



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE CIENCIAS

SÍNTESIS DE COMPUESTOS NITROGENADOS POR  
RELÁMPAGOS EN UNA ATMÓSFERA DE LA TIERRA  
PRIMITIVA RICA EN METANO Y SU IMPACTO EN LA  
EVOLUCIÓN QUÍMICA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

BIÓLOGA

P R E S E N T A :

KARINA FABIOLA NAVARRO ACEVES

TUTORA

DRA. TELMA GLORIA CASTRO ROMERO



MÉXICO

2014



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS  
COMITÉ ACADÉMICO DE LA LICENCIATURA EN BIOLOGÍA  
UNIDAD DE ENSEÑANZA

OFICIO No. FCIE/CALB/U.E./0284/14

ASUNTO: Asignación de Jurado

ACT. MAURICIO AGUILAR GONZÁLEZ  
JEFE DE LA DIVISIÓN DE  
ESTUDIOS PROFESIONALES  
P R E S E N T E

Por este medio, el Comité Académico de la Licenciatura en Biología informa a ustedes que el día 11 de abril de 2014 aprobó que la alumna:

Karina Fabiola Navarro Aceves

con número de cuenta 305562001, presentara el trabajo titulado:

Síntesis de compuestos nitrogenados por relámpagos en una atmósfera de la Tierra primitiva rica en metano y su impacto en la evolución química

como trabajo escrito correspondiente a la opción de Tesis.

Asimismo, este comité informa a usted que el tutor y los sinodales autorizados para la dirección y revisión del trabajo arriba señalado son:

Presidente: Dr. Arturo Carlos Il Becerra Bracho

Vocal: Dra. Claudia Inés Rivera Cárdenas

Secretario: Dra. Telma Gloria Castro Romero

Tutor

Suplente: Dra. Dara Salcedo González

Suplente: Dr. Mayo Villagrán Muniz

En consecuencia, este comité solicita a usted se entregue a la citada alumna la papelería que conforme a la normatividad aplicable, debe llenar, se proceda a la elaboración de los votos aprobatorios y se dé inicio al proceso de revisión de estudios correspondientes.

A T E N T A M E N T E

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Ciudad Universitaria, D. F., a 23 de abril 2014

EL COORDINADOR DE LA UNIDAD DE ENSEÑANZA

DR. LUIS FELIPE JIMÉNEZ GARCÍA  
LFJG/as\*

FACULTAD DE CIENCIAS



UNIDAD DE ENSEÑANZA  
EN BIOLOGÍA

El presente trabajo de tesis se realizó bajo la dirección de la Dra. Telma Gloria Castro Romero, directora del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM. El trabajo de investigación se desarrolló en el Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios del Instituto de Ciencias Nucleares, de la Universidad Nacional Autónoma de México a cargo del Dr. Rafael Navarro González. Con el apoyo económico del convenio de colaboración 29334-1414-26-VII-11 entre el Centro de la Atmósfera y el Instituto de Ciencias Nucleares.

## DEDICATORIA

---

A mis papás por el amor y apoyo incondicional que siempre me han dado.

A mi hermano Rafa que siempre me ha ayudado a ser una mejor persona y ha sido un modelo a seguir.

A Eugenia, Meli, Ernesto, Analeys, Charlotte, Marianne, José, Moni, Ari, Sofi, Michelle, Agus, Kumsu, Mary y Lizett que son como hermanos para mí, gracias por todos los momentos que hemos pasado.

A mi abuelita Carmen por el amor que me ha dado y a mis abuelitos Teresita, Jesús y Rafael porque me gustaría que pudieran estar aquí.

A mis tíos, especialmente a mis tíos Javier, Alejandro, Chucho, Alma, Dulce y Tere por tratarme como si fuera su hija.

A mis primos y sobrinos por todo lo que hemos vivido juntos.

A mis amigos por acompañarme a lo largo de la carrera.

A la familia Kuri Saad por hacerme sentir como una integrante más de su familia.

A Dobby.

## **AGRADECIMIENTOS**

---

A mi tutora la Dra. Telma Gloria Castro Romero, por apoyarme en esta investigación.

Al M.C. José de la Rosa Canales, a la Quím. Paola Molina Sevilla, y a todos los integrantes del laboratorio por siempre brindarme su apoyo y consejos.

A la técnica Mayra Esther Ham Reyes del taller de soplado de vidrio en el Instituto de Ciencias Nucleares, por su apoyo en la preparación de material de vidrio necesaria para esta investigación.

A la unidad de docencia y formación de recursos humanos del Instituto de Ciencias Nucleares, por el apoyo económico para la presentación de mi trabajo en congresos internacionales.

Al Instituto de Ciencias Nucleares por todas las facilidades que he recibido como estudiante asociado.

# ÍNDICE GENERAL

Resumen .....	1
<b>CAPÍTULO UNO: INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>3</b>
1.1 Historia y evolución de la atmósfera terrestre .....	3
1.1.1 Atmósfera primaria .....	4
1.1.2 Atmósfera secundaria .....	5
1.1.2.1 Atmósfera volcánica .....	6
1.1.2.2 Desgasamiento por impacto .....	7
1.1.2.3 Formación de la Luna .....	9
1.1.2.4 Después de la formación de la Luna .....	10
1.1.3 Atmósfera terrestre después de la aparición de la vida ..	11
1.1.4 Atmósfera terrestre actual .....	13
1.2 Nitrógeno y su importancia en la Tierra primitiva .....	15
1.3 Teorías y experimentos realizados en atmósferas simuladas de la Tierra prebiótica de relevancia para el proyecto .....	20
<b>CAPÍTULO DOS: HIPÓTESIS .....</b>	<b>26</b>
<b>CAPÍTULO TRES: OBJETIVOS .....</b>	<b>27</b>
3.1 Objetivo General .....	27
3.2 Objetivos particulares .....	27
<b>CAPÍTULO CUATRO: DESARROLLO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>29</b>
4.1 Preparación de la atmósfera simulada de la Tierra primitiva .....	29
4.2 Sistema de irradiación .....	33

4.3 Experimentos realizados con la atmósfera simulada de la	
Tierra primitiva .....	36
4.4 Análisis cualitativo .....	37
4.5 Análisis cuantitativo .....	39
<b>CAPÍTULO CINCO: RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>48</b>
<b>CAPÍTULO SEIS: CONCLUSIONES .....</b>	<b>96</b>
<b>CAPÍTULO SIETE: PERSPECTIVAS .....</b>	<b>99</b>
<b>CAPÍTULO OCHO: REFERENCIAS .....</b>	<b>100</b>
<b>CAPÍTULO NUEVE: ANEXOS .....</b>	<b>113</b>



## RESUMEN

La composición atmosférica de la Tierra primitiva no es totalmente conocida. Recientemente se ha sugerido que ocurrió un intemperismo rápido de la corteza terrestre, inducido por la alta tasa de colisiones de cometas, asteroides y el impacto que formó a la Luna. Bajo estas condiciones el dióxido de carbono atmosférico ( $\text{CO}_2$ ) habría sido capturado en forma de carbonatos en la superficie. Por consiguiente, la atmósfera temprana debió estar compuesta principalmente por nitrógeno molecular ( $\text{N}_2$ ), con bajas concentraciones de dióxido de carbono (menores al 10%). Para poder preservar la existencia de océanos, es necesario calentar la atmósfera casi exclusivamente con metano ( $\text{CH}_4$ ). Las concentraciones predichas de  $\text{CH}_4$  en la atmósfera primigenia han variado de pocos ppm a miles de ppm. Estudios previos basados en estas condiciones atmosféricas sugieren que la descomposición del  $\text{CH}_4$  contribuiría en la producción de cianuro de hidrógeno (HCN) con una tasa de producción del orden de  $10^{12}$  g (N)  $\text{a}^{-1}$  en una atmósfera conformada por 3% de  $\text{CO}_2$  y 0.1% de  $\text{CH}_4$ . Cuando los niveles atmosféricos de  $\text{CO}_2$  disminuyeron al 0.3% pero con niveles de 0.1% de  $\text{CH}_4$ , la tasa de producción de HCN aumentó a  $10^{13}$  g (N)  $\text{a}^{-1}$ . El cianuro de hidrógeno es una molécula prebiótica importante al contribuir a la formación de aminoácidos, purinas y pirimidinas necesarias para el origen de la vida. No se conoce que impacto podrían tener los relámpagos en la fijación de nitrógeno necesaria para el origen de la vida con estas condiciones atmosféricas.

En este trabajo se reporta un estudio experimental sobre los posibles efectos de descargas eléctricas en la síntesis de compuestos nitrogenados durante la evolución de la atmósfera temprana de la Tierra, con concentraciones de 1 a 10% de CO<sub>2</sub>, 0 a 0.1% de CH<sub>4</sub> en nitrógeno. Los relámpagos fueron simulados en el laboratorio utilizando un plasma generado por un láser pulsado de Nd-YAG.

Los resultados muestran que los principales productos de fijación de nitrógeno por relámpagos son el óxido nítrico (NO), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) y el nitrometano (CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>). Además se demuestra que la producción de óxido nítrico no depende de la concentración inicial de CH<sub>4</sub> y que su tasa de producción disminuye de 6×10<sup>9</sup> g (N) anual<sup>-1</sup> a 1×10<sup>9</sup> g (N) anual<sup>-1</sup> en atmósferas que varían de 10 a 1% de CO<sub>2</sub>, respectivamente. El óxido nitroso es producido por relámpagos en la atmósfera terrestre actual (con oxígeno) pero no se ha detectado en mezclas de nitrógeno-dióxido de carbono en ausencia de oxígeno. Este es el primer trabajo que reporta la producción de nitrometano por relámpagos en la atmósfera primitiva.

# CAPÍTULO UNO

---

## INTRODUCCIÓN

### 1.1 Historia y evolución de la atmósfera terrestre

Actualmente la hipótesis más aceptada sobre la formación del Sistema Solar es la teoría nebular. En esta teoría, se establece que una nube interestelar de gas y polvo se condensó debido a liberación de energía de la explosión de una estrella (supernova) cercana (Lunine, 1999). En el centro de la nube, al aumentar la temperatura y la densidad se desencadenaron reacciones nucleares y la emisión de luz que originaron a una estrella, el Sol. La masa gaseosa restante continuó moviéndose alrededor de la nueva estrella. La concentración de partículas y el enfriamiento Solar provocó que la materia sólida entrara en colisión y se uniera para formar planetoides de varios tamaños (acreción planetaria). El colapso gravitacional inició hace 5 mil millones de años y su fase acrecional duró del orden de 10 millones de años. Durante esta fase, los planetoides estuvieron colisionando constantemente; los más grandes atrajeron a los más pequeños hasta aumentar su masa llegando a formar planetas. Los planetas se dividen en interiores y exteriores, tomando como punto de referencia la distancia al Sol y su ubicación con respecto a la zona de asteroides. Los planetas interiores o terrestres (Mercurio, Venus, Tierra y Marte), están constituidos por materiales sólidos y núcleos metálicos; y están localizados entre el Sol y la zona de asteroides. Los

planetas exteriores o jovianos (Júpiter, Saturno, Urano y Neptuno), están ubicados más allá de los asteroides y están formados principalmente por gases (Mcbride, 2004).

El planeta Tierra se formó hace aproximadamente 4.6 mil millones de años. La atmósfera terrestre tuvo un origen y evolución compleja, por lo que a continuación se presenta una breve discusión de cómo ocurrió a lo largo del tiempo geológico (Ver anexos A y B).

### 1.1.1 Atmósfera primaria

La atmósfera primaria de la Tierra se formó durante el periodo acrecional del planeta, y estuvo compuesta por los gases capturados gravitacionalmente de la nebulosa Solar con una composición similar a los elementos químicos presentes en el Sol y Júpiter. Fue caracterizada principalmente por hidrógeno (H) con un 73.46% y helio (He) con 24.85%; y pequeñas cantidades de oxígeno (O) 0.77%, carbono (C) 0.29%, neón (Ne) 0.12%, nitrógeno (N) 0.09% y azufre (S) 0.04%. Estos elementos formarían una atmósfera compuesta principalmente por gases ligeros como hidrógeno molecular ( $H_2$ ), He, agua ( $H_2O$ ), metano ( $CH_4$ ), Ne, amoníaco ( $NH_3$ ) y ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ) (Urey, 1952). Estas atmósferas son relativamente comunes ya que las presentan los planetas jovianos.

Para el caso de los planetas terrestres, al desaparecer la nebulosa Solar se escapó la atmósfera primaria. La pérdida de gases de una atmósfera al espacio (escape atmosférico) vá a depender de la temperatura en la atmósfera y la velocidad de escape del cuerpo planetario. En el caso de los planetas jovianos, este proceso es menos probable ya que al tener una masa mucho mayor y una temperatura fría, el escape térmico vá a ser reducido (Hayashi *et al.*, 1979). A pesar de que el escape de una atmósfera de un planeta del tamaño de la Tierra es difícil, sí sería posible al aumentar las velocidades térmicas de escape de los gases por medio de un choque de cometas, asteroides, o planetas pequeños (Zahnle *et al.*, 2006).

La evidencia química de una atmósfera primaria de la Tierra se basa en la presencia del gas neón ya que éste no se escapa de la atmósfera, no se produce por decaimiento radioactivo y no es incorporado en cantidades significativas en las rocas. Tomando en consideración que el neón representa el 0.0018% de la atmósfera terrestre actual cuya masa es de  $5.1 \times 10^{21}$ g, se puede estimar que la atmósfera primaria tuvo una masa menor al 1% (Walker, 1977).

### 1.1.2 Atmósfera secundaria

Debido al escape de la atmósfera primaria, la atmósfera de la Tierra tuvo un origen secundario. La atmósfera secundaria de un planeta es aquella que se formó después del periodo de acreción (4.5 mil millones de años) durante la formación

del Sol. Este tipo de atmósfera es característica de los planetas terrestres y generalmente es más densa que una atmósfera primaria.

Existen varias hipótesis sobre cómo surgió la atmósfera secundaria, por un origen volcánico, desgasamiento por impacto y la formación de la Luna. A continuación se explica brevemente cada proceso.

#### 1.1.2.1 Atmósfera volcánica

La idea tradicional sobre el origen de la atmósfera secundaria de la Tierra fue por un desgasamiento volcánico lento y gradual. Existen dos tendencias sobre cuál sería la composición de los gases volcánicos primitivos. La primera se basa en el modelo propuesto por Urey (1952), en donde se sugiere que la atmósfera secundaria provocada por la acreción de la Tierra a bajas temperaturas sería altamente reductora con una composición similar a la atmósfera primaria. La segunda, propone que la composición de los gases sería similar a la emanada por los volcanes más profundos del planeta como son los Hawaianos (Navarro-González *et al.*, 1998). La fuente actual de gases volcánicos está ligeramente reducida debido a que el manto no contiene metales, provocando una atmósfera de H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> con pequeñas cantidades de monóxido de carbono (CO) y H<sub>2</sub> (Holland, 1962).

### 1.1.2.2 Desgasamiento por impacto

En el modelo de Urey, 1952 se enfatiza la importancia de un desgasamiento por impacto y de las reacciones químicas que ocurren entre la atmósfera y los cuerpos expulsados. Estos impactadores incluyen meteoritos, asteroides y cometas con diámetros menores a 10 km que formaban parte de los desechos de formación del Sistema Solar y estaban en constante choque con la superficie terrestre. Modelos más recientes sobre la acreción planetaria, sugieren que el interior terrestre era inicialmente caliente como consecuencia de los eventos de impactadores. El núcleo terrestre debió de haberse formado de manera simultánea con la acreción, por lo tanto el hierro metálico y el níquel se removieron del manto superior (Zahnle *et al.*, 2010).

Se ha encontrado una diferencia en la abundancia de los gases nobles y otros elementos volátiles; los gases nobles son menos abundantes en la Tierra a comparación con otros elementos. En el modelo de una atmósfera secundaria, se plantea que la atmósfera y los océanos fueron producidos por reacciones químicas que liberaron agua y gases de materiales volátiles condensados durante o después de la acreción planetaria. Los volátiles químicamente reactivos fueron incorporados a granos sólidos en la acreción de la Tierra, mientras que los gases nobles no. Estos tipos de granos se pueden ejemplificar por los meteoritos condríticos (condrítas), que son material primitivo de la nebulosa Solar y generalmente bloques que conforman a la Tierra, otros asteroides rocosos,

planetas y satélites. El material de las condritas pudo tener solo contribuciones menores a los volátiles de la atmósfera temprana terrestre y los océanos sin embargo, los cometas pudieron haber tenido un efecto mayor. (Zahnle *et al.*, 2010). Los cometas son detritus del Sistema Solar ricos en agua congelada, orgánicos, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub>. En el pasado las colisiones de cometas y asteroides eran más comunes en la superficie terrestre, por lo que pudieron haber liberado agua hacia la atmósfera que al irse enfriando la Tierra se condensaría en la superficie. El océano terrestre tiene aproximadamente 10<sup>26</sup> kg de agua mientras que un cometa tiene 10<sup>15</sup> kg, por lo que sólo se requerirían 10<sup>6</sup> cometas para la formación de océanos (Lunine, 1999).

La atmósfera estaría dominada por vapor de agua, CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>. La presión atmosférica de esta atmósfera sería del orden de miles de bares. Una vez que la superficie del planeta se enfrió, el vapor de agua se condensó formando los océanos dejando una atmósfera rica en dióxido de carbono. Actualmente la mayor parte de CO<sub>2</sub> se encuentra en una forma no volátil de rocas carbonatadas (caliza y dolomita). Si todo el CO<sub>2</sub> estuviera presente en la atmósfera tendría una presión parcial de 60-80 bares. Este CO<sub>2</sub>, gradualmente se convertiría en carbonatos con el intemperismo de las rocas reduciéndose la presión atmosférica de CO<sub>2</sub> hasta que el nitrógeno molecular fuera el elemento más abundante. Esto pudo haber ocurrido gradualmente hasta el inicio del Proterozoico aproximadamente hace 2.5 mil millones de años (Zahnle *et al.*, 2010).



### 1.1.2.3 Formación de la Luna

La atmósfera secundaria de la Tierra estaba en proceso de desarrollo gracias al desgasamiento volcánico y por impactadores; sin embargo, un evento que tuvo consecuencias catastróficas en la atmósfera fue el impacto de un planeta del tamaño de Marte (Theia) con la Tierra. Este evento ocurrió hace aproximadamente 4.4 a 4.5 mil millones de años, donde la fusión de éstos planetas originó a la Luna, satélite natural de la Tierra. Al haberse diferenciado previamente al impacto el núcleo interno de la Tierra, los elementos Ni y Fe ya no estaban presentes en la corteza terrestre por lo que no forman parte de la composición lunar. Durante el impacto solo los primeros 500 km de la Tierra fueron derretidos alcanzando una temperatura superficial superior a los 2000°C. En estas condiciones la corteza y parte del manto superior se habría volatilizado, formando una atmósfera de dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) que se habría condensado 1000 años después del impacto. Al enfriarse el gas, los silicatos habrían caído a la superficie en forma de lluvia de  $\text{SiO}_2$ . Los elementos más volátiles estarían divididos entre la atmósfera y el manto según su solubilidad en los silicatos, donde el  $\text{H}_2\text{O}$  y el sulfuro estarían en el manto; mientras que el CO,  $\text{CO}_2$  y otros gases estarían en la atmósfera. Después del depósito de los silicatos, la atmósfera estaría dominada principalmente por vapor de agua. Una vez que alcanzó temperaturas superficiales más bajas, todo el vapor de agua se habría condensado rápidamente para formar los océanos. La circulación hidrotérmica a través de los océanos ayudó a que se precipitara el  $\text{CO}_2$  en forma de carbonatos

disminuyendo su concentración en la atmósfera de 100 bares a 0.1 bar en menos de 10 mil años, dejando como gas principal de la atmósfera al nitrógeno molecular (Zahnle *et al.*, 2010). Debido a que el N<sub>2</sub> es químicamente inerte, no soluble en agua, y no condensable, la mayoría del N<sub>2</sub> desgasificado se acumuló en la atmósfera a lo largo del tiempo geológico para convertirse en el componente atmosférico más importante después de la condensación de vapor de agua y la formación de los carbonatos (Seinfeld, 1996).

#### 1.1.2.4 Después de la formación de la Luna

Sin la presencia de CO<sub>2</sub> como principal gas de efecto invernadero, la superficie de la Tierra en el Arcaico tendría que haber sido extremadamente fría debido a la paradoja del Sol joven (Sagan y Chiba, 1997). En esta fase el Sol sería 20% menos luminoso que el actual. Al encontrarse la mayoría del dióxido de carbono terrestre en forma de carbonatos, la temperatura debió de haber bajado a -70°C provocando que los océanos estuvieran cubiertos por una delgada capa de hielo. Sin embargo, la evidencia de rocas que contienen agua líquida hace 3800 millones de años, indica la presencia de otros gases de efecto invernadero como pudo haber sido el metano (Lunine, 1999). El metano fue un gas abundante en una atmósfera anóxica, ya que su tiempo de residencia debió de haber sido de más de 10,000 años (actual 10 años) con una destrucción principalmente por fotólisis (121.6 nm). El metano, con una fuente comparable al flujo moderno de  $5.35 \times 10^{14}$  g (CH<sub>4</sub>) anual<sup>-1</sup> que produce concentraciones de metano atmosférico de 0.00016%,

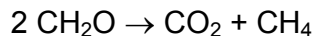
pudo haber generado más de 0.1% de CH<sub>4</sub> en el pasado (Kasting *et al.*, 1980). Por lo tanto el metano pudo tener un efecto de calentamiento importante en el clima de la Tierra primitiva evitando una glaciación (Pavlov *et al.*, 2001; Tian *et al.*, 2011).

Al finalizar el bombardeo intenso tardío, la superficie terrestre fue más estable permitiendo que se generaran las condiciones adecuadas para la aparición de la vida. Los compuestos necesarios para el surgimiento de los primeros organismos pudieron haberse dado por fuentes exógenas (cometas y meteoritos) y/o por su síntesis en la superficie terrestre por diferentes fuentes de energía como luz ultravioleta y relámpagos (Lunine, 1999). Esto se discutirá en la sección 1.2

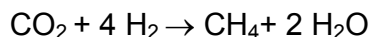
### 1.1.3 Atmósfera terrestre después de la aparición de la vida

Los microorganismos han determinado la composición de la atmósfera terrestre desde el origen de la vida (Kasting, 2002). Las primeras formas de vida eran heterótrofas, que obtenían su fuente de energía por la degradación de los compuestos orgánicos existentes en el medio ambiente. Al reducirse esta fuente de alimentación, surgieron nuevas rutas metabólicas permitiendo a los organismos obtener su energía por otros medios. Un ejemplo, son las bacterias metanógenas anaeróbicas con tendencia termofílica que convierten sus productos de fermentación (formato, acetato, lactato) a metano.

La reacción de fermentación y metanogénesis es la siguiente:



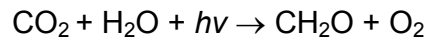
Este proceso, debió de ser importante en la Tierra primitiva ya que las concentraciones de oxígeno disuelto y sulfato provocaron un menor reciclaje de materia orgánica, por la respiración aeróbica o por la reducción de sulfato biológico (Canfield *et al.*, 2000). En la Tierra primitiva anóxica las metanógenas pudieron haber sido productores primarios de la materia orgánica. Estas bacterias utilizan al hidrógeno como sustrato descrito por la reacción:



Sin embargo, las concentraciones de  $\text{H}_2$  debieron de haber caído con la proliferación de las metanógenas, por lo que otros gases como el CO pudieron haber servido como sustrato biológico (Mckee, 2003). Antes del aumento de oxígeno, el metano pudo haber sido producido a una tasa que excede a la actual por factores de 10 a 100. El flujo Solar actual es de  $5 \times 10^{11}$  fotones  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  y corresponde a una tasa de destrucción de metano de  $2.14 \times 10^{15}$  g ( $\text{CH}_4$ )  $\text{año}^{-1}$  (Walter *et al.*, 1991). Aunque el flujo Solar EUV (ultravioleta extremo) fuera mucho más alto en la Tierra primitiva, el metano debió de haberse concentrado en la atmósfera. El factor que limitaba la abundancia de metano era la producción de bruma orgánica cuando la proporción de  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  se excedía. Esta bruma debió

de crear un efecto anti-gas invernadero provocando la disminución de la Temperatura. Esto es parecido a lo que ocurre en la atmósfera actual de Titán, aunque en este caso el metano no es de origen biológico (Pavlov *et al.*, 2001).

Otra contribución drástica en la evolución de la atmósfera fue la aparición de bacterias fotosintéticas (Cloud, 1983). La reacción de la fotosíntesis es la siguiente:



A las cianobacterias, aeróbicas y anaeróbicas facultativas, se les atribuye el aumento de oxígeno atmosférico hace 2,800 millones de años (Holland, 1994). Las cianobacterias son los principales organismos responsables de fijar el nitrógeno y han tenido que evolucionar mecanismos complejos para proteger a la enzima nitrogenasa debido a su sensibilidad al oxígeno (Tyrell, 1999). El aumento de oxígeno atmosférico corresponde con la primera glaciación documentada lo que sugiere que la glaciación fue activada con la disminución de CH<sub>4</sub> atmosférico (Prasad *et al.*, 1996).

#### 1.1.4 Atmósfera terrestre actual

La atmósfera terrestre actual está principalmente compuesta por los gases N<sub>2</sub> (78%), O<sub>2</sub> (21%) y argón (1%), cuyas abundancias son controladas sobre

escalas del tiempo geológico por la biósfera, captación y liberación de material en la corteza, y el desgasamiento del interior del planeta (Ver tabla1.1). El vapor de agua es el siguiente componente más abundante; se encuentra principalmente en la atmósfera baja alcanzando niveles de hasta 3% en donde la evaporación y la precipitación controlan su abundancia. Los restantes componentes atmosféricos, los gases traza, abarcan menos del 1% en la atmósfera. Estos gases traza juegan un papel importante en el balance radiativo terrestre y en las propiedades químicas de la atmósfera. Las abundancias de los gases traza han cambiado mucho a lo largo de los últimos dos siglos. La presencia de estas especies puede rastrearse desde procesos geológicos, biológicos, químicos y antropogénicos (Seinfeld, 1996).

En la actualidad, la composición de la atmósfera está cambiando a escala global. Los gases de efecto invernadero, como el  $\text{CO}_2$ , ozono ( $\text{O}_3$ ),  $\text{CH}_4$ , óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) y compuestos halogenados, han aumentado en concentración actuando como aislantes térmicos en la atmósfera. La actividad humana ha causado los cambios rápidos en los gases traza a lo largo de los últimos 200 años. Esto se debe principalmente a la combustión fósil (carbón y petróleo) para la generación de energía y actividades industriales y agrícolas, quema de biomasa y la deforestación. Para el  $\text{CO}_2$ , por ejemplo, las fuentes son principalmente la combustión fósil y la deforestación de los trópicos; mientras que para el  $\text{CH}_4$ , son el cultivo de arroz, la cría de ganado y las fugas de gas durante la recuperación de carbono, petróleo y gas natural (Seinfeld, 1996).

Tabla 1.1 Composición atmosférica del aire seco (Haynes, 2013).

Componente	Abreviación química	Volumen (%)
<b>Nitrógeno</b>	N <sub>2</sub>	78.08
<b>Oxígeno</b>	O <sub>2</sub>	20.95
<b>Argón<sup>‡</sup></b>	Ar	0.93
<b>Dióxido de carbono</b>	CO <sub>2</sub>	0.033
<b>Neón<sup>‡</sup></b>	Ne	0.0018
<b>Helio<sup>‡</sup></b>	He	0.0005
<b>Hidrógeno</b>	H <sub>2</sub>	0.00005
<b>Kriptón<sup>‡</sup></b>	Kr	0.0001
<b>Xenón<sup>‡</sup></b>	Xe	0.000009
<b>Metano</b>	CH <sub>4</sub>	0.0002
<b>Ozono</b>	O <sub>3</sub>	0.00005

<sup>‡</sup> Gas inerte

## 1.2 Nitrógeno y su importancia en la Tierra primitiva.

La vida requiere de dos tipos de macromoléculas: las proteínas y los ácidos nucleicos. Las proteínas tienen una función estructural y catalizadora, y están conformadas por unidades llamadas aminoácidos. Los ácidos nucleicos preservan y transmiten la información que requieren los seres vivos para realizar sus procesos metabólicos. Están constituidos por bases pirimídicas y púricas y una molécula de azúcar, que junto con el fosfato, unen a las bases a lo largo del ácido

nucleico. El nitrógeno es un elemento presente tanto en los aminoácidos como en las bases nitrogenadas, por lo que es indispensable para los seres vivos y por lo tanto para el origen de la vida (Lehninger, 2009).

El nitrógeno se encuentra en la atmósfera terrestre en forma de nitrógeno molecular ( $N_2$ ). Sin embargo, a pesar de estar de manera extensa en la atmósfera, no puede ser asimilado por los microorganismos para la formación de aminoácidos y bases nitrogenadas. Debido a esto se requiere que haya una fijación de nitrógeno de manera biótica o por procesos fisicoquímicos. La fijación de nitrógeno, es el proceso de conversión del  $N_2$  en moléculas reactivas como ácido cianhídrico (HCN), amoníaco ( $NH_3$ ) u óxidos de nitrógeno ( $NO_x = NO + NO_2$ ) que serán asimilados por los microorganismos para su posterior reincorporación a la atmósfera (Carabias, 2009). El ciclo del nitrógeno (Figura 1.1) es considerado uno de los ciclos biogeoquímicos más importantes que ayuda al equilibrio dinámico de la biósfera terrestre (Calixto, 2008). Existen 3 formas de fijación del nitrógeno, la biológica, atmosférica y la industrial.

Fijación biológica: En este proceso el nitrógeno será incorporado al suelo y absorbido por los microorganismos antes de regresar de nuevo a la atmósfera. Debido a la estabilidad química del gas atmosférico dinitrógeno ( $N_2$ ), su reducción para formar  $NH_3$  requiere un gran aporte de energía. Este proceso es llevado a cabo por pocas especies procarióticas que posean el complejo nitrogenasa que rompa a la triple ligadura de nitrógeno. Las más destacadas son bacterias de vida libre (p. Ej., *Azotobacter vinelandii* y *Clostridium pasteurianum*), las cianobacterias



(p. Ej., *Nostoc muscorum* y *Anabaena azollae*) y bacterias simbióticas (Postgate, 1998).

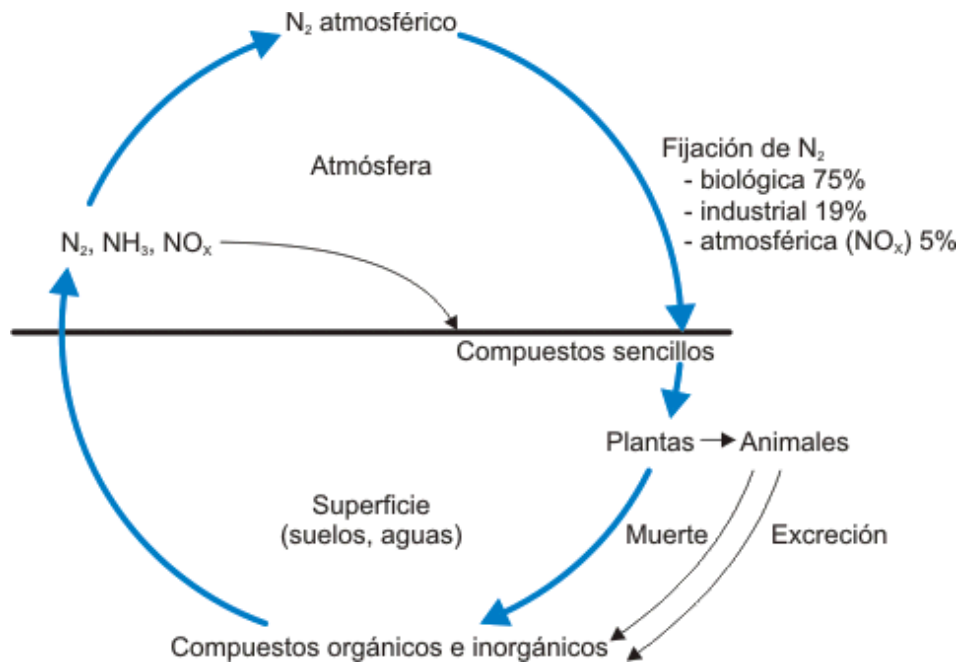


Figura 1.1 Ciclo biogeoquímico del nitrógeno

Fijación atmosférica: Este proceso fisicoquímico se vá a llevar a cabo por fuentes endógenas principalmente por relámpagos. La descarga de un relámpago produce la energía necesaria para romper la triple ligadura del nitrógeno atmosférico convirtiéndolo en ácido nítrico ( $HNO_3$ ). El  $HNO_3$  se disuelve por la lluvia y se precipita al suelo; posteriormente será absorbido por las plantas a través de sus raíces (Postgate, 1998).

Fijación industrial: Este proceso fisicoquímico se basa en el principio *Haber-Bosh*, similar a la fijación atmosférica. El nitrógeno junto con el hidrógeno reaccionan formando amoníaco,  $\text{NH}_3$ . Este proceso es utilizado comúnmente para la producción de fertilizantes y contribuye con 35% del total del nitrógeno que se incorpora al suelo en todo el planeta (Carabias, 2009).

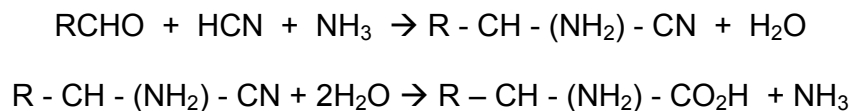
Debido a que el nitrógeno es un elemento esencial para los seres vivos, el estudio de las fuentes de nitrógeno es fundamental en la química prebiótica. Al estudiar las condiciones atmosféricas de la Tierra primitiva, nos podemos dar una idea de los procesos que dieron lugar a la fijación de nitrógeno antes del origen de la vida. Como se mencionó previamente, el nitrógeno se formó en la atmósfera secundaria. En la tabla 1.2, se muestran las estimaciones de la tasa de fijación de nitrógeno en la Tierra primitiva para una atmósfera rica en  $\text{CO}_2 \geq 50\%$ . Se puede observar, que la fuente más importante de nitrógeno fijado para la Tierra primitiva serían los relámpagos volcánicos (Navarro-González, *et al.*, 2000).

Tabla 1.2 Estimaciones en orden de magnitud de la tasa de fijación de nitrógeno en la Tierra primitiva por fuentes endógenas y exógenas (Navarro-González *et al.*, 2000).

Fuentes	Flujo (J año <sup>-1</sup> )	Especies químicas	Tasa (g año <sup>-1</sup> )
<b>Exógenas:</b>			
<b>Cometas</b>		HCN/NH <sub>3</sub> ≈ 1	10 <sup>7</sup>
		Orgánicos complejos de N	10 <sup>6</sup>
<b>Partículas de polvo interplanetario</b>		Orgánicos complejos de N	10 <sup>10</sup>
<b>Endógenas:</b>			
<b>Rayos cósmicos</b>	2.3x10 <sup>17</sup>	NO	10 <sup>9</sup> - 10 <sup>10</sup>
<b>Tormentas eléctricas</b>			
<b>Descargas corona</b>	5.0x10 <sup>17</sup>	NO, N <sub>2</sub> O	10 <sup>9</sup>
<b>Descargas relámpago</b>	1.0x10 <sup>18</sup>	NO	10 <sup>12</sup>
<b>Plumas postimpacto</b>	1.0x10 <sup>20</sup>	NO	10 <sup>12</sup>
<b>Rayos ultravioleta</b>			
<b>λ &lt; 200nm</b>	6.0x10 <sup>20</sup>	Átomos de N	≥ 10 <sup>13</sup> - 10 <sup>14</sup>
<b>Calor volcánico</b>			
<b>Sistemas aéreos</b>			Sin fijación de N
<b>Sistemas hidrotermales</b>		NH <sub>3</sub>	10 <sup>10</sup> - 10 <sup>12</sup>
<b>Relámpagos volcánicos</b>	1.0x10 <sup>19</sup>	NO	10 <sup>12</sup> - 10 <sup>13</sup>

### 1.3 Teorías y experimentos realizados en atmósferas simuladas de la Tierra prebiótica de relevancia para el proyecto

En 1952, Stanley Miller simuló la atmósfera de la Tierra primitiva con una mezcla de gases de CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub> y agua. Al introducir una descarga eléctrica para simular un relámpago, observó la formación de aminoácidos (Miller, 1953). Más tarde Miller demostró que el HCN formado por las descargas eléctricas, habría sido el precursor de los aminoácidos a través de la reacción de Strecker (Miller, 1957) que se muestra a continuación:



Después del experimento de Miller, el estudio del origen de la vida se revolucionó hasta ser una ciencia experimental. Se han realizado un gran número de experimentos con diferentes atmósferas de la Tierra primitiva, donde la fuente de carbono cambia de CH<sub>4</sub> a CO y finalmente a CO<sub>2</sub>. Los resultados de estas investigaciones se pueden resumir por el trabajo de Stribling y Miller (1987), los cuales se muestran en la figura 1.2. En donde se observa la producción de HCN por relámpagos en atmósferas dominadas por CH<sub>4</sub>, CO y CO<sub>2</sub>. En los experimentos se mantuvo constante la presión de N<sub>2</sub> (75 mbar) y la fuente de carbono (CH<sub>4</sub>, CO o CO<sub>2</sub> a 75 mbar) variando solo la presión de H<sub>2</sub> (0-300 mbar). La máxima producción de HCN por relámpagos ocurre en una atmósfera de CH<sub>4</sub>.

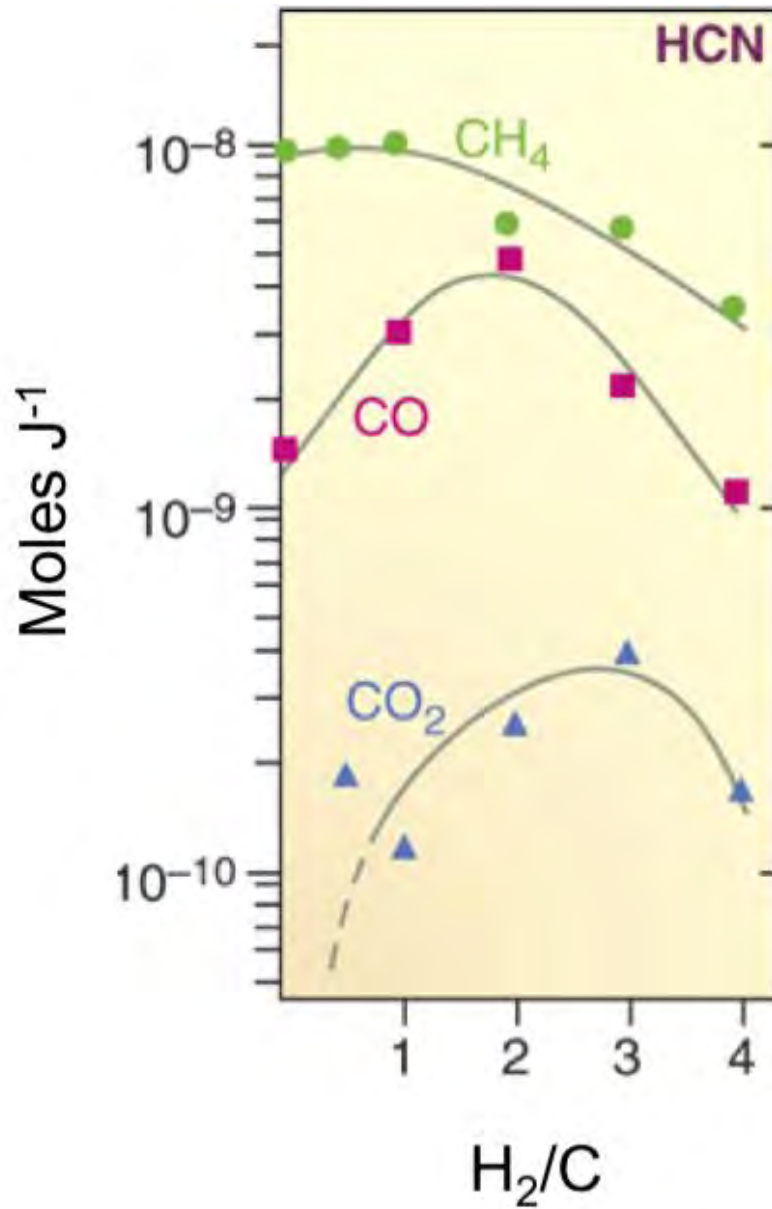


Figura 1.2 Rendimientos experimentales de producción de HCN en atmósferas de CH<sub>4</sub>, CO y CO<sub>2</sub> variando el contenido de H<sub>2</sub> en la mezcla (Adaptado de Stribling *et al.*, 1987).

Es interesante hacer notar que la producción de HCN (Figura 1.2) es más eficiente en una mezcla de CH<sub>4</sub> en ausencia de H<sub>2</sub>. Al incluir H<sub>2</sub>, el rendimiento de

HCN disminuye, obteniéndose un efecto inhibitor. Por otro lado, el rendimiento de HCN en una atmósfera de CO es mucho menor que en una atmósfera de CH<sub>4</sub>. Sin embargo, su producción se incrementa con la presencia de H<sub>2</sub> en la mezcla atmosférica hasta llegar a un índice máximo de 2H<sub>2</sub>/CO. Al aumentar el contenido de H<sub>2</sub> en la mezcla, el rendimiento de HCN disminuye de manera similar al CH<sub>4</sub>. Finalmente, no se produjo HCN en una atmósfera de CO<sub>2</sub>. El HCN solo se produce en esta atmósfera si el contenido de H<sub>2</sub> es mayor o igual que el de CO<sub>2</sub>. Al igual que para las atmósferas anteriores, mucho contenido de H<sub>2</sub> en la mezcla produce un efecto inhibitor en la síntesis de HCN.

Los experimentos de Stribling y Miller (1987) con CH<sub>4</sub>, CO + H<sub>2</sub>, y CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> son relevantes para la atmósfera de la Tierra primaria y/o secundaria por desgasamiento. Estos experimentos también fueron importantes en el modelo de Tian *et al.*, (2005), donde se propone una atmósfera rica en CO<sub>2</sub> pero con H<sub>2</sub> hasta el 30%, la cual sería relevante para la etapa inicial después de la formación de la Luna.

Al disminuir la producción de HCN por descargas eléctricas, se produce otro compuesto nitrogenado, el óxido nítrico (NO), como se muestra en la figura 1.3 (Chameides y Walker, 1981). Estudios teóricos sobre la producción de compuestos nitrogenados por relámpagos sugiere que el HCN es el producto principal en atmósferas con CH<sub>4</sub>, pero que al incluir oxígeno (CO, CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>) en la mezcla, la producción de HCN disminuye y en contraste se produce el NO, hasta llegar a ser el producto principal en atmósferas de CO<sub>2</sub> u O<sub>2</sub> (Chameides y Walker,

1981). En este cálculo teórico, se varió la fracción atómica de carbono y oxígeno en la mezcla con una presión de 0.1 mbar manteniendo constante la presión de  $N_2$  (0.9 bar) y  $H_2$  (0.05 bar).

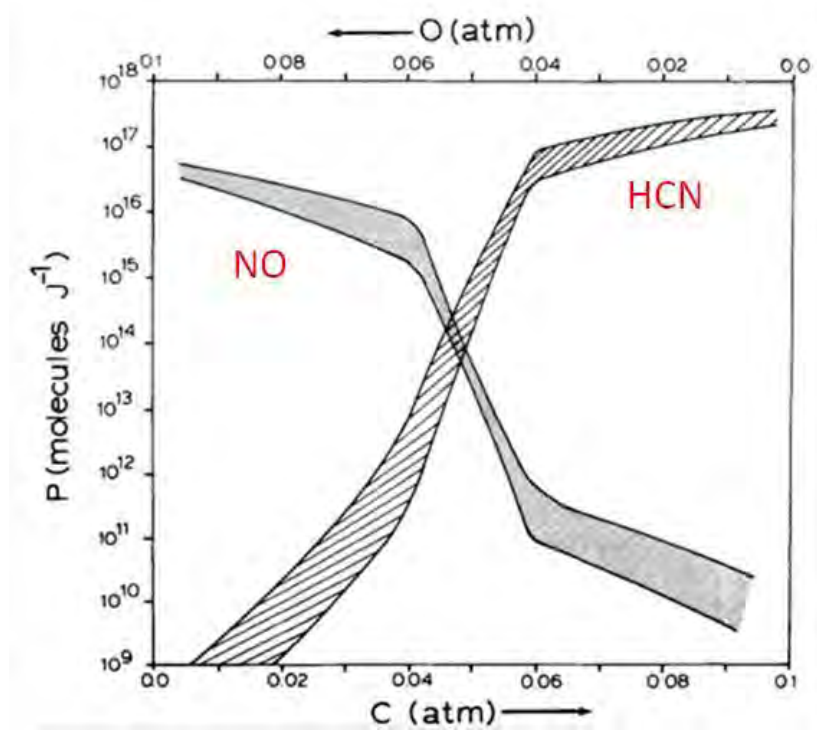


Figura 1.3 Rendimientos teóricos de producción de HCN en atmósferas de  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  y  $O_2$  (Adaptado de Chameides y Walker, 1981).

La producción experimental de NO en atmósferas ricas en  $CO_2$  se ha documentado en experimentos, donde se simula un relámpago con descargas eléctricas (Levine *et al.*, 1982) o mediante un láser pulsado de Nd-YAG (Navarro-González *et al.*, 2001 a). En ambos casos, los rendimientos de NO son similares independientemente de la fuente de energía utilizada para simular el relámpago.

La figura 1.4 muestra la variación en la producción de NO en función de la concentración de CO<sub>2</sub> en una mezcla gaseosa binaria compuesta por CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>. El rendimiento de NO es bajo (<10<sup>15</sup> moléculas J<sup>-1</sup>) en atmósferas dominadas por CO<sub>2</sub> (>99%); sin embargo, aumenta rápidamente (~1×10<sup>16</sup> moléculas J<sup>-1</sup>) con un porcentaje mayor de CO<sub>2</sub> (≥90%) y se mantiene constante hasta aproximadamente 37.5% CO<sub>2</sub>. Al reducir el contenido de CO<sub>2</sub> en la atmósfera, el rendimiento de NO se reduce substancialmente (<10<sup>14</sup> moléculas J<sup>-1</sup>).

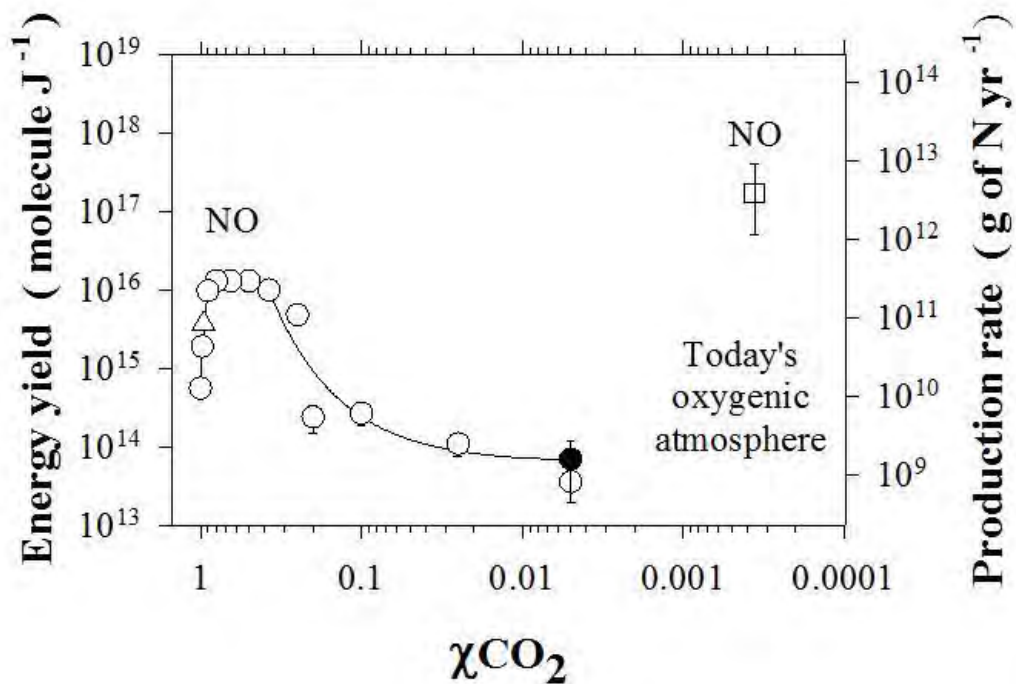


Figura 1.4 Variación en el rendimiento de NO por relámpagos en función de la tasa de mezclado de CO<sub>2</sub> en una mezcla de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> (Adaptado de Navarro-González *et al.*, 2001 a).



La rápida desaparición del CO<sub>2</sub> atmosférico (<10%) después del impacto que formó a la Luna, condujo a una disminución notable en la producción de NO por relámpagos con una tasa menor a <10<sup>14</sup> moléculas J<sup>-1</sup>, como se muestra en la figura 1.4. Sin embargo, bajo estas condiciones la temperatura superficial de la Tierra sería muy baja y los océanos se congelarían. Para mantener la existencia de océanos se ha postulado que esto se habría evitado con la presencia de metano en la atmósfera con niveles de pocos ppm a miles ppm (Tian *et al.*, 2011). No existen experimentos o modelos teóricos sobre la producción de compuestos nitrogenados por relámpagos en atmósferas dominadas con N<sub>2</sub>, pequeñas concentraciones de CO<sub>2</sub> (<10%) y concentraciones traza de CH<sub>4</sub> (≤0.15).

En esta investigación, se explora a partir de simulaciones experimentales la relevancia que pudieron tener los relámpagos en la generación de compuestos nitrogenados de importancia prebiótica bajo las condiciones atmosféricas de la Tierra primitiva posterior al impacto que formó a la Luna.

## CAPÍTULO DOS

---

### HIPÓTESIS

En estudios previos de la química de relámpagos en la Tierra primitiva se han considerado a los gases atmosféricos más importantes (>2%) que contribuyen en la formación de los compuestos nitrogenados necesarios para el origen y evolución de la vida. Las atmósferas utilizadas han variado desde formas muy reducidas (NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>) pasando por formas neutras (N<sub>2</sub>), hasta llegar a oxidadas (CO, CO<sub>2</sub>) de nitrógeno y carbono. Hasta el momento no se ha explorado cual podría ser la aportación de especies a nivel traza en la formación de compuestos nitrogenados. En este trabajo, se estudió cuál sería la contribución de pequeñas cantidades de metano (<0.1%) en una atmósfera simulada de la Tierra primitiva compuesta por niveles  $\leq 10\%$  de CO<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>.

Se plantea como hipótesis experimental que pequeñas cantidades de metano pueden contribuir en la formación de nuevos compuestos nitrogenados y/o cambiar sus rendimientos en una atmósfera simulada de la Tierra primitiva.

## CAPÍTULO TRES

---

### OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo General

Estudiar la producción de compuestos nitrogenados por relámpagos en una atmósfera simulada de la Tierra primitiva compuesta por nitrógeno ( $N_2$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ) y pequeñas cantidades de metano ( $CH_4$ ).

#### 3.2 Objetivos Particulares

- Determinar la naturaleza química de los compuestos nitrogenados generados en una atmósfera simulada de la Tierra primitiva.
- Estudiar los rendimientos de los compuestos nitrogenados variando la energía de pulso utilizado para simular los relámpagos.
- Analizar la producción de los compuestos nitrogenados al variar la composición química de las atmósferas de 1% a 10% de  $CO_2$  en nitrógeno molecular en presencia de niveles traza de  $CH_4$  (0 a 0.1%).

- Interpretar el papel de estos compuestos nitrogenados antes y después del origen de la vida y su impacto en el ambiente de la Tierra primitiva.

## CAPÍTULO CUATRO

---

### Desarrollo Experimental

#### 4.1 Preparación de la atmósfera simulada de la Tierra Primitiva

Los gases que se utilizaron para la preparación de la atmósfera simulada de la Tierra primitiva fueron  $N_2$ ,  $CO_2$  y  $CH_4$  de alta pureza (99.999%, 99.99% y 99.97%, respectivamente), adquiridos de la compañía Praxair de México. Los gases se encuentran contenidos en tanques ubicados dentro de dos cuartos especiales, separados del laboratorio principal, (uno para gases combustibles y tóxicos y otro para gases no tóxicos). Cada tanque está conectado a un regulador de dos etapas con un filtro de línea (para partículas menores a  $2 \mu m$ ). Este filtro está a su vez unido a la tubería de acero inoxidable por medio de la cual, fluye el gas hacia el sistema de mezclado en donde se prepara la atmósfera simulada de la Tierra primitiva. Al final de cada línea existe una válvula restrictora de flujo la cual impide el retroceso del gas hacia el tanque respectivo.

La atmósfera simulada se preparó utilizando una mezcladora de gases marca Linde FM-4660, equipada con un medidor de presión Omega DP-350, un medidor de vacío Combitrón CM 351 y un medidor de temperatura Omega DP-80. Además consta de ocho canales electrónicos, los cuales controlan y miden el flujo másico de gas por medio de conductividad térmica. Cada canal es utilizado para

un gas específico y está conectado por medio de la tubería de acero con el tanque respectivo, con un flujo máximo por canal de 20 ml/min y un mínimo de 2 ml/min.

La mezcla de gases es almacenada en un tanque cilíndrico (la bala) de acero inoxidable, previamente evacuado al vacío ( $8.6 \times 10^{-3}$  mbar), de 4 litros de capacidad en donde se expandió y terminó de mezclarse la atmósfera simulada hasta el momento de su uso (Figura 4.1). Posteriormente, se dejó terminar de mezclar por completo dicha atmósfera por 24 horas. Una vez mezclados los gases, pasan a través de un tubo de acero inoxidable con una válvula restrictora de flujo de seguridad que evita a la mezcla de gases regresar o cambiar de línea.

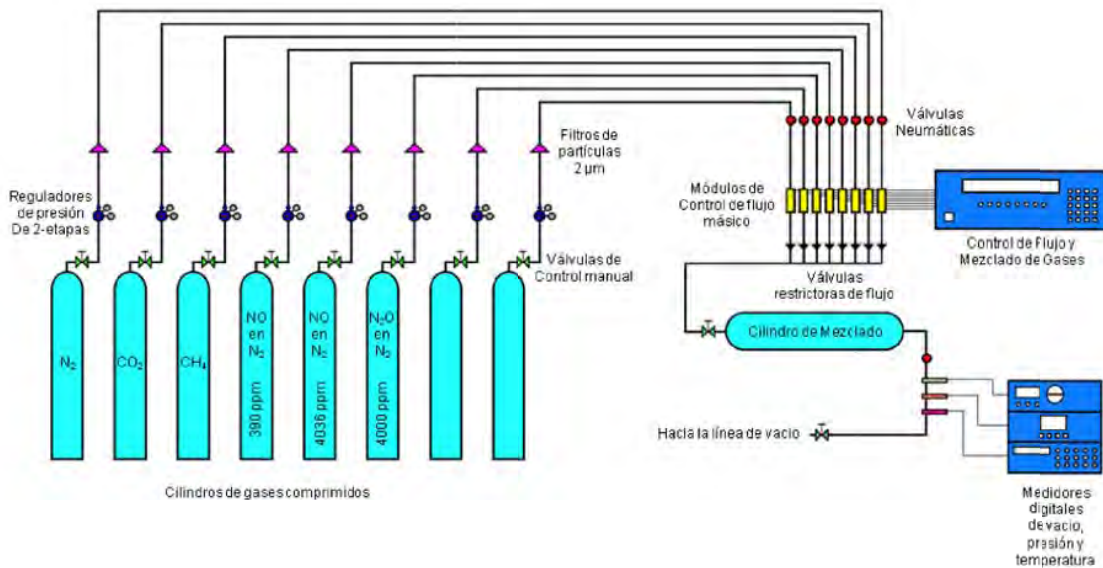


Figura 4.1 Esquema del sistema de preparación de atmósferas simuladas y estándares de calibración.

Este tanque cilíndrico está conectado a una línea de vacío a través de una tubería de acero inoxidable, la cual pasa por una válvula neumática y luego por un transductor Omega PX-602-100GV, que mide la presión del sistema (conectado al medidor de presión Omega DP-350). Posteriormente la tubería está unida a dos válvulas de flujo milimétrico Nupro 318600-SS-4BMRG y Nupro SS-4BMRG, que controlan manualmente el flujo del tanque a la línea de vacío. El gas fluye después a través de una válvula de liberación que opera a 1053 mbar. Arriba de esta presión se cierran las válvulas neumáticas deteniendo el flujo de los gases y evitando con esto la posible ruptura de la línea de vacío, lo que podría ocasionar un accidente.

En la línea de vacío existen dos detectores; el primero es de vacío mediano (Leybold TR 301 DN16KF modelo 15740 con filamento de tungsteno) que detecta presiones de hasta  $9.9 \times 10^{-4}$  mbar mientras que el segundo es un detector de alta presión (Leybold DI 2000 modelo 15813 con una reproducibilidad de 0.1%) que detecta presiones de 1 mbar a 2000 mbar. La presión es leída a través de un medidor de presión COMBITRON CM 351 que tiene un sistema Leybold para hacer una medición continua de vacío controlado por un microprocesador; el intervalo en el que opera es de  $9.9 \times 10^{-4}$  mbar a 1053 mbar. En la línea de vacío existen llaves de teflón para alto vacío las cuales están compuestas por tres empaques (o-ring o arosello). Estas llaves permitieron el llenado y la evacuación del reactor utilizado al encontrarse la línea conectada por medio de una manguera de acero inoxidable grado 316 a una bomba de vacío de paletas rotatorias de dos

etapas (Alcatel modelo Pascal 2005 SD). Se utiliza acero que contenga molibdeno ya que le da mayor resistencia a productos corrosivos. La bomba de vacío cuenta con velocidad de bombeo de  $3.8 \text{ m}^3/\text{h}$  y una presión total de vacío de  $2 \times 10^{-3} \text{ mbar}$  (Ver Figura 4.2).

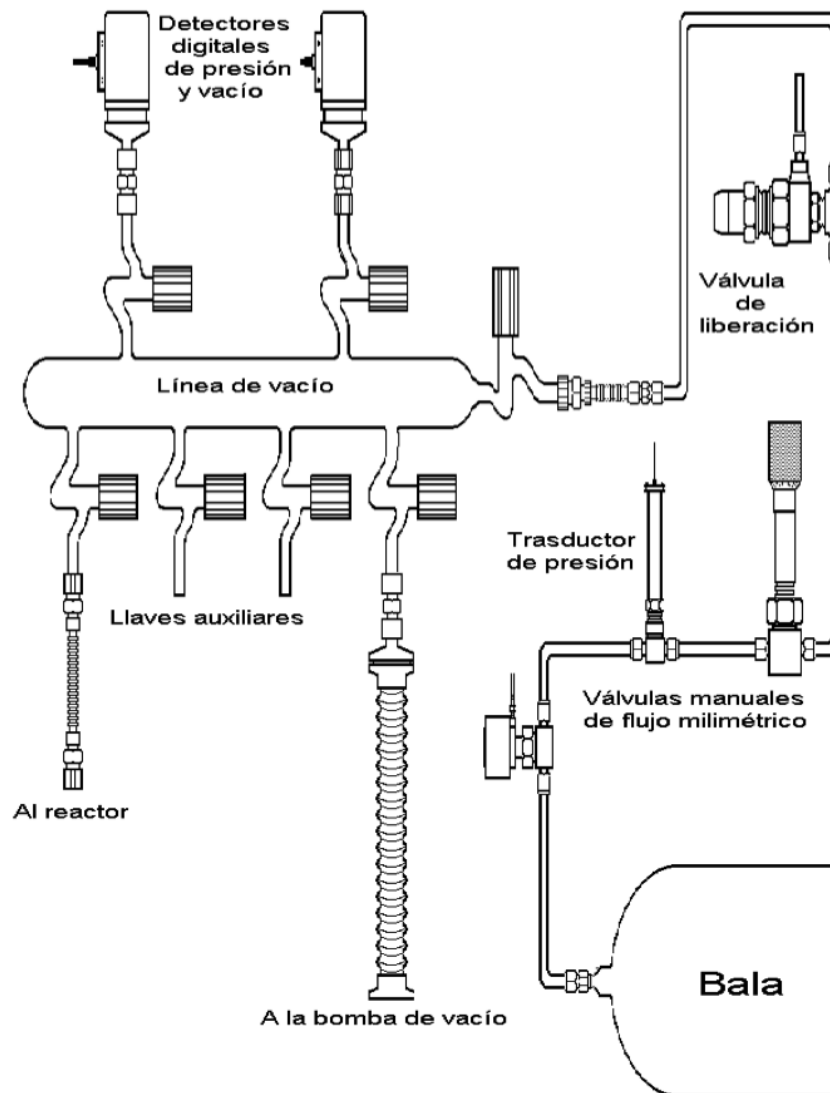


Figura 4.2 Línea de vacío conectada a un tanque cilíndrico (bala) donde se mezcla la atmósfera simulada de la Tierra primitiva.



## 4.2 Sistema de irradiación

Los reactores que se utilizaron fueron matraces esféricos de vidrio Pyrex, de aproximadamente 1 litro de capacidad (figura 4.3) a que se les adaptó una llave de teflón para alto vacío. Esta llave estaba compuesta por tres empaques arosello de FETFE (fluoroelastómero de tetrafluoroetileno), la cual permitió la conexión del reactor con la línea de vacío o el sistema acoplado de análisis. Cada reactor se evacuó en la línea de vacío a  $8.3 \times 10^{-3}$  mbar antes de ser llenado, con la presión requerida de la mezcla gaseosa simuladora de la atmósfera de la Tierra primitiva. Posteriormente el reactor se colocó en la mesa óptica para ser irradiado, como lo ilustra la figura 4.3.

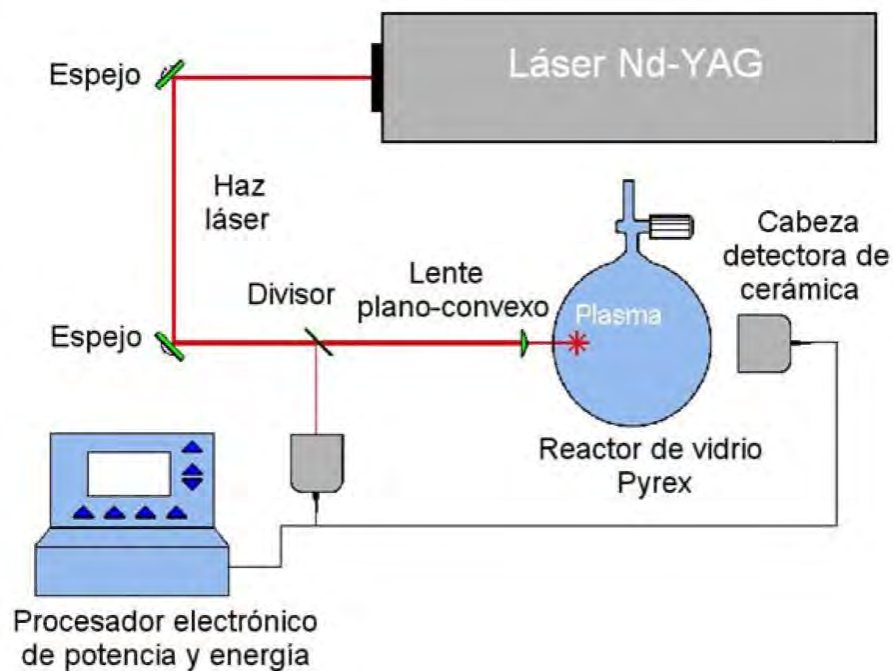


Figura 4.3 Diagrama de arreglo experimental para la simulación de relámpagos.

El instrumento de irradiación fue un láser de estado sólido de Nd-YAG (neodimio-itrinio, aluminio, granate) (Surelite II-10 Continuum), que emite un haz pulsado de 6 mm de diámetro con una longitud de onda de 1.06  $\mu\text{m}$  y una duración de 7 ns. Este tipo de láser permite variar diferentes parámetros de irradiación como son la energía de pulso de 0 a 650mJ, la frecuencia de pulso de 1 a 10 Hz, la potencia de pulso de 1 a 6.5 Watts y el tiempo de irradiación. Este láser produce un plasma de corta duración ( $< 100 \mu\text{s}$ ), altas temperaturas ( $\geq 10,000^\circ\text{C}$ ) y elevadas presiones que generan una onda de choque al contacto con la atmósfera circundante, simulando al fenómeno que ocurre en el canal del relámpago (Figura 4.4).

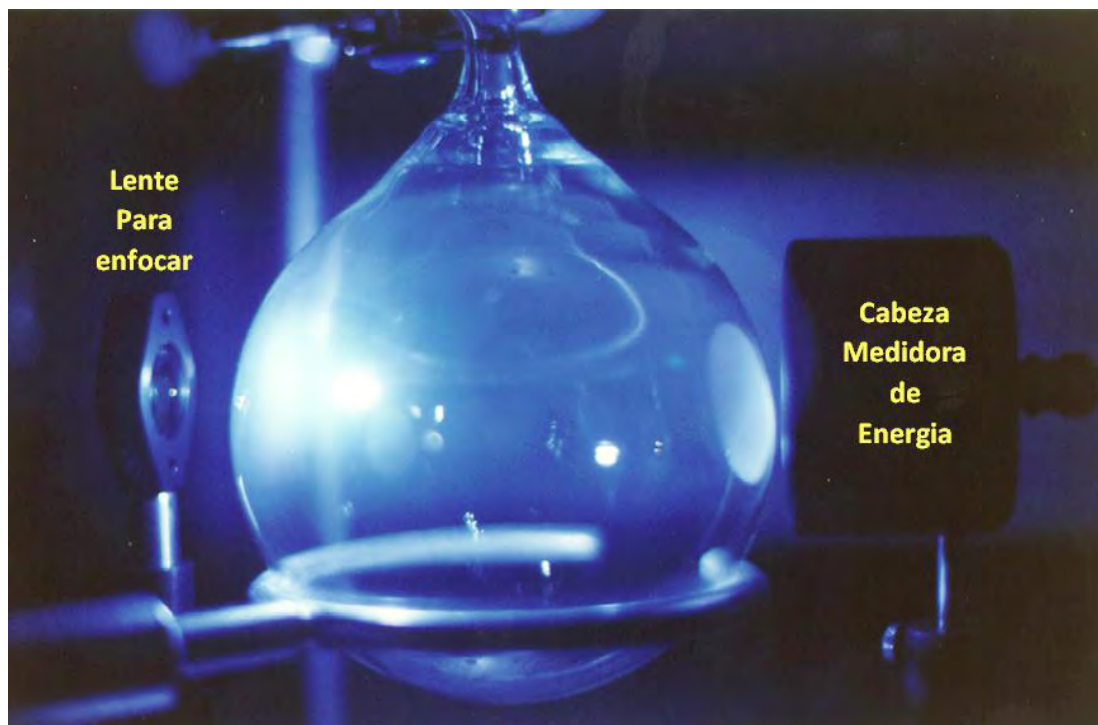


Figura 4.4 Plasma generado en el reactor de la atmósfera de la Tierra primitiva con el láser de Nd-YAG.

El detector de energía y potencia es un Labmaster Ultima de Coherent, al cual se le conectó una cabeza detectora de cerámica modelo LM-P10 de Coherent.

Tabla 4.1. Características técnicas de la cabeza detectora LM-P10 Coherent.

Respuesta espectral	0.19 a 20 $\mu\text{m}$
Precisión	$\pm 7\%$ 0.19 a 0.30 $\mu\text{m}$
	$\pm 5\%$ 0.30 a 20 $\mu\text{m}$
Tamaño de apertura	50.8 mm
Potencia media máxima	10 watts
Energía máxima de pulso	10 J/1 $\mu\text{sec}$ pulso
	1.06 J/10 nsec pulso
Máxima densidad de energía	0.05 J/cm <sup>2</sup>
Mínimo de energía a gran escala	5mJ-LM, 10 mJ - FM
Resolución mínima de energía	0.01mJ
Enfriamiento	Convección
Tipo de sensor	Cristalino piroeléctrico
Tasa de repetición de pulso máximo	10 pulso por segundo (pps)
Ancho de pulso máximo	2.3msec
Energía máxima detectable	1.0 mJ - LM, 0.6 mJ - FM

El haz de láser es direccionado por espejos planos hacia el reactor. Para realizar la determinación de la energía del haz, una fracción de luz se desvía por un divisor hacia la primera cabeza detectora (Figura 4.3). El resto del haz se enfoca por el lente plano-convexo (5 cm de distancia focal) hacia el reactor donde

se produce el plasma. A 5 cm del reactor se encuentra una segunda cabeza detectora que mide la cantidad de energía del haz que no es utilizada. La energía disipada ( $E_d$ ) dentro del reactor se determina por medio de la diferencia entre la energía detectada por ambas cabezas, como se ilustra en la figura 4.4.

### 4.3 Experimentos realizados con la atmósfera simulada de la Tierra primitiva

Los experimentos realizados con la atmósfera simulada de la Tierra primitiva se llevaron a cabo en 3 fases:

Fase 1: Esta etapa consistió en la identificación de los compuestos nitrogenados generados al irradiar una mezcla con altas concentraciones de  $\text{CO}_2$  (10%) y  $\text{CH}_4$  (0.1%) en  $\text{N}_2$  con el objetivo de maximizar los rendimientos de los productos. Esta mezcla se irradió con diferentes tiempos de exposición láser (0, 5, 10, 15, 20, 25 y 30 minutos) con una energía de pulso de 250 mJ y frecuencia de 10 Hz.

Fase 2: Para identificar cuál era la energía óptima del láser en la producción de los compuestos nitrogenados, se varió la energía de pulso del láser de Nd-YAG. Se preparó una atmósfera simulada de la Tierra primitiva con concentraciones de 0.1%  $\text{CH}_4$ , 10% de  $\text{CO}_2$  en  $\text{N}_2$ . El reactor fue llenado a una presión de 1000 mbar. En este caso, se varió la energía disipada por pulso del laser desde 98 mJ, 146

mJ, 199 mJ, 250 mJ, 310 mJ, 370 mJ, 428 mJ y 497 mJ. El tiempo de irradiación fue de 10 minutos. En todos los experimentos se eligió trabajar a una frecuencia de 10Hz, debido a que en este valor el equipo opera al máximo es decir, se produce una mayor energía en un menor tiempo.

Fase 3: Esta etapa consistió en estudiar la variación de los rendimientos de los compuestos nitrogenados en 3 tipos de atmósferas. Estas atmósferas presentaban diferentes concentraciones de CH<sub>4</sub> (0, 0.01 y 0.1 %) y CO<sub>2</sub> (1 a 10%) en N<sub>2</sub> (Ver anexo C). Se llenó cada reactor con las diferentes atmósferas simuladas a 1000 mbar y cada una fue irradiada con variaciones en el tiempo de exposición al láser (0, 5, 10, 15, 20, 25 y 30 minutos). La energía disipada por pulso fue de 250 mJ y la frecuencia de irradiación de 10 Hz.

#### 4.4 Análisis cualitativo

Las irradiaciones tipo relámpago en la atmósfera simulada de la Tierra primitiva generan compuestos gaseosos los cuales son susceptibles de poder ser separados e identificados por métodos acoplados de análisis, como la cromatografía de gases y espectrometría de masas.

El sistema de separación utilizado fue un cromatógrafo de gases (Agilent Technologies 7890A GC system). El cual consta de un sistema de inyección de gases automático de 6 puertos, unido a un circuito de inyección de 5ml, con un

divisor de flujo. El sistema de introducción de muestra del cromatógrafo de gases se calienta a 250°C. La columna es un CP-PorabondQ capilar de sílice fundida de 50 metros de longitud por 0.32 mm de diámetro interno y un grosor de película de 5  $\mu\text{m}$  (copopolimero de estireno-divinilbenceno). La separación se realiza mediante un programa de temperatura establecido como sigue: isoterma a 50°C por 5 minutos, una rampa de 10°C por minuto hasta 240°C y luego isoterma a 240°C hasta completar un tiempo de análisis de 30 min. Se utilizó como gas acarreador el helio (He) grado cromatográfico, a 1.2 ml/min, por lo que la relación de inyección de flujo es de 1:100. Se utilizó este gas debido a su alta pureza (99.999%), que es inerte, tiene una baja viscosidad, bajo peso molecular, bajo coeficiente de difusión y sobre todo un alto potencial de ionización. El cromatógrafo de gases está conectado a un detector, que es un espectrómetro de masas, por medio de una interface que se calienta a 250°C.

El espectrómetro de masas es de tipo cuadrupolo (Agilent Technologies 5975C inert XL EL/CI MSD con un detector Triple Axis) operado en el modo de impacto electrónico a 70 eV, con un intervalo espectral de 10 a 150 m/z y una resolución de 1 uma. La identificación de los compuestos se realizó en modo de barrido de masas (SCAN) a partir de la comparación de los espectros de masas obtenidos contra espectros contenidos en la biblioteca electrónica NIST (Wiley 138). Además, se verifica por medio de mecanismos de fragmentación que la estructura propuesta pueda producir los iones mayoritarios (m/z) que producen señal en el espectro de masas del compuesto en cuestión.

## 4.5 Análisis cuantitativo

Para realizar el análisis cuantitativo de los gases obtenidos al irradiar la atmósfera simulada de la Tierra primitiva, se realizaron curvas de calibración de óxido nítrico y óxido nitroso.

Para la realización de las curvas de calibración se utilizaron 4 reactores de bola de Pyrex con llave de paso para alto vacío marca ACE Glass con tapón de Teflón y aro sellos de FETFE que sella la salida del reactor con teflón (modelo 8192-261) o FETFE (modelo 8194-270). Para distinguir cada reactor se nombraron A, B, C y D. Para determinar el volumen del reactor utilizado, se evacuó dicho reactor en la línea de vacío a  $1 \times 10^{-3}$  mbar y se pesó con una balanza analítica, marca Ohaus, modelo GT400 con un precisión de 0.01 g y capacidad máxima de 400 g. Posteriormente se llenó por medio de la línea de vacío a 1000 mbar con nitrógeno (pureza de 99.999% Praxair) y se pesó. La diferencia de masas va a ser igual a la masa del  $N_2$  dentro del reactor, con lo que el volumen de dicho reactor se calculó con la ecuación de los gases ideales y se obtuvo un valor de volumen igual a  $1.076 \pm 0.16$  litros a una temperatura de  $19^\circ C$ .

Para la curva de calibración de óxido nítrico (NO) se utilizaron dos mezclas certificadas de este gas de 390 y 4036 ppm, respectivamente con un balance en nitrógeno. Para la mezcla de 390 ppm se realizaron las siguientes diluciones: 17.6 ppm, 39 ppm, 78 ppm, 41 ppm y 116 ppm. Para la mezcla de 4036 ppm se

hicieron las siguientes diluciones: 1205 ppm, 2354 ppm, 402 ppm, 1009 ppm y 2052 ppm. En todos los casos se diluyó con N<sub>2</sub> (Pureza 99.999% Praxair).

Para la realización de la curva de calibración para el óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), se utilizó una mezcla certificada de 4000 ppm con un balance en nitrógeno. Se realizaron las siguientes diluciones: 200 ppm, 513 ppm, 990 ppm y 2012 ppm.

El tanque cilíndrico (bala) se llenó con sus respectivas mezclas de las cuales se tomaron muestras a 1000 mbar, 800 mbar, 600 mbar y 400 mbar. Cada muestra de NO y N<sub>2</sub>O, se inyectó en el sistema acoplado de análisis y se obtuvo su respectivo cromatograma con áreas de pico específico para cada uno. El tiempo de retención para el óxido nítrico y óxido nitroso fue de 3.695 y 4.48, respectivamente.

La figura 4.5 muestra la curva de calibración para el óxido nítrico en un rango de concentraciones de 0 a 4000 ppm. Los puntos en color azul muestran las concentraciones de NO que se generaron utilizando una mezcla de 390 ppm de NO mientras que los puntos rojos son los generados con la mezcla de 4036 ppm de NO. Se puede observar una excelente correlación entre las concentraciones generadas con las dos mezclas. La línea negra sólida muestra la regresión lineal mientras que las líneas no continuas muestran el rango de confianza de los datos al 95%. El coeficiente de correlación ( $R^2$ ) para la línea recta fue de 0.97 y la



pendiente fue de  $1.26 (\pm 0.032) \times 10^4$ . La tabla 4.2 muestra los datos estadísticos obtenidos para la curva de calibración del óxido nítrico.

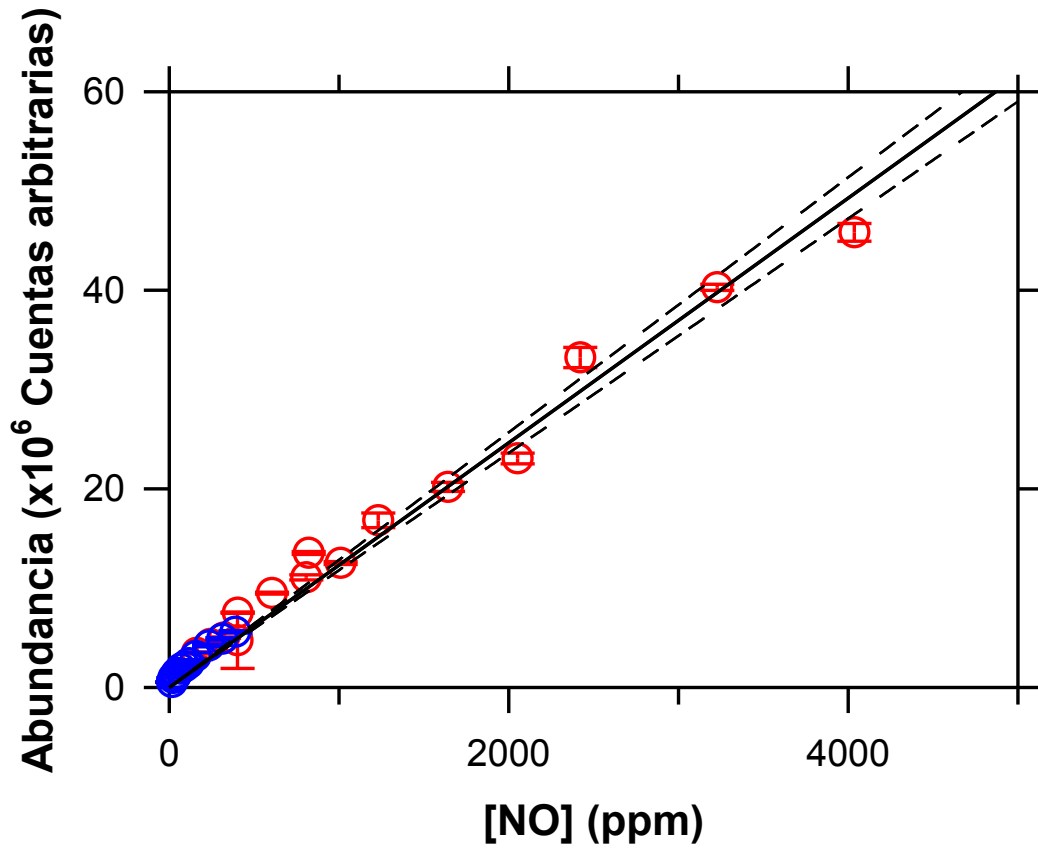


Figura 4.5 Curva de calibración del óxido nítrico.

Tabla 4.2. Datos estadísticos para las curvas de calibración.

	NO	N <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>
Pendiente (m)	1.26×10 <sup>4</sup>	1.56×10 <sup>4</sup>	3.05×10 <sup>4</sup>
Ordenada al origen (b)	0	0	0
Coefficiente de correlación (R <sup>2</sup> )	0.970	0.994	-
No. De datos	28	16	-
Nivel de confianza	95%	95%	-
Grados de libertad (n-2)	26	14	-
Intervalo de confianza para la pendiente	±3.2×10 <sup>2</sup>	±2.3×10 <sup>2</sup>	±4.6×10 <sup>3</sup>
Límite de detección* (ppm)	60	40	-

\*Límite de detección es dos veces el nivel de ruido.

La figura 4.6 muestra la curva de calibración para el óxido nitroso en un rango de concentraciones de 0-4000 ppm. Se puede observar una excelente correlación entre las concentraciones generadas. La línea negra sólida muestra la regresión lineal mientras que las líneas no continuas muestran el rango de confianza de los datos al 95%. El coeficiente de correlación (R<sup>2</sup>) para la línea recta fue de 0.994 y la pendiente fue de 1.56 (±0.023) ×10<sup>4</sup>. La tabla 4.2 muestra los datos estadísticos obtenidos para la curva de calibración del óxido nitroso.

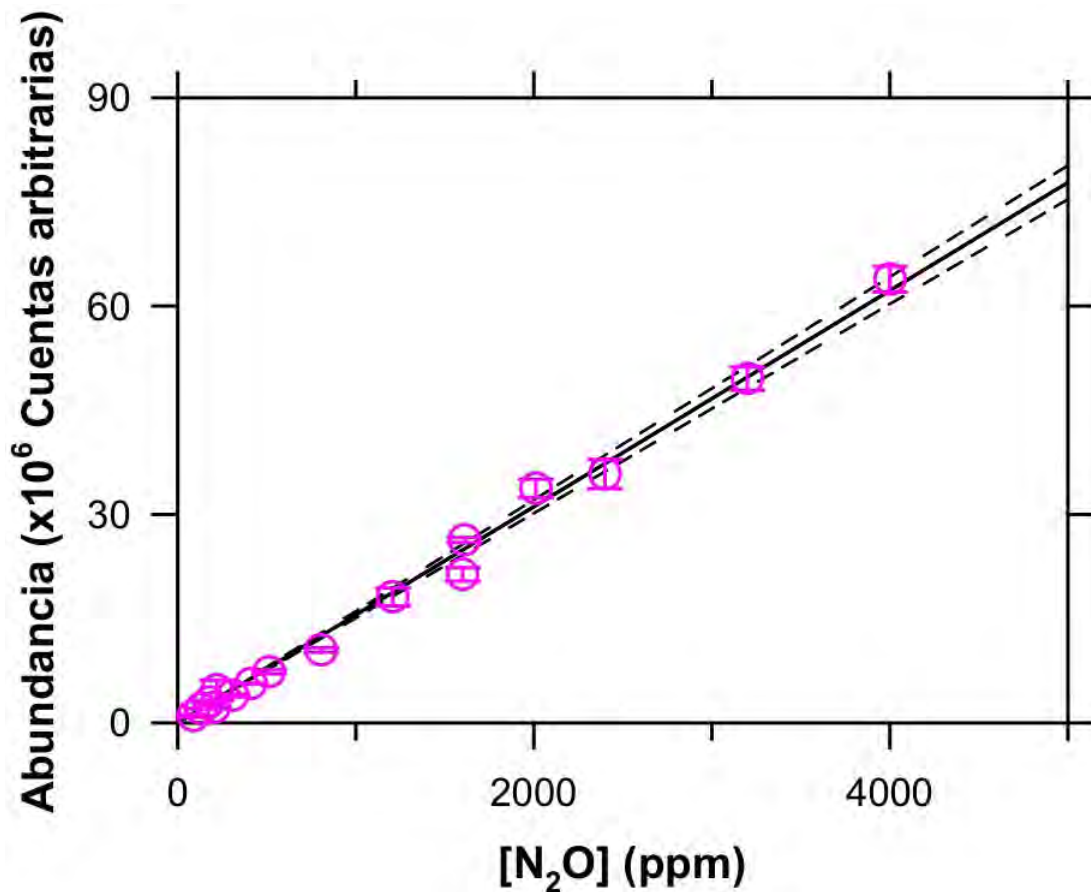


Figura 4.6 Curva de calibración del óxido nítrico.

El corte transversal de ionización por impacto electrónico, denominado con el símbolo  $\sigma$ , es una medida de la probabilidad que ocurra un proceso de ionización de un átomo o una molécula cuando interactúa con electrones generados por la fuente de ionización del espectrómetro de masas. Para el caso del óxido nítrico, una molécula compuesta por un átomo de nitrógeno y otra de oxígeno, este valor es de  $2.807 \text{ \AA}^2$  ( $1 \text{ \AA}^2 = 10^{-20} \text{ m}^2$ ) a 70 eV (Afeefy *et al.*, 2014). La distancia interatómica del NO es de 115 pm (picometro =  $1 \times 10^{-12} \text{ m}$ ) (Ver figura 4.7). Para el caso de óxido nítrico, una molécula compuesta de dos átomos

de nitrógeno y un átomo de oxígeno, la distancia interatómica es mayor correspondiendo a un valor de 231.2 pm (Ver figura 4.7). Al ser una molécula más grande, su corte transversal de ionización por impacto electrónico es mayor correspondiendo a un valor de  $3.710 \text{ \AA}^2$  a 70 eV (Afeefy *et al.*, 2014). Por lo tanto, la respuesta obtenida en el espectrómetro de masas para el óxido nítrico debe ser proporcionalmente mayor que para el óxido nítrico.

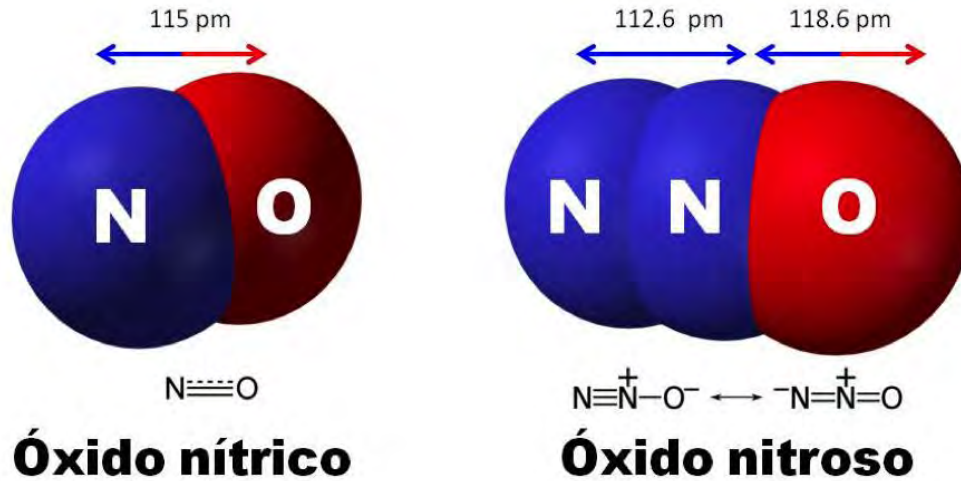


Figura 4.7 Estructuras químicas de óxido nítrico y nitroso.

Si tomamos el cociente de los cortes transversales por impacto electrónico ( $\sigma$ ) de óxido nítrico sobre óxido nítrico el resultado es de 1.3:

$$\sigma_{\text{N}_2\text{O}} / \sigma_{\text{NO}} = 3.710 / 2.807 = 1.3$$

El valor obtenido experimentalmente en el espectrómetro de masas para la curva de calibración de óxido nitroso ( $mN_2O$ ) en relación con la de óxido nítrico ( $mNO$ ) fue de :

$$mN_2O / mNO = 1.56 \times 10^4 / 1.26 \times 10^4 = 1.24$$

Este cociente es muy parecido al resultado esperado por el corte transversal por impacto electrónico. Por lo que, si no hubiéramos contado con óxido nitroso en el laboratorio para construir su curva de calibración solo hubiera sido necesario multiplicar la curva de calibración obtenida para el óxido nítrico por el cociente  $\sigma_{N_2O} / \sigma_{NO}$ :

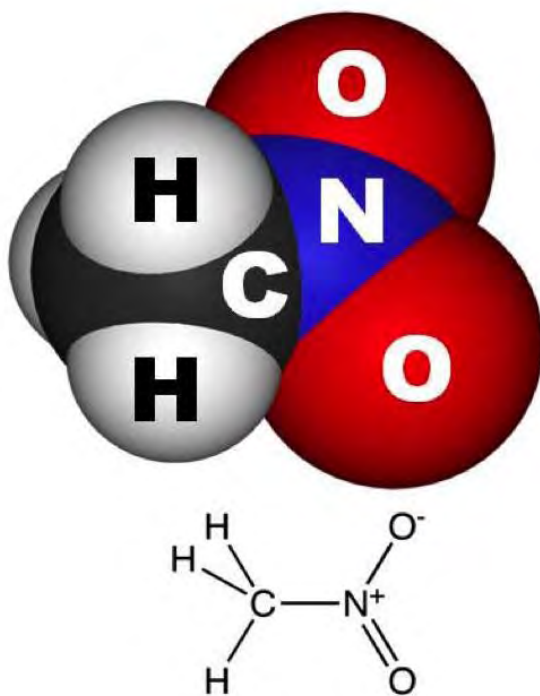
$$(mNO) \times (\sigma_{N_2O} / \sigma_{NO}) = (1.26 \times 10^4) \times (3.710 / 2.807) = 1.67 \times 10^4$$

El valor obtenido experimentalmente fue de  $1.56 \times 10^4$ , un valor muy cercano a lo esperado.

No se pudo realizar una curva de calibración para el nitrometano ( $CH_3NO_2$ ), ya que es un líquido con una presión de vapor de 53 mbar a  $27.5^\circ C$  por lo que al inyectarlo al cromatógrafo de gases y espectrómetro de masas, el equipo quedaba impregnado por este compuesto durante varios días, contaminándolo. El nitrometano es una molécula más grande compuesta por un átomo de nitrógeno, 2 átomos de oxígeno, 1 átomo de carbono y 3 átomos de hidrógeno (Ver figura 4.8).

Por lo cual calculamos cual sería la respuesta de la curva de calibración de nitrometano tomando en consideración que el corte transversal de ionización por impacto electrónico para el nitrometano es de  $\sim 6.8(\pm 15\%) \text{ \AA}^2$  (Jiao *et al.*, 2003):

$$m\text{CH}_3\text{NO}_2 = (m\text{NO}) \times (\sigma_{\text{CH}_3\text{NO}_2} / \sigma_{\text{NO}}) = (1.26 \times 10^4) \times (6.8 / 2.807) = 3.05 \times 10^4$$



## Nitrometano

Figura 4.8 Estructura química de nitrometano.

La tabla 4.2 resume los valores calculados para la pendiente de una curva de calibración hipotética de nitrometano basado en la respuesta de NO.

Para calcular el número de moléculas (Nm) de óxidos de nitrógeno ( $\chi$ ) sintetizadas por relámpagos simulados en el laboratorio utilizamos la siguiente formula, que se basa en la ecuación de gases ideales y el número de Avogadro:

$$Nm \chi = \frac{(P \times c \times V \times N_A)}{(R \times T)}$$

En donde:

$\chi$ = Óxidos de nitrógeno (NO, N<sub>2</sub>O y CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)

Nm= Número de moléculas del componente  $\chi$

P= Presión total del reactor (1000 mbar)

c= Concentración del componente  $\chi$  en ppm

V= Volumen del reactor utilizado (1.076 ± 0.16 litros)

N<sub>A</sub>= 6.02204 × 10<sup>23</sup> moléculas/mol (número de Avogadro)

R= 83.140115 mbar × L × mol<sup>-1</sup> × K<sup>-1</sup> (constante de los gases ideales)

T= Temperatura a la cual se realiza el experimento en K (19°C+ 273.15)

## CAPÍTULO CINCO

---

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para una mejor discusión y comprensión de los resultados se presentan en tres etapas. La etapa 1 correspondió a la identificación de los productos nitrogenados generados por relámpagos en una atmósfera simulada de la Tierra primitiva. La etapa 2 consistió en la determinación de los rendimientos máximos de los productos nitrogenados generados. La etapa 3 consistió en la determinación de los rendimientos energéticos de los productos nitrogenados en atmósferas con 0%, 0.01% y 0.1% de CH<sub>4</sub>. A continuación se discute cada una.

#### **Etapa I**

En esta etapa, se identificaron los productos generados por descargas eléctricas tipo relámpago en una atmósfera de la Tierra primitiva. Dicha atmósfera estuvo compuesta por 10% CO<sub>2</sub>, 0.1% CH<sub>4</sub> en nitrógeno, a la cual se le enfocó el haz de láser pulsado de Nd-YAG (figura 5.1). Este láser tenía una energía de pulso de 250 mJ la cual generó un plasma caliente con temperaturas de aproximadamente 30,000°C (Sobral et al., 2000).

Con el fin de acumular una cantidad suficiente de productos y facilitar los procesos de identificación de la muestra, la irradiación de ésta fue prolongada



exponiéndose con un tiempo total de 30 minutos. La muestra fue inyectada a un sistema de cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas para su análisis (figura 5.2).

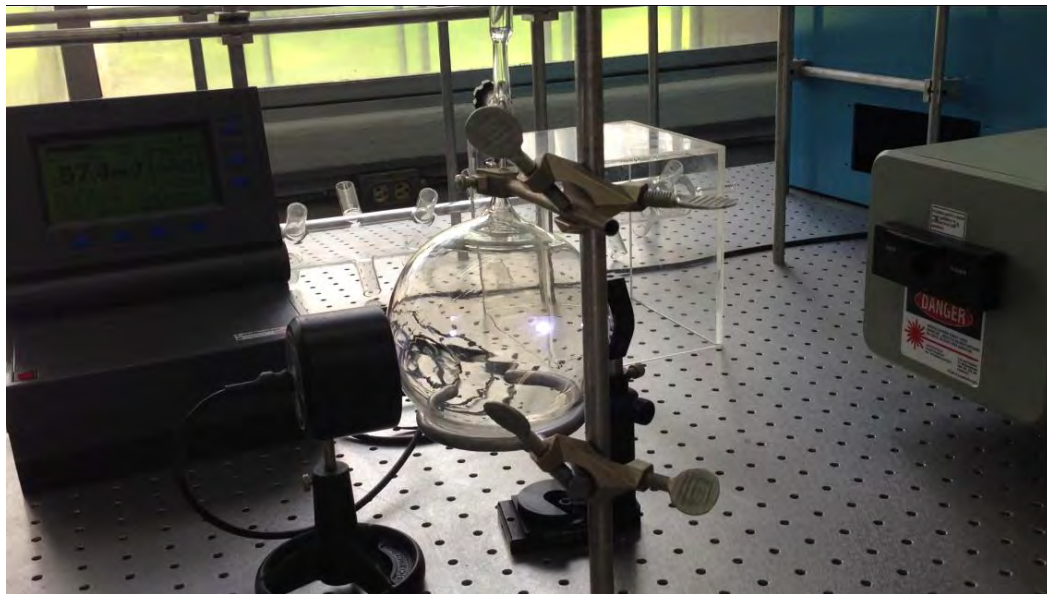


Figura 5.1 Sistema experimental para la simulación de relámpagos inducido por un láser de Nd-YAG.



Figura 5.2 Equipo analítico compuesto por un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas con válvula automática para el muestreo de gases.

La figura 5.3 muestra un cromatograma de iones totales (10-150 m/z) de un blanco y de la muestra irradiada. Se puede observar la separación cromatográfica de dos picos pero no se puede distinguir ninguna diferencia entre el blanco (A) y la muestra irradiada (B). Por sus espectros de masas, el pico 1 contiene principalmente nitrógeno mientras que el pico dos está compuesto principalmente por dióxido de carbono. El pico 1, tiene un tiempo de retención de 3.463 minutos mientras que el pico 2, es de 4.007 minutos. Estos dos compuestos son nuestra materia prima que conforma a la atmósfera simulada de la Tierra primitiva. Todas las otras atmósferas investigadas tuvieron el mismo patrón de separación.

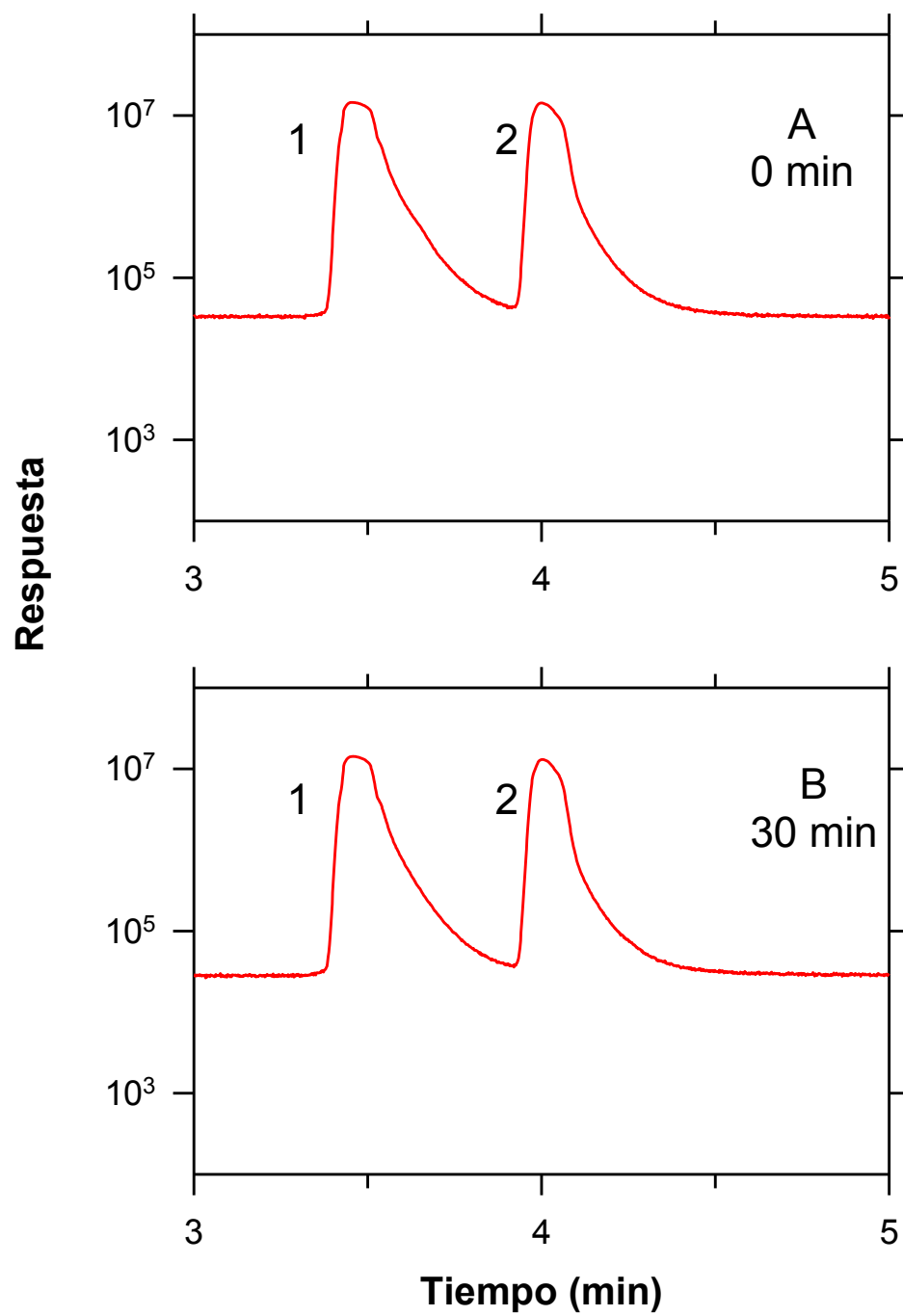


Figura 5.3 Cromatograma de iones totales de una atmósfera con y sin irradiación compuesta por 10%  $\text{CO}_2$ , 0.1%  $\text{CH}_4$  en nitrógeno. Pico 1:  $\text{N}_2$  y  $\text{CH}_4$  y Pico 2:  $\text{CO}_2$ .

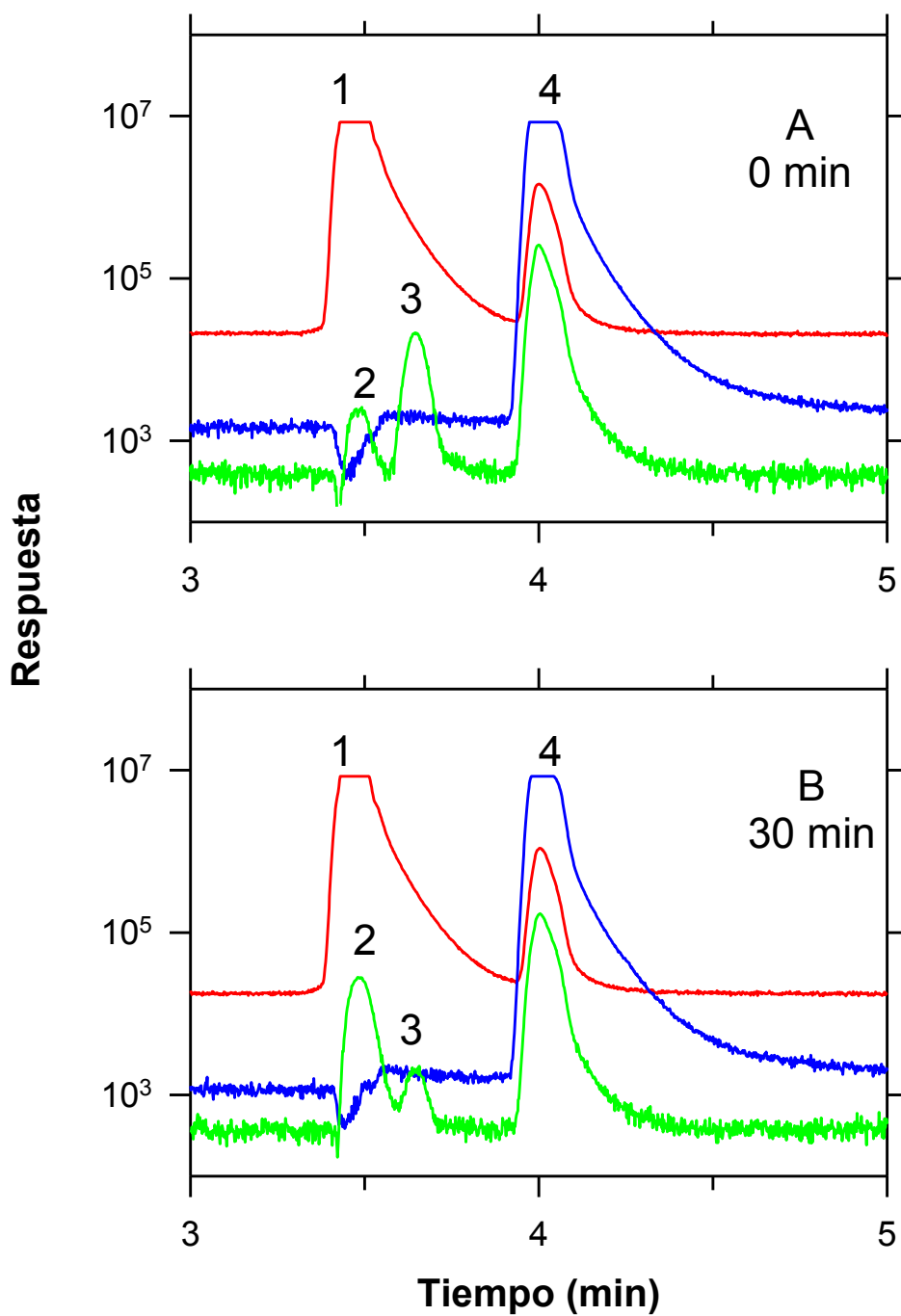


Figura 5.4 Cromatograma de iones selectivos de una atmósfera con y sin irradiación compuesta por 10%  $CO_2$ , 0.1%  $CH_4$  en nitrógeno. Picos: 1:  $N_2$ , 2:  $O_2$ , 3:  $CH_4$  y 4:  $CO_2$ . Líneas: azul (16 m/z), roja (28 m/z) y verde (44 m/z).

La figura 5.4 muestra un cromatograma de iones selectivos para la misma atmósfera (10% CO<sub>2</sub>, 0.1% CH<sub>4</sub> en nitrógeno) utilizando los iones m/z 16, 28 y 44 para un blanco (A) y para la muestra (B) expuesta por 30 minutos de irradiación. El pico 1 corresponde a nitrógeno molecular utilizando el ion selectivo 28, mientras que el pico 2 es oxígeno molecular utilizando el ion selectivo 16. La atmósfera simulada de la Tierra primitiva no contiene inicialmente oxígeno molecular y el pico que se observa en el blanco (A) se debe a pequeñas concentraciones de aire que están presentes en el gas acarreador helio (He). Como se puede observar en la parte B, el pico 2 es substancialmente más grande que en el blanco (A). Este oxígeno es generado por la descomposición del dióxido de carbono a monóxido de carbono. El pico 3 corresponde al metano que está presente inicialmente en la atmósfera simulada con una composición de 0.1%.

Después de 30 minutos de exposición de la atmósfera simulada con el haz del láser, se puede observar en la figura 5.4 B que la intensidad del pico 3 disminuyó por su descomposición en el plasma. El pico 4 corresponde a dióxido de carbono y se puede notar que su respuesta es consistente para los iones m/z 44 que corresponde a CO<sub>2</sub>, 28 que corresponde a monóxido de carbono y a oxígeno atómico que corresponde al 16. El pico 1 tiene un tiempo de retención de 3.485 minutos, el pico 2 de 3.486 minutos, el pico 3 es de 3.649 minutos y el pico 4 de 4.017 minutos. El mismo comportamiento se observó en todas las otras atmósferas investigadas con excepción de las que no contenían inicialmente metano en donde el pico 3 no estuvo presente.

La figura 5.5 muestra los espectros de masas de los gases iniciales presentes en la atmósfera simulada de la Tierra primitiva de 10% CO<sub>2</sub>, 0.1% CH<sub>4</sub> en nitrógeno. También se compara los espectros de masas para estos compuestos obtenidos en la biblioteca de espectrometría de masas del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST) de los Estados Unidos de América. El porcentaje de correlación entre los espectros de la muestra utilizada y los de la biblioteca son bastante buenos y corresponden a un porcentaje de correlación mayor al 99%.

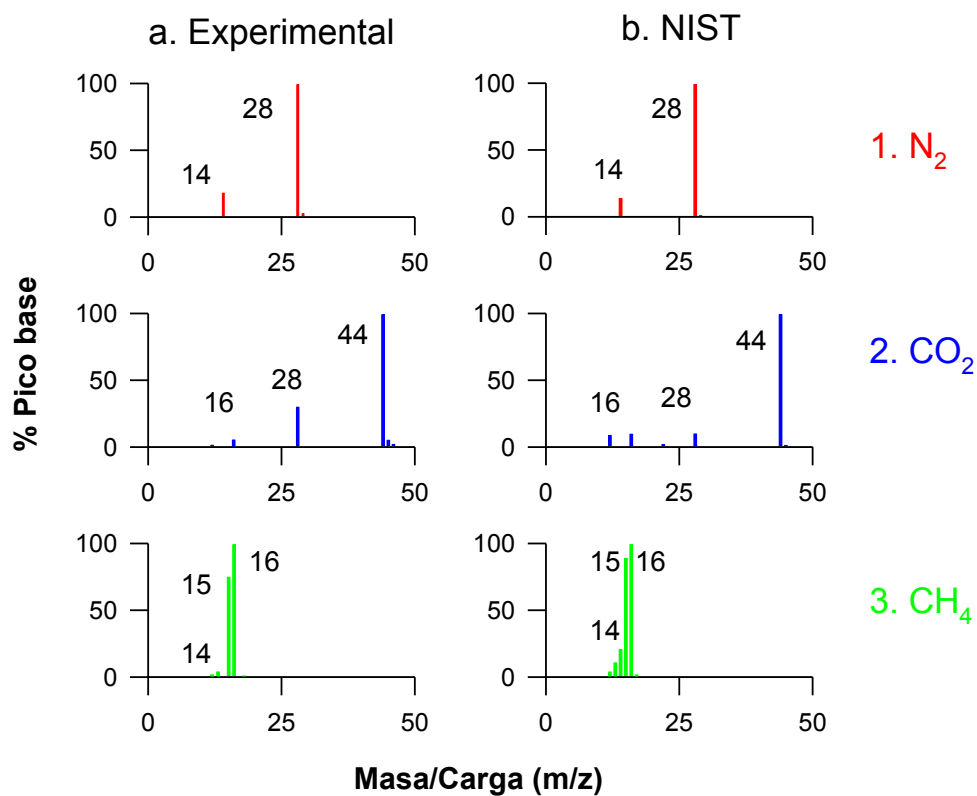
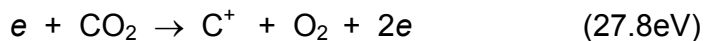
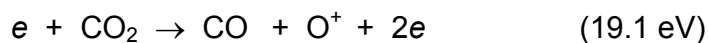
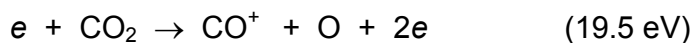


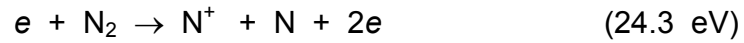
Figura 5.5 Espectros de masa de los gases utilizados en la mezcla de simulación de la Tierra primitiva (Figura 5.4). Espectros de masa (a) experimental y (b) NIST. Panel superior (1) N<sub>2</sub>, panel intermedio (2) CO<sub>2</sub>, y el inferior (3) CH<sub>4</sub>.

El espectrómetro de masas bombardea la muestra con electrones que tienen energía de 70 eV. Cuando un electrón colisiona con una molécula de dióxido de carbono se producen iones positivos (cationes) de acuerdo a la siguiente secuencia de reacciones; la energía de ionización para cada una de estas reacciones se muestra a continuación (Itikawa, 2002).



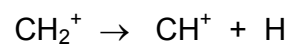
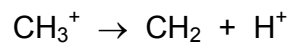
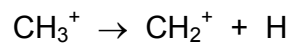
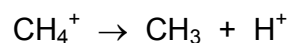
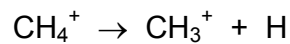
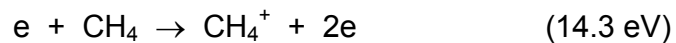
El pico base que es el ion principal fue  $\text{CO}_2^+$  (100%), seguido de  $\text{CO}^+$  (9.8%), y con menores cantidades  $\text{O}^+$  (9.6%), y  $\text{C}^+$  (8.7%), como se puede observar en la figura 5.5.

Cuando un electrón colisiona con una molécula de nitrógeno se producen cationes de acuerdo a la siguiente secuencia de reacciones; la energía de ionización para cada una de estas reacciones se muestra a continuación (Itikawa, 2006).

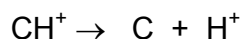
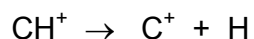
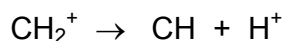


El pico base del espectro fue principalmente el ion  $N_2^+$  (100%) seguido por  $N^+$  (13.7%), como se puede observar en la figura 5.5.

El bombardeo de electrones con metano produce el ion molecular,  $CH_4^+$ , con una energía de ionización de 14.3 eV (Liu y Schemansky, 2006) el cual se fragmenta produciendo una serie de radicales y cationes de acuerdo a las siguientes reacciones (Luna *et al.*, 2003):







Solamente los cationes mayores a 10 m/z fueron detectados por el espectrómetro de masas. Las intensidades reportadas por la biblioteca NIST para el metano son:  $\text{CH}_4^+$  (100%),  $\text{CH}_3^+$  (88.8%),  $\text{CH}_2^+$  (20.4%),  $\text{C}^+$  (10.6%) y  $\text{C}^+$  (3.8%) (Afeefy *et al.*, 2013), como se puede observar en la figura 5.5.

La figura 5.6 A muestra los cromatogramas de ion selectivo utilizando el ion 30 m/z, el cual es característico para la detección de óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ : NO,  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{NO}_2$ ). El cromatograma de la figura 5.3 muestra la señal obtenida para un blanco constituido por una atmósfera de 10%  $\text{CO}_2$ , 0.1%  $\text{CH}_4$  en nitrógeno. Se puede observar la separación de dos picos con tiempo de retención de 3.475 minutos para el pico 1 y para el 2 un tiempo de 4.017 minutos. El pico 1 corresponde a pequeñas cantidades de óxido nítrico (NO) generados *in situ* en la cámara de ionización del espectrómetro de masas por la presencia de aire, como se muestra en la figura 5.4. Este pico no fue posible eliminarlo por completo sin embargo, no ocasionó ningún problema analítico ya que el área del blanco fue

restada del valor obtenido por las muestras irradiadas. La respuesta en las muestras fue por lo menos 3 veces mayor que la del blanco.

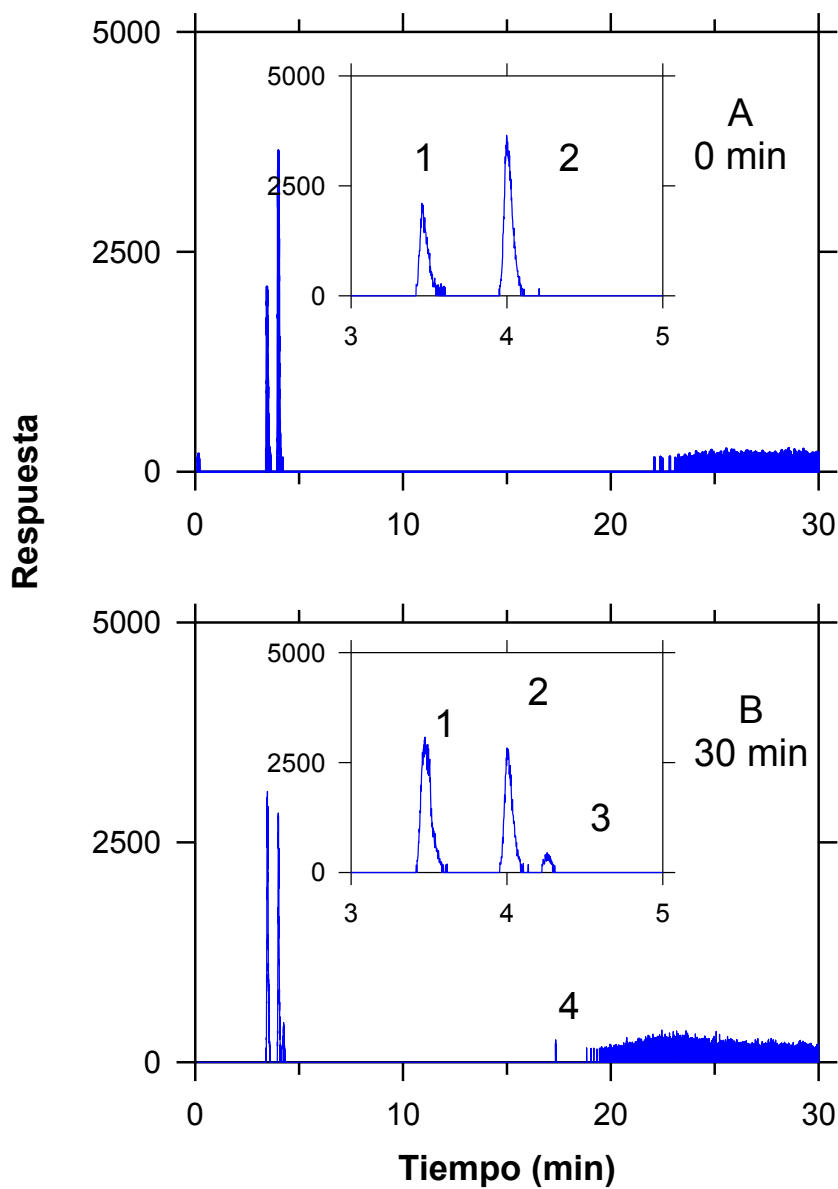


Figura 5.6 Cromatograma de ion selectivo (30m/z) de una atmósfera con y sin irradiación compuesta por 10% CO<sub>2</sub>, 0.1% CH<sub>4</sub> en nitrógeno. Picos: 1: NO, 2: <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O generado por el dióxido de carbono (pico 4 de la figura 5.2), 3: N<sub>2</sub>O y el pico 4: CH<sub>3</sub>ONO y/o CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>.

El pico 2 de la figura 5.6 panel A corresponde a un isótopo de monóxido de carbono cuya  $m/z$  es de 30:  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ , el cual es generado por la fragmentación del dióxido de carbono (Ver figura 5.5, panel 2). La figura 5.6 B muestra el cromatograma de ion selectivo (30  $m/z$ ) para una muestra de 10%  $\text{CO}_2$ , 0.1%  $\text{CH}_4$  en nitrógeno expuesta a relámpagos simulados, generados con un pulso de 250 mJ por 30 minutos. Se puede observar claramente que el pico 1, correspondiente al óxido nítrico y aumenta substancialmente en intensidad con respecto a su blanco. Aparecen dos nuevos picos; el pico 3 con un tiempo de retención de 4.264 minutos y el pico 4 con un tiempo de 17.349 minutos. El pico 3 corresponde al óxido nitroso mientras que el pico 4 ha sido tentativamente identificado como nitrometano ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ) o metil nitrito ( $\text{CH}_3\text{ONO}$ ). Los tiempos de retención de los picos 1 y 3 corresponden a los tiempos de retención generados por estándares de óxido nítrico y óxido nitroso, respectivamente.

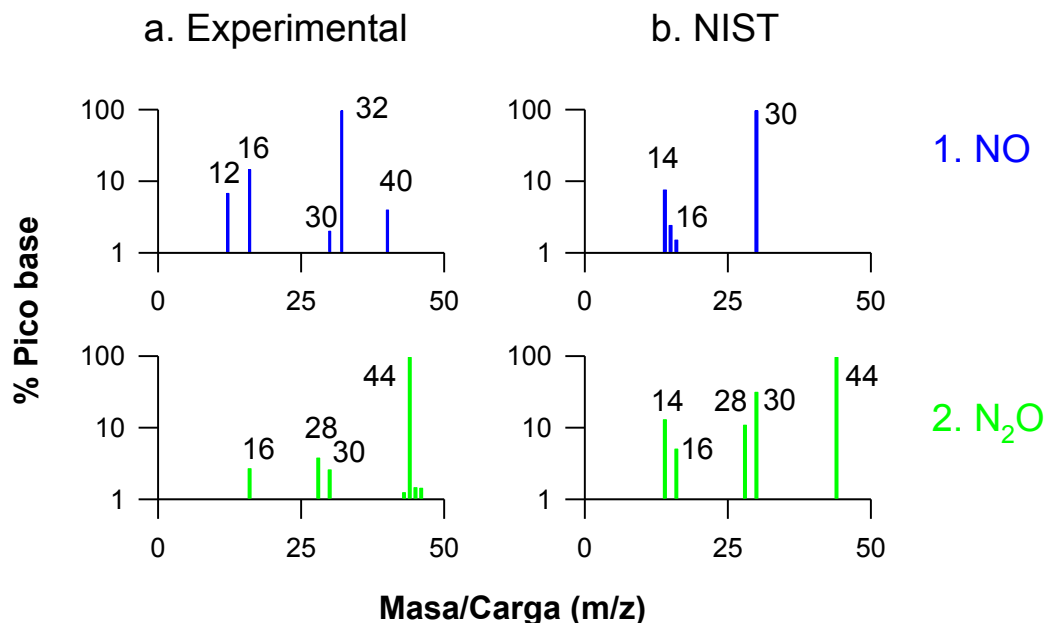
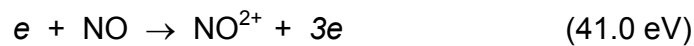
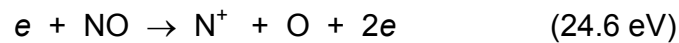
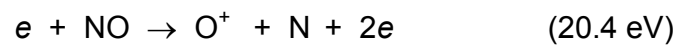


Figura 5.7 Espectros de masas obtenidos de los picos 1, 3 de la figura 5.6 en una atmósfera de 10% CO<sub>2</sub>, 0.1% CH<sub>4</sub> en nitrógeno, expuesta a 20 min de irradiación. Espectros de masa en panel a experimental y b NIST para NO (1) y N<sub>2</sub>O (2).

La figura 5.7 paneles 1a y 2a muestran los espectros de masas presentes en la atmósfera simulada de la Tierra primitiva de 10% CO<sub>2</sub>, 0.1% CH<sub>4</sub> en nitrógeno, los cuales corresponden a óxido nítrico (NO) y óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), pico 1 y 2, respectivamente. La muestra se irradió por 20 minutos. También se comparan los espectros de masas (paneles 1b y 2b) para el NO y N<sub>2</sub>O, consecutivamente, reportados por la biblioteca de NIST. El porcentaje de correlación para el pico 1 fue bajo (<5%) debido a que el óxido nítrico co-eluye con otros gases como el monóxido de carbono y oxígeno molecular generados al irradiar la muestra, así como nitrógeno y argón. Para el caso del pico 3 el

porcentaje de correlación tampoco fue adecuado (<5%) debido a que su espectro estaba saturado por la señal del dióxido de carbono en la parte terminal del pico.

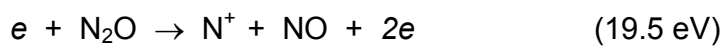
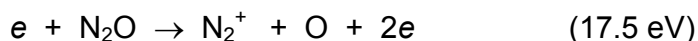
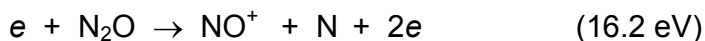
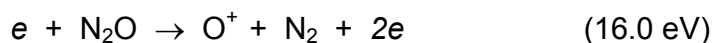
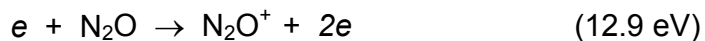
Cuando un electrón colisiona con una molécula de óxido nítrico se producen los cationes mostrados en la siguiente secuencia de reacciones; la energía de ionización para cada una de estas reacciones se muestra en los paréntesis (Masuoka, 1993; Iga *et al.*,1996):



El ion principal que es el pico base, es el espectro de  $\text{NO}^+$  (100%), seguido de  $\text{N}^+$  (7.5%),  $\text{N}^{2+}$  (2.4%), y  $\text{O}^+$  (1.5%) como se puede observar en la figura 5.7 panel 1b. Para el caso del espectro obtenido con la muestra irradiada solo se pudieron detectar los iones 30 y 16 correspondientes para  $\text{NO}^+$  y  $\text{O}^+$ .

Cuando un electrón colisiona con una molécula de óxido nitroso se producen los cationes mostrados en la siguiente secuencia de reacciones; la

energía de ionización para cada una de estas reacciones se muestra en los paréntesis (Masuoka, 1993; Iga *et al.*, 1996):



El ion principal fue  $\text{N}_2\text{O}^+$  (100%), seguido por  $\text{NO}^+$  (31.1%),  $\text{N}^+$  (14.9%),  $\text{N}^{2+}$  (10.8%) y  $\text{O}^+$  (5.0%), como se puede observar en la figura 5.7 panel 2b. Para el caso del espectro obtenido con nuestra muestra irradiada se detectaron casi todos con excepción de  $\text{N}^+$  que corresponde al ion 14.

La figura 5.8 (a) muestra el espectro de masas correspondiente al pico 4 generado en una atmósfera simulada de la Tierra primitiva de 10%  $\text{CO}_2$ , 0.1%  $\text{CH}_4$  en nitrógeno expuesta a una irradiación de 15 minutos con una energía de 250 mJ. La mejor identificación para este pico corresponde a nitrometano ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ), ver espectro (b), con un porcentaje de correlación de 40.5%. Uno esperaría que el

$\text{CH}_3\text{NO}_2$  se formará a partir del dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ). Dado que no se detectó la formación de  $\text{NO}_2$  en los experimentos realizados, es difícil visualizar *a priori* que el pico 4 correspondiera a  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ . Un isómero del nitrometano, es el metil nitrito ( $\text{CH}_3\text{ONO}$ ), cuyo espectro de masas de la biblioteca NIST se muestra en la figura 5.8 (c). Su porcentaje de correlación con respecto a la muestra es menor del 1%; sin embargo, sería mas fácil de explicar la formación de este compuesto a partir de la reacción del  $\text{CH}_3\text{O}$  con el  $\text{NO}$ . La calidad del espectro de la figura 5.8 (a) no es tan buena debido a que el producto se genera con muy poca abundancia.

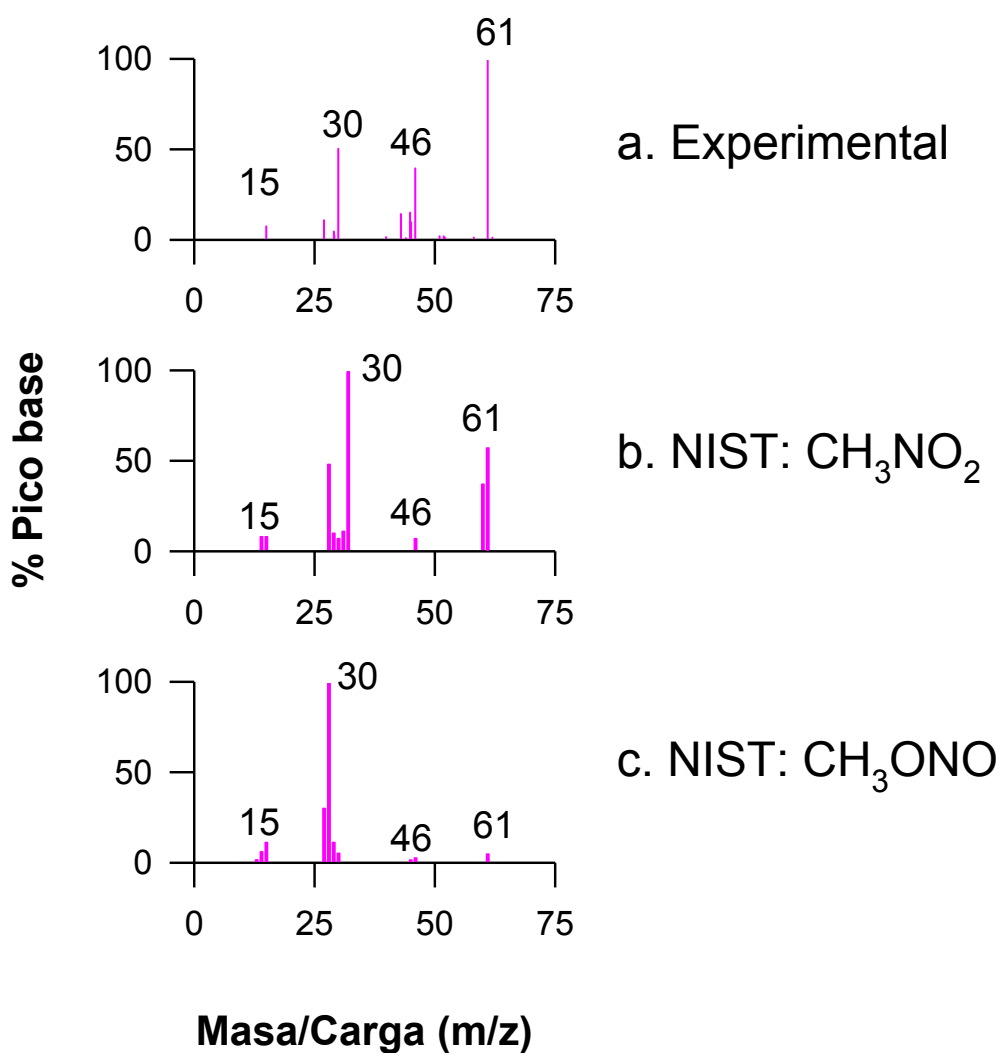
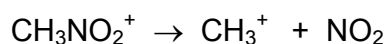
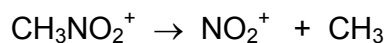
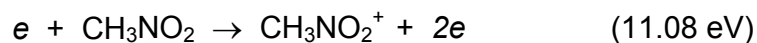


Figura 5.8 Espectro de masas (a) corresponde al pico 4 de la figura 5.4 en una atmósfera de 10% CO<sub>2</sub>, 0.1% CH<sub>4</sub> en nitrógeno expuesta a irradiación de 15 minutos. Los espectros de masas (b) y (c) (NIST) correspondientes para el CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> y el CH<sub>3</sub>ONO, respectivamente.

El bombardeo de electrones con nitrometano produce el ion molecular, CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub><sup>+</sup>, con una energía de ionización de 11.3 eV (Kandel, 1955) el cual, se



fragmenta produciendo una serie de radicales y cationes de acuerdo a las siguientes reacciones (Jiao *et al.*, 2003):



El ion principal fue  $\text{NO}^+$  (100%), seguido de  $\text{CH}_3\text{NO}_2^+$  (57%),  $\text{CH}_3^+$  (48%), y  $\text{CH}_3^+$  (37%) como se puede observar en la figura 5.8 (b).

Con el propósito de tener una mejor calidad de los espectros de masas de los productos generados, se realizaron una serie de experimentos en donde aumentamos significativamente el contenido de metano, de 0.1% a 2%, para incrementar su rendimiento. Se realizaron los experimentos en una atmósfera de 10%  $\text{CO}_2$ , 2%  $\text{CH}_4$  en nitrógeno. En su totalidad se concentraron 10 reactores que contenían la mezcla irradiada a 30 minutos con una energía de pulso de 250 mJ. Para ello los gases una vez irradiados fueron concentrados en una trampa de acero inoxidable sumergida en un baño de nitrógeno líquido cuya temperatura es de  $-195.8^\circ\text{C}$  (Ver figura 5.9).

La tabla 5.1 muestra los puntos de ebullición y fusión de los óxidos de nitrógeno esperados. Las temperaturas de fusión de estos compuestos están por arriba de la temperatura de nitrógeno líquido por lo cual si es posible atraparlos en la trampa. Los productos fueron inyectados en el equipo de cromatografía de gases y espectrometría de masas. Para eliminar la presencia de dióxido de carbono de la atmósfera utilizada se empleó un cartucho de sosa (NaOH) pulverizada para convertirlo en carbonato y de esta manera no interferir en la cromatografía (Ver figura 5.10). Los productos observados fueron óxido nítrico, óxido nitroso y nitrometano (Ver figura 5.11).

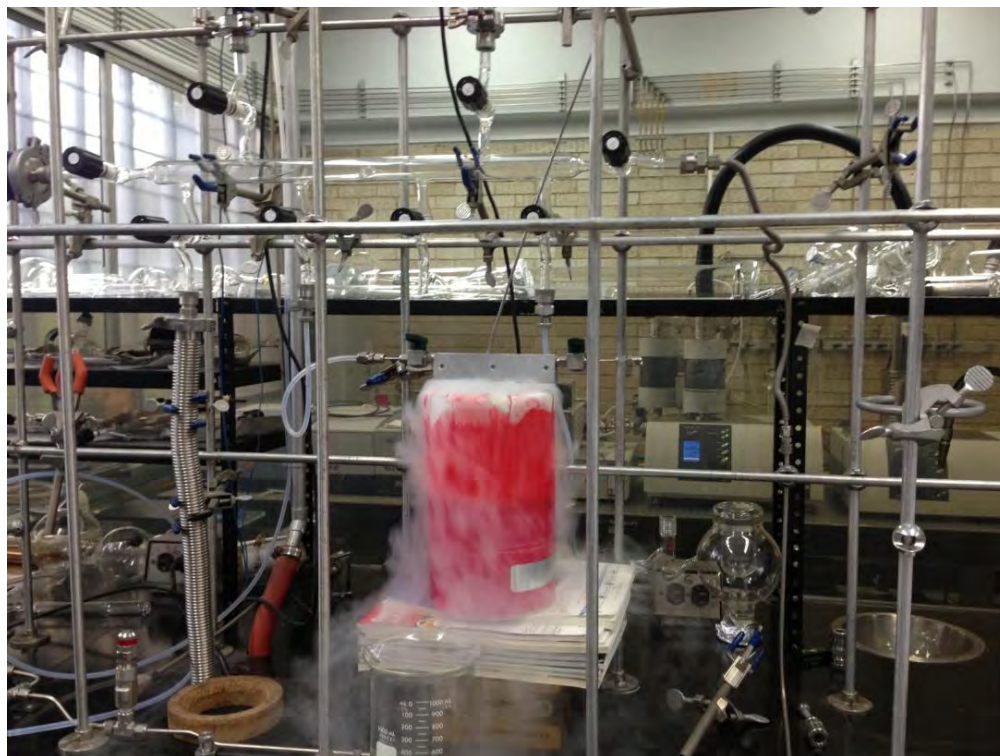


Figura 5.9 Baño de nitrógeno líquido para atrapar productos generados por experimentos de relámpagos simulados en trampa de acero inoxidable.

Tabla 5.1 Propiedades físicas de los posibles compuestos nitrogenados generados en los experimentos (Haynes, 2013).

Componente	Formula	Peso molecular (g/mol)	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)
Óxido nítrico	NO	30.01	-163.6	-151.8
Óxido nitroso	N <sub>2</sub> O	44.01	-90.8	-88.5
Dióxido de nitrógeno	NO <sub>2</sub>	46.01	-11.2	21.2
Metilnitrito	CH <sub>3</sub> ONO	61.04	-16.0	-12.0
Nitrometano	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	61.04	-29.0	100.8



Figura 5.10 Dispositivo para la inyección del concentrado de la atmósfera simulada conectado a una trampa de sosa ensamblado al puerto inyector del cromatógrafo de gases.

Los espectros obtenidos (Figura 5.11) por estos experimentos fueron de muy buena calidad obteniéndose un porcentaje de correlación  $\geq 97\%$  en relación a los espectros de la biblioteca NIST. Para ratificar que el nitrometano era el producto generado y no metil nitrito fue necesario adquirir una muestra de nitrometano<sup>1</sup>, el cual fue inyectado al equipo de cromatografía de gases y espectrometría de masas. El tiempo de retención de esta muestra de nitrometano puro fue de 17.349 minutos.

Cabe destacar que no fue posible conseguir comercialmente una muestra de metil nitrito debido a su alta reactividad y explosividad. Se coinyectó el concentrado de los experimentos con los vapores de nitrometano, resultando en un solo pico presentando un aumento de altura con un tiempo de retención de 17.349 minutos, por lo que se demuestra que nuestro producto generado es el nitrometano y queda descartado el metil nitrito. No fue necesario hacer las coinyecciones de estándares de NO y N<sub>2</sub>O con la muestra concentrada ya que no había una duda de su identificación al observar su tiempo de retención y espectro de masas.

---

<sup>1</sup> Dr. Luis D. Miranda del Instituto de Química de la UNAM facilitó la muestra de nitrometano puro (Reactivo ACS pureza  $\geq 95\%$ ).

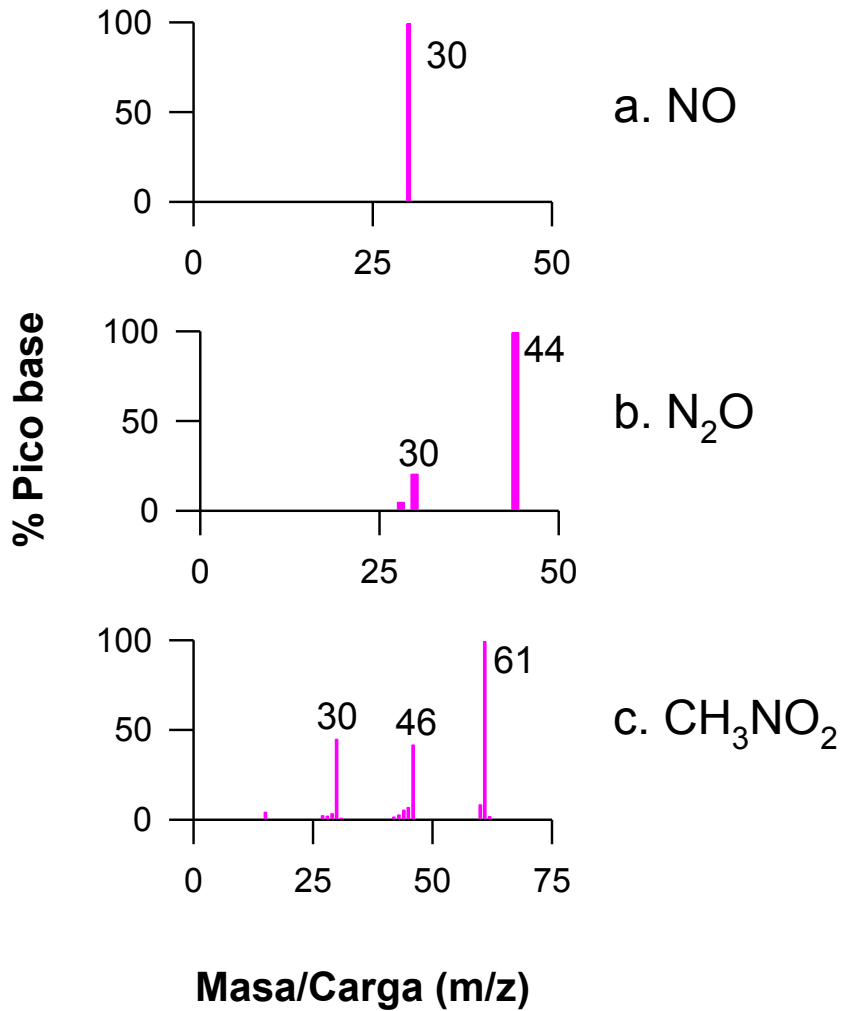
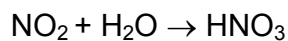


Figura 5.11. Espectros de masas experimental en una atmósfera de 10% CO<sub>2</sub>, 2% CH<sub>4</sub> en nitrógeno, expuesta 30 min. Espectro en el panel (a) NO; (b) N<sub>2</sub>O; y (c) CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>.

Finalmente no pudimos observar la presencia de dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) debido a que su reactividad con el vapor de agua lo convierte rápidamente en ácido nítrico quedando atrapado en la columna cromatográfica:



El ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) no es separado por la columna cromatográfica. No obstante, no se percibió su presencia en los reactores debido a que el  $\text{NO}_2$  es de color café pardo y los reactores no tenían esta coloración. No contamos en el laboratorio con estándar de  $\text{NO}_2$  por lo que se irradió una muestra de aire de la Ciudad de México con el láser por 30 minutos con una energía de pulso de 250 mJ con la finalidad de sintetizarlo. Al término de la irradiación se observó un cambio de color en el reactor de incoloro a café pardo debido a la formación de  $\text{NO}_2$  simulando a un relámpago (figura 5.12). Esta muestra fue condensada en la trampa de nitrógeno líquido e inyectada en el cromatógrafo de gases y espectrómetro de masas. El producto encontrado fue óxido nítrico y no se observó la presencia de dióxido de nitrógeno, como ha sido reportado por (Rahman y Cooray, 2003). Estos investigadores midieron la producción de  $\text{NO}_x$  total ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) utilizando un equipo quimioluminiscente.

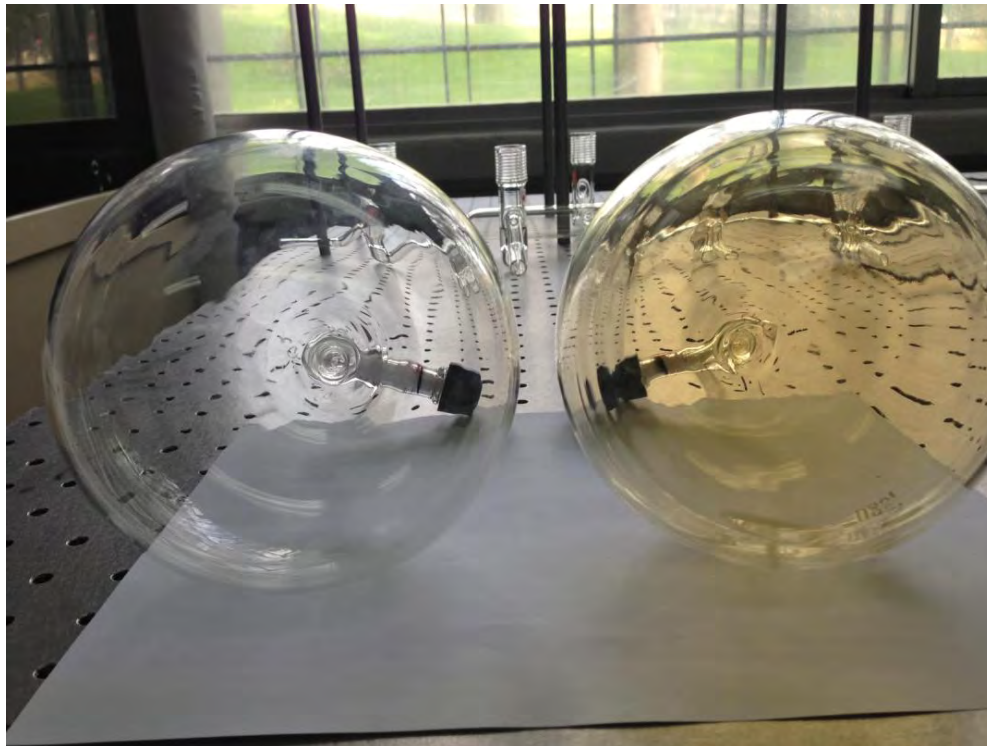


Figura 5.12 Reactores con aire sin irradiar (lado izquierdo) e irradiado (lado derecho) con el láser Nd-YAG.

A continuación se describen como se calcularon los rendimientos de producción de los óxidos de nitrógeno generados por los relámpagos simulados en la atmósfera de la Tierra primitiva. Para cada atmósfera simulada se realizaron una serie de experimentos donde se irradió desde 0 hasta 30 minutos de exposición al láser con intervalos de 5 minutos a una energía de pulso de 250 mJ. Se calculó la energía absorbida para cada experimento multiplicando el tiempo de irradiación por la potencia del láser. Posteriormente las muestras fueron analizadas por cromatografía de gases y espectrometría de masas. La producción de los óxidos de nitrógeno en número de moléculas fue calculada de acuerdo a las curvas de calibración resumidas en el capítulo 4 del desarrollo experimental en la

tabla 4.2. Se graficaron las producciones de óxido nítrico, óxido nitroso y nitrometano en número de moléculas en función de la energía absorbida (J) para cada experimento (Ver figura 5.13).

## **Etapas II**

En esta etapa se calcularon los rendimientos de óxidos de nitrógeno en la atmósfera simulada de la Tierra Primitiva. El rendimiento de producción (molécula  $J^{-1}$ ) de cada uno de esos óxidos de nitrógeno fue determinado por la pendiente de la recta obtenida a través del ajuste por mínimos cuadrados (Líneas sólidas mostradas en la figura 5.13). Se utilizó el programa de cómputo Igor 6.34<sup>A</sup>, el cual se usa para análisis de datos, procesamiento de imágenes y programación para gráficas de tipo científico. El error estimado en el cálculo de la recta por regresión lineal fue utilizado como el error de rendimiento para cada atmósfera y se muestra en las líneas punteadas de la figura 5.13. Para el caso del NO y  $N_2O$  la tendencia lineal ocurrió a energías menores de 3000 J, por lo que solo se usó el intervalo lineal, como se muestra en las líneas discontinuas de la figura 5.13.

Para el caso del nitrometano se observó que su tendencia lineal se presentaba a energías bajas (<1000 J) y éste rápidamente se descomponía, por lo que su rendimiento se calculó ajustando una recta con los primeros puntos o bien, en una regresión polinomial obteniéndose el rendimiento de la parte lineal de la



curva. Para calcular el error en el rendimiento de esta atmósfera se utilizó la desviación estándar obtenida de la pendiente de la porción lineal (a) de líneas rectas o polinomiales (Ver anexo D).

$$y = ax$$

$$y = ax + bx^2$$

$$y = ax + bx^2 + cx^3$$

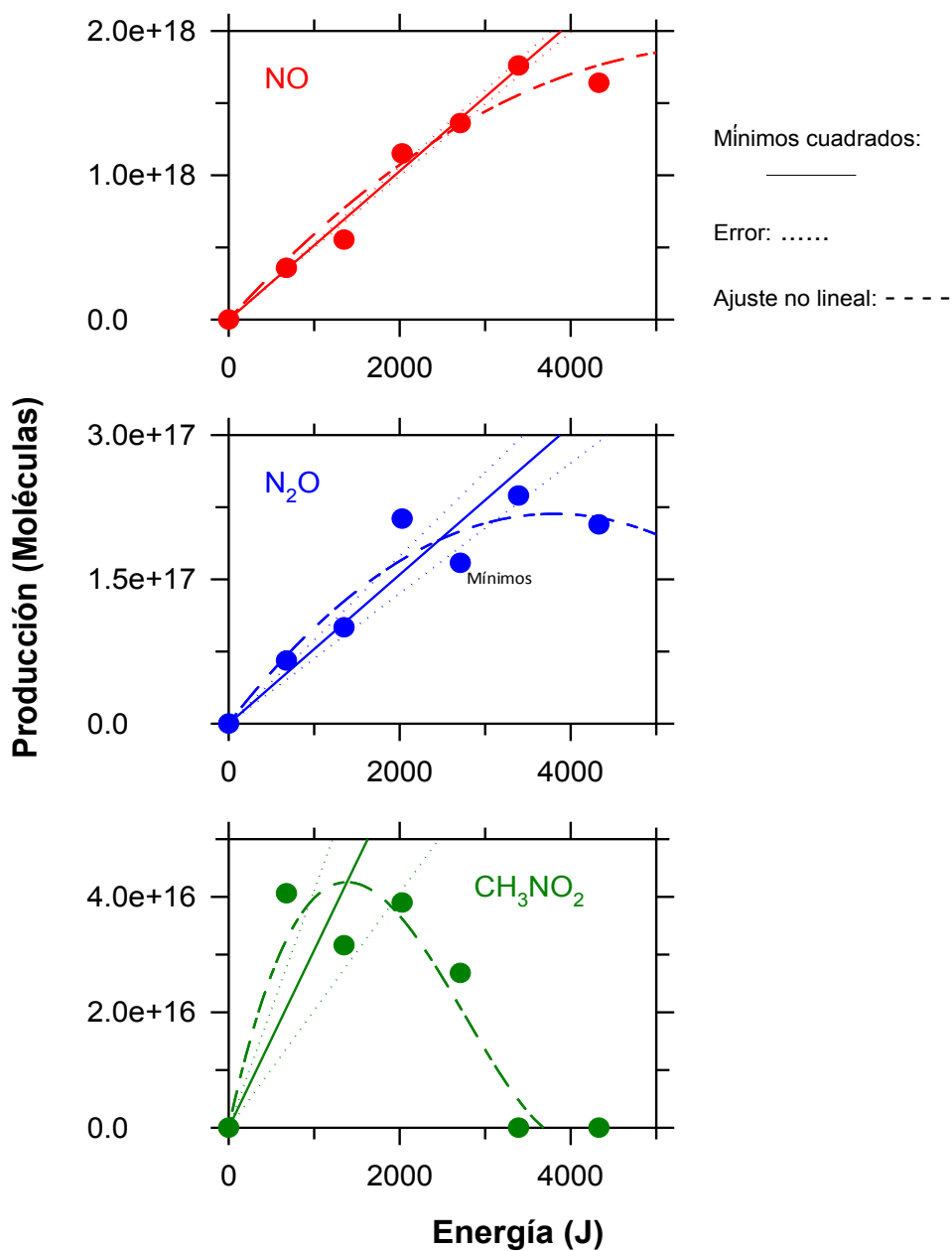


Figura 5.13 Producción de óxido nítrico (NO), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) y nitrometano (CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>) en función de la energía del haz del láser.

Se determinó la energía de pulso más adecuada para los compuestos nitrogenados. El láser de Nd-YAG tiene la capacidad de variar la energía de pulso

desde unos cuantos mJ hasta 680 mJ. La energía mínima para producir el plasma en la atmósfera simulada de la Tierra primitiva fue de 100 mJ y se realizó una serie de experimentos en una atmósfera compuesta por 10 % CO<sub>2</sub>, 0.1% CH<sub>4</sub> en nitrógeno variando la energía de pulso en intervalos de aproximadamente 50 mJ para determinar el rendimiento óptimo de los compuestos generados. Solo en esta serie de experimentos las muestras fueron expuestas a la irradiación del láser por 10 minutos (ver figura 5.14).

Se puede observar en la figura 5.14 que el rendimiento de producción para el NO depende drásticamente de la energía de pulso del láser obteniéndose un rendimiento máximo a menor energía, disminuyendo de manera exponencial. Para el caso de N<sub>2</sub>O se encontró que el rendimiento no depende de la energía de pulso. Este comportamiento posiblemente se debe a que el óxido nitroso se produce en una región diferente que la del óxido nítrico. Se ha encontrado que el NO se forma en el interior del plasma mientras que el N<sub>2</sub>O posiblemente se genera en la parte externa(Hill et al, 1974). Para el caso de nitrometano se encontró que este se produce con un rendimiento bajo a menor energía de pulso llegando a obtener su máximo a 250 mJ y posteriormente disminuyendo hasta tener un rendimiento constante a energías  $\geq 400$  mJ.

La generación de NO por relámpagos en una atmósfera simulada de la Tierra primitiva ya había sido reportado en estudios teóricos por Yung y McLroy (1979), Chameides y Walker (1981) y en estudios experimentales por Levine *et al.*

(1982) y Navarro-González *et al.* (2001a). También ha sido reportado para descargas corona en estudios experimentales que simulan la atmósfera de la Tierra primitiva por Nna Mvondo *et al.* (2001 y 2005). Este es el primer reporte en la literatura de la generación de  $N_2O$  por relámpagos aunque su producción había sido reportado experimentalmente en descargas corona (Nna Mvondo *et al.*, 2001; 2005). Una contribución importante a este trabajo es el hallazgo de  $CH_3NO_2$  en una atmósfera simulada de la Tierra primitiva con relámpagos.

Debido a que el rendimiento del óxido nitroso es independiente de la energía de pulso del láser y el nitrometano tiene un rendimiento máximo a 250 mJ se decidió trabajar bajo esta energía para todos los experimentos posteriores.

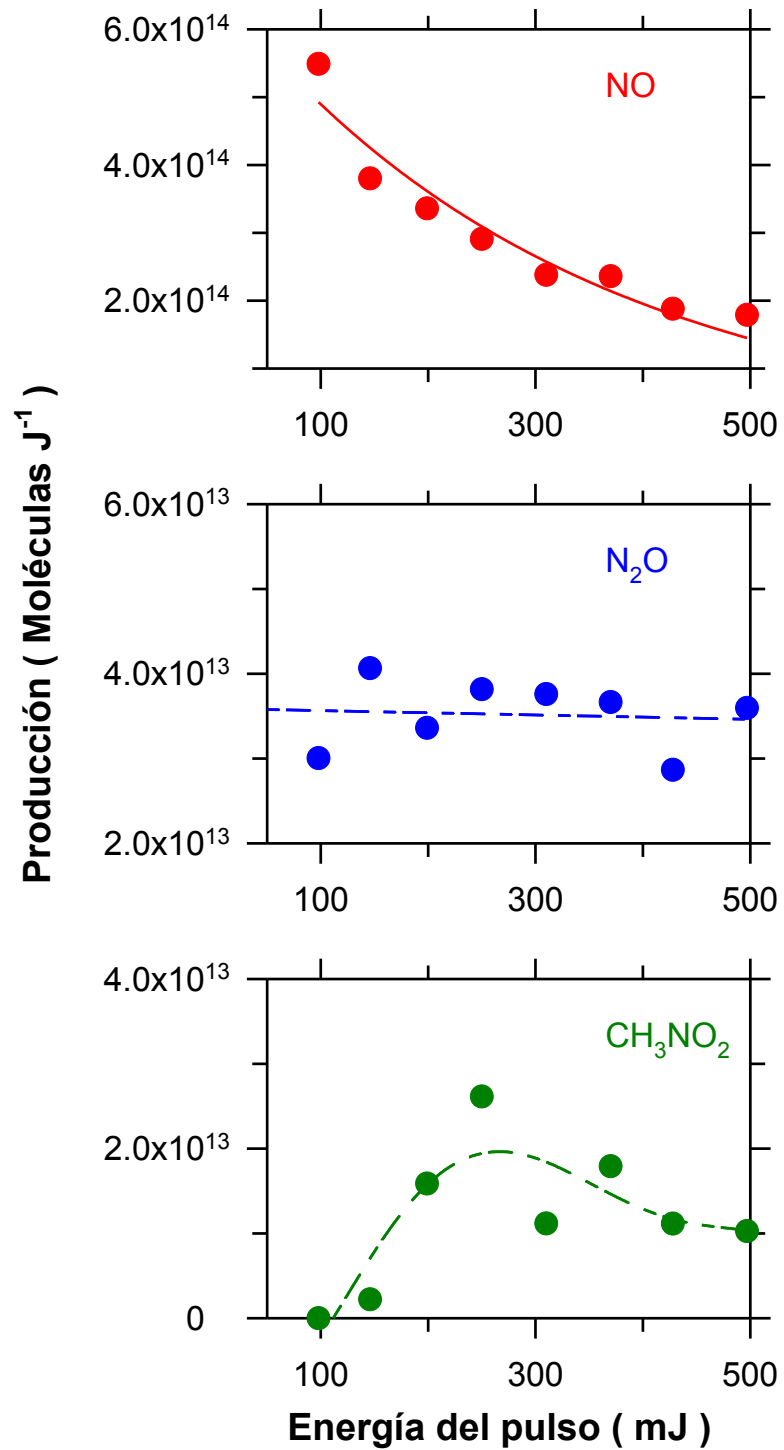


Figura 5.14 Variación de energía de pulso de un láser de Nd-YAG en una atmósfera de la Tierra primitiva compuesta por 10% CO<sub>2</sub>, 0.1% CH<sub>4</sub> en nitrógeno para NO, N<sub>2</sub>O y CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>.

### Etapa III

En esta parte se calcularon los rendimientos de producción en moléculas  $J^{-1}$  para el NO,  $N_2O$  y  $CH_3NO_2$  en función de la composición química de  $CO_2$  (0-10%) y variando la composición de  $CH_4$  (0-0.1%) en nitrógeno. Los resultados se pueden observar en la figura 5.15. Los triángulos azules (▲) corresponden a una atmósfera que no contiene metano; los círculos verdes (●) corresponden a una atmósfera de 0.01% de metano, y los triángulos rojos invertidos (▼) corresponden a la concentración más alta de metano de 0.1%. Los triángulos negros (▲) corresponden a un estudio previo de una atmósfera libre de metano que contenía  $CO_2$  entre 0 y 100% en nitrógeno (Navarro-González *et al.*, 2001a). Para todas las gráficas en la figura 5.15, la línea negra sólida representa la regresión lineal mientras que la línea punteada representa el error considerando una sigma.

En la figura 5.15 se observa que la producción del NO es independiente de la presencia de metano obteniéndose una buena correlación con el estudio previo realizado por Navarro-González *et al.* (2001a). La producción de NO aumenta de manera lineal en función de la concentración de  $CO_2$ . Es conveniente recalcar que esa gráfica está a escala logarítmica para los rendimientos de NO, por lo que el crecimiento no se ve lineal. Estas curvas fueron obtenidas usando el programa Igor.

El rendimiento energético ( $R_E$ ) para NO es:

$$R_E \text{ NO (Moléculas J}^{-1}\text{)} = 2.2(\pm 0.3) \times 10^{13} \text{ Moléculas \%CO}_2^{-1} \text{ J}^{-1} [\text{CO}_2, \text{\%}] \\ + 1.6(\pm 1.6) \times 10^{13}$$

Para el  $\text{N}_2\text{O}$  su producción aumenta ligeramente con la presencia de  $\text{CO}_2$  y es independiente a la producción de metano. El rendimiento energético ( $R_E$ ) para  $\text{N}_2\text{O}$  es:

$$R_E \text{ N}_2\text{O (Moléculas J}^{-1}\text{)} = 1.2(\pm 1.4) \times 10^{12} \text{ Moléculas \%CO}_2^{-1} \text{ J}^{-1} [\text{CO}_2, \text{\%}] \\ + 3.5(\pm 0.8) \times 10^{13}$$

No hubo producción de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  en una atmósfera con ausencia de metano. En una atmósfera con 0.01% de metano hubo una producción máxima en una atmósfera con 1% de  $\text{CO}_2$  y rápidamente se disminuyó al incrementar la concentración de  $\text{CO}_2$  desapareciendo en una atmósfera  $\geq 2\%$  de  $\text{CO}_2$ . Para el caso de una atmósfera de 0.1% de metano, su producción aumenta ligeramente en función de la concentración de  $\text{CO}_2$ .

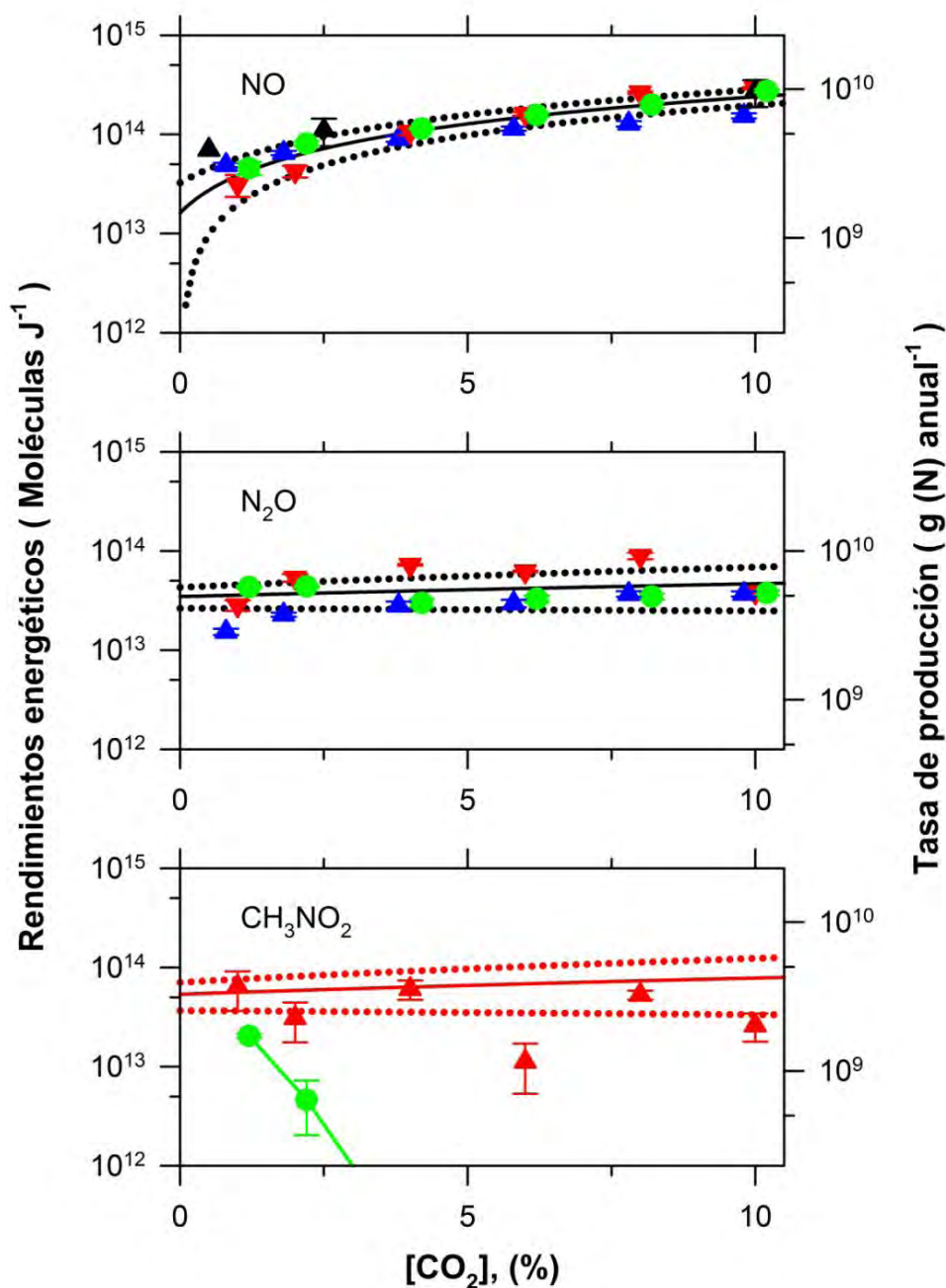


Figura 5.15 Influencia de la concentración de CO<sub>2</sub> en los rendimientos energéticos y las tasas de producción de óxidos de nitrógeno generados por relámpagos; en atmósferas compuestas por 0% (▲), 0.01% (●), y 0.1% (▼) de CH<sub>4</sub> en N<sub>2</sub>. Estudio de una atmósfera libre de metano (▲) reportado por Navarro-González *et al.* (2001 a).



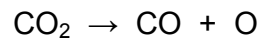
El rendimiento energético ( $R_E$ ) para  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  es:

$$R_E \text{ CH}_3\text{NO}_2 (\text{Moléculas J}^{-1}) = 2.5 (\pm 2.8) \times 10^{12} \text{ Moléculas } \% \text{CO}_2^{-1} \text{ J}^{-1} (\text{CO}_2, \%) + 5.4 (\pm 1.7) \times 10^{13}$$

No se sabe cual pudo ser la tasa de producción de relámpagos en la Tierra primitiva; suponiendo que esta haya sido similar a la actual, la energía total disipada por todos los relámpagos de manera global seria de  $1 \times 10^{18} \text{ J año}^{-1}$  (Chyba y Sagan, 1991). La figura 5.15 muestra en el eje de las ordenadas (y) del lado derecho, la tasa de producción de óxidos de nitrógeno (gramos por año<sup>-1</sup>) para el óxido nítrico, óxido nitroso y metano, en función de la composición química de  $\text{CO}_2$  (0-10%) y variando la composición de  $\text{CH}_4$  (0-0.1%) en nitrógeno. La tasa de producción de NO varió de  $8.9 \times 10^8$  a  $5.6 \times 10^9$  g (N) anual<sup>-1</sup> en una atmósfera de 1-10%  $\text{CO}_2$ . Para el caso de  $\text{N}_2\text{O}$  varió de  $1.7 \times 10^9$  a  $2.2 \times 10^9$  g (N) anual<sup>-1</sup> en una atmósfera de 1-10%  $\text{CO}_2$ ; mientras que para el  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  varió de  $1.3 \times 10^9$  a  $1.8 \times 10^9$  g (N) anual<sup>-1</sup> en una atmósfera de 0.1% de metano.

Los óxidos de nitrógeno detectados se pueden clasificar en compuestos estables a altas temperaturas ( $\geq 3000^\circ\text{C}$ ) como el NO (Tsang y HerroIn, 1991) e inestables a temperaturas  $\geq 1500^\circ\text{C}$  como el  $\text{N}_2\text{O}$  (Tsang y HerroIn, 1991) y  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  (Zaslonko *et al.*, 1997), lo que sugiere que debe haber dos regiones físicas diferentes para su formación en el relámpago. En el interior del canal del relámpago la temperatura alcanza ordenes de  $10,000^\circ\text{C}$  (Sobral *et al.*, 2000;

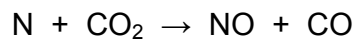
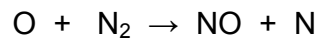
Navarro-González *et al.*, 2001b). Bajo estas condiciones la generación de óxido nítrico se puede explicar por la disociación del dióxido de carbono conduciendo a átomos de oxígeno y monóxido de carbono de acuerdo a la siguiente reacción:



La mayor parte de los átomos de oxígeno reaccionan consigo mismo para formar oxígeno molecular:



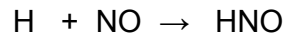
Una fracción de átomos de oxígeno reacciona con el nitrógeno molecular produciendo óxido nítrico y un átomo de nitrógeno, el cual reacciona a su vez con una molécula de dióxido de carbono generando NO y monóxido de carbono, de acuerdo a las siguientes reacciones:



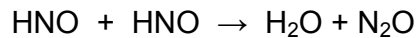
Fuera del plasma el metano se disocia por la onda de choque en radical  $\text{CH}_3$  y átomo de hidrógeno como se indica a continuación:



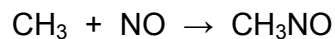
El átomo de hidrogeno reacciona con moléculas de NO que escaparon del interior del canal del relámpago produciendo el ácido nitrosílo (HNO):



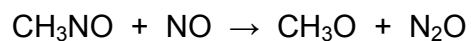
Este ácido se desproporciona generando agua y óxido nitroso, como se observa:



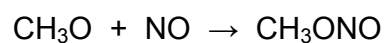
El radical CH<sub>3</sub> reacciona con el óxido nítrico produciendo nitrosometano, un compuesto altamente inestable (Adeney *et al.*, 1980):



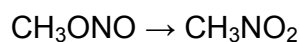
El nitrosometano reacciona a su vez con el óxido nítrico produciendo el radical CH<sub>3</sub>O y óxido nitroso:



El radical CH<sub>3</sub>O reacciona con óxido nítrico generando metil nitrito (Demore *et al.*, 1997):



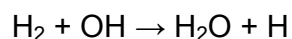
Como se discutió previamente, no se detectó la formación de metilnitrito; sin embargo, el metilnitrito se re-arregla convirtiéndose en nitrometano (Nguyen *et al.*, 2013):

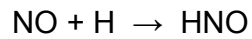


A continuación se discute la importancia de estos compuestos nitrogenados (NO, CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O) generados por relámpagos para antes y después del origen de la vida:

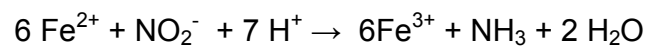
## ÓXIDO NÍTRICO

El NO no se considera una molécula prebiótica ya que no participa directamente en la síntesis de compuestos orgánicos necesarios para el origen de la vida, tal como aminoácidos y bases nitrogenadas. Sin embargo, el NO atmosférico puede reaccionar con átomos de hidrógeno generados por la fotodisociación del agua (Kasting, 2001) formando el ácido nitrosilo (Mancinelli *et al.*, 1988) de acuerdo a las siguientes reacciones:





El ácido nitrosilo (HNO) es muy soluble en agua por lo que se disolvería en las gotas de lluvia de las tormentas atmosféricas transportándolo hasta los océanos donde quedaría disuelto. Una vez en el océano, el ácido nitrosilo se descompondría a nitritos ( $\text{NO}_2^-$ ), el cual sería reducido hasta amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) por iones  $\text{Fe}^{2+}$  (Summers y Chang, 1993; Summers y Khare, 2007; Summers *et al.*, 2012):



El amoníaco sí es considerado una molécula prebiótica y es un intermediario para la síntesis de aminoácidos y bases nitrogenadas (Orgel y Miller, 1974; Fox y Dose, 1977).

Tabla 5.2 Estimaciones en la producción de compuestos nitrogenados en la Tierra primitiva en atmósferas con  $\leq 10\%$   $\text{CO}_2$  (Adaptado después de Navarro-González *et al.*, 1998).

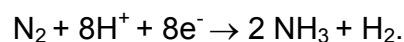
Fuentes	Flujo ( $\text{J anual}^{-1}$ )	Especies químicas	Tasa ( $\text{g anual}^{-1}$ )
<b>Exógenas: *</b>			
Cometas		$\text{HCN}/\text{NH}_3 \approx 1$	$10^7$
		N- orgánicos complejos	$10^6$
Polvo interplanetario		N-orgánicos complejos	$10^{10}$
<b>Endógenas:</b>			
Coronas**	$5.0 \times 10^{17}$	NO, $\text{N}_2\text{O}$	$< 10^7$
Relámpagos ***	$1.0 \times 10^{18}$	NO	$10^9 - 10^{10}$
UV $\lambda < 200\text{nm}$ $\checkmark$	$6.0 \times 10^{20}$	HCN	$10^{13}$
Sistemas hidrotermales $\clubsuit$		$\text{NH}_3$	$10^{10} - 10^{12}$

\* Chyba y Saga, 1992; \*\* Nna Mvondo *et al.*, 2005; \*\*\* Trabajo actual (tesis);  $\checkmark$  Tian *et al.*, 2011;  $\clubsuit$  Brandes *et al.*, 1998.

La tabla 5.2 muestra la producción de compuestos nitrogenados por fuentes exógenas (cometas y polvo interplanetario) y endógenas (coronas, relámpagos, radiación UV y sistemas hidrotermales). De las fuentes exógenas, la contribución

más importante sería el polvo interplanetario donde se estima una tasa de producción del orden de  $10^{10}$  g (N) anual<sup>-1</sup>. La producción de NO por relámpagos determinada en este trabajo es de  $10^9 - 10^{10}$  g (N) anual<sup>-1</sup>, siendo un valor comparable con la fuente exógena. La producción de NO por descargas corona no es relevante ( $<10^7$  g (N) anual<sup>-1</sup>). Una fuente importante de nitrógeno reducido (NH<sub>3</sub>) provendría de ventilas hidrotermales, con una tasa estimada de producción de  $10^{10} - 10^{12}$  g (N) anual<sup>-1</sup>. La fuente más importante de nitrógeno es la forma de HCN que proviene de la fotólisis del metano estratosférico acoplado con el bombeo de átomos de nitrógeno de la parte alta de la atmósfera con una tasa de  $10^{13}$  g (N) anual<sup>-1</sup> (Tian *et al.*, 2011). Se puede concluir que una atmósfera con niveles de CO<sub>2</sub> menores que el 10% no contribuye de manera importante en el suministro de nitrógeno reactivo necesario para el origen de la vida. Este no es el caso si la atmósfera tuviera niveles altos de CO<sub>2</sub> (>50%) donde la producción de óxido nítrico por relámpagos sería de  $10^{12}$  g (N) anual<sup>-1</sup> (Navarro-González *et al.*, 2001a).

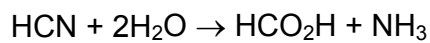
Como se menciona anteriormente (Sección 1.1.3) existen especies procarióticas capaces de fijar el nitrógeno por medio de la siguiente reacción:



Se requiere la hidrólisis de 16 moléculas de ATP para transferir 8 electrones desde la dinitrogenasa reductasa a la dinitrogenasa para facilitar la reducción de

un N<sub>2</sub> a dos moléculas de NH<sub>3</sub> y dos iones hidrogeno a una molécula de H<sub>2</sub>. Una vez que se ha sintetizado el amoníaco, éste se utiliza para la síntesis de compuestos nitrogenados (Postgate, 1998).

Antes del surgimiento de la habilidad microbiana para convertir el nitrógeno atmosférico en amoníaco, el suministro de nitrógeno abiótico para los organismos primitivos fue importante para su supervivencia (Navarro-González *et al.*, 2001a). La tabla 5.2 muestra que la producción de óxido nítrico no sería relevante para la biota primitiva, ya que la fuente más importante de nitrógeno sería el ácido cianhídrico proveniente de la foto-descomposición del metano. El ácido cianhídrico es una molécula clave para la síntesis de aminoácidos, purinas y pirimidinas, para formar los bloques estructurales de las proteínas y ácidos nucleicos (Ferris *et al.*, 1973). Por otro lado, el ácido cianhídrico se pudo haber hidrolizado en los océanos conduciendo a la formación de amoníaco de acuerdo a la siguiente reacción:



Este amoníaco pudo ser incorporado directamente por los organismos para la síntesis de compuestos nitrogenados.

El ácido cianhídrico es tóxico para algunos microorganismos, particularmente aeróbicos (Vennesland *et al.*, 1981). Es interesante recalcar que la enzima nitrogenasa no es específica para el nitrógeno molecular, el cual consta de



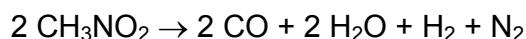
una triple ligadura entre los átomos de nitrógeno, ya que puede reducir una gran variedad de triples ligaduras, como la del acetileno ( $\text{H}_2\text{C}_2$ ), ácido cianhídrico, azida de hidrogeno ( $\text{HN}_3$ ), óxido nitroso y monóxido de carbono (Postgate, 1998). Por esta razón se ha sugerido que la nitrogenasa pudo haberse desarrollado como un mecanismo para destoxificar el ácido cianhídrico en los microorganismos (Kasting y Siefert, 2001). Esta idea es contraria a la sugerida por Navarro-González *et al.* (2001) donde se postula que la fijación biológica de nitrógeno surgió como respuesta a cambios en la composición atmosférica (disminución de  $\text{CO}_2$ ) reduciendo la producción de nitrógeno fijado abióticamente por relámpagos de  $10^{11}$  a  $10^9$  g (N) anual<sup>-1</sup>.

## **NITROMETANO**

El nitrometano es el compuesto orgánico nitro más simple que existe. Es altamente soluble en agua, por lo que pudo transportarse fácilmente por la lluvia a los océanos. Es utilizado en química orgánica como un intermediario para la síntesis de una variedad de compuestos orgánicos (Morrison y Boyd, 1998). Sin embargo, no se conoce ninguna reacción que lo involucre como una molécula precursora para los constituyentes necesarios para la formación de la vida. Por lo tanto este estudio abre la posibilidad para encontrar su utilidad en química prebiótica.

Una vez aparecida la vida, el nitrometano podría ser utilizado como fuente de: carbono, nitrógeno y/o energía. Como fuente de carbono y de nitrógeno, no

existe ningún reporte en la literatura sobre su uso por los microorganismos. No obstante, es un intermediario clave en síntesis orgánica ya que se utiliza como una fuente de carbono para la síntesis de una gran variedad de compuestos orgánicos. Como fuente de energía, el nitrometano puede sufrir combustión en ausencia de oxígeno molecular, liberando una gran cantidad de energía química almacenada. La siguiente reacción describe este proceso:



Un trabajo reciente reporta que las bacterias (*Pusillimonas sp.*) tienen la habilidad de degradar el petróleo, en ambientes acuáticos y terrestres, utilizando al nitrometano como combustible para la oxidación de hidrocarburos (C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub>) (Lee *et al.*, 2013). Esta oxidación ocurre en un ambiente anaeróbico por lo cual pudo haber ocurrido en la Tierra antes de la aparición del oxígeno atmosférico.

## ÓXIDO NITROSO

El óxido nitroso es un gas generado por bacterias denitrificantes como parte del ciclo biológico del nitrógeno (Postgate, 1998). Su producción biótica es de  $9 \times 10^{12}$  g (N) anual<sup>-1</sup> generado principalmente en los suelos (Ver tabla 5.3); mientras que la abiótica es a través de relámpagos, donde se estima una producción de  $9 \times 10^7$  g (N) anual<sup>-1</sup> (Tabla 5.4). Debido a que la fuente biótica excede por 5 órdenes de magnitud a su contraparte abiótica, se ha sugerido al

óxido nitroso como un posible biomarcador para la detección de vida en exoplanetas (Scallo *et al.*, 2007; Rauer *et al.*, 2011; Grenfell *et al.*, 2013).

Tabla 5.3 Fuentes bióticas de producción de N<sub>2</sub>O en la última década (Seinfeld, 1996).

Fuentes	Rango 10 <sup>12</sup> g (N) anual <sup>-1</sup>	Probable 10 <sup>12</sup> g (N) anual <sup>-1</sup>
<b>Océanos</b>	1 - 5	3
<b>Suelos tropicales</b>		
Bosques húmedos	2.2 - 3.7	3
Sabana seco	0.5 - 2.0	1
<b>Suelos templados</b>		
Bosques	0.1 - 2.0	1
Pastizales	0.5 - 2.0	1
<b>Total</b>	6 - 12	9

Tabla 5.4 Fuentes abióticas de producción de N<sub>2</sub>O en la atmósfera.

Fuentes	Energía* (J/año <sup>1</sup> )	Rendimiento (10 <sup>12</sup> moléculas J <sup>-1</sup> )	Producción (10 <sup>9</sup> g (N) año <sup>-1</sup> )
<b>Primitiva</b>			
Relámpagos **	1x10 <sup>18</sup>	36 - 47	~2
Coronas ***	5x10 <sup>17</sup>	< 1	< 0.01
<b>Actual</b>			
Relámpagos √	1x10 <sup>18</sup>	4	0.09

\* Chyba y Sagan, 1991; \*\* Trabajo actual (tesis); \*\*\* Nna Mvondo *et al.*, 2005;

√ Levine *et al.*, 1979.

Durante la conversión de la atmósfera terrestre primitiva de anóxica a oxigénica, los océanos de la Tierra primitiva estuvieron estratificados en dos capas: una capa profunda carente de oxígeno y una capa superficial con oxígeno disuelto. Bajo estas condiciones, se especula que hubo una mayor actividad microbiana en las capas inferiores produciendo una desnitrificación muy activa del nitrógeno, generando niveles de óxido nítrico en la atmósfera veinte veces más altos que en la atmósfera actual (Grenfell *et al.*, 2011). Un exoplaneta bajo estas condiciones tendría un potencial mayor para detectar su actividad microbiana utilizando al óxido nítrico como biomarcador.

El óxido nítrico es inerte en la tropósfera; su descomposición se lleva a cabo en la estratósfera catalizada por la luz ultravioleta (fotosensible) por lo que no

se considera un biomarcador tan eficaz como el ozono y metano (Churchill y Kasting, 2000). Falsos positivos para la detección de bioseñales en exoplanetas podrían ser fuentes abióticas que generen óxido nitroso. Existe un estudio que demuestra que las soluciones salinas ricas en nitritos son descompuestas abióticamente en presencia de una gran cantidad de minerales que contienen Fe(II) generando óxido nitroso en suelos fríos como la Antártica (Samarkin *et al.*, 2010). No hay estimaciones de cual podría ser su contribución a la producción anual; sin embargo, debe ser pequeña ya que es regional (Antártica). Otra fuente abiótica de producción de óxido nitroso es por descargas corona (Ver tabla 5.3), la cual tendría una producción  $<0.01 \times 10^9$  g (N)  $\text{anual}^{-1}$  (Nna Mvondo *et al.*, 2001; 2005). En esta tesis se demuestra que los relámpagos pudieron ser la fuente abiótica más importante de generación de óxido nitroso con una producción de  $(1.7-2.2) \times 10^9$  g (N)  $\text{anual}^{-1}$ . Por lo tanto la producción abiótica de  $\text{N}_2\text{O}$  en la Tierra primitiva es 10 veces mayor que en la atmósfera actual. Gracias a los resultados obtenidos en esta tesis se encontró que para el caso de un exoplaneta con características similares a la Tierra primitiva antes de la aparición de la vida, al utilizar al óxido nitroso como biomarcador se podría llegar a un falso positivo de vida, por lo que se recomendaría para estudios futuros tomar en cuenta estos resultados.

El óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) es un gas de efecto invernadero cuya importancia radica en su alto tiempo de residencia ( $120 \pm 30$  años) en la atmósfera actual, esto se debe a la presencia de una capa de ozono que lo protege en la tropósfera.

Gracias a su vida larga se exhiben concentraciones más o menos uniformes a lo largo de la tropósfera. Tiene una capacidad de absorción de radiación infrarroja 300 veces mayor que la de CO<sub>2</sub>. Por lo que juega un papel importante en la modulación de la temperatura de nuestro planeta con la presencia de vida (Seinfeld, 1996).

Durante el eón Proterozoico todo parece indicar que el clima era cálido basándose en la ausencia de glaciaciones durante 1,500 millones de años (2,200-750 millones de años) (Crowell, 1999). En este eón ocurrió lo que se conoce como la paradoja del Sol tenue donde al inicio del Proterozoico la luminosidad Solar varió del 17% a un 5% (Gough, 1981). Esto pudo haber sido compensado gracias al efecto invernadero del CO<sub>2</sub> y de H<sub>2</sub>O; suponiendo que las concentraciones de CO<sub>2</sub> fueron lo suficientemente altas, 0.9-9% (Kasting, 1987; Von Paris *et al.*, 2008). Sin embargo, datos de paleosuelos (Sheldon, 2006) y de calcificación de cubiertas cianobacterianas (Kah y Riding, 2007) sugieren que las concentraciones de dióxido de carbono en la atmósfera eran de 0.3–0.6%. Datos de formaciones de hierro bandeada sugieren niveles aun más bajos de CO<sub>2</sub> en el Precámbrico (Rosing *et al.*, 2010).

Al tomar esto en cuenta, se necesitó un calentamiento adicional con otros gases de efecto invernadero o de cambios en el albedo planetario para mantener el clima cálido. El metano ya ha sido considerado como un gas importante de efecto invernadero (Schrag *et al.*, 2002; Pavlov *et al.*, 2003) durante el Proterozoico. Otro gas potencialmente importante ha sido el óxido nitroso

(Robertson *et al.*, 2011); estos autores consideran que tanto el metano como el óxido nitroso pudieron contribuir de manera importante en el calentamiento atmosférico cuando los niveles de oxígeno eran bajos. Si se considera una Tierra con vida microbiana en un océano estratificado (anóxico/aeróbico) que generara 10 veces el flujo biológico actual de N<sub>2</sub>O, y en ausencia de oxígeno atmosférico, se predice que la temperatura de la Tierra primitiva estaría por arriba de la temperatura de congelamiento (0°C) en concentraciones tan bajas de CO<sub>2</sub>, como 0.05% (Robertson *et al.*, 2011). En ausencia de vida microbiana el flujo de N<sub>2</sub>O abiótico sería de 5 órdenes de magnitud menor que el flujo biológico actual, por lo que el óxido nitroso generado por relámpagos en la Tierra primitiva no jugó un papel importante como gas invernadero.

## CAPÍTULO SEIS

---

### CONCLUSIONES

- Este trabajo es pionero ya que explora la contribución de pequeñas cantidades de metano (<0.1%) en una atmósfera simulada de la Tierra primitiva compuesta por niveles  $\leq 10\%$  de dióxido de carbono en nitrógeno molecular.
- Los compuestos nitrogenados formados en la atmósfera simulada de la Tierra primitiva por relámpagos fueron separados por cromatografía de gases e identificados por espectrometría de masas. Los productos generados en la atmósfera simulada fueron el óxido nítrico (NO), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) y nitrometano (CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>). El estado de oxidación del nitrógeno vario de 0 (estado inicial) a +1 (N<sub>2</sub>O), +2 (NO) y +3 (CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>).
- El rendimiento del óxido nítrico depende de la energía de pulso utilizado para producir el relámpago simulado. Siendo su rendimiento máximo a menor energía de pulso (100 mJ). Para el caso de óxido nitroso existe una pequeña dependencia de su rendimiento en función de la energía de pulso. Mientras que para el nitrometano su rendimiento máximo se encontró a 250 mJ de pulso.



- Se encontró que el rendimiento de formación para el óxido nítrico varía en función de la concentración de dióxido de carbono oscilando de  $4 \times 10^{13}$  a  $2 \times 10^{14}$  moléculas  $J^{-1}$  en atmósferas de 1 a 10%  $CO_2$ . No se encontró un efecto en la presencia de concentraciones traza de metano. Su producción en la Tierra primitiva se estima que fluctuó entre  $1-6 \times 10^9$  g (N)  $anual^{-1}$ .
- El rendimiento de formación de óxido nitroso no tuvo un efecto significativo en función de la concentración de dióxido de carbono, variando de  $4 \times 10^{13}$  a  $5 \times 10^{13}$  moléculas  $J^{-1}$  en atmósferas de 1 a 10%  $CO_2$ . Al igual que el óxido nítrico, no se encontró un efecto en la presencia de concentraciones traza de metano. Su producción en la Tierra primitiva se calcula que fue de  $2 \times 10^9$  g (N)  $anual^{-1}$ .
- En el caso de nitrometano, su rendimiento de formación dependió notablemente de la concentración de metano, donde no se generó si este no estaba presente. Para concentraciones intermedias de metano (0.01%), el nitrometano solo se formó en concentraciones menores que al 2% de  $CO_2$ . Sin embargo, en niveles de 0.1% de metano el rendimiento de formación de nitrometano fue de  $(6-8) \times 10^{14}$  moléculas  $J^{-1}$ . Su producción en la Tierra primitiva se calcula fue de  $(\sim 1-2) \times 10^9$  g (N)  $anual^{-1}$ .
- El óxido nítrico pudo jugar un papel en la síntesis prebiótica reduciéndose a amoníaco en presencia de sales de hierro en el océano primitivo. A una

escala global, los relámpagos no contribuyeron de manera sustancial en la fijación abiótica de nitrógeno quedando superada por la síntesis de amoníaco en ventilas hidrotermales, así como, de ácido cianhídrico proveniente de la foto-descomposición de metano. Una vez formada la vida, no contribuyó en el suministro de nitrógeno necesario para su supervivencia.

- Los relámpagos contribuyeron de manera importante en la producción abiótica de óxido nitroso. Se encontró que al ser un biomarcador no muy eficaz, se puede llegar a obtener un resultado falso positivo en la detección de vida en exoplanetas en donde nuestros resultados demuestran un posible origen abiótico. El óxido nitroso es un gas de efecto invernadero muy potente pero se encontró que no contribuyó significativamente en el clima de la Tierra primitiva en ausencia de vida.
- Este es el primer reporte de la formación de nitrometano por relámpagos en atmósferas planetarias. No se conoce cuál podría ser su importancia en química prebiótica. Es un intermediario clave en la síntesis de una gran variedad de compuestos orgánicos; sin embargo, no se sabe cuál podría ser su contribución como fuente de carbono y/o nitrógeno para la biosfera. Pudo jugar un papel importante como fuente de energía para la oxidación de hidrocarburos en ausencia de oxígeno atmosférico.

## CAPÍTULO SIETE

---

### PERSPECTIVAS

- En este trabajo de investigación se demostró que la presencia de componentes atmosféricos a nivel traza pueden jugar un papel importante en la química de relámpagos tanto para la atmósfera primitiva, actual y la de otros planetas. Por lo que sería deseable explorar el impacto que tendrían los compuestos de azufre, cloro, etc., en la producción de gases atmosféricos.
- El nitrometano fue un producto generado por relámpagos en la Tierra primitiva; sin embargo, su importancia abiótica y/o biológica no se conoce. Debido a esto se sugiere explorar más sobre el tema.
- Los relámpagos fueron una fuente importante de producción de óxido nitroso en la Tierra primitiva. Su relevancia abiótica en el ciclo del nitrógeno no es conocido. Su posible interferencia como fuente abiótica en la detección de vida en exoplanetas debe ser explorada con mas cuidado.

## CAPÍTULO OCHO

---

### REFERENCIAS

- Adeney, P.D., Bouma, W.J., Radom, L. y Rodwell, W.R. (1980) Nitrosomethane and its nitrene and oxime isomers. A theoretical study of 1,2- and 1,3- intramolecular hydrogen shifts. *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4069-4074.
- Afeefy, H.Y. y Liebman, J.F. (2013) Neutral Thermochemical Data in NIST chemistry WebBook, NIST standard reference database, 69.
- Afeefy, H.Y., Liebman, J.F. y Stein, S.E. (2014) "Neutral Thermochemical Data" in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>.
- Brandes, J.A., Boctor, N.Z., Cody, G.D., Cooper, B.A., Hazen, R.M. y Yoder, Jr., H.S. (1998) A biotic nitrogen reduction on the early earth. *Nature* **395**, 365-367.
- Calixto, R., Hernandez, V.D. y Herrera, N. (2008) *Ecología y medio ambiente*. Cengage Learning Editores Latinoamerica, 244 pp.

- Canfield, D.E., Habicht, K.S. y Thamdrup, B. (2000) The archean sulfur cycle and the early history of atmospheric oxygen. *Science* **288**, 658-661.
- Carabias, J. (2009) *Ecología y medio ambiente en el siglo XXI*. Pearson Educación, Mexico D.F., 264 pp.
- Chameides, W.N. y Walker, J.C.G. (1981) Rates of fixation by lightning of carbon and nitrogen in possible primitive atmosphere, *Origins of Life* **11**, 291-302.
- Churchill, D. y Kasting, J. (2000) Nitrous oxide in the early atmosphere: a marker for life. *Proc. Conf. "Darwin and Astronomy-the infrared space interferometer"*, **ESA SP 451**, 183-188.
- Chyba, C. y Sagan, C. (1991) Electrical energy sources for organic synthesis on the early Earth. *Origins Life Evol. Biosph.* **21**, 3-17.
- Chyba, C. y Sagan, C. (1992) Endogenous production, exogenous delivery and impact-shock synthesis of organic molecules: an inventory for the origins of life, *Nature* **355**, 125-132.
- Cloud, P. (1983) The biosphere. *Sci. Am.* **249**, 176-189.
- Crowell, J.C. (1999) Pre-mesozoic ice ages: Their bearing on understanding the climate system, *Geol. Soc. Am. Memoirs*, **192**, 1-112.

DeMore, W.B., Sander, S.P., Golden, D.M., Hampson, R.F., Kurylo, M.J., Howard, C.J., Ravishankara, A.R., Kolb, C.E. y Molina, M.J. (1997) Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. Evaluation number 12, *JPL Publication 97-4*, 1 – 266.

Ferris, J.P., Donner, D.B. y Lobo, A.P. (1973) Chemical evolution. 12. Possible role of hydrogen cyanide in chemical evolution. Oligomerization and condensation of hydrogen cyanide. *J. Mol. Biol.* **74**, 511-518.

Fox, S.W. y Dose, K. (1977) *Molecular evolution and the origin of life*. Marcel Dekker INC; New York, 370 pp.

Gough, D.O. (1981) Solar interior structure and luminosity variations. *Solar Physics* **74**, 21-34.

Grenfell, J.L., Gebauer, S., Godolt, M., Palczynski, K., Rauer, H., Stock, J., Von Paris, P., Lehmann, R. y Selcis, F. (2013) Potential biosignatures in super Earth atmospheres II. Photochemical response. *Astrobiol.* **13**, 415-438.

Grenfell, J.L., Gebauer, S., Von Paris, P., Godolt, M., Gedelt, P., Patzer, A.B.C., Stracke, B. y Rauer, H. (2011) Sensitivity of biomarkers to changes in chemical emissions in the Earth's Proterozoic atmosphere. *Icarus* **211**, 81-88.

Hayashi, C., Nakazawa, K. y Mizuno, H. (1979) Earth's melting due to the blanketing effect of the primordial dense atmosphere. *Earth planet Sci Lett* **43**, 22-28.

Haynes, W.M. (2013) CRC Handbook of chemistry and physics, 94<sup>th</sup> edition. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida.

Hill, R.D., Rinker, R.G. y Coucouvinos, A. (1974) Nitrous oxide production by lightning. *J. Geophys. Res.* **89**, 1411-1421.

Holland, H. D. (1962) in *Petrologic Studies: A Volume to Honor A.F. Buddington, A.E.J. Engel et al.* Eds. Geological Society of America, Washington, DC. 447-477 pp.

Holland, H.D. (1994) *Early life on Earth*, S. Bengston, Ed. Columbia Univ. Press, New York. 237-244 pp.

Iga, I., Rao, M.V.V.S. y Srivastava, S.K. (1996) Absolute electron impact ionization cross sections for N<sub>2</sub>O and NO from threshold up to 1000eV. *J. Phys. Res.* **101**, 9261-9266.

Itikawa, Y. (2002) Cross sections for Electron Collisions with carbon dioxide. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **31**, 749-767.

Itikawa, Y. (2006) Cross sections for Electron Collisions with Nitrogen molecules. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **35**, 31-53.

- Jiao, C.Q., DeJoseph, C.A. y Garscadden, A. (2003) Formation of Positive and Negative ions in CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. A* **107**, 9040-9044.
- Kah, L.C., y Riding, R. (2007) Mesoproterozoic carbon dioxide levels inferred from calcified cyanobacterial. *Geology* **35**, 799-802.
- Kandel, R. J. (1955) Appearance Potential studies. II. Nitromethane, *J. Chem. Phys.* **23**, 84-87.
- Kasting, J.F. y Siefert, J.L. (2001) The nitrogen fix. *Nature* **412**, 26-27.
- Kasting, J.F. y Donahue, T.M. (1980) The evolution of atmospheric ozone. *J. Geophys. Res.* **85**, 3255-3263.
- Kasting, J.F. (1987) Theoretical constraints on oxygen and carbon dioxide concentrations in the Precambrian atmosphere. *Precamb. Res.* **34**, 205-229.
- Kasting, J.F. (2001) The rise of atmospheric oxygen. *Science* **293**, 819-820.
- Kasting, J.F. (2002) Life and the evolution of Earth's atmosphere. *Science* **296**, 1066-1068.
- Lee, P., Wang, L. y Feng, L. (2013) Characterization of a novel rieske-type alkane mono oxygenase system y *pusillimonas* sp. Strain T7-7. *J. Bacter.* **195**, 1892-1901



- Lehninger, A.L. (2009) *Principios en bioquímica*. Ediciones Omega. 1296pp.
- Levine, J.S., Hughes, R.E., Chameides, W.R. y Howell, W.E. (1979) N<sub>2</sub>O and CO production by electric discharges: atmospheric implication. *Geophys. Res. Lett.* **6**, 557-559.
- Levine, J.S., Gregory, G.L., Harvey, G.A., Howell, W.E., Borucki, W.J. y Orville, R.E. (1982) Production of nitrogen oxide by lightning on Venus. *Geophys. Res. Lett.* **9**, 893-896.
- Liu, X. and Shemansky, D. (2006) Analysis of electron impact ionization properties of methane. *J. Phys. Res.* **111**, A04303, doi:10.1029/2005JA011454.
- Luna, H., Cavalcanti, E.G., Nickles, J., Sigaud, M. y Montenegro, E.C. (2003) CH<sub>4</sub> ionization and dissociation by proton and electron impact. *J. Phys. B* **36**, 4717-4729.
- Lunine, J.I. (1999) *Earth: evolution of a habitable world*. Cambridge University Press, Cambridge, U.K. 319pp.
- Mancinelli, R.L. y McKay, C.P. (1988) The evolution of nitrogen cycling. *Origins Life Evol. Biosph.* **18**, 311-325.

- Masuoka, T. (1993) Single and double photoionization cross sections of nitric oxide(NO) and ionic fragmentation of  $\text{NO}^+$  and  $\text{NO}^{2+}$ . *Phys. Rev. A.* **48**, 1955-1963.
- Mcbride, N. (2004) *An introduction to the solar system*. Cambridge University Press. 412pp.
- Mckee,J. (2003) *Bioquímica: La base molecular de la vida*. McGraw Hill, 773 pp.
- Miller, S.L. (1953) A production of Amino Acids under possible primitive Earth conditions, *Science* **117**, 528-529.
- Miller, S.L. (1957) The formation of organic compounds on the primitive Earth. *Ann, NY. Acad. Sci.* **69**, 260 -274.
- Morrisson, R.T. y Boyd, R.N. (1998) *Química orgánica* (5ta edición). Pearson Educacion. 1474 pp.
- Navarro-González, R., Molina, M.J. y Molina, L.T. (1998) Nitrogen fixation by volcanic lightning in the early earth. *Geophys. Res. Lett.* **25**, 3123-3126.
- Navarro-González, R., Molina, M.J. y Molina, L.T. (2000) The chemistry of Archean volcanic lightning in *The Role of Radiation on the Origins of Life*, (M Akobayashi, Fujii y R. Navarro-Gonzalez, Editores), Kyoto University press, 121-141.

Navarro-González, R., Mckay, C.P. y Nna Mvondo, D. (2001 a) A possible nitrogen crisis for archaen life due to reduced nitrogen fixation by lightning, *Nature* **412**, 61-64.

Navarro-González, R., Villagran-Muniz, M., Sobral, H., Molina, L.T., y Molina, M.J. (2001 b) The physical mechanism of nitric oxide formation in simulated lightning *Geophys, Res Lett.* **28**, 3867-3870.

Nna Mvondo, D, Navarro-González, R., Mckay, C.P., Coll. P. y Raulin, F. (2001) Production of nitrogen oxides by lightning and coroneae discharges in simulated early Earth, Venus and Mars environments. *Adv. Space Res.* **27**, 217-233.

Nna Mvondo, D., Navarro-González, R. y Raulin, F. (2005) Nitrogen fixation by corona discharge on the early precambrian Earth. *Origins Life Evol. Biosph.* **35**, 401-409.

Nguyen, M.T., Le, H.T., Hajgato, B. y Veszpremi, T.I. (2013) Nitromethane methyl nitrate rearrangement: a persistent discrepancy between theory and experiment. *J. Phys. Chem. A*, 4288-4289.

Orgel, L.E. y Miller, S. (1974) *Origins of life on the Earth (Concepts of modern biology)*. Editorial Prentice-Hall, 229 pp.

Pavlov, A.A. y Kasting, J.F. (2001) UV shielding of NH<sub>3</sub> and O<sub>2</sub> by organic hazes in the Archean atmosphere. *J. Geophys. Res* **106**, 23267-23287.

Pavlov, A.A., Hurtgen, M.T., Kasting, J.F., y Arthur, M.A. (2003) Methane, rich Proterozoic atmosphere? *Geol.* 31, 87-90.

Postgate.J. (1998) *Nitrogen fixation*. Cambridge University press. 112pp.

Prasad, N. y Roscoe, S.M. (1996) Evidence of anoxic to oxic atmospheric change during 2.45-2.22 Ga from lower and upper sub-Horonian paleosols, Canada. *Catena* **27**,105-121.

Rahman, M., y Cooray, V. (2003) NO<sub>x</sub> generation in laser-produced plasma in air as a function of dissipated energy. *Optics Laser Techn.* **35**, 543-546.

Rauer,H., Gebauer, S., Paris, P.v., Cabrera, J., Godolt, M., Grenfell, J.L., Velu, A., Celsis, F., Hedelt, P. y Schreier,F. (2011) Potential biosignatures in super Earth atmospheres I. Spectral appearance of super-Earth's around M dwarfs. *Astron. Astrophys.* **A8**, 1-14.

Robertson, A.L., Roadt,J. Halevy,I. y Kasting, J.F. (2011) Greenhouse warming by nitrous oxide and methane in the Proterozoic Eon. *Geobiol.* **9**, 313-320.

Rosing,M., Bird,D., Sleep,N. y Bjerrum, C. (2010) No climate paradox under the faint early Sun. *Nature* **464**, 744-747.

- Sagan, C. y Chyba, C. (1997) The early faint sun paradox: organic shielding of ultraviolet-labile greenhouse gases, *Science* **276**, 1217-1221.
- Samarkin, V. A., Madigan, M.T., Bowles, M.W., Casciotti, K.L., Priscu, J.C., McKay, C.P., y Joye, S.B. (2010) Abiotic nitrous oxide emission from the hypersaline Don Juan pond in Antarctica. *Nature Geoscience* **3**, 341-344.
- Scallo, J., Kaltenecker, L., Segura, A., Fridlund, M., Ribas, I., Quikarov, Y.N., Grenfell, J.L., Rauer, H., Odert, P., Leitzinger, M., Celsis, F., Khodachenko, M.L., Eiroa, C., Kasting, J. y Lammer, H. (2007) M stars as targets for terrestrial exoplanet searches and biosignature detection. *Astrobiol.* **7**, 85-166.
- Schrag, D.P., Berner, R.A., Hoffman, P.F. y Halverson, G.P. (2002) On the initiation of a snowball Earth. *Geochemistry Geophysics Geosystems* **3**, doi:10.1029/2001gc000219.
- Seinfeld, J.H., (1996) *Atmospheric chemistry and physics*. Wiley-Interscience. 1326pp.
- Sheldon, N.D. (2006) Precambrian paleosols and atmospheric CO<sub>2</sub> levels. *Precambrian Research* **147**, 148-155.
- Sobral, H., Villagrán-Muniz, M., Navarro-González, R. y Raga, A.C. (2000) Temporal evolution of the shock wave and hot core air in laser induced plasma. *App. Phys. Lett.* **77**, 3158-3160.

- Stribling, R. y Miller, S. L. (1987) Energy yields for hydrogen cyanide and formaldehyde syntheses: The HCN and amino acid concentrations in the primitive ocean. *Origins of Life* **17**, 261-273.
- Summers, D.P. y Chang, S. (1993) Prebiotic ammonia from reduction of nitrate by iron (II) on the early Earth. *Nature* **365**, 630-633.
- Summers, D.P. y Khare, B. (2007) Nitrogen fixation on early Mars and other terrestrial planets: experimental demonstration of abiotic fixation reactions to nitrates and nitrites. *Astrobiol.* **7**, 333-341.
- Summers, D.P., Basa, R.C.B., Khare, B. y Rodoni, B. (2012) Abiotic nitrogen fixation on terrestrial planets: Reduction of NO to ammonia by FeS. *Astrobiol.* **12**, 107-114.
- Tian, F., Toon, O.B., Pavlov, A.A. y De Sterck, H. (2005) A hydrogen-rich early Earth atmosphere, *Science* **308**, 1014-1017.
- Tian, F., Kasting, J.F., y Zahnle, K. (2011) Revisiting HCN formation in Earth's early atmosphere. *Earth Planet. Sci. Lett.* **308**, 417-423.
- Tsang, W. y Herrohn, J.T. (1991) Chemical kinetic database for propellant combustion. I. Reactions involving NO, NO<sub>2</sub>, HNO, HNO<sub>2</sub>, HCN and N<sub>2</sub>O. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **20**, 609-663.

- Tyrell, T. (1999) The relative influences of nitrogen and phosphorus on oceanic primary production. *Nature* **400**, 525-531.
- Urey, H.C. (1952) On the early chemical history of the earth and the origin of life. *P.N.A.S. (USA)* **38**, 351-363.
- Vennesland, B., Conn, E.E., Knowles, C.J., Westley, J. y Wissing, F. (1981) *Cyanide in biology*. Academic press, London. 548pp.
- Von Paris, P., Rauer, H., Grenfell, J., Patzer, B., Hedelt, P., Stracke, B., Trautmann, T. y Schreir, F. (2008) Warming the early earth-CO<sub>2</sub> reconsidered. *Planetary and Space Science* **56**, 1244-1259.
- Walker, J.C.G. (1977) *Evolution of the Atmosphere*. Macmillan, New York, 318 pp.
- Walter, F.M. y Barry, C. (1991) In *The sun in time*, (Sonnet, C.P., Giampapa, M.S. y Matthews, M.S., Editores) University of Arizona Press, Tucson, Arizona. 633-657 pp.
- Yung, Y.L., y McLroy, M.B. (1979) Fixation of nitrogen in the prebiotic atmosphere. *Science* **203**, 1002-1004.
- Zahnle, K.J., Arndt, N., Cockel, C., Halliday, A., Nisbet, E., Selsis, F. y Sleep, N.N. (2006) Emergence of a habitable planet. *Space Sci Rev* **129**, 35-78.

Zahnle, K.J., Schaefer, L. y Fegley, B. (2010) Earth's earliest atmospheres. Cold Spring Harb Perspect Biol doi: 10.1101/cshperspect.a004895

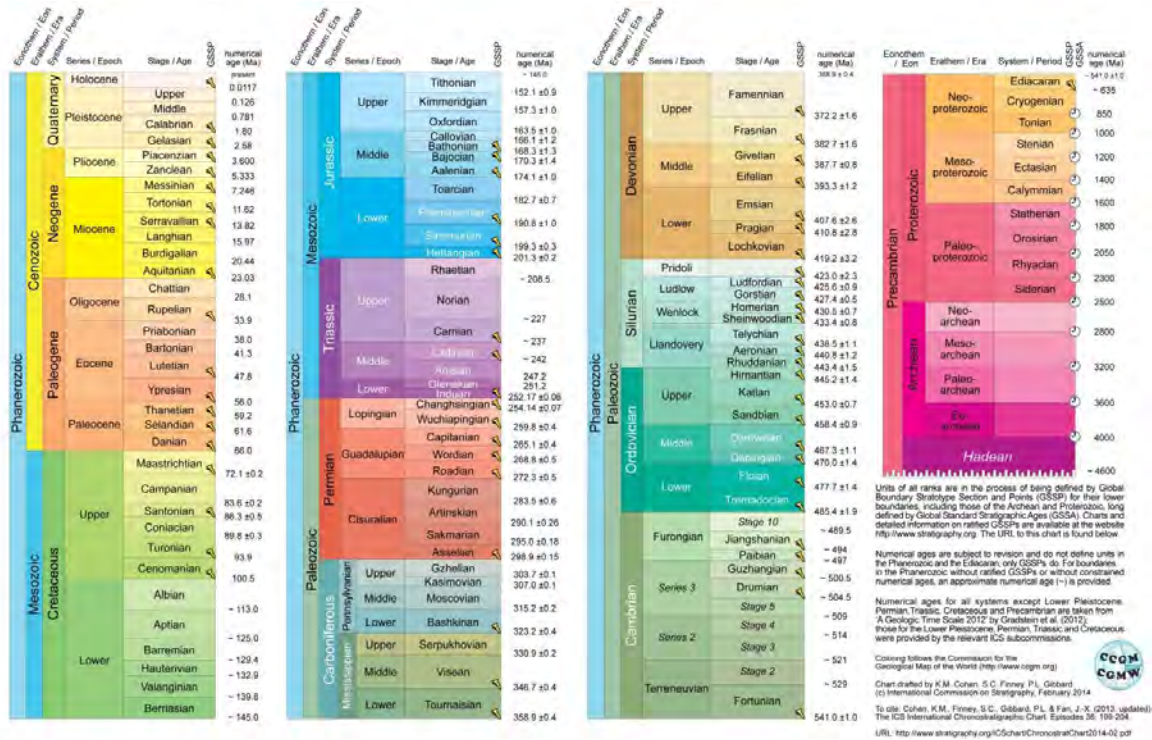
Zaslonko, I.S., Petrov, Y.P. y Smirnov, V.N. (1997) Thermal decomposition of nitromethane in shockwaves: the effect of pressure and collision partners. *Kinetics Catal.* **38**, 321-324.



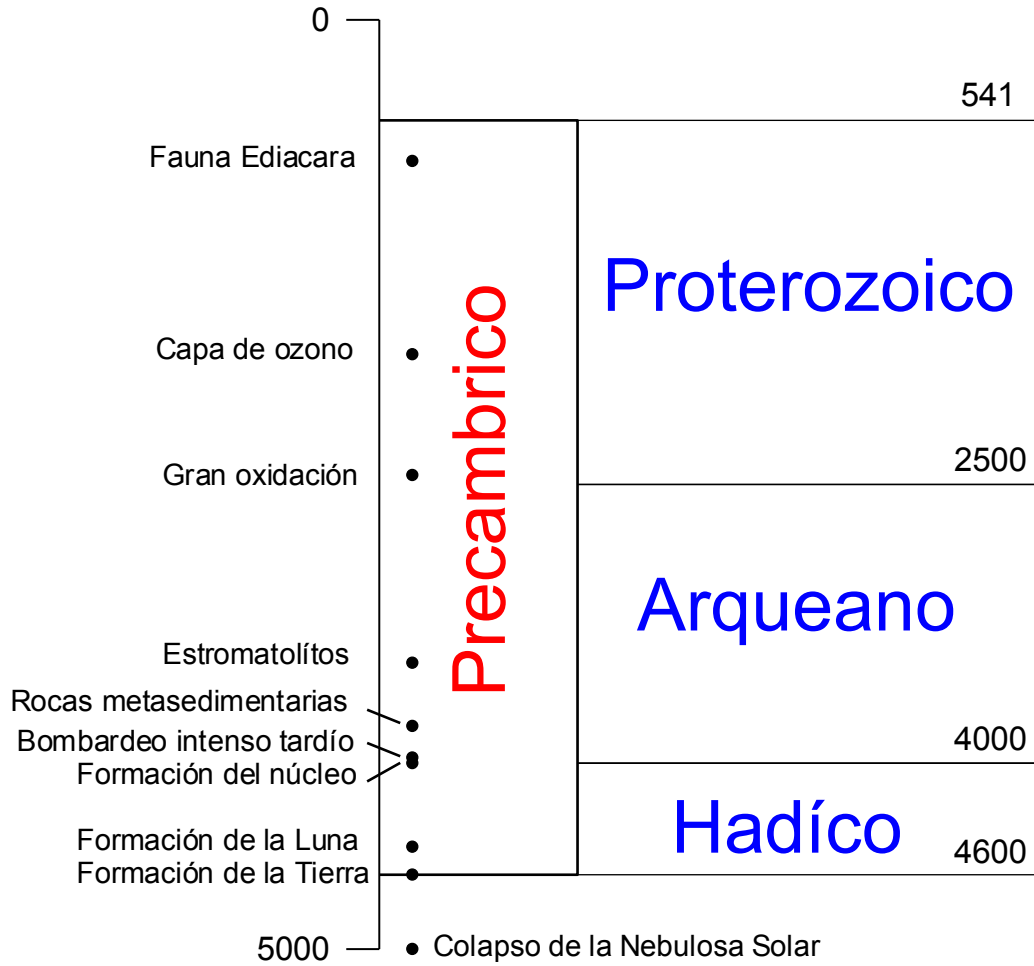
# CAPÍTULO NUEVE

## ANEXOS

Anexo A: Tabla Estratigráfica Internacional del 2014 ([www.stratigraphy.org](http://www.stratigraphy.org))



Anexo B: Escala de tiempo relevante para el proyecto.



Anexo C: Tabla de experimentos realizados en el proyecto.

% CH4	%CO2
0	0.8
0	1.8
0	3.8
0	5.8
0	7.8
0	9.8
0.01	1.2
0.01	2.2
0.01	4.2
0.01	6.2
0.01	8.2
0.01	10.2
0.1	1.0
0.1	2.0
0.1	4.0
0.1	6.0
0.1	8.0
0.1	10.0

Anexo D: Tabla de coeficientes lineales de la recta y polinomios de segundo y tercer orden obtenidos para los experimentos de nitrometano en diferentes atmósferas simuladas

<b>% CO2</b>	<b>Recta</b>	<b>2 Orden</b>	<b>3 Orden</b>	<b>Promedio</b>	<b>Desviación estándar</b>
	<b>0.1% CH4</b>				
<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>		
<b>1</b>	$3.9 \times 10^{13}$	$5.9 \times 10^{13}$	$9.3 \times 10^{13}$	$6.4 \times 10^{13}$	$2.7 \times 10^{13}$
<b>2</b>	$2.1 \times 10^{13}$	$2.0 \times 10^{13}$	$4.7 \times 10^{13}$	$2.9 \times 10^{13}$	$1.5 \times 10^{13}$
<b>4</b>	$4.7 \times 10^{13}$	$6.1 \times 10^{13}$	$7.4 \times 10^{13}$	$6.1 \times 10^{13}$	$1.3 \times 10^{13}$
<b>6</b>	$8.6 \times 10^{13}$	$4.2 \times 10^{12}$	$1.0 \times 10^{13}$	$7.6 \times 10^{12}$	$3.1 \times 10^{12}$
<b>8</b>	$4.9 \times 10^{13}$	$5.7 \times 10^{13}$	$1.1 \times 10^{14}$	$5.3 \times 10^{13}$	$5.6 \times 10^{12}$
<b>10</b>	$2.2 \times 10^{13}$	$6.6 \times 10^{13}$	$2.1 \times 10^{13}$	$2.6 \times 10^{13}$	$8.2 \times 10^{12}$
	<b>0.01% CH4</b>				
<b>1.2</b>	$2.0 \times 10^{13}$	$2.0 \times 10^{13}$	$2.1 \times 10^{13}$	$2.0 \times 10^{13}$	$7.0 \times 10^{11}$
<b>2.2</b>	$3.1 \times 10^{12}$	$3.2 \times 10^{12}$	$7.5 \times 10^{12}$	$4.6 \times 10^{12}$	$2.6 \times 10^{12}$

# CONGRESOS

---

39th COSPAR Scientific Assembly 2012

Life Sciences as Related to Space (F)  
Prebiotic Chemistry and the Origin of Life (F3.2)  
Consider as poster only.

## NITROGEN FIXATION BY LIGHTNING IN A METHANE-RICH EARLY ATMOSPHERE

Karina F. Navarro, karis.navarro@nucleares.unam.mx  
Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Mexico City, Mexico  
Rafael Navarro-Gonzalez, navarro@nucleares.unam.mx  
Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Mexico D.F., Mexico  
Christopher P. McKay, chris.mckay@nasa.gov  
NASA Ames Research Center, Moffett Field, United States

The composition of the early Earth's atmosphere is not known. Assuming that rapid weathering of fragments from impacts took place and efficient sequestration of carbon occurred in the Earth's mantle, the early atmosphere would have been mostly composed of molecular nitrogen ( $N_2$ ) with low concentrations of carbon dioxide ( $CO_2$ , less than 10%). In order to preserve the existence of oceans, it is required to warm up the atmosphere almost exclusively with methane ( $CH_4$ ) [1]. Predicted  $CH_4$  concentrations in the distant past range from few ppm to several thousand ppm. Photochemical models predict a production rate of hydrogen cyanide (HCN) of the order of 6 Tg/yr in a 3%  $CO_2$  atmosphere with 1000 ppm  $CH_4$  [2]. When the atmospheric levels of  $CO_2$  dropped to 0.3% but with  $CH_4$  levels of 1000 ppm, the production rate of HCN increased up to 20 Tg/yr [2]. The nitrogen fixation rate by lightning in atmospheres dominated by  $N_2$ , less than 10%  $CO_2$ , and the absence of  $CH_4$  has been reported by Navarro-Gonzalez et al. [3]. Here we report an experimental study of the effects of lightning discharges on the nitrogen fixation rate during the evolution of the Earth's early atmosphere from 10% to 0.5 %  $CO_2$  with  $CH_4$  concentrations from 0 to 10,000 ppm in  $N_2$ . Our results show that the main nitrogen fixation products by lightning are nitric oxide (NO), nitrous oxide ( $N_2O$ ) and methyl nitrite ( $CH_3ONO$ ). Preliminary estimates indicate that the production of NO is not dependent on the initial concentration of  $CH_4$ , and that its production rate decreases from about 0.02 Tg/yr to about 0.003 Tg/yr in atmospheres ranging from 10% to 0.5 %  $CO_2$ , respectively.  $N_2O$  is produced by lightning in the contemporaneous oxygenated Earth's atmosphere [4], but has not been detected in  $N_2$ - $CO_2$  mixtures in the absence of oxygen [5]. This is the first report for the production of  $CH_3ONO$  by lightning in the early atmosphere. Further analyses are underway to accurately determine the production rates of NO,  $N_2O$ , and  $CH_3ONO$  by lightning, and to understand their roles for chemical evolution and the early Earth's climate.

[1] Zahnle, K. J. Photochemistry of methane and the formation of hydrocyanic acid (HCN) in

the Earth's early atmosphere. *J. Geophys. Res.* 91, 2819-2834 (1986). [2] Tian, F., Kasting, J.F., and Zahnle, K. Revisiting HCN formation in Earth's early atmosphere. *Earth Planet. Sci. Lett.* 308, 417-423 (2011). [3] Navarro-Gonzalez, R., McKay, C.P. and Nna Mvondo, D. A possible nitrogen crisis for archaean life due to reduced nitrogen fixation by lightning, *Nature* 412, 61-64 (2001). [4] Levine, J.S., Hughes, R.E., Chameides, W.L., and Howell, W.E. N<sub>2</sub>O and CO Production by Electrical Discharges: Atmospheric Implications, *Geophys. Res. Lett.*,6, 557-559 (1979). [5] Nna Mvondo, D. Navarro-Gonzalez, R, McKay, C.P., Coll, P. and Raulin, F. Production of nitrogen oxides by lightning and coroneae discharges in simulated early Earth, Venus and Mars environments. *Adv Space Res.* 27(2), 217-223 (2001).



## Production of nitrogen oxides by lightning in a methane-rich early atmosphere

Karina Navarro (1), Rafael Navarro-Gonzalez (1), and Christopher McKay (2)

(1) Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Instituto de Ciencias Nucleares, Mexico City, Mexico (navarro@nucleares.unam.mx), (2) NASA Ames Research Center, Moffett Field, CA 94035, USA

The composition of the early Earth's atmosphere is not known. Assuming that rapid weathering of fragments from impacts took place and efficient sequestration of carbon occurred in the Earth's mantle, the early atmosphere would have been mostly composed of molecular nitrogen with low concentrations of carbon dioxide (less than percent). In order to preserve the existence of oceans, it is required to warm up the atmosphere almost exclusively with methane [1]. Predicted methane concentrations in the distant past range from few ppm to several thousand ppm. Photochemical models predict a production rate of hydrogen cyanide of the order of 6 Tg/yr in a 3 percent carbon dioxide atmosphere with 1000 ppm of methane [2]. When the atmospheric levels of carbon dioxide dropped to 0.3 percent but with the methane levels of 1000 ppm, the production rate of hydrogen cyanide increased up to 20 Tg/yr [2]. The nitrogen fixation rate by lightning in atmospheres dominated by molecular nitrogen, less than 10 percent carbon dioxide, and the absence of methane has been reported by Navarro-Gonzalez et al. [3]. Here we report an experimental study of the effects of lightning discharges on the nitrogen fixation rate during the evolution of the Earth's early atmosphere from 10 to 0.5 percent of carbon dioxide with methane concentrations from 0 to 10,000 ppm in molecular nitrogen. Our results show that the main nitrogen fixation products by lightning are nitric oxide, nitrous oxide and methyl nitrite. Preliminary estimates indicate that the production of nitric oxide is not dependent on the initial concentration of methane and that its production rate decreases from about 0.02 Tg/yr to about 0.003 Tg/yr in atmospheres ranging from 10 to 0.5 percent of carbon dioxide, respectively. Nitrous oxide is produced by lightning in the contemporaneous oxygenated Earth's atmosphere [4], but has not been detected in nitrogen-carbon dioxide mixtures in the absence of oxygen [5]. This is the first report for the production of methyl nitrite by lightning in the early atmosphere. Further analyses are underway to accurately determine the production rates of these nitrogen oxides by lightning, and to understand their role for chemical evolution and early Earth's climate.

Zahnle, K. J. Photochemistry of methane and the formation of hydrocyanic acid (HCN) in the Earth's early atmosphere. *J. Geophys. Res.* 91, 2819-2834 (1986); [2] Tian, F., Kasting, J.F., and Zahnle, K. Revisiting HCN formation in Earth's early atmosphere. *Earth Planet. Sci. Lett.* 308, 417-423 (2011); [3] Navarro-González, R., McKay, C.P. and Nna Mvondo, D. A possible nitrogen crisis for archaean life due to reduced nitrogen fixation by lightning. *Nature* 412, 61-64 (2001); [4] Levine, J.S., Hughes, R.E., Chameides, W.L., and Howell, W.E. N<sub>2</sub> and CO Production by Electrical Discharges: Atmospheric Implications. *Geophys. Res. Lett.*, 6, 557-559 (1979); [5] Nna Mvondo, D. Navarro-González, R., McKay, C.P., Coll, P. and Raulin, F. Production of nitrogen oxides by lightning and coronae discharges in simulated early Earth, Venus and Mars environments. *Adv Space Res.* 27(2), 217-223 (2001).

[SAO/NASA ADS](#) [Physics Abstract Service](#)

**Title:** Synthesis of nitrous oxide by lightning in the early anoxic Earth's atmosphere

**Authors:** [Navarro, K. F.](#); [Navarro-Gonzalez, R.](#); [McKay, C. P.](#)

**Affiliation:** AA(Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Mexico City, Mexico; [karis.navarro@nucleares.unam.mx](mailto:karis.navarro@nucleares.unam.mx)), AB(Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Mexico City, Mexico; [navarro@nucleares.unam.mx](mailto:navarro@nucleares.unam.mx)), AC(NASA Ames Research Center, Moffett Field, CA, USA; [cmckay@mail.arc.nasa.gov](mailto:cmckay@mail.arc.nasa.gov))

**Publication:** American Geophysical Union, Fall Meeting 2013, abstract #AE33B-0348

**Publication Date:** 12/2013

**Origin:** [AGU](#)

**Keywords:** 3324 ATMOSPHERIC PROCESSES Lightning, 5225 PLANETARY SCIENCES: ASTROBIOLOGY Early environment of Earth, 0469 BIOGEOSCIENCES Nitrogen cycling, 1610 GLOBAL CHANGE Atmosphere

**Bibliographic Code:** [2013AGUFMAE33B0348N](#)

**Abstract**

Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) was the main atmospheric component of the early Earth's atmosphere and exerted a key role in climate by maintaining a hydrosphere during a primitive faint Sun [1]; however, CO<sub>2</sub> was eventually removed from the atmosphere by rock weathering and sequestered in the Earth's crust and mantle [1]. Nitric oxide (NO) was fixed by lightning discharges at a rate of  $1 \times 10^{16}$  molecules J<sup>-1</sup> in CO<sub>2</sub> (50-80%) rich atmospheres [2]. As the levels of atmospheric CO<sub>2</sub> dropped to 20%, the production rate of NO by lightning rapidly decreased to  $2 \times 10^{14}$  molecules J<sup>-1</sup> and then slowly diminished to  $1 \times 10^{14}$  molecules J<sup>-1</sup> at CO<sub>2</sub> levels of about 2.5% [2]. In order to maintain the existence of liquid water in the early Earth, it is required to warm up the planet with other greenhouse gases such as methane (CH<sub>4</sub>) [3]. Here we report an experimental study of the effects of lightning discharges on the nitrogen fixation rate during the evolution of the Earth's early atmosphere from 10 to 0.8 percent of carbon dioxide with methane concentrations from 0 to 1,000 ppm in molecular nitrogen. Lightning was simulated in the laboratory by a plasma generated with a pulsed Nd-YAG laser [2]. Our results show that the production of NO by lightning is independent of the presence of methane but drops from  $3 \times 10^{14}$  molecules J<sup>-1</sup> in 10% CO<sub>2</sub> to  $5 \times 10^{13}$  molecules J<sup>-1</sup> in 1% CO<sub>2</sub>. Surprisingly, nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) is also produced at a rate of  $4 \times 10^{13}$  molecules J<sup>-1</sup> independent of the levels of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>.



N<sub>2</sub>O is produced by lightning in the contemporaneous oxygenated Earth's atmosphere at a comparable rate of  $(0.4-1.5) \times 10^{13}$  molecules J<sup>-1</sup> [4, 5], but was not detected in nitrogen-carbon dioxide mixtures in the absence of oxygen [6]. The only previously reported abiotic synthesis of N<sub>2</sub>O was by corona discharges in rich CO<sub>2</sub> atmospheres (20-80%) with a production rate of  $8 \times 10^{12}$  molecules J<sup>-1</sup> [6]; however at lower CO<sub>2</sub> (<20%) levels, N<sub>2</sub>O is no longer produced. Therefore, lightning in the early Earth's atmosphere was the main source of N<sub>2</sub>O in nitrogen dominated atmospheres. N<sub>2</sub>O is not known to have played a role in abiotic synthesis. It is not incorporated by microorganisms, and hence may not have had a role in the supply of reactive nitrogen to the biosphere. However, it is a powerful greenhouse gas and may have had a role in warming up the early Earth's atmosphere [7]. Lightning activity is enhanced in a warmer climate [8] and so the production of N<sub>2</sub>O by lightning may have had a positive feedback in increasing lightning activity resulting in more N<sub>2</sub>O production. N<sub>2</sub>O is also produced by microbial activity and has been suggested as a potential biosignature in the atmospheres of extrasolar planets [9]. Here we show that lightning can interfere with the remote detection of life using N<sub>2</sub>O as a biosignature. [1] Kasting, J.F.: 1993, *Science* 259, 920; [2] Navarro-González, R., et al.: 2001, *Nature* 412, 61; [3] Tian, F., et al.: 2011, *Earth Planet. Sci. Lett.* 308, 417; [4] Levine, J.S. et al.: 1979, *Geophys. Res. Lett.* 6, 557; [5] Hill, R.D. et al.: 1984, *J. Geophys. Res.* 89, 1411; [6] Nna Mvondo, D. et al.: 2005, *Origins Life Evol. Biosph.* 35, 401; [7] Roberson, A.L. et al., *Geobiology* 9, 313; [8] Williams, E.R.: 2004, *Atmos. Res.* 76, 272; and [9] Rauer, H.S. et al., *Astron. Astrophys.* 529, A8.

Life Sciences as Related to Space (F)  
Habitability in the Solar System and Beyond (F3.4)  
Consider for oral presentation.

**ABIOTIC PRODUCTION OF NITROUS OXIDE BY LIGHTNING. IMPLICATIONS FOR A FALSE POSITIVE IDENTIFICATION OF LIFE ON EARTH-LIKE PLANETS AROUND QUIESCENT M DWARFS**

Rafael Navarro-Gonzalez, navarro@nucleares.unam.mx  
Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Mexico D.F., Mexico  
Presenting author: **Karina F. Navarro**, karis.navarro@nucleares.unam.mx  
Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Mexico City, Mexico  
Christopher P. McKay, chris.mckay@nasa.gov  
NASA Ames Research Center, Moffett Field, United States

Nitrous oxide ( $N_2O$ ) is uniformly mixed in the troposphere with a concentration of about 310 ppb but disappears in the stratosphere (Prinn *et al.*, 1990);  $N_2O$  is mostly emitted at a rate of  $1 \times 10^{13}$  g  $yr^{-1}$  as a byproduct of microbial activity in soils and in the ocean by two processes: a) denitrification (reduction of nitrate and nitrite), and b) nitrification (oxidation of ammonia) (Maag and Vinther, 1996). The abiotic emission of  $N_2O$  in the contemporaneous Earth is small, mostly arising from lightning activity ( $2 \times 10^9$  g  $yr^{-1}$ , Hill *et al.*, 1984) and by reduction of nitrite by Fe(II)-minerals in soils in Antarctica (Samarkin *et al.*, 2010). Since  $N_2O$  has absorption bands in the mid-IR (7.8, 8.5, and 17  $\mu m$ ) that makes it detectable by remote sensing (Topfer *et al.*, 1997; Des Marais *et al.*, 2002), it has been suggested as a potential biosignature in the search for life in extrasolar planets (Churchill and Kasting, 2000). However, the minimum required concentration for positive identification is 10,000 ppb with missions like Terrestrial Planet Finder and Darwin (Churchill and Kasting, 2000). Therefore, it is not a suitable biomarker for extrasolar Earth-like planets orbiting stars similar to the Sun. Because  $N_2O$  is protected in the troposphere from UV photolysis by the stratospheric ozone layer, its concentration would decrease with decreasing oxygen ( $O_2$ ) concentrations, if the biological source strength remains constant (Kasting and Donahue, 1980). For a primitive Earth-like (Hadean) atmosphere dominated by  $CO_2$ , and no free  $O_2$ , the expected  $N_2O$  concentration would be about 3 ppb with the current microbial  $N_2O$  flux (Churchill and Kasting, 2000). The resulting  $N_2O$  spectral signature of this atmosphere would be undetectable unless the  $N_2O$  microbial flux would be  $10^4$  greater than its present value (Churchill and Kasting, 2000). Since this flux is unlikely, it is impossible to use it as a biomarker in anoxic  $CO_2$  dominated primitive Earth-like atmospheres. However, during the rise in atmospheric  $O_2$  at the start of the Proterozoic, the ocean became stratified (anoxic at the bottom and oxygenic at the surface). During this period, the emissions of  $N_2O$  were probably higher than today associated

with a stronger microbial activity in the early anoxic ocean layer (Grenfell *et al.*, 2011). Under this scenario, the predicted N<sub>2</sub>O concentration would be about 3920 ppb, considering 10% the current atmospheric O<sub>2</sub> concentrations, 100 times higher the current microbial N<sub>2</sub>O flux, and a fainter Sun (94.3%) (Grenfell *et al.*, 2011). This concentration would be still undetectable (Grenfell *et al.*, 2011). A completely different scenario could be expected in Earth-like planets orbiting M dwarfs, which are the most abundant stars in the galaxy, representing about 75% of the total stellar population. M stars exhibit a large range in activity levels from very low levels of chromospheric and coronal activity, the so-called “quiescent” to high levels, the so-called “active” states. Photochemical models predict that the N<sub>2</sub>O concentration would only increase to about 1,000 ppb for the current Earth orbiting an active M star, but surprisingly up to about 1,000 ppm for the current Earth orbiting a quiescent M star (Segura *et al.*, 2005). Therefore, N<sub>2</sub>O becomes a promising biomarker. Under this scenario it is important to constrain the abiotic sources of N<sub>2</sub>O under different atmospheric conditions to avoid a false positive identification of life.

Here we report an experimental study of the effects of lightning discharges on the nitrogen fixation rate during the evolution of the Earth’s early atmosphere from 10 to 1 percent of carbon dioxide in molecular nitrogen. We extended our study from no methane up to 1,000 ppm CH<sub>4</sub>, which would be applicable to the postbiotic Earth (Tian *et al.*, 2011). Lightning was simulated in the laboratory by a plasma generated with a pulsed Nd-YAG laser (Navarro-González *et al.*, 2001). Our results show that the energy yield of N<sub>2</sub>O slightly increases from 3.6x10<sup>13</sup> molecules J<sup>-1</sup> at 1% CO<sub>2</sub> to 4.7x10<sup>13</sup> molecules J<sup>-1</sup> at 10% CO<sub>2</sub>, and is independent of the initial methane concentration. It is unclear how the lightning flashing rate would have varied on the early Earth, and how different would be it on an Earth-like planet orbiting a quiescent M star; however, assuming that it is similar to the present value of about 1x10<sup>18</sup> J yr<sup>-1</sup> (Navarro-González *et al.*, 2001), our results imply that the production rate of N<sub>2</sub>O was about 2x10<sup>9</sup> g yr<sup>-1</sup>, about 5,000 times less the current microbial flux. This abiotic flux of N<sub>2</sub>O by lightning is about 200 times higher than that produced by corona discharges (Nna Mvondo *et al.*, 2005). Extrapolating this flux in Segura *et al.*’s (2005) model, an assuming no effect for the lack of atmospheric oxygen, implies a N<sub>2</sub>O concentration of 200 ppb. This value could be underestimated if lightning activity would be enhanced on Earth-like planets orbiting a quiescent M star. However, we conclude that lightning activity could not interfere with the remote detection of life using N<sub>2</sub>O as a biosignature.

#### References:

- Churchill, D. and Kasting, J.: 2000, Nitrous oxide in the early atmosphere: A marker for life? *ESA SP* 451.
- Des Marais, D.J., Harwit, M.O., Jucks, K.W., Kasting, J.F., Lin, D.N.C., Lunine, J.I., Schneider, J., Seager, S., Traub, W.A., and Woolf, N.J.: 2002, Remote Sensing of Planetary Properties and Biosignatures on Extrasolar Terrestrial Planets, *Astrobio.* **2**, 153-181.
- Grenfell, J.L., Gebauer, S., von Paris, P., Godolt, M., Hedelt, P., Patzer, A.B.C., Stracke, B., and Rauer, H.: 2011, Sensitivity of biomarkers to changes in chemical emissions in the Earth’s Proterozoic atmosphere, *Icarus* **211**, 81-88.
- Hill, R.D., Rinker, R.G., and Coucouvinos, A.: 1984, Nitrous oxide production by lightning, *J. Geophys. Res.* **89**, 1411-1421.
- Kasting, J.F. and Donahue, T.M.: 1980. The evolution of atmospheric ozone. *J. Geophys. Res.* **85**, 3255-3263.
- Maag, M., and Vinther, F.P.: 1996, Nitrous oxide emission by nitrification and denitrification in different soil types and at different soil moisture contents and temperatures. *Appl. Soil Ecol.*

4, 5–14.

Navarro-González, R., McKay, C.P. and Nna Mvondo, D.: 2001, A possible nitrogen crisis for Archaean life due to reduced nitrogen fixation by lightning. *Nature* **412**, 61-64.

Nna Mvondo, D., Navarro-González, R., Raulin, F., and Coll, P.: 2005, Nitrogen fixation by corona discharge on the early precambrian Earth. *Origins Life Evol. Biosph.* **35**, 401-409.

Prinn, R., Cunnold, D., Rasmussen, R., Simmonds, P., Alyea, F., Crawford, A., Fraser P., and Rosen R.: 1990, Atmospheric emissions and trends of nitrous oxide deduced from 10 years of ALE-GAGE data. *J. Geophys. Res.* **95**, 18369–18385.

Samarkin, V.A., Madigan, M.T., Bowles, M.W., Casciotti, K.L., Priscu, J.C., McKay, C.P., and Joye, S.B.: 2010, Abiotic nitrous oxide emission from the hypersaline Don Juan Pond in Antarctica. *Nature Geosci.* **3**, 341-344.

Segura, A., Kasting, J.F., Meadows, V., Cohen, M., Scalo, J., Crisp, D., Butler, R.A.H., and Tinetti, G.: 2005, Biosignatures from Earth-Like Planets Around M Dwarfs. *Astrobiology* **5**, 706-725.

Tian, F., Kasting, J.F. and Zahnle, K.: 2011, Revisiting HCN formation in Earth's early atmosphere. *Earth Planet. Sci. Lett.* **308**, 417-423.

Topfer T., Petrov, K.P., Mine Y., Jundt D., Curl, R.F. and F.K. Tittel: 1997, Room-temperature mid-infrared laser sensor for trace gas detection. *Appl. Optics* **36**, 8042-8049.