

39
24

**Estudio Experimental del
Comportamiento Radiolítico de un Sistema
Multicomponente Acuoso relevante en
Evolución Química**

TESIS QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

B I O L O G O

PRESENTA:

ELIZABETH CHACON BACA

México, D.F., Agosto de 1991.

FALLA DE ORIGEN



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 está 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.



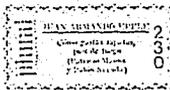
Tomado de Bailey, et. al., 1990.



EXCELSIOR

EL PERIODICO DE LA VIDA NACIONAL

SECCION E



AÑO XXIV - TOMO VI | FATAH ALDUGH | MEXICO, D. F. - DOMINGO 16 DE NOVIEMBRE DE 1953 | GUERRERO OLIVERA LOPEZ | NUMERO 26,172

También con la Federación de los Diaristas

Elaboran una Teoría que Vincula a los Cometas con el Origen de la Vida

ALONSO MARTÍN MARRASCO, del New York Times, publica una teoría que vincula a los cometas con el origen de la vida. Según el autor, los cometas serían portadores de moléculas orgánicas que al caer a la Tierra, en forma de lluvia cósmica, darían origen a la vida. Este proceso se habría repetido en otros planetas, como Marte y Júpiter, dando origen a la vida en esos cuerpos celestes.

Según el autor, los cometas serían portadores de moléculas orgánicas que al caer a la Tierra, en forma de lluvia cósmica, darían origen a la vida. Este proceso se habría repetido en otros planetas, como Marte y Júpiter, dando origen a la vida en esos cuerpos celestes.

Según el autor, los cometas serían portadores de moléculas orgánicas que al caer a la Tierra, en forma de lluvia cósmica, darían origen a la vida. Este proceso se habría repetido en otros planetas, como Marte y Júpiter, dando origen a la vida en esos cuerpos celestes.

Según el autor, los cometas serían portadores de moléculas orgánicas que al caer a la Tierra, en forma de lluvia cósmica, darían origen a la vida. Este proceso se habría repetido en otros planetas, como Marte y Júpiter, dando origen a la vida en esos cuerpos celestes.

Según el autor, los cometas serían portadores de moléculas orgánicas que al caer a la Tierra, en forma de lluvia cósmica, darían origen a la vida. Este proceso se habría repetido en otros planetas, como Marte y Júpiter, dando origen a la vida en esos cuerpos celestes.

Según el autor, los cometas serían portadores de moléculas orgánicas que al caer a la Tierra, en forma de lluvia cósmica, darían origen a la vida. Este proceso se habría repetido en otros planetas, como Marte y Júpiter, dando origen a la vida en esos cuerpos celestes.

Según el autor, los cometas serían portadores de moléculas orgánicas que al caer a la Tierra, en forma de lluvia cósmica, darían origen a la vida. Este proceso se habría repetido en otros planetas, como Marte y Júpiter, dando origen a la vida en esos cuerpos celestes.

Según el autor, los cometas serían portadores de moléculas orgánicas que al caer a la Tierra, en forma de lluvia cósmica, darían origen a la vida. Este proceso se habría repetido en otros planetas, como Marte y Júpiter, dando origen a la vida en esos cuerpos celestes.

Según el autor, los cometas serían portadores de moléculas orgánicas que al caer a la Tierra, en forma de lluvia cósmica, darían origen a la vida. Este proceso se habría repetido en otros planetas, como Marte y Júpiter, dando origen a la vida en esos cuerpos celestes.

Según el autor, los cometas serían portadores de moléculas orgánicas que al caer a la Tierra, en forma de lluvia cósmica, darían origen a la vida. Este proceso se habría repetido en otros planetas, como Marte y Júpiter, dando origen a la vida en esos cuerpos celestes.

Esta Teoría vincula a los cometas con el origen de la vida.

Dedico esta tesis con todo amor y respeto

a mis padres

ESTHER Y RICARDO,

de quienes siempre he tenido su cariño y su apoyo.

Y a mis hermanos

Ricardo, Esther, Magda, Rodolfo, Gloria,

Raquel y Margarita.

A

♡ JAVIER ♡

CON TODO MI AMOR.



AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Dr. Marcos Rosembaum Pitluck por las facilidades brindadas para la realización de esta tesis.

Agradezco a la Dra. Alicia Negrón por ser una ejemplar guía durante toda mi carrera, por su apoyo, su dirección y sus alentadores consejos. Pero sobre todo por su gran calidad humana, y su agradable amistad en todo momento.

A la Dra. Guadalupe Albarrán Sánchez, por sus amables correcciones y comentarios hechos al presente manuscrito.

Al Biol. Antonio Lazcano-Araujo por sus atinadas observaciones y valiosas aportaciones.

A la M. en C. Julieta Fierro por su valiosa y amable cooperación en la supervisión de este trabajo, así como por su gran ejemplo.

Al Biólogo Ervin Silva González por su disposición y ayuda durante la realización de este trabajo y por su gran amistad.

Doy las gracias muy especialmente al mejor técnico del Instituto, el Sr. Salvador Ham Lizardi por su valiosa colaboración en la construcción de los dispositivos experimentales utilizados, por la elaboración de los dibujos de la tesis y por su bonita amistad.

A Pepe por su paciencia y su colaboración durante el trabajo experimental, y por hacer más ameno el Laboratorio.

A Lucila González, Luz Elena Cruz y a Bertha Milla, que siempre me ayudaron en la elaboración del manuscrito.

A Carmen Ledezma por su ayuda en los análisis de los Espectros Infrarrojos.

A la QFB Laura García y Patricia Padilla y a la Q. Oralia Ladfon de Guevara por la realización del análisis de aminoácidos en el Instituto de Biomédicas, UNAM.

De manera muy especial quiero agradecer al Dr. Javier Vitela E. por su inigualable ayuda y su gran paciencia y comprensión en la elaboración del manuscrito, así como por el uso de su computadora, y por haberme enseñado TEX. Pero sobre todo por su gran amor.

A todos mis amigos y compañeros del Instituto y de siempre.

***La imaginación es más poderosa que
el conocimiento. Amplía nuestra visión,
ensancha la mente, reta a lo imposible.
Sin la imaginación el pensamiento llega a
estancarse.***

Albert Einstein.

RESUMEN

El presente trabajo está enmarcado dentro del área de evolución química, que está ligada intrínsecamente al problema del origen de la vida. Actualmente se considera que los cometas pudieron haber contribuido de forma importante en la etapa de evolución química en la Tierra Primitiva. Es por ello que se utilizó un sistema experimental que de algún modo representara un núcleo cometario. El sistema experimental con el que se trabajó es una aproximación a la química cometaria, con el que se examinó el comportamiento radiolítico de un sistema multicomponente acuoso que simula un núcleo cometario expuesto a dosis muy altas de irradiación, y está compuesto de cuatro componentes: CH_3OH [0.12M], CH_3CN [0.04M], C_2H_5CN [0.02M] y HCO_2H [0.01M] disueltos en una solución de HCN [0.2M].

Dado que actualmente se carece de información respecto a la cinética química en hielos, el presente trabajo propone una aproximación al problema usando un sistema líquido, que es de más fácil acceso experimental en comparación con un sistema sólido, para obtener información de la química de un sistema multicomponente acuoso, que sirva de punto de partida para posteriores estudios en los que se utilice un sistema multicomponente sólido que simule mucho mejor a un núcleo cometario. Por consiguiente, la primera aproximación a la química que opera en un núcleo cometario, se efectuó a temperatura ambiente [300°], donde se sabe que los radicales tienen movilidad.

El sistema multicomponente acuoso fue expuesto a dosis muy altas de irradiación en el intervalo de los MGy, siendo la dosis más alta equivalente a 19 MGy. Como una primera aproximación a la química que posiblemente opera en un núcleo cometario, se ha trabajado a temperatura ambiente donde se sabe que los radicales tienen movilidad.

Entre los productos radiolíticos producidos por la irradiación de éste sistema, se detectaron una amplia variedad de ellos, e incluyen ácidos policarboxílicos, volátiles, gases, aldehídos y cetonas, así como una cantidad importante de material oligomérico.

Los resultados obtenidos confirman algunas sugerencias previas sobre la radiólisis de un sistema multicomponente en estudios de evolución química (Draganić, et. al., 1985). Los resultados también sugieren, por consiguiente, que los núcleos cometarios pudieron haber sido alterados químicamente, aunque es muy difícil precisar a que grado.

INDICE

Capítulo I.

INTRODUCCION

| | |
|--|---|
| 1.1 Cosmoquímica y la evolución química | 1 |
| 1.2 Importancia de los cometas en la evolución química | 5 |
| 1.3 Objetivos | 8 |

Capítulo II

MODELO DE UN SISTEMA COMETARIO

| | |
|--|----|
| 2.1 Generalidades de los Cometas. | 9 |
| 2.1.1 Química prebiótica en el Sistema Solar. | 10 |
| 2.1.2 El núcleo cometario. | 12 |
| 2.1.3 Energía recibida por un núcleo cometario. | 14 |
| 2.1.4 Los meteoritos y su relación con los cometas | 16 |
| 2.2 Modelaje experimental de un sistema cometario | 18 |
| 2.2.1 Experimentos realizados en hielo | 18 |
| 2.2.2 Un modelo de un sistema cometario utilizando un sistema multicomponente acuoso | 21 |
| 2.2.3 Condiciones del Modelo | 22 |
| 2.2.4 Restricciones del Modelo | 23 |
| 2.3 Posibilidades de trabajo utilizando éste modelo | 25 |

Capítulo III.

ALGUNOS ASPECTOS DE LA RADIOLISIS DE UN SISTEMA MULTICOMPONENTE ACUOSO.

| | |
|---|----|
| 3.1 Conceptos fundamentales | 26 |
| 3.1.1 La radiación ionizante. | 26 |
| 3.1.2 Interacción de los rayos γ con un sistema acuoso. | 26 |
| 3.2 Radiólisis del agua. | 27 |

Capítulo IV.

ESTUDIOS EXPERIMENTALES.

| | |
|--|----|
| 4.1 <i>MATERIAL.</i> | 30 |
| 4.1.1 Purificación de agua y reactivos. | 30 |
| 4.1.2 Tratamiento del material de vidrio. | 31 |
| 4.1.3 Celdas de irradiación. | 32 |
| 4.2 <i>PREPARACION DE REACTIVOS.</i> | |
| 4.2.1 Generación de HCN | 33 |
| 4.2.2 Preparación del sistema multicomponente acuoso. | 34 |
| 4.2.3 Irradiación gamma en una fuente de Cobalto-60. | 34 |
| 4.2.4 Dosimetría. | 35 |
| 4.3 <i>PROCESAMIENTO DE LAS MUESTRAS IRRADIADAS.</i> | 36 |
| 4.3.1 Análisis de la solución. | 37 |
| 4.3.2 Análisis del residuo seco. | 37 |

| | | |
|---------|---------------------------------------|----|
| 4.3.2.1 | Peso. | 37 |
| 4.3.2.2 | Espectros de infrarojo. | 37 |
| 4.3.2.3 | Análisis de aminoácidos. | 38 |
| 4.3.3 | Análisis de ácidos carboxílicos. | 39 |
| 4.3.4 | Análisis elemental. | 40 |

Capítulo V.

RESULTADOS .

5.1 COMPUESTOS VOLATILES.

| | | |
|-------|---|----|
| 5.1.1 | Aspectos generales. | 41 |
| 5.1.2 | pH. | 42 |
| 5.1.3 | Compuestos remanentes del sistema multicomponente. | 43 |
| 5.1.4 | Descomposición por efecto de la radiación. | 44 |

5.2 RESIDUO SECO

| | | |
|-------|--|----|
| 5.2.1 | Peso. | 47 |
| 5.2.2 | Espectros de infrarojo. | 48 |
| 5.2.3 | Análisis de aminoácidos | 49 |
| 5.2.4 | Acidos carboxílicos identificados en el residuo seco. | 53 |
| 5.2.5 | Análisis elemental. | 56 |

Capítulo VI.

DISCUSION.

| | |
|--|----|
| 6.1 Comportamiento Químico. | 57 |
| 6.1.1 Volátiles. | 58 |
| 6.1.2 Gases. | 58 |
| 6.2 Consideraciones sobre la dosis de irradiación. | 59 |
| 6.3 Consideraciones sobre la temperatura. | 59 |
| 6.4 Relevancia del sistema multicomponente en la Química Cometarla. | 60 |

Capítulo VI.

| | |
|--|----|
| CONCLUSIONES. | 61 |
| Apéndice. Unidades utilizadas y equivalencias. | 63 |
| GLOSARIO. | 64 |
| REFERENCIAS. | 66 |

Lista de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1. Esquema estándar de los experimentos realizados en el área de evolución química | 2 |
| Figura 2. Dispositivo experimental utilizado | 32 |
| Figura 3. Diagrama del equipo utilizado para la generación del HCN | 33 |
| Figura 4. Diagrama de flujo del procesamiento de las muestras irradiadas | 36 |
| Figura 5. Cambios en el pH del sistema multicomponente acuoso como función de la dosis de irradiación | 42 |
| Figura 6. Cromatogramas de los componentes volátiles del sistema multicomponente acuoso | 43 |
| Figura 7. Descomposición de volátiles como función de la dosis de irradiación en el sistema multicomponente: HCN y CH_3OH | 44 |
| Figura 8. Descomposición de volátiles como función de la dosis de irradiación en el sistema multicomponente: CH_3CN y CH_3CH_2CN | 45 |
| Figura 8-A. Recuadro que muestra la correlación entre los datos experimentales y la simulación por computadora a dosis bajas del CH_3CN y del CH_3CH_2CN | 45 |
| Figura 9. Cambios radiolíticos en el sistema multicomponente donde se aprecia el Peso como función de la dosis | 47 |
| Figura 10. Espectros de Infrarrojo típicos, obtenidos a diferentes dosis de irradiación | 48 |
| Figura 11. Cromatogramas de aminoácidos libres y totales | 49 |
| Figura 12. Formación de aminoácidos totales en función de la dosis de irradiación por el sistema bajo estudio | 51 |

| | |
|--|----|
| Figura 13. Formación de aminoácidos durante la radiólisis del sistema multicomponente a través del intervalo de dosis estudiado, utilizando datos experimentales para las primeras dosis, derivados de previos estudios realizados con el mismo sistema | 52 |
| Figura13-A. Recuadro que muestra la producción de aminoácidos derivado de anteriores estudios con el mismo sistema | 52 |
| Figura 14. Cromatograma de los esteres metílicos de los ácidos carboxílicos formados al irradiar la mezcla multicomponente a los 9.6 MGy | 53 |
| Figura 15. Espectro de Masas del ester metílico del ácido metil-succínico | 55 |
| Figura 16. Evolución del porcentaje elemental en el sistema multicomponente acuoso como función de la dosis de irradiación | 56 |

Lista de Tablas

| | |
|---|----|
| Tabla I. Algunos compuestos orgánicos sintetizados abióticamente en el área de evolución química | 3 |
| Tabla II. Composición química en el polvo del cometa Halley | 13 |
| Tabla III. Comparación de la química de cometas, condritas carbonáceas y espacio interestelar | 17 |
| Tabla IV. Realidad esperada del núcleo cometario comparada con las aproximaciones de los modelos | 19 |
| Tabla V. Experimentos de evolución química utilizando diversos modelos de un sistema cometario | 20 |
| Tabla VI. Composición química del núcleo cometario | 23 |
| Tabla VII. Aspectos generales de las soluciones irradiadas | 41 |
| Tabla VIII. Aspectos generales del residuo seco | 46 |
| Tabla IX. Formación de aminoácidos libres y totales durante la irradiación del sistema multicomponente acuoso | 50 |
| Tabla X. Formación de aminoácidos por radiólisis de una Mezcla multicomponente | 51 |
| Tabla XI. Formación de ácidos carboxílicos en el sistema Multicomponente durante su irradiación | 54 |

Capítulo I

INTRODUCCION

1.1 Cosmoquímica y Evolución Química.

Al abordar un estudio experimental en evolución química es fundamental hacerlo dentro de un marco teórico. Las aportaciones de la química a diversas áreas han sido innumerables y definitivas, especialmente en cuestiones de frontera como es el enigma del origen de la vida, que siempre ha acompañado el pensamiento humano.

En los últimos cuarenta años el interés en los estudios de evolución química se ha incrementado significativamente debido a la relevancia que ha adquirido ésta en el problema del origen de la vida. En su forma más simple el término de **Evolución Química** se refiere al proceso por el cual se formaron compuestos orgánicos de importancia biológica en condiciones abióticas, con el aporte de alguna fuente de energía natural.

Al área de evolución química, se le han dado tres enfoques básicamente:

- 1) Analítico, derivado de las observaciones de la radioastronomía, geoquímica, etc.
- 2) Teórico, que es el que provee de modelos químicos y matemáticos, y
- 3) el enfoque sintético, que implica la simulación experimental (Negrón-Mendoza, 1990).

Se estima que la evolución química no sólo fue un acontecimiento crucial y una condición necesaria para la aparición de la vida (Oparin, 1972) sino que, también, es considerado un fenómeno universal que ocurre en el medio interestelar y en otros sistemas planetarios, dada la universalidad de las leyes físicas y químicas, constituyendo así, una fuente de información sobre el origen de la materia orgánica en ambientes espaciales tan antiguos como el Sistema Solar.

Las evidencias múltiples del proceso de evolución química en el Sistema Solar son de gran importancia para entender más sobre la formación de compuestos en la Tierra primitiva y en general, cómo se constituyó la atmósfera de otros planetas ó cómo son los materiales que conforman cuerpos celestes como asteroides, meteoritos y cometas.

A lo largo de los años se han ido desarrollando numerosos proyectos de evolución química, desembocando en una serie de experimentos conocida como **síntesis abiótica**. Estos modelos químicos nos ayudan a entender la formación de diversos compuestos. Más aún, el descubrimiento de moléculas orgánicas en el espacio interestelar detectadas vía sus espectros de microondas, fomentan la continuación de los estudios en esta área.

Las síntesis abióticas agrupan información analítica tratando de imitar condiciones primigenias prevalescentes en sistemas espaciales, en los que se pueden inducir eficientemente numerosas reacciones químicas, generando así varios modelos de gran diversidad, basándose en análisis químicos directos, derivados de numerosas observaciones, incluyendo las aportadas por la geología terrestre, y al mismo tiempo, conectando el campo astronómico con el origen de la vida.

En el diseño de experimentos de síntesis abiótica se toman en cuenta diferentes factores para su realización, como son el tener una clara idea de lo que se intenta sintetizar, (Negrón-Mendoza, 1983), así como la utilización de modelos que nos ayudan a percibir la naturaleza, aproximándonos a ella en lo posible.

También es importante en los experimentos de química abiótica, el basarse en todo un conjunto de ellos que estén encaminados dentro de un solo contexto (Negrón-Mendoza, 1983), así como en que sean consistentes los modelos experimentales utilizados con las observaciones derivadas de la astronomía, la geología y la biología. Es por esto que esta nueva área tan ambiciosa representa grandes retos.

Un esquema muy general de los modelos experimentales utilizados en síntesis abiótica es el que nos muestra la figura 1.

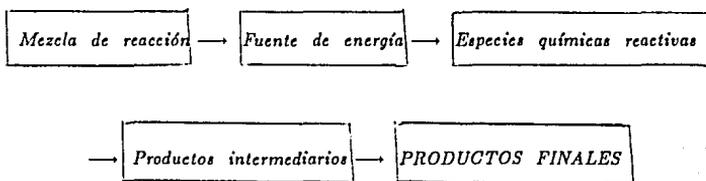


Fig.1) Diagrama estándar de los experimentos realizados en el área de evolución química

(* Tomado de Negrón-Mendoza, 1983)

Los experimentos que simulan la Tierra primitiva intentan reproducir la evolución química que precedió a la evolución biológica en la Tierra. Para este fin, hay una rica variedad de compuestos orgánicos sintetizados abióticamente, generados como producto de esta línea, y muchos de ellos son importantes biológicamente, por tener una función específica en los organismos actuales, y muy probablemente alguna vez pudieron haberla tenido también antes de la aparición de la vida (Negrón-Mendoza, 1986). La revisión de los experimentos llevados a cabo en las síntesis abióticas bajo condiciones primitivas, muestra que compuestos orgánicos tales como aminoácidos, purinas, monosacáridos, ácidos grasos y otros tipos de compuestos, son relativamente fáciles de obtener utilizando diferentes fuentes de energía (Lazcano-Araujo, et. al., 1983).

En la Tabla 1 se aprecia la gran diversidad de compuestos orgánicos originados en experimentos de Síntesis Química (Negrón-Mendoza, 1986).

Algunos compuestos orgánicos sintetizados abióticamente en el área de evolución química *

| AUTOR | AÑO | MEZCLA DE REACCIÓN | FUENTE DE ENERGÍA |
|-----------------------------------|------|--|------------------------------|
| AHINOACIDOS | | | |
| MILLER | 1953 | $\text{CH}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O-H}_2$ | DESCARGAS ELECTRICAS |
| BEHADUR | 1954 | $\text{KNO}_3\text{-CH}_3\text{OH}$ | SOLAR |
| FOX | 1955 | $\text{NH}_4\text{-FUMARATO Y HALATO}$ | CALOR |
| HEYNS | 1957 | $\text{CO}_2\text{-CH}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{-H}_2\text{-H}_2\text{S-H}_2\text{O}$ | U. V. |
| DOSE | 1957 | $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O- NH}_3\text{-H}_2$ | RAYOS X |
| BAR-NUM | 1974 | $\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_6\text{-NH}_3$ | ONDAS DE CHOQUE |
| DRAGANIC | 1985 | $\text{NH}_2\text{CN-HCN}$ | RAYOS GAMMA |
| PURINAS Y PIRIMIDINAS | | | |
| ORO | 1960 | HCN-NH_4 | CALOR |
| CALVIN | 1963 | $\text{CH}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O-H}_2$ | ELECTRONES |
| PONNAMPERUMA | 1966 | $\text{CH}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O-HCN}$ | RAD. BETA |
| SCHWARTZ Y CHITTENDEN | 1977 | $\alpha\text{-ALANINA, UREA, MONTMORILLONITA Y ACETATO}$ | U. V. |
| NEGRÓN-MENDOZA | 1984 | $\text{HCN-CH}_3\text{CN-C}_2\text{H}_5\text{-CN}$ | RAYOS GAMMA |
| AZUCARES | | | |
| MILLER | 1953 | $\text{CH}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O-H}_2$ | DESCARGAS ELECTRICAS |
| ORO, ET. AL., | 1959 | $\text{CH}_2\text{-NH}_2\text{OH-H}_2\text{O}$ | CALOR |
| ALLEN, ET. AL., | 1966 | $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ | LUZ |
| NEGRÓN-MENDOZA Y PONNAMPERUMA | 1976 | $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ | RAYOS GAMMA |
| IBID | 1982 | $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ | U. V. |
| PORFIRINAS HODGSON Y PONNAMPERUMA | 1968 | $\text{CH}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ | U. V. Y DESCARGAS ELECTRICAS |
| LIPIDOS | | | |
| ORO, ET. AL., | 1978 | PALMITATO DE AMONIO | CALOR |

(* Tomada de Negrón-Mendoza, 1986)

La síntesis abiótica de compuestos orgánicos de relevancia biológica abre un mundo de posibilidades a la ciencia de la experimentación. Uno de los experimentos clave para abordar éstos estudios y que actualmente es ya un paradigma en síntesis abiótica, fue el realizado por Miller y Urey en el año de 1953, concebido como una forma directa de resolver la propuesta que ya desde 1924 la teoría de Oparin-Haldane llevaba implícita (Oparin, 1924, 1972).

El alcance de la teoría de Oparin va más allá de la sola evolución química como mero requisito para la aparición de la vida en la Tierra, de manera que se puede hablar de una cosmoquímica orgánica. Es decir, la evolución química sin duda tuvo lugar aún antes de la formación de los planetas (Oró, 1963).

La teoría de Oparin-Haldane es el marco teórico necesario al hablar de la evolución química y el origen de la vida. Uno de los grandes méritos de la teoría de Oparin-Haldane radica en el hecho de haber conectado y despertado el interés en el problema del origen de la vida en los especialistas de varias áreas como la biología, la química, la geología y la astronomía.

No es sino hasta 1972 en que Oparin resume su teoría dentro del siguiente esquema:

1) *Etapa de evolución química.*

La evolución química abarca desde la formación de la Tierra hace aproximadamente unos 4.6×10^9 años (Miller, y Orgel, 1974), hasta hace unos 3.5×10^9 años aproximadamente, que es la edad de los microfósiles más antiguos (Schopf, 1983). Se piensa que después de este período, la cantidad de síntesis disminuyó considerablemente (Negrón-Mendoza, 1986 y Maher, et. al., 1988).

Esta etapa se caracteriza por la síntesis química de compuestos orgánicos en el medio interestelar y en la Tierra primitiva, así como por la acumulación y la estabilidad termodinámica de estos para formar la sopa primitiva. Es decir, se da la aparición de hidrocarburos, cianuros y sus derivados y la síntesis abiótica de monómeros y polímeros muy ricos en surtido y variedad.

El descubrimiento de algunos microfósiles en el oeste de Australia (Schopf, 1983), muestra que la vida pudo haber aparecido en la Tierra en la época en la que el influjo de material cometa y meteorítico fue significativamente más grande que el actual. Por consiguiente, los cometas pudieron haber tenido un papel importante al moldear las condiciones ambientales de la Tierra primitiva (Lazcano-Araujo y Oró, 1981).

2) *Etapa de evolución prebiológica.*

Esta etapa se caracteriza por la formación de sistemas polimoleculares con separación difásica. En esta etapa se postula la aparición de las primeras formas de vida y con esto, el surgimiento de nuevas leyes emergentes para el establecimiento del orden biológico. Con la aparición de los eubiontes, aparece el metabolismo y al ir evolucionando los nuevos sistemas, el mecanismo de que echa mano la evolución es el de la selección natural dominante en la posterior evolución biológica.

Indudablemente, la evolución química es un prerrequisito indispensable para el surgimiento de la vida, pero ello no implica que sea el único factor determinante, es decir, la evolución química no es equivalente al surgimiento de vida en cualquier sistema.

1.2 Importancia de los cometas.

Desde tiempos remotos, los cometas han representado para el hombre sistemas celestes que encierran cierto misterio. El dato registrado más antiguo sobre la aparición de un cometa y que curiosamente fue el cometa Halley, se remonta al año de 1057 a.C. en la obra china *Libro del Príncipe Huai Nan* (Sagan, 1980).

Aún cuando existe una gran variedad de opiniones en cuanto a su composición real, abundancia, y sobre todo, a la proporción en que se encuentran los elementos químicos en el núcleo cometario, se da por sentado la existencia de ciertas moléculas cuyas líneas espectrales son bien conocidas. Un ejemplo de ésto es el cianógeno, pues ya desde 1869, Huggins encontró alguna identidad entre algunos aspectos del espectro del cometa Winnecke y el espectro de un gas natural que era el cianógeno (Sagan, 1985).

De acuerdo al punto de vista actual, estos cuerpos constituyen un valioso testimonio de las primeras etapas del Sistema Solar, cuya formación se calcula desde hace unos 4.6×10^9 años (Delsemme, 1982; Agarwal, et. al., 1985; Greenberg, 1989; y Mukhim, et. al., 1989). Se piensa que los cometas son los cuerpos celestes menos alterados del Sistema Solar, ya que se formaron lejos del Sol, y por lo tanto, representan el testimonio más puro de lo que fue la nebulosa solar primitiva (Wyckoff, 1982), sin decir con ésto, que no están modificados (Chapman, 1990), afirmación que se apoya en las abundancias elementales (Delsemme, 1981; Kissel, et. al., 1986 y Jessberger, et. al., 1988). Por lo tanto, los estudios sobre la formación y la evolución de los cometas pueden arrojar algunas pistas sobre el origen del Sistema Solar (Birck, 1990).

Dentro de este contexto se enmarca el presente trabajo, eligiendo para ello, uno de los cuerpos celestes más interesantes del universo, juzgando no por su singular belleza, sino por su origen, antigüedad y composición.

Los cometas son considerados como fragmentos formados durante la etapa de disipación de los remanentes gaseosos de la nebulosa presolar fuertemente influenciada por el viento solar (Delsemme, 1981), configurándose una nube esférica de cometas conocida como la **Nube de Oort**. El locus del cinturón primitivo de cometas hipotetizado por Oort fue extendido desde el cinturón de asteroides hasta la distancia a Neptuno por Kuiper (1951) y Whipple (1964), y luego a una mayor distancia por Cameron (1978) y Yamamoto, (1988).

Sobre los cometas han girado las más variadas especulaciones y actualmente se insinúan como contribuyentes básicos para el origen de la vida, como lo han apuntado algunos autores (Owen, 1976 y Oberbeck, 1989). Oró (1961) fue el primero en sugerir que los cometas proveyeron de materia orgánica a la Tierra primitiva y ésto facilitó el origen de la vida en la Tierra, además que acentúa la riqueza de los elementos biogénicos en

cometas y la presencia muy probable de muchas moléculas que son intermediarios clave en la evolución química prebiótica.

Se han formulado varios planteamientos respecto a la existencia de una estrecha relación entre los cometas y el origen de la vida (Lazcano, Oró y Miller, 1983; Delsemme, 1988). El impacto de los cometas con la Tierra pudo haber proveído el material suficiente y necesario para el surgimiento de la vida en la Tierra, y se han publicado extensos estudios sobre los impactos cometarios y meteoríticos (Ashworth, 1978; Arrhenius, 1986; Clark, 1988; Chyba, et. al., 1987, 1990; Oberbeck, et. al., 1989). Algunas de las objeciones más fuertes a este punto de vista radican en establecer que los cometas que impactaron a la Tierra pudieron ser totalmente destruidos en la atmósfera después de chocar con la superficie terrestre, disociando así todos los compuestos químicos y que la cantidad total de material cometario pudo ser muy poco y posteriormente, pudo haberse diluido hasta volverse insignificante (Clark, 1988). No obstante, la eficiencia de los impactos para entregar materia orgánica a la Tierra primitiva pudo haber dependido de la competencia entre la entrega de volátiles nuevos por impactos y la erosión de aquellos ya presentes (Chyba, 1990). Respecto a este punto, recientemente se apoya la idea de que la cantidad total de material cometario es muy grande y esta ha sido calculado por Chyba, et. al., (1989 y 1990) y otros (Oró, et. al., 1990). Se ha postulado que los planetas terrestres al menos, pudieron haber obtenido sus océanos por impactos cometarios (Chyba, 1987, 1990). La mayoría de los volátiles pudieron haber sido adquiridos por el impacto de cometas y asteroides durante el periodo de bombardeo intenso a la Tierra. Además de los volátiles, el 3% de la masa de asteroides ricos en volátiles y cerca de un 20% de masa cometaria están en forma de complejos orgánicos. Se sabe que al impacto con la Tierra se eleva la temperatura, y hay experimentos en que se determina la sobrevivencia de compuestos orgánicos en océanos y rocas (Chyba, 1987). Sin embargo, los datos obtenidos de estudios atmosféricos donde se han recolectado partículas extraterrestres, cuyas dimensiones varían dentro de un intervalo de $2 \mu m$ a $3 mm$, demuestran que las partículas no se destruyen por el calor al chocar con la Tierra (Brownlee, et. al., 1977 y 1981).

La etapa de acreción terrestre se caracterizó por choques discontinuos en tiempo y espacio que se movían hacia el exterior de la superficie de un protoplaneta en crecimiento, donde también la pérdida erosional de la atmósfera y bien los impactos tardíos pudieron jugar un papel importante (Arrhenius, 1986). Algunas huellas del gran número de impactos de cometas y meteoritos en esta etapa, se pueden apreciar en los cráteres de la luna (Delsemme, 1981). La sobrevivencia de los cometas, que son cuerpos frágiles, al impacto con la Tierra, depende de varios parámetros, como la velocidad de encuentro, la velocidad de entrada, la densidad atmosférica, la densidad del cometa, su talla, fuerza mecánica, etc. Tanto los cometas como las condritas carbonáceas pudieron haber sido importantes fuentes de volátiles para la Tierra y particularmente para sus océanos. Chyba (1990), ha sugerido que la Tierra adquirió de esta manera una cantidad neta de agua superior a 0.2-0.7 masas oceánicas actuales considerando ya los procesos de erosión.

Así los impactos cometarios son procesos físicos de importancia en el campo de la exobiología, ya que de alguna manera sentaron las condiciones ambientales que permitieron el proceso de evolución química y por lo tanto, los procesos interestelares como el impacto cometario ó las perturbaciones estelares en orbitas cometarias, deben ser vistos a gran escala y así mismo, el origen de la vida dentro de este macrosistema. Esto ilustra cuan importante es considerar que la evolución química, de gran trascendencia para nuestro planeta, finalmente también dependió de procesos físicos a gran escala que influenciaron la química del planeta y de otros planetas también.

De cualquier manera, la mayoría de autores suponen un aporte de los cometas a la Tierra primitiva (Delsemme, 1985; Chyba, et. al., 1987, 1989, 1990; Oberbeck, et. al., 1988; Oró, et. al., 1990), que sugieren una tasa muy alta de colisiones con la Tierra primitiva (Whetheril, 1975). Es decir, habría un aporte continuo de materia orgánica que enriquecería en aquellos tiempos al ambiente primitivo. Sin embargo, es necesario considerar la sobrevivencia de los compuestos orgánicos al impacto y su posible acumulación durante grandes periodos de tiempo. Los volátiles provenientes de meteoritos y cometas deben sobrevivir el paso de la atmósfera en el impacto. Además, se deben considerar los procesos destructivos de erosión como los truenos hidrotermales, que podrían remover estos compuestos en un periodo de 10^{-7} años aproximadamente, que es el intervalo de tiempo en que todo el océano pasaría por un estado de vientos submarinos a $350^{\circ} C$, y esto destruiría todos los compuestos orgánicos (Miller, 1990).

Al considerar la posible presencia de reactantes útiles que fueran suplidos por los cometas, también se deben considerar ciertas condiciones y factores favorables que tuvieron que haber concurrido para que dicho material orgánico fuera utilizado como materia prima de la evolución química (Oberbeck, et. al., 1989).

Clark (1988) propone que, en esencia, un solo cometa estimuló el principio de la vida aquí en la Tierra y este, presumiblemente, sería el primer ser vivo, el cual sobrevivió dentro de un charco pequeño aportado por un solo cometa. Otros autores han ido más lejos en sus especulaciones; tal es el caso de F. Hoyle, que coloca a los cometas como posibles sitios del surgimiento de la vida de tipo bacteriano dentro de la teoría de la panspermia (Hoyle, 1981). En cuanto a si en los cometas surgió alguna vez la vida ó si fueron solamente un vehículo eficaz de transporte de materia orgánica a la Tierra, rebasa en sobremana las pretensiones de este trabajo que únicamente se concreta a un estudio radiolítico utilizando un modelo cometario experimental.

Directa ó indirectamente, pero los cometas fueron muy importantes para el surgimiento de la vida en la Tierra, ya que contribuyeron de algún modo al inventario del caldo primitivo en la importante etapa de la evolución química.

OBJETIVOS

Los objetivos que se establecieron para esta tesis son:

- 1.- Proveer evidencias experimentales sobre el comportamiento radiolítico de un sistema multicomponente acuoso, con una composición química de un modelo de núcleo cometario.

Como una primera aproximación experimental a la química cometaria, se ha trabajado con un sistema líquido, por ser de más fácil acceso experimental a las técnicas analíticas utilizadas para detectar productos radiolíticos. No obstante, se debe tener presente que un núcleo cometario es sólido y la mejor aproximación se obtendría trabajando con hielos. Sin embargo, la utilización de un modelo líquido es una sonda para palpar cualitativamente la química que opera a la temperatura del hielo, que no es de fácil acceso con la instrumentación experimental disponible hasta el presente, y dada la gran escasez de cinética de reacciones en hielos, se ha optado por trabajar con el modelo en medio líquido, para que el análisis de posibles estudios posteriores, utilizando muestras congeladas, tengan una base más firme.

La información cualitativa y cuantitativa obtenida en estos experimentos, será de gran utilidad y adquirirá más sentido al trabajar con el mismo modelo a temperaturas mucho más bajas, e igualmente, a diferentes dosis de irradiación.

- 2.- Analizar cualitativa y cuantitativamente los productos radiolíticos producidos bajo el efecto de la radiación en este sistema, por medio de técnicas analíticas moderna, de modo que se enriquezcan los datos correspondientes a la formación de diversos productos y de su estabilidad frente a diferentes dosis de irradiación.
- 3.- Estudiar la trascendencia de la radiación ionizante, haciendo una reevaluación del papel que pudo haber desempeñado en la evolución química como fuente energética. Este papel pudo haber sido considerable si se toma en cuenta tanto la ubicuidad de los radionúclidos en los ambientes primigenios (Draganić, et. al., 1988, 1989), como su eficacia para inducir reacciones químicas.
- 4.- El asentar la influencia de altas dosis en soluciones acuosas diluidas estimando su influencia en el rendimiento químico constituyendo un cuarto objetivo.

Se espera que se conocerán las posibles rutas de síntesis por medio de las cuales pudo haber un acopio efectivo de productos clave en la evolución química y su relevancia en el origen de la vida.

Capítulo II

MODELO DE UN SISTEMA COMETARIO.

2.1 Generalidades de los Cometas.

Se sabe que los cometas son cuerpos sólidos oscuros y opacos constituidos por hielos de diferentes compuestos orgánicos contenidos una matriz de silicatos. Los cometas son relativamente pequeños y tienen un contenido de agua aproximado del 80% del total de los hielos volátiles. El 20% restante lo constituyen compuestos como el formaldehído, el cianuro de hidrógeno, el bióxido de carbono, etc, (Delsemme, 1988).

El diámetro de un núcleo cometario puede ser desde unos cientos de metros hasta varios kilómetros. Las sustancias congeladas están mezcladas con polvo interplanetario, hielos y clatratos a través de los cuales se dispersan los granos de material rocoso (Huebner, 1974; Whipple, 1981) Cuando los cometas se aproximan al Sol, desarrollan características tan conspicuas como su *coma* y su *cola* cometarias a una distancia aproximada de 3 UA, y en algunos casos, a distancias mucho mayores.

Precisamente el nombre de **cometa** deriva de la palabra en griego *cabellera*, dado el gran espectáculo que suele ofrecer la cola cometaria. A medida que un cometa se aproxima a su perihelio los hielos y clatratos se van evaporando, formándose un flujo de gas neutral hacia afuera del núcleo cometario. Este material que se va difundiendo forma una especie de capa llamada coma, cuyas dimensiones aparentes dependerán de la distancia del cometa al Sol y de las especies químicas que contribuyen a la banda de la longitud de onda observada (Marsden, 1982).

La coma se hace visible al ionizarse los gases de la superficie del núcleo por la radiación solar. A una distancia heliocéntrica de 3 UA típicamente, se observa el desarrollo de la coma gaseosa, y el radical CN suele ser el primero en observarse (Marsden, 1982). Tan pronto como la coma se desarrolla, el cometa empieza rápidamente a perder parte de su masa (Wyckoff, 1982).

Por otro lado, la cola cometaria se desarrolla por la interacción conjunta del viento solar y la radiación del Sol sobre la coma. Se han distinguido dos tipos de colas cometarias:

- 1) *Colas tipo I*, que están compuestas de iones moleculares son fotografiadas en el azul, y tienen una estructura como de rayo.
- 2) *Colas tipo II*, que están compuestas principalmente de polvo, son amarillas en color y generalmente son más visibles que las colas tipo I (Donn, 1982).

Se puede ver, por lo tanto, que la única característica permanente es el núcleo, ya que la cola y la coma son más bien características transitorias. De ahí que el estudio del núcleo cometario sea fundamental para obtener información acerca de los gases presentes en

la nebulosa presolar y de los procesos por los cuales fueron aprisionados en los granos interestelares que originaron a los cometas si es que fue este su origen (Lunine, 1989). Así mismo, el conocer la química del núcleo cometario puede ayudar a saber si se condensaron en fase gaseosa ó si se acrecentaron a partir de granos interestelares, es decir, si son congénitos con el Sol ó fueron capturados durante las primeras etapas de la evolución de éste. (Delsemme, 1984).

Cualquiera que sea su origen, es evidente que son cuerpos muy primitivos e indiferenciados, que parecen haber conservado sus elementos de carbono, nitrógeno y oxígeno, casi en proporciones solares (Delsemme, 1981).

2.1.1 Química prebiótica en el Sistema Solar.

Se ha sugerido que los cometas se formaron al mismo tiempo que el Sistema Solar, es decir, hace 4.6×10^9 años en la periferia de la nebulosa presolar por medio de un proceso de acreción de polvo interestelar (Delsemme, 1981; Irvine, et. al., 1983).

Hay controversia acerca de la región de formación de los cometas, de tal manera que ésta varía desde la zona asteroidal (Oort, 1950) hasta la región de la nube fragmentaria donde estuvo la nebulosa presolar propuesta por Camerón (1978), y en regiones donde existe la formación de estrellas cercanas al Sistema Solar al mismo tiempo de la formación del Sol (Yamamoto, et. al., 1987). La fuente de cometas establecida observacionalmente, es la Nube de Oort, considerada como una zona de reservorio de cometas (Marsden y Roemer, 1982).

Oort (1951) sugirió que los cometas surgieron como condensaciones minúsculas al mismo tiempo que la formación de los planetas; así algunos cometas fueron capturados por planetas y otros arrojados a una distancia de 20,000 a 100,000 UA del Sol, es decir, a la Nube de Oort (Woolfson, 1978). La evidencia que se tiene de la existencia de la Nube de Oort es un agrupamiento observado en una región en el recíproco del eje semimayor de las órbitas de cometas de largo periodo que se aproximan a las regiones de Neptuno y Urano a una distancia de 4×10^{-5} UA aproximadamente. Se cree que los núcleos cometarios son planetesimales remanentes y sus agregados, que no se acrecentaron lo suficiente para convertirse en planetas debido a su baja densidad y a sus grandes distancias del Sol. (Chapman, 1990). Se ha propuesto que el área de formación de los cometas fue en la periferia de la Nebulosa Solar, donde las temperaturas son muy bajas. Por eso se considera su carácter pristino ó su poca alteración a diferencia de todos los astros del Sistema Solar. A éste respecto, la masa de un planetesimal formado por inestabilidades gravitacionales en la capa de polvo está relacionada con el número total de cometas (Yamamoto, 1988).

Aunque el origen del Sistema Solar no es un tema que deba abordarse aquí, en alguna etapa de su evolución se encuentra el origen de los cometas. Un esquema muy general y muy breve para explicar el origen de los cometas es el siguiente. Se cree que a partir de la nube de gas y polvo llamada nebulosa presolar, ésta se contrajo, y se fue formando

un disco denso y plano. La acreción de partículas de granos interestelares provocó la formación de embriones de planetas y planetesimales, y por aglomeración de estos fueron creciendo los planetas (Reeves, 1978). Se cree que la acreción de los planetas tuvo lugar en el centro del Sistema Solar, mientras que los cometas se formaron en la periferia de la nebulosa, por lo que son considerados los cuerpos celestes menos alterados de nuestro Sistema Solar, en comparación a otros cuerpos (Whipple, 1978 y 1981).

Algunos planetesimales, por ser demasiado pequeños para lograr una evolución geológica, pudieron conservar la estructura química y física de aquella materia primordial hasta el presente, lo cual arroja mucha información sobre la nebulosa presolar.

El polvo se separó de la nebulosa gaseosa y los sedimentos formaron anillos delgados tan pronto como se formó el Sol; posteriormente el colapso del polvo en anillos derivó en unos 10^{12} planetesimales aproximadamente, que se fueron acrecentando lentamente en objetos rocosos más grandes y masivos, al mismo tiempo que perdían sus volátiles. Los gases remanentes de la nebulosa solar fueron arrastrados por el viento solar durante su etapa conocida como T-Tauri, hace unos 10^{10} años aproximadamente (Delsemme, 1981). Las perturbaciones causadas por los protoplanetas en acreción, causó una difusión orbital de los planetesimales a distancias muy grandes del Sol, donde los volátiles permanecieron congelados en los granos de polvo.

Con excepción de los planetas del cinturón de asteroides, de los anillos planetarios y de la nube de planetesimales que rodea al Sistema Solar, es decir, de la Nube de Oort circundante de donde vienen los cometas, el remanente del material de la nebulosa quedó diseminado en el medio interestelar. Se estima que la nube original de la que se formaron los planetas tenía cuando menos una tercera parte de la masa actual del Sol (Fierro, 1983).

Los cometas se mueven en órbitas elípticas muy alargadas, cuyo perihelio está en las partes exteriores del Sistema Solar y ocasionalmente pueden ser deflectados por perturbaciones de estrellas cercanas (Woolfon, 1978).

La mayoría de los cometas de la Nube de Oort, tienen su perihelio más allá de las 30 UA , que es la distancia a Neptuno, y por ende, no entran a la región planetaria, y no sufrirán disipación en millones de años. Según Oort, son las estrellas transitorias las perturbantes de sus órbitas provocando su incursión por el interior del Sistema Solar (Everhart, 1978).

Por medio de las observaciones directas hechas a varios cometas, por evidencias de partículas de polvo interestelar, meteoritos, materia interestelar y por simulación en el laboratorio de síntesis orgánica en el espacio, resulta que los compuestos cometarios pueden ser extremadamente diversos y por otra parte, mutuamente reactivos si no existieran en un estado profundamente frío ($20^\circ \text{ ó } 60^\circ \text{K}$) desde su almacenamiento en la nube de Oort (Clark, 1988).

2.1.2 El núcleo cometario.

El modelo ya clásico de la estructura cometaria en la literatura astronómica es el propuesto por Whipple en 1950, en el cual se postula que el núcleo cometario está compuesto por un conglomerado de hielos, estableciendo que los cometas están formados básicamente por partículas de polvo embebidas en una matriz volátil que es el hielo, y esta mezcla no es homogénea. El diámetro es variable en cada cometa, pero oscila alrededor de 10 Km y se conoce como el modelo de la *bola de nieve sucia* (Whipple, 1978).

En general, los núcleos cometarios son conglomerados de hielo y polvo con masas que varían desde los 10^{13} a 10^{19} gramos con un radio de unos pocos kilómetros, un periodo de rotación promedio de aproximadamente 15 horas, y una fuerza tensil de aproximadamente 10^5 dinas/cm², lo cual indica que el núcleo es realmente frágil (Wyckoff, 1982).

Actualmente, todas las observaciones como las provenientes de luz UV y de los coeficientes del porcentaje observados de polvo a gas, apoyan el modelo básico propuesto por Whipple. La mera aparición de la coma, indica que una fracción significativa está en forma de volátiles, con una razón de masa de polvo a gas de masa de 1 (Wyckoff, 1982).

Para entender la composición química de un núcleo cometario, se han propuesto diferentes modelos de acuerdo a las observaciones realizadas. Hasta 1975 se habían establecido la presencia de tres moléculas: *HCN*, *CH₃CN* y *H₂O* (Owen, 1976).

En el reciente encuentro con el cometa Halley en 1986, se observó inesperadamente la presencia de una superficie gris oscura en el núcleo de composición química desconocida. Así mismo, se reveló la presencia de compuestos orgánicos que contienen nitrógeno en el polvo eyectado, un desgasamiento anisotrópico y una producción de radicales OH más alta de lo esperado, así como partículas de polvo, la mayoría de naturaleza condritica. (Kissel, et. al., 1986; Keller, et. al., 1986; Krasnopoiisky, et. al., 1986).

Debido al color oscuro encontrado en el Halley, se sugiere que el polvo cometario incluye HCN polimérico y compuestos relacionados, propuesta que explicaría el bajo albedo observado del cometa Halley (Matthews, et. al., 1987). Mucho del carbono está en materia orgánica. Los espectrómetros de masa de las naves Vega y Giotto detectaron una gran cantidad de compuestos orgánicos en muchos granos de polvo del cometa Halley. Uno de los compuestos más abundantes fue el polímero del formaldehído ó polioximetileno [POM] (Mitchel, et. al., 1987; Huebner, et. al., 1987). Se detectaron también otras especies orgánicas correspondientes a alquinos, dienos, nitrilos, aldehidos y a varios compuestos aromáticos. Los resultados de estos análisis también sugieren la presencia de adenina, benceno y tolueno (Kissel y Krueger, 1987; Anders, 1991).

La composición del núcleo cometario se ha deducido de las observaciones por medio de líneas de resonancia en el UV y en el vacío de los constituyentes observados en la coma y cola.

Antes de 1986, las partículas de Brownlee parecían ser la fuente más confiable de información sobre los granos cometarios. No obstante, los resultados aportados por el polvo encontrado en el cometa Halley, han apoyado la hipótesis de que el polvo cometario

podría contener más del 30% de carbono antes de entrar al Sistema Solar, con lo que se alcanzaría las abundancias cósmicas observadas (Delsemme, 1988).

La composición química en el polvo del cometa Halley se muestra en la Tabla II, de acuerdo a la interpretación dada por Kruegel & Kissel, 1987.

TABLA II. Composición química del polvo en el cometa Halley.
(Interpretación de Kruegel & Kissel, 1987)

| RESIDUO ORGANICO 33% | | RESIDUO INORGANICO 67% | |
|---------------------------|------|------------------------|------|
| | % | | % |
| HIROCARRBUROS INSATURADOS | 16.0 | SILICATOS | 51.5 |
| H, C + O | 5.2 | FeS | 6.0 |
| H, C + H | 4.5 | C | 3.0 |
| H, C + S | 1.3 | S | 1.0 |
| AGUA | 5.5 | AGUA | 5.0 |

El Cometa de Delsemme, 1988

Debido a la gran diversidad de rutas sintéticas que permiten la existencia de una amplia variedad de compuestos orgánicos, es extremadamente difícil predecir la diversidad orgánica en un núcleo cometario. A pesar de que no se conoce de manera precisa la composición química del núcleo cometario, por limitaciones más bien materiales y por la gran variación en el espectro de cometa a cometa y dentro de un solo cometa como función de la distancia heliocéntrica (A'Hearn, 1981), sí es posible definir ciertas características de composición dada la gran cantidad de datos observacionales y su aplicación en experimentos de simulación por computadora (Mitchell, 1981; Huebner, 1981, 1982; Brummond, et al., 1982; Combsi, et al., 1985).

De este modo, se han propuesto diferentes modelos para explicar su composición química. También se han detectado moléculas de HCN en fase gaseosa sin ambigüedad en un nivel aproximado del 0.1% de abundancia relativa. El C_2H_2 también se detectó en el cometa Kohoutek en un nivel del 2% de abundancia relativa (Glarv, 1989).

El núcleo cometario no es ni física ni químicamente homogéneo. Algunas manifestaciones de esta irregularidad son las anomalías observadas en la actividad cometaria, como son los jets y los chorros cometarios durante su pasaje por el perihelio (Wyckoff, 1982). Sin embargo, los cometas presentan una constante en sus características a diferentes profundidades del núcleo, como son: el mismo patrón de distribución de la proporción polvo a gas, la misma composición espectral de volátiles, la misma fuerza estructural contra la fragmentación y la misma tasa de vaporización para diferentes fragmentos (Huebner, 1981, y Donn, 1982). Por lo tanto, las vaporizaciones que sufren los cometas en sus capas externas representan el núcleo entero, por lo menos para los cometas nuevos (Delsemme, 1984).

En cuanto a los modelos de núcleos cometarios basados en simulaciones por computadoras, uno de los primeros trabajos que aproximaron la composición cometaria fue realizado por Huebner y colaboradores en 1974, y posteriormente se han incrementado el número de programas de simulación de la química de cometas (Huebner, 1982, 1987).

2.1.3 Energía recibida por un núcleo cometario.

Tomando en cuenta que hace unos 5×10^9 años los cometas ya estaban orbitando en torno al Sol, es obvio suponer que el núcleo cometario ha estado expuesto desde su origen a una gran cantidad de radiación ionizante tanto externa como interna, de diferentes tipos e intensidades (Irvine, et. al., 1980; Chyba y Sagan, 1989). Es probable que estas fuentes energéticas induzcan cambios químicos en el material cometario (Huebner, 1987; Strazzulla, 1987; Khare, et. al., 1989).

Los núcleos cometarios han estado expuestos a la radiación ionizante, a los rayos cósmicos y a radionúclidos embebidos dentro de ellos (Draganić, et. al., 1988; Chyba, 1988). Han sido propuestas diferentes fuentes energéticas como contribuyentes a la síntesis orgánica durante la evolución química, y resulta difícil evaluar la magnitud de cada una de ellas (Miller y Orgel, 1974). No obstante, sí hay general acuerdo sobre las fuentes que desde entonces han incidido en la coma. Durante la evolución del Sistema Solar, la radiación ultravioleta y los rayos cósmicos pudieron haber convertido muchas de la moléculas de la superficie y de las primeras capas, en compuestos orgánicos no volátiles (Greenberg, 1981).

Los rayos cósmicos consisten de protones principalmente, de iones más pesados que los protones (principalmente partículas alfa), de electrones y de radiación electromagnética, con energías que abarcan desde 1 KeV hasta más de 10^{19} eV (Ryan, et. al., 1986). Sin embargo, son los rayos cósmicos constituidos por protones las partículas ionizantes que dominan en el medio interestelar, conformando el 95% del flujo total de rayos cósmicos.

Los cálculos convencionales de la contribución de protones a la dosis recibida en las capas cometarias superficiales, abarcan aquellos protones de energías entre 1 y 2 GeV. Así mismo, Ryan y Draganić (1986), han desarrollado otra expresión analítica que expresa la energía depositada por segundo, y la curva de dosis-profundidad para la energía depositada en las capas superficiales hasta los 20 m de profundidad durante los 4.6×10^9 años de existencia de un cometa. Estos resultados sugieren que las capas exteriores de los cometas han recibido dosis enormes de irradiación: del orden de 3000 MGy en los primeros 10 cm de la capa exterior y hasta los 3 MGy a los 20 m de profundidad (Ryan, et. al., 1986, Draganić, 1987).

La interacción de protones con el material cometario es muy compleja, ya que se desencadenan procesos en cascadas. Como procesos principales están las colisiones nucleares y la subsecuente generación de núclidos y las reacciones con los productos finales.

También existen modelos para calcular la dosis total de toda la energía recibida como función de la profundidad, siendo las capas superficiales de los cometas las que mayor dosis reciben y ésta dosis disminuye con la profundidad (Ryan, et. al., 1986). Es así como se ha sugerido que la contribución a la dosis total a la que ha estado expuesto un núcleo cometario, es de la forma siguiente:

- 1) 29 Mrads debido a núclidos con vidas medias entre los 700 y los 14000 millones de años, como el K^{40} , U^{235} , U^{238} y Th^{232} .
- 2) 94 Mrads debido a núclidos con vidas medias entre los 16 y los 81 millones de años como el H^{20} , Pu^{239} y Cm^{244} .
- 3) 1330 Mrads debidos a núclidos de vidas medias cortas entre los 0.7 y 2.1 millones de años como el Be^{10} , Np^{237} y Al^{26} .

Estos cálculos parecen indicar, por consiguiente, que la radiación ionizante pudo haber desempeñado un papel más importante del que generalmente se admite (Mitchell, et. al., 1989; Greenberg, 1987; Negrón-Mendoza, et. al., 1988; Castillo-Rojas, et. al., 1990; Negrón-Mendoza, et.al., 1990).

Por otra parte, se ha sugerido la presencia de Al^{26} (Irvine, et. al., 1980; Wallis, 1980) en el Sistema Solar primitivo por la presencia de anomalías isotópicas en meteoritos. Una de las hipótesis para explicar la presencia de este radionúclido apunta a favor de que la explosión de una supernova ocurrió en los primeros estados de acreción del Sistema Solar. Sin embargo, la existencia de Al^{26} en el interior cometario, acarrearía la destrucción del cometa, ya que por su tamaño y fragilidad no resistiría la presión interna (Whipple, 1982). No obstante, este es un punto que todavía está en discusión.

2.1.4 Los meteoritos y su relación con cometas.

Junto con los cometas, los meteoritos también han ocupado un papel preponderante al hablar de evolución química y origen de la vida. Las condritas carbonáceas son el tipo más abundante de meteorito que actualmente caen a la Tierra. La síntesis abiótica de compuestos bioquímicos durante la evolución temprana del Sistema Solar ó aún durante los procesos presolares, está indicada por la presencia de aminoácidos proteínicos y no proteínicos, de ácidos carboxílicos, purinas, pirimidinas, hidrocarburos y otras moléculas que se han encontrado en las condritas carbonáceas (Oró, et. al., 1990).

La materia orgánica de meteoritos está altamente enriquecida en deuterio, comparado con el gas hidrógeno que formó el reservorio nebular más grande de hidrógeno (Kerridge, 1989). Un análisis de la proporción de D/H de aminoácidos meteoríticos, muestra que éstos están altamente enriquecidos en deuterio en comparación con el valor medio de hidrógeno en el Sistema Solar (Epstein, et. al., 1987), y en la fracción soluble se han identificado alrededor de 411 compuestos entre los que se encuentran alcanos, hidrocarburos saturados y aromáticos, cianopolienos, kerógeno y aminoácidos (Anders, 1991).

Si el componente cometario no volátil está representado por condritas carbonáceas, pudo también suplir de moléculas orgánicas complejas de origen interestelar, descartando los efectos erosionales de la atmósfera. Así el material orgánico extraterrestre pudo llegar a ser embebido en la corteza primordial de la Tierra primitiva y servir como una fuente de síntesis de los biopolímeros primitivos (Arrhenius, 1986; Chyba, 1987 y 1990). Algunos de los aminoácidos derivados de los meteoritos que impactaron la Tierra hace unos 65×10^6 años, han sido detectados en los sedimentos de de la línea que separa los estratos del Cretácico del Terciario (Zhao & Bada, 1989). Chyba (1987) ha calculado, considerando que las condritas carbonáceas hubieran constituido el 50% de los cuerpos que impactaron la Tierra primitiva, que alrededor de 10^{23} g de moléculas orgánicas provenientes de las condritas pudieron haber incidido sobre la Tierra. La supervivencia al impacto es mucho menor, pero precisamente esta es demostrada con el material encontrado de las condritas (Chyba, 1989).

A continuación, se presenta la Tabla III, que muestra algunas moléculas orgánicas detectadas en el espacio interestelar, en cometas y en las condritas carbonáceas para una comparación detallada.

TABLA III. Comparación de la composición química de cometas, condritas carbonáceas y del espacio interestelar.*

| ESPACIO INTERESTELAR | COMETAS | CONDRIAS CARBONACEAS |
|--|--|---|
| HIDROCARBUROS CH, CH ⁺ , CH ₄ , HC ₂ CH ₃ | CH, CH ⁺ , C ₂ , C ₃ | COMPUESTOS ALIFATICOS ALICICLICOS Y AROMATICOS (C ₁ AL C ₂₀). |
| ALCOHOLES OH, CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH | OH, O, OH ⁺ | ALCOHOLES (C ₁ AL C ₄) |
| ALDEHIDOS Y CETONAS HCO, HCO ⁺ , H ₂ CO, CH ₃ CHO, | CO, CO ⁺ , HCO | ALDEHIDOS Y CETONAS (C ₂ AL C ₅), H ₂ CO. |
| ACIDOS Y DERIVADOS CO, C ₃ O, CH ₂ =C=O, HCO ₂ CH ₃ , HCO ₂ H, | CO ₂ , CO ₂ ⁺ | CO ₂ , CO ₂ , ACIDOS MONO Y -DICARBOXILICOS. |
| AMINAS Y DERIVADOS NH ₃ , CH ₂ NH, CH ₃ NH ₂ , NH ₂ CN, NH ₂ CO, | NH, NH ⁺ , NH ₂ , NH ₃ | AMINAS DEL C ₁ AL C ₄ , NH ₃ N-HETEROCICLOS, AMINOACIDOS, PIRIDINA, PURINAS. |
| NITRILOS CN, HCN, NH ₂ CN, CH ₂ =CHCN, CH ₃ CN, CH ₃ C=CCN, H(C=C)HCN C ₂ H ₂ CN, C ₂ CN MISCELANEA H ₂ , H ₂ CS, CS, SO, SO ₂ , NS, SiO, OCS N ₂ H ⁺ , H ₂ S | CN, CN ⁺ , HCN, CH ₃ CN, | HETEROCICLOS CON O Y S METALES |

(* Tomada de Ferris, 1984).

2.2 Modelaje experimental de un sistema cometario.

La simulación experimental de un modelo de núcleo cometario expuesto a radiación ionizante, se hace con el objeto de detectar la existencia de posibles productos estables.

Se sabe que se pueden formar monómeros orgánicos complejos en los granos interestelares, al igual que en una nube interestelar densa y ambos se cree que están relacionados genéricamente a las cometas (Greenberg, 1981; Oberbeck et. al., 1989). De ahí que para proponer un modelo de composición cometaria, sea válido utilizar los datos derivados de la química que opera en granos interestelares y en una nube interestelar densa (Mitchell, et. al., 1981).

Las observaciones hechas a las cometas por medio de satélites, así como los experimentos de simulación por computadora han proporcionado tal riqueza de datos sobre la química que opera en un núcleo cometario, que ha facilitado a la química prebiótica la creación y selección de sistemas modelos (Huebner, 1981; Mitchell et. al., 1981; Biermann et. al., 1982), y al mismo tiempo, sirven como guía para realizar, en lo posible, experimentos en el laboratorio que simulen dichas condiciones, obviamente, con hipótesis prestablecidas y con simplificaciones considerables.

2.2.1 EXPERIMENTOS EN HIELO.

Todo lo que se sabe acerca del núcleo cometario está basado en deducciones de las observaciones hechas a la coma y en un menor grado, a la cola cometarias. El modelar la coma tiene dos objetivos: entender los procesos químicos que ocurren y la obtención de resultados numéricos, y en base a ello, poder proponer modelos cada vez más realistas de un núcleo cometario (Huebner, et. al., 1982).

Así mismo, se han realizado varios experimentos para tratar de dilucidar si el material pristino de las cometas ha sido alterado químicamente y de que forma. Con el conocimiento actual de las cometas y conociendo la existencia de diversas moléculas interestelares desde hace ya varios años, es posible realizar una muy válida aproximación experimental hacia la química cometaria.

Mitchell y colaboradores (1981), Biermann (1982) y Huebner (1981 y 1982), han dado algunos resultados de la química de la coma, basados en una composición estelar del núcleo, es decir, en mezclas con una composición química de acuerdo a la suposición de que las cometas fueron formados en la periferia de la nebulosa presolar.

El modelar la coma siempre requiere de simplificaciones. Algunas de ellas se enlistan en la Tabla IV.

TABLA IV. Realidad esperada del núcleo cometario comparada con las aproximaciones de los modelos *

| REALIDAD | MODELOS |
|--|--------------------------------------|
| NUCLEO PROBABLEMENTE DE FORMA IRREGULAR. | NUCLEO ESFERICO. |
| NUCLEO HETEROGENEO. | NUCLEO HOMOGENEO. |
| NUCLEO COMPUESTO DE GAS Y POLVO VOLATILES Y DE GASES Y POLVOS CONGELADOS NO VOLATILES. | NUCLEO COMPUESTO SOLO DE VOLATILES. |
| COMA DISTORSIONADA POR EL VIENTO SOLAR Y POR LA PRESION DE RADIACION. | COMA ESFERICA Y SIMETRICA. |
| PRESENCIA DE DESTELLOS, JETS Y ENVOLTURAS EN LA COMA. | DESGASAMIENTO ISOTROPICO Y UNIFORME. |

(* Tomada de Huebner, et. al., 1982)

La aproximación experimental al problema de la química de cometas se ha venido realizando desde hace más de 25 años, siendo la primera en 1961 realizada por J. Oró. En el desarrollo de todos estos experimentos, han sido utilizados diferentes precursores y diferentes fuentes de energía; así mismo, se han realizado bajo condiciones distintas de presión y temperatura.

Sin embargo, los resultados de la síntesis orgánica no enzimática en el laboratorio, indican que hubo procesos comparables en la Tierra primitiva que condujeron a una acumulación de una mezcla heterogénea de compuestos orgánicos (Oró, et. al., 1990).

Los experimentos que simulan un núcleo cometario se han realizado irradiando hielos a la temperatura de 77°K utilizando nitrógeno líquido. Estos hielos son irradiados con alguna fuente de energía asequible, pueden ser protones, rayos gamma, luz UV, etc. La variedad de productos radiolíticos obtenidos incluyen hidrocarburos saturados y aromáticos, y gran cantidad de compuestos orgánicos con grupos funcionales correspondientes a aldehídos, cetonas, ácidos, nitrilos, amidas y aminas.

El irradiar mezclas congeladas de determinada composición, hacen de los modelos experimentales muy buenas aproximaciones, puesto que se asemejan a la estructura de un núcleo cometario. Otro enfoque experimental a la química cometaria es el que se sustenta en esta tesis y que se esboza con detalle en el siguiente apartado. En este modelo, se trabajó a temperatura ambiente, lo cual impone una restricción muy grande al modelo, ya que un núcleo cometario no es líquido sino sólido. Los productos radiolíticos identificados utilizando un sistema líquido, son similares a los resultados de los experimentos realizados en hielos que se enmarcan en la tabla siguiente, en la cual se puede observar que en la mayoría de estos experimentos se producen compuestos similares por lo menos cualitativamente.

TABLA V. Experimentos de evolución química utilizando diversos modelos de un sistema cometario *

| AUTORES | PRECURSORES | TEMP. (°K) | FUENTE ENERGÉTICA | PRODUCTOS |
|--------------------------|--|------------|-----------------------------------|---|
| GLASEL, 1961 | $\text{CH}_4\text{-NH}_3\text{-C}_2\text{H}_6$ y $\text{CH}_4\text{-N}_2$ | 20 | ELECTRONES | PROPANO, BUTANO, PROPILENO, ETILENO, ACETILENO, H_2 , ETC. |
| BERGER, 1961 | $\text{CH}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ | 77 | PROTONES DE 12 KV | ACETONA, UREA Y ACETALDEH. IDA. |
| GOO, 1961 | $\text{CH}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ | 77 | ELECTRONES | PURINAS, PIRIMIDINAS, GLICINAMIDA, GLICINAMIDA, GLY, ASP Y ALA. |
| LEMOND, 1979 | $\text{HClO-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ | 77 | IONES DE C^{60} DE 5 MeV | FORMAMIDA, AC. OXÁLICO Y GLICOLICO, ALGUNOS ALCOHOLES, ALA Y GLY |
| DAVIDSON, ET. AL., 1992 | N-ALCANOS | 77 | RAYOS X | COMPUESTOS ALIFÁTICOS |
| GREENBERG, 1982 | $\text{C}_2\text{-H}_2\text{-H}_2\text{O}$ | 77 | U.V. | COMPUESTOS AROMÁTICOS Y ALIFÁTICOS |
| MOORE Y DONN, 1982 | $\text{CH}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ | 77 | PROTONES | COMPUESTOS AROMÁTICOS Y ALIFÁTICOS |
| STRAZULLA, ET. AL., 1983 | $\text{C}_2\text{-H}_2$ | 77 | PROTONES 100 KeV | ALCANOS, ALDEHIDOS, Y ALCOHOLES. |
| CALCAGNO, ET. AL., 1985 | CLATRATOS DE CH_4 | 77 | PROTONES | ALDEHIDOS Y ALCOHOLES |
| DRAGANIC, ET. AL., 1985 | $\text{HCN-CH}_2\text{OH-CH}_3\text{CH}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{CN-ICOOH}$ | 77 | RAYOS GAMMA | ACIDOS CARBOXILICOS, ALDEHIDOS, UREA Y ALGUNOS AMINOACIDOS |
| CHYBA Y SAGAH, 1987 | CLATRATOS DE CH_4 | 77 | RAYOS GAMMA | COMPUESTOS ALIFÁTICOS Y AROMÁTICOS. |
| KNARE, ET. AL., 1989 | $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ | 77 | DESCARGA EN PLASMA | HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS Y AROMÁTICOS. |

* Modificada a partir de Lazzano, et. al., 1981

2.2.2 Un modelo de un sistema cometario utilizando un sistema multicomponente acuoso.

El sistema modelo seleccionado tiene como hipótesis principal, que la composición química de un núcleo cometario refleja la composición química de una nube interestelar densa (Huebner, et. al., 1981; Mitchell, et. al., 1981). Los componentes seleccionados para este sistema, satisfacen criterios para un sistema modelo en la química cometaria y además, son moléculas presentes en el espacio interestelar (Mann y Williams, 1980).

Esto implica que el sistema cometario modelo tiene que contener también varias moléculas orgánicas presentes en el espacio interestelar y que podrían estar presentes en las mismas proporciones que en una nube interestelar densa, aunque no necesariamente, ya que algo de calentamiento ocurre durante el colapso, y algo de diferenciación química podría ocurrir al mismo tiempo (Lazcano-Araujo, comunicación personal), por lo que esto impondría otra restricción más al modelo utilizado.

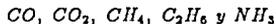
Otra de las hipótesis de fundamental importancia es el suponer que los cometas tuvieron su origen en las partes exteriores de la nebulosa presolar ó en compañía de fragmentos de nubes padres interestelares a partir de las cuales el sistema solar evolucionó. El núcleo de un cometa es simulado suponiendo una mezcla heterogénea que contiene moléculas interestelares.

El Sistema Multicomponente Acuoso utilizado en este trabajo consta de los siguientes componentes:

Proporciones Relativas respecto al HCN

| | |
|---------------------------------------|------|
| <i>HCN</i> | 1 |
| <i>CH₃OH</i> | 0.6 |
| <i>CH₃CN</i> | 0.2 |
| <i>CH₃CH₂CN</i> | 0.1 |
| <i>HCOOH</i> | 0.05 |

Además de que las proporciones de los componentes enlistados no son muy realistas, existen otras moléculas presentes en el núcleo cometario y no en nuestro sistema, pero estas son producidas radiólicamente durante la irradiación, como son:



2.2.3 Condiciones del Modelo.

El sistema acuoso consistió en una solución libre de oxígeno de ácido cianhídrico (0.2M), metanol (0.12 M), acetnitrilo (.04 M), propionitrilo (0.02 M) y ácido fórmico (0.01 M). Se tomaron las siguientes consideraciones para el modelo experimental que se trabajó:

- * La cantidad total de solutos se ha ajustado de tal manera que representen un contenido acuoso de un 50% aproximadamente.
- * Se ajustó para una proporción C:N igual a 1.8 ¹
- * La densidad fue de 1.0 g/cm⁻³.
- * La cantidad total de componentes que contienen al grupo Ciano (CN) represente solamente el 0.4% de la masa total cometaria en éste modelo.

Debe señalarse que en este último punto el porcentaje es deducido de espectroscopía de cometas, a longitudes de onda ópticas pero significativamente más bajo que el utilizado para simulación en computadora.

Por último, dadas las restricciones experimentales, se ha limitado el número de componentes, dando prioridad a aquellas especies que son químicamente reactivas y solubles en agua.

Como fuente de irradiación se utilizaron rayos γ de una fuente de Cobalto-60 (ICN-UNAM), que tienen un LET promedio cercano al de los protones de los rayos cósmicos, o sea, alrededor de 1.25 MeV.

¹ De acuerdo a los valores sugeridos por Delsemme (1982) y a otras observaciones del contenido de C y N presentes en coma y cola.

2.2.4 Restricciones y desventajas del modelo experimental utilizado.

1) La restricción principal de este modelo, radica en que la irradiación se llevó a cabo a temperatura ambiente. No es que sea líquido un cometa, pero para fines prácticos y experimentales se considera la extrapolación a hielo.

2) La densidad del núcleo en este modelo es de $1g/cm^3$, aunque actualmente se considera que es mucho más baja, de alrededor de $0.6g/cm^3$ (Greenberg, 1986).

3) No reproduce ni predice las distancias heliocéntricas de las especies químicas observadas.

4) Únicamente se consideran los compuestos orgánicos volátiles, sin incluir los refractarios. Se sabe que existe una matriz de silicatos en el núcleo cometario, pero para los experimentos esto es irrelevante ya que son inertes frente a la irradiación. Estas es otra restricción, ya que se supone en este modelo, que la química de superficie no afecta.

5) La composición adoptada en este modelo es solo una de las posibles variaciones sugeridas para un núcleo cometario. Al escoger la composición química para simular el núcleo cometario, se adoptó la siguiente:

TABLA VI. Composición química del núcleo cometario *.

| COMPUESTOS | NUMERO RELATIVO | PORCENTAJE (%) |
|-------------------|-----------------|----------------|
| AGUA | 700 | 33 |
| METANO | 35 | 1.7 |
| AMONIO | 2 | 0.1 |
| FORMALDEHIDO | 550 | 25.9 |
| ACIDO FORMICO | 370 | 17.4 |
| METANOL | 300 | 14.1 |
| ACIDO CIANHIDRICO | 12 | 0.6 |

(* Tomada de Biermann, et. al., 1982).

6) Debido a que se trabajó con un sistema líquido, al hacer estudios a las temperaturas promedio en los cometas, es fundamental considerar que las reacciones químicas inducidas por la radiación, estarán dominadas por la velocidad de las especies reactivas, lo cual implica que los rendimientos son, por lo menos, un orden de magnitud menores.

7) Con la información de los descubrimientos realizados en el encuentro con el cometa Halley se han ido afinando mucho más las aproximaciones experimentales.

8) El modelo supone una velocidad de flujo constante. Esta suposición afecta las reacciones químicas y el orden de éstas.

9) El tamaño de radio para el núcleo cometario estándar resultó tener una tasa de producción muy baja al ser comparada con la brillantez de algunos cometas nuevos.

2.3 Posibilidades de trabajo utilizando este modelo.

Algunas ventajas derivadas de trabajar con este modelo, son:

- 1) Una composición de un núcleo cometario requiere que ésta refleje las moléculas interestelares como las observadas en una nube interestelar densa, cualidad que cumple el sistema estudiado.
- 2) Varios compuestos químicos detectados en los cometas y originalmente ausentes en nuestro sistema, son producidos radiolíticamente.
- 3) La proporción de abundancia solar de O:N = 7.9 y de O:C = 1.7 se aproximan mucho a los valores observados en varios cometas, como es el caso del cometa Kohoutek.
- 4) El modelo concuerda con los intervalos relativos de especies neutrales observados en la coma.
- 5) El tamaño del núcleo abordado en este sistema, se considera relevante al menos para el caso del cometa Halley (Bierman, y Huebner, 1981)
- 6) Muchos mecanismos de reacción en cadena conducen a los mismos productos finales.
- 7) Debido a que es un modelo muy simple, este puede ser utilizado parairlo mejorando y complicándolo en cuanto a composición química y proporciones de los reactivos utilizados, de acuerdo a la información más reciente, con la ventaja de conocer los productos radiolíticos producidos por este sistema a diferentes dosis de irradiación.
- 8) La ventaja potencial más importante del modelo utilizado radica en que la información obtenida de la química de este sistema permitirá seleccionar condiciones más adecuadas al irradiar hielos de esta mezcla, aproximando mucho más este modelo a la realidad de un núcleo cometario.

Capítulo III.

RADIOLISIS EN UN SISTEMA MULTICOMPONENTE ACUOSO.

Para entender la química de un sistema multicomponente acuoso sometido a la irradiación gamma, es necesario esbozar ciertos principios sobre la interacción de la radiación con la materia, ya que los efectos químicos producidos son consecuencia directa de la absorción de la energía por el sistema.

3.1 Conceptos Fundamentales.

3.1.1 Radiación Ionizante.

Por el año de 1900 en Francia, P. Villard descubrió un tipo de radiación no susceptible de ser desviada en un campo magnético, pero con un gran poder de penetración: *los rayos γ* (Glasstone, 1963).

Los rayos γ son radiación electromagnética de origen nuclear cuya longitud de onda abarca de los 3×10^{-9} cm a los 3×10^{-11} cm.

Se conoce como *radiación ionizante* a la radiación electromagnética así como a las partículas con energías capaces de ionizar al medio a través del cual pasan. Esta radiación incluye a los rayos X, rayos γ , y a partículas como las α , β y los protones y neutrones (Lovell, 1979).

La *radiólisis* es el término que se aplica al cambio químico ó a la descomposición de compuestos causado por la radiación. Es así como el estudio de los efectos químicos causados por la radiación ionizante en su paso a través de la materia dentro de un sistema dado, constituye el área de **química de radiaciones**, que en los últimos años ha resultado muy importante en diversas áreas al considerar problemas de frontera. Particularmente en este trabajo el sistema estudiado ofrece información relevante tanto para el área de química de radiaciones como para la de evolución química.

3.1.2 Algunos aspectos de la interacción de los rayos gamma con un sistema acuoso.

Debido a que durante el desarrollo experimental del presente estudio se trabajó con soluciones acuosas diluidas, es conveniente conocer, aunque sea muy someramente, la manera en que se comporta un sistema acuoso sometido a la radiación.

Los rayos γ que son emitidos por isótopos radioactivos pueden tener un número pequeño de energías discretas ó bien, son monoenergéticos, es decir, tienen un valor único de energía, como los producidos por el Co^{60} que emite un número igual de fotones γ de energías de 1.332 MeV y de 1.173 MeV (Spinks y Woods, 1976).

A diferencia de los rayos α y β , que van perdiendo su energía gradualmente a través de un número pequeño de transferencias de energía, los rayos γ pierden gran parte de

su energía a través de una sola interacción, es decir, los rayos γ se absorben casi completamente desde la primera interacción, produciendo electrones secundarios en el agua (Spinks y Woods, 1976).

Cuando la radiación electromagnética en un intervalo de 0.01 MeV a 100 MeV , como los rayos γ , interacciona con la materia, en el proceso de absorción pueden ocurrir los tres efectos siguientes:

A) *efecto fotoeléctrico.*

B) *efecto Compton.*

C) *formación de pares.*

La contribución relativa de cada uno de estos efectos en la absorción total dependerá de la energía de radiación y de la naturaleza del medio. A bajas energías el efecto principal es el efecto fotoeléctrico, a energías medias es el Compton y a altas energías es la producción de pares. En el agua y en las sustancias acuosas, el efecto que predominantemente se manifiesta es el efecto Compton.

En el caso de las reacciones químicas, al incidir rayos X ó rayos γ en una sustancia, el resultado principal es la formación de electrones secundarios, que son las partículas cargadas producidas en los tres efectos anteriormente mencionados. Los electrones secundarios depositarán su energía cinética por ionización y excitación en el medio circundante.

Al someter a un sistema a la radiación γ , se produce ionización y excitación de átomos y moléculas, y se forman poblaciones de especies reactivas. Entre ellas tenemos radicales libres, moléculas excitadas, iones-radicales, etc., (Spinks y Woods, 1976).

Los radicales libres son especies muy inestables y por lo tanto son muy reactivas, aunque también existen radicales estables con vidas medias muy largas.

3.2. Radiólisis del Agua.

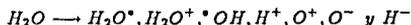
El estudio concerniente al efecto de la radiación ionizante en sistemas acuosos data de principios de siglo. Sin embargo, no es sino hasta después de la Segunda Guerra Mundial cuando se ha desarrollado la química de radiaciones de soluciones acuosas.

La parte medular que sustenta estos experimentos es precisamente el efecto causado por la radiación en un sistema acuoso; de ahí que merezca un breve análisis para tratar de entender aunque sea superficialmente, la forma en que la radiación ionizante altera una solución acuosa y cómo se da este proceso.

El mecanismo de la radiólisis del agua, y en general de las soluciones acuosas, involucra la producción de intermediarios y se ilustra simplíficadamente mediante las tres etapas siguientes:

1) etapa física:

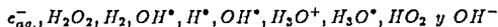
Es la primera etapa que se inicia con el paso de la radiación γ por las moléculas de agua, produciendo excitación ó bien ionización, y consecuentemente, la formación de moléculas excitadas, electrones secundarios ó iones, en un tiempo de 10^{-16} s aproximadamente después de haber incidido la radiación sobre el agua. Las especies químicas formadas son:



2) etapa fisicoquímica:

Consiste en el establecimiento del equilibrio térmico del sistema y se produce paralelamente a la tercera etapa. Su duración puede ser del orden de 10^{-11} s ó aún más. Aquí las moléculas excitadas se disocian cediendo energía y produciendo radicales, los electrones se solvatan, es decir, se produce el electrón acuoso (e_{aq}^-). En esta etapa las moléculas excitadas se disocian cediendo energía y formando radicales, y los iones se combinan con moléculas no ionizadas.

Las especies químicas formadas son:



3) etapa química:

Aquí se combinan y recombinan los radicales, iones y electrones formados previamente. Esta etapa varía de 10^{-12} a 10^{-7} s. Se dan las reacciones de todas las especies presentes en el sistema y su difusión a través de él. También se da la interacción entre las moléculas de soluto presentes en el seno del agua.

Las especies químicas formadas a partir del agua son:



La siguiente expresión resume los productos de estas tres etapas:



Estas especies se forman en ausencia de solutos, a dosis moderadas y a pH neutro. Actualmente el H^\bullet , el e_{aq}^- , y el OH^\bullet son las especies químicas que se consideran los intermediarios más importantes en las reacciones inducidas por la radiación en soluciones acuosas.

Dentro de las especies químicas formadas, es importante distinguir entre las que actúan como oxidantes como el OH^\bullet y el H_2O_2 , y las que actúan como reductoras como el H^\bullet , y el e_{aq}^- .

La producción inicial de los productos radiolíticos se expresa como G, que es el número de átomos, radicales ó moléculas que son transformadas por cada 100 eV absorbidos por el sistema en estudio (Spinks y Woods, 1976).

Para evaluar el rendimiento radioquímico primario en la radiólisis del agua, es necesario considerar el pH de la solución, el LET de la radiación (que es la transferencia lineal de energía), así como la concentración de los solutos.

Cuando la radiación ionizante incide en soluciones diluídas, prácticamente toda la energía absorbida por el sistema es depositada en el seno del agua de tal manera que subsecuentemente los productos radiolíticos del agua son los que van a estar interaccionando con el soluto y son estos efectos secundarios los responsables de los cambios químicos producidos. La acción directa de la energía depositada directamente en el soluto es nula en las soluciones acuosas diluídas.

Capítulo IV.

PARTE EXPERIMENTAL.

Se realizaron una serie de experimentos para construir el sistema modelo, que es un sistema multicomponente acuoso constituido por los siguientes solutos: CH_3OH , CH_3CN , CH_3CH_2CN y HCO_2H disueltos en una solución de HCN [0.2 M]. A continuación se delinea el procedimiento en etapas de la elaboración del sistema multicomponente acuoso.

4.1 Material.

4.1.1 Purificación de Agua y Reactivos

Para lograr la purificación del agua, se realizó una destilación triple.

El agua destilada comercial fue redestilada sucesivamente de una solución ácida de dicromato de potasio, de una solución alcalina de permanganato de potasio y finalmente sin agregar algún reactivo. Este procedimiento garantiza la oxidación de posibles impurezas orgánicas (Draganić y Draganić, 1971).

Para la preparación de las muestras se utilizaron los reactivos de mayor pureza existentes en el mercado Sigma Chemical Co., Merck S.D., y Baker Analyzed. Los reactivos utilizados fueron los siguientes:

- KCN en solución saturada.
- H_2SO_4 en H_2O en proporción 1 : 1.
- $AgNO_3$ [0.05 M].
- CH_3OH
- CH_3CN
- HCO_2H
- CH_3CH_2CN
- $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ [$1 \times 10^{-3} M$]
- $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ [$1 \times 10^{-2} M$]
- H_2SO_4 [$5 \times 10^{-3} M$]
- HCl concentrado.
- C_6H_6
- Na_2SO_4 anhidro.
- CH_3CO_2H [0.05 M]
- NH_3 [0.02 M]
- NH_3 [0.2 M]
- KBr
- CH_3OH/BF_3

Acidos utilizados como estándares:

- levunílico
- láctico
- oxálico
- succínico
- malónico
- málico
- maleico
- cítrico
- fumárico
- alfa-cetoglutárico
- carboxi-succínico
- glutárico.

En el caso del propionitrilo y del acetonitrilo éstos se destilaron siguiendo las técnicas dadas por Perrin, et al, (1980).

El HCN fue generado a partir de una solución saturada de KCN en una atmósfera controlada, siguiendo la técnica recomendada por Azamar y Draganić, (1982), y que se esboza en el siguiente apartado.

4.1.2 Tratamiento del Material de Vidrio

El material de vidrio fue tratado mediante los procedimientos recomendados en química de radiaciones (O' Donnel y Sangster, 1970). El material de vidrio ha de conservarse perfectamente limpio y libre de impurezas, lo que se logró lavándolo con una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico en caliente y enjuagándolo abundantemente con agua destilada, seguida de agua tridestilada para ser secada posteriormente en una estufa a 350°C por más de cinco horas (Swallow, 1960).

4.1.3 Celdas de Irradiación.

Las celdas de irradiación se construyeron a partir de vidrio pyrex de un volumen de 500 ml aproximadamente, con el fin de que la generación de HCN se realizara en el mismo recipiente a irradiar. Se muestran en la figura 2.

Al frasco A se le adaptó una tapadera B de manera que permitiera que el hidrógeno producido radiolíticamente se difundiera gradualmente para evitar así grandes presiones sobre nuestro sistema acuoso. También se les equipó con llaves de paso para tomar alicuotas.

Para colocarlos en la fuente de irradiación, las celdas fueron ajustadas a un soporte metálico de 7 cm de ancho por 30 cm de largo, colocadas a 30 cm sobre el nivel del suelo.

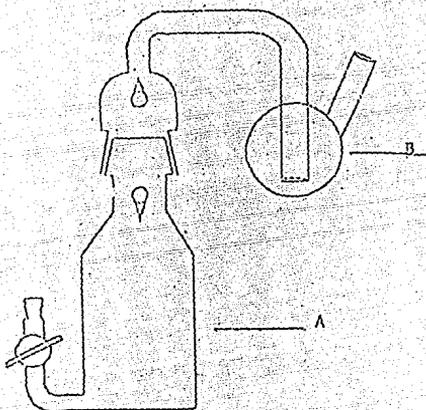


FIG. 2) DISPOSITIVO EXPERIMENTAL UTILIZADO.

- A) CELDA DE IRRADIACIÓN
- B) TAPADERA

4.2 Preparación de Reactivos

4.2.1 Generación de HCN.

La formación del HCN se realizó siguiendo la técnica publicada por Azamar y Draganić, (1982), y que se basa en la reacción de un cianuro alcalino y un ácido fuerte. Se genera el HCN en solución acuosa y en una atmósfera controlada libre de oxígeno. El gas generado es arrastrado por una corriente de argón. La concentración requerida se controla por una titulación argentonométrica con AgNO_3 [0.05M]. El equipo utilizado se muestra en la siguiente figura, así como los reactivos usados en ésta etapa.

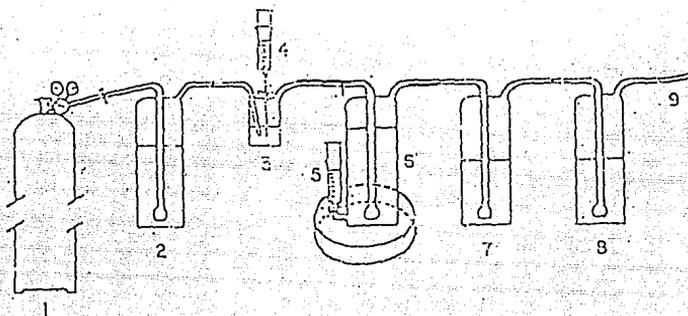


FIG. 3) DIAGRAMA DEL EQUIPO UTILIZADO PARA LA GENERACION DEL HCN.

- 1) Recipiente con gas argón de alta pureza
- 2) trampa con agua
- 3) recipiente de reacción
- 4) jeringa de adición
- 5) jeringa muestreadora
- 6) recipiente de disolución
- 7) trampas de hidróxido de sodio para atrapar el posible exceso de HCN
- 8) salida a la campana de extracción.

4.2.2 Preparación del Sistema Multicomponente

Los componentes se adicionaron a la solución generada de HCN [0.2M] en cantidades de 10 ml cada uno dentro de una atmósfera de argón. El modelo seleccionado lo constituyen cuatro componentes disueltos en la solución de HCN [0.2M].

Los solutos disueltos en el HCN fueron: metanol [0.12M], ácido fórmico [0.01M], acetonitrilo [0.04M] y propionitrilo [0.02M] adicionados en orden creciente de volatilidad. Cada componente se preparó por separado y se adicionó al sistema previo burbujeo de 15 minutos, en una concentración tal que al ajustarse al volumen final, se obtuvieron las concentraciones requeridas. El volumen final en las celdas fue de 350 ml generalmente. Una vez completado el sistema, se agitaba vigorosamente y finalmente se tomaba una alícuota para inyectar en el cromatógrafo; también se anotaron el volumen y el pH para cada experimento realizado.

Al ser introducido nuestro sistema de cada experimento, se irradió al pH natural de las muestras, que fue alrededor de 3.

En cuanto a las modificaciones al modelo inicial, se realizó un segundo sistema en el que se agregó NH_3 [0.2M] en cantidades similares a los otros componentes. Las concentraciones de cada componente se estimaron inmediatamente por cromatografía sólido-gas mediante la inyección directa de la muestra.

4.2.3 Irradiación en una fuente de Cobalto.

La fuente de irradiación utilizada fue el Gammabeam 651 PT de alta intensidad ubicada en el Instituto de Ciencias Nucleares, U.N.A.M. Está compuesta por elementos de Cobalto- 60 encapsulados doblemente en lápices de acero inoxidable con 45.15 cm de largo y 1.1 cm de diámetro; cada lápiz contiene una actividad de 10000 Ci y 105.8 g de Co^{60} . La fuente posee una actividad nominal de 1.85×10^{15} Bq en su totalidad (50,000 Ci).

La fuente está alojada en una alberca que contiene agua de alta pureza y que funciona como blindaje, todo ello ubicado dentro de un cuarto de irradiación. Todas las muestras fueron irradiadas a temperatura ambiente, de 20 a 25°C (310°K).

4.2.4 Dosimetría.

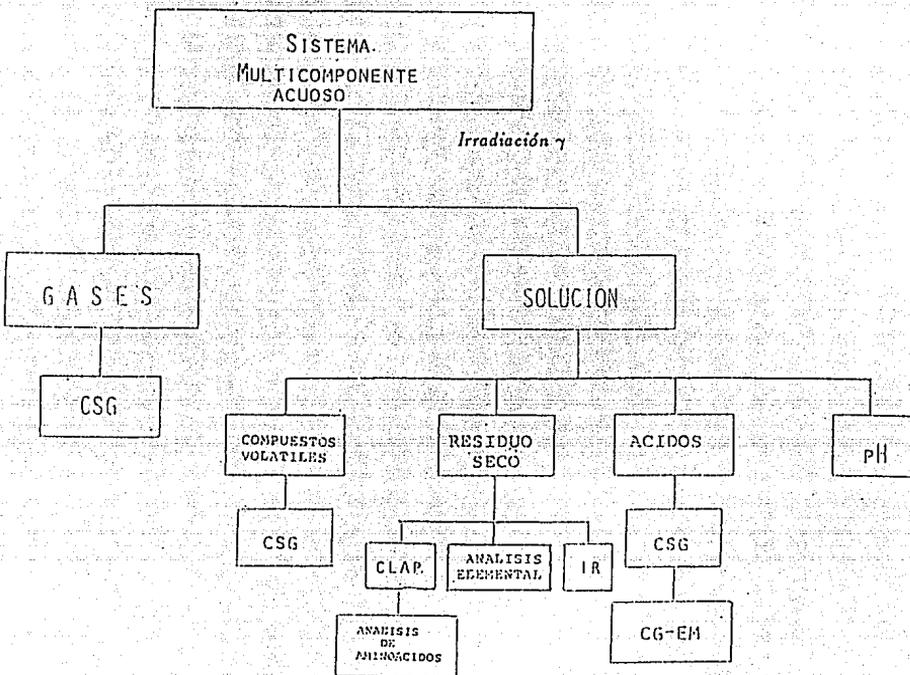
Para saber la intensidad de la dosis en sitios específicos de la fuente de irradiación, se realizó una dosimetría del Gammabeam 651PT con el dosímetro de sulfato de cobre-sulfato de hierro II. La reacción involucrada es la oxidación de una solución ácida de sulfato ferroso a una solución férrica en presencia de oxígeno, inducida por la radiación. Se irradiaron soluciones durante 15 minutos y posteriormente se leyeron a 304 nm en un espectrofotómetro.

Para la determinación de la dosis de irradiación, se utilizaron los siguientes valores: $\rho = 1.024$ y $\epsilon = 2197$, donde ρ = densidad del material absorbente expresado en g/cm^3 y ϵ = coeficiente de extinción molar expresado en $l/mol \times cm$

El intervalo de dosis estudiado abarca de los 0.31 *MGy* hasta los 18.46 *MGy*. Después de irradiar las muestras se procedió al análisis de las mismas.

4.3 PROCESAMIENTO DE LAS MUESTRAS IRRADIADAS.

Una vez irradiadas las muestras, se procedió de inmediato a su análisis. La figura 4 muestra la secuencia y los análisis efectuados con las soluciones irradiadas.



4.3.1 Análisis de la Solución.

Las soluciones fueron analizadas inmediatamente después de haberse sacado de la fuente en cada experimento. De cada solución se tomó una alícuota a la que se le registró su pH, textura y color.

Para el análisis de compuestos volátiles, se utilizó el cromatógrafo de gases para inyectar alícuotas de $5 \mu\text{l}$ antes y después de ser irradiadas. Para este análisis, no se requiere tratamiento previo. El equipo utilizado fue un cromatógrafo de gases Varian 2400 con detector de ionización de flama, el cual esta acoplado a un integrador Hewlett-Packard terminal 3388A. Se utilizó una columna de acero inoxidable de 0.3 cm de diámetro por 50 cm de largo empacada con Chromosorb 102, con una malla de 60/80.

Las condiciones cromatográficas fueron las siguientes:

- 1) Temperatura del Inyector: 240°C
- 2) Temperatura del Detector: 220°C
- 3) Temperatura de la Columna: Programa 60°C a 200°C con incrementos de $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- 4) Gas acarreador: Nitrógeno
- 5) Flujo del gas acarreador: $30 \text{ ml}/\text{min}$
- 6) Flujo de aire: $300 \text{ ml}/\text{min}$
- 7) Flujo de Hidrógeno: $30 \text{ ml}/\text{min}$
- 8) Vel. del papel: $0.5 \text{ cm}/\text{min}$
- 9) Attn: $8 \times 10^{-11} \text{ AMP}/\text{mv}$.

4.3.2 Análisis del residuo seco.

Después de irradiadas, volúmenes conocidos de las soluciones se evaporaron a sequedad en un rotavapor R. Buchi a una temperatura constante de 45°C y a presión reducida. Posteriormente se leofilizaron en un dispositivo *Labenco, Lyph.Lock 4.5*.

El residuo seco se utilizó para los diferentes análisis aquí presentados.

4.3.2.1 Peso.

Se registró el peso del residuo seco de cada experimento después de la leofilización. Este se pulverizó y el peso fue normalizado por cada 100 ml de solución.

4.3.2.2 Espectroscopía de Infrarrojo.

De todas las dosis acumuladas, se prepararon las pastillas con bromuro de potasio para el análisis mediante espectrometría de Infrarrojo.

4.3.2.3 Análisis de Aminoácidos.

Para el análisis de aminoácidos, se realizó una separación previa por cromatografía de intercambio iónico en una columna de SP-Sephadex CM-25.

El equipo utilizado para esta cromatografía de intercambio iónico, *Fractrometre Alpha 200*, comprende una bomba peristáltica, un monitor de UV y un colector de fracciones Buchner, con un graficador conectado al colector y al monitor de UV. La columna de vidrio utilizada en la que se vació la resina es tipo k-16/10 con diámetro de 1.5 cm. La velocidad de elución fue de 15 cm³/hr. Para más detalles, ver el informe técnico correspondiente (Siuda, 1979).

En la primera etapa, la mezcla de productos radiolíticos se fraccionó de acuerdo a sus propiedades iónicas y cada muestra corrió con tres eluyentes: ácido acético [0.05M], agua y amoníaco [0.02M] subsecuentemente, seguidos de amoniaco [0.2M]. Los volúmenes de los eluentes fueron seleccionados de acuerdo a resultados obtenidos en experimentos preliminares (Siuda, 1979).

Terminada la elusión en el fraccionador, se juntaron las fracciones correspondientes a un mismo pico y se evaporaron a sequedad seguido de su leofilización.

Las muestras fueron analizadas por CLAP (cromatografía de líquidos de alta presión) para buscar la posible formación de aminoácidos. El análisis de aminoácidos se realizó en la Unidad de Aminoácidos del Instituto de Investigaciones Biomédicas, UNAM.

Las muestras se analizaron para la identificación de aminoácidos libres y aminoácidos totales.

A) AMINOACIDOS LIBRES.

Para poder utilizar éstas técnicas analíticas, es necesario derivatizar las muestras ya purificadas y leofilizadas con orto-oftaldehído (Lindroth y Moppen, 1979). Se utilizó un sistema cromatográfico modular de *Beckman Instruments serie CLAP*, con programador de disolventes, válvula de inyección y detector de longitud de onda variable. La columna usada fue *C₁₈* de 25 cm de largo y de 0.4 cm de diámetro interior, con un tamaño de partícula de 5µ. Como eluyente se utilizaron dos disolventes: *disolvente A* con 100% de acetato de sodio 0.05 M y pH de 6.8, y el *disolvente B* con 80% de metanol y 20% de acetato de sodio 0.05 M y pH de 6.

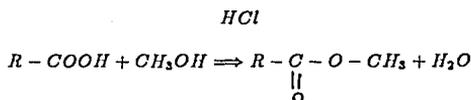
El flujo fue de 1.5 ml/min. El detector de UV se leyó a una longitud de onda de 340 nm y en el intervalo de 0.01 AUFS.

B) AMINOACIDOS TOTALES.

Otro lote de muestras también fue analizado de igual manera, haciendo una hidrólisis previa con HCl, (Ladrón de Guevara y Bolívar, 1985), para obtener los aminoácidos totales.

4.3.3 Análisis de ácidos carboxílicos.

Para determinar y cuantificar los ácidos policarboxílicos por cromatografía de gases, es necesario transformarlos a sus ésteres metílicos. La esterificación se logra haciendo reaccionar un alcohol con el ácido orgánico en estudio, reacción que se realizó en el laboratorio de la siguiente forma:



Para lograr que la reacción se desplace a la derecha se debe de usar alcohol en exceso y evitar la presencia de agua. Se utilizaron dos procedimientos diferentes para la esterificación del residuo seco. El primero consiste en la disolución de una cantidad conocida de residuo seco en $MeOH/BF_3$. El residuo sólido del material irradiado se transfirió a un tubo de cultivo mediante su disolución con $MeOH/BF_3$ (4 ml). La mezcla se calentó a baño maría a una temperatura de $80^\circ C$ por una hora. Posteriormente se redujo su volumen hasta 1 ml mediante una corriente de aire. A esta solución se le agregó 1 ml de agua y 4 ml de benceno para extraer el ester repitiendo esta operación tres veces más. El extracto orgánico se filtró a través de sulfato de sodio anhidro para eliminar el agua presente. Finalmente la cantidad de benceno fue reducida con una corriente de aire a un volumen conocido.

El segundo procedimiento consistió en disolver una cantidad conocida de residuo seco en 12 ml de metanol más 2 ml de HCl. Con éste procedimiento se asegura la hidrólisis total de los oligómeros formados. Posteriormente, el procedimiento se sigue igual que el mencionado arriba.

Los ésteres fueron inyectados en el cromatógrafo de gases en una columna de acero inoxidable de 0.3 cm de diámetro externo, por 50 cm de largo. La columna se empacó con OV-101 al 5% sobre Chromosorb G.H.P., con tamaño de malla de 100/120, lavada con ácido y tratada con dimetil-silano, y preconditionada a $325^\circ C$. Cada inyección fue de 5 μ l aproximadamente.

Las condiciones cromatográficas en que se realizaron todas las inyecciones, fueron las siguientes:

- Tipo de Detector: Detector de ionización de flama
- Temperatura del Inyector: $240^\circ C$
- Temperatura del Detector: $225^\circ C$
- Horno: Programa 60 a 200 C- Con incrementos de $4^\circ C/min$
- Gas acarreador: Nitrógeno con un flujo de 30 ml/min
- Flujo de aire : 300 ml/min
- Flujo de Hidrógeno : 30 ml/min
- Velocidad del papel: 0.5 cm/min

Atenuación: 32×11^{-11} AMP/mv.

En todas las determinaciones cromatográficas se utilizó un integrador Hewlett-Packard terminal 3388A para evaluar el área bajo la curva.

4.3.4 Análisis Elemental.

Para determinar la evolución en las proporciones de los cuatro elementos que conforman nuestro sistema, y que son el carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno se analizó su contenido elemental.

Capítulo V.

RESULTADOS

5.1 Compuestos volátiles.

A continuación se presentan los datos obtenidos de cada experimento en el intervalo de dosis estudiado, que va desde los 0.3 MGy hasta más de los 18 MGy.

5.1.1 Aspectos Generales.

Las características físicas de las soluciones irradiadas tales como el color y la textura, muestran una dependencia muy grande de la dosis de irradiación. El cambio de color fue gradual. Para las primeras dosis, se pudo apreciar un intenso color amarillo (de los 0.31 a los 3 MGy aproximadamente).

A dosis medias el color cambió a un café ámbar, éste entre los 6 y los 9 MGy, y finalmente, éste color ámbar fué tornándose rojizo a dosis mayores de 10 MGy. Así mismo, la textura de las dosis irradiadas va cambiando con la dosis, siendo las muestras más densas y viscosas, de aspecto aceitoso.

Las características generales de las soluciones son resumidas en la siguiente tabla para una comparación detallada.

TABLA VII. Aspectos generales de las soluciones irradiadas

| NUM. EXP. | DOSIS (MGY) | COLOR | PH |
|-----------|-------------|--------------|------|
| 1 | 0.31 | AMARILLA | 9 |
| 2 | 0.63 | CAFE AMBAR | 9 |
| 3 | 0.84 | AMARILLA | 9.5 |
| 4 | 1.50 | AMARILLA | 10.0 |
| 5 | 2.00 | AMARILLA | 9 |
| 6 | 2.62 | AMARILLA | 8 |
| 7 | 3.16 | AMARILLA | 9 |
| 8 | 6.21 | AMBAR | 8 |
| 9 | 9.69 | ROJIZA | 7.5 |
| 10 | 10.64 | ROJIZA | 9.5 |
| 11 | 11.16 | CAFE OSCURA | 7.5 |
| 12 | 13.84 | ROJA | 8 |
| 13 | 18.46 | CAFE-NARANJA | 9 |

5.1.2 pH.

El pH inicial del sistema tiene un valor de 3.5 y a medida que aumenta la dosis de irradiación, el pH cambia.

En la figura 5 se ve que aumenta rápidamente desde las primeras dosis hasta alcanzar la alcalinidad, desde una dosis de 2.6 MGy, y después baja a pH neutro, donde se mantiene desde los 7 MGy hasta los 13 MGy aproximadamente.

La solución se torna alcalina, lo que indica la producción radiolítica de compuestos básicos como amoníaco y aminas, que se han determinado en experimentos preliminares utilizando el mismo sistema (Draganić, et. al., 1985).

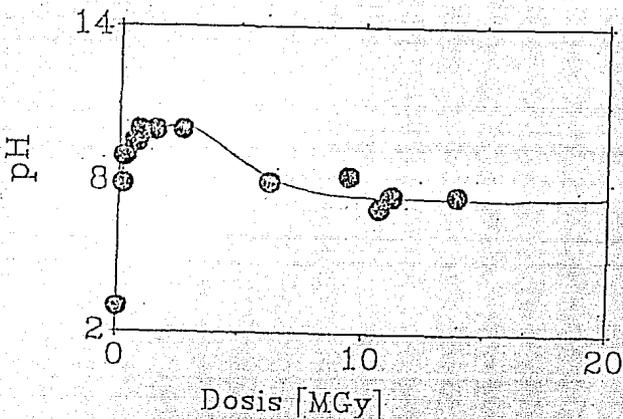


Fig.5) CAMBIOS EN EL pH DEL SISTEMA MULTICOMPONENTE ACUOSO COMO FUNCIÓN DE LA DOSIS.

5.1.3 Compuestos remanentes.

Los compuestos remanentes, después de la irradiación, así como los productos volátiles formados en este sistema, se presentan en un cromatograma típico en la figura 6.

De los productos volátiles y gases generados durante la irradiación, se identificaron los siguientes: ácido fórmico, ácido acético y formaldehído, y los gases CO_2 , CO , CH_4 y C_2H_6 , en un intervalo de dosis de 0.6MGy a 6 MGy aproximadamente.

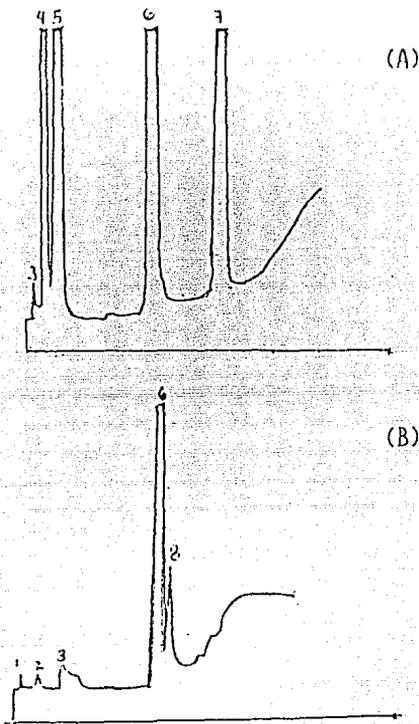


FIG. 6) CROMATOGRAFAS DE LOS COMPONENTES VOLÁTILES DEL SISTEMA MULTICOMPONENTE ACUOSO. LAS CONDICIONES COMO EN EL TEXTO:

(A) SIN IRRADIAR, (B) DOSIS: 9.6 MGy.

Legenda: 1) metano, 2) etano, 3) agua, 4) HCN, 5) metanol
6) AcCN, 7) PrCN, 8) no identificado.

5.1.4 Descomposición.

Los resultados obtenidos revelan que el HCN desaparece muy rápidamente de tal forma que a una dosis de 0.2 MGy ya queda nada prácticamente. El metanol desaparece casi del todo aproximadamente a los 9 MGy, y el propionitrilo a los 5 MGy. De los cuatro volátiles, el acetoneitrilo es el que resiste las altas dosis de irradiación.

En las figuras 7 y 8 se aprecia con mayor detalle la tasa de descomposición de cada componente al irse aumentando la dosis.

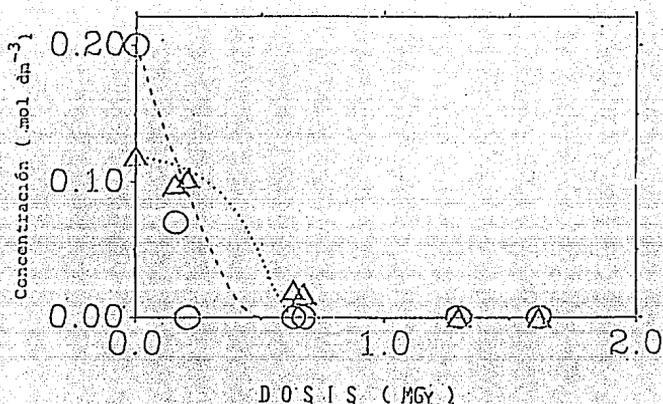


FIG. 7) DESCOMPOSICIÓN DE VOLÁTILES COMO FUNCIÓN DE LA DOSIS DE IRRADIACIÓN EN EL SISTEMA MULTICOMPONENTE ACUOSO: ○ HCN, △ CH₃OH, ---- HCN, AcCN. LAS LÍNEAS PUNTEADAS CORRESPONDEN A UNA SIMULACIÓN POR COMPUTADORA (Navarro-González, comunicación personal).

Las gráficas muestran datos experimentales, así como los datos obtenidos en las simulaciones por computadora.

La gráfica 8-A muestra los valores obtenidos por simulación en la computadora.

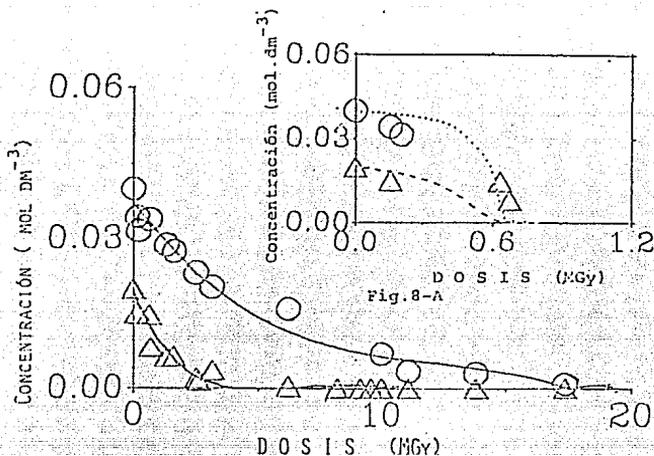


FIG. 8) DESCOMPOSICIÓN DE VOLÁTILES COMO FUNCIÓN DE LA DOSIS DE IRRADIACIÓN EN EL SISTEMA MULTICOMPONENTE ACUOSO: ○ AcCN, △ PrCN.

FIG. 8A) RECUADRO QUE MUESTRA LA CORRELACIÓN ENTRE LOS DATOS EXPERIMENTALES Y LA SIMULACIÓN POR COMPUTADORA A DOSIS BAJAS (Navarro, G.R., comunicación personal. Ver también Navarro, G.R., et. al., 1990).

Por otra parte, en las gráficas se aprecia que los resultados de la descomposición de volátiles experimental con los resultados encontrados por simulación con computadora, realizados para éste mismo sistema, se ajustan casi perfectamente, si bien, solo para las primeras dosis.

El ácido fórmico se detectó por medio de la prueba del ácido cromotrópico, sin embargo no fue posible seguir sus cambios de concentración durante el tiempo de irradiación.

5.2 Residuo Seco.

Al igual que los volátiles, el residuo seco también presentó grandes cambios en su textura principalmente y también en el color a medida que la dosis se va incrementando.

La mayoría de las muestras son muy viscosas principalmente a dosis bajas. A diferencia de éstas, el residuo seco presentó un aspecto arcilloso y pudo ser pulverizado casi en su totalidad a dosis altas.

El aspecto físico del residuo seco como el color, la textura y la solubilidad, cambian significativamente a través de todo el intervalo de dosis estudiado, lo que supone que hay modificaciones químicas en su composición, especialmente en el material oligomérico, que comienza a degradarse debido al ataque de los radicales primarios del agua. La dependencia de la dosis en la cantidad del polímero formado muestra que el material oligomérico es producto directo de las reacciones inducidas por la radiación del sistema multicomponente acuoso. En la siguiente tabla se aprecian las características generales del residuo seco.

TABLA VIII. Aspectos generales del residuo seco.

| NUM. EXP. | DOSIS (MGY) | COLOR | PESO (MG) |
|-----------|-------------|----------|-----------|
| 1 | 0.31 | AMARILLO | 0.35 |
| 2 | 0.63 | CAFE | 0.53 |
| 3 | 0.84 | AMARILLO | 0.55 |
| 4 | 1.50 | AMARILLO | 0.82 |
| 5 | 2.00 | AMARILLO | 0.99 |
| 6 | 2.62 | AMARILLO | 0.51 |
| 7 | 3.16 | AMARILLO | 0.98 |
| 8 | 6.21 | AMBAR | 0.90 |
| 9 | 9.69 | AMBAR | 0.70 |
| 10 | 10.64 | ROJIZO | 0.60 |
| 11 | 11.16 | CAFE | 0.67 |
| 12 | 13.84 | ROJIZO | 0.54 |
| 13 | 18.46 | AMBAR | 0.53 |

5.2.1 Peso.

El peso de residuo seco obtenido es dependiente de la dosis de irradiación.

Por arriba de los 3 MGy el peso aumenta rápidamente, alcanzando un máximo en los 6 MGy. A partir de los 9 MGy aproximadamente el peso vuelve a decrecer manteniéndose más ó menos constante aunque la dosis siga aumentando. La figura 9 señala la variación del peso respecto a la dosis de irradiación.

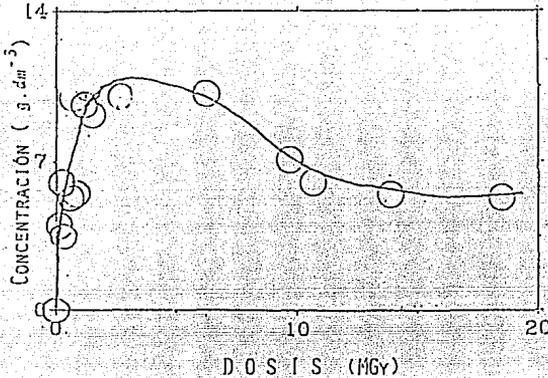


FIG.9) CAMBIOS RADIOLÍTICOS EN EL SISTEMA MULTICOMPONENTE, DONDE SE APRECIA EL PESO COMO FUNCIÓN DE LA DOSIS.

Lo mismo que en las muestras líquidas, los notables cambios físicos y químicos en el residuo seco son efectos directos de un sistema bajo irradiación y particularmente, de la exposición a dosis muy altas.

5.2.2 Espectros de Infrarrojo.

Todas las muestras irradiadas se sometieron al análisis de espectroscopia de infrarrojo.

A pesar de las diferencias de dosis, los espectros son muy similares a través de todo el intervalo estudiado.

De los 3400 a los 3200 cm^{-1} existen bandas muy bien marcadas que se pueden atribuir a la vibración de stretching de aminas libres en el NH y en el NH_2 . También hay una absorción muy fuerte en los 1604 a 1620 cm^{-1} debida al grupo carbonilo de un enlace amida. En los 1445 cm^{-1} se observa una vibración de estiramiento asignada al enlace C-N. Las características espectrales también sugieren que hay amidas primarias, urea y ureas sustituidas entre los constituyentes del residuo seco.

Las características de absorción de las bandas como su posición y forma sugieren la existencia de amidas primarias como principales constituyentes del residuo seco.

Algunos espectros de IR típicos se muestran en la figura 10.

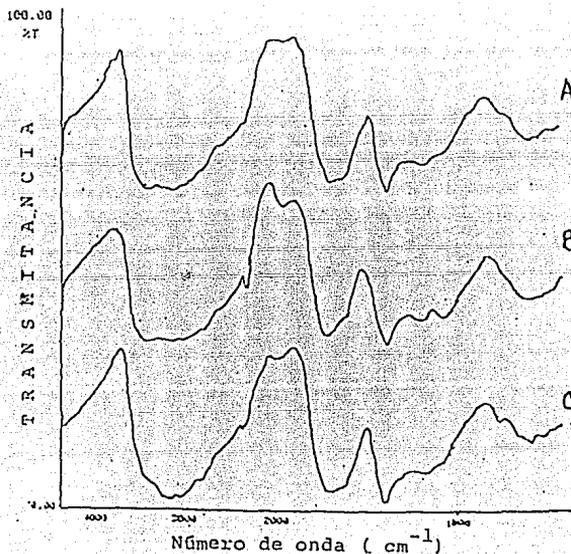


FIG. 10) ESPECTROS DE INFRARROJO TÍPICOS, OBTENIDOS A DIFERENTES DOSIS DE IRRADIACIÓN:

A) 6.21 MGy, B) 10.64 MGy, C) 13.84 MGy.

5.2.3 Análisis de aminoácidos.

El residuo seco también se analizó para estudiar la posible formación de aminoácidos. Las muestras sin hidrolizar mostraron la existencia de aminoácidos libres como glicina y alanina en muy pequeñas cantidades del orden de los microgramos.

Después de una hidrólisis con ácido, la cantidad de aminoácidos se incrementó considerablemente. Los cromatogramas obtenidos por CLAP revelaron la presencia de por lo menos, cuatro aminoácidos que son: glicina, ácido aspártico, alanina, leucina y tentativamente lisina, en orden decreciente de abundancias.

En la figura 11 se muestran dos cromatogramas típicos de las fracciones colectadas y analizadas por esta técnica.

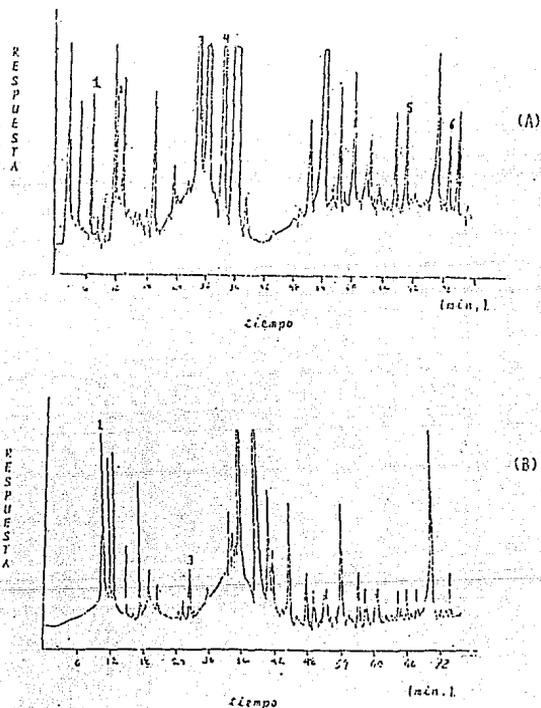


Fig.11) Cromatograma obtenido por CLAP para los derivados de aminoácidos formados durante la irradiación de un sistema multicomponente acuoso: 1) Asp, 2) Glu, 3) Gly, 4) Ala, 5) Leu, 6) Lys.
A) AMINOACIDOS TOTALES, B) AMINOACIDOS LIBRES.

Es importante señalar que en los cromatogramas obtenidos por éste análisis, se presentaron picos muy constantes y definidos de aminoácidos proteínicos que se agregan para la estandarización. Las muestras también presentan picos de aminoácidos no proteínicos.

Otros picos no identificados se atribuyen a compuestos orgánicos, especialmente alquil aminas, de los cuales no fue posible su identificación porque no se tienen estándares para compararlos.

Los rendimientos de aminoácidos en general son altos. Sin embargo, hay una diferencia muy marcada en cuanto al rendimiento derivado del análisis de aminoácidos libres y del derivado del análisis de los aminoácidos hidrolizados, siendo éstos últimos considerablemente los más altos.

En la Tabla IX se muestran los valores encontrados en éste análisis para los aminoácidos libres y para los hidrolizados.

TABLA IX. Formación de aminoácidos libres y totales durante la irradiación del sistema multicomponente acuoso

AMINOACIDOS HIDROLIZADOS

| DOSIS [MGy] | GLY | ASP | ALA | LYS | GLN | LEU |
|-------------|------|------|------|------|------|------|
| 2.0 | 1.4 | 0.63 | 0.23 | 0.14 | 0.24 | 0.26 |
| 6.21 | 0.40 | 0.16 | 0.11 | 0.12 | 0.04 | 0.15 |
| 9.69 | 0.32 | 0.20 | 0.05 | 0.14 | 0.03 | 0.15 |
| 13.84 | 0.45 | 0.27 | 0.05 | 0.13 | 0.02 | 0.22 |

AMINOACIDOS LIBRES

| DOSIS [MGy] | GLY | ALA |
|-------------|------|------|
| 2.00 | .009 | .004 |
| 6.21 | 0 | .003 |
| 9.69 | .004 | 0 |
| 13.84 | .009 | .006 |

La tabla siguiente resume cualitativamente la formación de aminoácidos en el sistema multicomponente.

TABLA X. Formación de aminoácidos por radiólisis de una mezcla multicomponente

FORMACION DE AMINOACIDOS POR RADIOLISIS DE UNA MEZCLA MULTICOMPONENTE.

| LIBRES | ASOCIADOS |
|--------------------|--|
| GLICINA ALANINA | GLICINA ALANINA AC. ASPARTICO LEUCINA LISINA |

Por los resultados anteriores, se encuentran que los aminoácidos están adheridos al material polimérico y que prácticamente no existen aminoácidos libres en el residuo seco.

En la figura 12 se exhibe una gráfica de los aminoácidos más abundantes encontrados en el sistema multicomponente y del total de aminoácidos encontrados, para apreciar la proporción de los aminoácidos más abundantes.

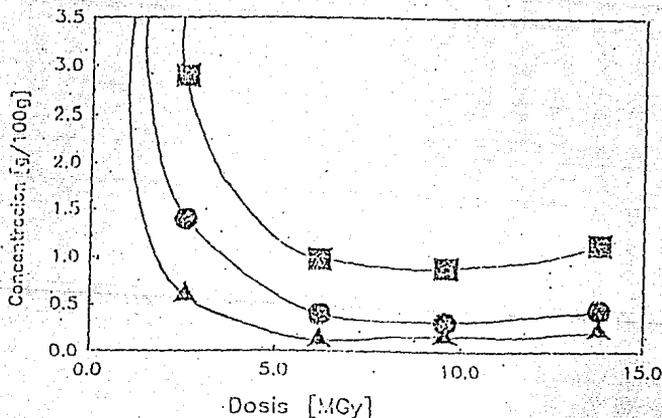


FIG. 12) FORMACIÓN DE AMINOÁCIDOS TOTALES EN FUNCIÓN DE LA DOSIS DE IRRADIACIÓN PARA EL SISTEMA BAJO ESTUDIO: ■ Totales, ● Gly, ▲ Asp. 51

Para evaluar el efecto de la dosis en la formación de aminoácidos hidrolizados en el residuo seco, se construyó la gráfica que nos indica la figura 13, en la que se adicionaron resultados anteriores obtenidos con el mismo sistema y se puede apreciar que aún a dosis altas, se conserva la misma tendencia.

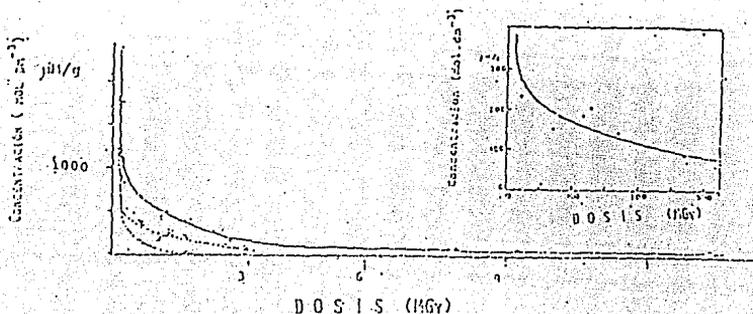


FIG. 13) FORMACIÓN DE AMINOÁCIDOS DURANTE LA RADICLISIS DEL SISTEMA MULTICOMPONENTE ACUOSO A TRAVÉS DEL INTERVALO DE DOSIS ESTUDIADO; UTILIZANDO DATOS EXPERIMENTALES PARA LAS PRIMERAS DOSIS DERIVADOS DE PREVIOS ESTUDIOS REALIZADOS CON EL MISMO SISTEMA, CONJUNTAMENTE CON LOS DATOS EXPERIMENTALES DERIVADOS DE ESTA TESIS (Vea Draganić, et. al., 1945).

FIG. 13-A) TOMADO DE DRAGANIĆ, ET. AL., 1935.

5.2.4 Ácidos Carboxílicos identificados en el residuo seco.

Se identificaron varios ácidos carboxílicos formados como productos radiolíticos, los cuales se enlistan en la Tabla XI. Para ello, se compararon los tiempos de retención de algunos estándares conocidos, se realizaron co-inyecciones con ellos y, finalmente, se estudiaron sus patrones de fragmentación mediante la técnica combinada de cromatografía de gases - espectrometría de masas.

La figura 14 nos muestra un cromatograma típico de una muestra irradiada a los 9.69 MGy.

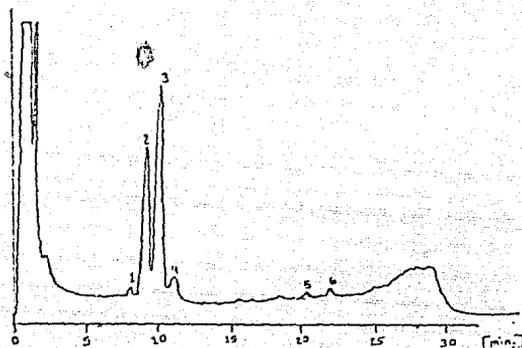


Fig. 14) Cromatograma de los ésteres metálicos de los ácidos carboxílicos formados al irradiar la mezcla multicomponente a los 9.6 MGy:

- 1) oxálico, 2) metilmalónico, 3) succínico, 4) málico
- 5) no identificado, 6) tricarbálico

En la tabla siguiente se aprecian los ácidos carboxílicos identificados, de los cuales, los más abundantes fueron el ácido oxálico y el ácido malónico, a través de todo el intervalo de dosis estudiado, y aún a dosis tan altas como a los 18 MGy.

Otros ácidos identificados fueron el ácido succínico, el metilsuccínico, el hidroximalónico, el carboxisuccínico, el tricarbálico y el ácido cítrico. Los resultados obtenidos concuerdan con resultados previos que predicen una disminución considerable de los ácidos detectados. Los ácidos carboxílicos identificados durante la radiólisis del sistema multicomponente acuoso, se muestran en la tabla a continuación. Su concentración se estima en el orden de 10^{-5} moles dm^{-3} .

TABLA XI. Formación de ácidos carboxílicos en el sistema multicomponente durante su irradiación

| ACIDOS DETECTADOS | 3.16 | D O S I S 6.21 | 10.64 | [MGy] 11.17 | 13.84 |
|----------------------|------|-------------------|-------|----------------|-------|
| 1) OXALICO | * | * | * | * | * |
| 2) MALONICO | * | * | * | * | * |
| 3) SUCCINICO | * | * | * | * | * |
| 4) METILSUCCINICO | * | * | - | - | - |
| 5) CARBOXISUCCINICO | * | * | - | - | - |
| 6) HIDROXIMALONICO | - | * | * | - | - |
| 7) TRICARBALLILICO | * | - | * | * | - |
| 8) CITRICO | - | - | * | - | - |
| 9) MALICO | - | - | * | - | - |

Es significativo el hecho de que los ácidos carboxílicos están formándose ó están presentes a través de todo el intervalo de dosis estudiado.

De acuerdo a lo que reveló el análisis de EM-CG, existen éstos aún a dosis muy altas, pero en cantidades muy pequeñas, casi a nivel de trazas. La resistencia de éstos ácidos a la radiación es muy grande y su presencia puede atribuirse a que se forman como fragmentos de los oligómeros del residuo seco.

La figura 15 muestra la traza de los iones formados por impacto electrónico y el espectro de masas correspondiente para el ester metílico del ácido succínico.

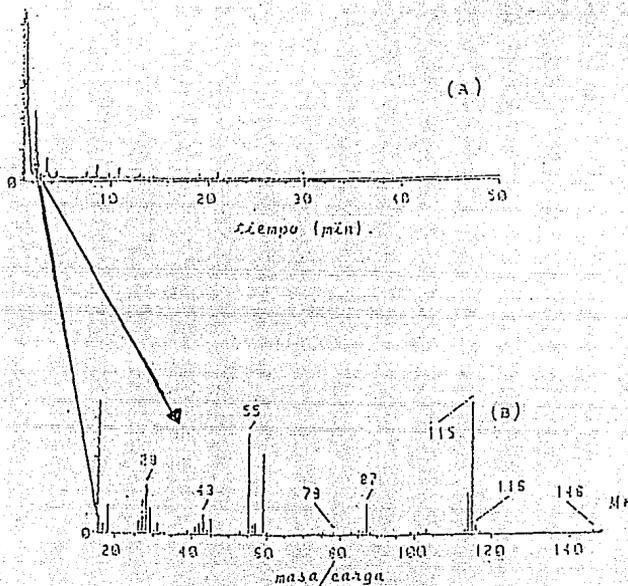


FIG. 15) (A)- RASTRO DE LOS IONES POSITIVOS FORMADOS POR IMPACTO ELECTRÓNICO EN LA IRRADIACIÓN DE UNA MEZCLA MULTICOMPONENTE.

(B)- ESPECTRO DE MASAS PARA EL ESTER METÍLICO DEL ÁCIDO SUCCÍNICO.

5.2.5 Análisis Elemental.

El análisis elemental reveló que prácticamente no hay modificación alguna para el N y el H durante todo el tiempo de irradiación. En cambio, para el C sí se aprecia un muy ligero decremento así como para el O hay un aumento modesto en sus proporciones relativas. Este se puede explicar considerando la hidrólisis que tiene lugar en los enlaces amida inducida por la irradiación.

La gráfica 16 ilustra el cambio en las proporciones elementales relativas del sistema multicomponente acuoso a través de todo el intervalo de dosis estudiado.

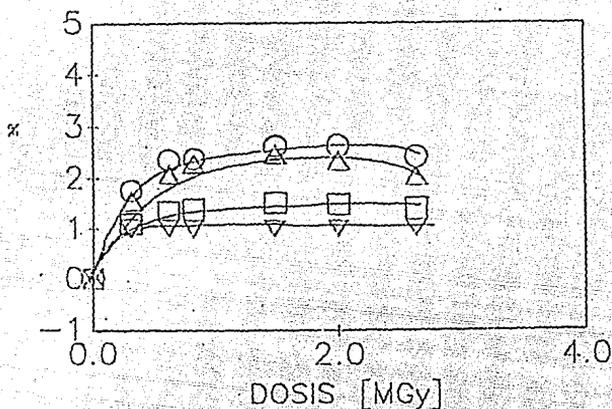


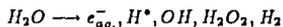
Fig. 16) EVOLUCIÓN DEL PORCENTAJE ELEMENTAL EN EL SISTEMA MULTICOMPONENTE ACUOSO, COMO FUNCIÓN DE LA DOSIS DE IRRADIACIÓN:
○ C, △ O, □ N, ▽ H.

Capítulo VI

DISCUSION.

6.1 Comportamiento Químico.

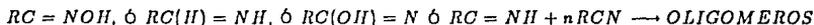
La reacción que resume los productos radiolíticos del agua es:



Las especies reactivas de vida corta formadas durante la hidrólisis del agua son el H , el OH , y el e_{aq}^- , que reaccionarán entre ellas ó con algún soluto del sistema en cuestión, para eventualmente generar productos estables. Estos, a su vez, pueden ser transformados en otros, hallándose especies químicas de hasta tercera y cuarta generación de productos estables en determinado intervalo de dosis.

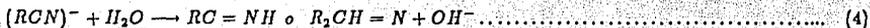
El modelo experimental del sistema cometario con el que se trabajó contiene un 97.8% de agua, de tal manera que la energía proveniente de la radiación se deposita casi en su totalidad en el agua, induciendo la producción de las especies reactivas y moleculares ya mencionadas, y son los que se detectaron. Estudios preliminares han permitido proponer algunos mecanismos de reacción que se llevan a cabo en el sistema, particularmente para el grupo ciano como principal punto de ataque de las especies reactivas.

Así las reacciones más importantes serán:



donde n = número de monómeros ó moléculas.

Estos radicales reaccionarán entre sí produciendo oligómeros. Algunas de las reacciones consideradas en nuestro sistema, para los componentes con el grupo CN, son las siguientes:



Para el metanol:



Y para el ácido fórmico:



Esta serie de reacciones producen especies reactivas que son las que generan los productos finales observados. De especial importancia son las reacciones de polimerización entre éstas para dar origen a polímeros de peso molecular elevado.

El material polimérico representa más de un 80% de los productos de la radiólisis. Estudios de IR revelaron la presencia de enlaces del tipo amida primaria y secundaria, así como de uniones ester, que por hidrólisis liberan los ácidos y los aminoácidos detectados.

6.1.1 VOLATILES.

El orden de desaparición de los reactantes en la mezcla está de acuerdo con su reactividad: El HCN es el que posee la mayor reactividad, y por ello es el que experimentalmente reacciona primero, seguido del ácido fórmico. Después de éste, el metanol es el que desaparece y luego el propionitrilo. De todos los componentes, el menos reactivo es el acetonitrilo.

Debe señalarse que a pesar de ser un sistema multicomponente, a bajas dosis cada componente individual interacciona únicamente con los productos radiolíticos del agua y conforme a su reactividad, definida como $R = k_1[S]$, en donde k_1 es la constante de velocidad de las especies radiolíticas del agua con el soluto y $[S]$ es la concentración molar del soluto. Es decir, sólo a dosis bajas cada componente se comporta individualmente, sin reaccionar con ningún otro reactivo. A medida que se irradia a mayor dosis, la interacción con otros productos y coproductos es inevitable.

6.1.2 GASES.

En este sistema se forman gases tales como el CO_2 , CO , CH_4 y H_2 . Estos compuestos pueden, a dosis altas, reaccionar y contribuir a la formación de los productos finales.

6.2 Consideraciones sobre la dosis de irradiación.

Algunos cálculos realizados sobre la dosis de irradiación que han recibido los núcleos cometarios (Ryan, et. al., 1986; Draganić, et. al., 1987, 1988, 1989; Chyba, 1989), sugieren que éstos cuerpos han sido sometidos a dosis de irradiación sumamente altas. Por ello, con objeto de tener información sobre el comportamiento bajo irradiación de ciertos compuestos presentes en un núcleo cometario, se hicieron dosis en un amplio intervalo, de los 0.16 MGy a los 18.46 MGy, dosis en la que hay muy pocos estudios respecto a la química que opera en un sistema como éste.

Un perfil muy general de la química que se da en el sistema a través de todo el tiempo de irradiación, es el siguiente:

Se observó la existencia de tres etapas por las que pasa el sistema en todo el intervalo de dosis abarcado, que se refieren al posible comportamiento químico de cada uno de los reaccionantes.

1) De 0.0-2.0 MGy - Hay un incremento muy grande de productos y se da la desaparición del HCN y del CH_3OH . La formación de compuestos de bajo peso molecular es notoria.

2) De 2.0-5.0 MGy - es la dosis en donde se alcanza la producción máxima de todos los productos formados y desaparecen por completo todos los solutos iniciales. El producto dominante es el material oligomérico, que por hidrólisis libera gran cantidad de ácidos y de aminoácidos. Es posible que los aminoácidos detectados se hallan formado durante la hidrólisis precisamente. Cabe apuntar, que para asegurar la formación de aminoácidos durante la irradiación del sistema multicomponente, habría que utilizar técnicas más sensibles, como puede ser la electroforesis ó bien la cromatografía en capa fina. Sin embargo, el método más eficaz en su detección es por espectrometría de masas, el cual no hubo oportunidad de realizar en este trabajo.

3) De 5.0-20 MGy - Este estado se caracteriza básicamente por la radiólisis del material oligomérico y los productos radiolíticos ya existen en cantidades muy bajas.

6.3 Consideraciones sobre la temperatura.

Otro parámetro de fundamental importancia a considerar es la temperatura. Los efectos primarios de la radiólisis de un sistema en estado líquido y en estado congelado son esencialmente los mismos, si bien la estructura del hielo favorece la energía de disipación sin reacción. La estructura rígida del hielo ya limita la movilidad de los radicales libres a bajas temperaturas, y esto asegura que los cambios químicos en hielo son uno ó dos órdenes de magnitud menores que en el líquido. La tasa de descomposición de los constituyentes principales, agua neutral, decae desde 4.1 a 293°K, y a 1.0 a 77°K (Negrón-Mendoza, et. al., 1990). Por estas razones, se puede obtener información significativa del comportamiento químico del sistema irradiándolo a temperatura ambiente.

6.4 Relevancia del sistema multicomponente en la química cometaria.

De toda la gama de productos formados, el encontrar ácidos carboxílicos utilizados ampliamente en el metabolismo de los seres vivos, ó compuestos como los aminoácidos, bloques constructores de las proteínas, acentúa la importancia de estos estudios para comprender que la química de los seres vivos no es única ni exclusiva, sino que más bien, estamos ante una química universal que opera a todos niveles y en condiciones ambientales muy disímiles.

Dentro del contexto de los estudios realizados en el área de la evolución química, el hablar del comportamiento radiolítico del sistema multicomponente acuoso tiene sentido únicamente si se puede utilizar esta información para extrapolar ciertos aspectos de la radiólisis del sistema multicomponente a la temperatura de 77° K. Cabe señalar que el modelo utilizado adolece de simplificaciones muy grandes. Existen muchos otros modelos que simulan a buen grado un núcleo cometario y que se podrían trabajar experimentalmente sin perder mucha precisión. Sin embargo, como una primera aproximación de fácil acceso resultó ser un modelo adecuado y en general, se cumplieron los objetivos preestablecidos. Pero todavía no está totalmente concluido, ya que la parte medular radica en la operación de este sistema utilizando temperaturas del nitrógeno líquido. El modelo utilizado es muy ideal y la mayor restricción radica en la temperatura de irradiación. También hay posibilidades de mejorarlo, utilizando reactivos que se sabe que están en mayor proporción en un núcleo cometario, como es el metano. En cuanto a las proporciones, también se podrían actualizar de acuerdo a la información derivada del encuentro con el cometa Halley y a los modelos teóricos más recientes.

Por otra parte, aunque el modelo en verdad es sumamente limitado, debe reconocerse que el análisis químico realizado con éste ha sido muy completo y no deja de aportar nueva información. La gran mayoría de los experimentos realizados en hielo, únicamente dan los espectros de infrarojo como análisis químico, como se puede ver en la Tabla V del capítulo II. Finalmente, con la nueva y creciente preponderancia que han adquirido los cometas ultimamente en los estudios del origen de la vida, cualquier producto cometario que haya impactado a la Tierra primitiva en la época de los bombardeos frecuentes con éstos cuerpos, pudo haber tenido una influencia significativa en el curso de las reacciones químicas que sustentaron esa etapa de evolución. Esto considerando la gran cantidad de materia orgánica que según cálculos recientes asciende a por lo menos cuatro masas oceánicas actuales (Chyba, 1987, 1990), y solo si los compuestos orgánicos sobrevivan a la colisión con la Tierra primitiva. En lo que concierne a la alteración química del núcleo cometario, permanece aún desconocido ó sin poder precisar a que grado han sido alterados químicamente. Los resultados que arrojan los experimentos utilizando modelos cometarios son especialmente importantes en cuanto a la producción del material radiolítico que pudieran estar en las capas exteriores de aquellos núcleos cometarios que visitan nuestro horizonte, y deben ser vistos a la luz de las observaciones y las hipótesis actuales, pero nunca definitivas.

Capítulo VII

CONCLUSIONES

- 1) La radiólisis de un sistema multicomponente acuoso es un proceso aditivo muy complejo, integrado por el comportamiento individual de cada constituyente y en términos prácticos, su comportamiento químico puede explicarse como la suma del comportamiento de los constituyentes individuales. Aquí cabe puntualizar los siguientes aspectos:
 - (a) Los constituyentes van desapareciendo de acuerdo a su reactividad radiolítica.
 - (b) Se postula la existencia de mecanismos de reacción que involucren reacciones cruzadas causando cambios específicos.
 - (c) El comportamiento químico observado de un sistema multicomponente sometido a irradiación, puede ser relevante en la química cometaria, en la medida en que nos de información que se pueda utilizar para trabajar a temperaturas muy bajas, ya que ofrece la posibilidad de extrapolarlo a las temperaturas existentes en los hielos cometarios.
- 2) Fueron identificados más de 18 productos generados en nuestro sistema como producto de la irradiación. Los productos radiolíticos identificados incluyen una amplia variedad de compuestos químicos como son las cetonas, aldehídos, gases ligeros, ácidos carboxílicos, aminoácidos y material polimérico.
- 3) Se forma una cantidad considerable de aminoácidos que pudieron haberse generado y estar asociados a los oligómeros ó bien pudieron haberse formado por hidrólisis, constituyen -do parte del material oligomérico tipo amida. En forma libre, los aminoácidos formados representan el 1% de los aminoácidos formados, mientras que asociados representan el 30% de los productos totales. La formación de aminoácidos se detecta a través de todo el intervalo de dosis estudiado. No obstante, la formación de aminoácidos debe ser tomada con precaución ya que lo ideal sería basarse en una serie de pruebas químicas no solo cualitativas sino cuantitativas también, además que un análisis químico más profundo de la formación de éstos, le daría más posibilidades al sistema.
- 4) La marcada influencia de la dosis indica que tanto para la producción de ácidos carboxílicos como para el material polimérico, existe un óptimo de dosis en que se alcanza la mayor tasa de producción. En el material oligomérico también existen cambios químicos y probablemente se forma un tamaño óptimo en la cadena, que a dosis muy altas puede sufrir daño y fragmentarse.

- 5) El uso de la radiación γ como fuente energética muchas veces menospreciada en los estudios de evolución química, no es insignificante en los ambientes primitivos, además que representa grandes ventajas experimentales. Este estudio ha servido para enfatizar la importancia de la radiación ionizante en procesos relacionados a la evolución química en la Tierra, en el espacio interestelar y en particular, en los cometas. Se ha mostrado que los cometas son cuerpos que han estado sujetos a fuertes dosis de radiación constante, por lo que es posible que su composición original haya sido alterada químicamente, pero no podemos precisar aún a que grado.
- 6) El uso de los rayos γ de *Cobalto*⁶⁰ como fuente energética simula la radiación protónica de mayor energía. Aunque el sistema bajo estudio fue un sistema líquido, sirve como una guía para profundizar en los mecanismos de reacción y en los productos detectados.

En un núcleo cometario, a una temperatura de 77° K , la difusión de las especies reactivas es el parámetro dominante. Las constantes de velocidad de las reacciones involucradas a esa temperatura, así como la velocidad de difusión, aún no se conocen. Para hacer un modelaje de las posibles reacciones que ocurren en un núcleo cometario, es preciso conocer el mecanismo de reacción, así como las constantes de velocidad involucradas a la temperatura del cometa. Los resultados aportados por éste trabajo constituyen así una aproximación para conocer el comportamiento radiolítico de un sistema de posible importancia en evolución química.

APENDICE

Unidades utilizadas y Equivalencias.

Bequerel 1 Bq = una desintegración por segundo.

cm centímetros.

Curie Un Curie [Ci] es la unidad de radioactividad definida exactamente como
1 Ci = 3.7×10^{10} Bq.

d densidad = masa/volumen unidades: g/cm^3

e^- , electrón hidratado.

eV electron-volt = 1.60×10^{-12} ergs. Un electrón-voltio es igual a 23.05 kilocalorías por mol. Puede ser medido en eV, KeV, MeV, GeV.

g gramos

GeV giga electron volts = 10^9 eV.

Gray 1 Gy = 100 rads = 6.242×10^{15} eV/g

K Grados Kelvin = $^{\circ}C + 273$.

Km kilómetros = 10^3 m.

λ Longitud de onda de la radiación expresada en λ , cm ó nm.

LET Transferencia lineal de energía. Es la razón lineal de pérdida de energía.

MeV Megaelectron-volt (10^6 eV).

mg = 1000 μ g

Mrads 10^6 rads.

μ l 1 microlitro = 10^{-6} litros.

M Molaridad = moles de soluto/lit de solución.

nm nanómetro = 10^{-9} m.

pH Es el logaritmo negativo de la concentración de iones hidrógeno. Es la escala para la medida de acidez de las soluciones.

UA Unidad astronómica = 1.496×10^{11} m = al eje semimayor de la órbita de la Tierra alrededor del Sol.

GLOSARIO

AcCN Acetonitrilo.

Actividad Específica Es la actividad por unidad de masa del radioisótopo de muestra.

Adenina Es uno de los bloques constructores de los ácidos nucleicos y de otras moléculas de gran importancia biológica y químicamente es una base púrica.

Albedo Es aquella fracción de la luz total incidente en una superficie reflectora, y esta luz se refleja en todas direcciones.

Aldehídos Compuesto orgánico con fórmula general $RCHO$.

Alquenos Son hidrocarburos insaturados que contienen uno ó mas de un doble enlace carbono - carbono.

Alquinos Hidrocarburos insaturados que contienen uno ó mas de un triple enlace carbono-carbono.

Amida. Es un derivado de un ácido carboxílico con la fórmula general $R-C-NH_2$.

Aminoácidos Son compuestos orgánicos que tienen por lo menos un grupo amino y un grupo carboxilo. Veinte aminoácidos son las bases constructoras de las proteínas. Se abrevian como *aa*.

Asteroides Son cuerpos planetarios muy pequeños, que orbitan alrededor del Sol, principalmente entre las órbitas de Marte y de Júpiter y colectivamente se designan con este nombre.

Benceno Es el más simple de los compuestos aromáticos altamente insaturados.

Compuestos aromáticos Son compuestos orgánicos insaturados que tienen una estructura química cíclica y planar.

Condrita carbonácea Es un tipo especial de condrita enriquecida en carbono.

Dosis absorbida La dosis absorbida de cualquier radiación ionizante es la energía impartida a la materia por las partículas ionizantes por unidad de masa del material irradiado. La unidad es el *Gray*.

Dosimetría Los estudios cuantitativos en Química de Radiaciones requieren conocer la cantidad de energía absorbida. La determinación de ésta cantidad de energía absorbida es la dosimetría; si el sistema usado es un sistema químico se trata de una dosimetría química.

Eubiontes Se les designa con este nombre a las primeras manifestaciones de vida. También se emplea el término de protocélula.

Fuente de Cobalto-60 Esta fuente tienen una vida media de 5.27 años y el tipo y energía en MeV de la radiación principal emitida es β (0.314), γ (1.334) y γ (1.173).

Gly Glicina, el aminoácido más sencillo.

H1CN Acido Cianhídrico.

Intensidad de dosis. Es la energía de radiación (el número de fotones multiplicado por su energía promedio) que atraviesa una unidad de área por unidad de tiempo, en algún punto de interés.

Isótopos radiactivos Son aquellos isótopos de algunos elementos que decaen espontáneamente a otro elemento, emitiendo determinado tipo de energía por medio de transformaciones nucleares. Algunos ejemplos de ellos son: K^{40} , U^{235} , U^{238} , Th^{232} , I^{129} , Be^{10} , Np^{237} , Al^{26} , etc.

MeOH Metanol.

Meteorito Es un cuerpo extraterrestre que sobrevive al impacto con la atmósfera de la Tierra y alcanza su superficie.

Perihelio Es el punto más cercano al Sol de la órbita cometaria.

Planetesimal Es un cuerpo primitivo del medio interestelar de talla intermedia que varía de unos cuantos metros a 100 km aproximadamente y que generalmente puede acrecentarse en un cuerpo mucho más grande.

Porfirina Compuesto orgánico heterocíclico que contiene nitrógeno.

PrCN Propionitrilo.

Química de Radiaciones Es el estudio de los efectos químicos en un sistema producidos por la absorción de radiación ionizante.

Radioactividad Es la actividad de una fuente radioisotópica que se define como la tasa de decaimiento $dN/dt = -\lambda N$ donde: N = Número de núcleos radioactivos y λ = constante de decaimiento.

UV Ultravioleta. Es la región espectral que abarca de $1850 < \lambda < 4000 \text{ \AA}$.

REFERENCIAS

A'Hearn, et. al., (1986) *Nature* 324, 649-651.

A'Hearn, et. al., (1981) *en* Ponnampertuma, (ed.) *Comets and the origin of life.*, Dordrecht Riedel Publishing Co., 53-62.

Agarwal, et. al., (1985) *Origins of Life* 10, 21.

Anders, E., (1991) *Space Science Reviews* 50, 157-166 pp.

Arrhenius, G., (1986) *en* *Earth, Moon, and Planets*, 37, 187-194.

Ashworth, D.G., (1978) *en* McDonnell, J.A., (editor) *Cosmic Dust.*, Wiley & Sons,

Azamar, et. al., (1982) Equipo para la preparación de compuestos tóxicos en solución acuosa y en atmósfera controlada. Inf. Tecn. Q-02-82, Depto. Química, CEN-UNAM, México, D. F., 2-6 pp.

Bailey, et. al., (1990) *The Origin of Comets.*, Pergamon Press, 577 pp.

Benest, et. al., (1989) *La Recherche* 214, 1174-1183.

Berger, R., (1961) *Proc. Natl. Acad. Sci., USA* 47, 1434-1436 pp.

Biermann, L., y Michel, K.W., (1978) *The Moon and the Planets* 18, 447-464.

Biermann, et. al., (1982) *Astron. Astrophys.* 108, 221-226 pp.

Birk, J.L., (1991) *Space Science Reviews* 50, 141-146.

Bradley, J. P., (1991) *Space Science Reviews* 50, 131-138.

Brownlee, D.E., (1978) *en* McDonnell, J.A., *Cosmic Dust*, Wiley & Sons,

Camerón, A.G.W., (1978) *The Moon and the Planets* 18, 4-40 pp.

Calcagno, et. al., (1985) *Icarus* 63, 31-38 pp.

- Castillo-Rojas, et. al., (1991) *Adv. Space Res.* (en prensa).
- Clark, B.C., (1988) *Origins of Life*, 18, 209-238.
- Chang, et. al., (1983) en Schopf, J.W., 1983, (ed.) *The Earth's Earliest Biosphere*, Princeton: Princeton Univ. Press., 543 pp.
- Chapman, R. C., (1990) *Nature* 348, 735.
- Chyba, C.F., (1987) *Nature* 330, 632-635.
- Chyba, C.F. y C. Sagan., (1987) *Nature* 330, 350-353 pp.
- Chyba, et. al., (1989) *Icarus* 79, 362-381.
- Chyba, C. y C. Sagan., (1989) *IAU Symposium* 135.
- Chyba, C.F., (1990) *Nature* 343 129-133 pp.
- Davidson, et. al., (1984) *Nature* 311, 142-143.
- Delsemme, A.H. (1978) en Dermott, S. F. (ed.) *The Origin of the Solar System.*, 466-477.
- Delsemme, A.H., (1979) (ed.), en *Comets, Asteroids, Meteorites, interrelations, evolution and origins.*, Univ. Toledo, 3-13 pp.
- Delsemme, A.H., (1981) en Ponnampereuma, C., (ed.), *Comets and the Origin of Life.*, Dordrecht: Reidel Publishing. Co.,
- Delsemme, A.H., (1984) *Origins of Life* 14, 51-60.
- Delsemme, A. H., (1982) en Wilkening, L L., (ed.) *Comets*, Univ. of Arizona Press, Tucson, Az.,
- Delsemme, A.H., (1988) *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 325, 509-23.
- Draganić, Z.D., I.G. Draganić, (1971) *The Radiation Chemistry of water.*, Academic Press, New York and London. 203-217 pp.
- Draganić, I.G., y Draganić, Z.D., (1980) *Radiat. Phys. Chem.* 15, 195-201.

- Draganić, et. al., (1985) *J. Mol. Evol.* **22**, 175-187.
- Draganić, et. al., (1985) *J. Mol. Evol.* **21**:356-363.
- Draganić, et. al., (1987) *Radiat. Phys. Chem.* **30**, 4, 229-231.
- Draganić, I.G., y Z.D. Draganić, (1987) *Radiat. Phys. Chem.* **29** (3), 227-230.
- Draganić, I.G., y Draganić, Z.D., (1988) *J. Chim. Phys.* **85** (1), 55-60.
- Donn, B. y J. Rahe, (1982) *en* Wilkening, L. L., (ed.) *Comets*, Univ. of Arizona Press, Tucson, Az.,
- Epstein, et. al., (1987), *Nature* **326**, 477 p.
- Everhart, E., (1982) *en* Wilkening, L. L., (ed.) *Comets*, Univ. of Arizona Press, Tucson, Az.,
- Ferris, J.P., (1984) *Chem. & Eng. News*, **92**, 22.
- Fierro, J., (1983) *en* Artis, M., et. al., (eds.) *Homenaje a Oparin.*, UAM-Iztapalapa, México, D.F.
- Gibson, E.K. y G.W. Moore., (1973) *Science* **179**, 69-71.
- Glasel, J.A., (1961) *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **47**, 174-180.
- Glasstone, S., (1963) *Sourcebook on Atomic Energy*, 2a ed., D. Van Nostrand Co. Inc. Princeton , N.Y., 1-36 pp.
- Gombosi, T.I. y A. Korosmezey., (1989) *Adv. Space Res.* **9** (3), 41-(3)51.
- Greenberg, J.M., (1981) *en* Ponnamperuma, C., (ed.), *Comets and the Origin of Life*, Dordrecht: Reidel Publishing. Co.,
- Greenberg, J.M., (1982) *en* Wilkening, L. L., (ed.) *Comets*, Univ. of Arizona Press, Tucson, Az.,
- Greenberg, J.M., (1983) *en* Ponnamperuma, C., (editor) *Cosmochemistry and the Origin of Life*, D.Reidel Publishing Co.,

Greenberg, J., (1986) en Smoluchowski, et. al.,(eds.), *The Galaxy and the Solar System.*, Univ. of Arizona Press,103-115 pp.

Hoyle, F., y Ch. Wickramasinghe., (1981) *Evolution from Space.*, Simon & Schuster, Inc., N.Y.

Huebner, et. al., (1974) *Icarus* 23, 580.

Huebner, W.F. (1981) en Ponnampereuma, (ed.) *Comets and the origin of life.*, Dordrecht Riedel Publishing Co., 91-103.

Huebner, et. al., (1982) en Wilkening, L. L., (ed.) *Comets*, Univ. of Arizona Press, Tucson, Az.,

Huebner, W.F., (1987) *Science* 237, 628-630.

Irvine, et. al., (1980) *Nature* 283, 748

Irvine, W. M., y A. Hjalmarsen., (1983) en Ponnampereuma, C., (editor), *Cosmochemistry and the Origin of Life*, Dordrecht: Reidel Publishing Co.,

Jessberger, et. al., (1988) *Nature* 321, 691.

Kawara, et. al., (1988) *Astron. Astrophys.* 207, 174-181.

Keller, H. U., et. al., (1986) *Nature* 321, 320-326

Kerridge, J.F., (1991) *Space Science Reviews* 50, 177-184 pp.

Kissel, J., et. al., (1986) *Nature* 321, 336-337

Khare, et. al., (1989) *Icarus* 79, 350-361 pp.

Klinger, J., (1991) *Space Science Reviews* 50, 99-104 pp.

Knoll, G.F., (1979) *Radiation, Detection and Measurement.*, Wiley & Sons, N.Y., 4-26 pp.

- Krasnopolsky, V. A., et. al., (1986) *Nature* 321, 269–271.
- Krueger, et. al., (1991) *Space Science Reviews* 58, 167–175 pp.
- Kuiper, G.P., (1951) *Proc. Nat. Acad. Sci.* 37, 1.
- Ladrón de Guevara, y O. Bolívar, F., (1985) *J. Chromatogr.* 349, 91–98 pp.
- Lazcano, A., y J. Oró., (1981) *en* Ponnampertuma, C., (ed.), *Comets and the Origin of Life* Dordrecht: Reidel Publishing. Co.,
- Lazcano, A., J. Oró. y S.L. Miller., (1983) *Precambrian Research*, 20, 259–282.
- Lindroth, P., y Moppen, K., (1979) *Anal. Chem.* 51, 1667–74 pp.
- Lovell, S., (1979) *An Introduction to Radiation Dosimetry*, Cambridge, University Press., 115 pp.
- Lunine, J.I., (1989) *Science*, 245, 141–146 pp.
- Maher, et. al., (1988) *Nature* 331, 612–14.
- Mann, A. P. C., y Williams, D. A., (1980) *Nature* 283, 721.
- Marsden B.G. y E. Roemer, (1982) *en* Wilkening, L. L., (ed.) *Comets*, Univ. of Arizona Press, Tucson, Az.,
- Matthews, et. al., (1984) *Origins of Life* 14, 243.
- Matthews, et. al., (1987) *Proc. ESLAB Symp., 20th, Exploration of Halley's Comet.* ESA Publ. SP-250 (2), 273 p.
- Matthews, et. al., (1986) *Origins of Life* 16, 500.
- Miller, S.L., y L.E. Orgel., (1974) *The origins of Life on the Earth.*, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.Y.
- Miller, S.L., (1974) *en* Oró, J., et. al., (editores) *Cosmochemical evolution and the Origins of Life.*, D. Reidel Publish. Co., Holland, 139–153.

Miller, S.L., (1990) 4th Symposium on Chemical Evolution and Origin of Life, Abstract of the NASA Ames Research Center, Moffett Field, Ca., 82 p.

Mitchell, et. al., (1981) *Astrophys. J.*, 244, 1087-1093 pp.

Mitchell, et. al., (1987) *Science* 237, 626 pp.

Mitchell, et. al., (1989) *en* IAU Symposium No. 135, eds. Allamandola, L.J., y Tielens, A.G.G.M., NASA CP 3036.

Moore, M.H., y B. Donn., (1982) *Astrophys. J.*, 257, L47.

Navarro, et. al., (1990) *Origins of Life* 19 (2), 109-118.

Negrón-Mendoza, et. al., (1983) *Radiation Res.* 95, 248-261.

Negrón-Mendoza, A., (1983) *en* Artís, M., et. al., (eds.) *Homenaje a Oparin.*, UAM-Iztapalapa, México, D.F.

Negrón-Mendoza, A., (1986) *Rev. Ciencias*, número especial, 4-12.

Negrón-Mendoza, A., (1990) *Rev. ICyT* 16 (165), 29-34.

Negrón-Mendoza, et. al., (1990) *Origin of Life*, (en prensa.)

Niketić, et. al., (1983) *J. Mol. Evol.* 19, 184-191 pp.

Oberbeck, et. al., (1989) *Origins of Life* 19, 39-55 pp.

Oparin, A.I., (1924) *en* Bernal, J. D. (1967) *The origin of Life.*, World Publ. Co., Cleveland 119-234.

Oparin, A.I., (1972) *en* Ponnamperuma, C. (editor) *Exobiology.*, North-Holland, Amsterdam 1-15.

Oparin, A.I., (1975) *en* *El Origen de la vida* (ed.) A. Lazcano-Araujo., A. Barrera, México, D.F., UNAM, 146 pp.

Oró, J., (1961) *Nature* 190, 389-390

Oró, J., (1963b) *Nature* 197, 971-974.

Oró, et. al., (1980) *en* Holmquist R.M., (ed.) *COSPAR: Life sciences and space research XVIII*, Pergamon Press, New York, 67-82 pp.

Oró, et. al., (1990) *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **18**, 317-56 pp.

Oort, J.H., (1950) *Bull. Astron. Inst. Netherlands* **14**, 91-110.

Owen, T., (1976) *en* Ponnampuruma, C., (editor) *Chemical Evolution of the Giant Planets* Academic Press 49-56 pp.

Perrin, et. al., (1980) *Purification of laboratory Chemicals*, Pergamon Press LTD, London.

Ponnampuruma, C., 1983, (ed.), *Cosmochemistry and the Origin of Life* Dordrecht Reidel Publishing. Co.,

Reeves, E., (1978) *en* Dermott, S. F. (ed.) *The Origin of the Solar System*, 266-277 pp.

Ryan, M.P. y I.G. Draganić, (1986) *Astrophysics and Space Science* **125**, 49-67 pp.

Sagan, C., (1972) *Nature* **238**, 77-80 pp.

Sagan, C., (1980) *Cosmos*, Ed. Planeta, Barcelona, España., 367 pp.

Sagan, C. y A. Druyan, (1985) *El Cometa*. Ed. Planeta, México, D.F., 390 pp.

Siuda, A., (1982) Separación de Productos Radiolíticos. Inf. Tecn. Q-04-82., Depto. Química, CEN-UNAM, México, D. F., 1-8 pp.

Schopf, J.W., 1983, (ed.) *The Earth's Earliest Biosphere*, Princeton: Princeton Univ. Press., 543 pp.

Schwartz, A.W., (1983) *Die Naturwissenschaften* **70**, 373-377 pp.

Spinks, J.W.T., y R.J. Woods, (1976) *An introduction to Radiation Chemistry*, Wiley and Sons, N.Y., 3-69 pp.

Stewart, G.R., (1990) *Nature* **343**, 17.

Strazulla, et. al., (1983) *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **204**, 59-62 pp.

- Strazulla, et. al., (1984) *Astron. Astrophys.*, 140, 441-444 p.
- Strazulla, et. al., (1984) *Astron. Astrophys.*, 133, 77-79.
- Strazulla, et. al., (1991) *Space Science Reviews* 56, 197.
- Swallow, A.J., (1960) *Radiation chemistry of compounds*, Pergamon Press, New York.
- Vereshchinskii, V., y A. Pikaev, (1976) *Introduction to Radiation Chemistry*, Univ. of Maryland, USA,
- Wallis, M.K., (1980) *Nature* 284, 431-433
- Werner, M. W., (1971) *Icarus* 15, 352.
- Wetherill, G.W. y D. O. ReVelle., (1982) *en* Wilkening, L. L., (ed.) *Comets*, Univ. of Arizona Press, Tucson, Az., 297-322 pp.
- Wetherill, G.W., (1980) *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 18, 77.
- Whipple, F.L., (1975) *Astrophys. J.*, 80, 525-531 p.
- Whipple, F.L., (1977) *en* Delsemme, A. H. (ed.) *Comets, Asteroids, Meteorites, Interrelations, Evolution and Origins*. The University of Toledo Press, 587 p.
- Whipple, F.L., (1978) *en* McDonnell, J.A., (editor) *Cosmic Dust*, Wiley & Sons, Cap. I.,
- Whipple, F. L., (1978) *The Moon and the Planets* 18, 343.
- Wyckoff, S., (1982) *en* Wilkening, L. L., (ed.) *Comets*, Univ. of Arizona Press, Tucson, Az., 3-55 pp.
- Yamamoto, T., N. Nakagawa. y Y. Fukui., (1983) *Astron. Astrophys.* 122, 171-176 pp.
- Yamamoto, T., (1985) *Astron. Astrophys.* 142, 31-36 pp.
- Yamamoto, T., (1987) *Astrochemistry*, 565-575 pp.
- Yamamoto, T. y T. Kozana., (1988) *ICARUS* 75, 540-551 pp.