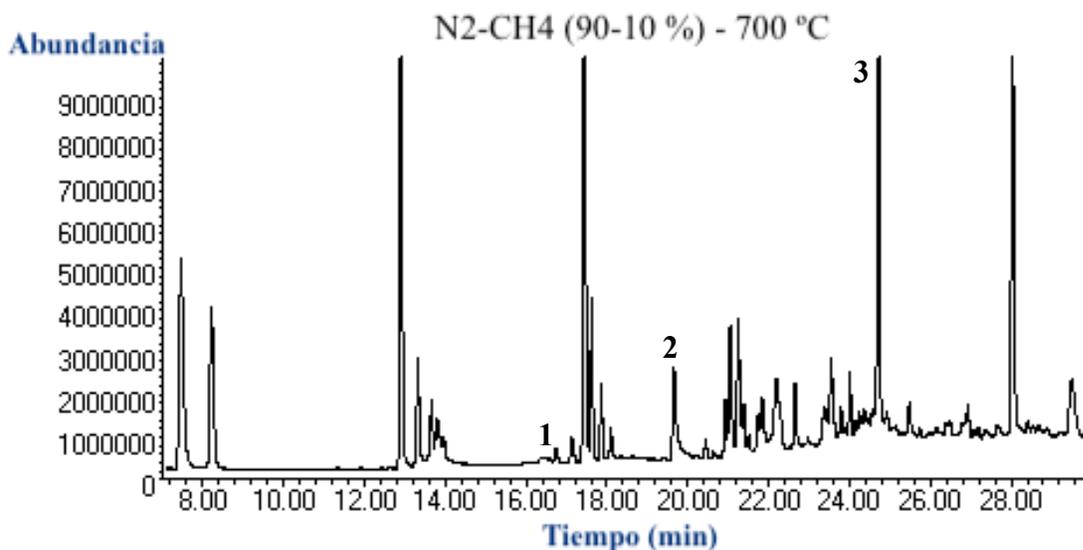


Figura 6. 4. Pirograma de los tholins extraídos de la simulación con composición N_2-CH_4 (90-10 %) a 700 °C. Identificación de compuestos: 16.2 min, metanol (1); 19.6 min, acetonitrilo (2); 21.0 min, acrilonitrilo; 22.6 min, propanonitrilo; 23.5 min, metacrilonitrilo; 24.7 min, benceno (3); 28.1 min, tolueno; 29.5 min, benzonitrilo.

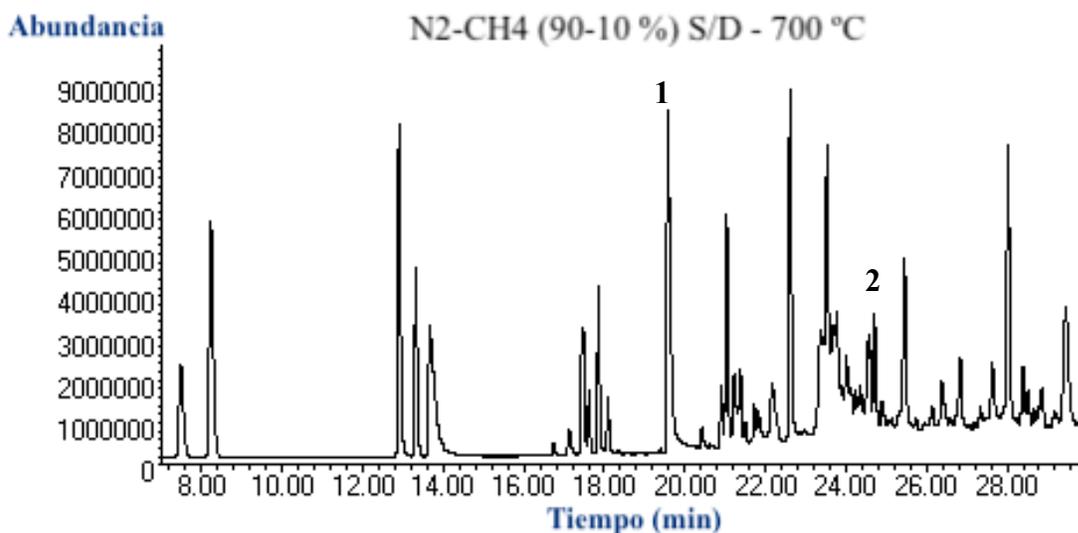


Figura 6. 5. Pirograma de los tholins extraídos sin disolvente de la simulación con composición N_2-CH_4 (90-10- %) a 700 °C. Identificación de compuestos: 19.6 min, acetonitrilo (1); 21.0 min, acrilonitrilo; 22.6 min, propanonitrilo; 23.5 min, metacrilonitrilo; 24.7 min, benceno (2); 28.1 min, tolueno; 29.5 min, benzonitrilo.

6.2 Temperatura óptima de pirólisis de compuestos *tholins*

La caracterización química por análisis térmicos de los *tholins*, es fundamental para comprender el papel de los compuestos traza adicionados dentro de la fotoquímica de las simulaciones realizadas en este trabajo.

Los análisis pirolíticos realizados en este trabajo se llevaron a cabo utilizando un determinado programa de temperatura, que se identificó como el ideal, al realizar el análisis de las muestras de 1 mg de *tholins* empleando 5 distintos programas de temperatura, con temperaturas de pirólisis de 300, 500, 700, 900 y 1100 °C, como se describe en la sección 4.4 del presente documento. La comparación entre pirogramas de muestras de *tholins* extraídos de la simulación con composición N_2-CH_4 (90-10 %) se pueden observar en la **Figura 6.6**.

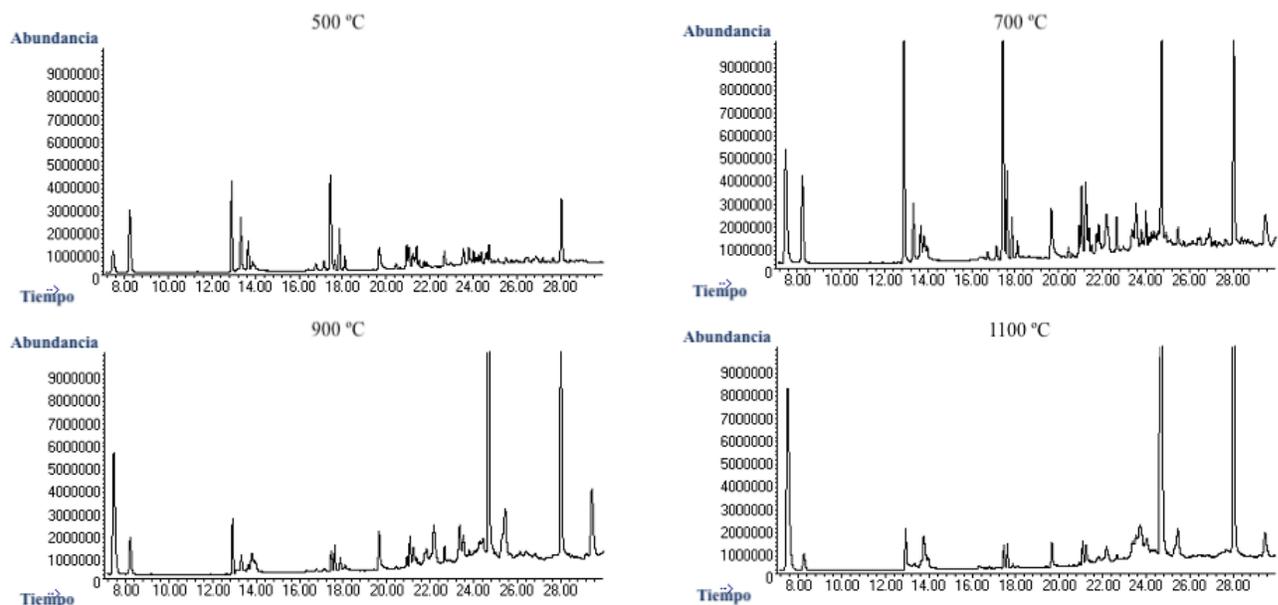


Figura 6. 6. Pirogramas de las muestras extraídas de la simulación con composición N_2-CH_4 (90-10 %) a distintas temperaturas de pirólisis. Tiempo en minutos.

La diferencia en la abundancia relativa es clara si se observan de cerca algunos picos correspondientes a compuestos de degradación de interés. En la **Figura 6.7** se puede observar la nula presencia de picos cromatográficos cuando la temperatura de análisis es de 300 °C. Consecuentemente, en las **Figuras 6.8, 6.4, 6.9 y 6.10** se puede realizar el seguimiento visual de picos cromatográficos correspondientes al metanol, acetonitrilo y benceno, dejando claro que la abundancia de dichos picos aumenta cuando el análisis se realiza a 700 °C y posteriormente disminuye si la temperatura de pirólisis aumenta a 1100 °C.

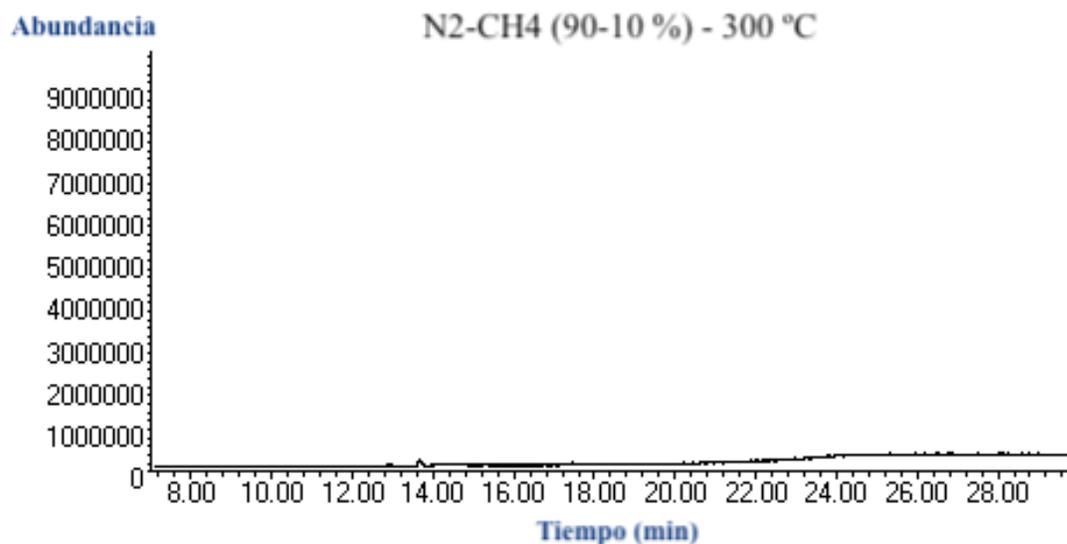


Figura 6. 7. Pirograma de los tholins extraídos de la simulación con composición N_2-CH_4 (90-10 %) a 300 °C.

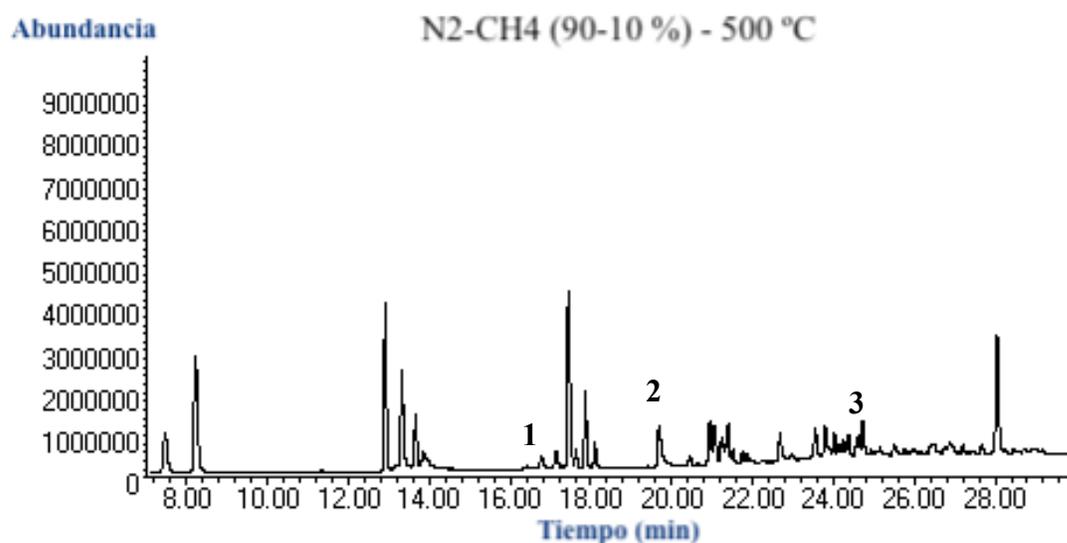


Figura 6. 8. Pirograma de los tholins extraídos de la simulación con composición N_2-CH_4 (90-10 %) a 500 °C. Identificación de compuestos: 16.2 min, metanol (1); 19.6 min, acetonitrilo (2); 21.0 min, acrilonitrilo; 22.6 min, propanonitrilo; 23.5 min, metacrilonitrilo; 24.7 min, benceno (3); 28.1 min, tolueno; 29.5 min, benzonitrilo.

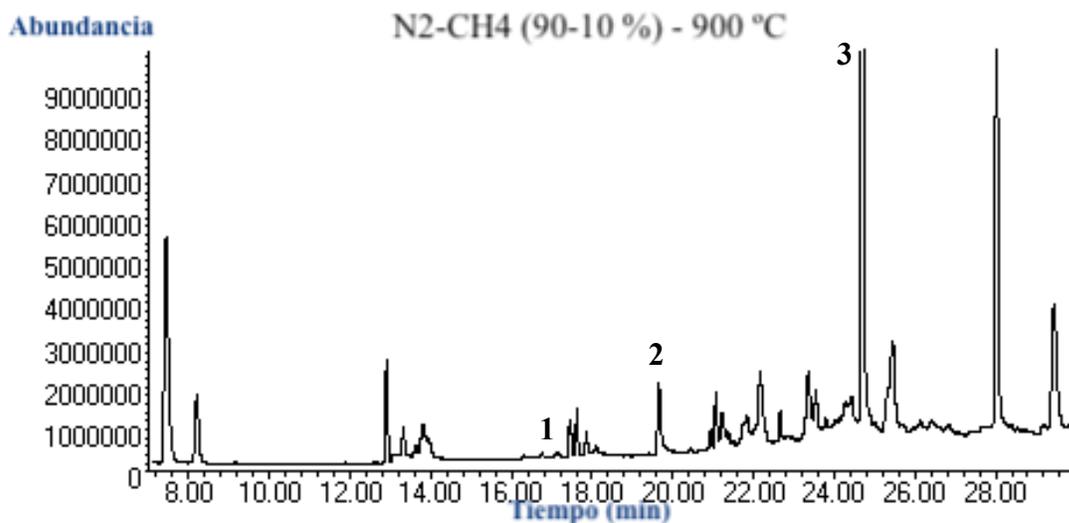


Figura 6. 9. Pirograma de los tholins extraídos de la simulación con composición N_2-CH_4 (90-10 %) a 900 °C. Identificación de compuestos: 16.2 min, metanol (1); 19.6 min, acetonitrilo (2); 21.0 min, acrilonitrilo; 22.6 min, propanonitrilo; 23.5 min, metacrilonitrilo; 24.7 min, benceno (3); 28.1 min, tolueno; 29.5 min, benzonitrilo.

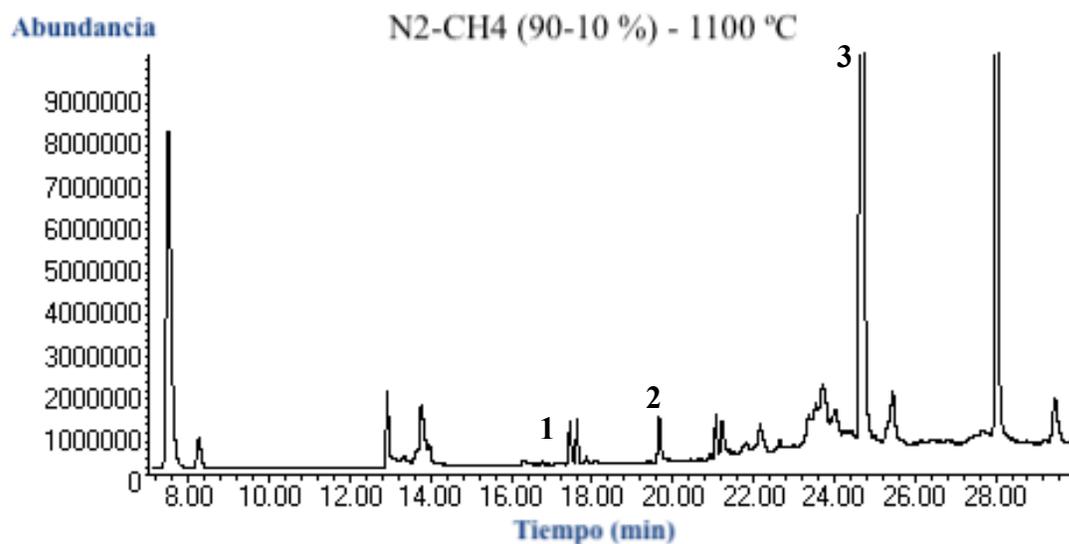


Figura 6. 10. Pirograma de los tholins extraídos de la simulación con composición N_2-CH_4 (90-10 %) a 1100 °C. Identificación de compuestos: 16.2 min, metanol (1); 19.6 min, acetonitrilo (2); 21.0 min, acrilonitrilo; 22.6 min, propanonitrilo; 23.5 min, metacrilonitrilo; 24.7 min, benceno (3); 28.1 min, tolueno; 29.5 min, benzonitrilo.

Tanto la resolución, como la cantidad de picos correspondientes a productos de degradación, parámetros que se describen a mayor profundidad en el **Anexo 3** de este trabajo, contribuyen a establecer que el programa de temperatura ideal para el análisis de los aerosoles generados en las simulaciones sea el que posee una temperatura de pirólisis de 700 °C. En la **Figura 6.11** se puede observar una comparación visual adicional entre las muestras posterior a su análisis a determinada temperatura de pirólisis, la cual, ilustra que el análisis a 700 °C carboniza completamente la muestra de aerosoles.

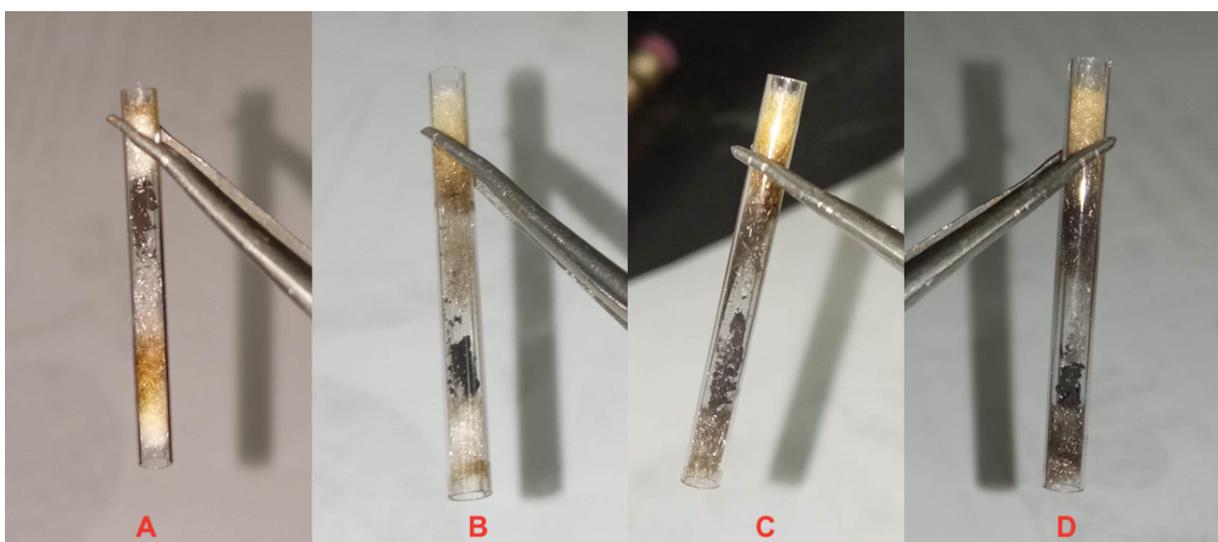


Figura 6. 11. Comparación visual de las muestras de tholins correspondientes a la simulación con composición N_2-CH_4 (90 %-10 %) posterior a su análisis a diferentes temperaturas de pirólisis. A: 500 °C, B: 700 °C, C: 900 °C, D: 1100 °C.

6.3 Degradación térmica de compuestos *tholins*

Posterior a la identificación de la temperatura ideal de pirólisis para los *tholins* generados en cada simulación, se realizó el análisis de los pirogramas obtenidos a 700 °C, los cuales pueden observarse en las **Figuras 6.12, 6.13, 6.14** y en el

Anexo 2 de este trabajo. Los productos de degradación son similares entre las muestras analizadas, sin embargo, se pueden identificar diferencias específicas entre los aerosoles que fueron sintetizados en presencia de compuestos traza oxigenados y los que no.

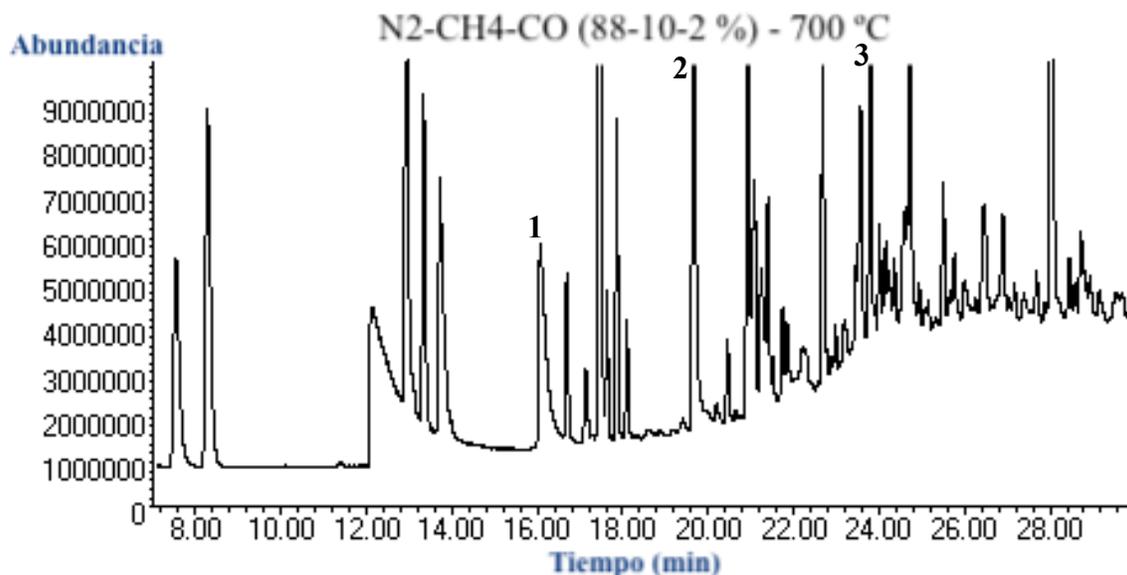


Figura 6. 12. Pirogramas a 700 °C correspondientes a aproximadamente 1 mg de los aerosoles recolectados de las simulaciones con composición N_2-CH_4-CO (88-10-2 %). Identificación de compuestos: 16.2 min, metanol (1); 16.7 min, acetaldehído; 19.6 min, acetonitrilo (2); 20.9 min, acetona; 21.0 min, acrilonitrilo; 22.6 min, propanonitrilo; 23.5 min, metacrilonitrilo; 23.7 min, 2-butanona (3); 24.7 min, benceno; 26.4 min, 3-pentanona; 28.1 min, tolueno; 28.7 min, ciclopentanona; 29.5 min, benzonitrilo.

Primeramente, se determinó la presencia de al menos 13 distintos compuestos de degradación en los análisis realizados en este trabajo, los cuales se observan en la **Tabla 6.1**. Dentro de los compuestos identificados se encuentran hidrocarburos aromáticos, compuestos nitrogenados, compuestos nitrogenados ciclicos y compuestos oxigenados; en su mayoría compuestos químicos que fueron

identificados en trabajos anteriores relacionados con la caracterización térmica de *tholins* (véase **Tabla 6.1**).

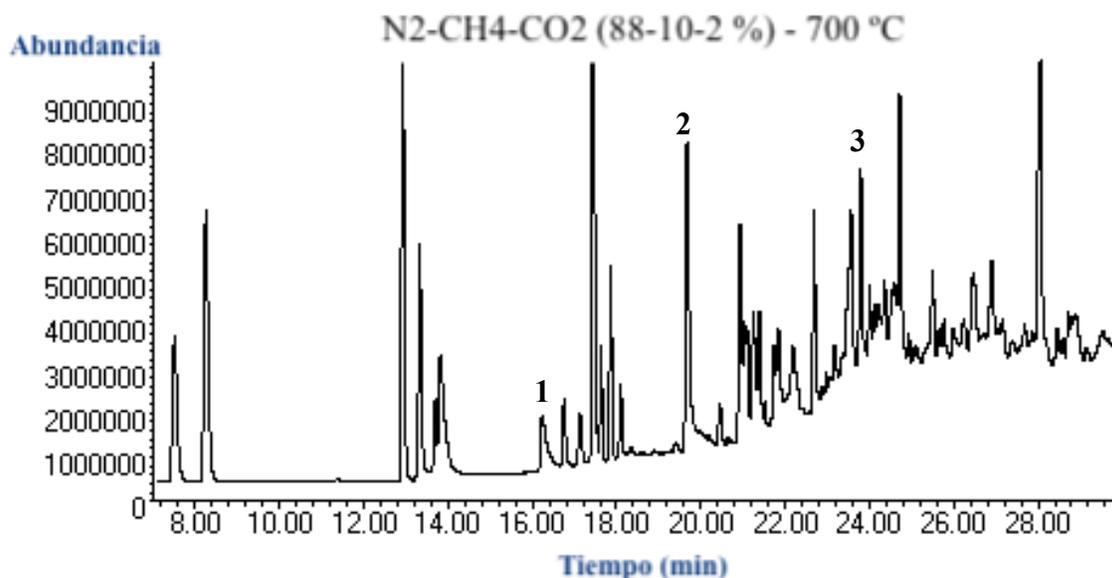


Figura 6. 13. Pirograma de los *tholins* extraídos de la simulación con composición $N_2-CH_4- O_2$ (88-10-2 %) a 700 °C. Identificación de compuestos: 16.2 min, metanol (1); 16.7 min, acetaldehído; 19.6 min, acetonitrilo (2); 20.9 min, acetona; 21.0 min, acrilonitrilo; 22.6 min, propanonitrilo; 23.5 min, metacrilonitrilo; 23.7 min, 2-butanona (3); 24.7 min, benceno; 26.4 min, 3-pentanona; 28.1 min, tolueno; 28.7 min, ciclopentanona; 29.5 min, benzonitrilo.

Tabla 6.1. Compuestos identificados posterior a la pirólisis a 700 °C de los aerosoles extraídos de las simulaciones con composición N_2-CH_4 (90-10 %), N_2-CH_4-CO (88-10-2 %), $N_2-CH_4-CO_2$ (88-10-2 %), $N_2-CH_4-O_2$ (88-10-2 %).

Hydrocarburos aromáticos

Formula empírica	Compuesto	Mezcla
C_6H_6	Benceno	N_2-CH_4 (90-10 %) N_2-CH_4-CO (88-10-2 %) $N_2-CH_4-CO_2$ (88-10-2 %) $N_2-CH_4-O_2$ (88-10-2 %)
C_7H_8	Tolueno	N_2-CH_4 (90-10 %) N_2-CH_4-CO (88-10-2 %) $N_2-CH_4-CO_2$ (88-10-2 %) $N_2-CH_4-O_2$ (88-10-2 %)

Compuestos nitrogenados

C_2H_3N	Acetonitrilo	N_2-CH_4 (90-10 %) N_2-CH_4-CO (88-10-2 %) $N_2-CH_4-CO_2$ (88-10-2 %) $N_2-CH_4-O_2$ (88-10-2 %)
C_3H_5N	Propanonitrilo	N_2-CH_4 (90-10 %) N_2-CH_4-CO (88-10-2 %) $N_2-CH_4-CO_2$ (88-10-2 %) $N_2-CH_4-O_2$ (88-10-2 %)
C_3H_3N	Acrilonitrilo	N_2-CH_4 (90-10 %) N_2-CH_4-CO (88-10-2 %) $N_2-CH_4-O_2$ (88-10-2 %)
C_4H_5N	Metacrilonitrilo	N_2-CH_4 (90-10 %) N_2-CH_4-CO (88-10-2 %) $N_2-CH_4-CO_2$ (88-10-2 %) $N_2-CH_4-O_2$ (88-10-2 %)
C_7H_5N	Benzonitrilo	N_2-CH_4 (90-10 %) N_2-CH_4-CO (88-10-2 %) $N_2-CH_4-CO_2$ (88-10-2 %) $N_2-CH_4-O_2$ (88-10-2 %)

Compuestos oxigenados

CH_4O	Metanol	N_2-CH_4-CO (88-10-2 %) $N_2-CH_4-CO_2$ (88-10-2 %) $N_2-CH_4-O_2$ (88-10-2 %)
C_2H_4O	Acetaldehído	N_2-CH_4-CO (88-10-2 %) $N_2-CH_4-CO_2$ (88-10-2 %) $N_2-CH_4-O_2$ (88-10-2 %)
C_3H_6O	Acetona	N_2-CH_4-CO (88-10-2 %) $N_2-CH_4-CO_2$ (88-10-2 %) $N_2-CH_4-O_2$ (88-10-2 %)
C_4H_8O	2-Butanona	N_2-CH_4-CO (88-10-2 %) $N_2-CH_4-CO_2$ (88-10-2 %) $N_2-CH_4-O_2$ (88-10-2 %)

$C_5H_{10}O$	3-Pentanona	N_2-CH_4-CO (88-10-2 %) $N_2-CH_4-CO_2$ (88-10-2 %) $N_2-CH_4-O_2$ (88-10-2 %)
C_5H_8O	Ciclopentanona	N_2-CH_4-CO (88-10-2 %) $N_2-CH_4-CO_2$ (88-10-2 %) $N_2-CH_4-O_2$ (88-10-2 %)

Como ya se mencionó, la identificación de hidrocarburos y compuestos nitrogenados no es algo nuevo dentro de las investigaciones relacionadas con el análisis térmico de compuestos *tholins*. Diversos trabajos han hecho incapié en el papel de ciertos iones nitrogenados (como el N_2^+) en la fotoquímica de la atmósfera de Titán, iones que al reaccionar con radicales metilo (CH_3) desencadenan en la formación de diazo-iones (como $CH_3N_2^+$ y $CH_2N_2^+$) que a su vez forman aerosoles ricos en hidrocarburos aromáticos y compuestos nitrogenados alifáticos y/o cíclicos (Carrasco et al., 2022).

Sin embargo, la abundancia relativa de los compuestos identificados puede representar un cambio representativo en el ambiente fotoquímico de la simulación, por lo que, la comparación entre abundancias relativas de forma visual y analíticamente (utilizando la información recabada de los distintos pirogramas) es necesaria para el planteamiento de un comportamiento marcado. La comparación visual entre pirogramas se puede realizar observando las **Figuras 6.12, 6.13 y 6.14**, pirogramas correspondientes al análisis realizado a 700 °C con presencia de CO , CO_2 y O_2 respectivamente. En estas figuras se sigue visualmente la presencia

de algunos compuestos de desintegración de interés, como lo es el metanol, el acetonitrilo y la 2-butanona.

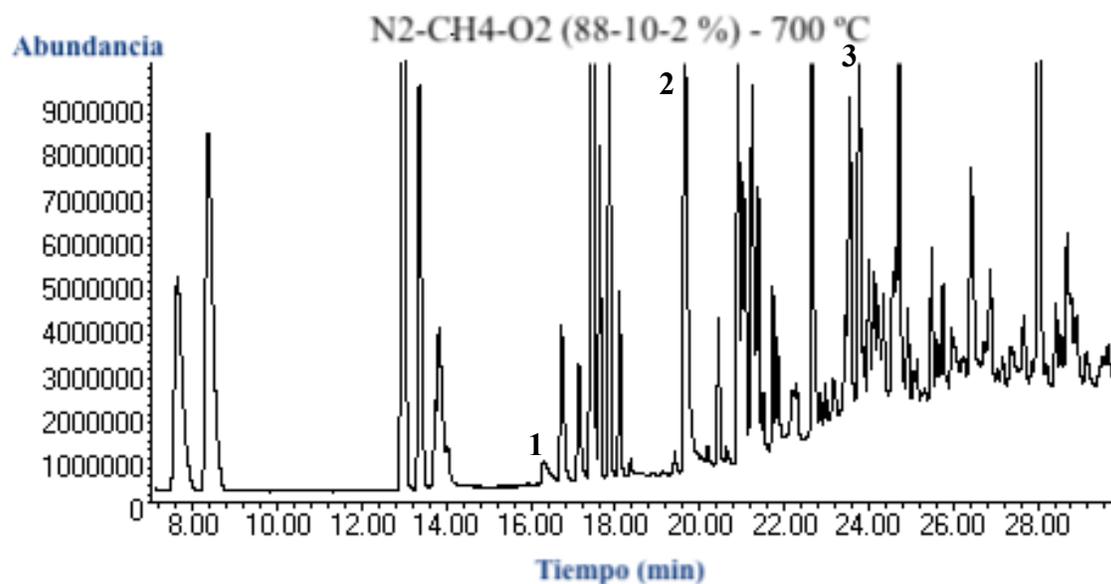


Figura 6. 14. Pirograma de los tholins extraídos de la simulación con composición $N_2-CH_4-O_2$ (88-10-2 %) a 700 °C. Identificación de compuestos: 16.2 min, metanol (1); 16.7 min, acetaldehído; 19.6 min, acetonitrilo (2); 20.9 min, acetona; 21.0 min, acrilonitrilo; 22.6 min, propanonitrilo; 23.5 min, metacrilonitrilo; 23.7 min, 2-butanona (3); 24.7 min, benceno; 26.4 min, 3-pentanona; 28.1 min, tolueno; 28.7 min, ciclopentanona; 29.5 min, benzonitrilo.

El aumento en abundancia de los picos cromatográficos seguidos en las **Figuras 6.12, 6.13 y 6.14** parece constante, sin embargo, el análisis detallado del área bajo la curva de los picos de interés es necesario si se quiere describir una tendencia. Al analizar meticulosamente la abundancia relativa de los hidrocarburos aromáticos y compuestos nitrogenados en el análisis de cada mezcla simuladora, como se observa en la **Figura 6.15**, es imposible identificar un patrón de aumento o disminución en función de la composición de la simulación, por lo que, los

productos de degradación observados son generados en proporciones similares independientemente de la presencia de compuestos traza oxigenados.

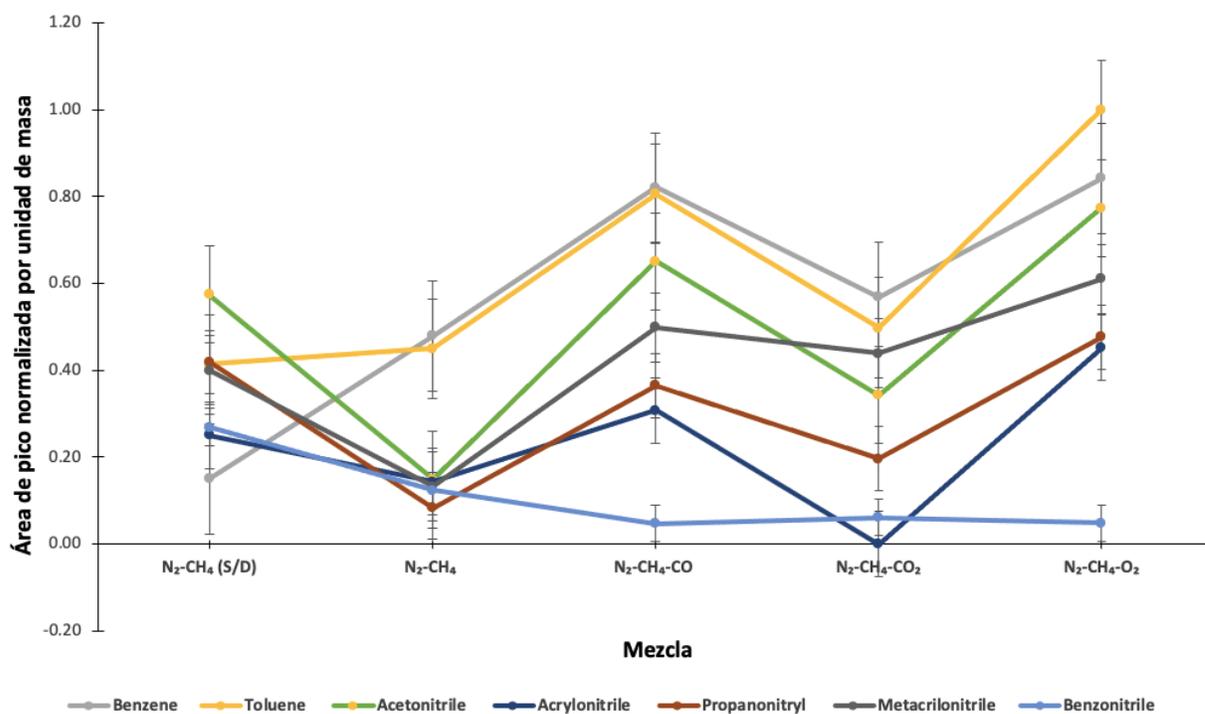


Figura 6. 15. Variación del área normalizada por unidad de masa de hidrocarburos aromáticos y compuestos nitrogenados identificados tras la pirólisis en función de la composición de la simulación experimental. S/D: Sin Disolvente.

Por otra parte, la presencia de compuestos oxigenados como compuestos de degradación de *tholins* en análisis térmicos si es una vertiente poco analizada en investigaciones precedentes. A pesar de que existe la identificación de compuestos oxigenados distintos al CO, CO₂ y H₂O en trabajos anteriores, la mayoría de autores adjudican la presencia de estos compuestos oxigenados a contaminación experimental, lo que involucra el clasificar estos resultados como irrelevantes (Ehrenfreund et al., 1995; Pietrogrande et al., 2001).

La determinación de la presencia de compuestos oxigenados, como alcoholes, aldehídos y cetonas dentro de las simulaciones experimentales realizadas en este trabajo no involucra la presencia de contaminantes como el factor principal en la síntesis de estos compuestos, sino que se atribuye directamente a la adición de compuestos oxigenados (CO , CO_2 y O_2) dentro de la mezcla simuladora.

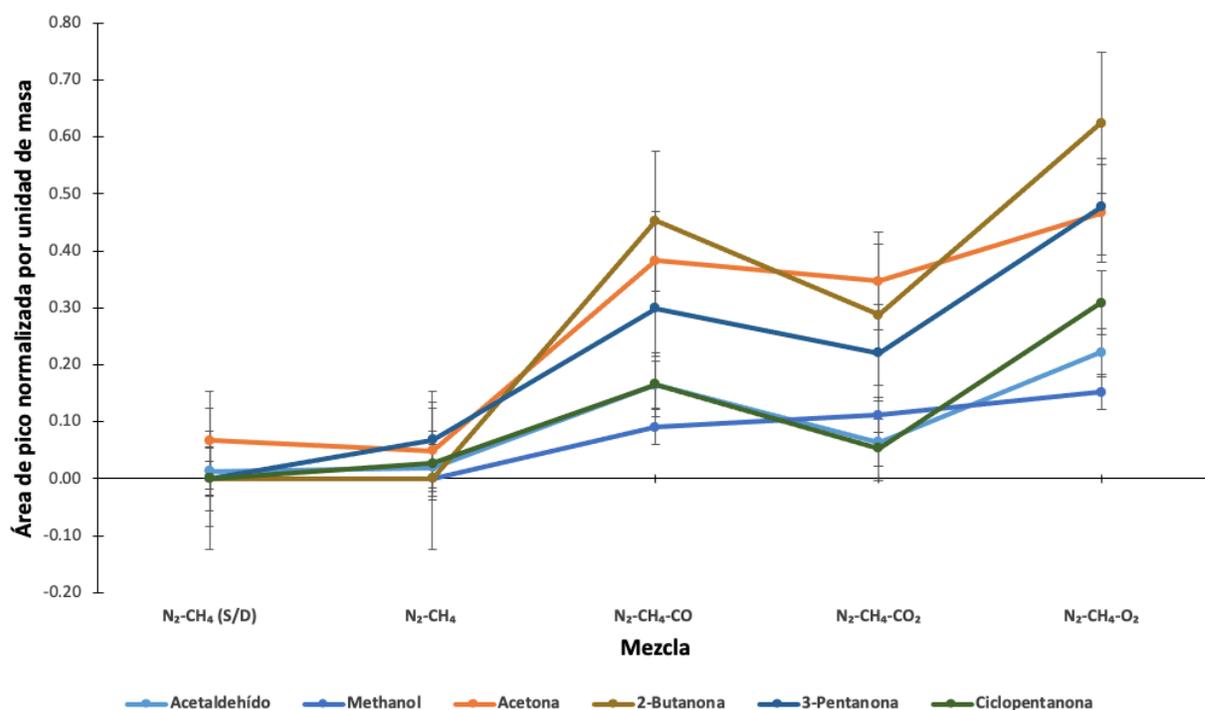


Figura 6. 16. Variación del área normalizada por unidad de masa de los compuestos orgánicos oxigenados identificados tras la pirólisis en función de la composición de la simulación experimental. S/D: Sin Disolvente.

La relación entre la abundancia relativa de los compuestos oxigenados identificados y la composición de la mezcla simuladora de la atmósfera de Titán se puede observar en la **Figura 6.16**, en donde se comprueba que existe una mayor abundancia de compuestos orgánicos oxigenados cuando se le adiciona a la mezcla un compuesto traza oxigenado. Adicionalmente, se observa la

abundancia relativa de los compuestos orgánicos de degradación oxigenados en la pirólisis de los aerosoles extraídos sin disolvente, ya que, de esta forma, se rechaza la idea de que la síntesis de dichos compuestos de degradación se pueda atribuir a la interacción de los *tholins* con el disolvente.

Al observar una tendencia clara en el aumento de los compuestos de degradación oxigenados aunado a la nula identificación de un patrón que modifique la abundancia de compuestos de degradación no oxigenados cuando existe la presencia de CO, CO₂ u O₂, se puede proponer que estos componentes oxigenados se “incorporan” en la estructura de los *tholins*, modificándola y generando una estructura química distinta, que se ve traducida en propiedades físicas y químicas distintas, como el color y/o polaridad.

6.4 El papel de los compuestos traza oxigenados en la formación de *tholins*

En contraposición con su abundancia en una atmósfera, los componentes traza presentan un aporte gigantesco a la química, dinámica y clima de un planeta o cuerpo planetario. En la Tierra, por ejemplo, componentes traza, como el H₂O y el O₃ completan procesos físicos y químicos que son y fueron fundamentales en la formación y conservación de la vida (el ciclo hidrológico y la capa de ozono). La nula consideración de la presencia de componentes minoritarios y traza en simulaciones experimentales debería generar resultados simples que no representarían del todo la fotoquímica de un planeta o cuerpo planetario.

Considerar al CO, CO₂ y O₂ en simulaciones atmosféricas de la atmósfera de Titán es algo que ya se ha presentado con anterioridad. Involucrar estos gases traza en una atmósfera tan característica, cómo lo es la atmósfera de Titán, debería arrojar resultados halagadores con respecto a la diversidad de compuestos orgánicos prebióticos gaseosos sintetizados fotoquímicamente. Sin embargo, no sucedió de esta forma en estudios precedentes, pues se presentó una limitada síntesis de compuestos orgánicos prebióticos gaseosos que se acompañó de una modificación visual (color) de los *tholins* generados, reafirmando que el aporte de estos gases no se ve reflejado en los productos gaseosos sintetizados fotoquímicamente, sino posiblemente en los sólidos (Mendoza-Téllez, 2020).

Como se observa en los resultados presentados en este trabajo, los componentes traza adicionados en un 2 % modifican la fotoquímica de la simulación experimental, generando especies que ayudan en la incorporación de compuestos químicos con distintos grupos funcionales (alcoholes, aldehídos y cetonas) a la estructura de los *tholins*. Lo que se traduce como la incorporación del oxígeno, proveniente de componentes traza, a aerosoles generados fotoquímicamente que, según lo que se sabe de Titán en la actualidad, se sedimentarían posteriormente en la superficie del satélite.

Al entender el papel que pueden tener estos compuestos traza en la fotoquímica del satélite, se puede promover no solo la propuesta de que los componentes traza en la atmósfera de Titán cumplen un papel similar al que cumplen estos en la atmósfera terrestre, sino también la hipótesis de la llegada del oxígeno a la

superficie del satélite y su posterior uso en la posible formación de moléculas prebióticas a través de la sedimentación de compuestos tipo *tholins*.

Comprender los mecanismos de adición de los compuestos traza oxigenados a los *tholins* sintetizados en este trabajo podría ser fundamental para comprender no sólo el posible origen de moléculas prebióticas en Titán, sino también para aportar una alternativa a la formación de moléculas orgánicas prebióticas complejas en la Tierra primitiva, pues se trata de moléculas fundamentales para el origen y evolución de vida tal como la conocemos.

De esta forma, las perspectivas del presente trabajo involucran, por una parte, la comprensión de los mecanismos de adición de los compuestos traza a los *tholins* con la finalidad de comprender si se puede realizar una similitud entre Titán y la Tierra primitiva; y por otra parte, la identificación de la participación de los componentes traza de la atmósfera de Titán en otros procesos climáticos, físicos o químicos que sean fundamentales en la dinámica del satélite. Perspectivas que están de la mano de la investigación a profundidad de Titán por medio de misiones espaciales, planeadas para años posteriores, motivadas a estudiar y comprender mejor este cuerpo planetario.

Capítulo 7. Conclusiones

Mediante los estudios de solubilidad y los análisis térmicos realizados, se determinó que la metodología de extracción propuesta (descrita en la sección 4.3.3 de este trabajo) presenta consistencia y repetibilidad, por lo que el uso de dicha metodología de extracción podría representar beneficios al ser utilizada como base de metodologías experimentales que puedan ser empleadas por rovers o sondas de descenso en próximas misiones espaciales.

De los análisis realizados utilizando *Py-GC-MS* se lograron identificar cerca de 13 diferentes compuestos de degradación, entre los cuales se encuentran hidrocarburos aromáticos, compuestos nitrogenados y compuestos oxigenados. La composición de la mezcla simuladora de la atmósfera de Titán fue el factor limitante en la variación de la abundancia de los compuestos identificados, reafirmando así la importancia de los compuestos traza en la química de la atmósfera de dicho satélite, entre ellos el CO y CO₂, compuestos que han sido identificados en Titán por las misiones *Voyager I* y *Cassini-Huygens*.

Existe una tendencia clave en la abundancia de los compuestos de degradación oxigenados identificados en los análisis realizados en este trabajo. Los compuestos orgánicos oxigenados se presentan en mayores abundancias en las mezclas simuladoras que tienen presencia de monóxido de carbono, dióxido de carbono y oxígeno molecular, lo cual, sumado a la inexistente aparición de un patrón en la abundancia de compuestos

de degradación no oxigenados, reafirma que el CO, CO₂ y O₂ se incorporan a la estructura de los *tholins*.

La incorporación de los componentes minoritarios en la estructura de los aerosoles generados en las simulaciones experimentales realizadas en este trabajo explica satisfactoriamente la ausencia de compuestos orgánicos oxigenados gaseosos en simulaciones realizadas con anterioridad en nuestro grupo de trabajo, y reintroduce la importancia en la comprensión del rol de los gases traza dentro de una atmósfera planetaria, en específico en la atmósfera de Titán.

La comprensión del mecanismo o mecanismos de adición de los compuestos traza oxigenados a los *tholins* generados en este trabajo podría aportar información con respecto al entendimiento más a profundidad de los procesos químicos, físicos, dinámicos y climáticos en los cuales pueden participar dichos componentes minoritarios; sumado a las aportaciones que se relacionen con la formación y disponibilidad de moléculas prebióticas tanto en Titán como en la Tierra primitiva.

Capítulo 8. Perspectivas

Tomando como punto de partida los resultados obtenidos, se pueden proponer tres principales perspectivas del presente trabajo, todo esto sin dejar de lado la necesidad de acompañar cada una de estas perspectivas con la exploración espacial a través de distintos tipos de misiones espaciales que se encarguen del estudio de la atmósfera y superficie de Titán.

Dada la incorporación de los componentes traza oxigenados a las cadenas de aerosoles, también denominados como compuestos tholins, sintetizados en las simulaciones de la atmósfera de Titán realizadas en este trabajo, se puede proponer como principal perspectiva de trabajo el estudio y entendimiento del mecanismo fotoquímico de dicha incorporación; haciendo posible con esto, el esclarecer la importancia de los componentes traza en la atmósfera de cualquier cuerpo planetario y a la vez plantear la aparición de iones generados en el ya mencionado mecanismo de incorporación a otros procesos atmosféricos y/o climáticos importantes dentro de Titán o de la Tierra primitiva.

Adicionalmente, existe la posibilidad de que dicha adición de los componentes traza oxigenados a las cadenas de aerosoles este condicionada por el tipo de irradiación realizado en el presente trabajo, por lo que se puede proponer el uso de diferentes fuentes radiativas en experimentos similares a los realizados, con la finalidad de comprender la importancia del tipo de energía dentro del mecanismo de adición del

oxígeno y así hacer similitudes con cuerpos planetarios en los que prevalece o prevaleció radiación de distintos tipos.

Finalmente, el considerar cualquier tipo de componente traza dentro de simulaciones teóricas y experimentales de distintos cuerpos planetarios, como Venus, Marte o incluso distintos satélites helados, puede ser otra perspectiva de trabajo relacionada con lo recopilado por la presente tesis. Pues el entendimiento de los procesos atmosféricos de cuerpos planetarios y su relación con el origen y evolución de la vida es algo relativamente nuevo dentro del estudio de las ciencias espaciales y la astrobiología.

Anexo 1. Espectros de masas

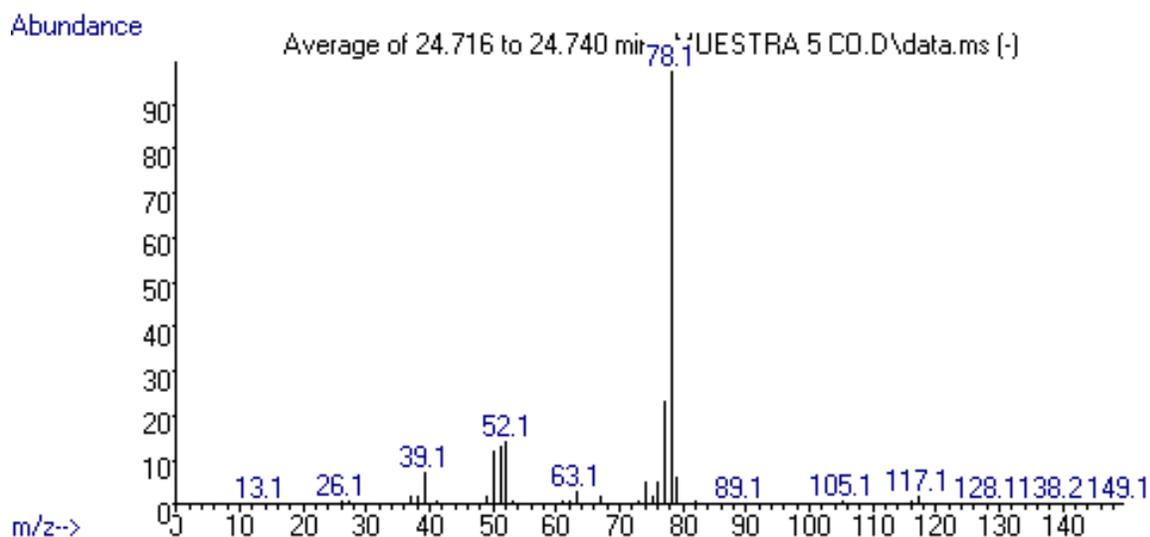


Figura A1.1. Espectro de masas del pico con un tiempo de retención de 24.716, identificado como benceno (C_6H_6), correspondiente al pirograma de la muestra pirolizada a 700 °C. Muestra de aerosoles recolectados, utilizando metanol como disolvente, de la simulación con composición N_2-CH_4-CO (88-10-2 %).

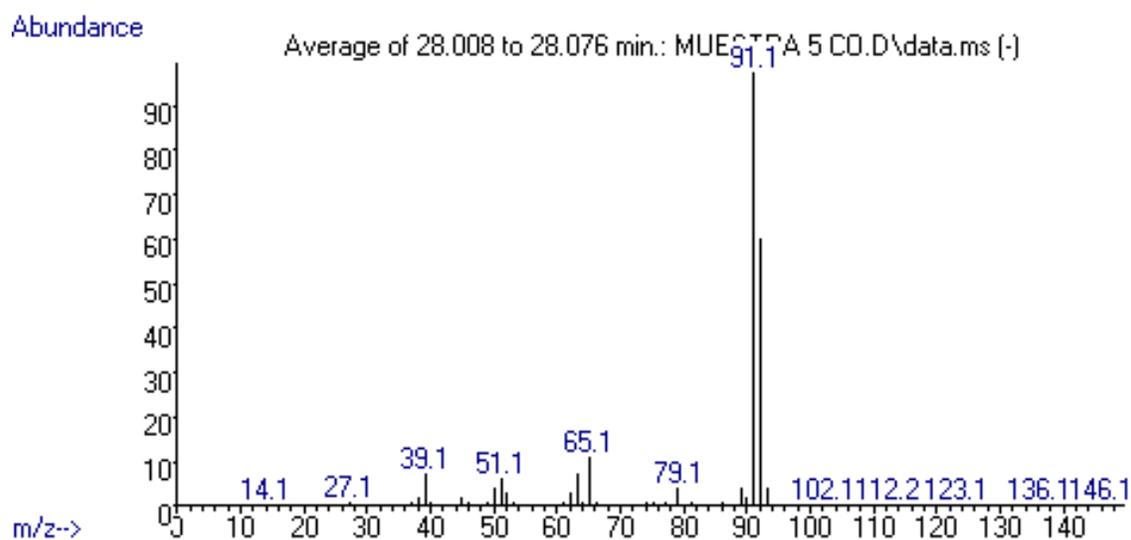


Figura A1.2. Espectro de masas del pico con un tiempo de retención de 28.076, identificado como tolueno (C_7H_8), correspondiente al pirograma de la muestra pirolizada a 700 °C. Muestra de aerosoles recolectados, utilizando metanol como disolvente, de la simulación con composición N_2-CH_4-CO (88-10-2 %).

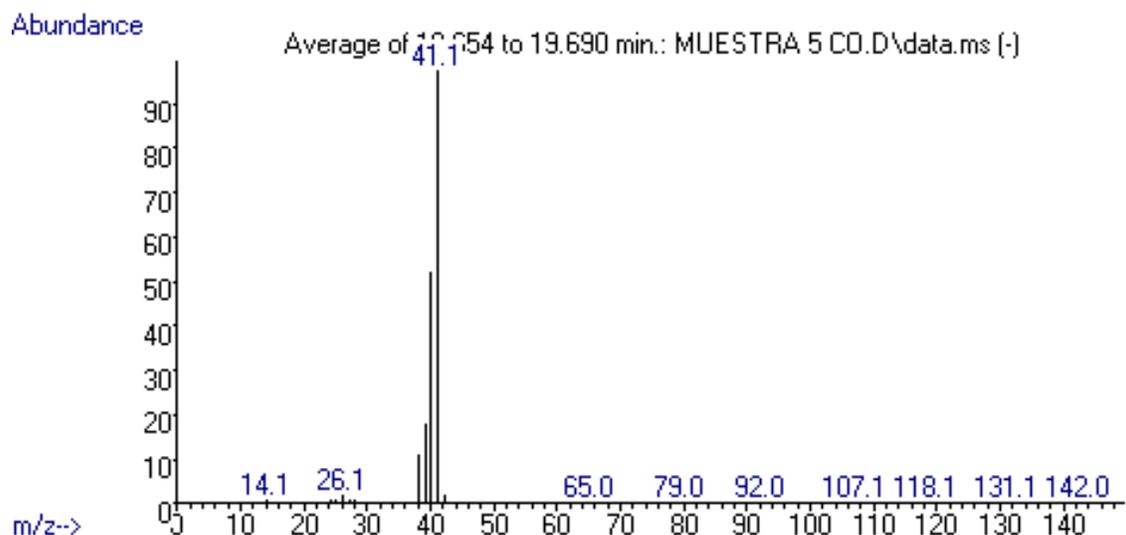


Figura A1.3. Espectro de masas del pico con un tiempo de retención de 19.690, identificado como acetonitrilo (C_2H_3N), correspondiente al pirograma de la muestra pirolizada a 700 °C. Muestra de aerosoles recolectados, utilizando metanol como disolvente, de la simulación con composición N_2-CH_4-CO (88-10-2 %).

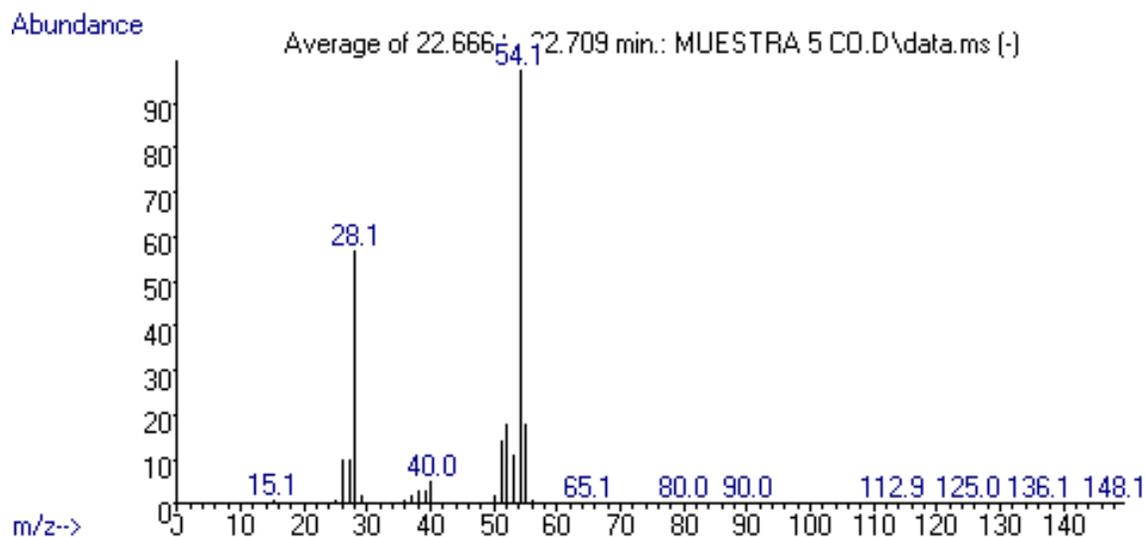


Figura A1.4. Espectro de masas del pico con un tiempo de retención de 22.709, identificado como propanonitrilo (C_3H_5N), correspondiente al pirograma de la muestra pirolizada a 700 °C. Muestra de aerosoles recolectados, utilizando metanol como disolvente, de la simulación con composición N_2-CH_4-CO (88-10-2 %).

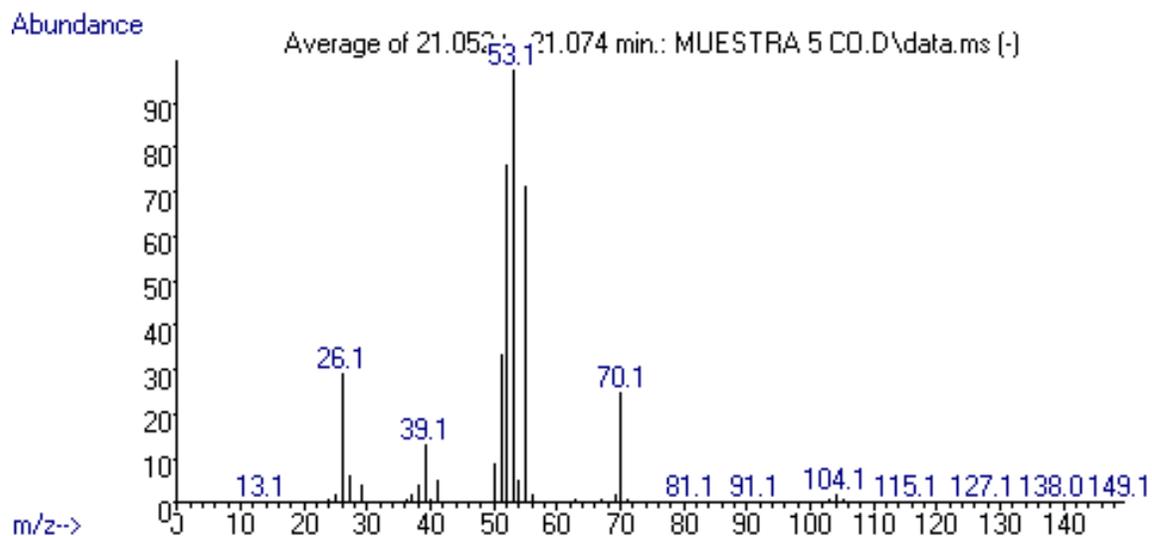


Figura A1.5. Espectro de masas del pico con un tiempo de retención de 21.074, identificado como acrilonitrilo (C_3H_3N), correspondiente al pirograma de la muestra pirolizada a 700 °C. Muestra de aerosoles recolectados, utilizando metanol como disolvente, de la simulación con composición N_2-CH_4-CO (88-10-2 %).

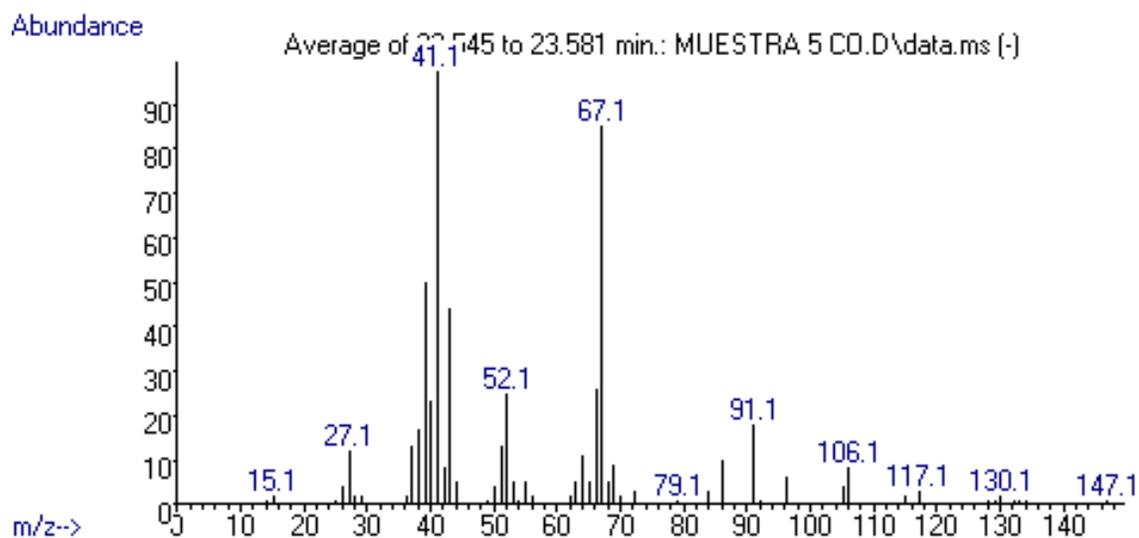


Figura A1.6. Espectro de masas del pico con un tiempo de retención de 23.581, identificado como metacrilonitrilo (C_4H_5N), correspondiente al pirograma de la muestra pirolizada a 700 °C. Muestra de aerosoles recolectados, utilizando metanol como disolvente, de la simulación con composición N_2-CH_4-CO (88-10-2 %).

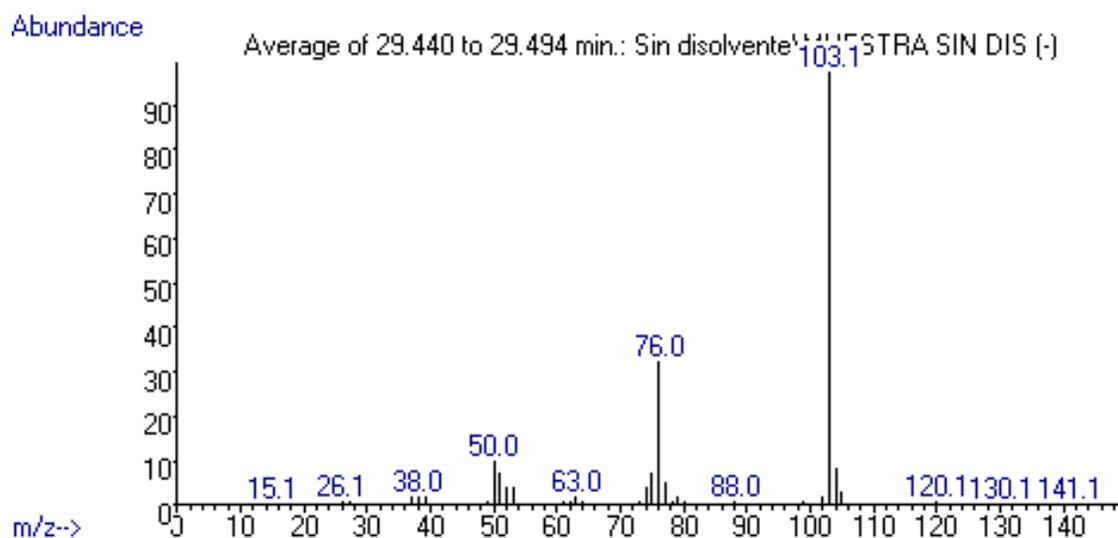


Figura A1.7. Espectro de masas del pico con un tiempo de retención de 28.494, identificado como benzonitrilo (C_7H_5N), correspondiente al pirograma de la muestra pirolizada a 700 °C. Muestra de aerosoles recolectados sin utilizar disolvente alguno, de la simulación con composición N_2-CH_4 (90-10 %).

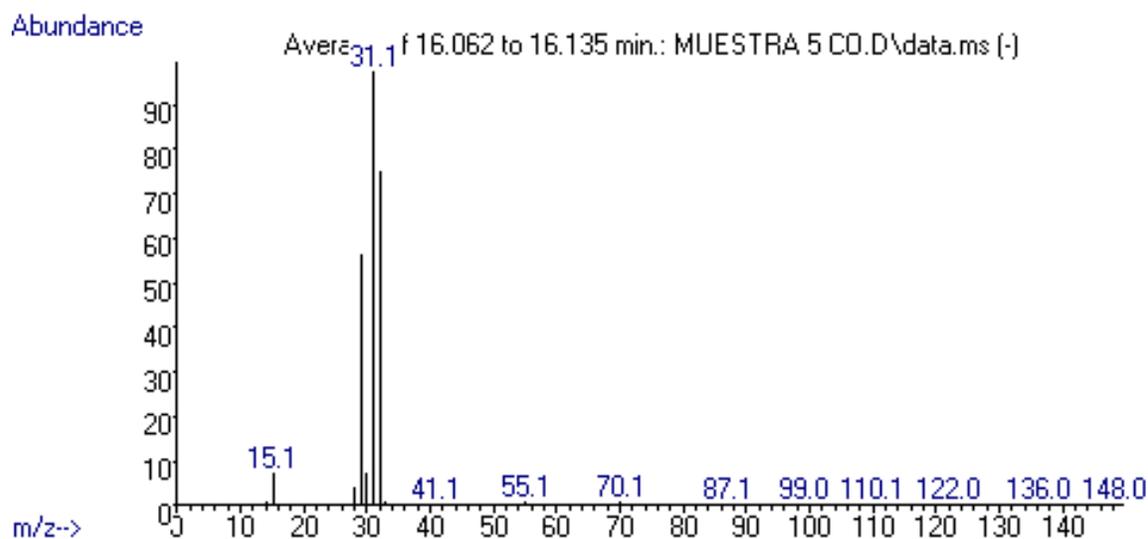


Figura A1.8. Espectro de masas del pico con un tiempo de retención de 16.135, identificado como metanol (CH_4O), correspondiente al pirograma de la muestra pirolizada a 700 °C. Muestra de aerosoles recolectados, utilizando metanol como disolvente, de la simulación con composición N_2-CH_4-CO (88-10-2 %).

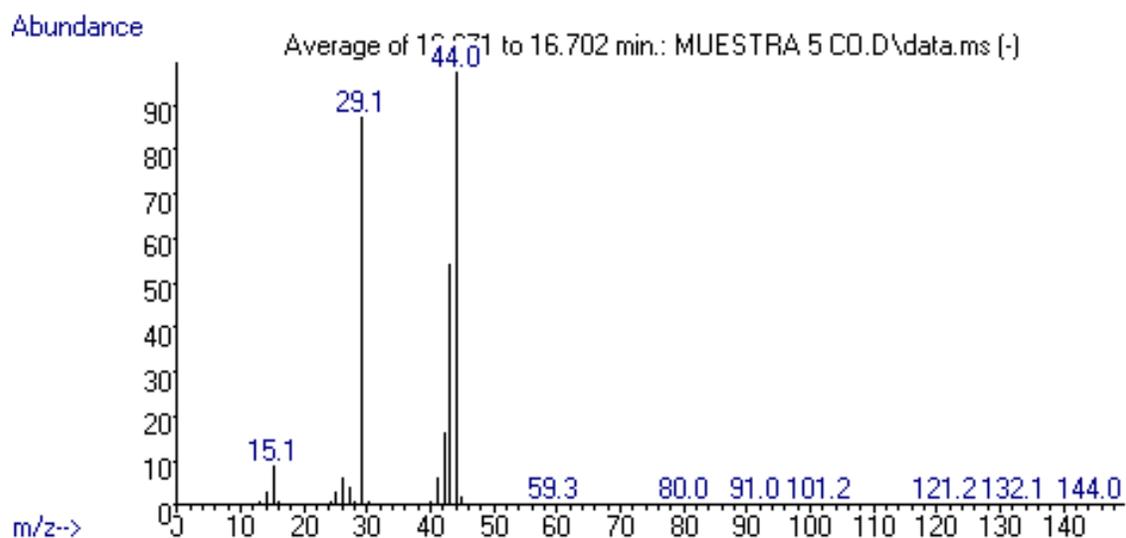


Figura A1.9. Espectro de masas del pico con un tiempo de retención de 16.702, identificado como acetaldehído (C_2H_4O), correspondiente al pirograma de la muestra pirolizada a 700 °C. Muestra de aerosoles recolectados, utilizando metanol como disolvente, de la simulación con composición N_2-CH_4-CO (88-10-2 %).

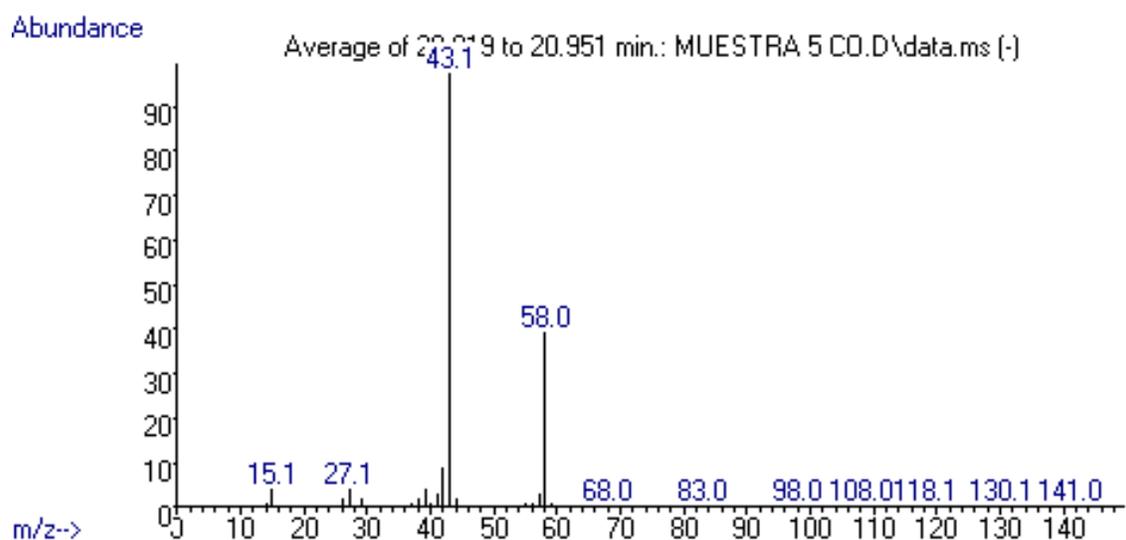


Figura A1.10. Espectro de masas del pico con un tiempo de retención de 20.951, identificado como acetona (C_3H_6O), correspondiente al pirograma de la muestra pirolizada a 700 °C. Muestra de aerosoles recolectados, utilizando metanol como disolvente, de la simulación con composición N_2-CH_4-CO (88-10-2 %).

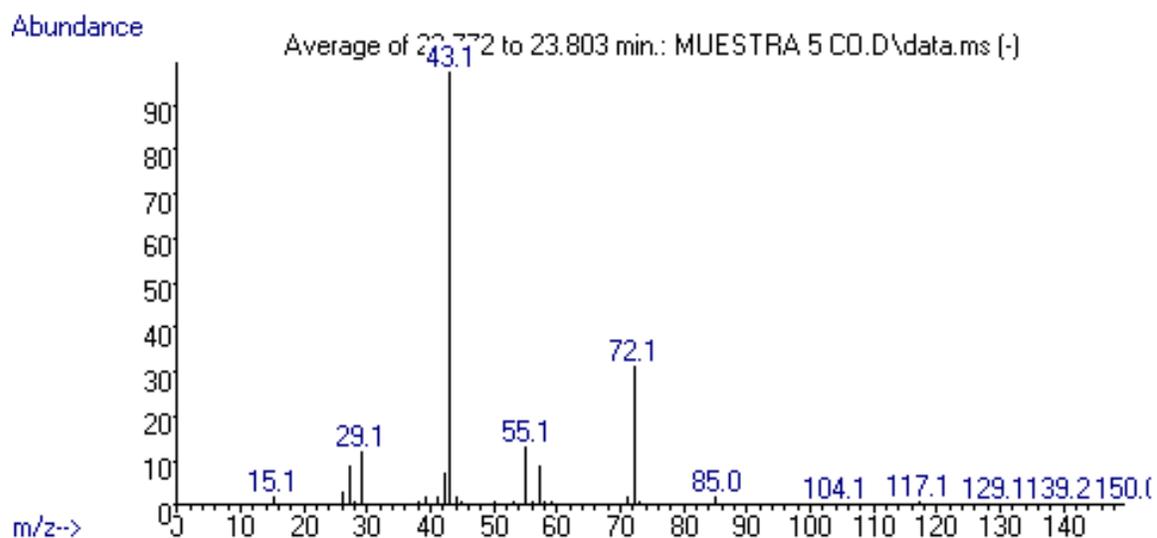


Figura A1.11. Espectro de masas del pico con un tiempo de retención de 23.803, identificado como 2-butanona (C_4H_8O), correspondiente al pirograma de la muestra pirolizada a 700 °C. Muestra de aerosoles recolectados, utilizando metanol como disolvente, de la simulación con composición N_2-CH_4-CO (88-10-2 %).

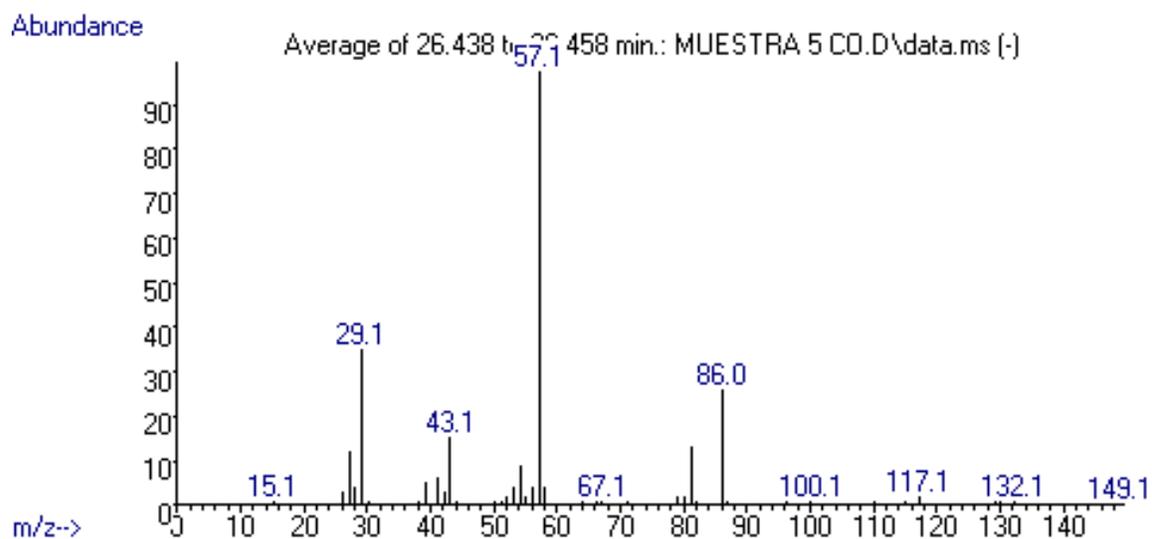


Figura A1.12. Espectro de masas del pico con un tiempo de retención de 26.458, identificado como 3-pentanona ($C_5H_{10}O$), correspondiente al pirograma de la muestra pirolizada a 700 °C. Muestra de aerosoles recolectados, utilizando metanol como disolvente, de la simulación con composición N_2-CH_4-CO (88-10-2 %).

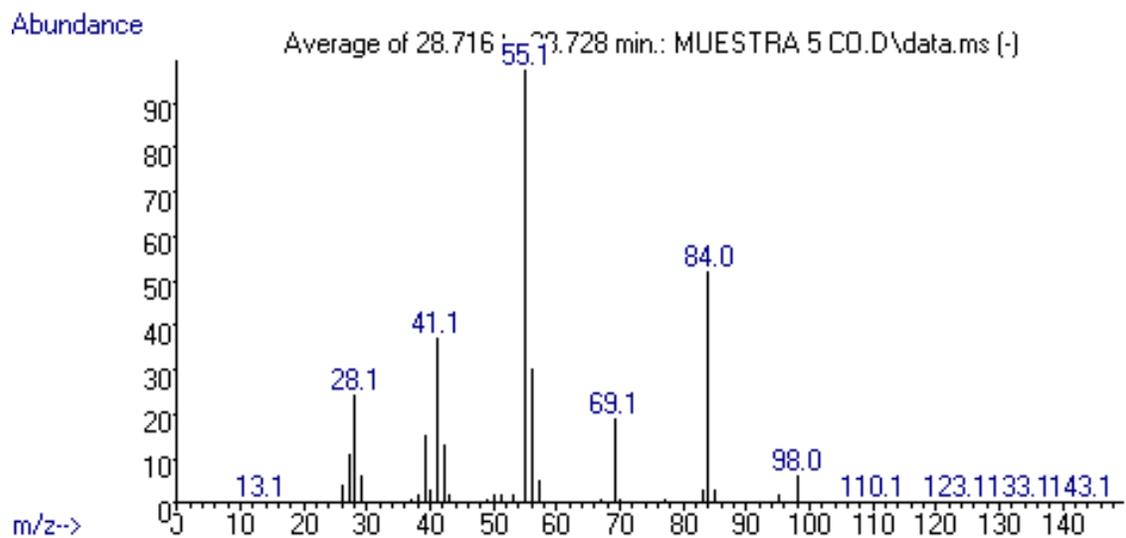


Figura A1.13. Espectro de masas del pico con un tiempo de retención de 28.728, identificado como ciclopentanona (C_5H_8O), correspondiente al pirograma de la muestra pirolizada a 700 °C. Muestra de aerosoles recolectados, utilizando metanol como disolvente, de la simulación con composición N_2-CH_4-CO (88-10-2 %).

Anexo 2. Pirogramas

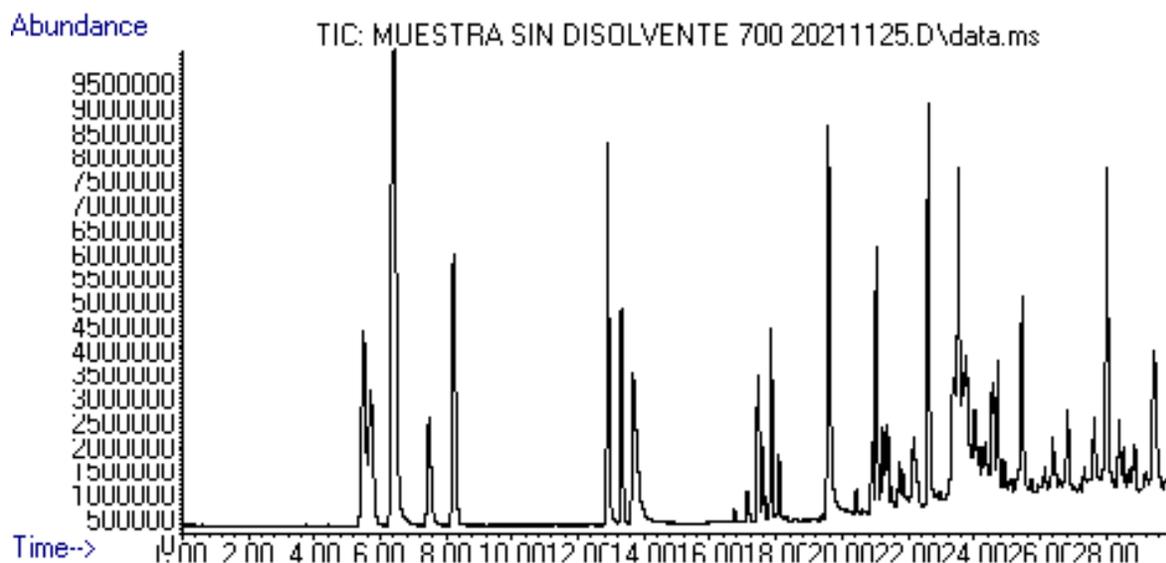


Figura A2.1. Pirograma a 700 °C correspondiente a los aerosoles recolectados, sin utilizar disolvente alguno, de la simulación con composición N₂-CH₄ (90-10 %). Tiempo en minutos. Identificación de compuestos: 19.6 min, acetonitrilo; 21.0 min, acrilonitrilo; 22.6 min, propanonitrilo; 23.5 min, metacrilonitrilo; 24.7 min, benceno; 28.1 min, tolueno; 29.5 min, benzonitrilo.

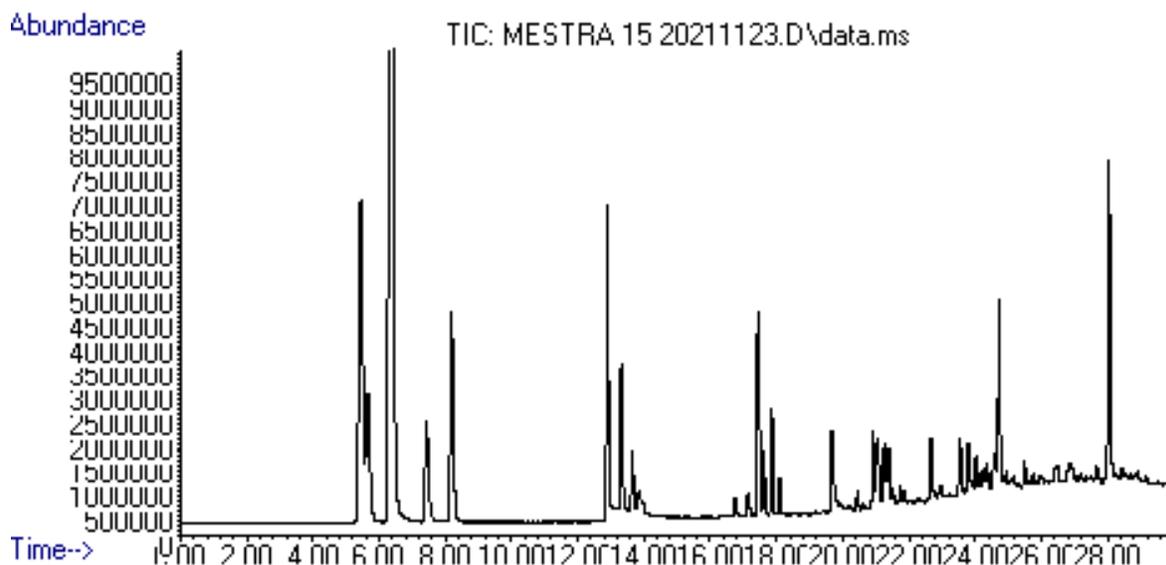


Figura A2.2. Pirograma a 700 °C correspondiente a los aerosoles recolectados, utilizando metanol como disolvente, de la simulación con composición N₂-CH₄ (90-10 %). Tiempo en minutos. Identificación de compuestos: 16.2 min, metanol; 19.6 min, acetonitrilo; 21.0 min,

acrilonitrilo; 22.6 min, propanonitrilo; 23.5 min, metacrilonitrilo; 24.7 min, benceno; 28.1 min, tolueno; 29.5 min, benzonitrilo.

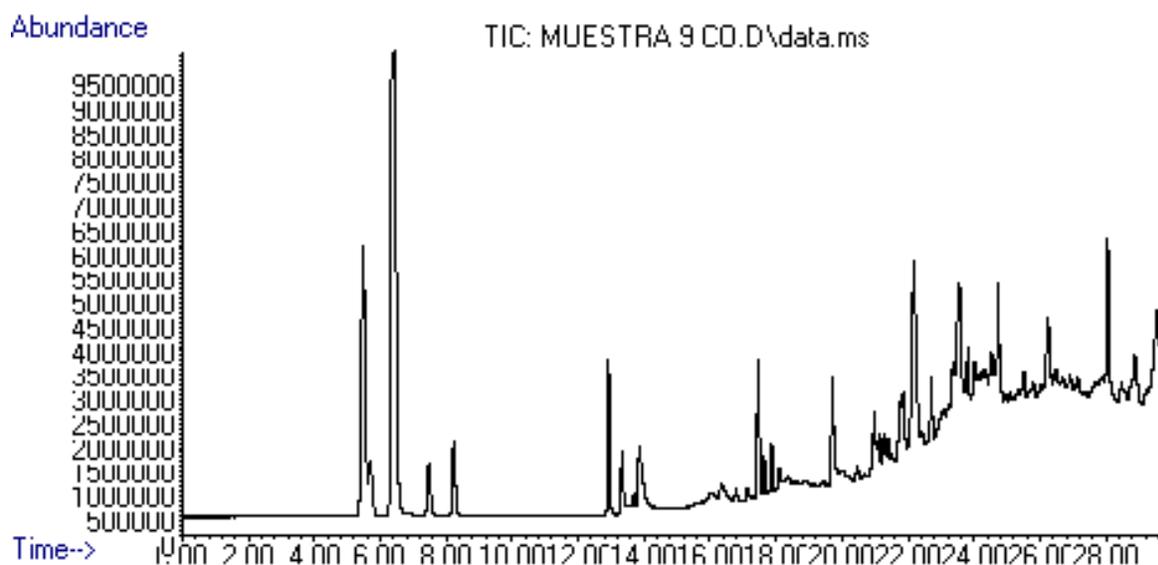


Figura A2.3. Pirograma a 700 °C correspondiente a los aerosoles recolectados, utilizando metanol como disolvente, de la simulación con composición N₂-CH₄-CO (88-10-2 %). Tiempo en minutos. Identificación de compuestos: 16.2 min, metanol; 16.7 min, acetaldehído; 19.6 min, acetonitrilo; 20.9 min, acetona; 21.0 min, acrilonitrilo; 22.6 min, propanonitrilo; 23.5 min, metacrilonitrilo; 23.7 min, 2-butanona; 24.7 min, benceno; 26.4 min, 3-pentanona; 28.1 min, tolueno; 28.7 min, ciclopentanona; 29.5 min, benzonitrilo.

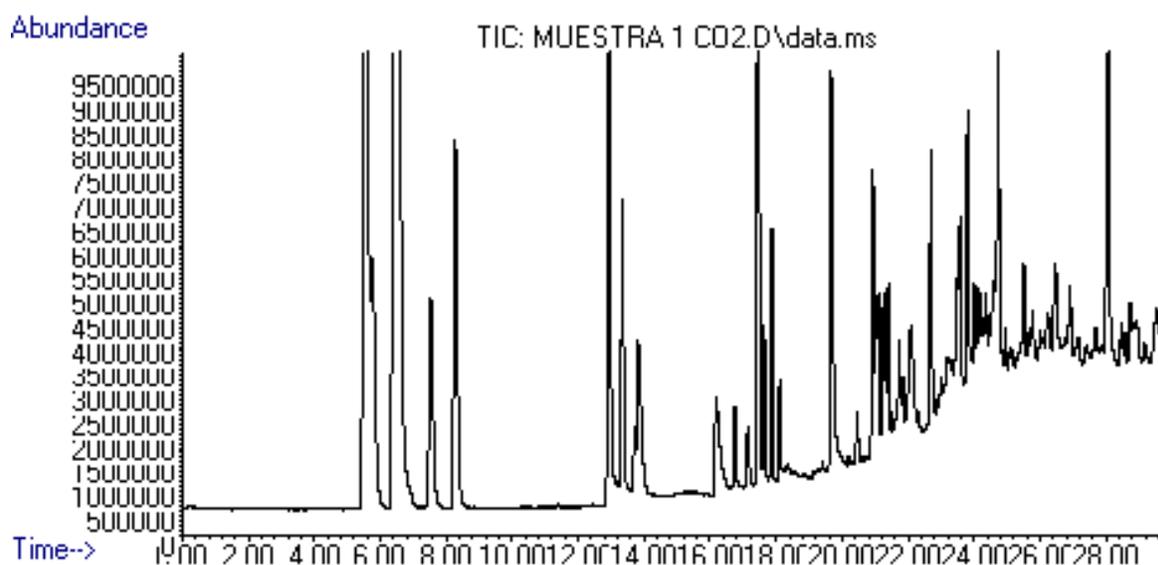


Figura A2.4. Pirograma a 700 °C correspondiente a los aerosoles recolectados, utilizando metanol como disolvente, de la simulación con composición N₂-CH₄-CO₂ (88-10-2 %). Tiempo en minutos. Identificación de compuestos: 16.2 min, metanol; 16.7 min, acetaldehído; 19.6 min, acetonitrilo; 20.9 min, acetona; 21.0 min, acrilonitrilo; 22.6 min, propanonitrilo; 23.5 min, metacrilonitrilo; 23.7 min, 2-butanona; 24.7 min, benceno; 26.4 min, 3-pentanona; 28.1 min, tolueno; 28.7 min, ciclopentanona; 29.5 min, benzonitrilo.

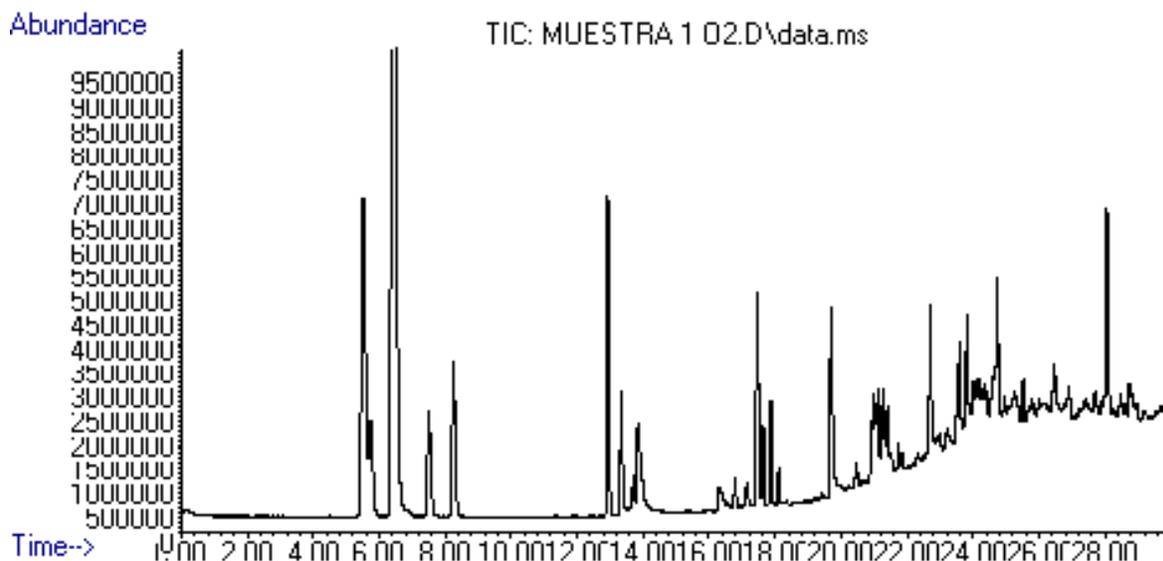


Figura A2.5. Pirograma a 700 °C correspondiente a los aerosoles recolectados, utilizando metanol como disolvente, de la simulación con composición N₂-CH₄-O₂ (88-10-2 %). Tiempo en minutos. Identificación de compuestos: 16.2 min, metanol; 16.7 min, acetaldehído; 19.6 min, acetonitrilo; 20.9 min, acetona; 21.0 min, acrilonitrilo; 22.6 min, propanonitrilo; 23.5 min, metacrilonitrilo; 23.7 min, 2-butanona; 24.7 min, benceno; 26.4 min, 3-pentanona; 28.1 min, tolueno; 28.7 min, ciclopentanona; 29.5 min, benzonitrilo.

Anexo 3. Parámetros Cromatográficos

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

Primeramente, se presenta un ejemplo de cálculo de la selectividad (α) entre los picos del benceno y tolueno utilizando el pirograma correspondiente a la identificación de los compuestos de degradación de *tholins* generados en una simulación de la atmósfera de Titán con composición N₂-CH₄ (90 %-10 %).

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

Compuesto de interés	t _r (min)
Benceno (C ₆ H ₆)	24.712
Tolueno (C ₇ H ₈)	28.039
Tiempo cero (t ₀)	7.460

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

$$t_r' = t_r - t_0 = 24.712 \text{ min} - 7.460 \text{ min} = 17.252 \text{ min}$$

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

$$\kappa'_{C_6H_6} = \frac{t_r'}{t_0} = \frac{17.252 \text{ min}}{7.460 \text{ min}} = 2.313$$

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

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

Compuesto de interés	t_r' (min)	κ'
Benceno (C ₆ H ₆)	17.252	2.313
Tolueno (C ₇ H ₈)	20.579	2.759

Finalmente, utilizando el factor de capacidad (κ') del benceno y tolueno se obtiene la selectividad (α).

$$\alpha = \frac{\kappa'_{C_7H_8}}{\kappa'_{C_6H_6}} = \frac{2.759}{2.313} = 1.193$$

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

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

Compuestos de interés	Selectividad (α)
Benceno (C ₆ H ₆) y tolueno (C ₇ H ₈)	1.193
Acetonitrilo (C ₂ H ₃ N) y acrilonitrilo (C ₃ H ₃ N)	1.114

Por otro lado, para comprobar el buen funcionamiento de la columna, se presenta a continuación, un ejemplo de cálculo del número de platos teóricos (N) y altura equivalente a un plato teórico (H), utilizando de nuevo los datos pertenecientes al pico cromatográfico del benceno, tomados del pirograma correspondiente a la

identificación de los compuestos de degradación de *tholins* generados en una simulación de la atmósfera de Titán con composición N₂-CH₄ (90 %-10 %).

Tabla A3. 4. *Parámetros pertenecientes al pico cromatográfico del benceno en el cromatograma correspondiente a la identificación de los compuestos de degradación de tholins generados en una simulación de la atmósfera de Titán con composición N₂-CH₄ (90 %-10 %).*

Parámetro cromatográfico	Dato numérico
Tiempo de retención (t _r)	24.712 min
Anchura del pico a la base (W _b)	0.084 min
Lóngitud de la columna (L)	30 000 mm

$$N = 16 \left(\frac{t_r}{W_b} \right)^2 = 16 \left(\frac{24.712 \text{ min}}{0.084 \text{ min}} \right)^2 = 1\,384\,768.580$$

$$H = \frac{L}{N} = \frac{30000 \text{ mm}}{1\,384\,768.580} = 0.022 \text{ mm}$$

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

Debido a la nula presencia de problemas al analizar los compuestos de interés, no se calculó el parámetro cromatográfico conocido como resolución (R_s), el cuál indica el grado de separación entre dos picos adyacentes. Sin embargo, se presenta a continuación la manera correcta de calcular dicho parámetro. La

presencia de una resolución (R_s) mayor o igual a 1, indica una separación exitosa y por lo tanto un mayor grado de eficiencia en el análisis realizado.

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

Referencias

- Atreya, S. K., Adams, E. Y., Niemann, H. B., Demick-Montelara, J. E., Owen, T. C., Fulchignoni, M., Ferri, F., & Wilson, E. H. (2006). Titan's methane cycle. *Planetary and Space Science*, *54*(12), 1177–1187. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2006.05.028>
- Cable, M. L., Hörst, S. M., Hodyss, R., Beauchamp, P. M., Smith, M. A., & Willis, P. A. (2012). Titan tholins: Simulating Titan organic chemistry in the Cassini-Huygens era. *Chemical Reviews*, *112*(3), 1882–1909. <https://doi.org/10.1021/cr200221x>
- Carrasco, N., Bourgalais, J., Vettier, L., Pernot, P., Giner, E., & Spezia, R. (2022). *A missing link in the nitrogen-rich organic chain on Titan*. 1–13. <http://arxiv.org/abs/2204.11281>
- Coll, P. J., Bernard, J.-M., Navarro-González, R., & Raulin, F. (2003). Oxirane: an exotic oxygenated organic compound on Titan. *The Astrophysical Journal*, *598*, 700–703.
- Coll, P., Navarro-González, R., Szopa, C., Poch, O., Ramírez, S. I., Coscia, D., Raulin, F., Cabane, M., Buch, A., & Israël, G. (2013). Can laboratory tholins mimic the chemistry producing Titan's aerosols? A review in light of ACP experimental results. *Planetary and Space Science*, *77*, 91–103. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2012.07.006>
- Coll, Patrice, Coscia, D., Gazeau, M. C., Guez, L., & Raulin, F. (1998). Review and latest results of laboratory investigations of titan's aerosols. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, *28*(2), 195–213. <https://doi.org/10.1023/A:1006521601133>
- Córdoba, M. F. (2019). *Caracterización del aerosol atmosférico en la península de yucatán y su potencial influencia en los patrones de precipitación regionales*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Coustenis, a, & Salama, a. (1998). Evidence for water vapor in Titan's atmosphere from

- ISO/SWS data. *Astronomy and Astrophysics*, 336(January 1997), L85–L89.
- Cravens, T. E., Robertson, I. P., Ledvina, S. A., Mitchell, D., Krimigis, S. M., & Waite, J. H. (2008). Energetic ion precipitation at Titan. *Geophysical Research Letters*, 35(3), 2–5. <https://doi.org/10.1029/2007GL032451>
- de Kok, R., Irwin, P. G. J., Teanby, N. A., Lellouch, E., Bézard, B., Vinatier, S., Nixon, C. A., Fletcher, L., Howett, C., Calcutt, S. B., Bowles, N. E., Flasar, F. M., & Taylor, F. W. (2007). Oxygen compounds in Titan's stratosphere as observed by Cassini CIRS. *Icarus*, 186(2), 354–363. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2006.09.016>
- De La Fuente, J. L., Ruiz-Bermejo, M., Menor-Salván, C., & Osuna-Esteban, S. (2013). Pyrolysis study of hydrophobic tholins by TG-MS, TG, DTA and DSC methods. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 111(3), 1699–1706. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-2141-1>
- De La Rosa, J. G. (2001). *Estudio de irradiaciones tipo relámpago en una atmósfera simulada de Titán*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Delitsky, M. L., & McKay, C. P. (2010). The photochemical products of benzene in Titan's upper atmosphere. *Icarus*, 207(1), 477–484. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2009.11.002>
- Deng, X. L., Shi, C. E., Wu, B. W., Yang, Y. J., Jin, Q., Wang, H. L., Zhu, S., & Yu, C. (2016). Characteristics of the water-soluble components of aerosol particles in Hefei, China. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 42, 32–40. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.07.010>
- Dobrijevic, M., Loison, J. C., Hickson, K. M., & Gronoff, G. (2016). 1D-coupled photochemical model of neutrals, cations and anions in the atmosphere of Titan. *Icarus*, 268, 313–339. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2015.12.045>
- Dunaeva, A. N., Kronrod, V. A., & Kuskov, O. L. (2016). Physico-chemical models of the internal structure of partially differentiated Titan. *Geochemistry International*, 54(1), 27–47. <https://doi.org/10.1134/S0016702916010043>

- Ehrenfreund, P., Boon, J. J., Commandeur, J., Sagan, C., Thompson, W. R., & Khare, B. (1995). Analytical pyrolysis experiments of Titan aerosol analogues in preparation for the Cassini Huygens mission. *Advances in Space Research*, *15*(3), 335–342.
[https://doi.org/10.1016/S0273-1177\(99\)80105-7](https://doi.org/10.1016/S0273-1177(99)80105-7)
- Fitzgerald, J. W. (1991). Marine aerosols: A review. *Atmospheric Environment Part A, General Topics*, *25*(3–4), 533–545. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(91\)90050-H](https://doi.org/10.1016/0960-1686(91)90050-H)
- Gargaud, M. (2015). Encyclopedia of Astrobiology. In *Encyclopedia of Astrobiology*.
<https://doi.org/10.1007/978-3-662-44185-5>
- Graham, B., Mayol-Bracero, O. L., Guyon, P., Roberts, G. C., Decesari, S., Facchini, M. C., Artaxo, P., Maenhaut, W., Köll, P., & Andreae, M. O. (2002). Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia 1. Characterization by NMR and GC-MS. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, *107*(20), LBA 14-1-LBA 14-16.
<https://doi.org/10.1029/2001JD000336>
- Hartmann, D. L. (2016). Global Physical Climatology. In *Elsevier* (Vol. 1, Issue 2). Elsevier.
<https://doi.org/10.1063/1.2995572>
- Haywood, J., & Boucher, O. (2000). Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: A review. *Reviews of Geophysics*, *38*(4), 513–543.
<https://doi.org/10.1029/1999RG000078>
- He, J., Buch, A., Carrasco, N., & Szopa, C. (2015). Thermal degradation of organics for pyrolysis in space: Titan’s atmospheric aerosol case study. *Icarus*, *248*, 205–212.
<https://doi.org/10.1016/j.icarus.2014.10.010>
- Hickson, K. M., Loison, J. C., Cavalié, T., Hébrard, E., & Dobrijevic, M. (2014). The evolution of infalling sulfur species in Titan’s atmosphere. *Astronomy and Astrophysics*, *572*, 1–6.
<https://doi.org/10.1051/0004-6361/201424703>

- Hörst, S. M. (2017). Titan's atmosphere and climate. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 122(3), 432–482. <https://doi.org/10.1002/2016JE005240>
- Israël, G., Szopa, C., Raulin, F., Cabane, M., Niemann, H. B., Atreya, S. K., Bauer, S. J., Brun, J. F., Chassefière, E., Coll, P., Condé, E., Coscia, D., Hauchecorne, A., Millian, P., Nguyen, M. J., Owen, T., Riedler, W., Samuelson, R. E., Siguier, J. M., ... Vidal-Madjar, C. (2005). Complex organic matter in Titan's atmospheric aerosols from in situ pyrolysis and analysis. *Nature*, 438(7069), 796–799. <https://doi.org/10.1038/nature04349>
- Ivlev, L. S. (2010). Atmospheric Aerosols. *Aerosols - Science and Technology*, 343–378. <https://doi.org/10.1002/9783527630134.ch12>
- Jacob, D. J. (1999). Introduction to atmospheric chemistry. In *Princeton University Press* (Vol. 1, Issue 1).
- Khare, B. N., Sagan, C., Thompson, W. R., Arakawa, E. T., Suits, F., Callcott, T. A., Williams, M. W., Shrader, S., Ogino, H., Willingham, T. O., & Nagy, B. (1984). The organic aerosols of Titan. *Advances in Space Research*, 4(12), 59–68. [https://doi.org/10.1016/0273-1177\(84\)90545-3](https://doi.org/10.1016/0273-1177(84)90545-3)
- Khare, B. N., Sagan, C., Zumberge, J. E., Sklarew, D. S., & Nagy, B. (1981). Organic solids produced by electrical discharge in reducing atmospheres: Tholin molecular analysis. *Icarus*, 48(2), 290–297. [https://doi.org/10.1016/0019-1035\(81\)90110-X](https://doi.org/10.1016/0019-1035(81)90110-X)
- Krasnopolsky, V. A. (2012). Titan's photochemical model: Further update, oxygen species, and comparison with Triton and Pluto. *Planetary and Space Science*, 73(1), 318–326. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2012.08.013>
- Ladino, L. A., & Abbatt, J. P. D. (2013). Laboratory investigation of Martian water ice cloud formation using dust aerosol simulants. *Journal of Geophysical Research E: Planets*, 118(1), 14–25. <https://doi.org/10.1029/2012JE004238>

- Laskin, A., & Cowin, J. P. (2001). Automated single-particle SEM/EDX analysis of submicrometer particles down to 0.1 μm . *Analytical Chemistry*, 73(5), 1023–1029. <https://doi.org/10.1021/ac0009604>
- Lavvas, P. P., Coustenis, A., & Vardavas, I. M. (2008). Coupling photochemistry with haze formation in Titan's atmosphere, Part II: Results and validation with Cassini/Huygens data. *Planetary and Space Science*, 56(1), 67–99. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2007.05.027>
- Loison, J. C., Hébrard, E., Dobrijevic, M., Hickson, K. M., Caralp, F., Hue, V., Gronoff, G., Venot, O., & Bénilan, Y. (2015). The neutral photochemistry of nitriles, amines and imines in the atmosphere of Titan. *Icarus*, 247, 218–247. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2014.09.039>
- Marten, A., Hidayat, T., Biraud, Y., & Moreno, R. (2002). New millimeter heterodyne observations of Titan: Vertical distributions of nitriles HCN, HC₃N, CH₃CN, and the isotopic ratio ¹⁵N/¹⁴N in its atmosphere. *Icarus*, 158(2), 532–544. <https://doi.org/10.1006/icar.2002.6897>
- McGuigan, M., Waite, J. H., Imanaka, H., & Sacks, R. D. (2006). Analysis of Titan tholin pyrolysis products by comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1132(1–2), 280–288. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.07.069>
- McKay, C. P. (2016). Titan as the abode of life. *Life*, 6(1). <https://doi.org/10.3390/life6010008>
- Mendoza-Tellez, S. (2020). *Efecto de compuestos oxigenados en la formación de compuestos orgánicos en una atmósfera simulada de Titán por un plasma producido por láser*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Miller, J. N., & Miller, J. M. (2002). Estadística y quimiometría para química analítica. In *Editorial Prentice Hall*, (p. 296).

<http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Estad?stica+Y+Quimiometr?a+para+Qu?mica+Anal?tica#0%5Cnhttp://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Estad?stica+y+quimiometr?a+para+qu?mica+anal?tica#0>

- Mitchell, J. L., & Lora, J. M. (2016). The Climate of Titan. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 44, 353–380. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-060115-012428>
- Morisson, M., Szopa, C., Carrasco, N., Buch, A., & Gautier, T. (2016). Titan's organic aerosols: Molecular composition and structure of laboratory analogues inferred from pyrolysis gas chromatography mass spectrometry analysis. *Icarus*, 277, 442–454. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2016.05.038>
- Navarro-González, R., & Ramírez, S. I. (1997). Corona discharge of Titan's troposphere. *Advances in Space Research*, 19(7), 1121–1133. [https://doi.org/10.1016/S0273-1177\(97\)00361-X](https://doi.org/10.1016/S0273-1177(97)00361-X)
- O'Dowd, C. D., Smith, M. H., Consterdine, I. E., & Lowe, J. A. (1997). Marine aerosol, sea-salt, and the marine sulphur cycle: A short review. *Atmospheric Environment*, 31(1), 73–80. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(96\)00106-9](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(96)00106-9)
- Pandis, S., & Seinfeld, J. (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics*. John Wiley & Sons, Inc.
- Pietrogrande, M. C., Coll, P., Sternberg, R., Szopa, C., Navarro-Gonzalez, R., Vidal-Madjar, C., & Dondi, F. (2001). Analysis of complex mixtures recovered from space missions: Statistical approach to the study of Titan atmosphere analogues (tholins). *Journal of Chromatography A*, 939(1–2), 69–77. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)01333-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)01333-4)
- Rafkin, S. C. R., & Barth, E. L. (2015). Environment control of deep convective clouds on Titan: The combined effect of CAPE and wind shear on storm dynamics, morphology, and lifetime. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 120(4449), 739–759. <https://doi.org/10.1002/2014JE004749>

- Rodriguez, S., Vinatier, S., Cordier, D., Tobie, G., Achterberg, R. K., Anderson, C. M., Badman, S. V., Barnes, J. W., Barth, E. L., Bézard, B., Carrasco, N., Charnay, B., Clark, R. N., Coll, P., Cornet, T., Coustenis, A., Couturier-Tamburelli, I., Dobrijevic, M., Flasar, F. M., ... West, R. A. (2021). *Science goals and new mission concepts for future exploration of Titan's atmosphere geology and habitability: Titan POLar Scout/orbitEr and In situ lake lander and DrONE explorer (POSEIDON)*. 1–94. <http://arxiv.org/abs/2110.10466>
- Sagan, C., Thompson, W. R., & Khare, B. N. (1992). Titan: A Laboratory for Prebiological Organic Chemistry. *Accounts of Chemical Research*, 25(7), 286–292. <https://doi.org/10.1021/ar00019a003>
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2008). *Principios de Análisis Instrumental*.
- Suzuki, Y., Kawakami, M., & Akasaka, K. (2001). ¹H NMR application for characterizing water-soluble organic compounds in urban atmospheric particles. *Environmental Science and Technology*, 35(13), 2656–2664. <https://doi.org/10.1021/es001861a>
- Szopa, C., Cernogora, G., Boufendi, L., Correia, J. J., & Coll, P. (2006). PAMPRE: A dusty plasma experiment for Titan's tholins production and study. *Planetary and Space Science*, 54(4), 394–404. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2005.12.012>
- Teanby, N., Irwin, P., Dekok, R., Nixon, C., Coustenis, A., Bézard, B., Calcutt, S., Bowles, N., Flasar, F., & Fletcher, L. (2006). Latitudinal variations of HCN, HC₃N, and C₂N₂ in Titan's stratosphere derived from Cassini CIRS data. *Icarus*, 181(1), 243–255. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2005.11.008>
- Uden, P. C. (1993). Nomenclature and terminology for analytical pyrolysis. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, 65(11), 2405–2409.
- Vinatier, S., Bézard, B., Fouchet, T., Teanby, N. A., de Kok, R., Irwin, P. G. J., Conrath, B. J., Nixon, C. A., Romani, P. N., Flasar, F. M., & Coustenis, A. (2007). Vertical abundance

- profiles of hydrocarbons in Titan's atmosphere at 15° S and 80° N retrieved from Cassini/CIRS spectra. *Icarus*, 188(1), 120–138. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2006.10.031>
- Waite, J. H., Lewis, W. S., Kasprzak, W. T., Anicich, V. G., Block, B. P., Cravens, T. E., Fletcher, G. G., Luhmann, J. G., Mcnutt, R. L., Niemann, H. B., Parejko, J. K., Richards, J. E., Thorpe, R. L., Walter, E. M., & Yelle, R. V. (2004). THE CASSINI ION AND NEUTRAL MASS SPECTROMETER (INMS) 1 . Introduction and Scientific Background The Cassini spacecraft will enter Saturn orbit in July 2004 . During Cassini ' s 4-year exploration of the Saturn system , the INMS instrument will acquire d. *Space Science Reviews*, 114, 113–231. <https://doi.org/10.1007/s11214-004-1408-2>
- Wampler, T. P. (1999). Introduction to pyrolysis-capillary gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 842(1–2), 207–220. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(98\)00921-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(98)00921-2)
- Wayne, R. P. (2000). Chemistry of Atmospheres. In *Oxford University Press* (Vol. 1, Issue 2). <https://doi.org/10.2307/2260295>
- Yeddanapalli, L. M. (1942). The decomposition of methane in glow discharge at liquid-air temperature. *The Journal of Chemical Physics*, 10(5), 249–260. <https://doi.org/10.1063/1.1723717>