



00577⁷
247

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LOS
PROCESOS DE DESCARGAS CORONA
EN LA TROPOSFERA DE TITAN

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS QUIMICAS
(Q . A N A L I T I C A)
P R E S E N T A
Q. SANDRA IGNACIA RAMIREZ JIMENEZ

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D.F., MAYO DE 1998.

261649



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



FACULTAD DE QUÍMICA
DIRECCIÓN

UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

ING. LEPOLDO SILVA GUTIÉRREZ
Director General de la Administración Escolar
Presente.

AT'N: Lic. Antonio Díaz García
Jefe de la Unidad de Registro e Información

Me es grato informarle que la alumna Q. SANDRA IGNACIA RAMÍREZ JIMÉNEZ presentará próximamente su examen para obtener el grado de Maestría en Ciencias Químicas (Química Analítica) ante el siguiente jurado:

Presidente:	M. en C. Santiago Capella Vizcaíno
Primer Vocal	Dr. Vladimir Basiuk (ICN)
Secretario:	Dra. Luz Elena Vera Avila
Primer Suplente:	M. en C. Francisco Rojo Callejas
Segundo Suplente:	Dr. Octavio Reyes Salas

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Ciudad Universitaria, D. F., 15 de agosto de 1997.

El Director

Dr. Enrique R. Bazúa Rueda

C.c.p. Integrantes del Jurado
C.c.p. Coordinador de Área
C.c.p. Departamento de Control Escolar
C.c.p. Interesado
*ggm.

El presente trabajo de tesis se desarrolló en el Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios del Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México bajo la dirección del Dr. Rafael Navarro González y con el apoyo de los proyectos de investigación CONACyT-1843-OE9211, -F32E-9211, -4282-E9406 y DGAPA-IN100393, -IN102796.

AGRADECIMIENTOS

De manera muy especial agradezco al Dr. Rafael Navarro González por su gran calidad humana, por la confianza que siempre me ha manifestado y por esa permanente actitud de excelente investigador con la que ha dirigido este trabajo de tesis que ahora me permite concluir una etapa muy significativa de mi formación profesional.

Agradezco también al Dr. Vladimir Basiuk por ser un buen guía y un gran amigo,

al Instituto de Ciencias Nucleares de la U N A M por las facilidades que como estudiante adscrita me ha otorgado,

al Sr. Salvador Ham Lizardi por realizar tan diligentemente la manufactura de los reactores de vidrio utilizados,

a todos los profesores de la U N A M que han compartido sus conocimientos conmigo,

a Alfredo por ser un buen compañero y amigo,

a mi madre y a mi padre, así como a mis hermanos por creer en mí y apoyarme siempre.

RESUMEN

La atmósfera de Titán, el satélite más grande de Saturno, esta compuesta de nitrógeno (65-98%), metano (1.8-10%), hidrógeno (0.2-0.6%) y trazas de otras moléculas como hidrocarburos y compuestos nitrogenados y oxigenados. Estos últimos, producto de las reacciones químicas inducidas por diferentes fuentes de energía en la atmósfera del satélite.

Numerosos son los experimentos que se han diseñado para explicar la formación de compuestos orgánicos en la atmósfera de Titán. En ellos se ha utilizado radiación ultravioleta, partículas energéticas, descargas eléctricas de tipo chispa o plasmas inducidos por láser para irradiar atmósferas simuladas de muy variada composición. Estos experimentos reproducen la incidencia de radiación solar y la ocurrencia de relámpagos como las fuentes energéticas de mayor importancia para el desarrollo de una química atmosférica. Sin embargo, la comprobada ausencia de relámpagos en Titán y las condiciones de su atmósfera que hacen necesaria la presencia de alguna otra forma de actividad eléctrica para que participe en los procesos de transformación de los componentes de la atmósfera del satélite, permiten proponer a las descargas eléctricas de tipo corona como la fuente de energía generada entre las nubes de metano de la parte baja de la atmósfera del satélite. La presente investigación tiene como objetivo principal estudiar la química inducida por las descargas de tipo corona en una atmósfera que simula la troposfera de Titán, analizando la dependencia que la polaridad de las descargas tiene en la producción de especies orgánicas en fase gaseosa, así como el efecto que la cantidad de energía depositada en el sistema estacionario utilizado tiene en el rendimiento de tales especies.

Las especies químicas producidas son principalmente hidrocarburos y nitrilos saturados y algunos homólogos insaturados. Las descargas corona de polaridad positiva forman el mismo tipo de compuestos que las de polaridad negativa aunque la producción es un orden de magnitud mayor en el caso de las coronas positivas. Los resultados encontrados guardan una relación estrecha con las observaciones realizadas del satélite desde la Tierra y por sondas espaciales ya que todas las especies químicas producidas en este estudio han sido detectados en Titán. Demuestran además que puede desarrollarse una química orgánica compleja en la parte baja de la atmósfera del satélite que permite la fijación abiótica del nitrógeno.

CONTENIDO

1. INTRODUCCION	1
1.1. PROPIEDADES FISICAS Y PLANETARIAS DE TITAN	2
1.2. ORIGEN DE LA ATMOSFERA DE TITAN	4
1.3. COMPOSICION Y PROPIEDADES DE LA ATMOSFERA DE TITAN	7
1.4. FUENTES DE ENERGIA DE LA ATMOSFERA DE TITAN	12
1.5. EXPERIMENTOS REALIZADOS EN ATMOSFERAS SIMULADAS DE TITAN	19
1.5.1. EXPERIMENTOS CON RADIACION ULTRAVIOLETA	20
1.5.2. EXPERIMENTOS CON PARTICULAS ALTAMENTE ENERGETICAS	21
1.5.3. EXPERIMENTOS CON DESCARGAS ELECTRICAS	22
2. OBJETIVOS	26
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	27
3.1. PREPARACION DE LA TROPOSFERA SIMULADA DE TITAN	27
3.2. DISEÑO DE LOS REACTORES UTILIZADOS EN LA EXPERIMENTACION	31
3.3. GENERACION DE LAS DESCARGAS CORONA	34
3.4. CONDICIONES DE LA IRRADIACION	35
3.5. CALCULO DE LA ENERGIA DISIPADA POR LAS DESCARGAS CORONA	36
3.6. CONDICIONES DEL ANALISIS CUALITATIVO Y CUANTITATIVO	38

4. RESULTADOS Y DISCUSION	46
5. CONCLUSIONES	81
6. APENDICE A. ESPECTROS DE MASAS E INFRARROJO DE LAS ESPECIES QUIMICAS PRODUCIDAS POR DESCARGAS CORONA	83
7. APENDICE B. GRAFICAS DE PRODUCCION DE LAS ESPECIES QUIMICAS FORMADAS POR DESCARGAS CORONA	117
8. REFERENCIAS	121

1. INTRODUCCION

La síntesis de compuestos orgánicos así como la relación entre los procesos químicos y físicos que ocurren en ambientes planetarios extraterrestres, con el origen y distribución de la vida en la Tierra, son algunos de los tópicos importantes de la llamada Exobiología, entendida como la rama de la biología que permanece en la búsqueda de indicios de vida en ambientes diferentes al terrestre. Entre los cuerpos celestes de importancia para esta disciplina se cuentan planetas como Marte, Júpiter y Saturno, los satélites Titán y Europa y últimamente los cometas (Raulin et al., 1992b; Clarke y Ferris, 1997). De estos cuerpos, Titán se destaca debido a su similitud con la Tierra primitiva en términos de sus propiedades físicas (ambientes líquidos superficiales y/o subterráneos y una atmósfera densa), fuentes de energía (electrones energéticos y radiación solar UV), procesos evolutivos (ocurrencia de reacciones químicas complejas, procesos de precipitación, erosión, vulcanismo e impactos con otros cuerpos) (Raulin et al., 1994; Lunine y McKay, 1995) y por la riqueza de su ambiente en compuestos orgánicos (Raulin et al., 1992a y b). Son estas condiciones las que hacen que se considere a Titán como un laboratorio ideal para estudiar los procesos de evolución química bajo condiciones naturales, que si bien no corresponden exactamente a aquellas que imperaban en la Tierra primitiva, proporcionan de cualquier forma elementos que permiten comprender mejor la compleja conexión de las reacciones químicas productoras de especies orgánicas basadas principalmente en los elementos nitrógeno y carbono, con el surgimiento de la vida en la Tierra.

1.1. Propiedades físicas y planetarias de Titán

Titán es la luna más grande de Saturno, ocupa la segunda posición dentro del Sistema Solar en cuanto a su tamaño. Es un cuasi-planeta (Raulin et al., 1992b) cuyas propiedades físicas y planetarias se resumen en la tabla 1. Fue descubierto en 1655 por Christian Huygens y desde entonces se mantiene como un cuerpo extraterrestre único y de interés científico debido principalmente a su densa atmósfera cuyas características semirreductoras y la presencia de diferentes fuentes de energía permiten la síntesis de compuestos orgánicos (Raulin et al., 1992a).

Tabla 1. Características físicas y planetarias de Titán*

Radio	2575 km
Masa	1.346×10^{26} kg
Gravedad en la superficie	135 cm s^{-1}
Densidad media	1.881 g cm^{-3}
Proporción roca:hielo	~ 52:48 (en masa)
Distancia al Sol	9.546 UA
Distancia a Saturno	1.226×10^6 km
Periodo de orbita (duración del día)	15.95 días terrestres
Periodo de orbita alrededor del Sol	30 años
Inclinación respecto al Sol	26.1°
Albedo	0.20
Flujo solar	1.1 % del terrestre
Presión en la superficie	1496 ± 20 mbar
Temperatura	
Superficie	94 K
Tropopausa (42 km)	71.4 K
Estratopausa (200 km)	170 K
Exobase (1600 km)	186 ± 20 K

* Información tomada de Hunten et al., 1984.

La masa de Titán (tabla 1) es suficiente para retener una atmósfera, la cual se extiende hasta 1600 km (Hunten et al., 1984). Permite sin embargo, el escape de hidrógeno molecular. La densidad del satélite sugiere que su interior está formado por cantidades aproximadamente iguales de hielos y rocas. La visión actual corresponde a un centro rocoso rodeado por capas de clatratos de agua-amoniaco y agua-metano, es decir, estructuras cristalinas formadas por moléculas de agua que albergan en su interior moléculas de amoniaco o de metano (Atreya et al., 1978). Titán se encuentra a 9.546 unidades astronómicas (UA¹) del Sol por lo que la luz solar incidente es de solamente el 1.1% respecto a la cantidad que recibe la Tierra (tabla 1). Cálculos basados en la emisión de radiación ultravioleta de la ionosfera de Titán predicen que ésta es la fuente de energía más importante del satélite (Gan et al., 1992; Strobel et al., 1992).

La atmósfera de Titán fue evidenciada por Comas Solá en 1908 y confirmada en 1944 por Kuiper al descubrir en el infrarrojo bandas de metano gaseoso. En 1978 Hunten encuentra difícil explicar la intensidad de las bandas observadas por Kuiper pensando solamente en una atmósfera de metano, por lo que sugiere la presencia de otros o al menos otro constituyente mayoritario además del metano. Es hasta 1980 que la nave Viajero 1 encuentra que la atmósfera está compuesta principalmente de nitrógeno además de metano, hidrógeno y otros compuestos orgánicos.

En la atmósfera de Titán, la temperatura varía entre los 71.4 y los 186 (± 20) K. El valor mínimo se registra en la tropopausa a una altitud de entre 40 y 50 km (Lunine, 1993) en donde la presión es de 0.128 bar (Hunten et al., 1984). En la superficie la temperatura es de 94 K y la presión es de 1.5 bar (Hunten et al., 1984; Clarke y Ferris, 1997). Por arriba de la estratopausa (~200 km), la temperatura se mantiene en 170 K pero la presión disminuye desde 0.1 bar. Temperaturas de 186 (± 20) K se encuentran a partir de los 300 km. Los perfiles de temperatura y presión se ilustran en la figura 1.

¹ 1 UA = 1.5×10^8 km, distancia promedio de la Tierra al Sol

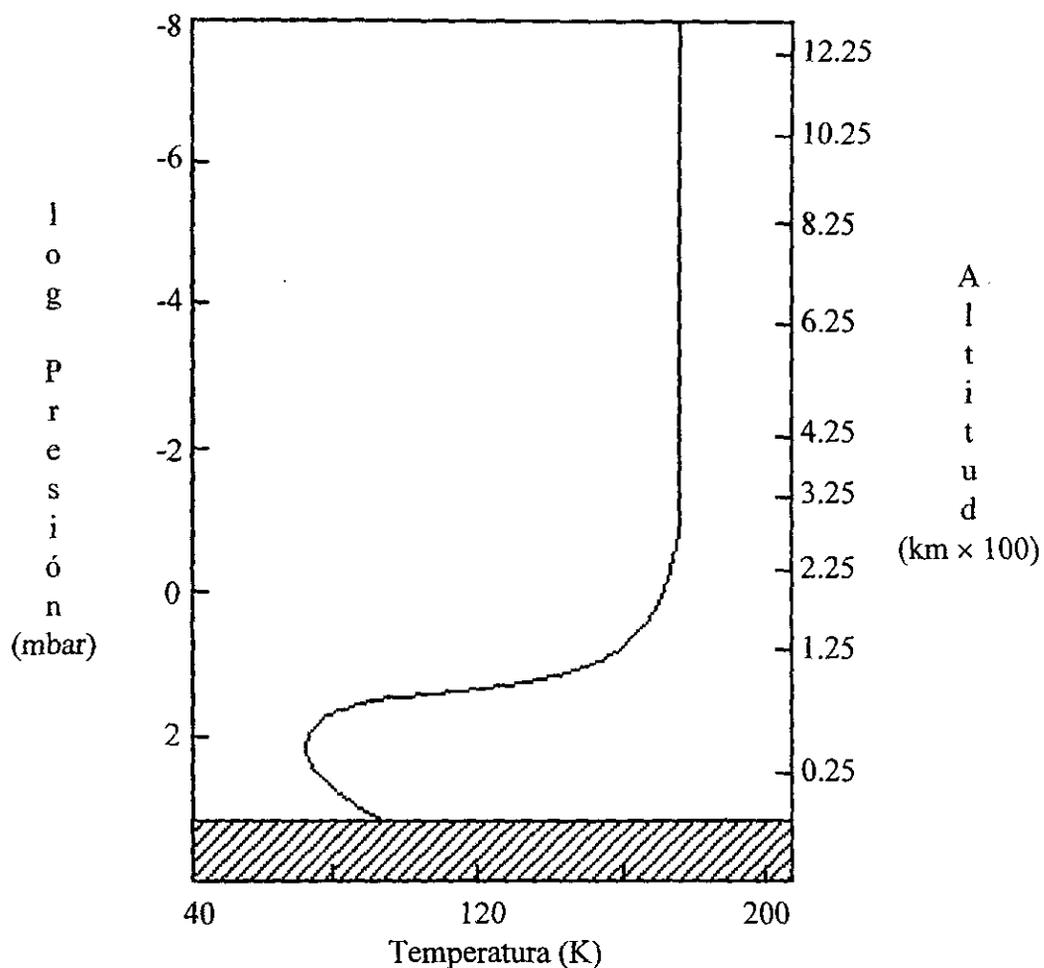


Figura 1. Perfiles de temperatura y presión de la atmósfera de Titán derivados de los experimentos realizados por la nave Viajero 1 en 1980. (Adaptada de Sagan et al., 1992).

1. 2. Origen de la atmósfera de Titán

Titán posee una atmósfera debido a que la órbita que describe alrededor de Saturno lo ubica en la magnetosfera de este planeta durante una trayectoria pequeña (Atreya et al., 1986). Esto favorece un bombardeo suave de partículas energéticas en la atmósfera en contraste con la situación de las lunas de Júpiter, las cuales permanecen expuestas todo el tiempo a la magnetosfera de ese planeta. La entrada de partículas energéticas atenuadas como electrones

interplanetarios, electrones y protones de la magnetosfera de Saturno y protones del viento solar hacia Titán, además de la radiación ultravioleta, facilita la formación de compuestos que se van agregando a la atmósfera ya existente evitando su pérdida (Clarke y Ferris, 1997). Las bajas temperaturas de Titán, resultado de su ubicación con respecto al Sol, aumentan la posibilidad de que los gases volátiles producidos queden atrapados en sistemas cristalinos de agua (clatratos) y se condensen en el interior del satélite para después ser lentamente liberados y agregados a la atmósfera. Estas bajas temperaturas reducen también la posibilidad de que las moléculas formadas alcancen la velocidad de escape del satélite y se pierdan (Clarke y Ferris, 1997).

Explicar el origen de la atmósfera del satélite no es sencillo. La existencia en grandes cantidades de nitrógeno, un gas normalmente ubicado en ambientes oxidantes, simultáneamente con la presencia de metano, un gas característico de ambientes reductores, sugieren que la atmósfera actual no es de origen primario sino que más bien es el producto de varios procesos evolutivos.

Los modelos actuales de la evolución de la atmósfera de Titán identifican dos épocas. La primera, cuya duración se estima en aproximadamente 1×10^8 años, contempla la formación de clatratos en un núcleo rocoso seguida de un calentamiento y el posterior degasamiento de compuestos volátiles a partir de los clatratos formados. Este proceso originaría una atmósfera de igual composición que la nebulosa a partir de la cual se formaron los clatratos de Titán. La segunda época, todavía presente, se caracteriza por los procesos de fotólisis y radiólisis que sufren los componentes de la atmósfera primitiva y que originan una gama más amplia de especies químicas (Lunine et al., 1989; Clarke y Ferris, 1997).

El valor de la densidad del núcleo de Titán (tabla 1) indica que éste se encuentra ligeramente enriquecido en silicatos, lo que significa que el material atrapado en el núcleo difícilmente corresponde a una fracción de la nebulosa solar. Esto conduce a la disyuntiva por saber si la formación del núcleo de Titán se realizó en ambientes reductores y se incorporó

metano a los clatatos o bien, si ocurrió en ambientes oxidantes y lo que se incorporó fue monóxido de carbono (Morrison et al., 1986; Clarke y Ferris, 1997).

Si la formación del núcleo del satélite se realizó en un ambiente reductor, el calentamiento sucesivo originó la evaporación de agua de los clatatos con la consiguiente liberación de metano. La pequeña abundancia de este gas en la atmósfera, comparada con la abundancia del nitrógeno hace pensar que este último gas no proviene de procesos de degasamiento como el metano, sino de procesos de fotólisis del amoníaco, un compuesto que es generalmente aceptado como constituyente de las nebulosas primitivas reductoras (Hunten et al., 1984). Por otro lado, si la nebulosa a partir de la cual se formó el núcleo de Titán era más bien oxidante, el degasamiento de los clatatos produciría cantidades aproximadamente iguales de monóxido de carbono y de nitrógeno, a la vez que cantidades menores de metano. La atmósfera actual contiene muy poco monóxido de carbono, lo cual significa que debió haber ocurrido algún proceso que disminuyera la concentración de este gas. La conversión fotolítica del monóxido en bióxido de carbono seguida por la condensación de éste último, es una posibilidad (Hunten et al., 1984). La baja concentración de metano presente en la atmósfera actual y la incertidumbre de que la formación de bióxido de carbono haya sido suficiente para eliminar una gran cantidad de monóxido de carbono, son hechos que llevan a la conclusión de que la formación de Titán ocurrió a partir de una nebulosa reductora proto-Saturniana (Lunine et al., 1989).

Zahnle et al., (1992) argumentan que la atmósfera pudo haberse originado como resultado de la liberación de gases debida a impactos cometarios sufridos por el satélite. Los cometas contienen nitrógeno, por lo tanto su producción a partir de amoníaco no es indispensable y una variedad de compuestos orgánicos, entre ellos el metano y el etano. Además, el hecho de que Titán se encuentre tan alejado del Sol (tabla 1) ocasiona que la aceleración gravitacional de un cometa debida a este astro sea lo suficientemente baja para permitir al satélite capturar a los gases liberados por el cometa al impactarse y evitar al mismo tiempo que el cometa arrastre a la atmósfera presente (Clarke y Ferris, 1997).

1.3. Composición y propiedades de la atmósfera de Titán

Las observaciones realizadas por la nave *Viajero 1* mejoraron significativamente el conocimiento de la composición de la atmósfera de Titán. Ahora se sabe con certeza que su peso molecular medio es de 28.6 uma, lo que confirma que el nitrógeno es el componente principal (Hunten et al., 1984), y que debido a las reacciones químicas inducidas entre el nitrógeno y el metano por las diferentes fuentes de energía que se depositan en Titán (figura 2) se forman hidrocarburos ligeros, nitrilos y compuestos de peso molecular mayor. El destino de estos últimos componentes es formar agregados sólidos que originan las nieblas rojo-naranja-amarillentas de Titán (Cabane y Chassefière, 1995). Además de estos constituyentes, la atmósfera contiene compuestos oxigenados (monóxido y bióxido de carbono), hidrógeno y probablemente argón. La tabla 2 presenta la composición química de la estratosfera de Titán.

La mayoría de las especies detectadas hasta ahora en Titán son hidrocarburos saturados e insaturados. Los únicos representantes de compuestos nitrogenados son los nitrilos. La abundancia de estos dos tipos de especies químicas es más importante hacia el polo norte, la zona de mayor superficie territorial (Coustenis, 1992). Respecto a los compuestos oxigenados, los datos más recientes indican que el monóxido de carbono tiene una fracción mol más uniforme en la troposfera que en la estratosfera (Raulin et al., 1992b). Esto podría deberse a que parte de este compuesto desciende hacia la troposfera para disolverse y congelarse en el océano de Titán o bien, a que se absorbe en los aerosoles formadores de las nieblas y ahí se mantiene, evitando de esta manera a las reacciones de fotólisis de la parte alta de la atmósfera (Chassefière y Cabane, 1995). A la fecha no hay evidencias que permitan explicar este gasto de monóxido de carbono en la estratosfera.

Se estima que el argón es un gas que podría constituir al menos el 20% de la atmósfera de Titán, aunque esto no se ha corroborado aún. La presencia de argón se infiere debido a que el peso molecular medio de la atmósfera es exactamente de 28.6 uma, un valor algo mayor que 28 el cual correspondería a una atmósfera de nitrógeno puro. Para explicar este valor se necesita de

Tabla 2. Composición química de la estratosfera de Titán*

Constituyente	Fórmula molecular	Fracción mol en el ecuador (en el polo norte)
Nitrógeno	N ₂	0.650 - 0.980
Metano	CH ₄	0.018 - 0.100
Hidrógeno	H ₂	0.002
Argón	Ar	0.000 - 0.200
Etano	C ₂ H ₆	1.3×10^{-5} (1.3×10^{-5})
Eteno	C ₂ H ₄	9.0×10^{-8} (3.0×10^{-6})
Etino	C ₂ H ₂	2.2×10^{-6} (3.5×10^{-6})
Propano	C ₃ H ₈	7.0×10^{-7} (5.0×10^{-7})
Propino	C ₃ H ₄	4.4×10^{-9} (4.1×10^{-8})
1,3-Butadieno	C ₄ H ₆	1.4×10^{-9} (3.4×10^{-8})
Metano-d	CH ₃ D	1.1×10^{-5}
Metanonitrilo	HCN	1.6×10^{-7} (1.4×10^{-6})
Propinonitrilo	HC ₃ N	$\leq 1.5 \times 10^{-9}$ (1.7×10^{-7})
Etanodinitrilo	C ₂ N ₂	$\leq 1.5 \times 10^{-9}$ (1.1×10^{-8})
Monóxido de carbono	CO	$5.0 \pm 1 \times 10^{-5}$
Dióxido de carbono	CO ₂	1.4×10^{-8} ($\leq 7.0 \times 10^{-9}$)

* Información tomada de Hunten et al., 1984.

un gas pesado y con una presión de vapor lo suficientemente alta para que pueda distribuirse uniformemente en la atmósfera, el argón parece ser un buen candidato (Hunten et al., 1984).

La troposfera de Titán esta cubierta por capas de nieblas o aerosoles que se han observado desde los 200 km hasta los 500 km de altitud. La superficie del satélite está escondida debajo de al menos tres capas de estas nieblas. Las dos capas visibles se localizan entre los 200 km y 360 km (Morrison et al., 1986; Hunten et al., 1984; Atreya, 1986). Las altitudes reportadas para la capa más exterior, visible en el ultravioleta varían desde 500 km hasta 1000 km (Morrison et al., 1986; Atreya, 1986). El valor promedio del radio de las

partículas que forman a estas nieblas oscila entre 0.1 y 0.4 μm de acuerdo a los resultados de los cálculos realizados por Rages, et al. (1983), Tomasko y Smith (1982) y West et al. (1983). Se ha sugerido que el origen de estas nieblas son las reacciones de fotólisis que ocurren a partir de la estratosfera. Las temperaturas de alrededor de 70 K en la estratosfera baja y la presencia de estas partículas ayudan a que la mayoría de los compuestos orgánicos presentes a estos niveles se condensen (Raulin et al., 1992a).

Los modelos propuestos para la atmósfera del satélite antes de que ésta fuera formalmente analizada proponían una fracción mol de metano que oscilaba entre 0.2 y 10.4%. Con toda esta cantidad de metano y las temperaturas de la troposfera (71 K a 94 K), se especulaba acerca de la condensación del metano y consecuentemente sobre la existencia de nubes (Toon et al., 1988). De manera indirecta, la posible existencia de un océano (Lunine et al., 1983) apoyaba también la idea de la condensación del metano.

En Titán, un océano se justifica por la conversión irreversible del metano en hidrocarburos ligeros, principalmente etano, así como por las bajas temperaturas de la atmósfera de Titán (tabla 1). Su presencia origina condiciones de saturación a nivel de la superficie y por lo tanto presencia de nubes. Por la naturaleza del océano, un fluido compuesto de nitrógeno, metano, propano y posiblemente argón disueltos en etano, es lógico pensar que la presión de vapor del metano disminuya, hecho que impediría su condensación exactamente encima de la superficie, pero no a unos 40 km de altitud, nivel de la tropopausa, que es en donde la temperatura alcanza su valor mínimo (Lunine et al., 1983).

En 1980, cuando la nave *Viajero 1* sobrevoló a Titán, realizó mediciones en la región del infrarrojo desde varios ángulos de emisión y encontró, como resultado de estos análisis, absorciones fuertes de los 200 cm^{-1} a los 600 cm^{-1} . Se sabe que el metano condensado presenta absorciones en la región de los 230 cm^{-1} y cerca de los 500 cm^{-1} por lo que Samuelson et al. (1981) y Courtin (1982) proponen que la absorción observada se debe a nubes de metano. Estos resultados son hasta la fecha la evidencia mayormente aceptada que justifica la presencia de

nubes en el satélite (Hanel et al., 1981; Samuelson et al., 1981; Courtin, 1982; Thompson y Sagan, 1984).

La formación de las nubes en Titán puede explicarse siguiendo el modelo de Toon et al. (1988). Las propiedades que en base a este modelo se infieren para las nubes de Titán están resumidas en la tabla 3, en donde se contrastan con las propiedades de las nubes terrestres. Se sugiere que las nubes existen desde los 10 km hasta los 30 km (Toon et al., 1988) y que están formadas por partículas de metano de unas 50 μm de radio. La concentración de estas partículas en la nube se calcula que es del orden de 10^{-3} cm^{-3} . Las nieblas o aerosoles de la estratosfera de Titán son la principal fuente de núcleos de condensación para el metano, de ahí que las partículas que forman a las nubes sean de mayor tamaño y que su concentración sea menor si se comparan con las partículas de las nubes de la Tierra. La velocidad de producción de las partículas de las nubes de Titán es de aproximadamente $3.8 \times 10^{14} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, la velocidad de fotólisis del metano. Estas partículas tienden a crecer, aunque de forma limitada debido a la generación de cargas que ocurre entre ellas. Durante el proceso de crecimiento se van sedimentando hasta el nivel de los 30 km, en donde encuentran zonas saturadas de metano.

Tanto en Titán como en la Tierra existen movimientos convectivos que acarrearán lotes de nitrógeno-metano o de aire, según sea el caso, de regiones bajas a regiones altas en donde la temperatura es menor. En Titán estos movimientos ocasionan supersaturación, es decir, hacen que la cantidad de masa de metano por unidad de volumen aumente. Después, en estas regiones supersaturadas de la atmósfera, comienza a condensarse metano sobre los núcleos disponibles. En la Tierra, el ascenso de 1 km de las corrientes de aire puede causar un nivel de supersaturación con moléculas de agua de hasta el 60%.

Dado que el metano puede condensarse en la atmósfera de Titán, su fracción mol no permanece constante. En la base de las nubes se forma una zona de mayor saturación por que es en ese nivel adonde la presión parcial del metano excede a su presión de vapor. En Titán, los niveles de supersaturación disminuyen en muy poco la cantidad de metano de la atmósfera. Hay

Tabla 3. Propiedades físicas y químicas de las nubes de Titán y de la Tierra*

Propiedad	Titán	Tierra
Composición química	Aerosoles orgánicos cargados negativamente y cubiertos de CH ₄	H ₂ O
Estado físico de las partículas	Líquido	Líquido y hielo
Constante dieléctrica del líquido que forma a las partículas (ϵ)	1.7	80
Fuerzas intermoleculares	Van der Waals	Enlaces de hidrógeno
Tamaño de las partículas (μm)	> 50	10
Concentración de las partículas (cm^{-3})	< 10^{-3}	100
Masa típica de la nube (g cm^{-3})	> 4×10^{-9}	4×10^{-7}
Gradiente de temperatura entre la superficie y la tropopausa (K)	23	58
Velocidad de la lluvia (m s^{-1})	1.6	9.2
Destino de las gotas de lluvia antes de llegar a la superficie	Evaporación	Permanencia líquida

* Información tomada de Navarro-González y Ramírez, 1997.

que considerar que a lo más existen 10^{-3} núcleos de condensación disponibles, si todos ellos condensan metano para crecer hasta tener un radio de 100 μm , la cantidad de masa en fase vapor que se elimina es pequeña. Si los núcleos siguieran condensando metano hasta llegar al orden de los milímetros, la supersaturación disminuiría apenas en un 10% (Toon et al., 1988). A mayores altitudes, es decir pasando la base de la nube, la fracción mol de metano comienza a disminuir hasta alcanzar un 6%; cuando esto sucede se ha alcanzado la cima de la nube y la fracción mol de metano se mantiene constante.

Las nubes de Titán son difusas y no cubren la totalidad de la superficie del satélite. Esto se debe a las débiles fuerzas intermoleculares que operan entre las partículas de metano líquido

que las forman. Los cálculos modelísticos predicen que la velocidad de lluvia en Titán es más lenta respecto a la terrestre debido a que a pesar de que las gotas de lluvia son más pesadas y voluminosas, se encuentran bajo la acción de un campo gravitacional mayor. Se piensa que en condiciones ordinarias las gotas de lluvia de Titán se evaporan antes de alcanzar la superficie dejando a los núcleos de condensación detrás y permitiendo así la formación de nubes de partículas de aerosoles cerca de la superficie (Toon et al., 1988).

1.4. Fuentes de energía de la atmósfera de Titán

La radiación ultravioleta, los protones del viento solar², los electrones interplanetarios, las partículas de la magnetosfera de Saturno y los rayos cósmicos³ son las fuentes de energía que contribuyen a la transformación actual de la atmósfera de Titán. De entre ellas, la radiación solar ultravioleta, los electrones de la magnetosfera de Saturno y los rayos cósmicos son las fuentes energéticas más significativas (Sagan y Thompson, 1984; Yung et al., 1984).

Estimaciones de la energía disipada por unidad de volumen en la atmósfera de Titán por las diferentes fuentes se muestran en la figura 2. Por arriba de los 725 km domina el depósito de energía por parte de los fotones solares. Los electrones de la magnetosfera de Saturno depositan energía mayormente a una altitud de entre 725 y 475 km. Los protones de la magnetosfera de Saturno son una fuente de energía significativa arriba de los 525 km, aunque son menos importantes que los electrones magnetosféricos. Los electrones del viento solar o interplanetarios depositan energía por arriba de los 875 km y aunque la energía total disipada

² Viento solar: plasma totalmente ionizado emitido por el Sol hacia todo el Sistema Solar. La velocidad promedio de las partículas que lo constituyen es del orden de los 400 km s^{-1} .

³ Rayos cósmicos: corriente de partículas energéticas cargadas procedentes del espacio interestelar capaces de producir acontecimientos ionizantes al atravesar el aire u otra materia. Consisten de núcleos de hidrógeno, carbono, nitrógeno y/o fierro cargados positivamente, partículas α , electrones y algunas partículas subatómicas como positrones, mesones y neutrinos.

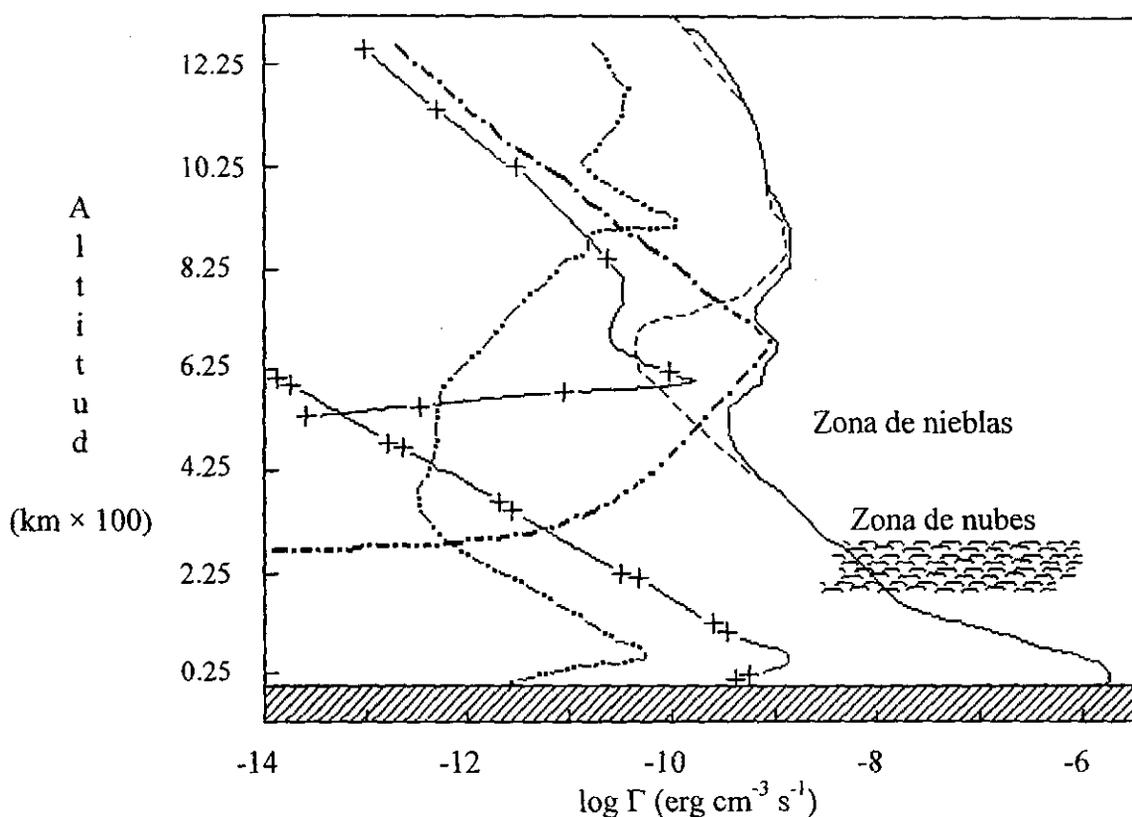


Figura 2. Variación de la energía promedio global disipada por unidad de volumen (Γ) en función de la altitud para las diferentes fuentes de energía presentes en la atmósfera de Titán. Definición de la líneas: - + - protones de la magnetosfera de Saturno, - • • - electrones interplanetarios, - • - electrones de la magnetosfera de Saturno, - + + - rayos cósmicos, - - - radiación solar UV total (la radiación solar UV de $\lambda > 155$ nm se deposita solamente por encima de la zona de nubes), _____ energía total depositada (Adaptada de Sagan y Thompson, 1984).

por ellos es menor que la disipada por la radiación ultravioleta, esta cantidad se vuelve un factor 20 veces mayor cuando el satélite está expuesto al viento solar. Los protones del viento solar depositan su energía por arriba de los 1325 km. Por debajo de los 625 km la radiación ultravioleta con longitudes de onda larga que se absorbe en las moléculas complejas presentes a este nivel, se vuelve la fuente de energía más significativa. Los rayos cósmicos son

la segunda fuente de energía más importante cerca de la superficie de Titán (Sagan y Thompson, 1984).

Si se asume que en Titán ocurren fenómenos atmosféricos similares a los que suceden en la Tierra, debe esperarse, debido a la alta densidad electrónica de la atmósfera del satélite (Grard et al., 1995), la formación y separación de cargas eléctricas dentro de las nubes de metano y a consecuencia de este hecho la presencia de fenómenos de electrificación. En la Tierra, la actividad eléctrica de la atmósfera se asocia con la presencia de partículas de condensación, corrientes verticales fuertes, gradientes de potencial eléctrico, altos niveles de conductividad atmosférica, formación de dipolos eléctricos en las nubes, presencia de precipitación y propiedades eléctricas de la superficie del planeta (Uman, 1987; Grard et al., 1995). Es de esperarse que la densidad electrónica de la atmósfera de Titán inducida por las diversas fuentes energéticas que inciden en ella, sea más grande que en la Tierra. De hecho, Lindal et al. (1983) encuentran un valor de 3.5×10^5 electrones cm^{-3} . Esto se explica debido a que los constituyentes de la atmósfera del satélite tienen afinidades electrónicas muy bajas.

Aunque el entendimiento actual del fenómeno de electrificación es solamente semicuantitativo, se han propuesto dos teorías generales basadas en los procesos de precipitación y convección para explicar la distribución eléctrica de las nubes. La teoría de precipitación propone que las partículas químicas portadoras de carga pueden generarse de tres formas distintas:

- a) Por la transferencia de carga que ocurre cuando dos partículas neutras que contienen especies iónicas colisionan (Reynolds et al., 1957; Caranti e Illingworth, 1980).
- b) Por la inducción de transferencia de carga entre dos partículas neutras pero eléctricamente polarizables que colisionan (Sartor, 1967).
- c) Por la generación de carga debida al efecto termoeléctrico que resulta cuando las partículas sufren un cambio de fase y que va acompañado de una diferencia de movilidad entre los cationes y los aniones (Takahashi, 1978).

Las moléculas de agua que forman las nubes de la Tierra pueden sufrir cualquiera de estos fenómenos. Las partículas que forman las nubes de Titán en cambio, solamente pueden originar cargas mediante los procesos b) porque el dipolo que puede formarse en los hidrocarburos es débil y mediante c) porque los electrones alojados en los aerosoles los hacen más pesados respecto a los hidrocarburos cargados positivamente. Después, la separación de cargas ocurre gracias al efecto de la sedimentación gravitacional que hace que los aniones, entidades más pesadas, se desplacen hacia la base de la nube mientras que los cationes, más ligeros, se ubiquen en la parte superior de la nube, generándose de esta manera un dipolo eléctrico.

Por otro lado, la teoría de la convección asume que el movimiento de las corrientes convectivas acarrea al interior de la nube iones generados por alguna fuente externa como los electrones de la magnetosfera de Saturno, los rayos cósmicos o bien la radiación ultravioleta con $\lambda < 155$ nm, en el caso de Titán. Dentro de la nube estos iones se unen a las partículas de aerosoles para lograr su estabilidad (Vonnegut, 1953). De acuerdo con esta teoría, el dipolo dentro de la nube se forma cuando las partículas cargadas positivamente son transportadas por corrientes ascendentes a la cima de la nube y las partículas negativas son llevadas a la base de la nube por las corrientes descendentes.

Ambas teorías dependen en gran medida de la movilidad y la difusión de los iones y partículas dentro de la nube para mantener al dipolo eléctrico. En general, la movilidad de los aniones es mayor que la de los cationes y que la de las agrupaciones iónicas. Esto ocasiona que los iones negativos difundan más rápidamente. Si la concentración de las partículas que difunden es significativa, la tasa diferencial de difusión origina una separación de cargas que da lugar a un campo eléctrico. La acción del campo es tal que tiende a aumentar la velocidad de desplazamiento de los iones positivos y retarda la de los iones negativos, con esto la separación de cargas alcanza un estado de equilibrio en el cual los cationes y los aniones difunden a la misma velocidad.

Una vez desarrollado el dipolo dentro de la nube, las partículas cargadas eléctricamente tienden a neutralizarse ya sea al interior de la nube o bien con la superficie del planeta mediante descargas de tipo corona o bien de tipo relámpago. La colisión de un par de gotas de lluvia dentro de la nube origina una estructura con un tiempo de vida muy corto cuya forma propicia la aparición de pulsos corona, ya que facilita la colisión inelástica de los electrones libres con las moléculas del gas circundante originando iones positivos y electrones adicionales. Esto ocurre en presencia de campos eléctricos relativamente débiles (Crabb y Latham, 1974; Latham y Stromberg, 1977). Si el campo eléctrico es lo suficientemente fuerte ($> 2.4 \times 10^5 \text{ V m}^{-1}$) los pulsos corona desarrollan canales corona de conducción, es decir, avalanchas electrónicas formadas por los electrones adicionales o secundarios que van a su paso, ionizando a más moléculas de gas. Los canales corona son los precursores directos de las descargas de tipo relámpago (Uman, 1987).

Debido a la presencia de nubes y de actividad convectiva en la atmósfera baja de Titán, muchos investigadores sugieren la posibilidad de encontrar algún tipo de actividad eléctrica en su troposfera (Chang et al., 1979; Gupta et al., 1981; Flasar, 1983; Samuelson, 1983; Lindal et al., 1983; Borucki et al., 1984). Observaciones realizadas con sondas espaciales indican que los relámpagos ocurren no solamente en la atmósfera de la Tierra sino también en la de Júpiter (Bar-Nun, 1975), Venus, Saturno y Urano (Borucki et al., 1984). Durante el encuentro más cercano de la nave *Viajero 1* con Titán, el 12 de noviembre de 1980, se rastreó el 98% de la superficie del satélite en un intervalo de tiempo de 100 minutos y a una distancia de 4,394 km. Se buscaban señales de emisión, correspondientes a relámpagos, en longitudes de onda de la región de la radiofrecuencia. El instrumental estaba listo para detectar emisiones hasta 5 ordenes de magnitud más débiles que las correspondientes a un relámpago terrestre. Lo que se detectó fue radiación proveniente de la aurora de Saturno confinada a frecuencias menores a los 750 kHz. Se esperaba que en caso de encontrar emisiones de relámpagos en Titán, estas aparecerían por arriba de los 500 kHz, región transparente a la ionosfera de Titán o por encima de los 750 kHz en donde el ruido originado por la aurora de Saturno es ya extremadamente bajo. (Toon et al., 1988).

En 1984 Borucki et al. realizaron una estimación de la cantidad de energía disipada en Titán (E_T) en el hipotético caso de que se desarrollaran descargas de tipo relámpago. Los cálculos los realizaron considerando que una pequeña fracción de toda la energía convectiva (E_C) depositada por el flujo solar en la atmósfera baja se convierte en energía disipada por relámpagos (R_T) de acuerdo a la siguiente relación: $R_T = E_T / E_C$. Establecieron además que el valor de R_T debía estar entre los valores de la atmósfera terrestre, $R_E = 4 \times 10^{-7}$ y de la atmósfera joviana, $R_J = 4 \times 10^{-5}$. Con estas consideraciones los autores predicen un valor para E_T de $4 \times 10^{-6 \pm 1} \text{ W m}^{-2}$. Los propios autores reconocen que la mayor incertidumbre de este resultado es el valor seleccionado para R_T ya que las atmósferas de la Tierra, Júpiter y Titán tienen características diferentes. Tanto Titán como la Tierra tienen una atmósfera constituida mayormente de nitrógeno, sin embargo, la atmósfera de Titán es mucho más fría y densa que la terrestre. Además, el gradiente de temperatura entre la superficie y la tropopausa de Titán es aproximadamente de un tercio del terrestre (tabla 3). La atmósfera de Titán contiene gases con una afinidad electrónica muy pequeña y por lo tanto no pueden aceptar, transportar o estabilizar a los electrones que se producen por las interacciones de las diversas fuentes energéticas con la atmósfera. En Júpiter y en la Tierra se forman nubes cuyas partículas tienen constantes dieléctricas altas, para Titán, este no es el caso (tabla 3). A pesar de estas discrepancias el valor de E_T encontrado es una muy buena aproximación.

La región analizada por la nave Viajero 1 en 1980 se muestra en la gráfica de la figura 3. Se analizó una gran sección del área propuesta como región de relámpagos para Titán, además de la región correspondiente a los relámpagos terrestres. Sin embargo, permanece sin investigar una región del área propuesta para Titán debido a que ahí la energía que se espera se disipe tiene un valor muy por debajo del límite de detección del instrumental que estaba a bordo de la nave. Esta región comprende energías menores a 10^6 joules y una ocurrencia de relámpagos mayor a 100. Si el cálculo de Borucki et al. (1984) acerca de la energía disipada por relámpagos en Titán es correcto, entonces la energía de un relámpago en Titán sería aproximadamente 10^3 veces menor que el valor típico para la Tierra pero con una frecuencia comparable o mayor (Desch y Kaiser, 1990).

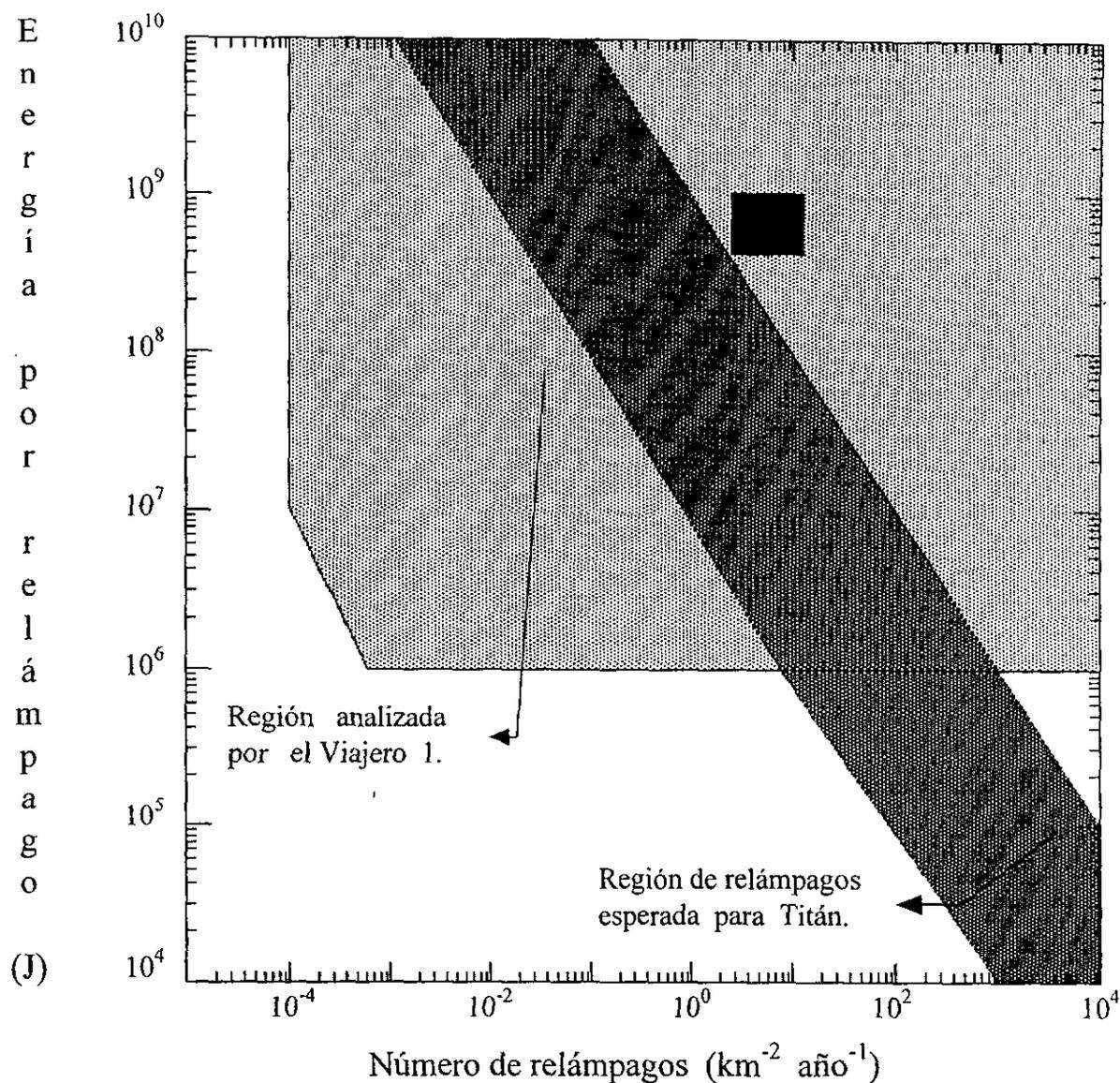


Figura 3. Regiones de ocurrencia de relámpagos en la Tierra (recuadro negro) y esperada para Titán (banda gris oscuro). Se muestran además, la región analizada (recuadro gris claro) y la no analizada (área blanca) por el instrumental de la nave Viajero 1 en noviembre de 1980 (Adaptada de Desh y Kaiser, 1990).

Los resultados obtenidos hasta la fecha no niegan la posibilidad de encontrar, en las nubes de Titán, un tipo de descargas eléctricas diferente a los relámpagos. La presencia o ausencia de actividad eléctrica en el satélite tiene consecuencias importantes en el inventario de

los hidrocarburos encontrados en su atmósfera. Por ejemplo, las abundancias observadas para el metanonitrilo, etino, etano y propano están en concordancia con las abundancias calculadas a partir de modelos fotoquímicos (Yung et al., 1984). A pesar de esto, la predicción en base a estos modelos para el eteno queda un orden de magnitud por debajo de la abundancia observada y no puede ajustarse a menos que se considere la existencia de actividad eléctrica en Titán (Borucki et al., 1984). Esto demuestra que en ausencia de relámpagos entonces algún otro proceso eléctrico debe estar involucrado. Desh y Kaiser (1990) proponen que las emisiones de tan baja energía y alta frecuencia que se encuentran en Titán y que no corresponden a emisiones de relámpagos, puedan ajustarse a los parámetros de algún otro tipo de actividad eléctrica. Es muy probable que los campos eléctricos originados en las nubes de Titán no sean lo suficientemente fuertes como para iniciar descargas de tipo relámpago pero bien puede suceder que esta energía se esté disipando mediante descargas de tipo corona (Navarro-González y Ramírez, 1997).

1. 5. Experimentos realizados en atmósferas simuladas de Titán

El conocimiento de la cantidad de energía depositada a diferentes niveles de la atmósfera permite realizar estudios de simulaciones teóricas y experimentales de la química atmosférica en Titán. La interacción de los fotones se ha simulado utilizando lámparas de radiación ultravioleta (Yung et al., 1984). Las descargas eléctricas de tipo chispa y los plasmas inducidos por láser (PIL) producen plasmas calientes que son análogos a los que se producirían durante la ocurrencia de relámpagos (Borucki et al., 1984; 1988). Los plasmas fríos generados por descargas de tipo corona y las descargas de plasma inductivas permiten reproducir el efecto que tienen los rayos cósmicos y las partículas cargadas en la atmósfera baja de Titán (Cabane y Chassefière, 1995).

1. 5. 1. Experimentos con radiación ultravioleta

La irradiación de metano con longitudes de onda larga ($\lambda > 147$ nm) conduce principalmente a la producción de hidrocarburos saturados de hasta C_5 (Bossard et al., 1983). La irradiación prolongada de este gas da origen a polímeros de etino (Podolak et al., 1979). El experimento de irradiación de una atmósfera de metano y nitrógeno realizado por Dodonova (1966) es el primero en reportar la detección de compuestos orgánicos con átomos de nitrógeno incorporados al irradiar la mezcla gaseosa con radiación ultravioleta utilizando λ de entre 125 nm a 170 nm. Intentos posteriores de reproducción de este experimento (Chang et al., 1979; Bossard et al., 1983) no lograron detectar compuesto alguno que contuviera nitrógeno. Se llegó entonces a la conclusión, en aquellos días, de que la radiación ultravioleta de longitudes de onda mayores a 125 nm no producía ningún compuesto orgánico nitrógenado, es decir, no permitía la fijación abiótica del nitrógeno (Bossard et al., 1983). Fue hasta que tiempo después Yung et al. (1984) realizaron estudios extensivos de la fotoquímica de Titán para proponer que en las condiciones de la atmósfera alta (700 km) con radiación solar de λ menor a los 100 nm, las reacciones del nitrógeno atómico, producto de la interacción de electrones energéticos con N_2 , con especies como $\cdot CH_2$ y $\cdot CH_3$, conducía indirectamente a la formación del metanonitrilo (HCN). A esa altitud se produce también la fotólisis primaria del metano ocasionada por longitudes de onda corta ($\lambda < 155$ nm) lo que conduce a la producción de etino (C_2H_2) y eteno (C_2H_4). El grueso de la destrucción del metano ocurre mediante procesos fotolíticos secundarios en la estratosfera, por debajo de los 400 km en donde los fotones de longitud de onda larga ($\lambda > 155$ nm) transforman al C_2H_2 en $\cdot C_2H$ y $\cdot C_4H$. El destino principal de estos dos radicales es romper a la molécula de metano en $\cdot CH_3$ e hidrógeno molecular. El $\cdot CH_3$ se convierte en la fuente principal de etano (C_2H_6) y propano (C_3H_8). El etano se condensa justo debajo de la tropopausa y de acuerdo a los cálculos de Yung et al. (1984) puede precipitar y formar un océano cuya profundidad se estima en aproximadamente 600 metros. En este océano pueden disolverse el metano y el nitrógeno y se cree que es entonces la fuente que surge de metano a la atmósfera (Cabane y Chassefière, 1995; Hunten et al., 1984; Lunine, 1993).

Se piensa que las nieblas rojo-naranja-amarillentas de Titán son originadas por procesos fotoquímicos (Cabane y Chassefière, 1995; Yung, 1984). La reacción del $\cdot\text{C}_2\text{H}$ con el C_2H_2 origina C_4H_2 una especie reactiva que produce a los poliinos o polímeros de etino, de fórmula general C_{2n}H_2 (Yung et al., 1984). De acuerdo con estos autores los poliinos se forman entre los 500 km y los 800 km de altitud. Lunine et al. (1989) esperan que a esas alturas se formen también oligómeros de carbono y nitrógeno, los cuales podrían sedimentar hacia la parte alta de la estratosfera y agregarse para formar aerosoles. Cabane et al. (1990) han demostrado que esta sedimentación ocurre alrededor de los 500 km. Este punto corresponde al límite inferior de la capa de brumas más externa de las tres que se encuentran en la atmósfera de Titán (Morrison et al., 1986; Atreya, 1986).

1. 5. 2. Experimentos con partículas altamente energéticas

Scattergood et al. (1975) simulan la producción de moléculas orgánicas en Titán irradiando mezclas equimoleculares de nitrógeno y metano con un haz de protones de 2.5 MeV. Realizando los experimentos a 600 torr detectan hidrocarburos saturados de C_2 y C_3 , además de C_4H_2 y CH_3CN . El análisis del polímero café-naranja obtenido después de seis horas de irradiación muestra evidencias de contener hidrocarburos alquílicos y aminas, aunque en cantidades muy pequeñas.

Experimentos similares a los de Scattergood et al. (1975) fueron realizados por Balestic (1974) empleando electrones con energías del orden de los MeV. Sus mezclas eran equimoleculares pero la presión era de 720 torr. Los resultados obtenidos indican una alta producción de C_2H_6 , C_2H_4 y C_3H_8 así como también de HCN , CH_3CN y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$. Los rendimientos de los nitrilos eran considerablemente menores respecto a los de los hidrocarburos. Balestic analizó también el material condensado y encontró oligómeros con grupos como $-\text{CN}$, $-\text{CH}_2-\text{NH}-$, $-\text{CH}=\text{N}-$ y otros de peso molecular mayor a 970 uma.

En 1981 Gupta realiza un experimento de comparación semi-cuantitativo utilizando radiación ultravioleta, rayos gamma⁴, haces de protones y electrones y descargas eléctricas de tipo chispa para irradiar atmósferas de metano y nitrógeno con diferente composición y a diferentes presiones. La conclusión principal de estos trabajos es que bajo la acción de la radiación ultravioleta se favorece la formación de hidrocarburos saturados mientras que las partículas energéticas forman principalmente hidrocarburos insaturados y nitrilos.

1. 5. 3. Experimentos con descargas eléctricas

Además de la radiación ultravioleta y las partículas altamente energéticas que rigen la formación de compuestos orgánicos en la parte alta de la atmósfera, se ha postulado que en la troposfera los procesos que involucran algún tipo de actividad eléctrica sean los que participen directamente en la producción de compuestos orgánicos (Borucki et al., 1984; Navarro-González y Ramírez, 1997). De acuerdo al tipo de descarga eléctrica que se utiliza se tiene la simulación de fenómenos diferentes. Las descargas de tipo chispa y los láseres generan plasmas calientes que simulan los procesos químicos que se llevan a cabo en el canal de un relámpago. Se sabe que estos plasmas son básicamente productores de hidrocarburos insaturados y de compuestos aromáticos (Borucki et al., 1988; Scattergood, 1989). En contraposición, se encuentran los plasmas fríos que simulan a los procesos ocasionados por los rayos cósmicos, las descargas de tipo corona o bien las descargas de tipo inductivo (Thompson et al., 1991). El término plasma frío se refiere a que las especies moleculares o atómicas neutras y iónicas permanecen a temperaturas muy cercanas a la ambiental durante el tiempo de desarrollo del plasma, no así la temperatura de los electrones que puede aumentar algunos cientos de grados. En un plasma caliente en cambio, la temperatura de excitación tanto de los electrones como del resto de las especies es muy alta, de algunos miles de grados. Los plasmas calientes producen además ondas de choque debido a la expansión del calor generado pero los plasmas fríos no.

⁴ Rayos gamma: radiación electromagnética penetrante emitida por ciertos núcleos atómicos como resultado del decaimiento radioactivo del núcleo al encontrarse en un estado excitado y transformarse en un núcleo con un estado energético menor, llegando normalmente al estado basal.

El primer experimento en que se utilizaron descargas eléctricas para irradiar una atmósfera de metano y nitrógeno lo realizaron Sánchez y su grupo de trabajo en 1966. Utilizaron 750 torr de la mencionada mezcla y obtuvieron C_2H_6 , C_4H_2 , HCN y HC_2CN como productos mayoritarios. Experimentos con descargas de tipo chispa a presiones de 21 y 150 torr reportan la formación de hidrocarburos de C_2 a C_4 así como también de nitrilos saturados e insaturados (Raulin et al., 1982). En estos experimentos se observó una producción baja de etano y propano, cuyo origen es esencialmente fotolítico. De los experimentos más recientes que utilizan descargas de tipo chispa se han logrado identificar compuestos como el C_6H_2 realizando el experimento a temperaturas de 110 K a 150 K (de Vanssay et al., 1995).

El experimento que Gupta realizó con descargas eléctricas (1981) produjo altos rendimientos de C_2H_2 y HCN además de una película de color café adherida a las paredes del reactor. Borucki y su grupo de trabajo (1984) se han dedicado a realizar estudios teóricos de la troposfera de Titán. Este investigador supone que en caso de encontrar descargas de tipo relámpago en la atmósfera de Titán, la energía disipada sería de $4 \times 10^{-6 \pm 1} \text{ W m}^{-2}$. Esta cantidad de energía es suficiente para producir HCN, C_2H_2 y C_2N_2 en cantidades comparables a las producidas por otros procesos como partículas energéticas, radiación ultravioleta o rayos gamma. Borucki ha verificado sus estudios utilizando plasmas inducidos por láser (PIL) en una mezcla de 3% de metano en nitrógeno a 760 torr (Borucki, 1988). Sus resultados lo llevan a concluir que pueden producirse cantidades sustanciales de HCN, C_2H_2 y C_2H_4 a nivel de la troposfera que luego difunden hacia la estratosfera y ahí enfrentan procesos de fotólisis.

Scattergood et al. (1989) realizan experimentos para comparar el efecto de los plasmas inducidos con láser, las chispas eléctricas y la radiación ultravioleta en la producción de especies orgánicas gaseosas en Titán. Utilizan mezclas de 0.2 a 5% de hidrógeno con 3 a 10% de metano en nitrógeno a presión atmosférica. Confirman que cuando se utilizan chispas eléctricas y cuando se utiliza el laser, los productos mayoritarios son el HCN y el C_2H_2 seguidos del C_2H_4 , C_2H_6 y C_3H_8 . Cuando las mezclas se irradian por periodos largos (4 horas) se forma un sólido ceroso café-rojizo. En el experimento realizado con radiación ultravioleta,

proveniente de la luz emitida por el láser, se producen altos rendimientos de C_2H_4 , C_2H_6 y C_3H_8 .

De los experimentos que reproducen el efecto de los rayos a nivel de la troposfera de Titán, se encuentra el de Thompson y su grupo de trabajo (1991), quienes irradian con un bobina tesla y notan que al realizar los experimentos de simulación a una presión de 12 torr detectan la formación de 59 especies, entre las que se cuentan hidrocarburos saturados e insaturados y nitrilos; pero al trabajar a 0.18 torr únicamente detectan 19 compuestos de los cuales 6 son nitrilos, 3 son compuestos que contienen nitrógeno en su estructura y el resto son hidrocarburos saturados e insaturados. Además se dan cuenta de que el rendimiento total de las especies producidas disminuye al reducir la presión a la que se lleva a cabo la simulación.

Tiempo antes, Toupance y colaboradores (1975) habían intentado reproducir las condiciones de la troposfera de Titán. Estos investigadores utilizaron descargas de tipo corona para irradiar mezclas de nitrógeno y metano variando la fracción mol de este último componente desde 0 hasta 100%. Sus experimentos los llevaron a cabo en un sistema de flujo continuo y utilizando presiones de alrededor de 20 torr. Debido al valor de presión tan bajo que se utilizó, el tipo de descarga generado en este trabajo se clasifica mejor como una descarga de tipo luminosa. Los productos principales en este caso fueron C_2H_6 , C_2H_2 , hidrocarburos saturados hasta C_4 , además de HCN , C_2N_2 , C_2HCN , CH_3CN , C_2H_5CN y C_2H_3CN .

Las especies originadas por los experimentos realizados con plasmas fríos no encuentran contradicción alguna con los análisis que la nave Viajero 1 realizó en Titán, ya que todas ellas fueron detectadas por el instrumental de la nave o han sido detectados desde la Tierra (Cabane y Chassefière, 1995). Sin embargo, la mayoría de los experimentos anteriores reporta una mayor formación de especies insaturadas cuando de hecho en Titán es más importante la presencia de hidrocarburos y nitrilos saturados (tabla 2). Además, dado que a la fecha no se ha encontrado evidencia de que ocurra actividad eléctrica de tipo relámpago en Titan y que es muy poco probable que las partículas

energéticas o la radiación ultravioleta puedan penetrar hasta la parte baja de la atmósfera del satélite y actuar sobre los componentes de la atmósfera, se propone a las descargas corona como una fuente de energía que puede ajustarse de manera adecuada a las condiciones de la troposfera y propiciar la producción de compuestos orgánicos en fase gaseosa en Titán.

2. OBJETIVOS

Los experimentos de simulación del presente estudio se desarrollaron considerando la existencia de nubes de metano en la troposfera de Titán, la ocurrencia de descargas corona en estas nubes, la producción de electrones energéticos y fotones a partir de estas descargas y la posibilidad de que estas entidades provoquen entre los componentes de la atmósfera reacciones de formación de especies en fase gaseosa. La concordancia encontrada entre los resultados de los experimentos realizados hasta ahora con lo observado en Titán y la importancia de entender en conjunto a estos fenómenos proporcionan elementos para iniciar una investigación sistemática de la atmósfera del satélite. Los resultados que se presentan en este manuscrito corresponden a la etapa inicial de esta investigación. Los objetivos generales del presente estudio son:

- Conocer la naturaleza de las especies químicas producidas cuando una mezcla de nitrógeno y metano en fase gaseosa representativa de la troposfera de Titán se irradia con descargas eléctricas de tipo corona.
- Estudiar la variación en la producción de especies químicas a diferentes dosis de energía disipada por las descargas corona.
- Estudiar la dependencia de la producción de especies químicas al irradiar la troposfera simulada con descargas corona de diferente polaridad.
- Calcular el número de moléculas producidas de cada una de las especies químicas por unidad de energía disipada por las descargas corona hacia la troposfera simulada de Titán.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3. 1. Preparación de la troposfera simulada de Titán

El metano, argón y nitrógeno utilizados en la simulación de la troposfera de Titán son gases con un grado de pureza de 99.97% en el caso del metano y de 99.999% para los otros gases.

La preparación de la troposfera simulada se realizó en un sistema de mezclado, control y medición de flujo másico de ocho canales de Linde (FM-4660) esquematizado en la figura 4. Este sistema cuenta con un medidor de vacío Combitrón (CM-351) que opera en el intervalo de 7.5×10^{-4} a 800 torr. Está equipado también con un medidor de temperatura digital Omega (DP-80) el cual tiene una precisión de 0.1°C y una exactitud de $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$.

La entrada de los gases al sistema de preparación de la mezcla simuladora de la troposfera de Titán se logra por medio de tuberías de acero inoxidable que parten de los cilindros contenedores de los gases. Estos cilindros se ubican en dos cuartos especiales fuera del laboratorio, uno es para gases inflamables y otro para gases no inflamables. Cada uno de los cilindros cuenta con un regulador de presión de dos etapas, un filtro para partículas de hasta $2 \mu\text{m}$ y una válvula de control de presión manual. El flujo de gas de estos cilindros pasa a través de una válvula neumática al módulo de control de flujo másico. Cada canal cuenta con uno de estos módulos, los cuales están calibrados para trabajar con un flujo de entrada de 60 psi ($\text{libra}^2 \text{pulgada}^{-1}$) y una velocidad máxima de salida de $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ y mínima

de $2 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. El flujo de gas sigue su camino hacia una válvula restrictora de flujo de un sentido que asegura que el gas que fluye no pueda regresar sobre la línea y contamine al sistema. Los ocho canales se unen en una tubería común la cual se conecta a un contenedor metálico cilíndrico (bala) con capacidad de cuatro litros. La presión de este contenedor se monitorea con un medidor de presión Omega (DP-350) y la salida de los gases se controla con una válvula neumática.

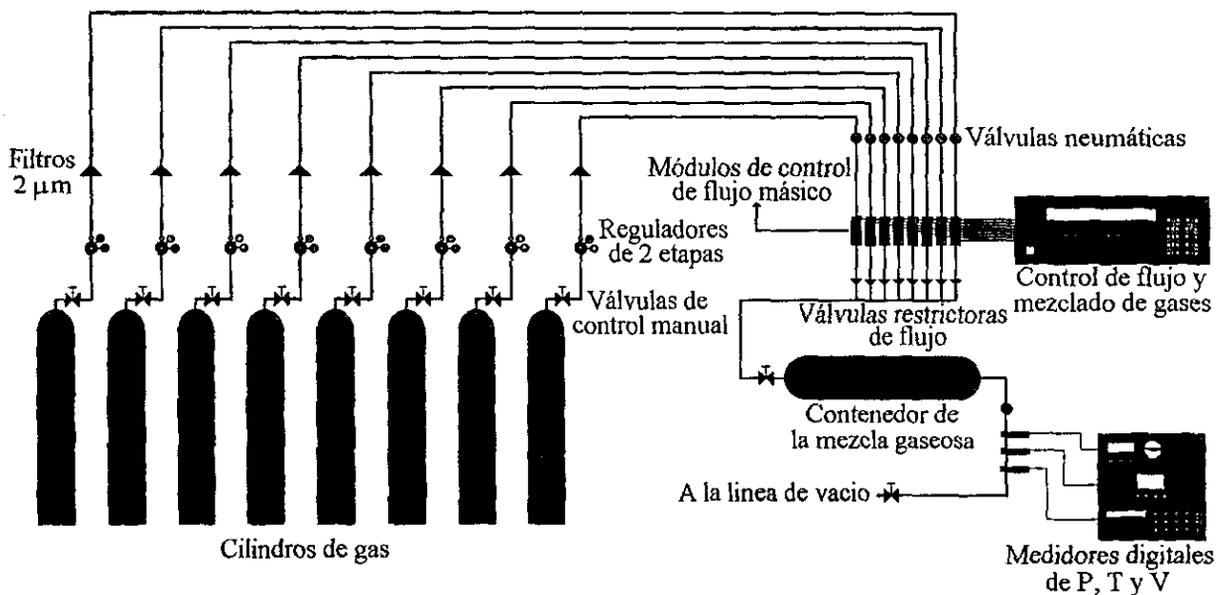


Figura 4. Representación esquemática de los sistemas utilizados en la preparación de la mezcla gaseosa simuladora de la troposfera de Titán.

La salida de la bala está conectada mediante tubería de acero inoxidable a una línea de vacío manufacturada con vidrio Pyrex que se ilustra en la figura 5. Sobre la tubería de acero inoxidable se ubican después de la válvula neumática, un transductor de presión, dos válvulas de flujo milimétrico manuales Nupro (SS-4BMG y SS-4BMRG) que permiten controlar el flujo de salida de la mezcla gaseosa hacia la línea de vacío y una válvula de liberación que en caso de una emergencia sirve para cerrar todas las válvulas neumáticas y detener el flujo de los gases.

Esta válvula evita además que la presión en la línea de vacío aumente a más de 800 torr. Sobre la línea principal de vacío se ubican llaves de alto vacío que permiten el llenado y la evacuación del reactor ya que la línea se encuentra conectada, a través de una manguera metálica flexible, a una bomba de vacío de paletas rotatorias DUO (008B, Balzers Vaccum Components).

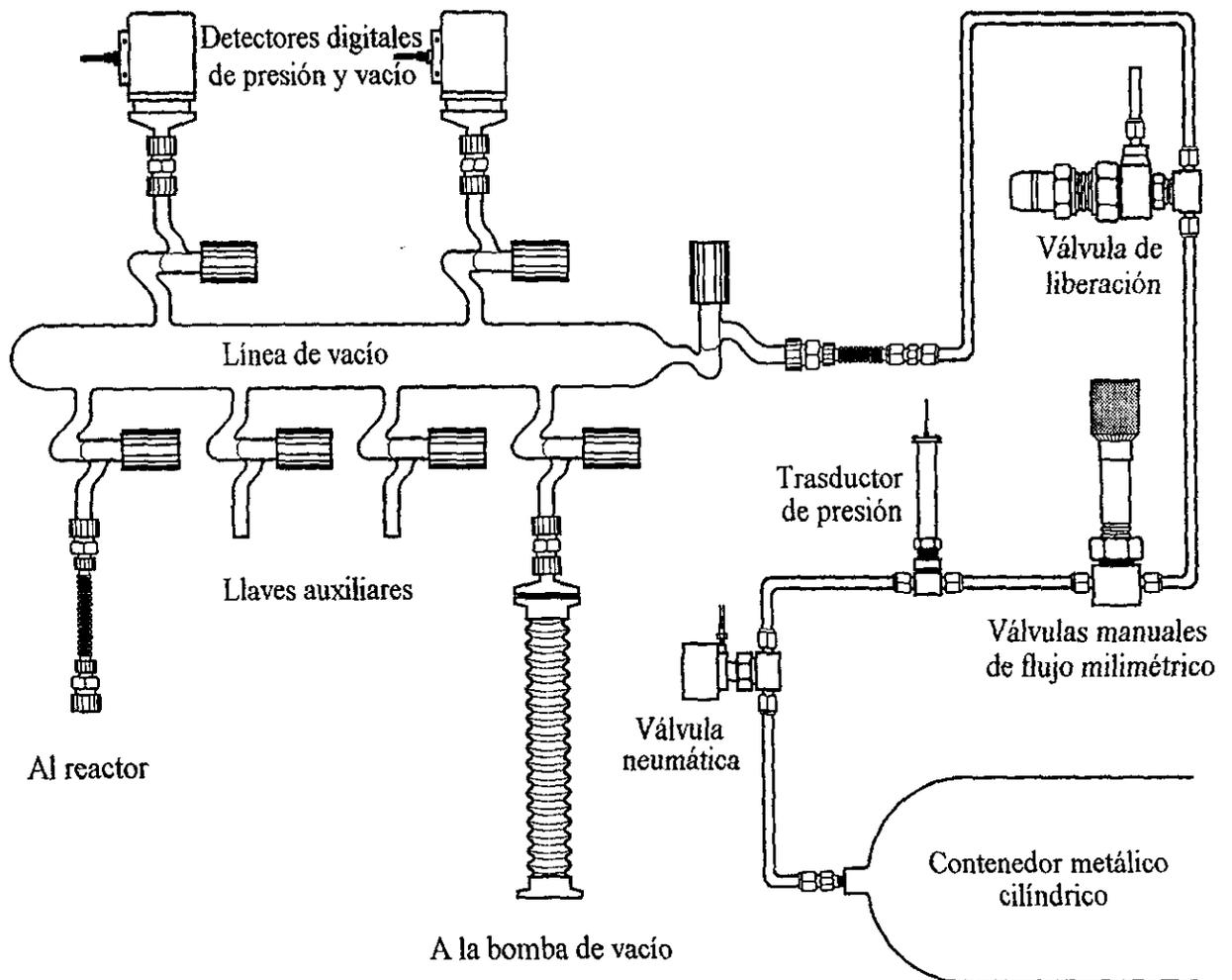


Figura 5. Representación esquemática de la línea de vacío utilizada para el llenado de los reactores con la mezcla gaseosa simuladora de la troposfera de Titán.

La bomba tiene una velocidad nominal de flujo de vacío de $11.1 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ y alcanza una presión de vacío de 7×10^{-3} torr. El control de la presión de alimentación y de vacío de la línea se realiza con detectores digitales. Uno es un detector Leybold TR-301 (DN 16KF mod. 15740) con filamento de tungsteno que detecta presiones desde 7.5×10^{-4} torr hasta 10 torr. El otro es un medidor de alta presión Leybold DI-2000 (mod. 15813) que detecta desde 1 torr hasta 800 torr. Ambos detectores tienen una reproducibilidad de 0.1%.

La primera parte de este estudio consistió en la identificación de los productos orgánicos formados al irradiar con descargas de tipo corona, una mezcla de 2% de argón y 49% de metano con balance de nitrógeno. Después se utilizó una mezcla de 2% de argón y 10% de metano en nitrógeno que reproducía a la parte baja de la atmósfera de Titán. En ambos casos la irradiación se realizó con una bobina tesla y se utilizó argón como un estándar interno. Dada la reproducibilidad de los experimentos y lo confiable que resultó la identificación de los especies formadas, no fue necesario continuar con su uso. En la siguiente etapa, la de cuantificación, se utilizó una mezcla de 10% de metano con balance de nitrógeno.

Los reactores utilizados para llevar a cabo las irradiaciones fueron cuidadosamente evacuados siempre a 10^{-3} torr, posteriormente se llenaban con algunos torr de la mezcla gaseosa, se evacuaban nuevamente a 10^{-3} torr y finalmente se llenaban con 500 torr de la mezcla gaseosa simuladora de la troposfera de Titán. Este proceso se realizó para evitar contaminaciones en el sistema de simulación.

Se ha propuesto que las nubes de metano en Titán se ubican entre los 10 km y los 30 km de altitud. En esta región la presión varía desde 0.38 bar a 1.14 bar (28 a 855 torr) y la temperatura desde 76 K hasta 86 K (Lunine, 1993). Tratando de reproducir estas condiciones, las irradiaciones se realizaron con 500 torr (0.67 bar) de la troposfera simulada de Titán. Esta presión corresponde a una altura de 15 km y a una temperatura de 84 K. En este nivel la presencia de nubes es muy probable. Por este motivo es en esta región en donde se espera que

se estén desarrollando descargas eléctricas de tipo corona intra e internube y hacia la superficie del satélite.

3. 2. Diseño de los reactores utilizados en la experimentación

Durante el desarrollo de esta investigación se utilizaron dos tipos de reactores. Uno de ellos, utilizado en la etapa de identificación y esquematizado en la figura 6, es un recipiente de vidrio Pyrex compuesto de dos partes. En lo sucesivo este reactor se referirá como el reactor I. La parte superior del reactor I es un matraz esférico con un volumen de 1 litro. Cuenta con dos llaves de teflón, selladas con empaques circulares de FETFE, que facilitan la conexión del reactor completo hacia la línea de vacío o hacia el cromatógrafo de gases; o bien, permiten conectar el reactor a un tubo muestreador. Si este tubo muestreador se sumerge en nitrógeno líquido se puede condensar a los compuestos gaseosos formados. El beneficio de esta condensación es que puede inyectarse una muestra presurizada al sistema de análisis facilitando así la identificación de los productos. Este matraz esférico cuenta además con un "dedo frío" en el que se puede colocar nitrógeno líquido el cual disminuye la temperatura de su interior.

La parte complementaria del reactor I es un tubo de 40 mm de diámetro interno rodeado por fuera con una placa de cobre (155 × 100 mm y 1 mm de grosor) la cual mediante un alambre de cobre se conecta a tierra. El tubo tiene una varilla de tungsteno (1 mm de diámetro × 120 mm de longitud) soldada al centro mediante una combinación de vidrio y uranita. Esta varilla se conecta a una bobina tesla, de la cual se generan las descargas de tipo corona. Las dos partes están unidas mediante un empaque circular de FETFE y unas pinzas sujetadoras de presión. El volumen total del reactor I es de 1.24 litros.

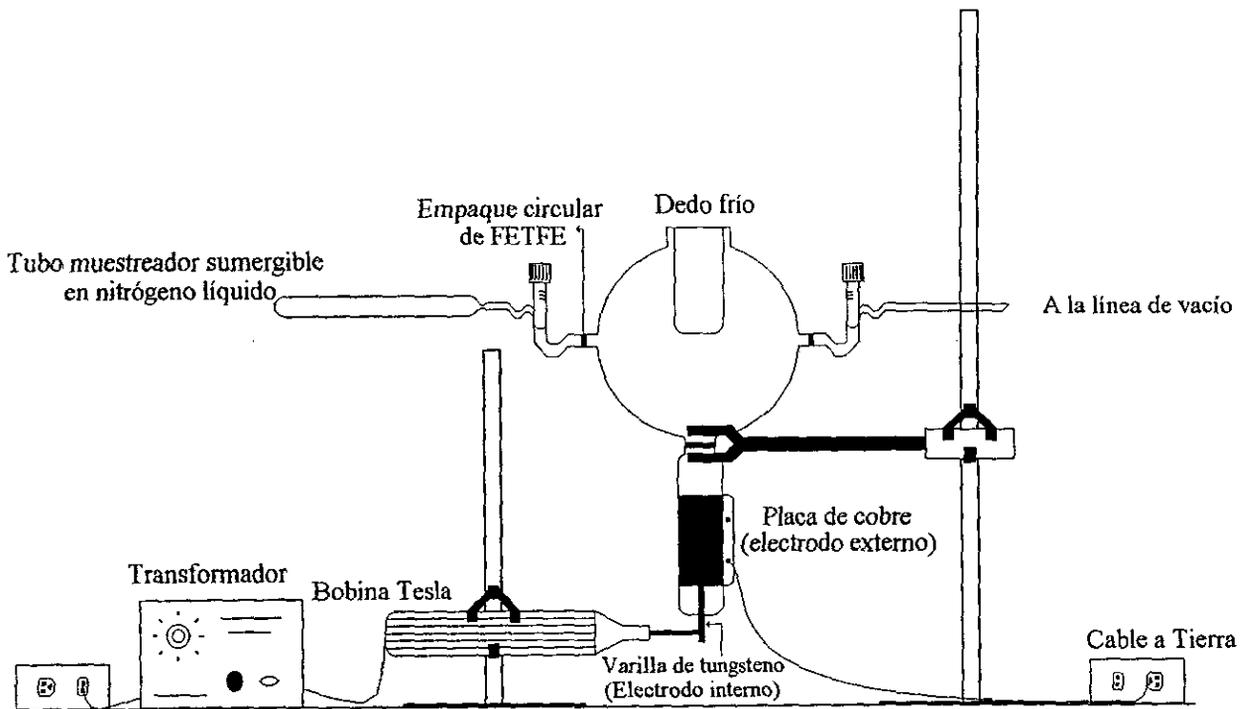


Figura 6. Esquema del arreglo experimental del reactor I utilizado en la simulación de los procesos corona en la troposfera de Titán.

Para calcular el número de moléculas producidas por unidad de energía (P) de cada uno de los productos formados en fase gaseosa era necesario conocer la energía disipada por las descargas corona. Con este propósito se diseñó un segundo reactor. Este reactor, esquematizado en la figura 7 y referido en lo sucesivo como reactor II, es un tubo de vidrio Pyrex (75 mm de diámetro interno \times 100 mm de altura) con capacidad de 0.47 litros. El electrodo interno es una varilla de tungsteno (1 \times 120 mm) soldada en el centro del reactor mediante la combinación de vidrio y uranita. En este caso el electrodo se conecta a un generador de corriente directa (CD) de alta potencia. En el interior del cuerpo del reactor se coloca una placa de acero inoxidable (200 \times 80 mm y 2 mm de grosor) que se conecta mediante un pequeño electrodo de tungsteno (30 mm) a un alambre de cobre que va a tierra. El reactor II cuenta con una llave de teflón en uno de sus extremos para facilitar su conexión a la línea de vacío o al cromatógrafo de gases.

Para evitar fugas o entradas de aire en los reactores, todas las entradas de las llaves de teflón y las conexiones que utilizan empaques circulares de FETFE se lubricaron con grasa fluorinada Krytox GPL.

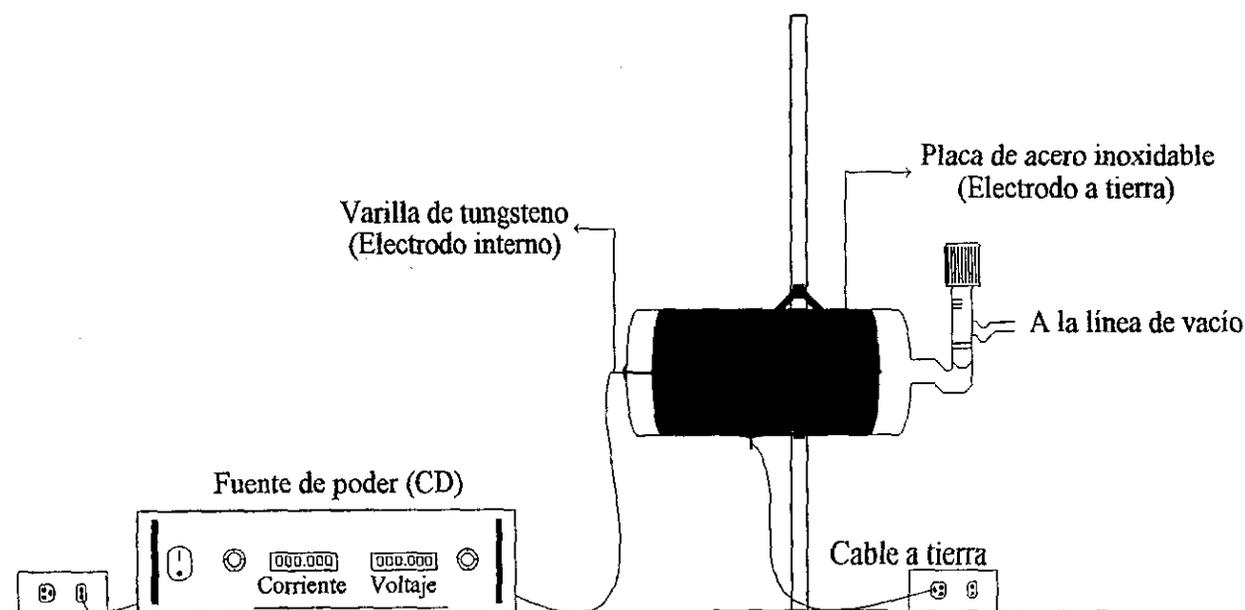


Figura 7. Esquema del arreglo experimental del reactor II utilizado en la simulación de los procesos corona en la troposfera de Titán.

El proceso de limpieza de los reactores I y II fue como sigue: se lavaron con mezcla sulfonítrica (1:1) caliente (80°C), después se enjuagaron con agua corriente varias veces. Posteriormente se enjuagaron con agua bi y tridestilada lo suficiente para asegurar que la solución ácida había sido totalmente removida. Antes de ser utilizados, los reactores se secaron en la estufa a 150°C durante 12 horas.

3.3. Generación de las descargas corona

Se utilizaron dos instrumentos diferentes para inducir descargas de tipo corona. Uno de ellos fue una bobina tesla (BD-50E, de Electro-Technic Products Inc.) de alta frecuencia (0.3 Mhz, figura 6). Por cuestiones del arreglo utilizado, no fue posible realizar una estimación de la potencia de salida de esta bobina. Se sabe, por estudios realizados con descargas eléctricas de tipo chispa, que la potencia típica de salida para este tipo de bobinas es de 2 W (Honda et al., 1989). Para evitar un sobrecalentamiento de la bobina durante los periodos de irradiación, se le adaptó un dispositivo que permitía desarrollar ciclos de trabajo de 2.5 minutos. Este dispositivo iniciaba su función cuando el tiempo de irradiación de la troposfera simulada excedía de 2 horas.

El otro instrumento utilizado fue un generador regulado de corriente directa (CD) de alta potencia (PS/EH30R03.0-DM, Glassman High Voltage Inc., figura 7). Este generador proporciona valores de voltaje y corriente estables (0.01%) de 0 a 30 kV y de 0 a 3 mA respectivamente por periodos de operación prolongados. Tiene la facilidad de cambiar la polaridad del voltaje aplicado y cuenta con una capacidad de salida de 100 W. Esta equipado con dos indicadores digitales que permiten leer el voltaje y la corriente de salida con una precisión del 0.2%. Por cuestiones de seguridad y para evitar la pérdida de la potencia eléctrica se utilizaron cables de alto voltaje (RG-8U) y uniones eléctricamente aislantes de teflón para conectar el generador al reactor II.

Las descargas corona se generaron a partir de un arreglo coaxial. Esto se refiere a que hay un electrodo interno, la varilla de tungsteno, colocado al centro de una placa metálica la cual funciona como el electrodo circundante que se conecta siempre a tierra. El electrodo interno se conecta a la fuente de poder, que puede ser la bobina tesla o el generador de alta potencia. Este arreglo origina descargas radiales.

3. 4. Condiciones de la irradiación

Se realizaron irradiaciones de tres sistemas gaseosos en condiciones diferentes. El primer sistema consistió en 500 torr de una mezcla de 2% de argón y 49% de metano en nitrógeno contenidos en el reactor I. Esta mezcla se irradió durante 31.5 horas utilizando la bobina tesla, con el fin de acumular una cantidad apreciable de las especies formadas por las descargas de tipo corona y proceder a su identificación mediante las técnicas analíticas de cromatografía de gases y espectrometría de masas e infrarrojo. Esta irradiación se realizó por duplicado para confirmar la veracidad de la información obtenida.

El segundo sistema fue una mezcla gaseosa formada por 2% de argón y 10% de metano en nitrógeno. El reactor I se llenó con varias muestras de esta mezcla hasta 500 torr. Las irradiaciones se realizaron utilizando la bobina tesla. El tiempo de irradiación varió desde 2.5 hasta 480 minutos. Ahora el principal interés era simular la ocurrencia de las descargas corona en las condiciones de la atmósfera baja de Titán. La naturaleza de los 30 compuestos orgánicos formados se asignó tomando como antecedente las identificaciones realizadas con el sistema anterior. A partir de el área bajo la curva del cromatograma de gases reconstruido por el espectrómetro de masas del 10% de metano presente en la troposfera simulada, se hizo una estimación semicuantitativa de la cantidad de cada uno de los compuestos orgánicos formados en función del tiempo que el sistema se había sometido a la descarga.

Para calcular el rendimiento en función de la energía (P) de cada producto orgánico gaseoso formado en los experimentos de irradiación era necesario conocer la cantidad de energía que fluía por el arreglo experimental de simulación de las descargas corona. Se utilizaron para este propósito el reactor II y el generador de corriente directa de alta potencia. El reactor II se llenó con 500 torr de una mezcla gaseosa que contenía únicamente 10% de metano en nitrógeno. Las irradiaciones se realizaron por triplicado cambiando la polaridad del voltaje utilizado en la producción de las descargas corona y por intervalos de tiempo desde 2.5 hasta 60

minutos, para así conocer la influencia de la cantidad de energía disipada y de la polaridad del voltaje de las descargas corona sobre la producción de las especies orgánicas gaseosas.

3. 5. Cálculo de la energía disipada por las descargas corona

Idealmente toda la energía producida por el generador de corriente directa debe disiparse en la descarga eléctrica, de modo que para conocer su valor numérico es necesario estimar la potencia de la descarga utilizando el voltaje y la corriente de salida del generador y la ley de la potencia:

$$P = V \times I$$

P = Potencia ($J s^{-1}$)

V = Voltaje (V)

I = Intensidad de corriente (A)

Por medio de las ventanas indicadoras de los valores de voltaje e intensidad de corriente con que cuenta el generador de alta potencia podía estimarse la potencia de las descargas. Sin embargo, las lecturas de voltaje que desplegaba el indicador oscilaban alrededor de un determinado valor dependiente del tiempo de ocurrencia de la descarga. Había que tener seguridad de que los valores que se leían eran los correctos. Para saberlo se utilizó un osciloscopio digital (Tektronics 524A) equipado con un procesador matemático avanzado y un sistema de almacenamiento de ondas. El osciloscopio tiene un ancho de banda de 500 MHz y una razón de muestreo de 500 megamuestras s^{-1} .

Dada la variabilidad en las lecturas de voltaje del sistema simulador de la troposfera de Titán, se tuvo que utilizar un sistema gaseoso inerte. El reactor II se llenó con 500 torr de aire grado cero (Praxair, Inc.) y se irradió con descargas corona de polaridad positiva y negativa. El

voltaje de estas descargas se midió conectando en paralelo el reactor al osciloscopio por medio de una sonda atenuadora de alto voltaje 1000x (P6015A, $\pm 3\%$ de precisión). Los valores de voltaje leídos en el indicador del generador y de la pantalla del osciloscopio eran idénticos.

Por otro lado para conocer la cantidad de corriente que fluía por las descargas corona se midió la caída de voltaje a través de una resistencia conectada en serie entre el reactor y el electrodo a tierra. La resistencia utilizada fue de 2×10^6 Ohm (Victoreen Inc. MOX-5-12, 1% de tolerancia). La gráfica desplegada en la pantalla del osciloscopio indica que la corriente se propaga mediante pequeñísimos pulsos irregulares. El valor promedio del voltaje de estos pulsos se utilizó para calcular la corriente de las descargas mediante la ley de Ohm:

$$I = V / R$$

I = Intensidad de corriente (A)

V = Voltaje (V)

R = Resistencia (Ohm)

Antes de introducir en esta ecuación el valor del voltaje proporcionado por el osciloscopio (216 mV) hubo que multiplicarlo por el valor de atenuación de la sonda utilizada (1000). El valor de intensidad de corriente obtenido a partir de la ecuación anterior fue de 1.08×10^{-4} A. En el indicador del generador de alta potencia, el valor de intensidad de corriente se mantuvo siempre en 1×10^{-4} A. Los resultados obtenidos con el sistema inerte de aire indicaron que la variabilidad inicialmente observada era una característica inherente de la troposfera simulada y que los valores mostrados por los indicadores digitales del generador podían leerse de manera confiable y podía calcularse con ellos la potencia de las descargas corona.

El valor del voltaje de las diferentes irradiaciones realizadas sobre la troposfera simulada de Titán se monitoreó cada minuto. Las coronas con polaridad positiva presentaron voltajes de entre 11.2 kV a 14.5 kV, mientras que en las descargas de polaridad negativa, los

valores estuvieron entre 7.9 kV y 11.2 kV. Estos intervalos comprenden las lecturas de voltaje monitoreadas durante los periodos de 2.5, 5.0, 10, 20, 30, 40, 50 y 60 minutos de irradiación. El valor medio de voltaje de cada periodo de irradiación multiplicado por el valor de la intensidad de corriente, siempre de 1×10^{-4} A, proporciona la potencia de la descarga en watts (W). Multiplicando este valor por el intervalo de tiempo durante el que transcurre la descarga, en segundos, se obtiene el valor de la energía de las descargas corona en joules (J). Los valores de energía total obtenidos para las dos polaridades de las descargas se encuentran en la tabla 9 del capítulo de Resultados y Discusión. Las gráficas del osciloscopio que ilustran las mediciones de voltaje e intensidad de corriente de la troposfera simulada de Titan están en la figura 8.

3. 6. Condiciones del análisis cualitativo y cuantitativo

Todas las muestras fueron analizadas inmediatamente después de realizada la irradiación. Los análisis se realizaron utilizando tres técnicas acopladas distintas: cromatografía de gases (CG), espectrometría de masas (EM) y espectrometría de infrarrojo con transformadas de Fourier (EIRTF).

La cromatografía de gases se realizó en un cromatógrafo de gases de Hewlett Packard serie 5890. Las muestras fueron inyectadas al cromatógrafo mediante una válvula muestreadora de gases automática de seis puertos que está unida a un circuito de 2 ml, el cual a su vez está conectado a la columna. La entrada de la columna tiene un divisor de flujo. Las razones de flujo utilizadas fueron de 10.08:1 y de 23.65: 1. La columna utilizada fue una PoraPlot Q (Hewlett Packard) de sílice fundida de 25 m de longitud, 0.32 mm de diámetro interno y un grosor de película (copolímero de estireno-divinilbenceno) de 10 μ m. Esta columna se seleccionó por la excelente facilidad con que separa compuestos volátiles polares y no polares, su alta capacidad de retención, su gran estabilidad química y carácter hidrofóbico y por el grado mínimo de

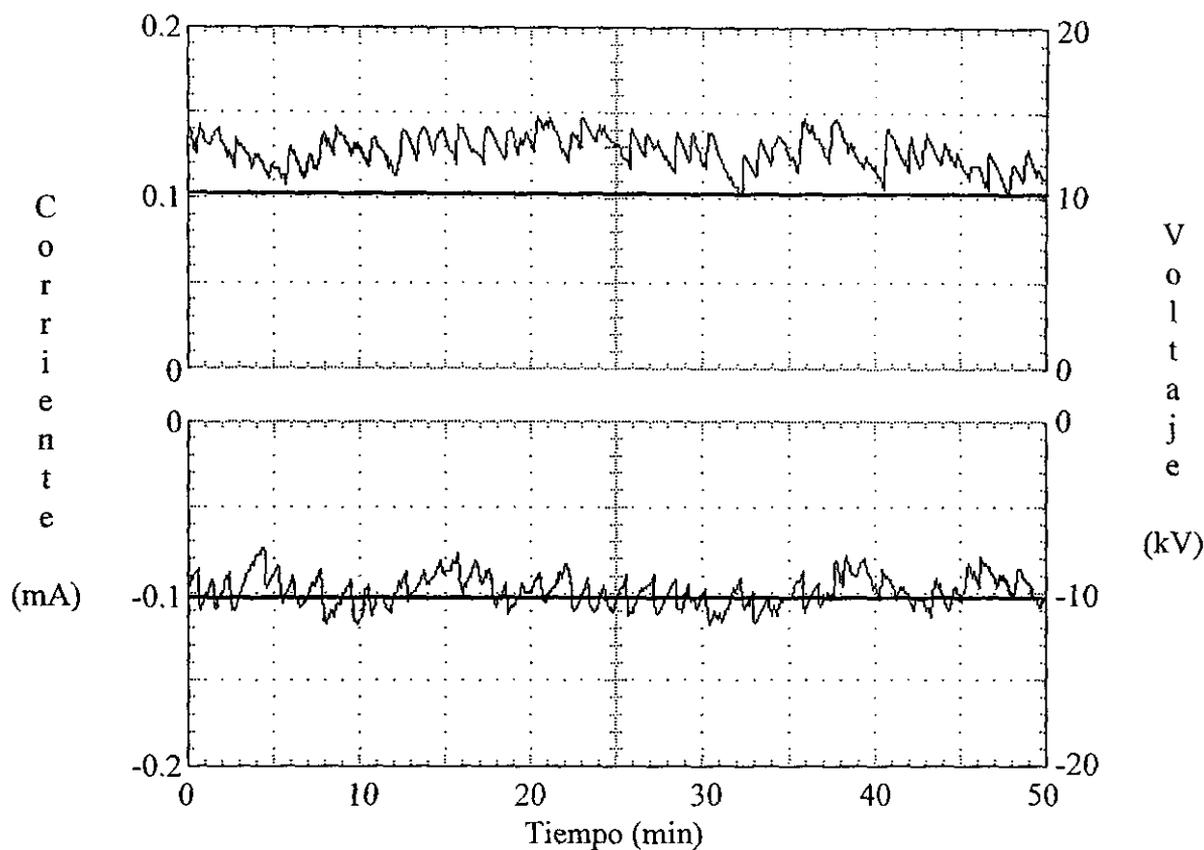


Figura 8. Oscilogramas del voltaje y de la intensidad de corriente de las descargas tipo corona positivas (superior) y negativas (inferior) disipadas durante 50 minutos de irradiación a 500 torr de una mezcla de N_2 (90%) y CH_4 (10%) a 298 K contenida en el reactor II.

sangrado que presenta aún a temperaturas de alrededor de $250^\circ C$. De acuerdo con un estudio realizado por Do y Raulin (1989) este tipo de columna es el más adecuado para la separación de los hidrocarburos y nitrilos de bajo peso molecular formados en los experimentos de irradiación con descargas eléctricas.

Para lograr una separación óptima de los compuestos orgánicos formados se utilizó un programa de temperatura el cual mantiene la columna a una temperatura de $30^\circ C$ durante los primeros cuatro minutos de la corrida, después se inicia una rampa de calentamiento de $13^\circ C \text{ min}^{-1}$ que hace llegar la temperatura hasta los $240^\circ C$ y se mantiene en este valor durante los

5.62 minutos finales de la corrida. El helio (grado cromatográfico, Praxair Inc.) se utilizó como gas acarreador con valores de flujo de 1.2 y 1.5 ml min⁻¹ para los análisis de los experimentos de identificación y de cuantificación respectivamente.

El espectrómetro de masas tipo cuadrupolo (5989B) y el detector de infrarrojo (TF 5965), ambos de Hewlett Packard, están conectados en paralelo con el cromatógrafo de gases. El espectrómetro de masas puede funcionar en los modos de impacto electrónico y ionización química positiva y negativa. En el análisis de los productos originados en los experimentos de irradiación, el modo que se utilizó fue el de impacto electrónico con electrones energizados a 70 eV. La resolución de este instrumento es de 1 uma y su intervalo espectral es de 10 a 2,000 m/z. El detector de infrarrojo (TF) tiene una resolución espectral de 4 números de onda y un intervalo espectral de 4000 a 500 cm⁻¹. La temperatura de la celda del detector de infrarrojo es de 250°C. La temperatura de las interfases que conectan al cromatógrafo de gases con el espectrómetro de masas y con el detector de infrarrojo es de 250°C.

La identificación de las especies orgánicas formadas se realizó a través de los espectros de masas e infrarrojo registrados por los instrumentos. Además de una cuidadosa interpretación, los espectros de cada especie se compararon contra espectros de masas e infrarrojo de las bibliotecas electrónicas Wiley 138 y EPA-REVA respectivamente, las cuales corroboraron la identidad de cada compuesto analizado.

Para aumentar la sensibilidad de los métodos analíticos, en la etapa de cuantificación se utilizó el modo de monitoreo selectivo de iones (MSI). Esto después de saber que los iones comunes a los compuestos formados son: 15, 26, 27, 28 y 41. El número de moléculas de cada una de las especies orgánicas gaseosas formadas se calculó utilizando el área bajo la curva de los cromatogramas de gases obtenidos y la pendiente de las rectas de calibración realizadas con mezclas gaseosas patrón de los hidrocarburos etano, eteno y etino (C₂) en argón y de etanonitrilo en nitrógeno.

Para preparar la gráfica de calibración de etano se diluyó con argón una mezcla grado patrón de calibración con 4985 ppm (partes por millón) de etano, 5051 ppm de eteno, 5053 ppm de etino, 4708 ppm de metano, 4955 ppm de óxido de carbono y 5015 ppm de hidrógeno (Praxair Inc.) utilizando la línea de vacío ilustrada en la figura 2. El contenedor metálico cilíndrico se llenó con 10.1 psi (libra² pulgada⁻¹) de la mezcla patrón para preparar una mezcla gaseosa al 20% de etano. Después 25.1 psi de esta primera dilución gaseosa se utilizaron para preparar una segunda mezcla gaseosa al 10% de etano resultando una dilución con 503 ppm de este gas, la cual se utilizó para realizar la correspondiente gráfica de calibración de etano. Las gráficas de calibración del eteno y del etino se realizaron con una dilución preparada al 2% a partir de 10 psi de la mezcla gaseosa anterior. La figura 9 muestra las gráficas de calibración de los tres hidrocarburos C₂. La pendiente de la recta de calibración del etano se utilizó para conocer el número de moléculas de todos los hidrocarburos formados excepto del eteno y etino.

La gráfica de calibración del etanonitrilo se realizó con una mezcla gaseosa al 0.05% de este compuesto preparada con 1.16 psi de etanonitrilo diluido con nitrógeno. Esta presión se obtuvo a partir de 20 ml de etanonitrilo (99.5%, Aldrich Chem. Inc.). La gráfica de calibración correspondiente se muestra en la figura 10. La pendiente de la recta de calibración del etanonitrilo se usó para calcular el número de moléculas de los nitrilos formados en los experimentos de irradiación.

La inspección visual de los datos graficados y el coeficiente de correlación de cada una de las rectas de las figuras 9 y 10 indican que los puntos están linealmente relacionados. Las expresiones matemáticas de las rectas de regresión de la tabla 4 corresponden a las mejores líneas rectas que pasan a través de los puntos de la gráfica de calibración. En la misma tabla se encuentran los límites de detección de las presiones de los hidrocarburos C₂ y del etanonitrilo.

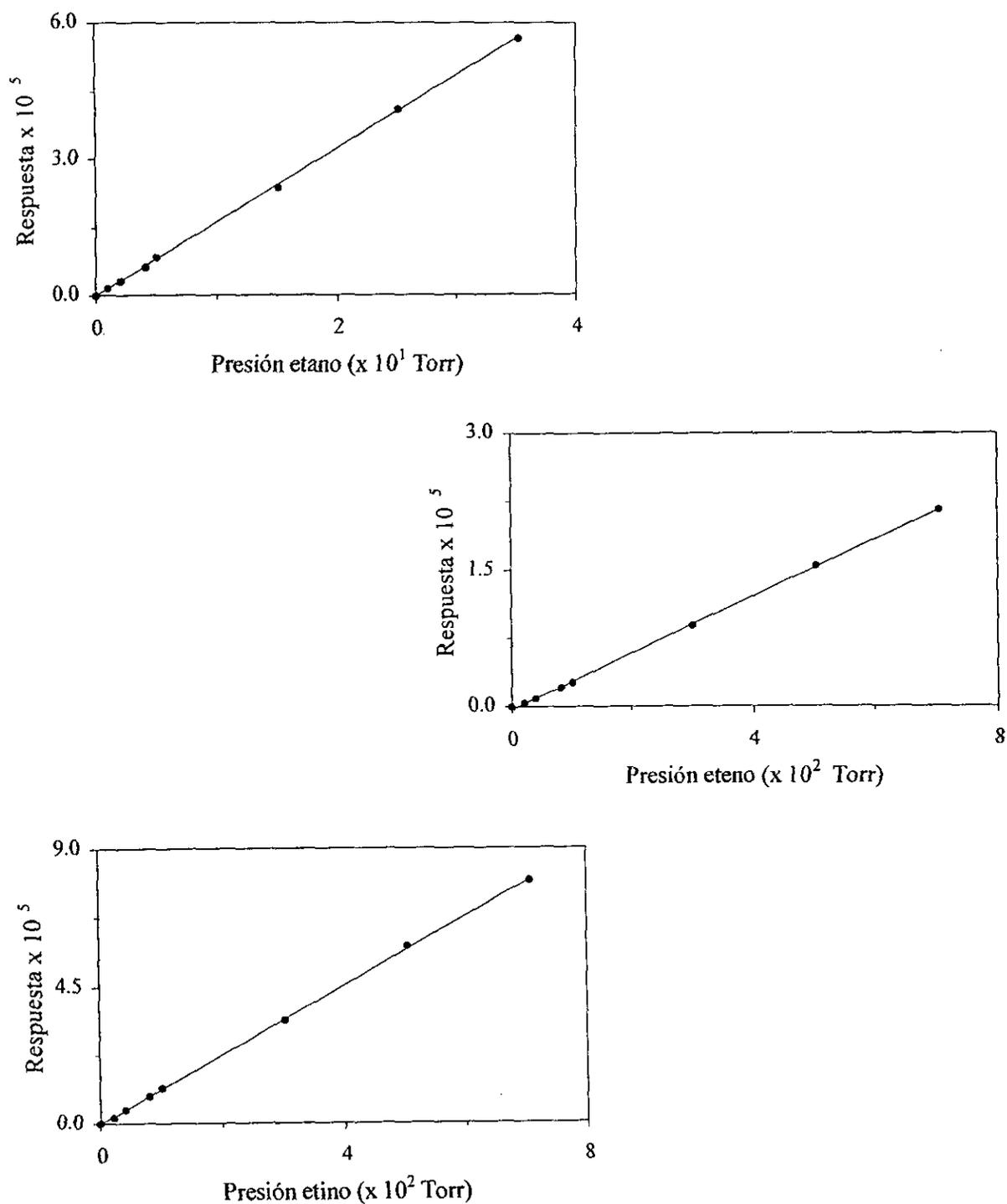


Figura 9. Gráficas de calibración de los hidrocarburos C₂ utilizadas para calcular el número de moléculas de hidrocarburos producidos en los experimentos de irradiación con descargas de tipo corona de una troposfera simulada de Titán. Las unidades del eje de las abscisas (Respuesta) son arbitrarias.

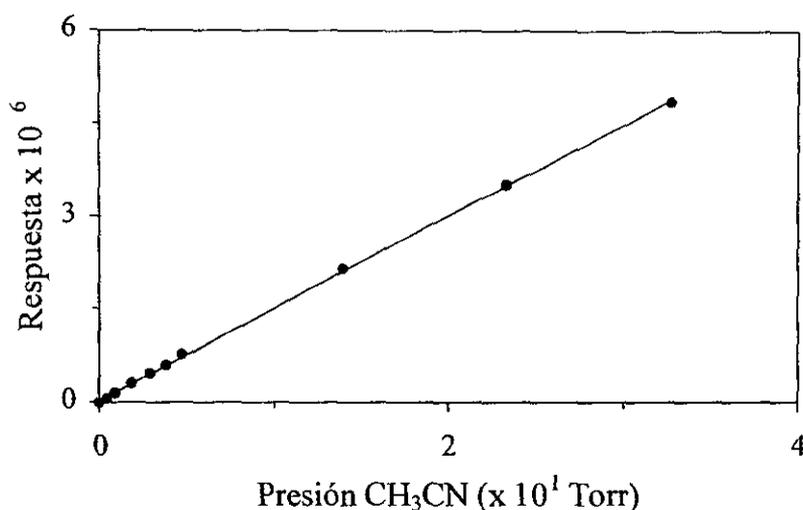


Figura 10. Gráfica de calibración del etanonitrilo utilizada para calcular el número de moléculas de los nitrilos producidos en los experimentos de irradiación con descargas de tipo corona de una troposfera simulada de Titán. Las unidades del eje de las abscisas (Respuesta) son arbitrarias.

Las ecuaciones de las rectas de regresión obtenidas mediante el método de los mínimos cuadrados tienen la siguiente expresión algebraica:

$$\text{Respuesta} = (m \times \text{Presión de C}) + a$$

Respuesta = área bajo la curva en el cromatograma de los hidrocarburos C₂ o del etanonitrilo

m = pendiente de la recta de calibración

C = un hidrocarburo C₂ o el etanonitrilo

a = ordenada al origen de la recta de calibración

Utilizando estas ecuaciones se calculó el valor de presión correspondiente al valor de respuesta en el cromatógrafo de gases de cada compuesto X formado por las coronas positivas a los tiempos de irradiación de 2.5 y 5.0 minutos y por las coronas positivas y negativas a los

tiempos de irradiación de 10, 20, 30, 40, 50 y 60 minutos. Los límites de confianza de cada una de estas presiones se calcularon considerando tres réplicas, 6 y 8 grados de libertad para los hidrocarburos C_2 y para el etanonitrilo respectivamente y un nivel de significancia del 95%. Sustituyendo el valor de la presión de cada especie X en fase gaseosa en la siguiente ecuación:

$$\text{Número de moléculas de } X = \frac{(\text{Presión de } X \times \text{Volumen del reactor II} \times N)}{(R \times T)}$$

Presión del compuesto X en atmósferas⁵

Volumen del reactor II = 0.00047 litros

$N = 6.022045 \times 10^{23}$ moléculas mol^{-1} , número de Avogadro

$R = 0.0820568$ L atm $\text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, constante de los gases ideales

$T = 298$ K, temperatura a la que se realiza el experimento

se obtiene el número de moléculas del compuesto X formadas en función del tiempo de irradiación. Graficando este número de moléculas ahora respecto a la cantidad de energía total depositada en el sistema se obtienen gráficas de producción de las especies orgánicas formadas (figuras 16 y 17 del capítulo de Resultados y Discusión y gráficas del Apéndice B). De la región lineal de cada una de estas gráficas, se calcula la razón de producción de especies orgánicas por unidad de energía y este valor es el que se utiliza para reportar los rendimientos en función de la energía (P) listados en la tabla 10 del capítulo de Resultados y Discusión.

⁵ 1 atmósfera = 760 torr

Tabla 4. Rectas de regresión y estimadores estadísticos de las gráficas de calibración de los estándares de hidrocarburos C₂ y etanonitrilo.

Compuesto	Recta de regresión	Coeficiente de correlación	Límite de detección*	Límites de confianza**	
				Respuesta	Pendiente
Etano	$R = ((1.6157 \times 10^6) \times \text{Presión C}) - 8.0185 \times 10^2$	0.9998	5.5230×10^{-3}	$\pm 7.2785 \times 10^3$	$\pm 2.2258 \times 10^4$
Eteno	$R = ((3.0875 \times 10^6) \times \text{Presión C}) - 2.4167 \times 10^3$	0.9996	1.6713×10^{-3}	$\pm 4.2089 \times 10^3$	$\pm 6.0788 \times 10^3$
Etino	$R = ((1.1299 \times 10^7) \times \text{Presión C}) - 2.1698 \times 10^2$	0.9998	1.2311×10^{-3}	$\pm 1.1346 \times 10^4$	$\pm 1.6387 \times 10^5$
Etanonitrilo	$R = ((1.4816 \times 10^7) \times \text{Presión C}) + 3.7810 \times 10^4$	0.9998	5.4096×10^{-3}	$\pm 6.1607 \times 10^4$	$\pm 1.8177 \times 10^5$

R = respuesta de C en el cromatógrafo de gases utilizando como detector al espectrómetro de masas.

C = un hidrocarburo C₂ o el etanonitrilo.

* Calculados en torr de acuerdo a: $R = a + 3 S_{y/x}$ y sustituyendo en la correspondiente recta de regresión.

** Los valores de t utilizados son 2.447 y 2.306 para los hidrocarburos C₂ y el etanonitrilo respectivamente.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

La primera etapa de esta investigación consistió en la identificación de los productos formados al irradiar, durante 31.5 horas con descargas corona generadas por una bobina tesla, una mezcla gaseosa compuesta por 49% de nitrógeno, 49% de metano y 2% de argón. La irradiación prolongada se realizó con el fin de acumular una cantidad suficiente de productos y facilitar los procesos de detección e identificación.

Los productos obtenidos se muestran en el cromatograma de la figura 11. Las técnicas de identificación utilizadas establecen que la mayoría de los compuestos orgánicos gaseosos producidos son hidrocarburos saturados, también se identificaron algunos hidrocarburos insaturados y nitrilos, así como un anillo de tres miembros. Es notoria la presencia de mono-, di- y tri-ramificaciones metílicas en los hidrocarburos. Los compuestos más abundantes son el eteno combinado con el etino, el propano y el etanonitrilo. La tabla 5 proporciona un listado de los productos obtenidos y de las técnicas analíticas utilizadas en su identificación. Los espectros correspondientes se encuentran en el apéndice A.

La información que proporcionan las espectroscopías de masas e infrarrojo (TF) permite conocer el número y tipo de átomos que constituyen a un compuesto, el tipo de enlace que une a estos átomos y los grupos funcionales que estos forman. Esta información vista en conjunto, ayuda a elucidar la estructura molecular del compuesto bajo identificación. De los espectros de masas de los productos formados por irradiación con descargas corona, la primera información que puede conocerse a través del pico del ion molecular es su peso molecular.

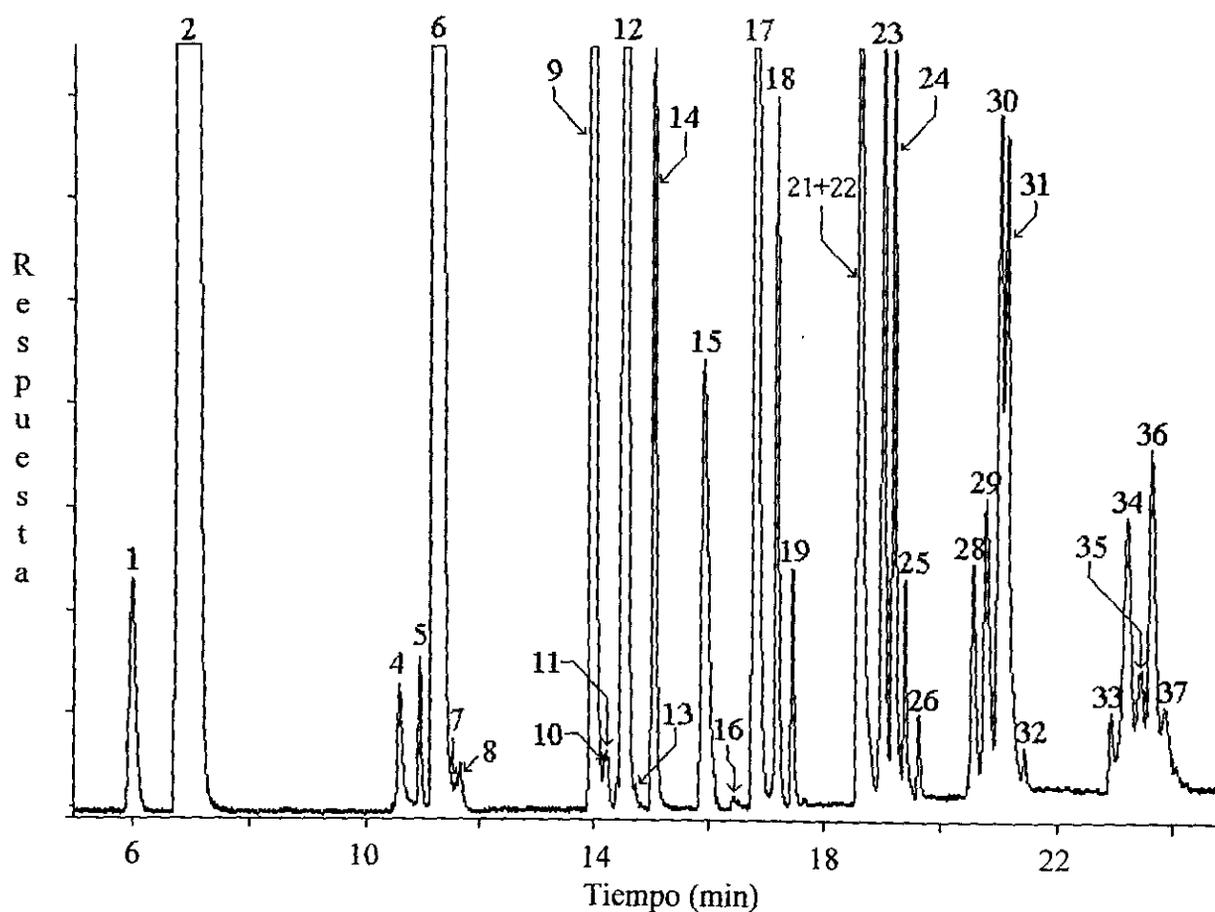


Figura 11. Separación mediante cromatografía de gases de los compuestos producidos después de 31.5 horas de irradiación con descargas tipo corona de 500 torr de una mezcla de N_2 (49%), CH_4 (49%), y Ar (2%) a 298 K. Condiciones: columna: 25 m x 0.32 mm D.I. PorapLOT Q sílice fundida; flujo del gas acarreador: 1.2 ml min^{-1} (He); programa de temperatura: isoterma a 30°C durante 4 min, $13^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta 240°C , isoterma a 240°C durante 5.62 min; razón de división de flujo: 10.08:1; detector: espectrómetro de masas. Identificación de los picos: 1 = eteno-etino; 2 = etano; 3 = etanodinitrilo; 4 = metanonitrilo; 5 = propeno; 6 = propano; 7 = propino; 8 = ciclopropano; 9 = 2-metilpropano; 10 = 1-buteno; 11 = 2-metilpropeno; 12 = n-butano; 13 = 2-buteno; 14 = etanonitrilo; 15 = 2,2-dimetilpropano; 16 = 2-metil-2-buteno; 17 = 2-metilbutano; 18 = n-pentano; 19 = propanonitrilo; 20 = 2-metilpropanonitrilo; 21 = 2,2-dimetilbutano; 22 = 2,3-dimetilbutano; 23 = 2-metilpentano; 24 = 3-metilpentano; 25 = butanonitrilo; 26 = n-hexano; 27 = 2,2-dimetilhexano; 28 = 2,2-dimetilpentano; 29 = 2,2,3-trimetilbutano; 30 = 3,3 dimetilpentano; 31 = 2,3= dimetilpentano; 32 = n-heptano; 33 = 2,4-dimetilhexano; 34 = 2,2,3,4-tetrametilpentano; 35 = 4-metilheptano; 36 = n-octano; 37 = 3-metilheptano.

El pico del ion molecular permite además determinar si el compuesto contiene o no átomos de nitrógeno incorporados ya que los compuestos con relaciones de masa-carga (m/z) de número impar tienen un número impar de átomos de nitrógeno, como es el caso de los nitrilos. Relaciones de m/z pares sugieren compuestos que no contienen átomos de nitrógeno o que contienen un número par de estos átomos, por ejemplo los hidrocarburos o el etanodinitrilo (C_2N_2).

Los espectros de masas de los hidrocarburos con dos y tres átomos de carbono presentan poca complejidad y son de fácil interpretación. En la mayoría de los casos el pico más abundante o pico base corresponde a un fragmento que inequívocamente sugiere la estructura química de alguno de estos hidrocarburos.

Cuando aumenta el número de carbonos en una molécula, su espectro de masas se va complicando. El patrón de fragmentación de los hidrocarburos con cadenas lineales saturadas de cuatro o más átomos de carbono se caracteriza por la presencia de grupos de picos separados por 14 unidades de masa distribuidos alrededor de los picos de $m/z = 43$ y $m/z = 57$, los cuales son en la mayoría de los casos, los de mayor intensidad. Se nota que al aumentar el peso molecular la intensidad del pico del ion molecular disminuye. Los espectros de masas de los hidrocarburos saturados ramificados son similares a los espectros de los hidrocarburos de cadena lineal pero presentan algunas características adicionales. A medida que el número de ramificaciones es mayor, el ion molecular puede ser muy pequeño o puede no aparecer. En estos casos, el pico que aparece a la mayor relación m/z debe corresponder a un fragmento de la molécula que sea el producto de una pérdida lógica como 15, 29 ó 43 unidades de masa que corresponderían a la pérdida de fragmentos como CH_3 , C_2H_5 o C_3H_7 . Es observable además, la fragmentación ocasionada por el rompimiento del enlace en la posición en que se encuentra la ramificación. Este rompimiento ocurre con más facilidad cuando el átomo de carbono está más sustituido y siempre el sustituyente de mayor masa es el que preferentemente se elimina como un radical o una molécula neutra, dejando un ion-fragmento que en muchas ocasiones

Tabla 5. Productos orgánicos gaseosos obtenidos después de 31.5 horas de irradiación con descargas tipo corona de 500 torr de una mezcla de N₂ (49%), CH₄ (49%) y Ar (2%) a 298 K.

Compuesto	Fórmula semidesarrollada	Técnica de identificación*
Hidrocarburos:		
Etano	CH ₃ CH ₃	EM, EIRTF
Eteno	CH ₂ =CH ₂	EM, EIRTF
Etino	CH ≡CH	EM, EIRTF
Propano	CH ₃ CH ₂ CH ₃	EM, EIRTF
2-Metilpropano	CH ₃ CH(CH ₃) CH ₃	EM, EIRTF
2, 2-Dimetilpropano	CH ₃ C(CH ₃) ₂ CH ₃	EM, EIRTF
Ciclopropano	C ₃ H ₆	EM
Propeno	CH ₂ =CH CH ₃	EM, EIRTF
2-Metilpropeno	CH ₂ =C(CH ₃) CH ₃	EM
Propino	CH ≡C CH ₃	EM
n-Butano	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	EM, EIRTF
2-Metilbutano	CH ₃ CH(CH ₃) CH ₂ CH ₃	EM, EIRTF
2, 2-Dimetilbutano	CH ₃ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₃	EM, EIRTF
2, 3-Dimetilbutano	CH ₃ CH(CH ₃) CH(CH ₃) CH ₃	EM
2, 2, 3-Trimetilbutano	CH ₃ C(CH ₃) ₂ CH(CH ₃) CH ₃	EM, EIRTF
1-Buteno	CH ₂ =CH CH ₂ CH ₃	EM
2-Buteno	CH ₃ CH =CH CH ₃	EM
2-Metil-2-buteno	CH ₃ C(CH ₃) =CH CH ₃	EM
n-Pentano	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	EM, EIRTF
2-Metilpentano	CH ₃ CH(CH ₃) (CH ₂) ₂ CH ₃	EM, EIRTF
3-Metilpentano	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃) CH ₂ CH ₃	EM, EIRTF
2, 2-Dimetilpentano	CH ₃ C(CH ₃) ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	EM, EIRTF
2, 3-Dimetilpentano	CH ₃ CH(CH ₃) CH(CH ₃) CH ₂ CH ₃	EM, EIRTF
3, 3-Dimetilpentano	CH ₃ CH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₃	EM, EIRTF
2, 2, 3, 4-Tetrametilpentano	CH ₃ C(CH ₃) ₂ CH(CH ₃) CH(CH ₃) CH ₃	EM, EIRTF
n-Hexano	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	EM, EIRTF
2, 2-Dimetilhexano	CH ₃ C(CH ₃) ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃	EM

Tabla 5. Productos orgánicos gaseosos obtenidos después de 31.5 horas de irradiación con descargas tipo corona de 500 torr de una mezcla de N₂ (49%), CH₄ (49%) y Ar (2%) a 298 K (Continuación).

Compuesto	Fórmula semidesarrollada	Técnica de identificación*
2, 4-Dimetilhexano	CH ₃ CH(CH ₃) CH ₃ CH(CH ₃) CH ₂ CH ₃	EM, EIRTF
n-Heptano	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	EM, EIRTF
3-Metilheptano	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃) (CH ₂) ₃ CH ₃	EM
4-Metilheptano	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH(CH ₃) (CH ₂) ₂ CH ₃	EM, EIRTF
n-Octano	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	EM
Nitrilos:		
Metanonitrilo	HCN	EM
Etanodinitrilo	CN CN	EM
Etanonitrilo	CH ₃ CN	EM, EIRTF
Propanonitrilo	CH ₃ CH ₂ CN	EM, EIRTF
2-Metilpropanonitrilo	CH ₃ CH(CH ₃) CN	EM
Butanonitrilo	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CN	EM, EIRTF

* EM = Espectrometría de masas en modo de impacto electrónico a 70 eV.

EIRTF = Espectrometría de infrarrojo (Transformada de Fourier) con una resolución de 4 cm⁻¹.

corresponde al pico base o bien a uno de los picos más abundantes del espectro. Respecto a los alquenos, otra de las familias químicas producidas, se nota que el ion molecular del espectro de masas es de mayor intensidad que el del correspondiente alcano por que el catión radical involucra a los electrones de la doble ligadura lo cual incrementa su estabilidad. En este tipo de compuestos, la ruptura que predomina es la alílica, perdiéndose, al igual que en el caso anterior, el fragmento de mayor masa. Por otro lado, el ion molecular de los nitrilos alifáticos es muy pequeño y en algunos casos ausente, pero el pico de $m/z = M-1$ es un pico diagnóstico al igual que el pico de $m/z = M-27$. Con cadenas hidrocarbonadas de al menos cuatro átomos de carbono, el pico base resultante de un rearrreglo de McLafferty que sufre la molécula es $m/z = 41$. Reuniendo a los pequeños fragmentos con los que se justifican los picos del espectro de

masas, puede proponerse una estructura química. Esta debe tener concordancia con la información que proporcionen los espectros de infrarrojo y con el comportamiento general de los productos en la cromatografía de gases.

La espectroscopía de infrarrojo detecta las vibraciones provocadas en las moléculas por la incidencia de radiación de la región de 2.5×10^3 a 25×10^3 nm del espectro electromagnético. Los espectros de infrarrojo se interpretan en términos de los números de onda (cm^{-1}) de las bandas correspondientes a vibraciones de tipo resorte (stretching) y de tipo doblez (bending) simétricas y asimétricas. Los diferentes tipos de enlace entre los átomos de una molécula producen bandas características con las que se facilita su identificación. En los hidrocarburos por ejemplo, las vibraciones de tipo doblez o de tipo resorte que corresponden al enlace C-H son las más significativas y presentan bandas de considerable intensidad. En cambio, los espectros de infrarrojo de los nitrilos se caracterizan por absorciones de mediana o muy poca intensidad originadas principalmente por las vibraciones de tipo resorte del enlace $\text{C}\equiv\text{N}$. En la tabla 6 se recopilan los intervalos de absorción en base a los cuales se realizaron las asignaciones de los grupos químicos característicos de los compuestos producidos en este estudio.

La información que proporciona el espectro de infrarrojo por sí sola no es suficiente para elucidar la estructura química de un compuesto. Más aún, es difícil diferenciar entre moléculas de compuestos que pertenecen a una misma familia debido a que los números de onda en que se presentan las bandas de absorción de los diferentes grupos químicos son muy cercanos y las bandas frecuentemente se superponen. Esto es lo que sucede con las absorciones de los grupos metilo y metileno presentes en los espectros tanto de los hidrocarburos como de los nitrilos. Resulta claro sin embargo, que la identificación de absorciones características de grupos químicos específicos es tarea sencilla. La presencia de grupos como el isopropilo se puede asegurar si en el espectro se observan las correspondientes bandas gemelas de igual intensidad cerca de 1385 y 1470 cm^{-1} . Al grupo terbutilo corresponden dos bandas entre 1395 y

Tabla 6. Regiones de absorción características de las vibraciones de los grupos químicos correspondientes a hidrocarburos y nitrilos*.

Grupo químico	Región de absorción (cm ⁻¹)			
	Vibraciones tipo resorte		Vibraciones tipo doblez	
	Asimétricas	Simétricas	Asimétricas	Simétricas
-CH ₃	2975 - 2950	2885 - 2865	1465 - 1440	1390 - 1370
-CH ₂ -	2940 - 2915	2870 - 2840	1480 - 1440	-----
-CH ₂ - cíclico	3100 - 3070	3040 - 2995	1420 - 1400	1365 - 1295
 -H	2890 - 2880	-----	~ 1340	-----
Isopropilo	-----	-----	1385 - 1380	1470 - 1465
Terbutilo	-----	-----	1395 - 1385	1375 - 1365
-C=C-	1680 - 1620	-----	-----	-----
-CH=CH ₂	3095 - 2995	-----	1420 - 1290	995 - 905
-C≡C-	2260 - 2100	-----	-----	700 - 610
≡C-H	3340 - 3300	970 - 890	1375 - 1125	695 - 575
-C≡N	2260 - 2230	580 - 525	-----	-----

* Información tomada de Socrates, 1994.

1370 cm⁻¹ la primera de las cuales es de mayor intensidad. El triple enlace del grupo C≡N de los nitrilos se caracteriza por una banda fina que se encuentra entre 2260 y 2240 cm⁻¹ siempre que la cadena hidrocarbonada sea de más de cuatro átomos de carbono. Conjuntando esta información con la proporcionada por los espectros de masas y comparándola con aquella que se obtiene de las bibliotecas electrónicas, puede garantizarse que la estructura química propuesta para un determinado compuesto es acertada.

Además de las características espectroscópicas, una observación detallada del cromatograma obtenido clarifica la identificación. Los picos cromatográficos del cromatograma respectivamente cuyo tiempo de retención es cada vez mayor. Los nitrilos también tienen

respectivamente cuyo tiempo de retención es cada vez mayor. Los nitrilos también tienen tiempos de retención mayores al aumentar el número de átomos de carbono en su cadena, excepto el etanodinitrilo que es el compuesto menos retenido. En general, los hidrocarburos con una doble ligadura tienen un tiempo de retención menor que el correspondiente hidrocarburo saturado. Otra característica es que los compuestos más ramificados eluyen antes que los menos ramificados. Estos comportamientos son resultado del incremento en el punto de ebullición que tiene un compuesto al aumentar el número de carbonos en su molécula y mantener la linealidad de su cadena principal.

Con el fin de acercar el modelo de estudio a las condiciones de la atmósfera baja de Titán, la etapa siguiente consistió en exponer a una mezcla gaseosa con un contenido de 88% de nitrógeno, 10% de metano y 2% de argón a irradiación con descargas corona en intervalos de tiempo menores. Para mejorar la sensibilidad de los análisis, la detección de las especies formadas se realizó operando el espectrómetro de masas en el modo de monitoreo selectivo de iones (MSI). Los límites de detección se optimizaron en un factor de 1000 dado que el espectrómetro de masas realizó barridos únicamente de los iones 15, 26, 27, 28 y 41. La señal de $m/z = 15$ se eligió por corresponder al ion molecular y al pico base del metano. Las señales de $m/z = 26$ y $m/z = 41$ se utilizaron para monitorear a los hidrocarburos y a los nitrilos producidos por las irradiaciones ya que estos picos se encuentran en todos los espectros de masas de los respectivos compuestos. El pico de $m/z = 26$ permitió junto con los de $m/z = 27$ y $m/z = 28$, realizar el seguimiento de los hidrocarburos con dos átomos de carbono. El cromatograma de la figura 12 es un ejemplo de la separación de la mezcla gaseosa obtenida después de 30 minutos de irradiación de una troposfera simulada de Titán.

En esta etapa el tiempo de irradiación máximo para la detección de los productos fue de 90 minutos. Se nota que ahora los compuestos obtenidos son solamente 30, debido a la ausencia de los hidrocarburos de ocho y nueve átomos de carbono, además del 1-buteno, 2,3-dimetilbutano y 3,3-dimetilpentano. En cambio, aparecieron especies como el etanodinitrilo, el 2, 2-dimetilhexano y un nitrilo ramificado, el 2-metilpropanonitrilo.

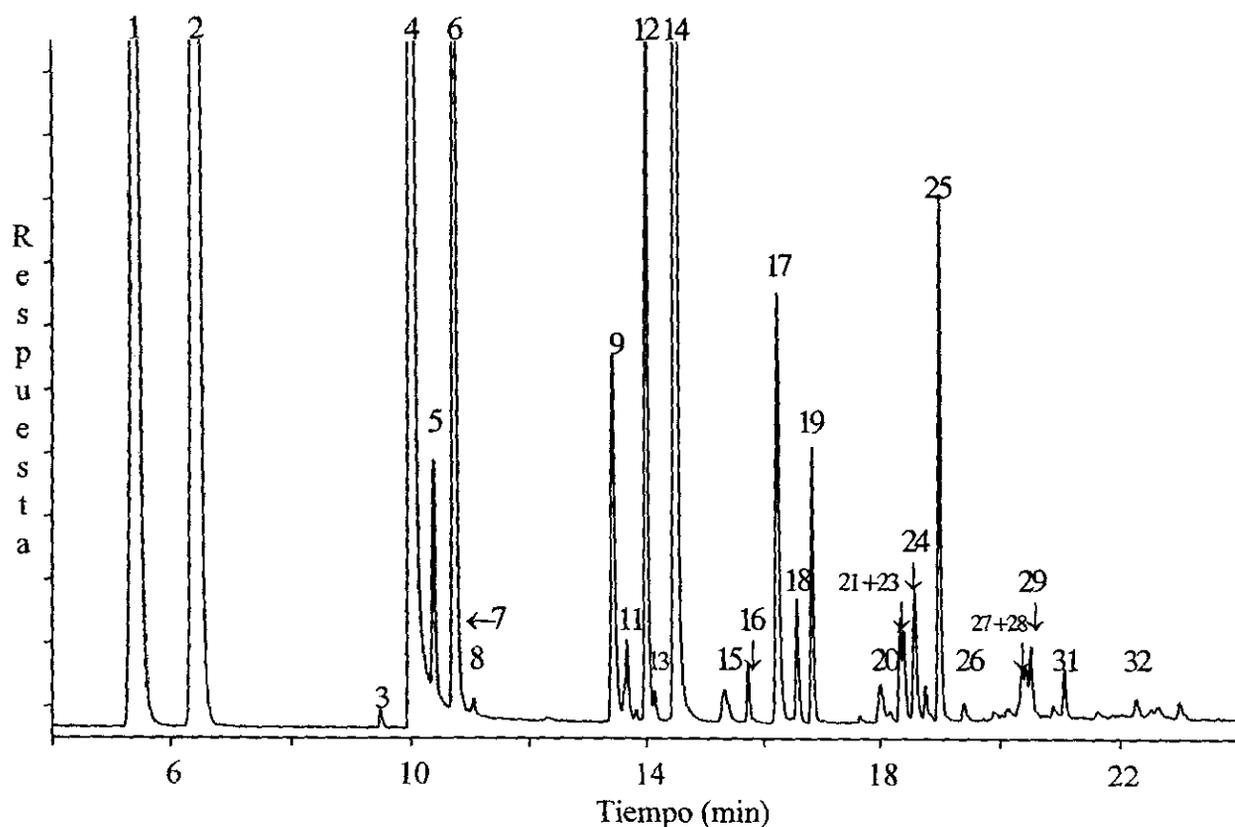


Figura 12. Separación mediante cromatografía de gases empleando monitoreo selectivo de los iones 26, 27, 28 y 41, de una mezcla de hidrocarburos (C_1 a C_8) y de nitrilos (C_1 a C_4) producidos por 30 minutos de irradiación con descargas tipo corona de 500 torr de una mezcla de N_2 (88%), CH_4 (10%) y Ar (2%) a 298 K. Cromatograma obtenido bajo las condiciones descritas en la figura 11. La identificación de los picos corresponde también a la enunciada en la figura 11.

En términos generales, la eficiencia, la selectividad, la retención y la resolución obtenidas bajo las condiciones en que se realizó el análisis cromatográfico y discutidas más adelante, son óptimas. A pesar de esto y aún cuando la separación cromatográfica se realizó con un programa de temperatura, los hidrocarburos de dos átomos de carbono insaturados coeluyen. Su separación pudo haberse mejorado incrementando la afinidad de alguno de los dos compuestos por la fase estacionaria con por ejemplo, una disminución de la temperatura de

operación de la columna. Sin embargo, la semejanza en la naturaleza química del eteno y del etino en poco ayuda a que este cambio resulte en algún efecto positivo, a menos que la separación se realice a temperaturas cercanas a los 0°C. Se utilizó entonces la respuesta de estos compuestos insaturados en espectrometría de masas y de infrarrojo para conocer la razón de producción de cada uno de ellos. La figura 13 presenta los espectros del pico número 1 del cromatograma de la figura 12, que es el que corresponde a estos compuestos insaturados. La

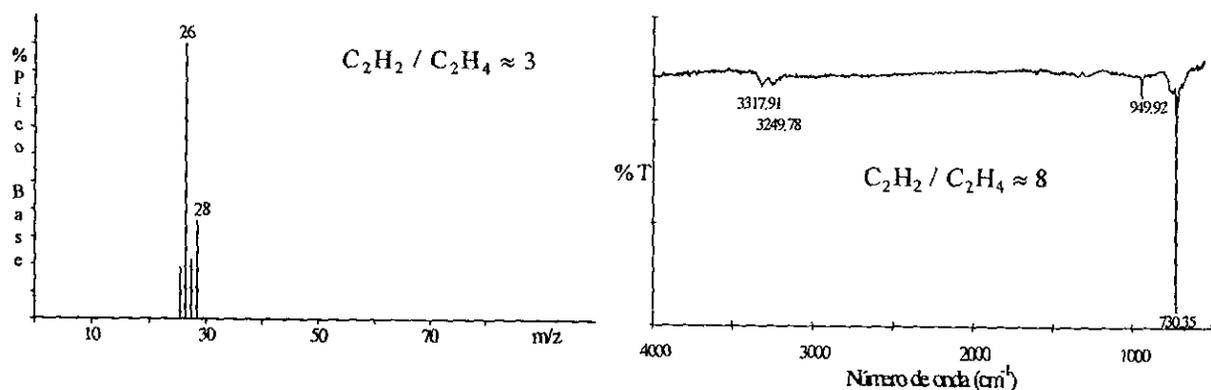


Figura 13. Espectros de masas e infrarrojo del pico número 1 del cromatograma de la figura 12 que muestran las razones de producción de etino y eteno después de 30 minutos de irradiación con descargas tipo corona.

información obtenida indica que el etino (C_2H_2) es el producto más abundante ya que los valores calculados a partir del espectro de masas (considerando la abundancia relativa de los picos base $m/z = 26$ y $m/z = 28$) y del de infrarrojo (considerando las absorciones en 730.35 cm^{-1} y 949.92 cm^{-1} , características de cada compuesto) resultan de 3 y 8 respectivamente. El posterior análisis cuantitativo se realizó utilizando las ventajas del modo MSI. Con el pico de $m/z = 26$ se monitoreó al etino y con el de $m/z = 28$ al eteno. La diferencia en el tiempo de retención de estos picos es de 0.08 minutos. Es claro que la resolución no es buena pero debido

a que la integración de estos picos puede realizarse de forma independiente, la superposición de picos no representa más un problema.

Con la información obtenida de la figura 13 puede además inferirse la energía de los electrones de las descargas corona generadas con la bobina tesla. Manton y Ticker en 1960 habían demostrado que cuando el metano se irradia con electrones cuya energía es menor a 20 eV, la distribución de los hidrocarburos de dos átomos de carbono es etano > eteno > etino. Si la energía de los electrones alcanza el valor de los 20 eV, la distribución de estos compuestos cambia a etano > eteno \approx etino. Con electrones mucho más energéticos, la distribución es etano > etino > eteno. Por lo tanto, la energía de los electrones de estas descargas corona es superior a los 20 eV.

La tabla 7 resume algunos de los parámetros básicos en cromatografía de gases calculados con la información contenida en el cromatograma de la figura 12. Bajo las condiciones en que se realizaron los análisis se calculó la eficiencia de la columna mediante el número de platos teóricos (N) y la altura equivalente de un plato teórico (H) promediando los valores obtenidos para los seis hidrocarburos y los cinco nitrilos lineales formados. La columna es más eficiente para la separación de los nitrilos que para la de los hidrocarburos. En todos los casos se obtienen picos finos, altos y simétricos lo cual habla de una buena eficiencia cromatográfica. Para el cálculo del factor de capacidad (k'), el factor de selectividad (α) y la resolución (R) se seleccionaron dos pares de picos cromatográficos, los hidrocarburos 2-metilbutano y n-pentano por ser isómeros estructurales que eluyen con una diferencia de 0.34 minutos y los nitrilos etanodinitrilo y metanonitrilo que difieren entre sí por un átomo de carbono y en 0.53 minutos en el tiempo de retención. Los valores de k' reflejan que las magnitudes de las fuerzas de interacción de los hidrocarburos con la fase estacionaria son mayores al compararlas con las de los nitrilos, resultando en velocidades de elución menores y tiempos de retención mayores. Este último efecto se ve disminuido debido a que durante el análisis se realiza un aumento gradual de la temperatura de operación de la columna. El valor

Tabla 7. Parámetros básicos en cromatografía de gases calculados a partir de los compuestos producidos después de 30 minutos de irradiación de 500 torr de una mezcla de N_2 (88%), CH_4 (10%) y Ar (2%) a 298 K.

Parámetro:	N*	H* (mm)	k'***		α **	R**
			A	B		
Hidrocarburos lineales:	84,746	0.3245	5.26	5.39	1.02	1.20
Nitrilos lineales:	119,358	0.2304	2.66	2.86	1.08	4.74

N = número de platos teóricos; H = altura equivalente de un plato teórico; k' = factor de capacidad, α = factor de selectividad; R = resolución.

* Promedio de los valores correspondientes a los seis hidrocarburos y a los cinco nitrilos lineales formados bajo las condiciones de experimentación.

** Valores calculados a partir de los pares 2-metilbutano (A) y n-pentano (B), etanodinitrilo (A) y metanonitrilo (B) del cromatograma de la figura 12.

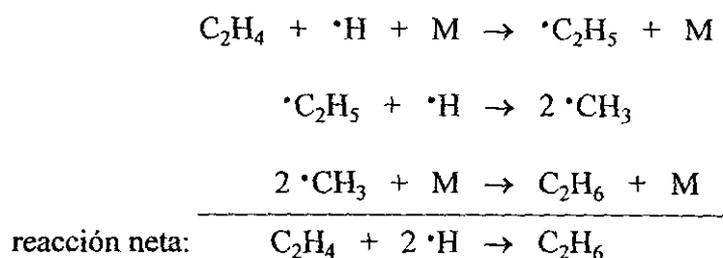
numérico de la selectividad (α) es en los dos casos semejante, lo cual significa que la fase estacionaria elegida es adecuada para lograr una separación selectiva tanto de los nitrilos como de los hidrocarburos. El grado de separación (R) entre los dos compuestos de los pares seleccionados es bueno, lo cual es en parte consecuencia de las características anteriores ya que la resolución depende directamente de ellas y demuestra además la capacidad de la columna para separar a especies con pesos moleculares iguales o cercanos entre sí.

La figura 14 contiene la gráfica de descomposición del metano y del nitrógeno y las gráficas de formación de las principales especies obtenidas en fase gaseosa al irradiar la troposfera simulada de Titán con las descargas corona generadas por la bobina tesla. Estas especies incluyen hidrocarburos y nitrilos saturados y ramificados e hidrocarburos insaturados. Es importante mencionar que no se detectó nitrilo insaturado alguno.

La gráfica I de la figura 14, construida con el eje de las ordenadas en escala logarítmica, muestra un gasto gradual de tendencia lineal de los gases reactivos respecto al tiempo de operación de la descarga. La escala logarítmica se utilizó por la facilidad que otorga para representar cantidades en un intervalo muy grande de valores. A los 90 minutos se nota que ha

reaccionado ya el 70% de metano y el 10% de nitrógeno iniciales. Esto explica la notable producción de compuestos a tiempos de irradiación cortos. A tiempos mayores se nota que la cantidad inicial de metano continua disminuyendo marcadamente mientras que la de nitrógeno lo hace mucho más lentamente. Dado que todas las especies producidas contienen carbono, es natural pensar que se hayan originado a partir de la cantidad inicial de metano utilizada para la preparación de la troposfera simulada. La producción de compuestos en fase gaseosa por unidad de tiempo se estimó mediante las tasas de formación obtenidas de la parte lineal de las gráficas de formación II a la VI de la figura 14. Estas gráficas hacen referencia del área bajo la curva del cromatograma de gases de cada compuesto reconstruido por el espectrómetro de masas, hacia el área bajo la curva del cromatograma de gases del 10% de metano presente en la mezcla de nitrógeno-metano reaccionante.

De las gráficas II a la VI de la figura 14 se nota que en general la producción se incrementa linealmente al aumentar el tiempo de irradiación. El uso de la escala logarítmica en las gráficas III y VI tiene la justificación anteriormente mencionada. Entre los 15 y 30 minutos se alcanza un estado estacionario en el que la tasa de formación de la mayoría de las especies se iguala con la tasa de descomposición o derivatización. El único compuesto cuya producción aumenta durante todo el tiempo en que la troposfera simulada se expone a irradiación es el etano. Es probable que este aumento sea a expensas de la disminución en producción que se observa para el eteno según el siguiente esquema de reacción:



M = cuerpo absorbente del exceso de energía.

(Yung et al., 1984). El etano formado de esta manera es bastante estable.

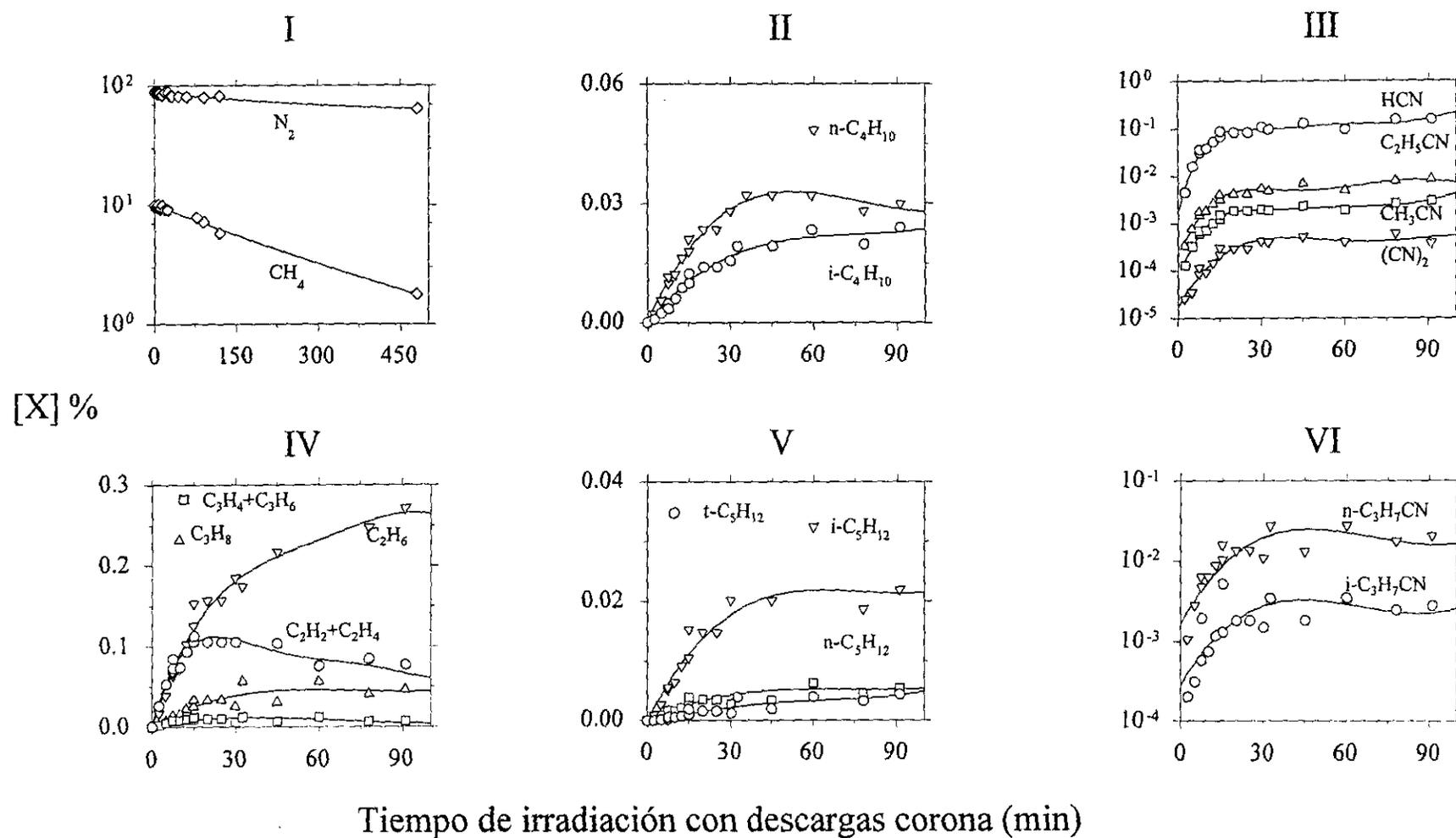
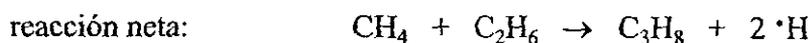
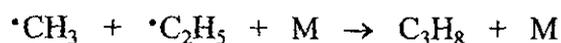
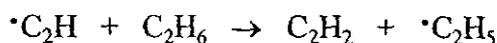
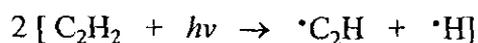


Figura 14. Dependencia de la descomposición de metano y nitrógeno (gráfica I) y formación de los principales hidrocarburos y nitrilos (gráficas II a VI) como una función del tiempo de irradiación con descargas tipo corona de 500 torr de una mezcla de N_2 (88%), CH_4 (10%) y Ar (2%) a 298 K (Adaptada de Navarro-González y Ramírez, 1997).

La disminución en la producción de etino, se asocia con la producción de hidrocarburos mayores:



M = cuerpo absorbente del exceso de energía

(Yung et al., 1984) y con la formación de radicales vinilo que favorece la formación de especies químicas insaturadas:



(Payne y Stief, 1976). La producción de hidrocarburos insaturados es mucho menor si se compara con la de los saturados, por esto puede decirse que esta última reacción ocurre en menor medida que la anterior. La tabla 8 resume las tasas iniciales de formación de los productos identificados en esta etapa por unidad de tiempo.

Indudablemente las descargas eléctricas se han estudiado mejor en la atmósfera terrestre que en ninguna otra. Se sabe que aproximadamente el 50% de las descargas que ocurren son de tipo nube-nube y que van seguidas muy de cerca por las descargas de tipo nube-superficie (Uman y Krider, 1989). Las descargas entre las nubes y la superficie son las más conocidas debido a las facilidades que presentan para su estudio. Estas descargas pueden ser iniciadas por un flujo descendente o ascendente de cargas positivas o negativas. Los relámpagos iniciados por descargas descendentes positivas mueven una mayor cantidad de corriente, 200 a 300 kA, y hacen una transferencia de carga hacia la Tierra también mayor si se comparan con los

Tabla 8. Tasas de producción de las especies orgánicas producidas en fase gaseosa después de la irradiación con descargas tipo corona de 500 torr de una mezcla de N₂ (88%), CH₄ (10%) y Ar (2%) a 298 K.

Compuesto	Tasa de producción* (% min ⁻¹) x 100	Compuesto	Tasa de producción* (% min ⁻¹) x 100
Hidrocarburos:		n-Pentano	0.15 ± 0.005
Etano	7.30 ± 0.16	2-Metilpentano	0.13 ± 0.003
Eteno - Etino	7.00 ± 0.42	3-Metilpentano	0.23 ± 0.008
Propano	1.52 ± 0.03	2, 2-Dimetilpentano	0.06 ± 0.002
2-Metilpropano	0.60 ± 0.02	2, 3-Dimetilpentano	0.06 ± 0.003
2, 2-Dimetilpropano	0.07 ± 0.003	n-Hexano	0.91 ± 0.14
Ciclopropano	0.02 ± 0.001	2,2-Dimetilhexano	0.02 ± 0.001
Propeno - Propino	0.81 ± 0.005	n-Heptano	0.01 ± 0.004
2-Metilpropeno	0.32 ± 0.02	Nitrilos:	
n-Butano	1.14 ± 0.04	Metanonitrilo	3.90 ± 0.12
2-Metilbutano	0.64 ± 0.02	Etanodinitrilo	0.01 ± 0.001
2, 2-Dimetilbutano	0.06 ± 0.001	Etanonitrilo	0.07 ± 0.002
2, 2, 3-Trimetilbutano	0.11 ± 0.004	Propanonitrilo	0.20 ± 0.004
2-Buteno	0.01 ± 0.001	2-Metilpropanonitrilo	0.02 ± 0.001
2-Metil-2-buteno	0.07 ± 0.001	Butanonitrilo	0.02 ± 0.001

* Las tasas de producción se calcularon a partir de la parte lineal de las gráficas de formación de la figura 14. Los productos principales están resaltados en negrillas.

iniciados por flujos de carga negativa. Los flujos ascendentes de carga son menos frecuentes (Uman y Krider, 1989).

Las descargas de tipo corona postuladas para las nubes de Titán probablemente exhiben un comportamiento similar al de ocurrencia de los relámpagos terrestres. Es muy probable que las descargas corona sean iniciadas por flujos de cargas positivas y negativas también

ascendentes y descendentes. El dipolo eléctrico de las nubes de Titán facilita la aparición de descargas corona negativas partiendo de la base de la nube hacia la superficie del satélite. Además, las nubes pueden sufrir deformaciones, originadas por corrientes convectivas por ejemplo, de modo que las cargas positivas de la cima de las nubes se separen horizontalmente de las cargas negativas. Esto origina el desarrollo de descargas corona positivas partiendo también de la nube hacia la superficie. La acumulación de cargas de una polaridad determinada en la parte baja de la nube induce acumulación de cargas de la polaridad opuesta en elevaciones de la superficie de Titán. El resultado de este fenómeno es la formación de un campo eléctrico que provoca un flujo de cargas descendentes y ascendentes, las cuales al encontrarse forman el canal de conducción de la descarga. Cuando el flujo de cargas por este canal se hace más intenso, se producen descargas corona positivas y negativas.

La producción de especies orgánicas gaseosas a partir de la exposición de la troposfera simulada de Titán ante descargas corona cuyo voltaje es positivo o negativo es uno de los aspectos más peculiares del presente estudio. Los resultados obtenidos al realizar este tipo de experimentos llevan a conclusiones interesantes. Para producir las descargas corona positivas y negativas se utilizó un generador de alta potencia de corriente directa. Diversas muestras de una troposfera simulada de Titán compuesta por 90% de nitrógeno y 10% de metano se expusieron a irradiación con coronas de diferente polaridad por periodos de 2.5 hasta 60 minutos. La energía depositada se estimó a partir de los valores de voltaje y corriente de acuerdo a lo mencionado en el capítulo de Desarrollo Experimental. La tabla 9 presenta los valores de energía obtenidos. Es evidente la diferencia de energía disipada por cada una de las polaridades de la descarga. La cantidad y el tipo de compuestos formados en cada caso es también diferente, como puede observarse en los cromatogramas de la figura 15, los cuales presentan la separación de los compuestos obtenidos después de 40 minutos de irradiación. El comportamiento cromatográfico en estos casos es similar al descrito para el cromatograma de la figura 11. Una observación detallada de estos cromatogramas indica que las coronas positivas son productoras de un número y una cantidad de compuestos mayor ya que para este caso se identifican 30 especies gaseosas en total que incluyen a un anillo de tres miembros y a 6 nitrilos. El resto de

las especies son hidrocarburos, en su mayoría saturados con metil y dimetil ramificaciones y homólogos con dobles enlaces. Con las coronas de polaridad negativa se identificaron menos especies: 5 nitrilos y 16 hidrocarburos, estos últimos únicamente con metil ramificaciones. Las especies producidas exclusivamente por las coronas positivas incluyen: ciclopropano, 2-metilpropeno, 2,2-dimetilbutano, 2,2,3-trimetilbutano, 3-metilpentano, 2,2-dimetilpentano, n-hexano, n-heptano y 2-metilpropanonitrilo.

Tabla 9. Cantidad de energía total depositada (J) en los experimentos de simulación por descargas corona positivas y negativas producidas por un generador de alta potencia operado a 1×10^{-4} A y con valores de voltaje variables.

Tiempo de irradiación (min)	Energía total depositada (J)	
	Coronas Positivas	Coronas Negativas
2.5	178 ± 26	*
5.0	369 ± 36	*
10	732 ± 35	402 ± 14
20	1464 ± 45	756 ± 41
30	2214 ± 32	1824 ± 31
40	3024 ± 31	1944 ± 74
50	3750 ± 30	2550 ± 29
60	4536 ± 56	3204 ± 55

* Las irradiaciones que corresponden a estos periodos de tiempo no se realizaron debido a que la formación de compuestos es muy pequeña y queda fuera de los límites de detección del sistema de análisis.

En la figura 16 se encuentra la gráfica de descomposición del metano y las gráficas de formación de los hidrocarburos de dos átomos de carbono en función de la energía disipada por las descargas corona. Las coronas positivas transforman 3 veces más metano en hidrocarburos y

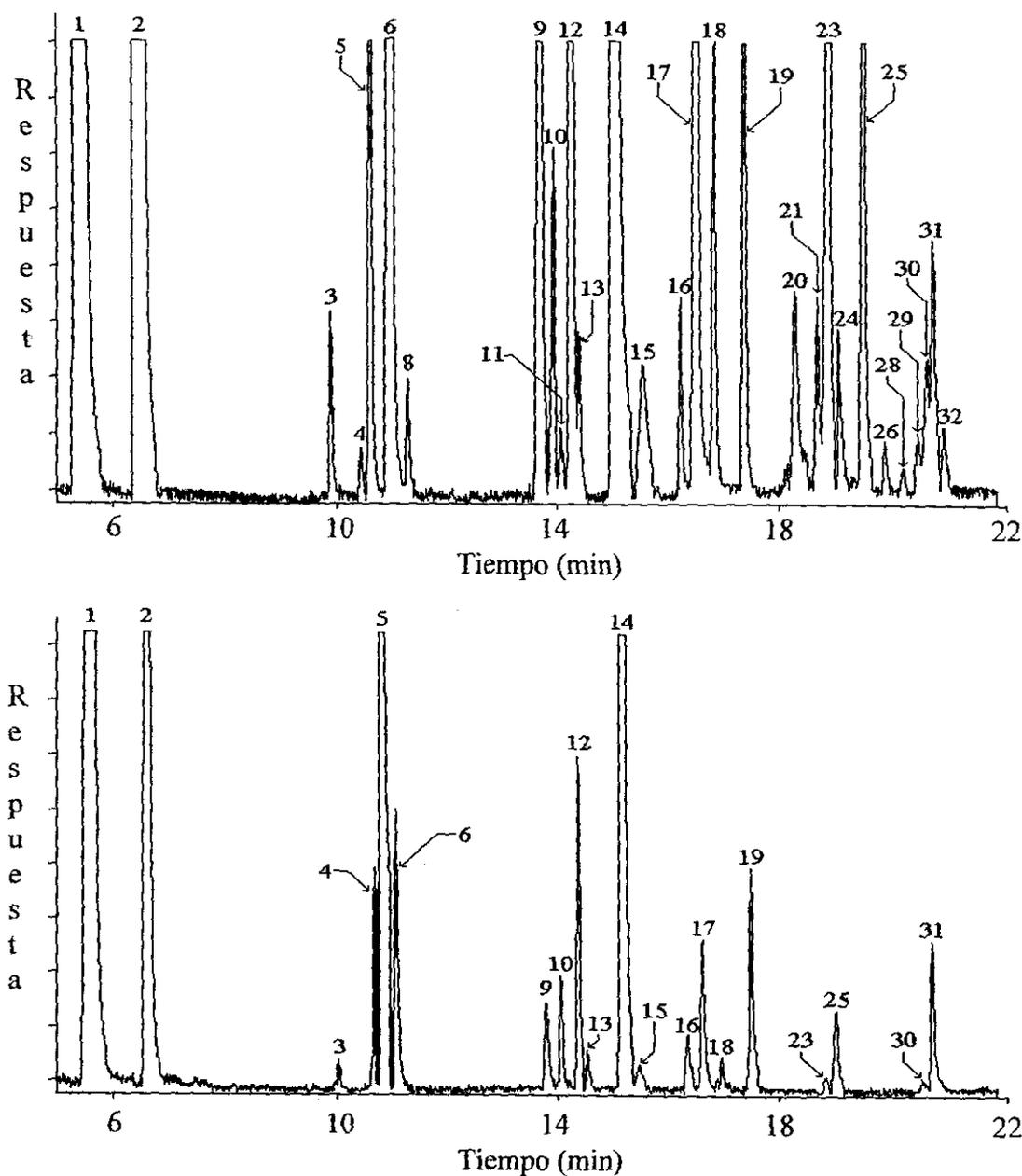


Figura 15. Separación mediante cromatografía de gases con monitoreo selectivo de los iones 26, 27, 28 y 41, de una mezcla de hidrocarburos (C_1 a C_7) y de nitrilos (C_1 a C_4) producidos por 40 minutos de irradiación con descargas tipo corona positivas (superior) y negativas (inferior) de 500 torr de una mezcla de N_2 (90%) y CH_4 (10%) a 298 K. Cromatograma obtenido bajo las condiciones descritas en la figura 11, excepto la razón de división de flujo: 23.65:1. La identificación de los picos corresponde a la enunciada en la figura 11.

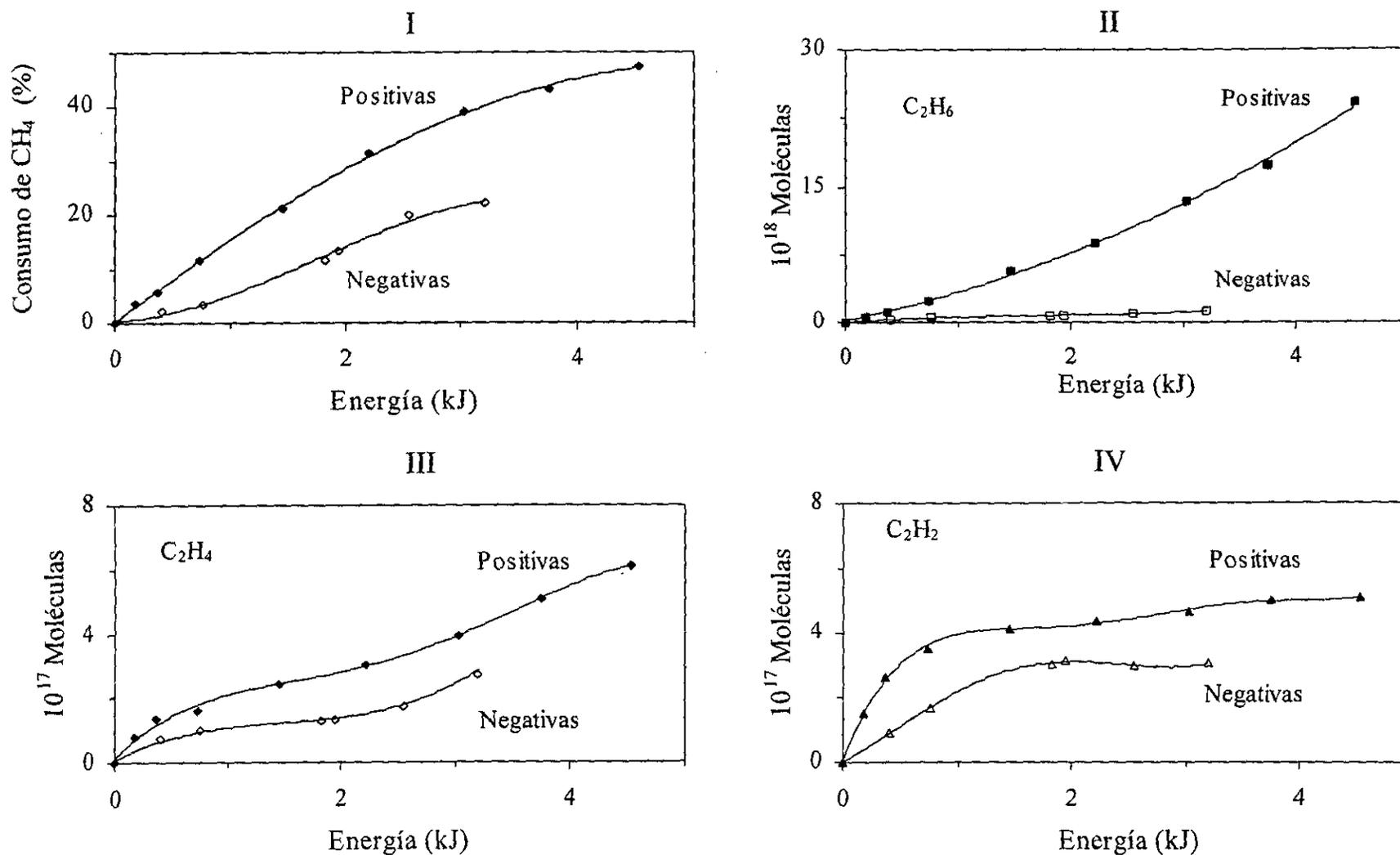


Figura 16. Dependencia de la descomposición de CH₄ (gráfica I) en porcentaje por unidad de energía disipada y rendimiento de los hidrocarburos C₂ en número de moléculas por unidad de energía disipada por coronas positivas y negativas a 500 torr de una mezcla de N₂ (90% y CH₄ (10%) a 298 K.

nitrilos que las coronas negativas. Aún así, para la mayor cantidad de energía depositada en el sistema (4.5 kJ) permanece un poco más del 50% del metano inicial sin reaccionar. La distribución de los hidrocarburos C_2 sigue siendo etano \gg etino $>$ eteno. Esto es el resultado de que la cantidad de energía depositada durante la irradiación continua siendo mayor a 20 eV. La figura 17 proporciona, a manera de ejemplo, las gráficas de formación de los hidrocarburos lineales y de los nitrilos producidos por las descargas corona positivas y negativas. Las gráficas de formación del resto de los compuestos se encuentran en el apéndice B. La tendencia en el rendimiento de los productos formados por las coronas positivas es aumentar uniformemente si la cantidad de energía depositada es mayor. El rendimiento de los productos de las coronas negativas en cambio, alcanza un máximo alrededor de los 2.6 kJ y pasado este valor se aprecia un marcado decremento. En general, los rendimientos de las coronas negativas son un orden de magnitud menores según puede verse en los resultados enlistados en la tabla 10.

Estas diferencias son indicativas de que la forma en que se producen los compuestos con cada polaridad debe ser diferente. Kuffel y Zaengl (1984) y Chang et al. (1991) mencionan que las descargas corona dependen de dos mecanismos de propagación, la fotoemisión y el impacto electrónico. Las coronas negativas generalmente se propagan mediante ionización de las moléculas del gas circundante. Esta ionización es causada por impactos electrónicos. Las coronas positivas dependen más de la fotoionización para su propagación. El grado de ionización por impacto electrónico en las coronas positivas es muy pequeño (Chang et al., 1991). El cambio de polaridad, entendido como el cambio de la dirección en que fluye el torrente de electrones, origina en cada caso fenómenos diferentes. El valor de voltaje al que ocurren las coronas positivas es mayor que el de las coronas negativas (figura 8). En las coronas positivas esta mayor diferencia de potencial facilita que las moléculas del gas que rodean al ánodo (electrodo interno) pierdan un electrón y queden cargadas positivamente. Las moléculas ionizadas son atraídas por el cátodo (placa de acero). Al llegar a la placa chocan con ella, se neutralizan y emiten un fotón con una longitud de onda que se ubica en la región del ultravioleta (Chang et al., 1991). Si este fotón es de la longitud de onda adecuada puede inducir la formación de radicales libres en las moléculas del gas reactivo. Por otro lado, las coronas

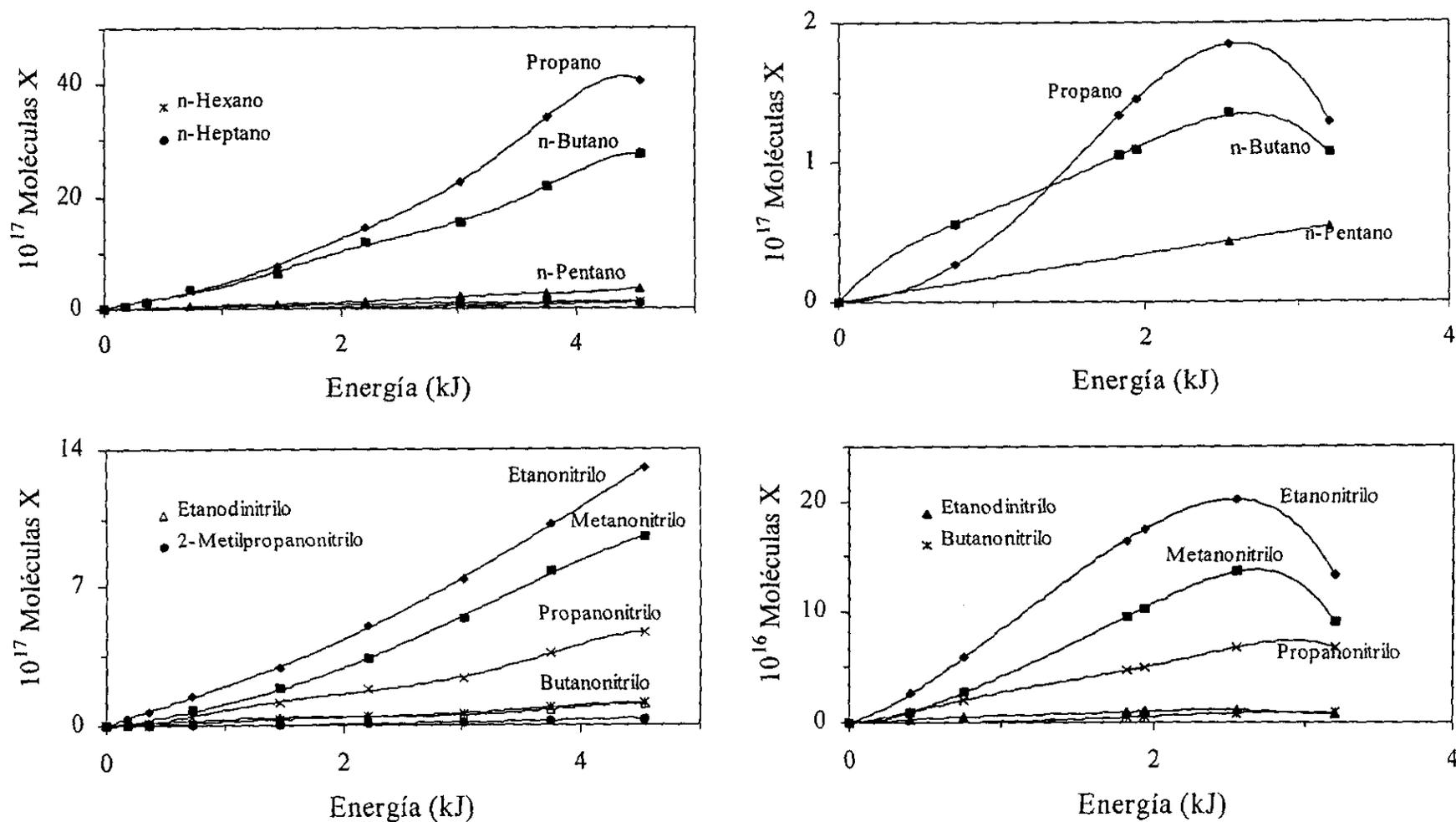


Figura 17. Rendimiento de los hidrocarburos saturados lineales (C₃ a C₇) y de los nitrilos saturados (C₁ a C₄) en número de moléculas por unidad de energía disipada por descargas corona positivas (izquierda) y negativas (derecha) a 500 torr de una mezcla de N₂ (90%) y CH₄ (10%) a 298 K.

Tabla 10. Rendimientos en función de la energía disipada por descargas tipo corona (P) de los productos orgánicos gaseosos obtenidos por irradiación con coronas positivas y negativas a 500 Torr de una mezcla de N₂ (90%) y CH₄ (10%) a 298 K*.

Compuesto	P (Número de moléculas J ⁻¹)	
	Polaridad positiva	Polaridad negativa
Hidrocarburos:		
Etano	29.82 ± 2.13 × 10¹⁴	66.01 ± 1.03 × 10¹³
Eteno	37.74 ± 3.94 × 10 ¹³	14.14 ± 3.82 × 10 ¹³
Etino	73.44 ± 7.54 × 10 ¹³	22.05 ± 0.57 × 10 ¹³
Propano	61.78 ± 4.41 × 10¹³	56.75 ± 2.45 × 10¹²
2-Metilpropano	18.22 ± 0.28 × 10 ¹³	26.04 ± 0.41 × 10 ¹²
2, 2-Dimetilpropano	11.28 ± 0.18 × 10 ¹³	39.24 ± 0.61 × 10 ¹²
Ciclopropano	75.98 ± 1.18 × 10 ¹²	**
Propeno	90.97 ± 9.49 × 10 ¹²	18.18 ± 1.90 × 10 ¹²
2-Metilpropeno	57.62 ± 6.01 × 10 ¹¹	**
n-Butano	42.76 ± 3.05 × 10¹³	89.63 ± 3.87 × 10¹²
2-Metilbutano	28.02 ± 0.44 × 10 ¹³	74.46 ± 1.16 × 10 ¹²
2, 2-Dimetilbutano	43.10 ± 0.67 × 10 ¹²	**
2, 2, 3-Trimetilbutano	40.02 ± 0.62 × 10 ¹²	**
1-Buteno	17.14 ± 1.79 × 10 ¹²	16.49 ± 1.72 × 10 ¹²
2-Buteno	47.14 ± 4.92 × 10 ¹¹	53.24 ± 5.56 × 10 ¹¹
2-Metil-2-buteno	18.96 ± 1.98 × 10 ¹²	10.58 ± 1.10 × 10 ¹²
n-Pentano	57.40 ± 4.10 × 10 ¹²	17.14 ± 0.74 × 10 ¹²
2-Metilpentano	15.32 ± 0.24 × 10¹³	66.50 ± 1.04 × 10¹²
3-Metilpentano	21.43 ± 0.33 × 10 ¹²	**
2, 2-Dimetilpentano	73.34 ± 1.14 × 10 ¹²	**
2, 3-Dimetilpentano	79.21 ± 1.23 × 10 ¹²	23.38 ± 0.36 × 10 ¹²
3, 3-Dimetilpentano	52.10 ± 0.81 × 10 ¹²	50.05 ± 0.78 × 10 ¹²
Hexano	45.28 ± 3.23 × 10¹²	**
Heptano	23.16 ± 1.65 × 10¹²	**

Tabla 10. Rendimientos en función de la energía disipada por descargas tipo corona (P) de los productos orgánicos gaseosos obtenidos por irradiación con coronas positivas y negativas a 500 Torr de una mezcla de N₂ (90%) y CH₄ (10%) a 298 K* (Continuación).

Compuesto	P (Número de moléculas J ⁻¹)	
	Polaridad positiva	Polaridad negativa
Nitrilos:		
Metanonitrilo	19.21 ± 0.23 × 10¹³	55.72 ± 0.68 × 10¹²
Etanodinitrilo	31.74 ± 0.40 × 10 ¹²	64.40 ± 0.79 × 10 ¹¹
Etanonitrilo	19.46 ± 0.24 × 10¹³	88.47 ± 1.09 × 10¹²
Propanonitrilo	76.71 ± 0.94 × 10 ¹²	25.64 ± 0.32 × 10 ¹²
2-Metilpropanonitrilo	10.02 ± .012 × 10 ¹²	* *
Butanonitrilo	18.52 ± 0.23 × 10 ¹²	48.47 ± 0.60 × 10 ¹¹

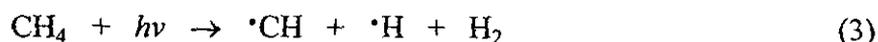
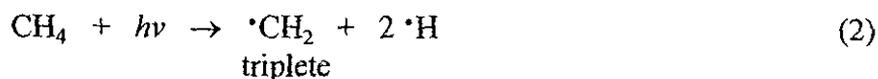
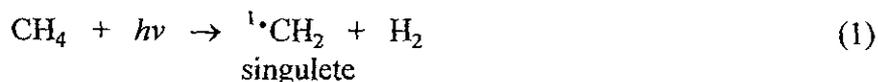
* Los rendimientos energéticos (P) se calcularon a partir de las gráficas de formación de cada compuesto. Los productos principales están resaltados en negrillas.

** Productos no detectados.

negativas ocurren a diferencias de potencial menores aunque suficientes para provocar que los electrones emitidos por el cátodo (electrodo interno) sean acelerados hacia el ánodo (placa de acero). En su recorrido, estos electrones van chocando inelásticamente y transfiriendo como energía potencial a la energía cinética ganada en la aceleración. Las moléculas blanco son las moléculas de gas de su entorno que pueden, como resultado de esas colisiones, perder un electrón originando de esta manera especies iónicas. Para causar ionización, la energía de los electrones debe ser al menos igual al potencial de ionización de la molécula con la que se impacta. La mayor parte de la energía de los electrones se pierde en el proceso de ionización. Cuando los electrones llegan a la placa su energía es tan pequeña que no tienen la posibilidad de participar de algún otro proceso (Chang et al., 1991). Los fotones y los electrones secundarios emitidos pueden en un proceso repetitivo, ionizar y excitar a más moléculas de los gases reactivos o de los productos primarios originando nuevos fotones y electrones (Chang et

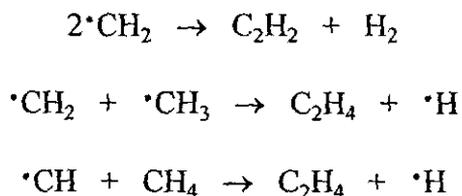
al, 1991). El resultado final de estos procesos es la formación de entidades reactivas neutras o iónicas que inician una serie de reacciones que llevan a la formación de una variedad de especies orgánicas. Con los resultados de los experimentos realizados y con conocimiento de la manera en que se desarrollan las descargas corona pueden inferirse esquemas generales de reacción que expliquen la formación de los diferentes compuestos producidos.

Los fotones emitidos por las descargas corona positivas comprenden la región de los 200 a los 380 nm (Chang et al., 1991), por lo tanto tienen la energía suficiente para originar especies reactivas a partir del metano:

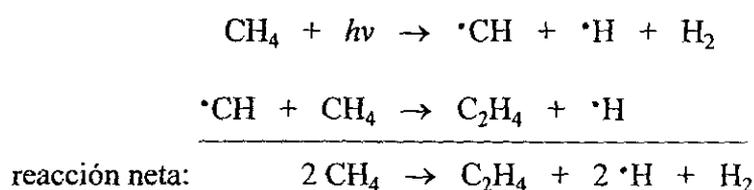
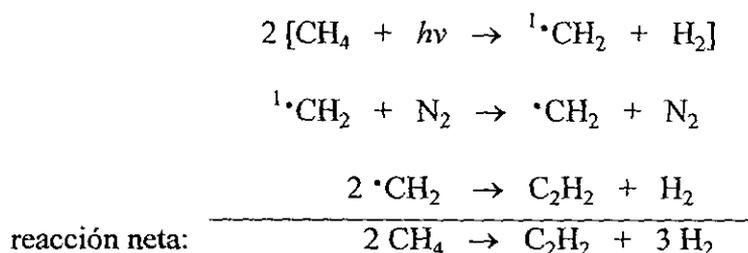


(McNesby y Okabe, 1964; Laufer y McNesby, 1968; Gorden y Ausloos, 1967; Rebbert y Auloos, 1972; Slinger, 1982). En una atmósfera rica en H_2 el carbeno singulete obtenido en la reacción (1) sobrevive el tiempo suficiente para reaccionar con CH_4 y producir C_2H_6 o bien consigo mismo y producir C_2H_2 . Sin embargo, Titán con su atmósfera básicamente compuesta de nitrógeno además de favorecer a la reacción (2), provoca que el 95% del ${}^1\text{CH}_2$ producido sea transformado en $\cdot\text{CH}_2$ triplete (Ashfold et al., 1980; Laufer, 1981; Hunten et al., 1984).

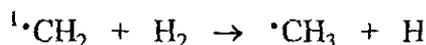
La formación del carbeno, un radical muy reactivo, permite explicar la formación de algunos de los productos primarios principales. Por ejemplo, el etino y el eteno provienen de las siguientes reacciones:



(Gorden y Ausloos, 1967; Banyard et al., 1980; Butler et al., 1981; Laufer, 1981). Strobel (1974) resume estos resultados bajo los siguientes esquemas:



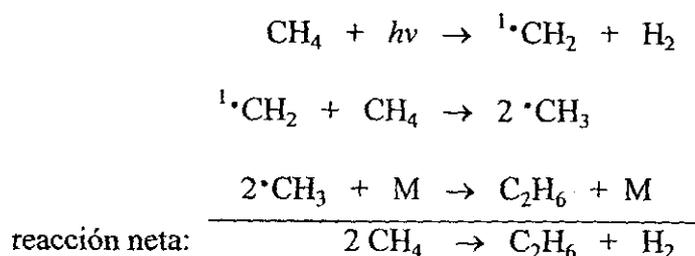
La fotólisis del metano para dar $\cdot\text{CH}_3$ (reacción 4) no es directa, ocurre via:



además, los radicales metilo también se pueden obtener a partir de:

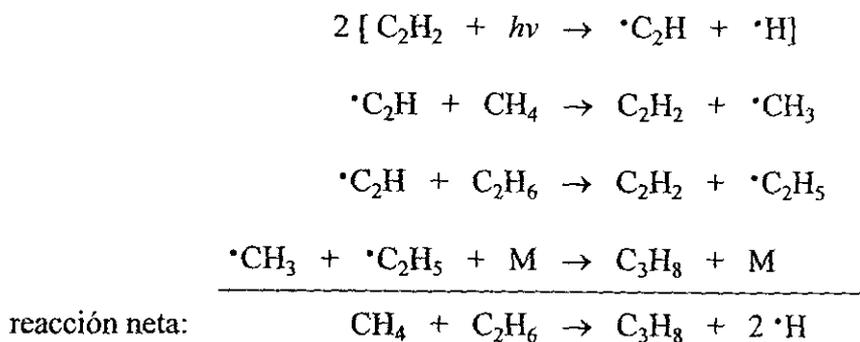


(Laufer, 1981). Estas reacciones facilitan la conversión del CH_4 en C_2H_6 de acuerdo al siguiente esquema:



M = cuerpo absorbente del exceso de energía

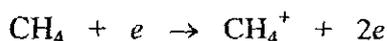
(Yung et al., 1984). Las especies primarias formadas no permanecen estáticas, al C_2H_6 por ejemplo se le puede abstraer un protón con lo que se origina $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. La producción del radical etilo abre una ruta para la formación de propano:



M = cuerpo absorbente del exceso de energía

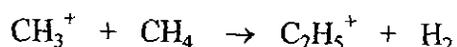
(Yung et al., 1984). La obtención de hidrocarburos mayores así como ramificados sigue un esquema similar al anterior. La variante es el tipo de radicales que se encuentre raccionando.

Los electrones energéticos de las descargas corona, principalmente los de las coronas negativas, originan especies iónicas a partir del metano:

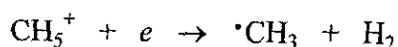




(Meisels, et al., 1957; Yang y Manno, 1959). En un medio de alta presión, estos iones tienden a participar en reacciones de tipo ion-molécula:



(Wexler y Jesse, 1962). Los iones primarios y secundarios formados producen radicales libres al encontrarse nuevamente con un electrón energético:



o bien pueden originar moléculas estables:

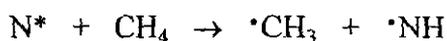


(Wexler y Jesse, 1962)

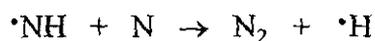
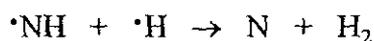
El enlace entre los átomos de la molécula de nitrógeno es muy estable ante los fotones emitidos por las descargas corona. Sin embargo, los 945 kJ mol^{-1} que se requieren para disociar a esta molécula pueden ser suministradas por los electrones energéticos de las descargas corona positivas o negativas originando átomos de nitrógeno en estados excitado y basal (N^* y N):



(Strobel y Shemansky, 1982). La mayoría de los N obtenidos se recombinan y regeneran al N₂. Una pequeña fracción de los N* reacciona con CH₄ o con otros hidrocarburos y origina •NH y radicales libres:



El destino del •NH depende de las siguientes reacciones:



(Yung et al., 1984). La segunda reacción es más importante que la primera dado que los N no pueden sobrevivir mucho tiempo como tal; esto disminuye por lo tanto, la probabilidad de que los N reaccionen con los radicales de los hidrocarburos.

La posibilidad de que el N* se inserte en el CH₄ y forme un enlace carbono-nitrógeno es bastante improbable. Pero, Lee (1980) propone que los N se combinan con el radical •CH₃ y forman HCN:

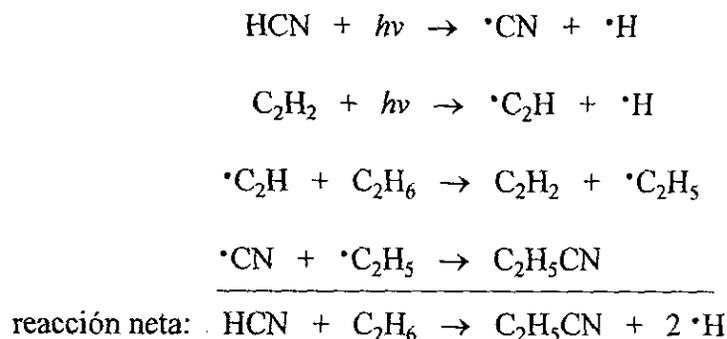


obteniéndose de esta manera el enlace -C≡N.

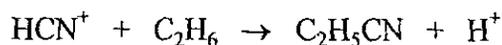
Especies como el CH₃⁺ y HCN⁺ se obtienen por la reacción del CH₄ con N⁺:



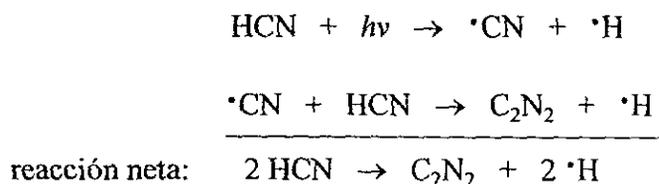
Hunten et al. (1984) proponen a la primera reacción como la más importante ya que solo han observado un 10% de formación del HCN^+ . La ruptura fotolítica del enlace H-CN origina al radical $\cdot\text{CN}$ (Connors et al., 1974; Lee, 1980) a partir del cual pueden proponerse esquemas de formación de nitrilos saturados:



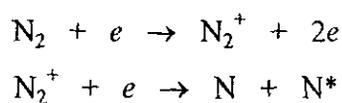
El HCN^+ puede reaccionar con hidrocarburos y también producir nitrilos:



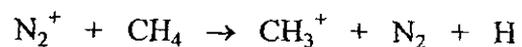
El esquema propuesto por Yung et al. (1984) puede explicar la producción de C_2N_2 en las descargas corona:



Además de disociarse, el nitrógeno puede también ionizarse:

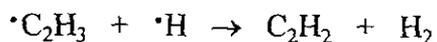


Los iones N_2^+ reaccionan preferentemente con el CH_4 para disociarlo y originar iones formadores de hidrocarburos:

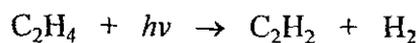
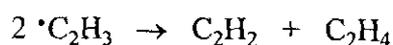


La tasa de disociación del metano mediante reacciones de ionización de este tipo es comparable con la tasa de disociación originada por fotones (Hunten et al., 1984). En las descargas corona positivas los mecanismos que ocurren se deben a las reacciones de disociación fotolítica y en menor proporción a las reacciones de ionización. Las descargas corona negativas participan principalmente de los mecanismos de ionización por impacto electrónico. De forma que los productos obtenidos cuando la irradiación se realiza con coronas positivas, son el resultado aditivo de los dos fenómenos que en ellas ocurren.

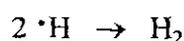
Una forma de garantizar la sobrevivencia y la estabilidad de las especies insaturadas en la troposfera de Titán es la conversión de los átomos de hidrógeno, producto de la mayoría de las reacciones anteriores, en hidrógeno molecular. Se han propuesto dos esquemas mediante los cuales las especies insaturadas formadas ayudan a la conversión de $\cdot H$ en H_2 :



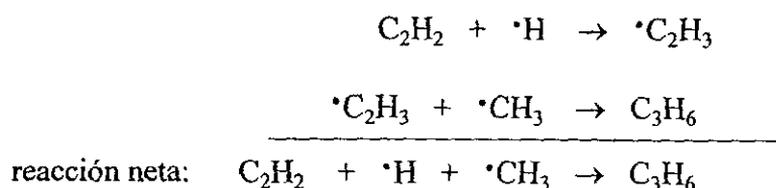
reacción neta:



reacción neta:



El H₂ formado permanece inerte en la atmósfera y su destino final es el escape hacia la exosfera de Titán (Yung et al., 1984). Eliminado ya el hidrógeno atómico, se propone que la reacción entre los radicales de hidrocarburo y los vinílicos produzcan con mayor facilidad compuestos insaturados:



Los compuestos con la mayor producción de moléculas por unidad de energía disipada son: etano, propano, n-butano, 2-metilpentano, metanonitrilo y etanonitrilo. El etano y el propano son productos característicos de procesos de fotólisis (Yung et al., 1984). Las coronas positivas de este estudio producen 5 veces más etano y butano y 10 veces más propano que las coronas negativas. Este hecho fortalece la idea de que la fotoemisión es la principal forma de propagación de las coronas positivas. La presencia de una mayor cantidad de radicales primarios, secundarios y terciarios de hidrocarburos reaccionando entre sí en el plasma de las coronas positivas, explica el alto grado de ramificación que se encuentra en los compuestos producidos por estas descargas.

De acuerdo a los resultados de la tabla 10 las coronas positivas son las mayores productoras de hidrocarburos y nitrilos. La nave Viajero 1 descubrió en 1980 que hay una variabilidad en la composición de la atmósfera de Titán en función de la latitud (Coustenis, 1992). La mayoría de las especies detectadas en el satélite ve incrementada su abundancia hacia la región de los polos. Se cree que en los polos de Titán es más probable la saturación de metano, etano y nitrógeno (Eshleman et al., 1983), lo cual tiene como consecuencia la condensación de estos compuestos y la formación de superficies sólidas de N₂-CH₄ sobre un océano de etano (Stevenson y Potter, 1986). Si en Titán opera el mismo principio que en la Tierra de que la mayor producción de descargas eléctricas se asocia con las zonas territoriales

y no con los océanos (Price y Rind, 1994), entonces el enriquecimiento de compuestos en los polos puede explicarse por una mayor ocurrencia de descargas corona en estas regiones.

Se han realizado varios experimentos con el fin de estudiar los efectos de las diferentes fuentes de energía en la atmósfera de Titán (Thompson et al., 1991; Cabane y Chassefière, 1995). La tabla 11 resume los datos obtenidos en sistemas de CH_4 y $\text{N}_2\text{-CH}_4$ que han sido expuestos a diferentes fuentes generadoras de plasmas. La comparación se realiza con sistemas cuyas características son lo más cercanas a las condiciones de simulación del presente estudio. Esta es solamente una apreciación cualitativa pero aún así permite realizar algunas observaciones generales interesantes. Los productos principales en todos los casos son: eteno, etino, etano y metanonitrilo. Las descargas luminosas son descargas generadas en sistemas de baja presión que originan plasmas fríos y reportan rendimientos semejantes de C_2H_6 y C_2H_2 . Al aumentar la presión del sistema, a valores cercanos a la presión atmosférica (760 torr), la descarga luminosa se transforma en una descarga de tipo chispa que se caracteriza por originar un plasma caliente que conduce a la formación de C_2H_2 . La naturaleza de este plasma y su comportamiento químico puede también reproducirse con los plasmas inducidos por láser (PIL) y por las ondas de choque. Si se disminuye el campo eléctrico de las descargas de tipo chispa, cesa la producción de chispas y lo que se genera son descargas corona. Estas descargas son básicamente formadoras de compuestos saturados y ramificados.

Muchos de los compuestos detectados en Titán pueden producirse por alguna otra fuente de energía diferente a las descargas corona. Es el caso por ejemplo de la química desarrollada por las partículas cargadas (Scattergood et al., 1975; Arai et al., 1981; Gupta, 1981) o por la radiación ultravioleta (Mahan y Mandal, 1962; Yung et al., 1984) que explican muy bien las abundancias del etano, propano y metanonitrilo. Sin embargo, la cantidad de eteno producida en estos experimentos es de 10 a 40 veces menor que la abundancia encontrada en la atmósfera de Titán (Yung et al., 1984; Borucki et al., 1988). Se cree que las brumas que se detectaron en la estratosfera de Titán están formadas de compuestos derivados del C_2H_2 , de ahí que sea necesaria una sustancial fuente abastecedora de este compuesto. En

Tabla 11. Producción de los principales compuestos obtenidos en fase gaseosa al irradiar atmósferas de CH₄ puro o en nitrógeno con diferentes fuentes de energía.

Fuente de energía:	Radiólisis (0.6 MeV)	Fotólisis (1236 Å)	Descargas tipo Chispa	Descargas tipo Corona Luminosa	Descargas tipo Corona	Plasma Inducido por Láser	Pirólisis por Onda de Choque
Mezcla:	CH ₄	CH ₄	10% CH ₄ en N ₂	20% CH ₄ en N ₂	10% CH ₄ en N ₂	10% CH ₄ en N ₂	CH ₄
Presión (Torr)	760	5	12.8	20	500	760	66
Temperatura (°C)	69	> 25	25	25	25	25	2173
C ₂ H ₆	100	100	60	71	100	5	---
C ₂ H ₄	7	---	20	9	15	6	21
C ₂ H ₂	< 0.40	20	100	100	85	100	100
C ₃ H ₈	15	18	80	---	19	0.2	---
C ₃ H ₆	< 0.4	---	11	---	7	---	---
C ₃ H ₄	---	1	4	0.3	7	---	---
HCN	---	---	33	1114	49	130	---
CH ₃ CN	---	---	1	36	78	---	---
Referencia:	Arai et al., 1981	Mahan y Mandal, 1962	Thompson et al., 1991	Toupance et al., 1975	Navarro-González y Ramírez, 1997	Scattergood et al., 1989	Kozlov y Knorre, 1963

el presente estudio se encuentra que, a dosis de energía bajas, el rendimiento del C_2H_2 es mayor que el rendimiento del C_2H_6 . Las descargas corona pueden por lo tanto ser formadoras del C_2H_2 en la parte baja de la atmósfera de Titán. La posterior difusión de este importante compuesto hacia la estratosfera quedaría a cargo de las corrientes convectivas que ocurren en el satélite.

Las descargas corona ayudan además a la fijación abiótica del nitrógeno en la troposfera de Titán al disociar a la molécula de N_2 . Debido a que esta región queda protegida de la radiación ultravioleta por las nubes de metano, se evita que los hidrocarburos y nitrilos formados sean destruidos y puedan permanecer en la troposfera o sedimentarse en la superficie. En este estudio se encuentra que las descargas corona producen compuestos orgánicos en fase gaseosa de igual naturaleza y con una abundancia relativa comparable a los que constituyen la atmósfera de Titán.

5. CONCLUSIONES

- Puede postularse la presencia de nubes de metano en la troposfera de Titán y la ocurrencia de descargas tipo corona originadas en estas nubes en base a un análisis detallado de las características físicas y de los fenómenos atmosféricos del satélite.
- Se ha demostrado que puede producirse una variedad de compuestos orgánicos en fase gaseosa debida a la conversión de los constituyentes de una troposfera simulada de Titán en moléculas más complejas por acción de descargas tipo corona.
- Las descargas tipo corona producen principalmente hidrocarburos y nitrilos saturados al irradiar la troposfera simulada de Titán. El cambio en la polaridad de las descargas corona demostró que hay una formación preferente de compuestos ramificados por parte de las coronas positivas.
- La estimación cuantitativa de la energía disipada por las descargas tipo corona permitió calcular el rendimiento en número de moléculas por unidad de energía de cada uno de los compuestos formados.
- Los compuestos con los más altos rendimientos son: etano, propano, n-butano, 2-metilpentano, metanonitrilo y etanonitrilo. Los rendimientos son mayores, especialmente para el etano y el propano, cuando la irradiación se hace con coronas positivas. Este hecho pone de manifiesto la diferencia en los mecanismos de propagación de las descargas corona.

- Los productos primarios formados por las coronas negativas participan en procesos de formación secundarios a dosis de energía bajas. En cambio, los procesos primarios de formación de las coronas positivas se extienden en un intervalo mucho más amplio de dosis de energía.
- Las descargas corona parecen ser una importante fuente abastecedora de etino para la estratosfera de Titán. Ayudan a explicar la diferencia de concentración de compuestos detectada a diferentes latitudes y además favorecen la fijación abiótica de nitrógeno en la troposfera del satélite.

APENDICE A

*Espectros de masas e infrarrojo de los hidrocarburos y nitrilos
producidos por irradiación con descargas corona de una troposfera
simulada de Titán.*

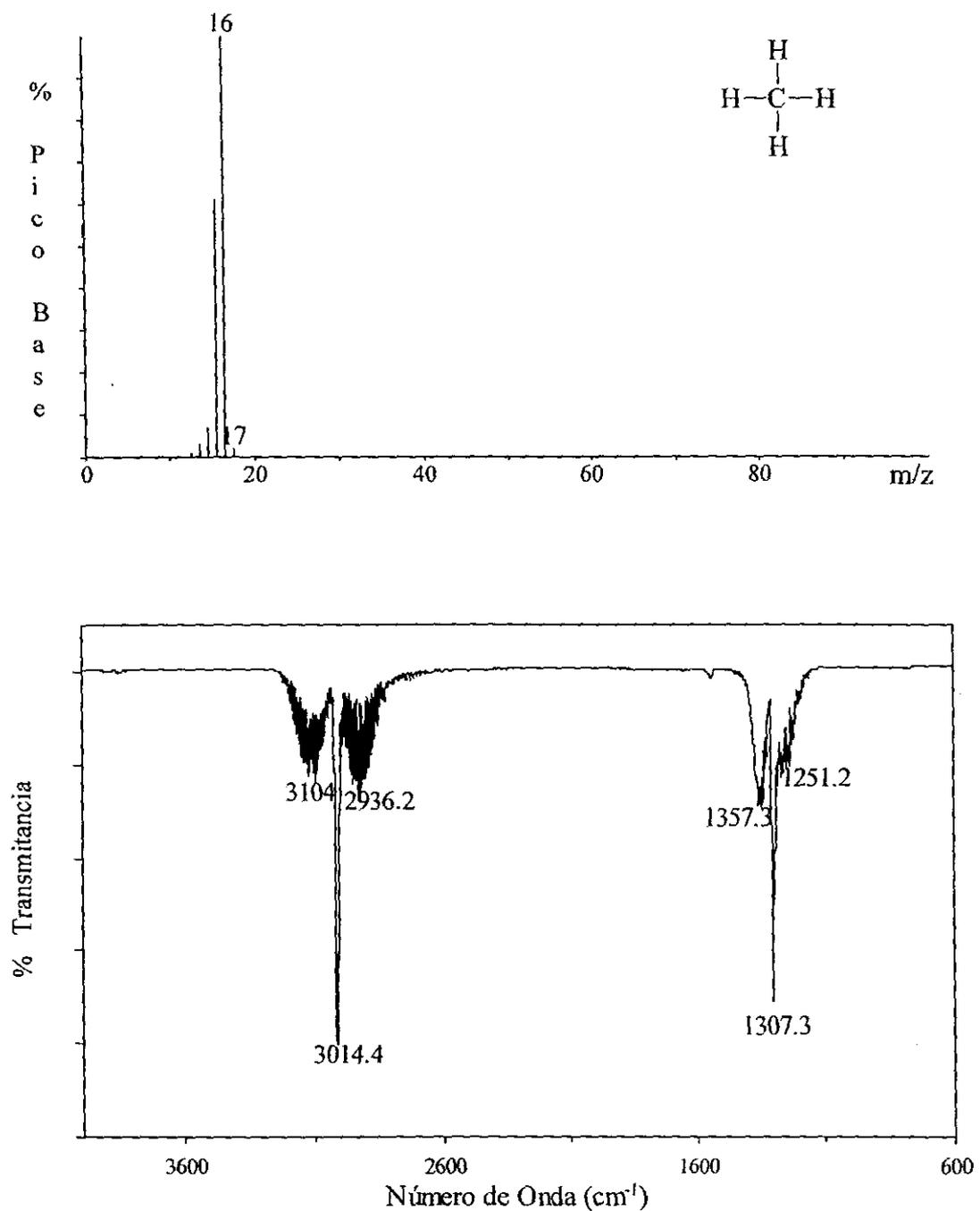


Figura A1. Espectros de masas (IE) e infrarrojo del metano utilizado para simular la troposfera de Titán. Los espectros fueron obtenidos en un sistema CG-EM-EIR(TF)

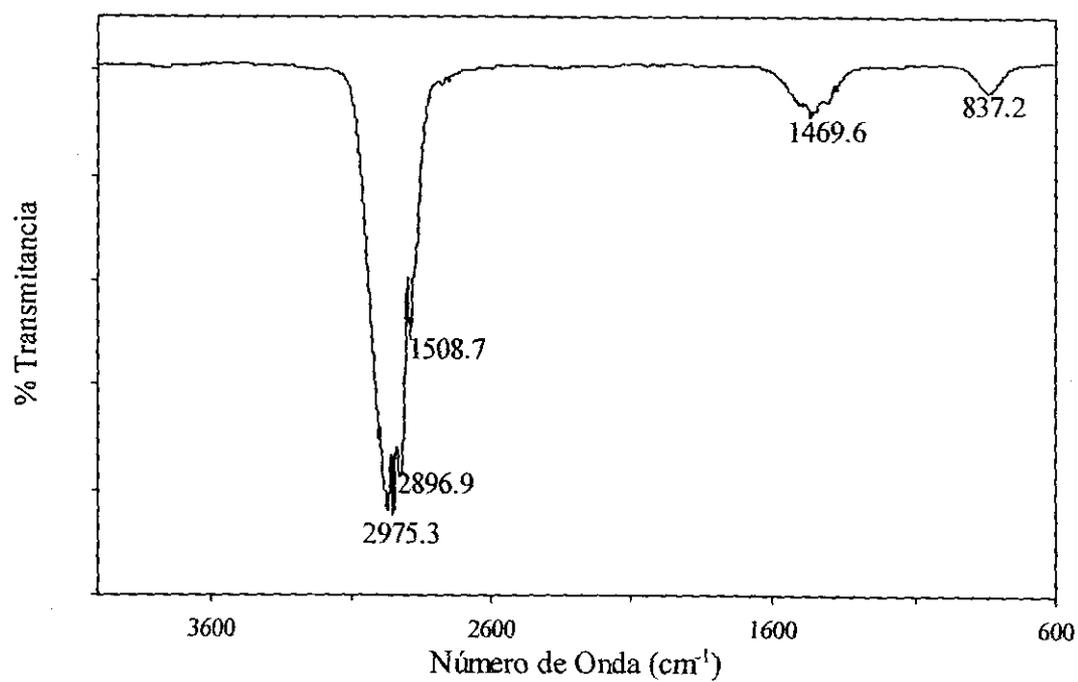
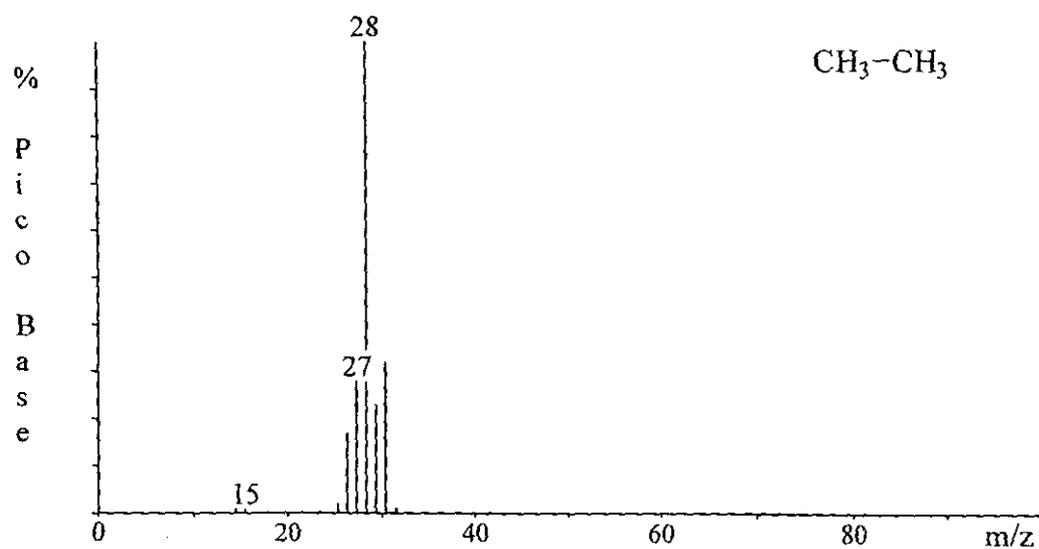


Figura A2. Espectros de masas (IE) e infrarrojo del etano producido por irradiación con descargas corona de una troposfera simulada de Titán. Los espectros fueron obtenidos en un sistema CG-EM-EIR(TF).

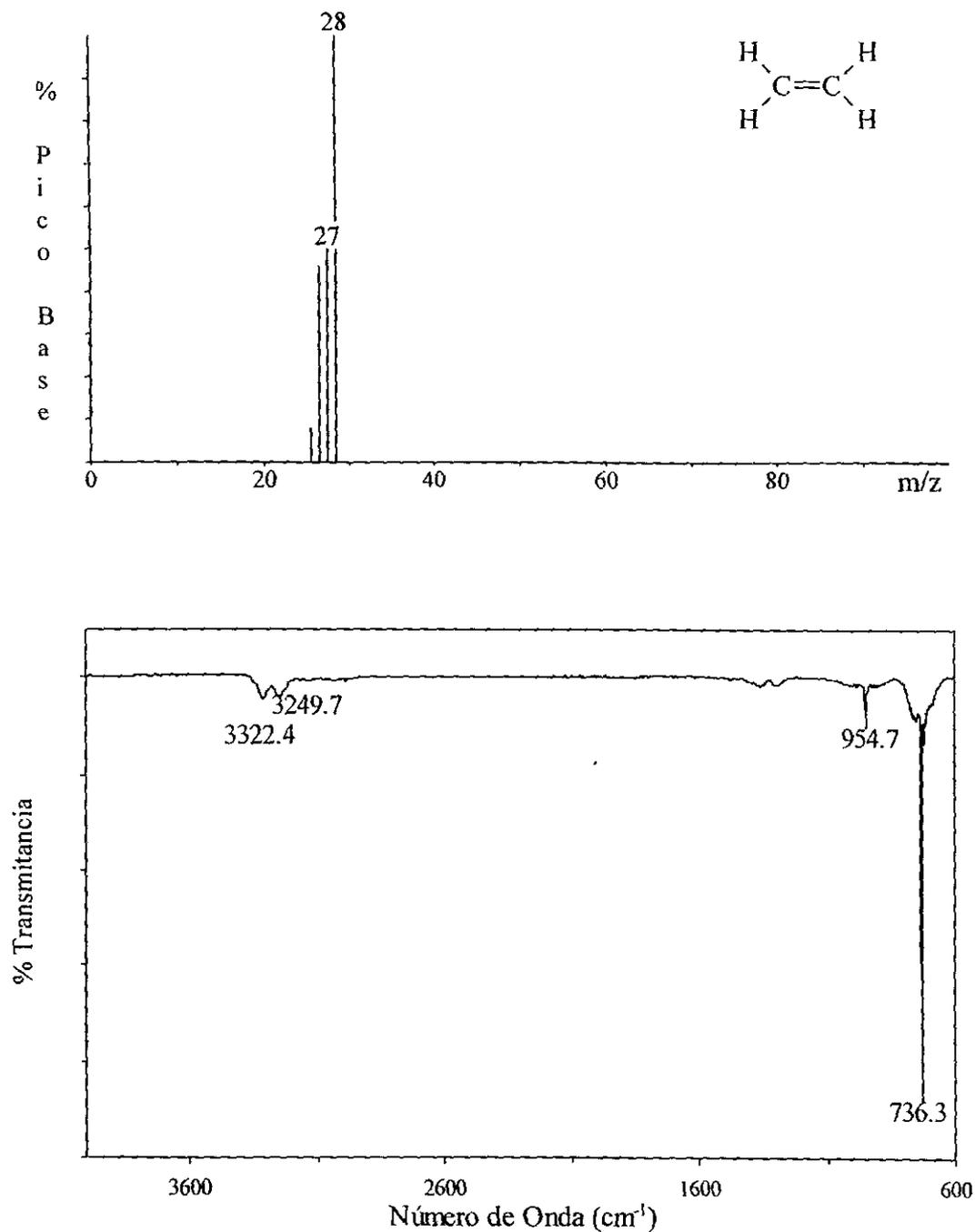


Figura A3. Espectros de masas (IE) e infrarrojo del eteno producido por irradiación con descargas corona de una troposfera simulada de Titán. Los espectros fueron obtenidos en un sistema CG-EM-EIR(TF).

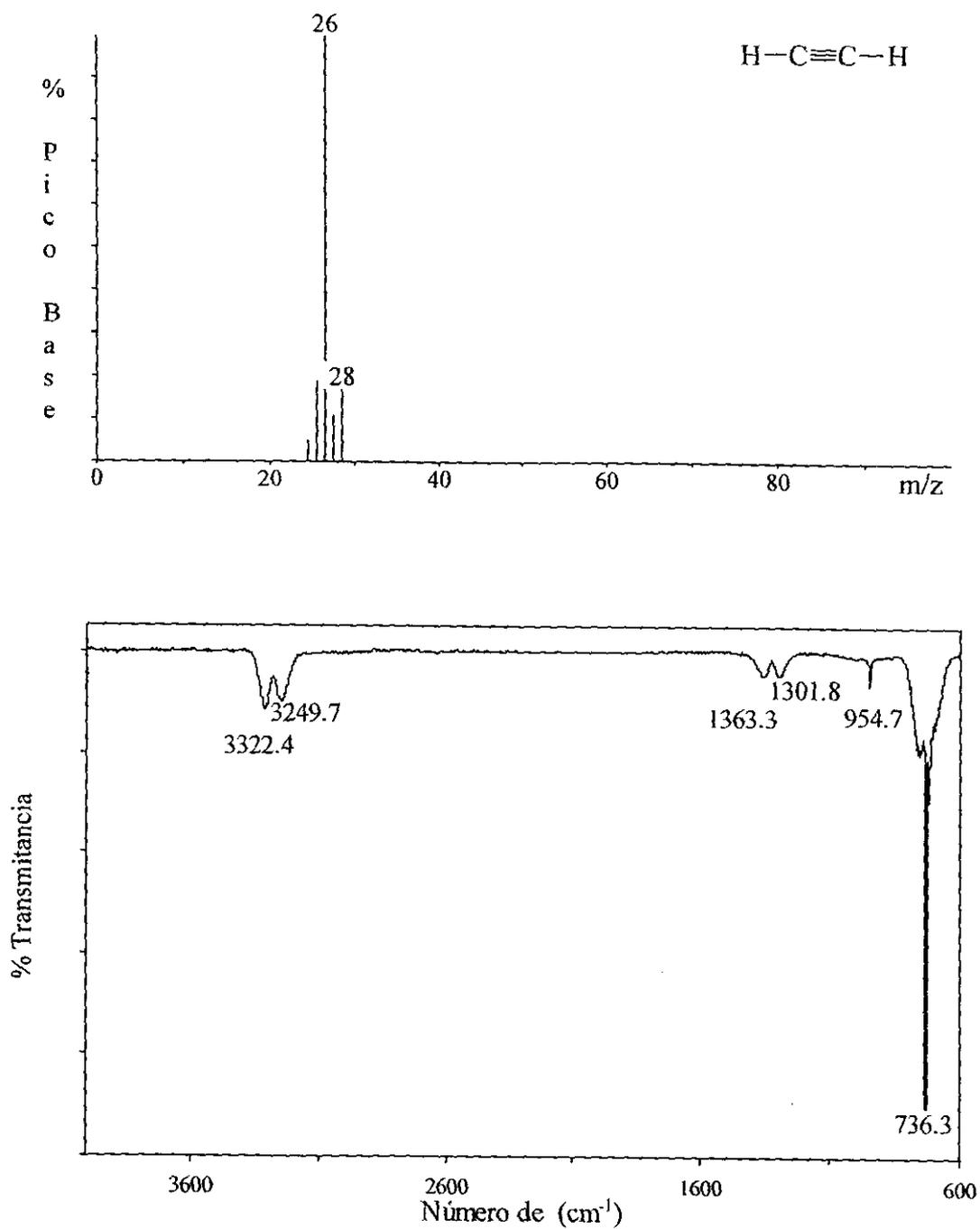


Figura A4. Espectros de masas (IE) e infrarrojo del etino producido por irradiación con descargas corona de una troposfera simulada de Titán. Los espectros fueron obtenidos en un sistema CG-EM-EIR(TF).

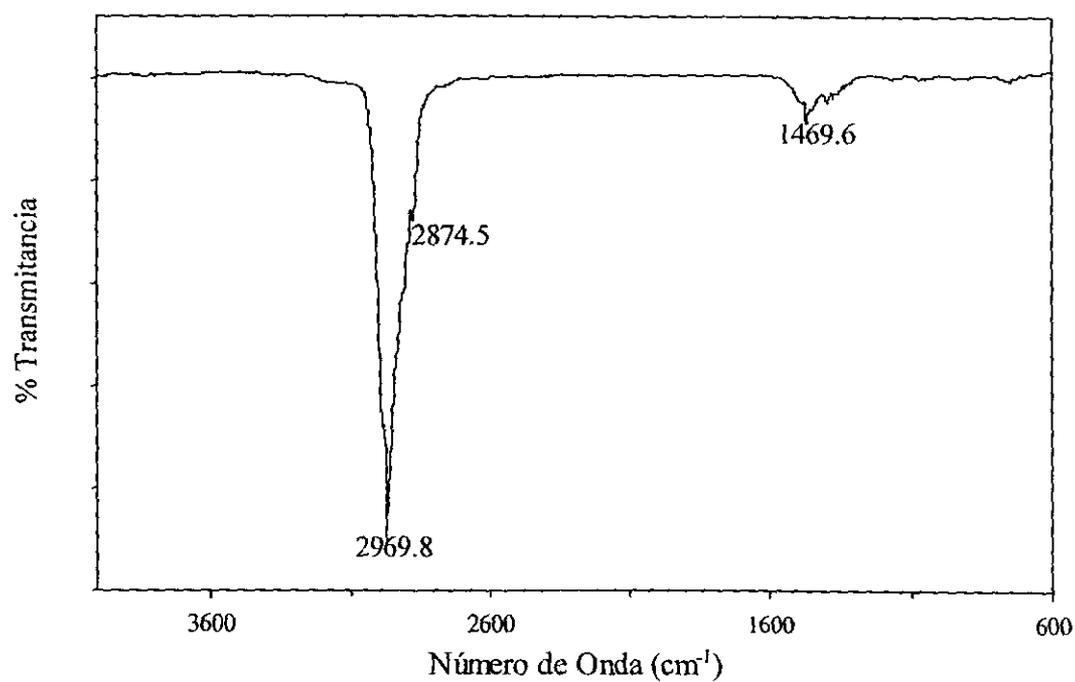
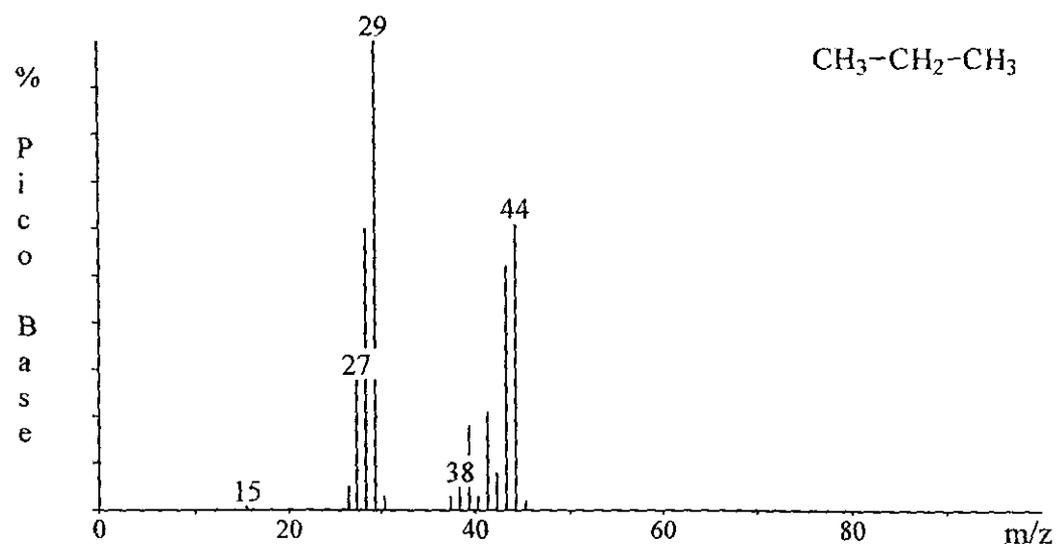


Figura A5. Espectros de masas (IE) e infrarrojo del propano producido por irradiación con descargas corona de una troposfera simulada de Titán. Los espectros fueron obtenidos en un sistema CG-EM-EIR(TF).

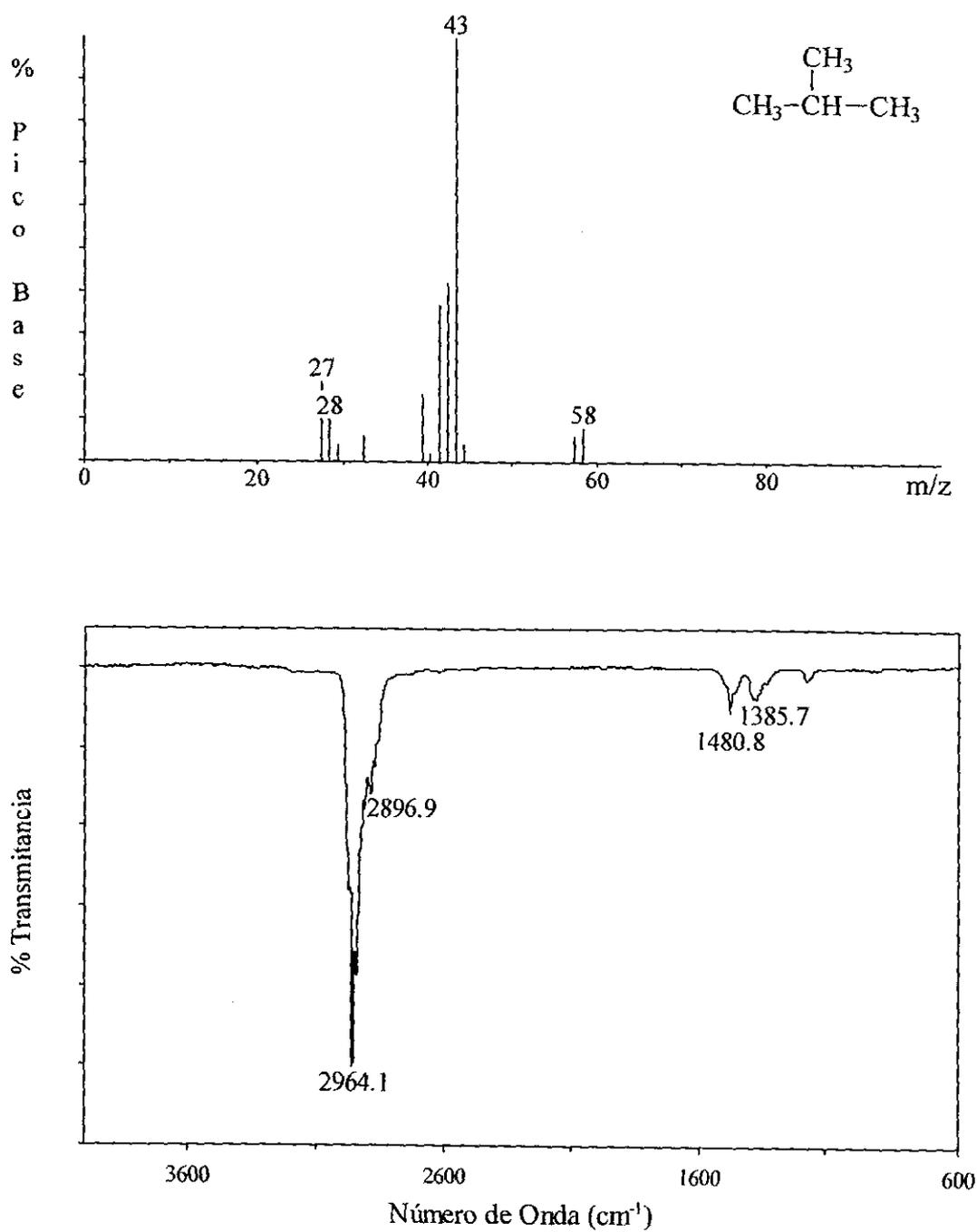


Figura A6. Espectros de masas (IE) e infrarrojo del 2-metilpropano producido por irradiación con descargas corona de una troposfera simulada de Titán. Los espectros fueron obtenidos en un sistema CG-EM-EIR(TF).

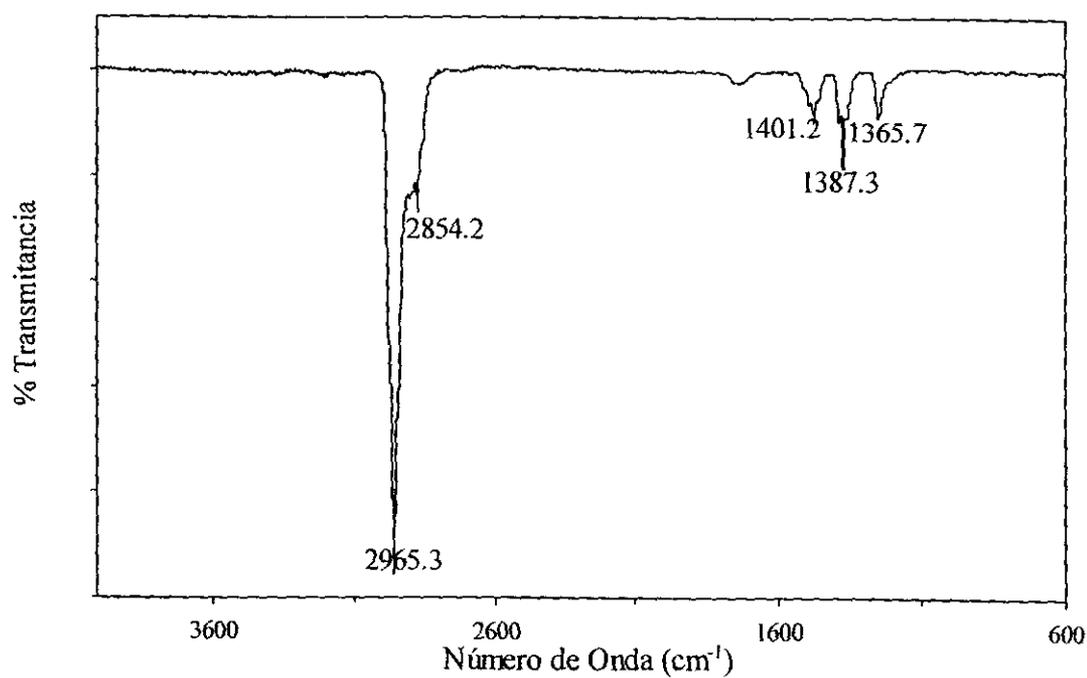
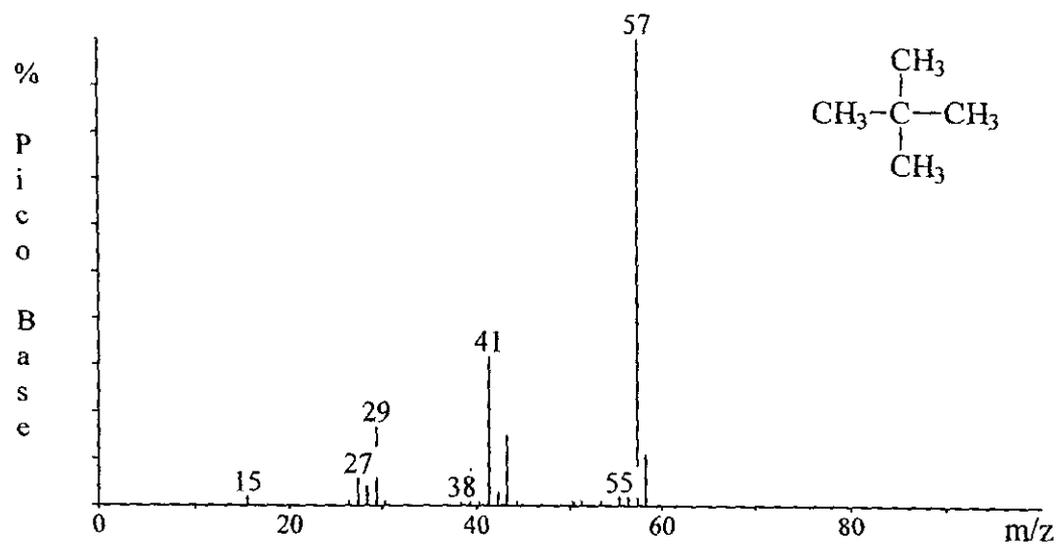


Figura A7. Espectros de masas (IE) e infrarrojo del 2,2-dimetilpropano producido por irradiación con descargas corona de una troposfera simulada de Titán. Los espectros fueron obtenidos en un sistema CG-EM-EIR(TF).

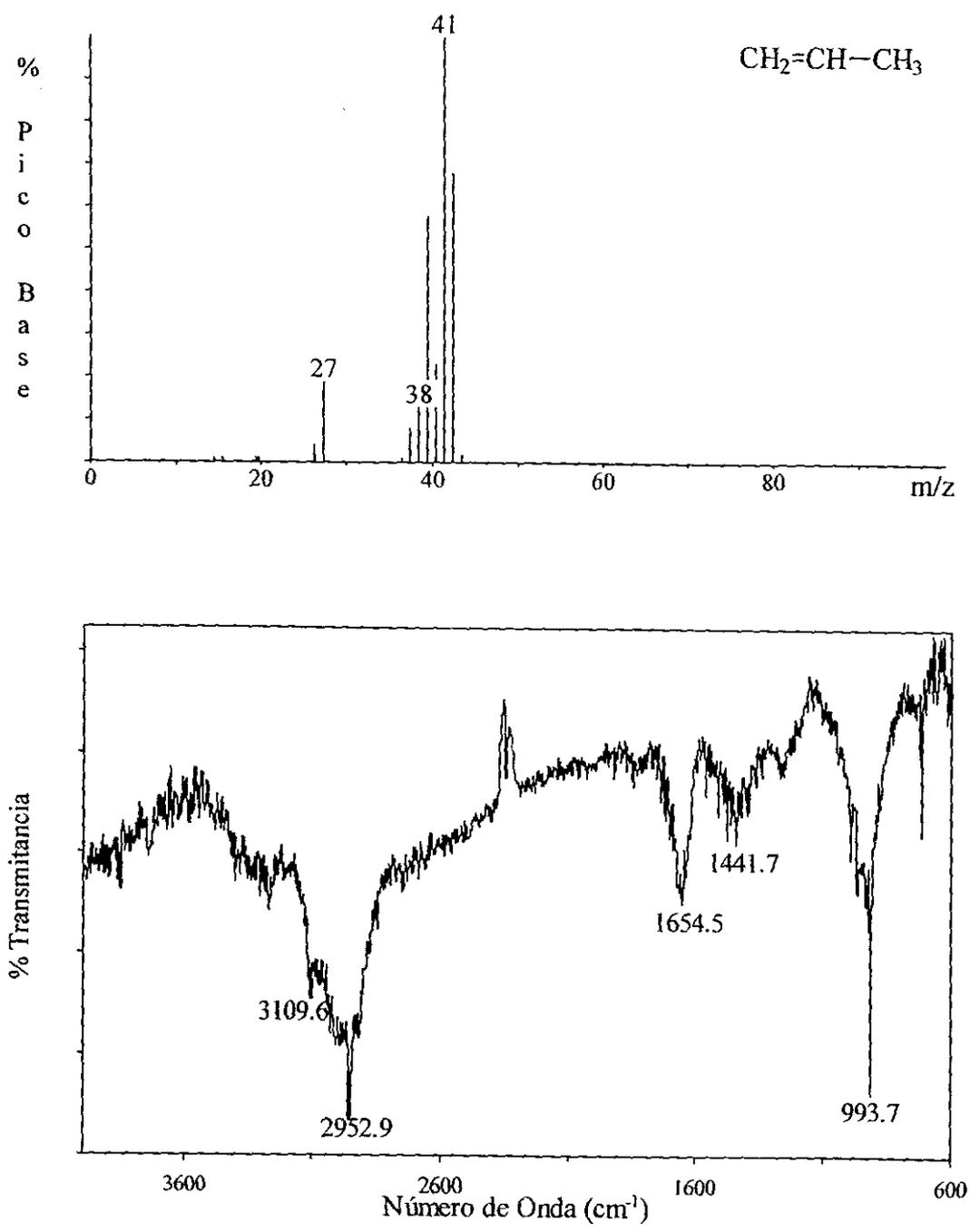


Figura A8. Espectros de masas (IE) e infrarrojo del propeno producido por irradiación con descargas corona de una troposfera simulada de Titán. Los espectros fueron obtenidos en un sistema CG-EM-EIR(TF).

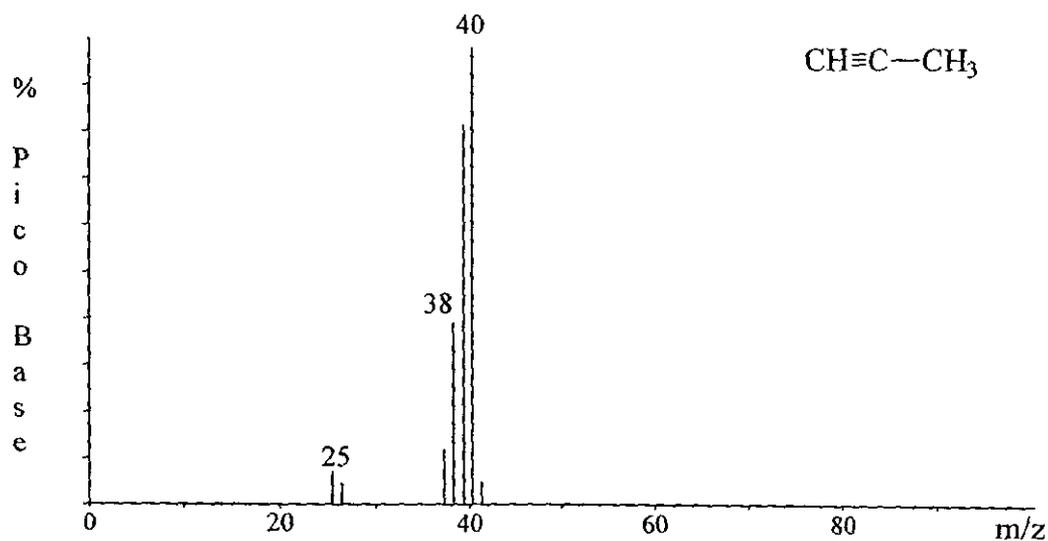
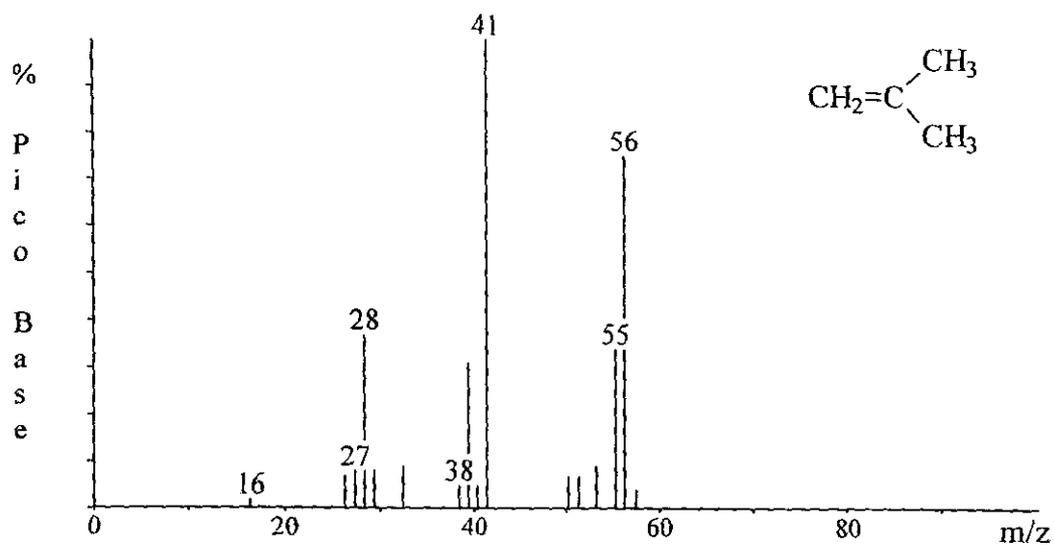


Figura A9. Espectros de masas (IE) del 2-metilpropeno y del propino producidos por irradiación con descargas corona de una troposfera simulada de Titán. Los espectros fueron obtenidos en un sistema CG-EM-EIR(TF).

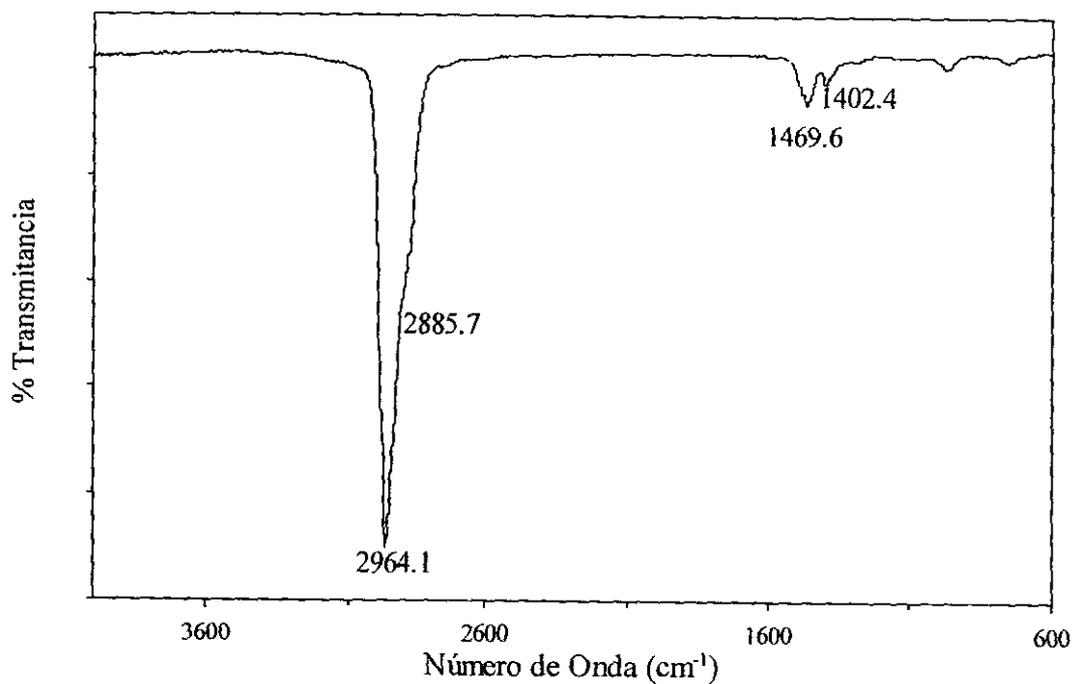
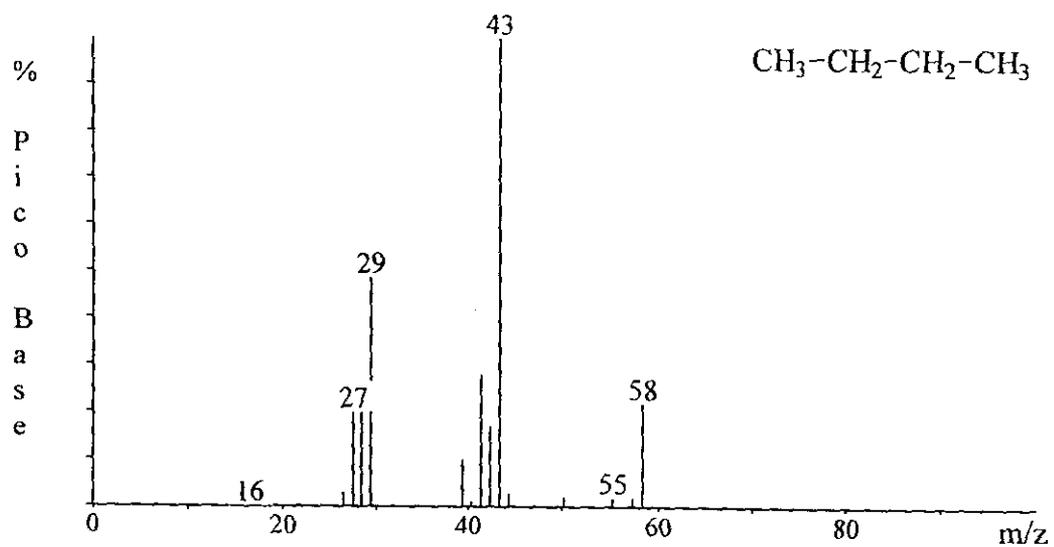


Figura A10. Espectros de masas (IE) e infrarrojo del n-butano producido por irradiación con descargas corona de una troposfera simulada de Titán. Los espectros fueron obtenidos en un sistema CG-EM-EIR(TF).

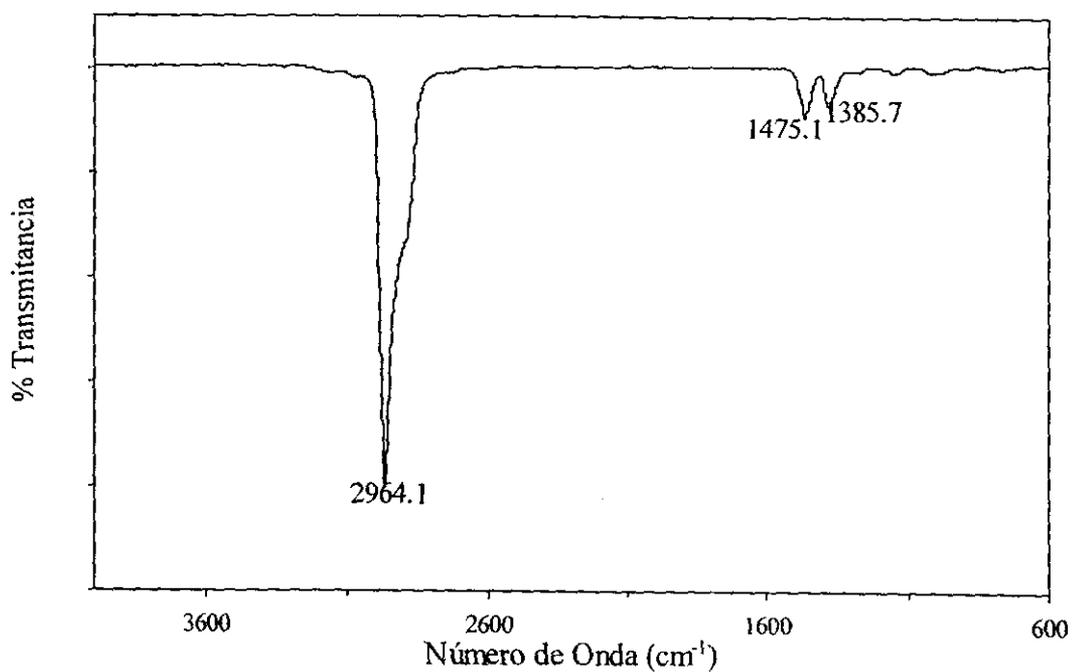
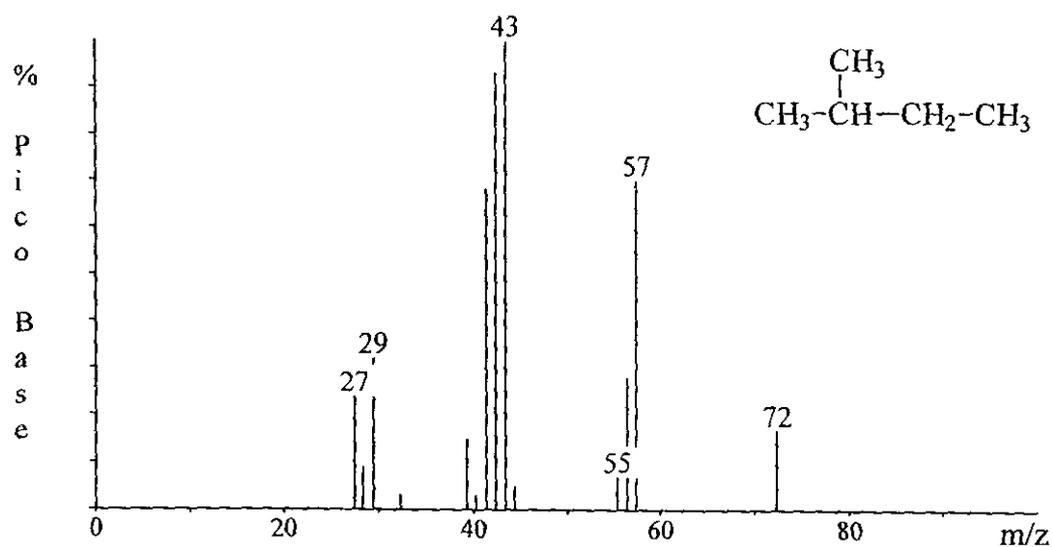


Figura A11. Espectros de masas (IE) e infrarrojo del 2-metilbutano producido por irradiación con descargas corona de una troposfera simulada de Titán. Los espectros fueron obtenidos en un sistema CG-EM-EIR(TF).

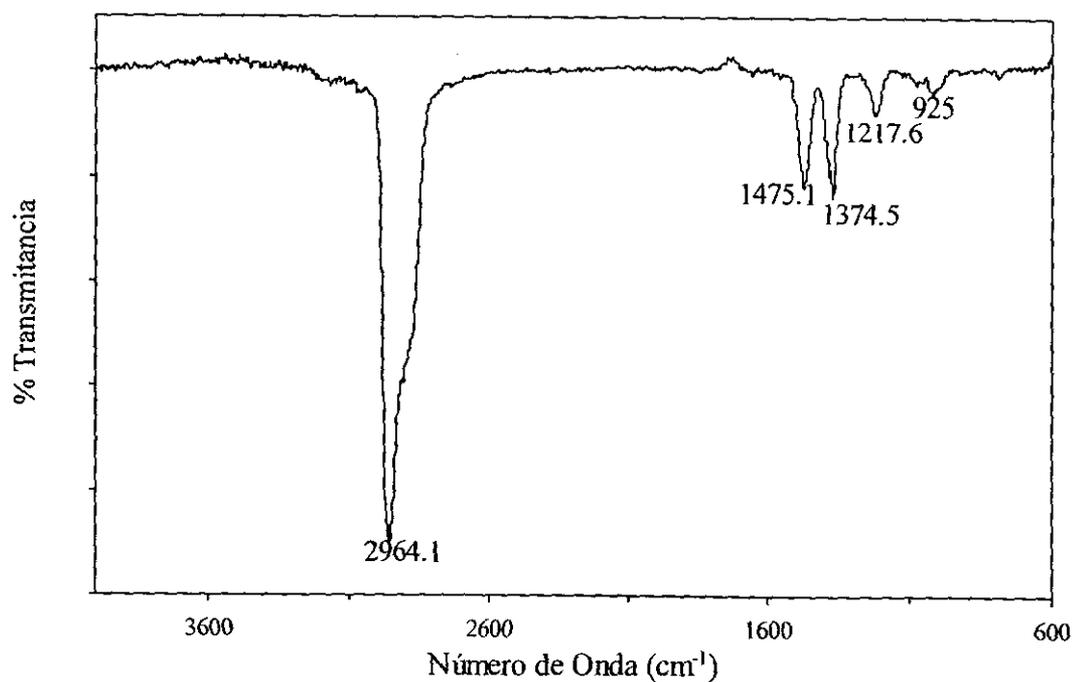
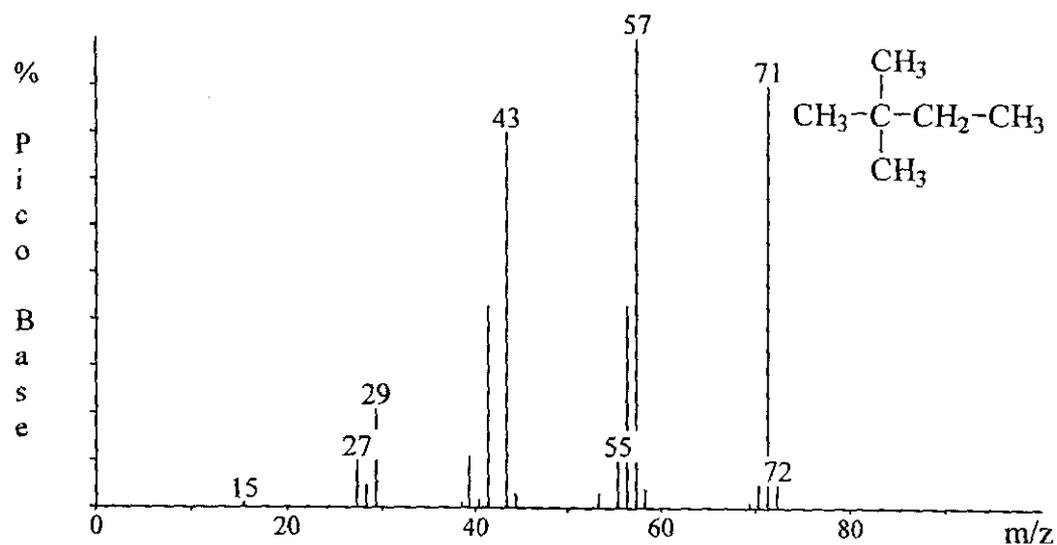


Figura A12. Espectros de masas (IE) e infrarrojo del 2,2-dimetilbutano producido por irradiación con descargas corona de una troposfera simulada de Titán. Los espectros fueron obtenidos en un sistema CG-EM-EIR(TF).

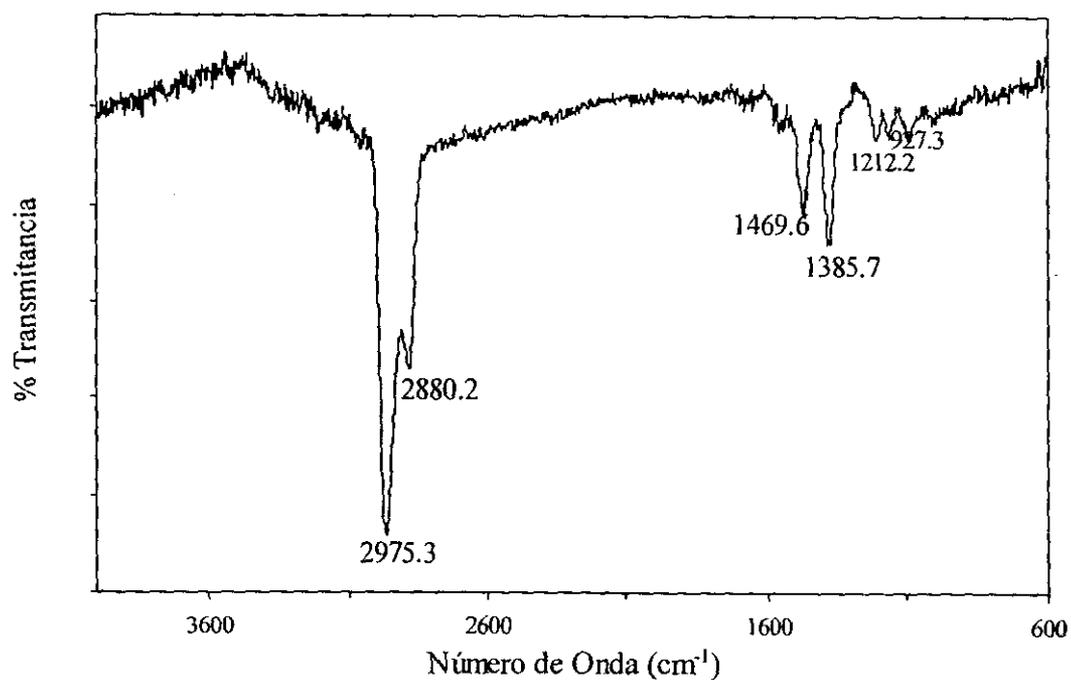
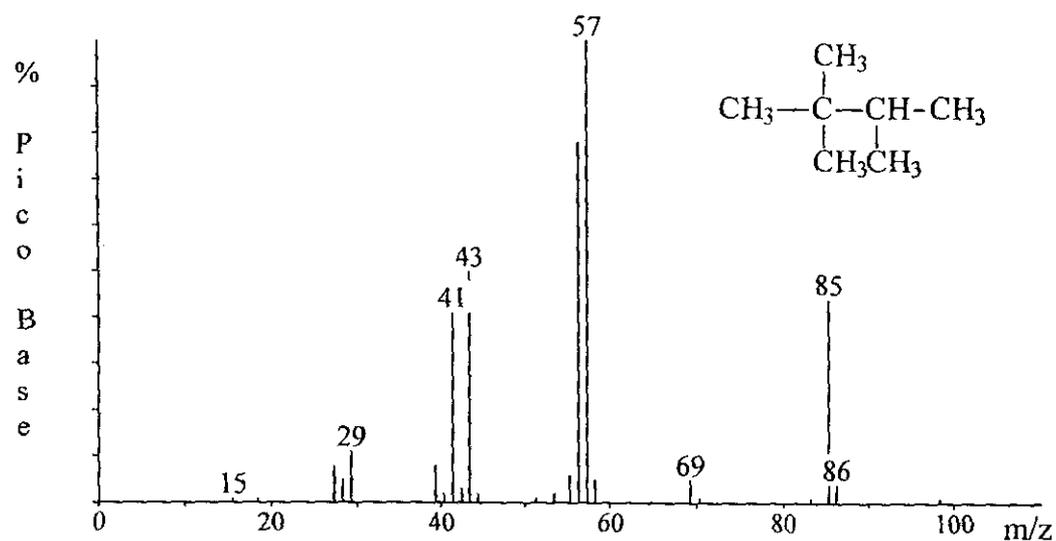


Figura A13. Espectros de masas (IE) e infrarrojo del 2,2,3-trimetilbutano producido por irradiación con descargas corona de una troposfera simulada de Titán. Los espectros fueron obtenidos en un sistema CG-EM-EIR(TF).

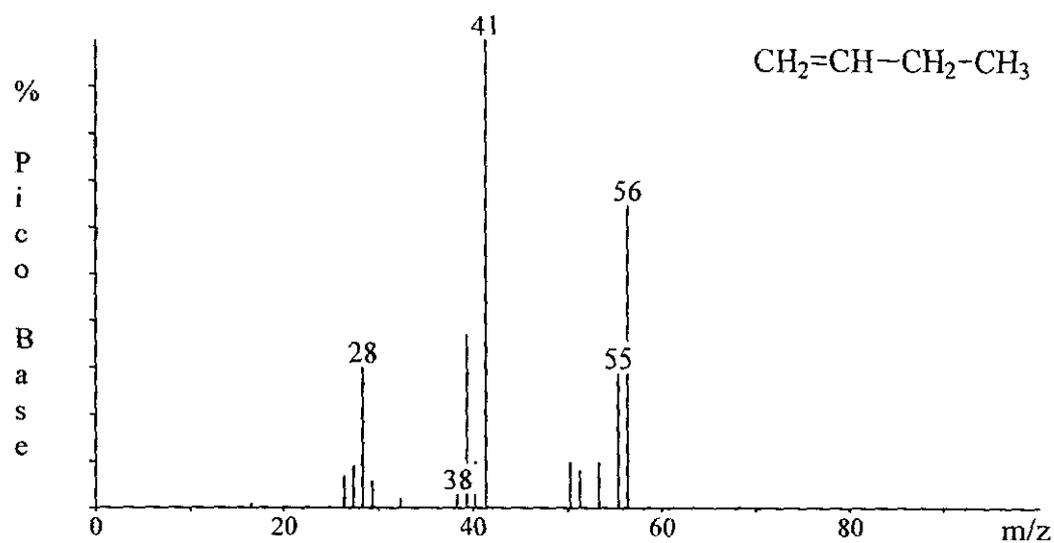
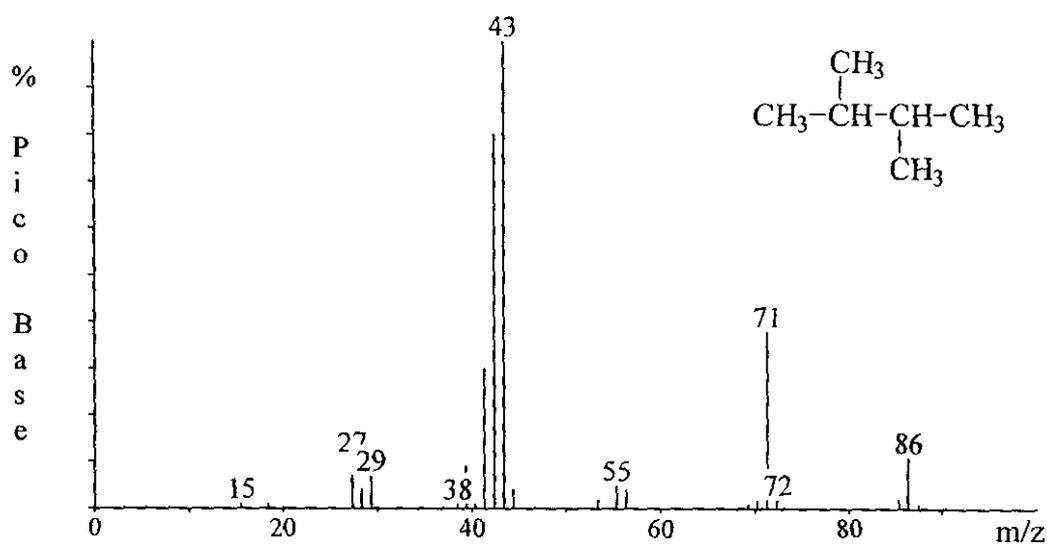


Figura A14. Espectros de masas (IE) del 2,3-dimetilbutano y del 1-buteno producidos por irradiación con descargas corona de una troposfera simulada de Titán. Los espectros fueron obtenidos en un sistema CG-EM-EIR(TF).

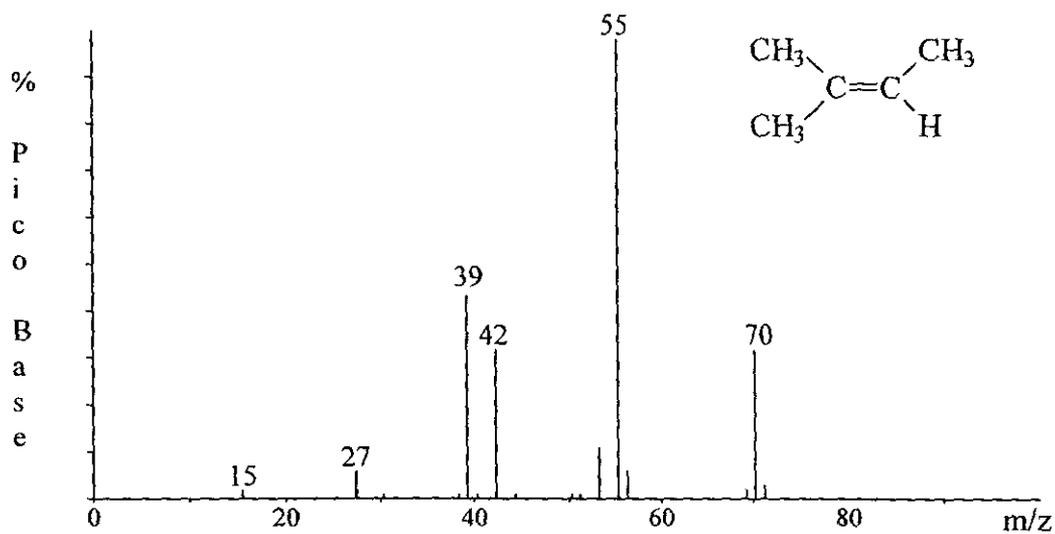
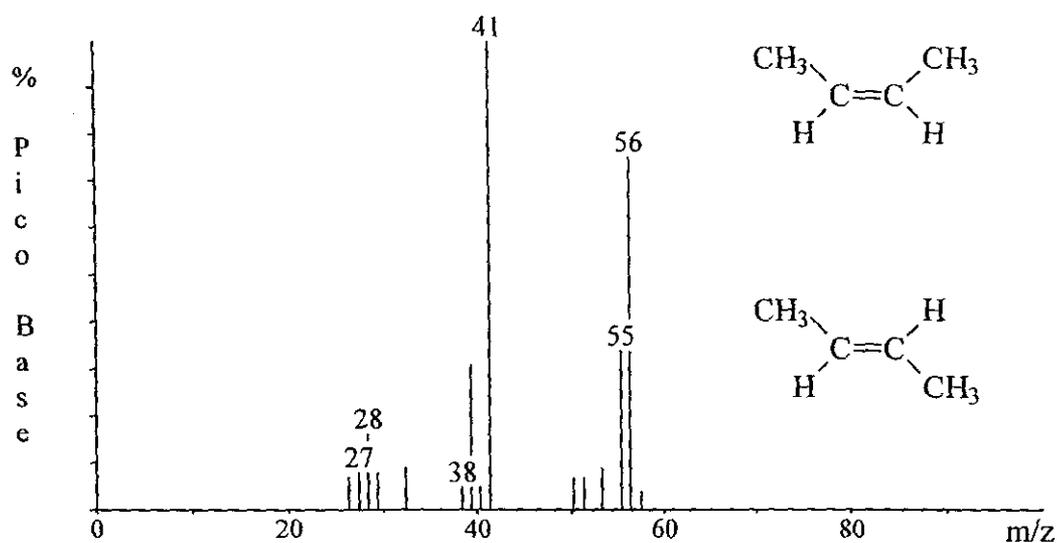


Figura A15. Espectros de masas (IE) del 2-buteno (cis y trans) y del 2-metil-2-buteno producidos por irradiación con descargas corona de una troposfera simulada de Titán. Los espectros fueron obtenidos en un sistema CG-EM-EIR(TF).

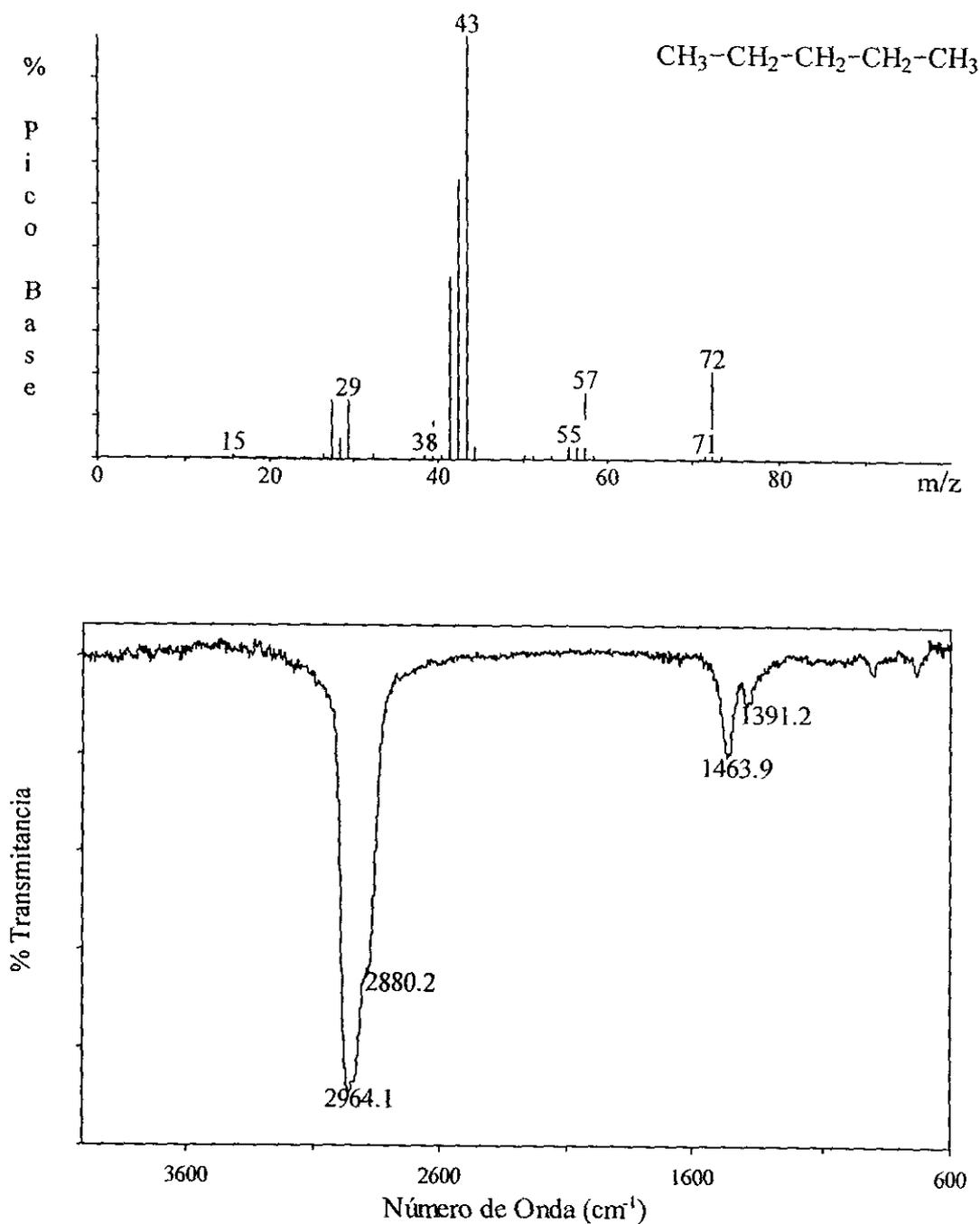


Figura A16. Espectros de masas (IE) e infrarrojo del pentano producido por irradiación con descargas corona de una troposfera simulada de Titán. Los espectros fueron obtenidos en un sistema CG-EM-EIR(TF).

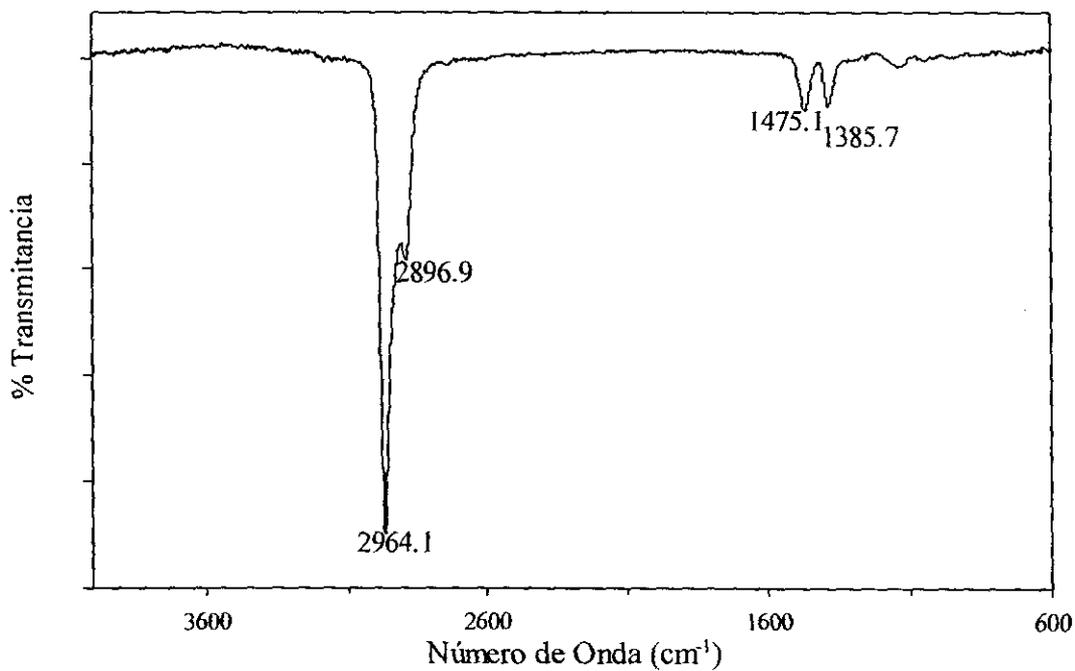
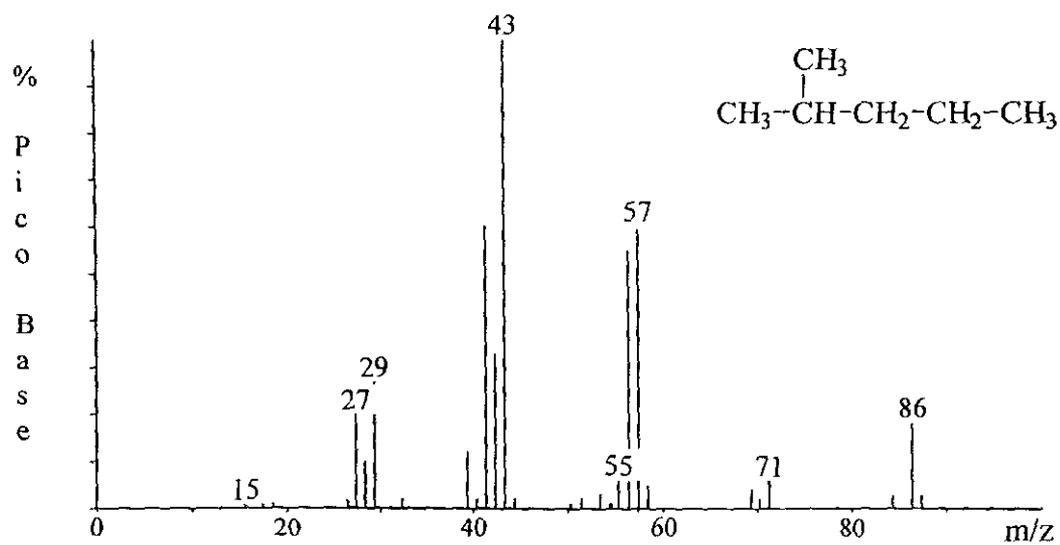


Figura A17. Espectros de masas (IE) e infrarrojo del 2-metilpentano producido por irradiación con descargas corona de una troposfera simulada de Titán. Los espectros fueron obtenidos en un sistema CG-EM-EIR(TF).

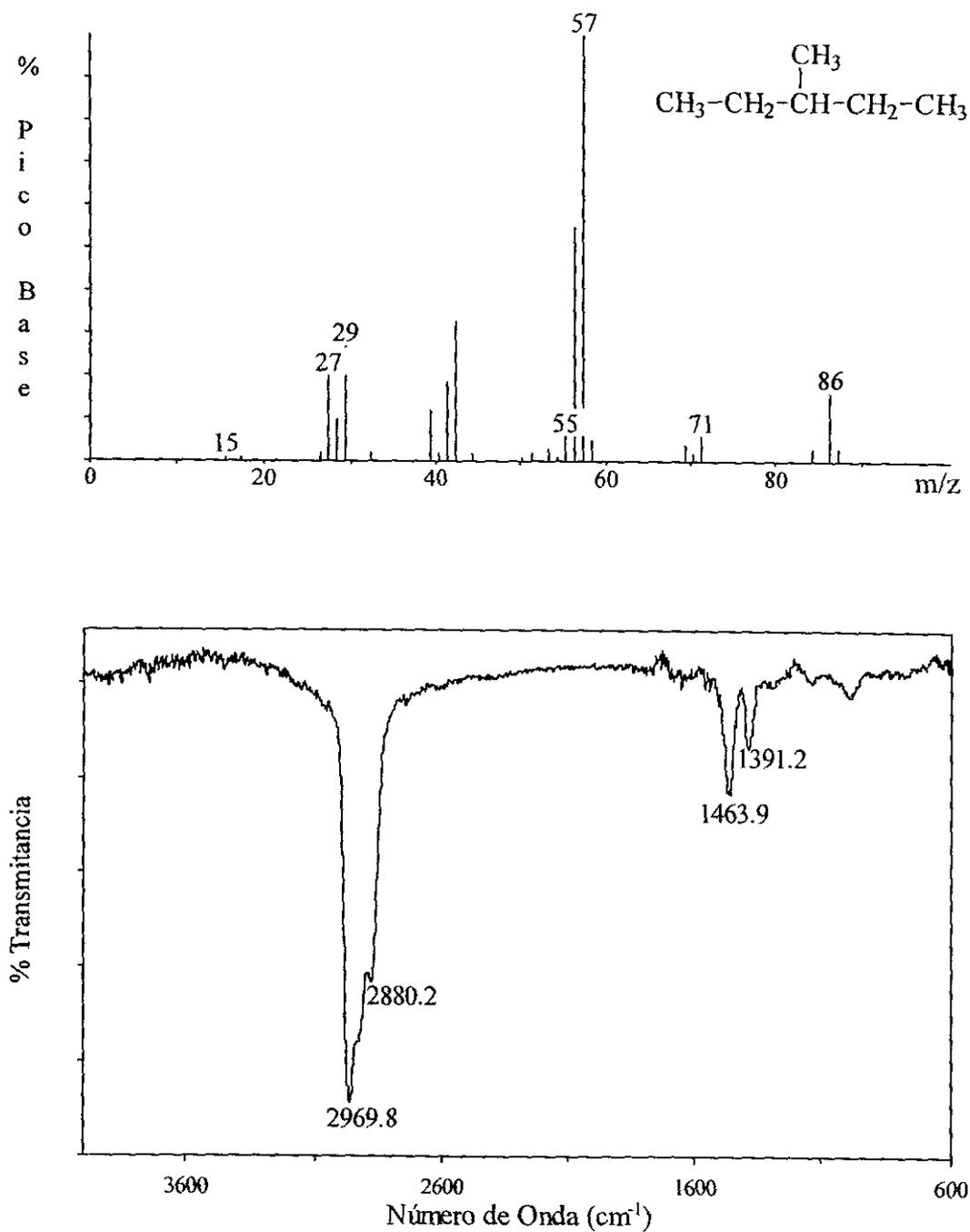


Figura A18. Espectros de masas (IE) e infrarrojo del 3-metilpentano producido por irradiación con descargas corona de una troposfera simulada de Titán. Los espectros fueron obtenidos en un sistema CG-EM-EIR(TF).

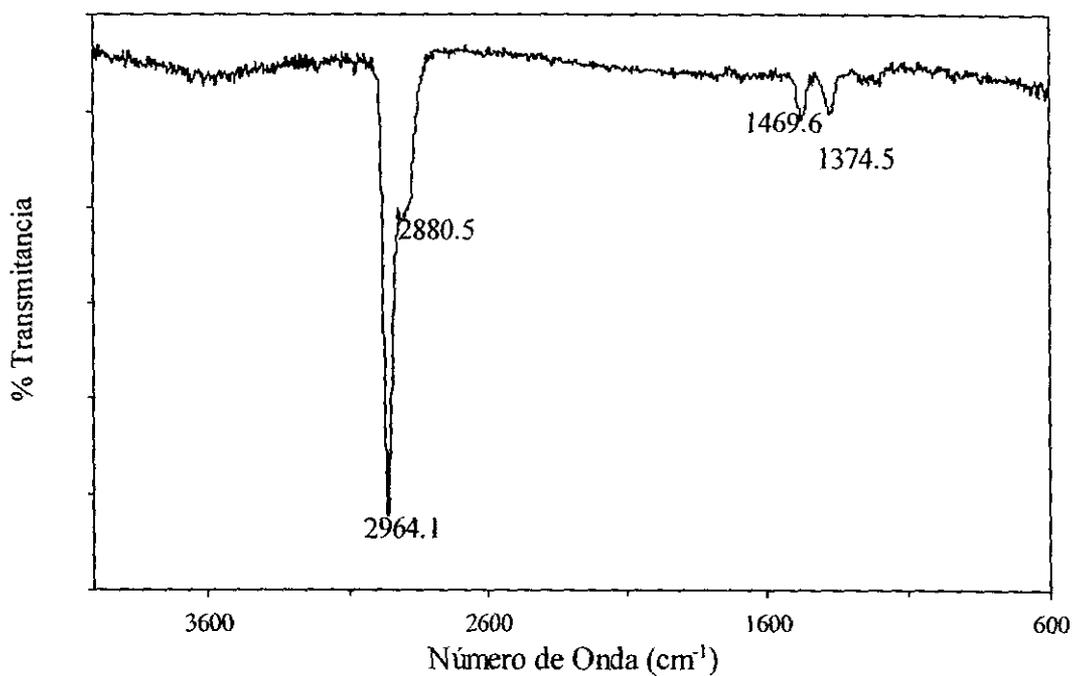
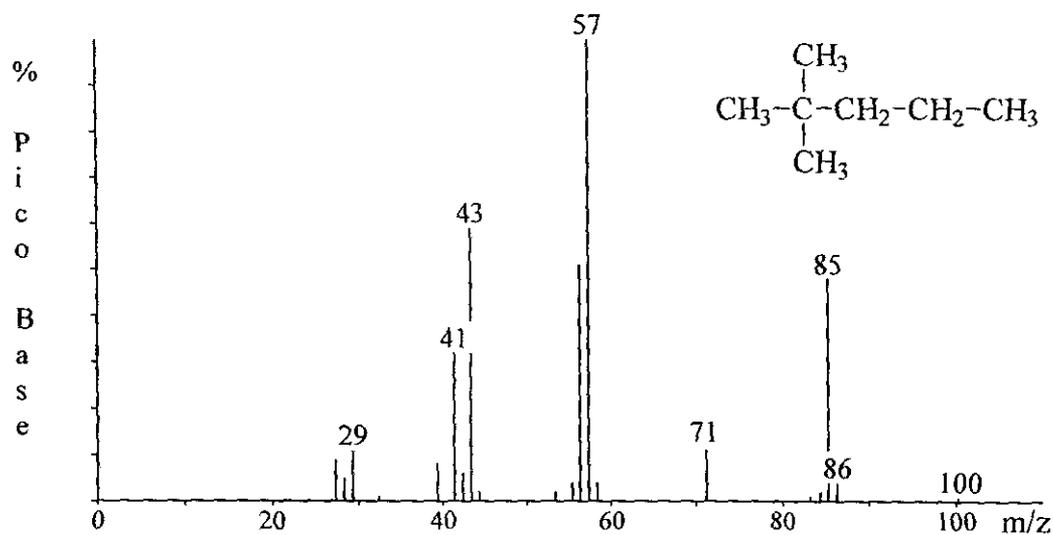


Figura A19. Espectros de masas (IE) e infrarrojo del 2,2-dimetilpentano producido por irradiación con descargas corona de una troposfera simulada de Titán. Los espectros fueron obtenidos en un sistema CG-EM-EIR(TF).

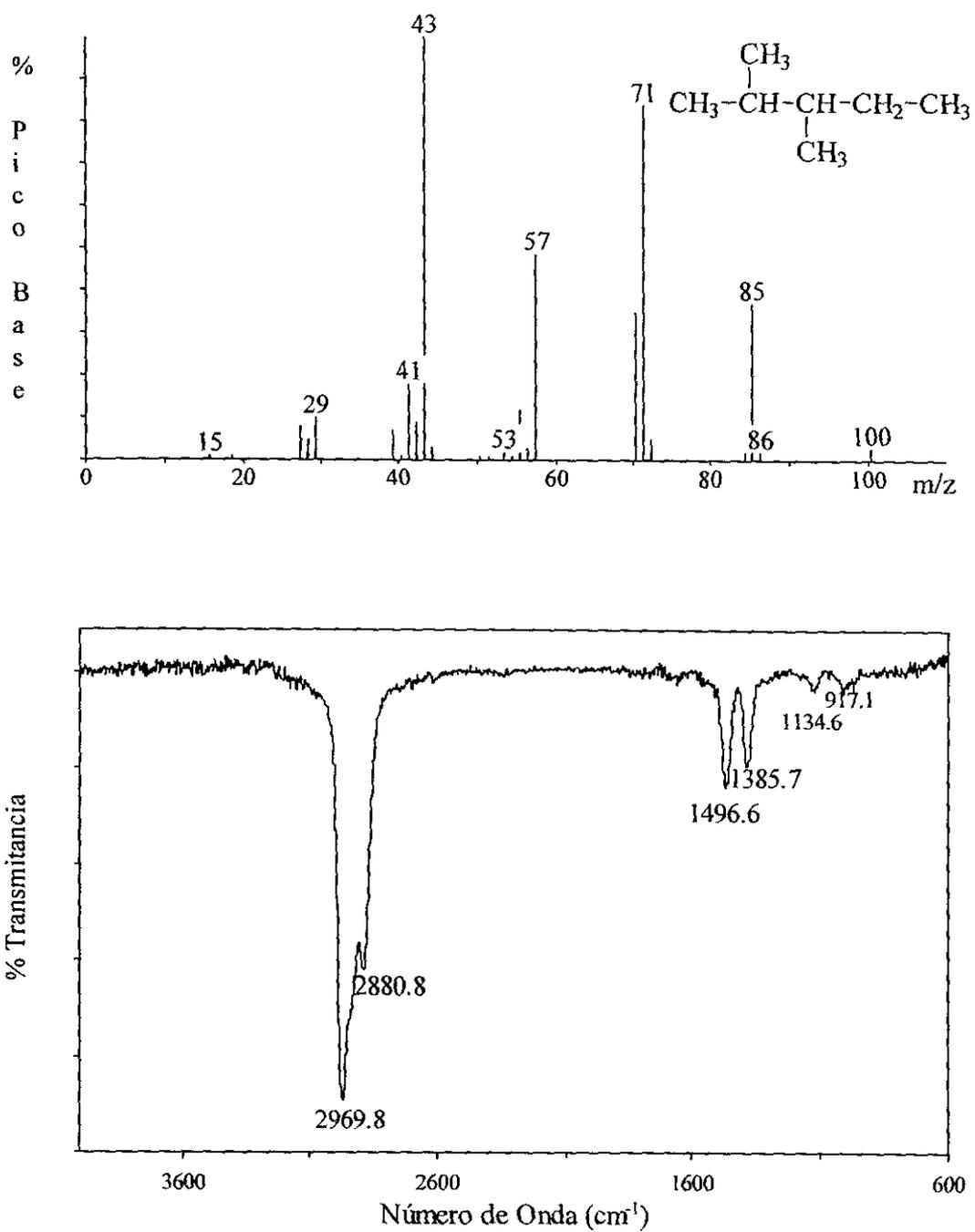


Figura A20. Espectros de masas (IE) e infrarrojo del 2,3-dimetilpentano producido por irradiación con descargas corona de una troposfera simulada de Titán. Los espectros fueron obtenidos en un sistema CG-EM-EIR(TF).

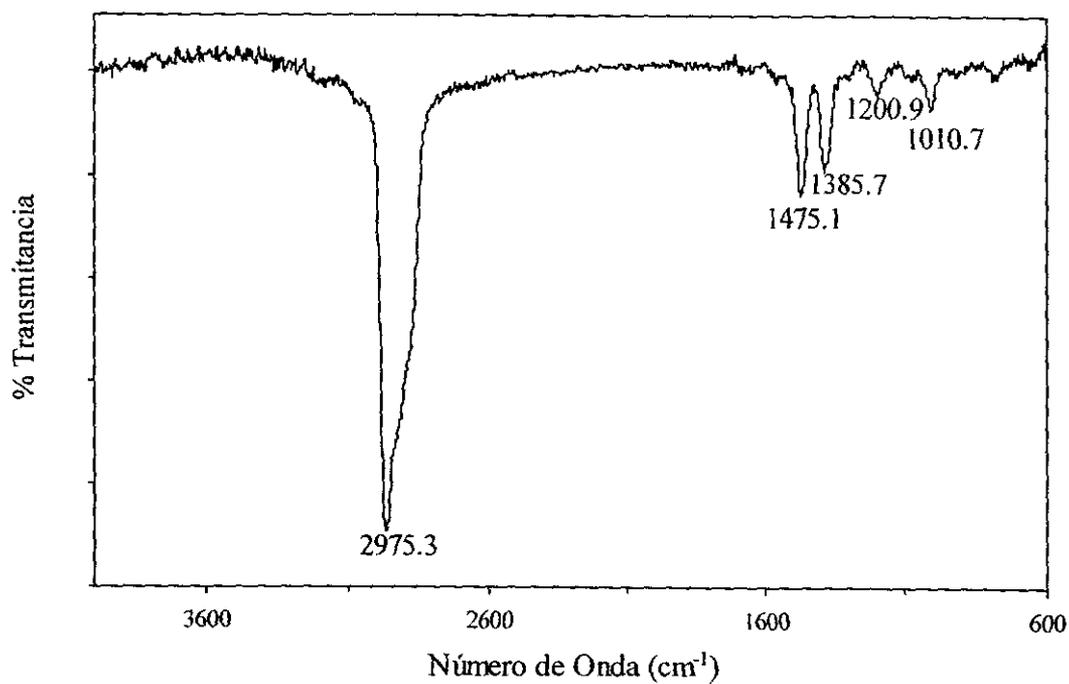
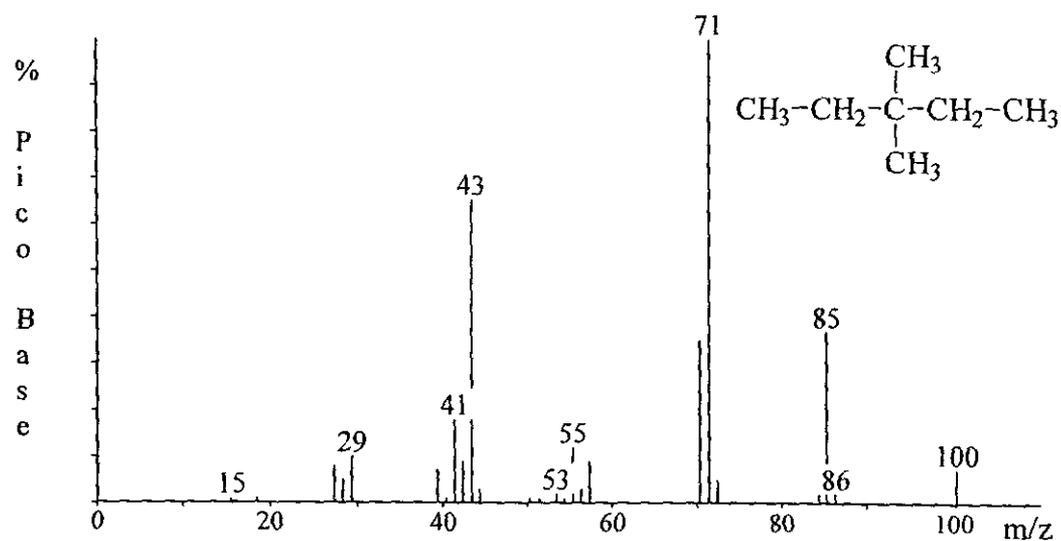


Figura A21. Espectros de masas (IE) e infrarrojo del 3,3-dimetilpentano producido por irradiación con descargas corona de una troposfera simulada de Titán. Los espectros fueron obtenidos en un sistema CG-EM-EIR(TF).

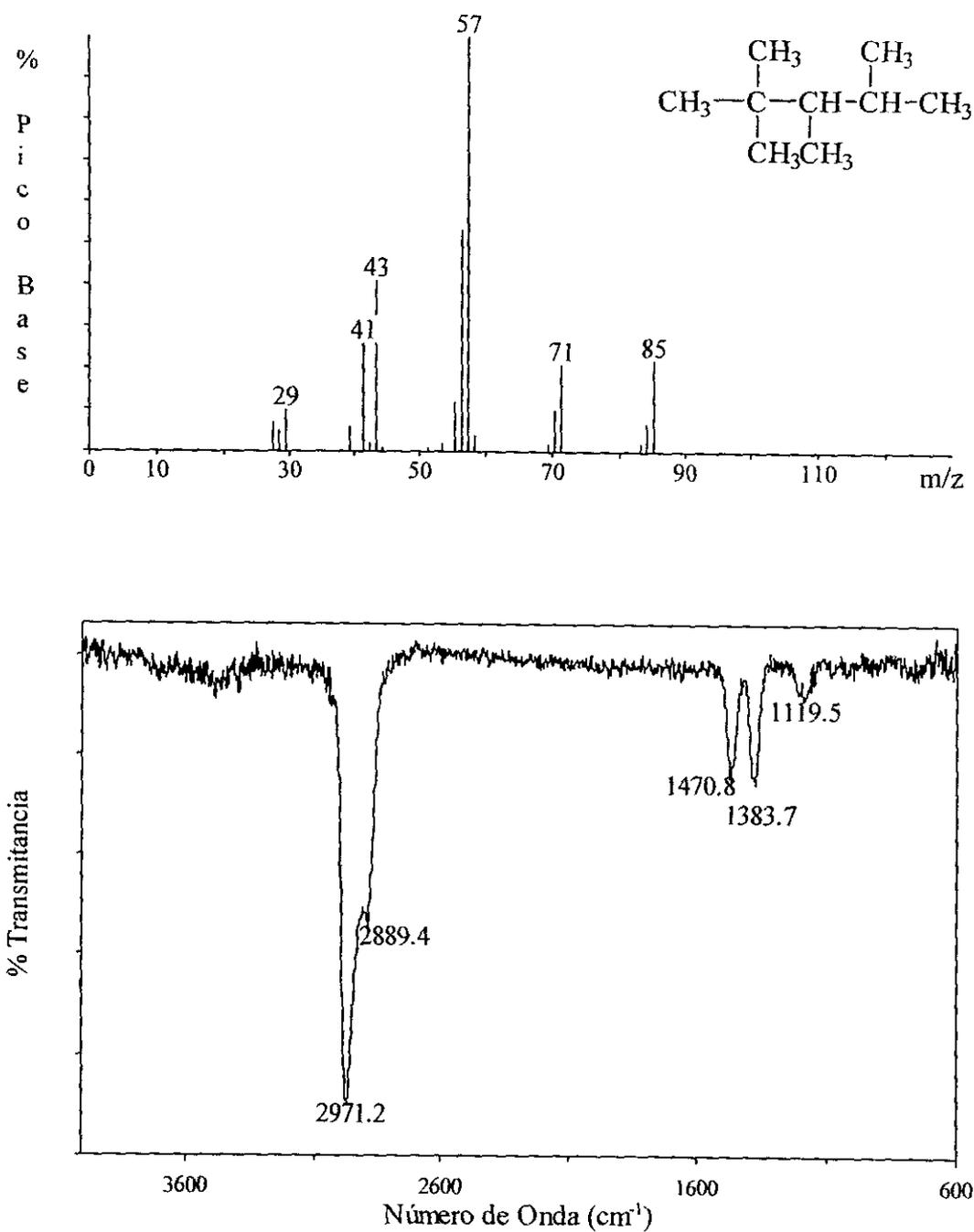


Figura A22. Espectros de masas (IE) e infrarrojo del 2,2,3,4-tetrametilpentano producido por irradiación con descargas corona de una troposfera simulada de Titán. Los espectros fueron obtenidos en un sistema CG-EM-EIR(TF).

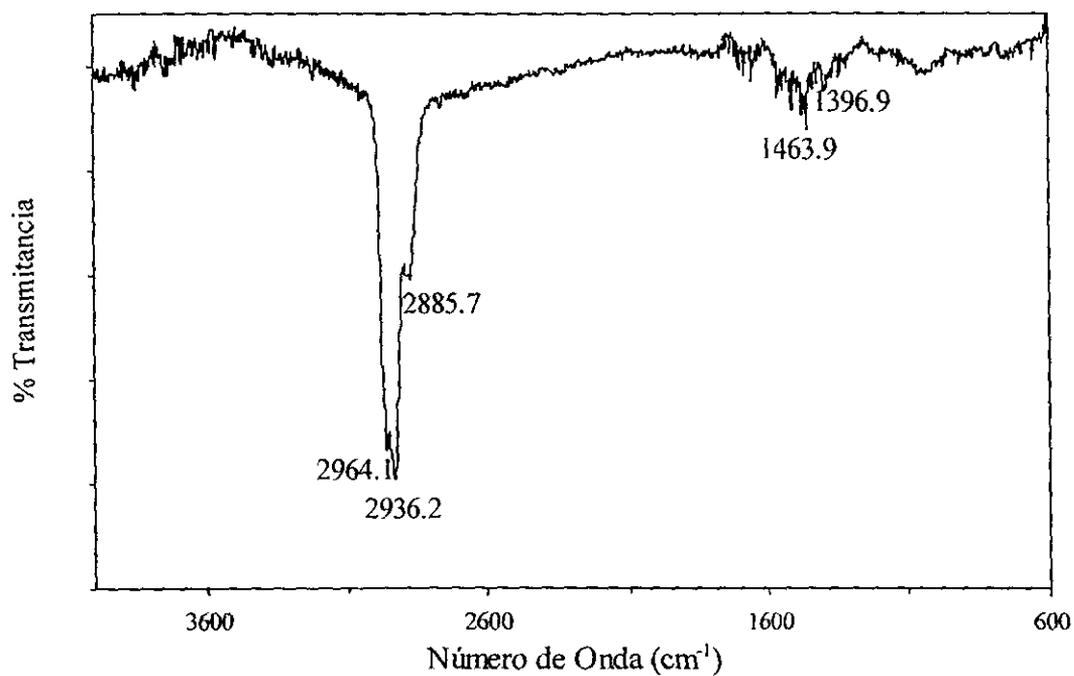
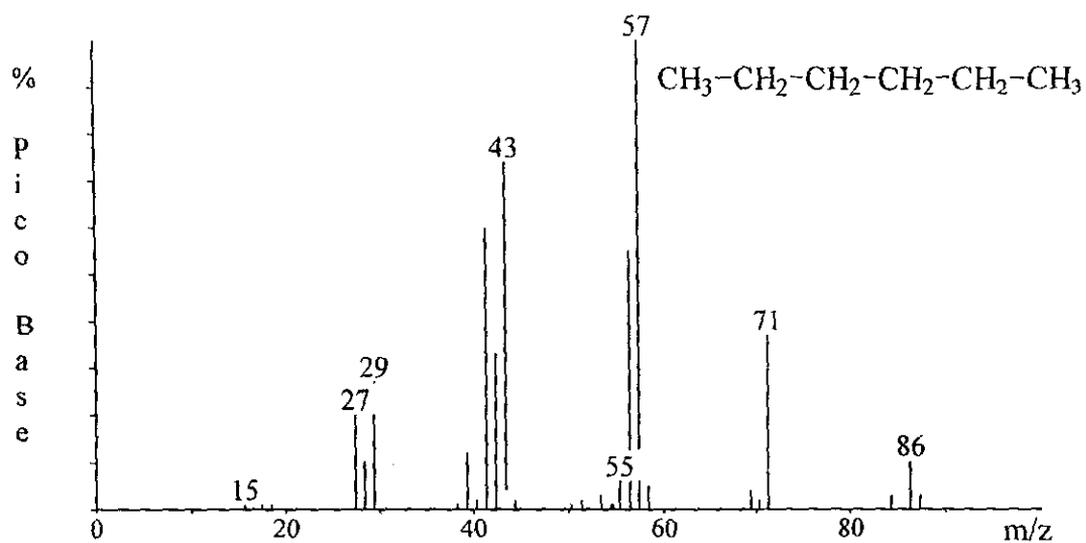


Figura A23. Espectros de masas (IE) e infrarrojo del n-hexano producido por irradiación con descargas corona de una troposfera simulada de Titán. Los espectros fueron obtenidos en un sistema CG-EM-EIR(TF).

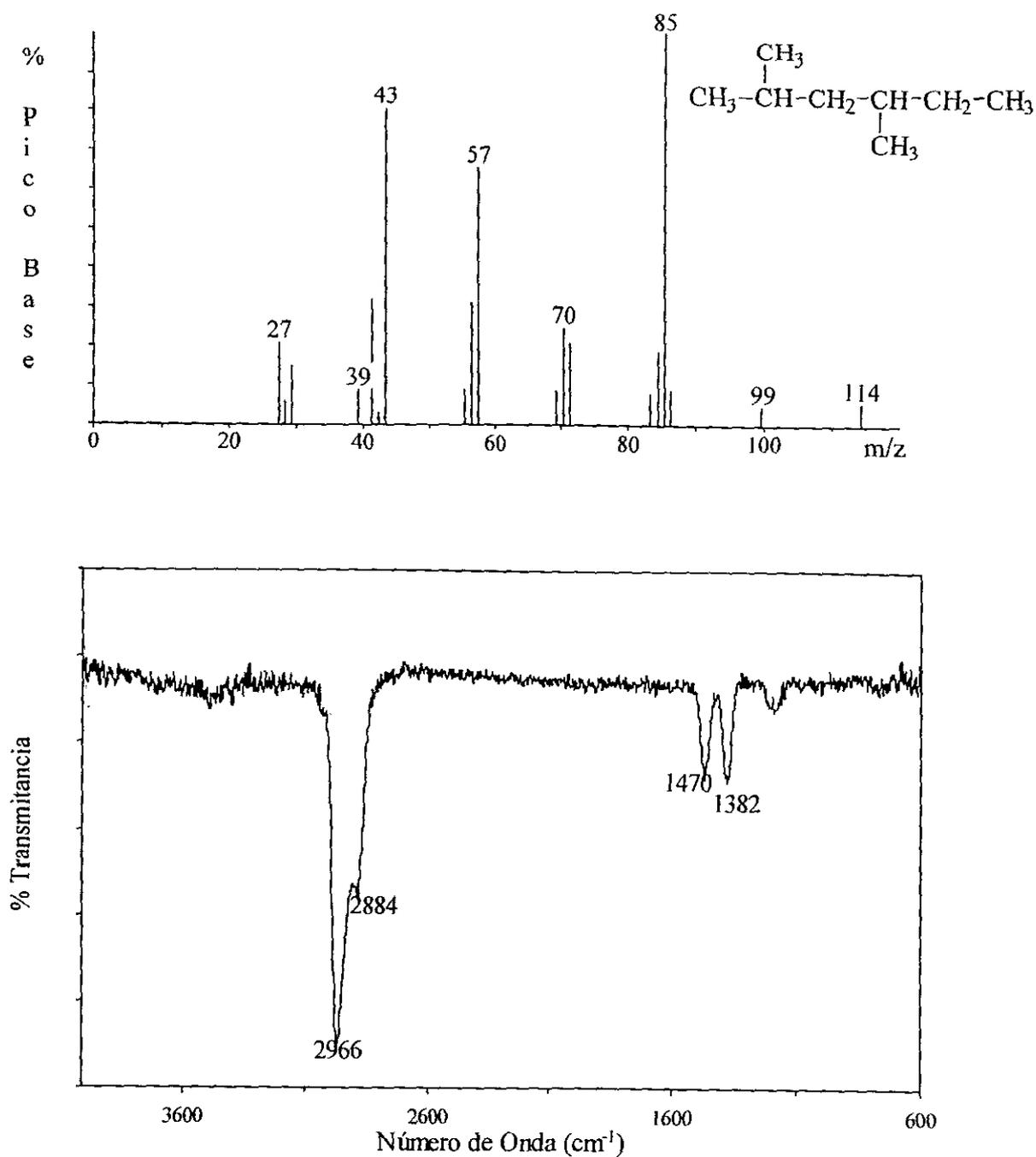


Figura A24. Espectros de masas (IE) e infrarrojo del 2,4-dimetilhexano producido por irradiación con descargas corona de una troposfera simulada de Titán. Los espectros fueron obtenidos en un sistema CG-EM-EIR(TF).

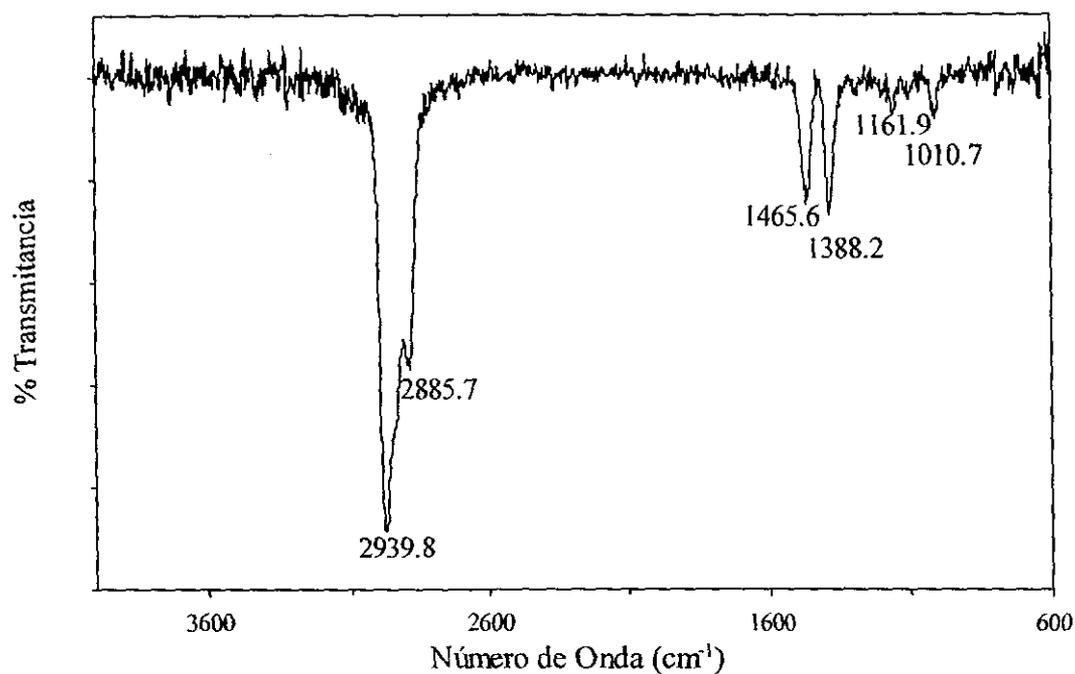
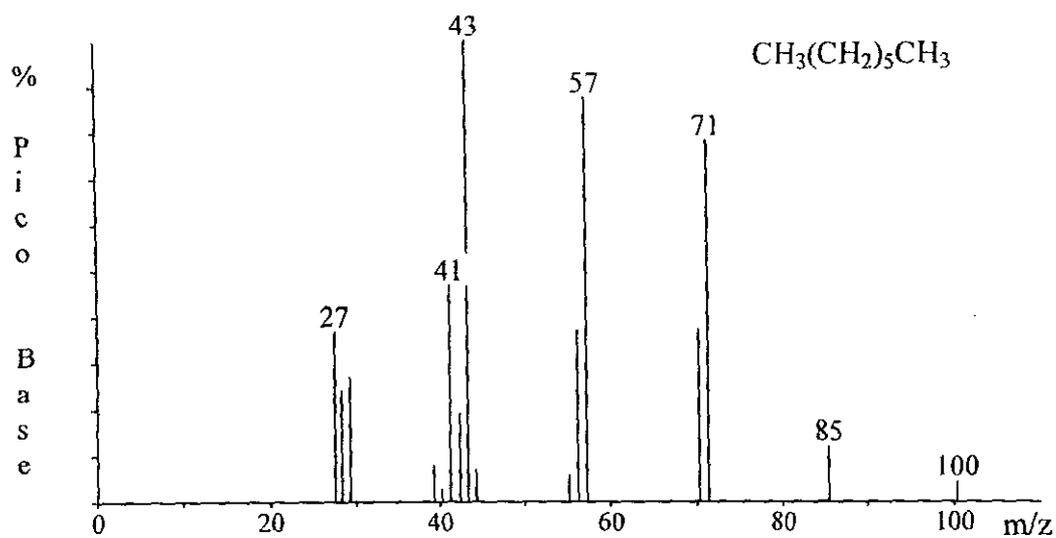


Figura A25. Espectros de masas (IE) e infrarrojo del n-heptano producido por irradiación con descargas corona de una troposfera simulada de Titán. Los espectros fueron obtenidos en un sistema CG-EM-EIR(TF).

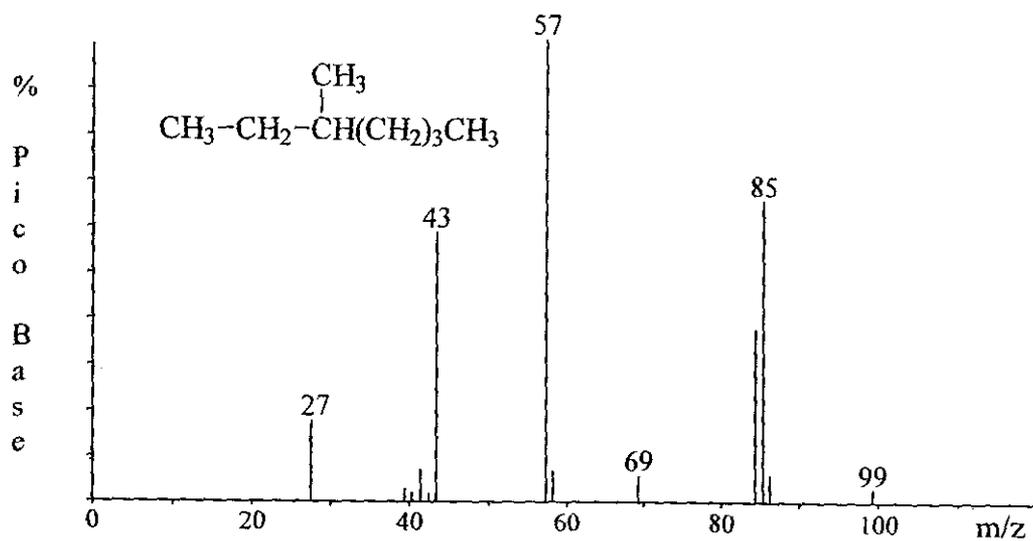
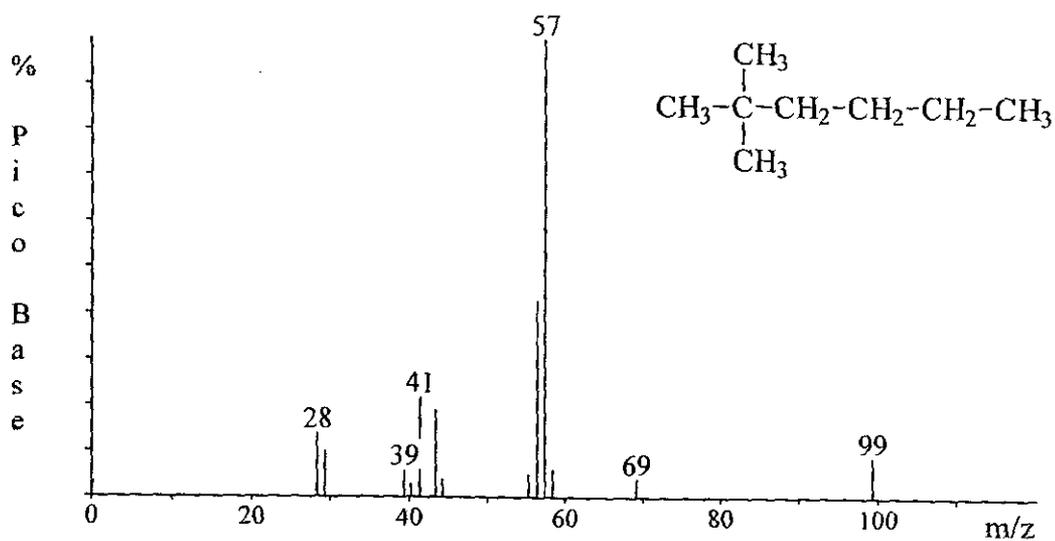


Figura A26. Espectros de masas (IE) del 2,2-dimetilhexano y del 3-metilheptano producidos por irradiación con descargas corona de una troposfera simulada de Titán. Los espectros fueron obtenidos en un sistema CG-EM-EIR(TF).

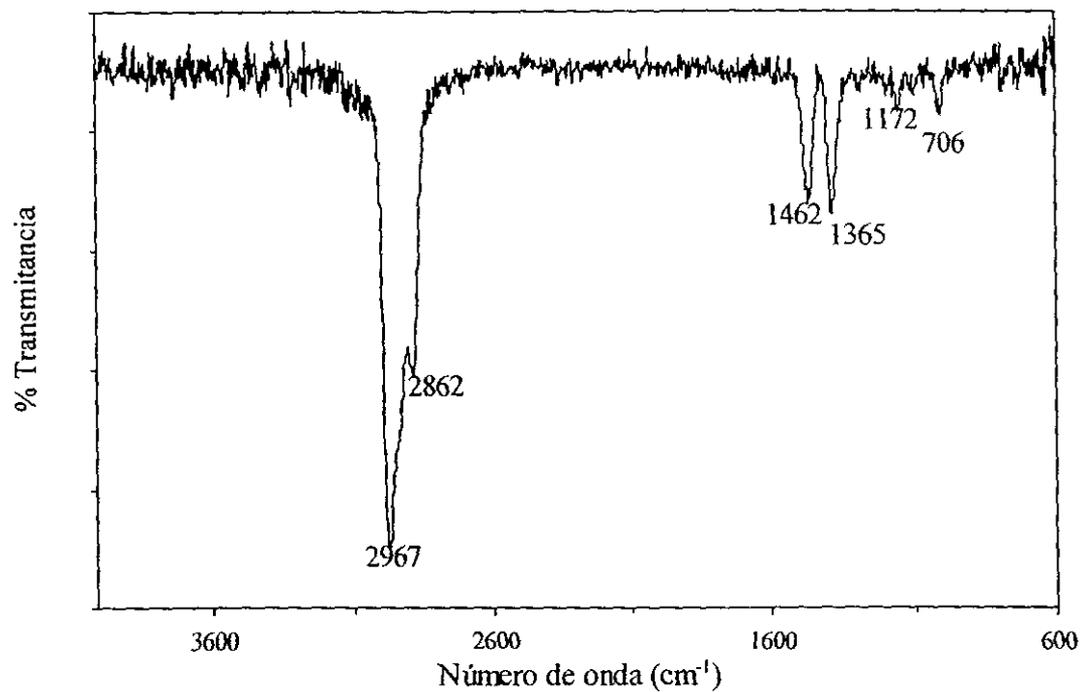
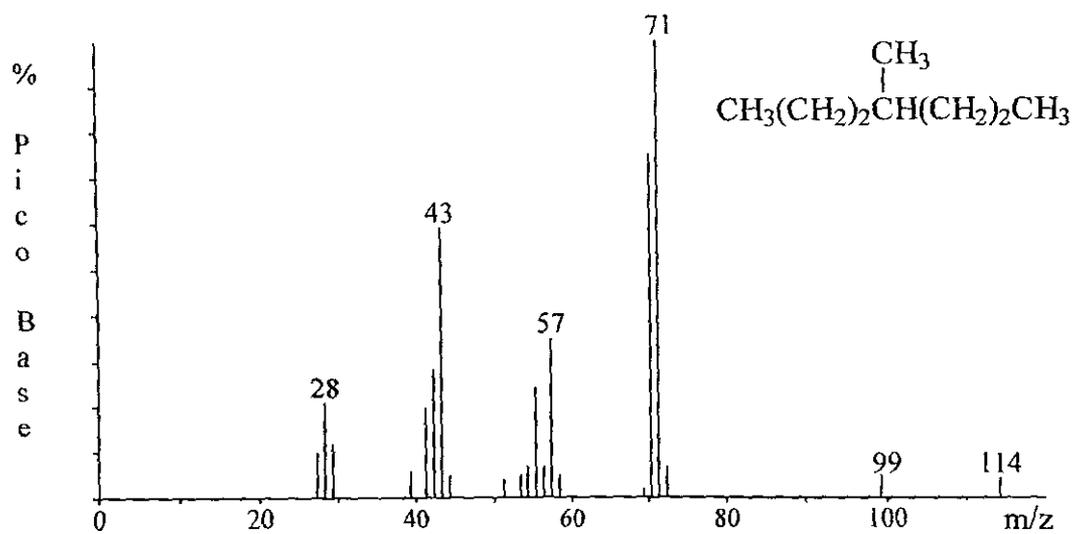


Figura A27. Espectros de masas (IE) e infrarrojo del 4-metilheptano producido por irradiación con descargas corona de una troposfera simulada de Titán. Los espectros fueron obtenidos en un sistema CG-EM-EIR(TF).

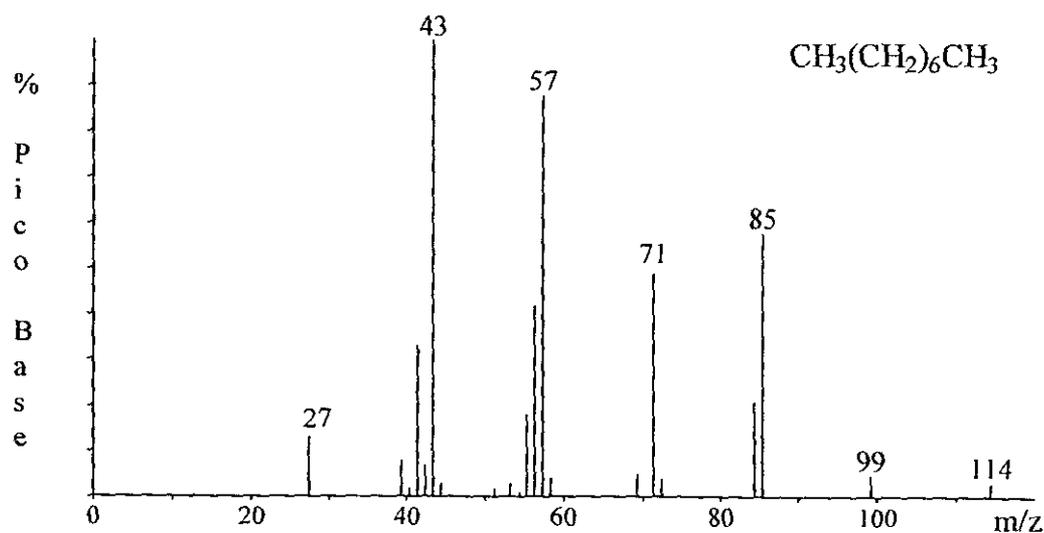
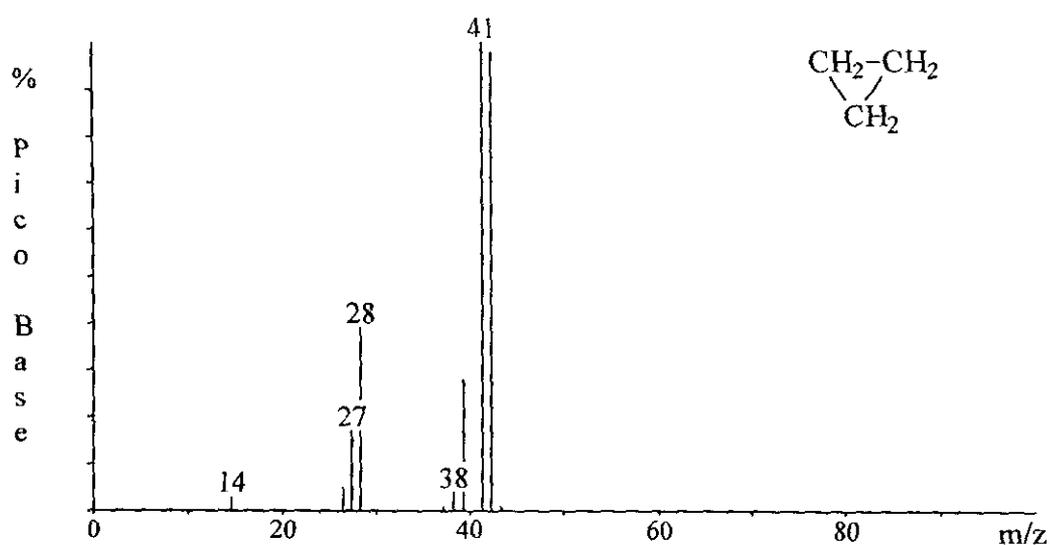


Figura A28. Espectros de masas (IE) del ciclopropano y del n-octano producidos por irradiación con descargas corona de una troposfera simulada de Titán. Los espectros fueron obtenidos en un sistema CG-EM-EIR(TF).

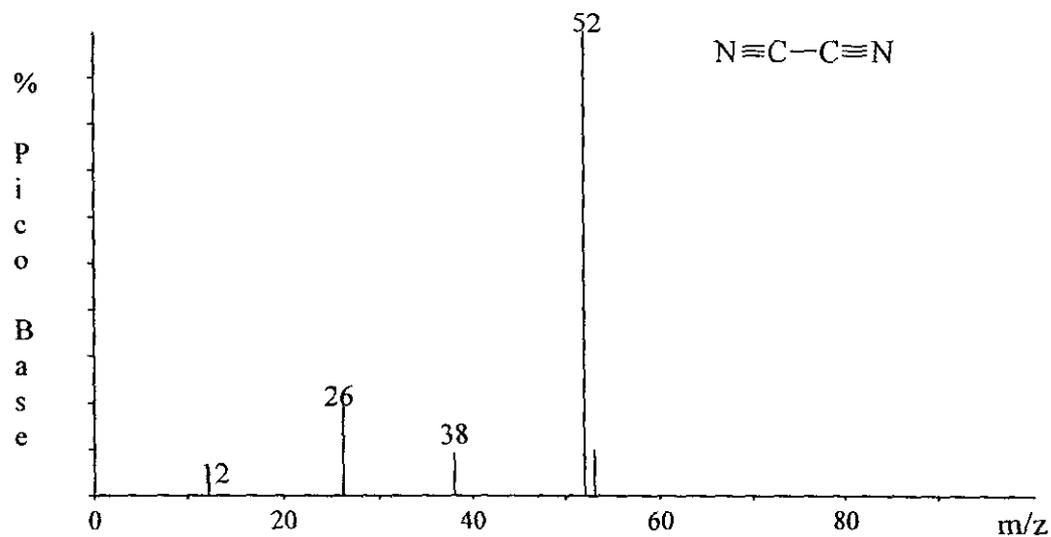
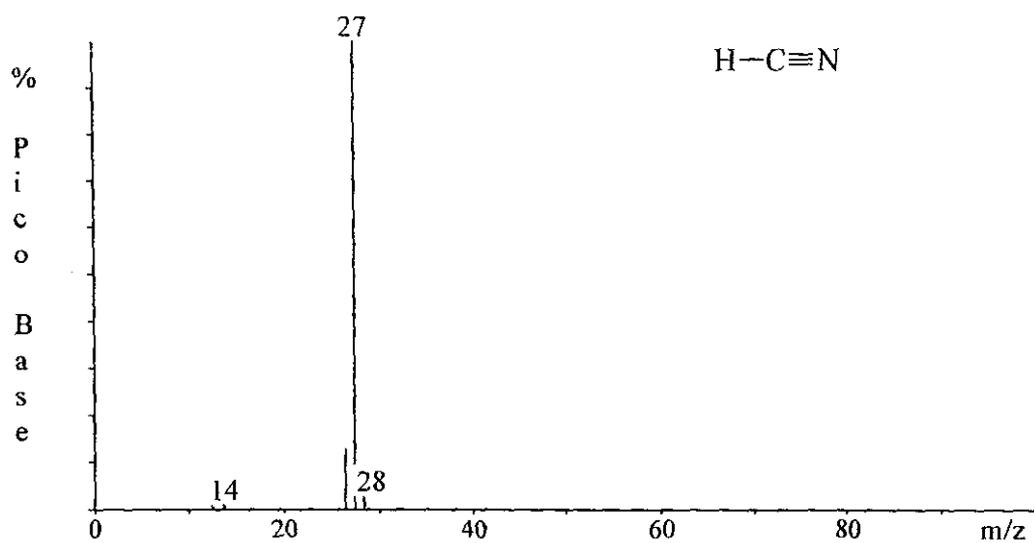


Figura A29. Espectros de masas (IE) del metanonitrilo y del etanodinitrilo producidos por irradiación con descargas corona de una troposfera simulada de Titán. Los espectros fueron obtenidos en un sistema CG-EM-EIR(TF).

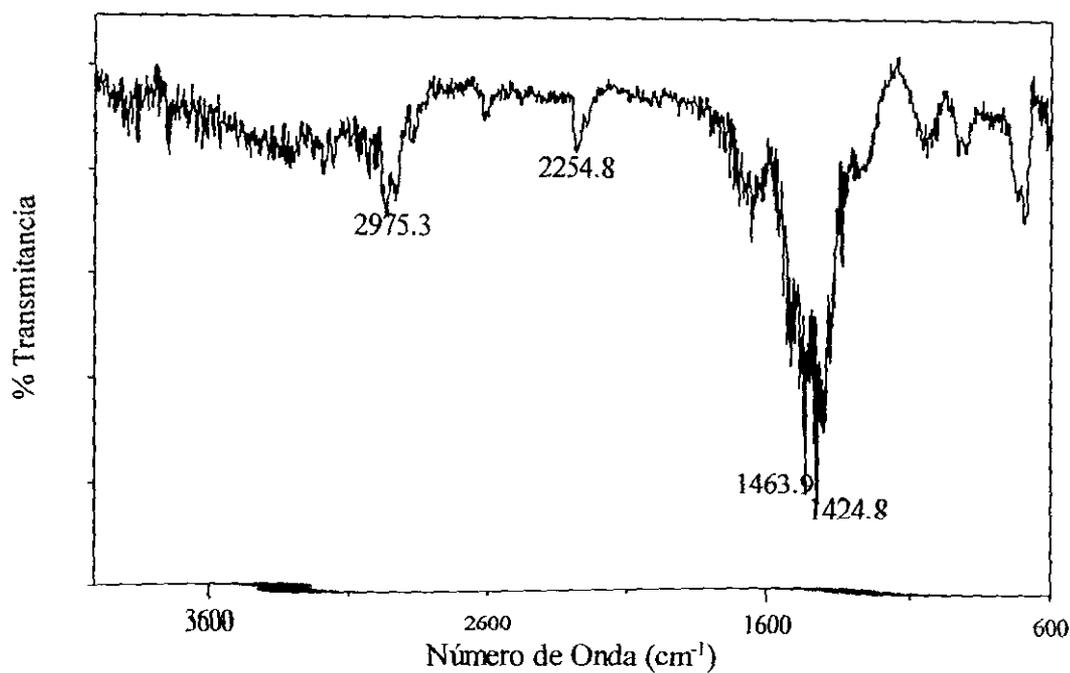
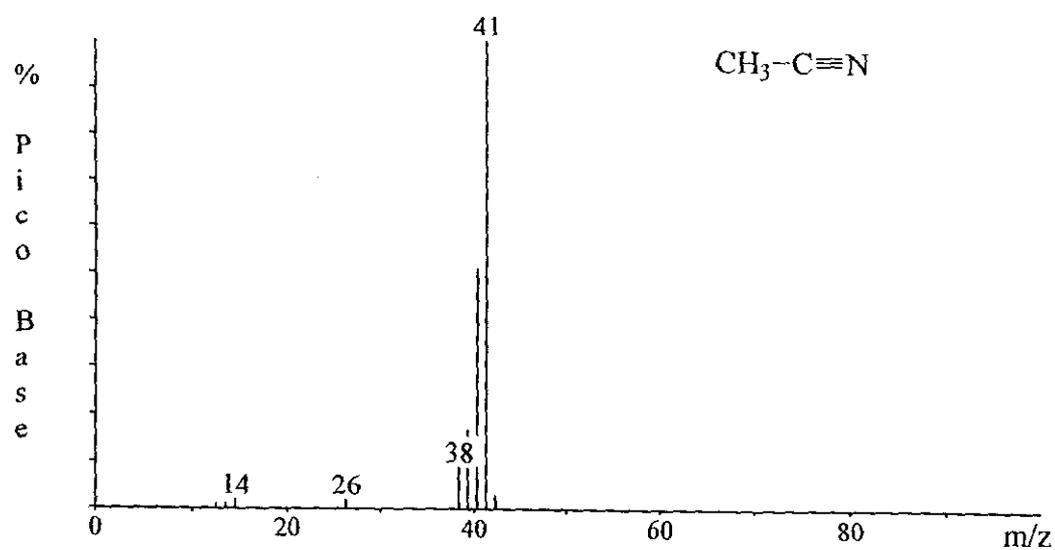


Figura A30. Espectros de masas (IE) e infrarrojo del etanonitrilo producido por irradiación con descargas corona de una troposfera simulada de Titán. Los espectros fueron obtenidos en un sistema CG-EM-EIR(TF).

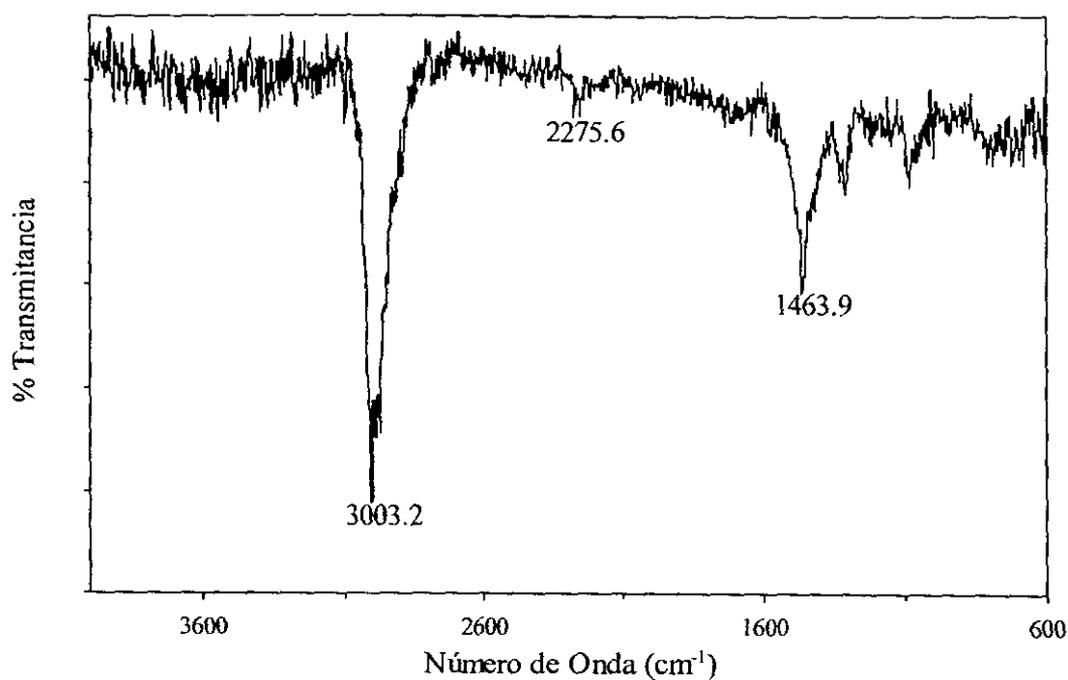
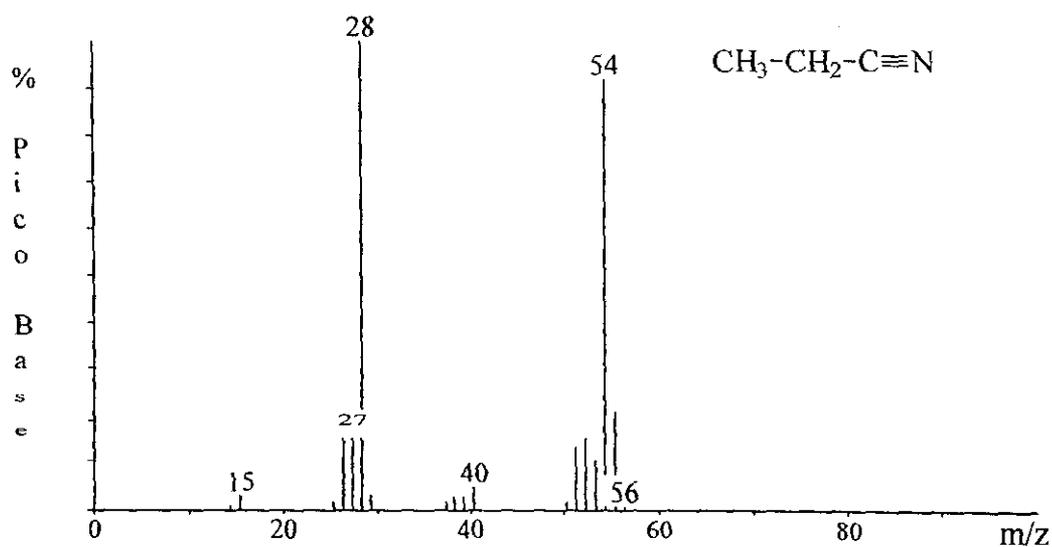


Figura A31. Espectros de masas (IE) e infrarrojo del propanonitrilo producido por irradiación con descargas corona de una troposfera simulada de Titán. Los espectros fueron obtenidos en un sistema CG-EM-EIR(TF).

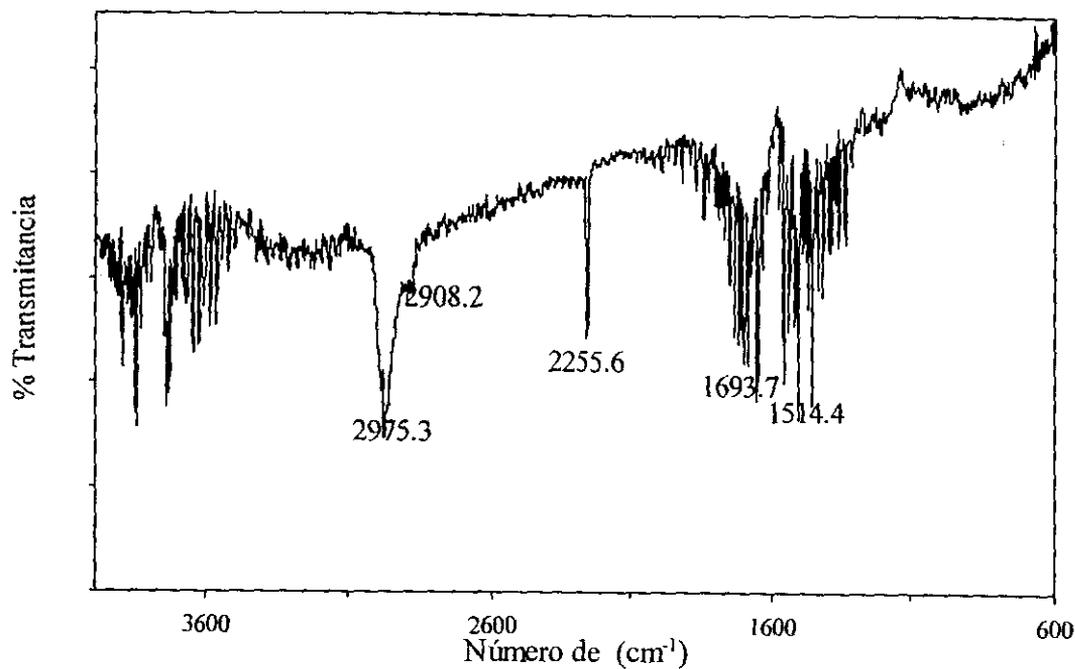
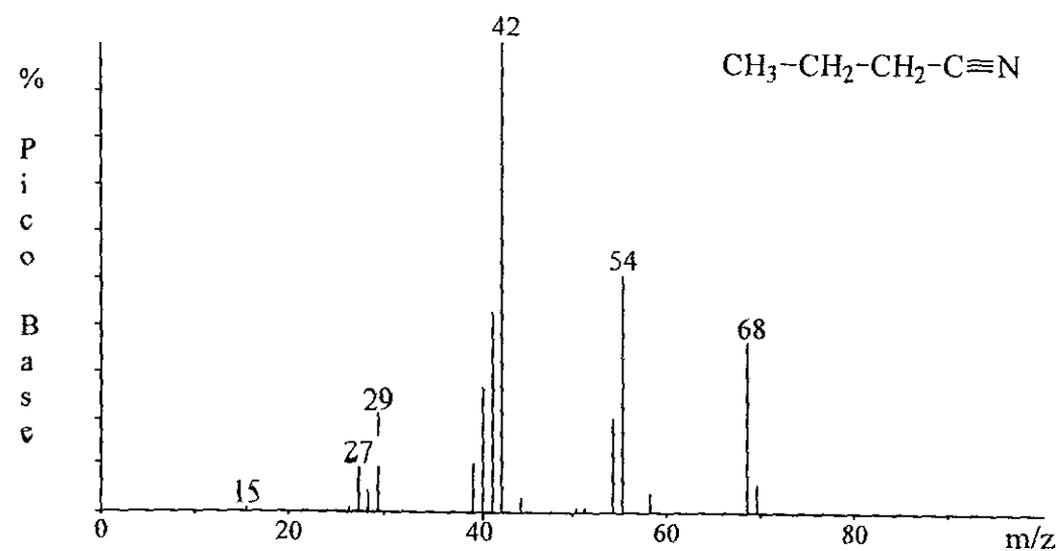


Figura A32. Espectros de masas (IE) e infrarrojo del butanonitrilo producido por irradiación con descargas corona de una troposfera simulada de Titán. Los espectros fueron obtenidos en un sistema CG-EM-EIR(TF).

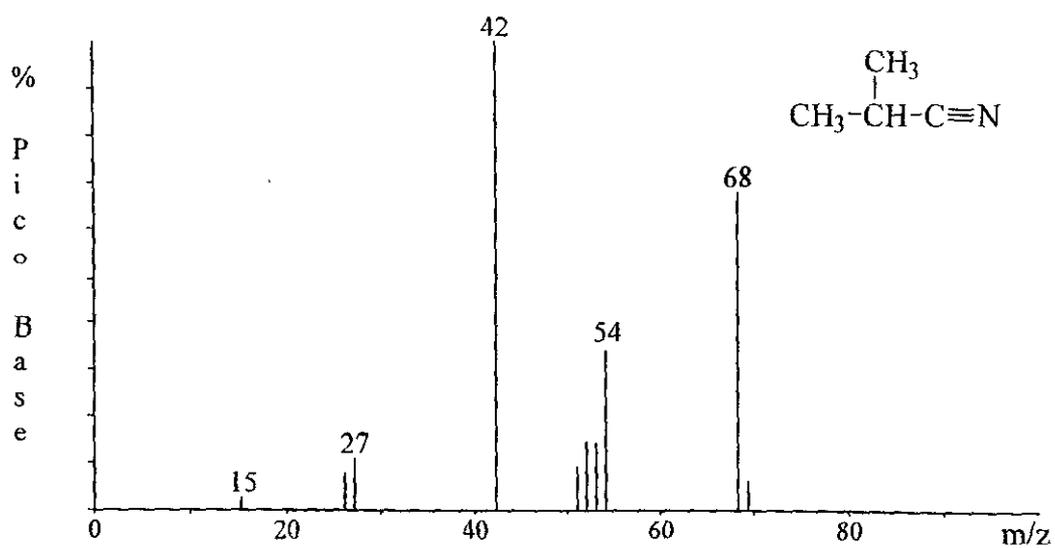


Figura A33. Espectro de masas (IE) del 2-metilpropanonitrilo producido por irradiación con descargas corona de una troposfera simulada de Titán. El espectro fue obtenido en un sistema CG-EM-EIR(TF).

APENDICE B

Gráficas de producción de los hidrocarburos y nitrilos formados en función de la energía disipada por descargas corona positivas y negativas en una troposfera simulada de Titán.

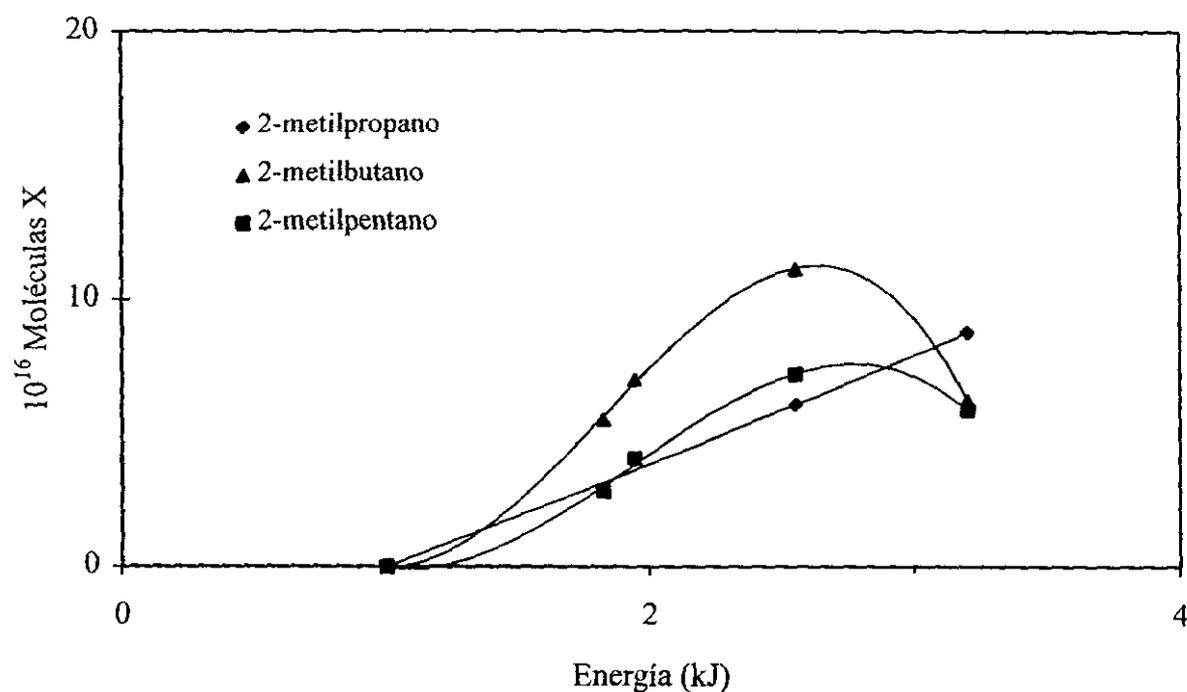
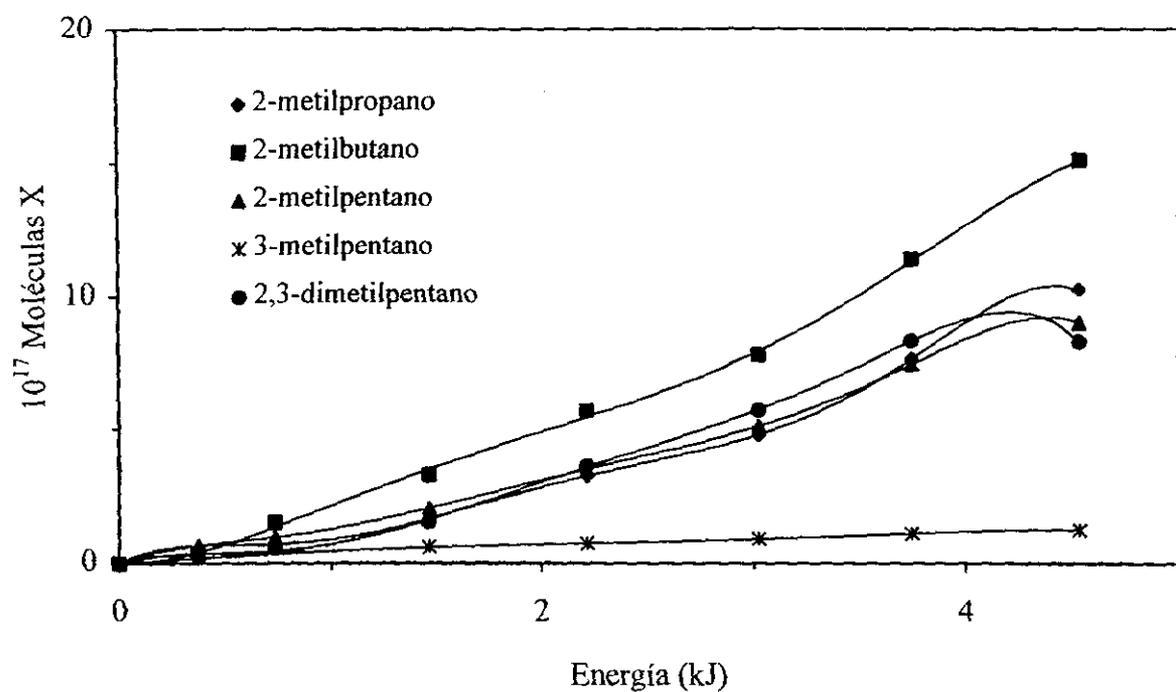


Figura B1. Rendimiento de los hidrocarburos saturados ramificados (C_4 a C_7) en número de moléculas por unidad de energía disipada por descargas corona positivas (superior) y negativas (inferior) a 500 torr de una mezcla de N_2 (90%) y CH_4 (10%) a 298 K.

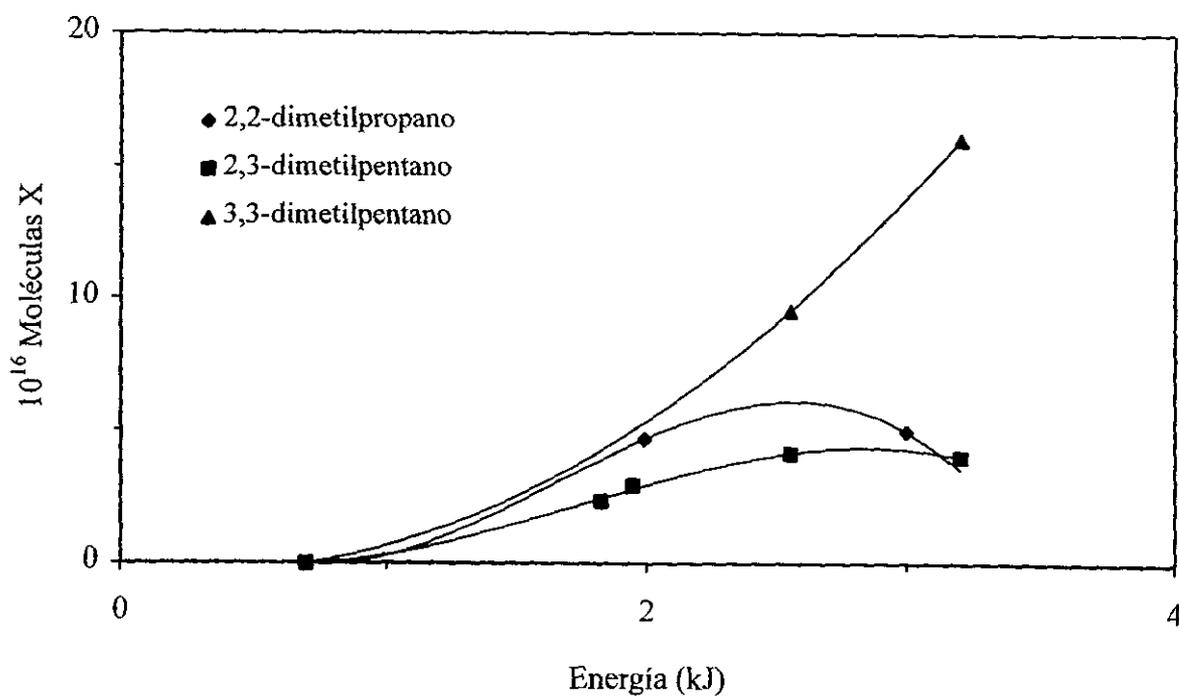
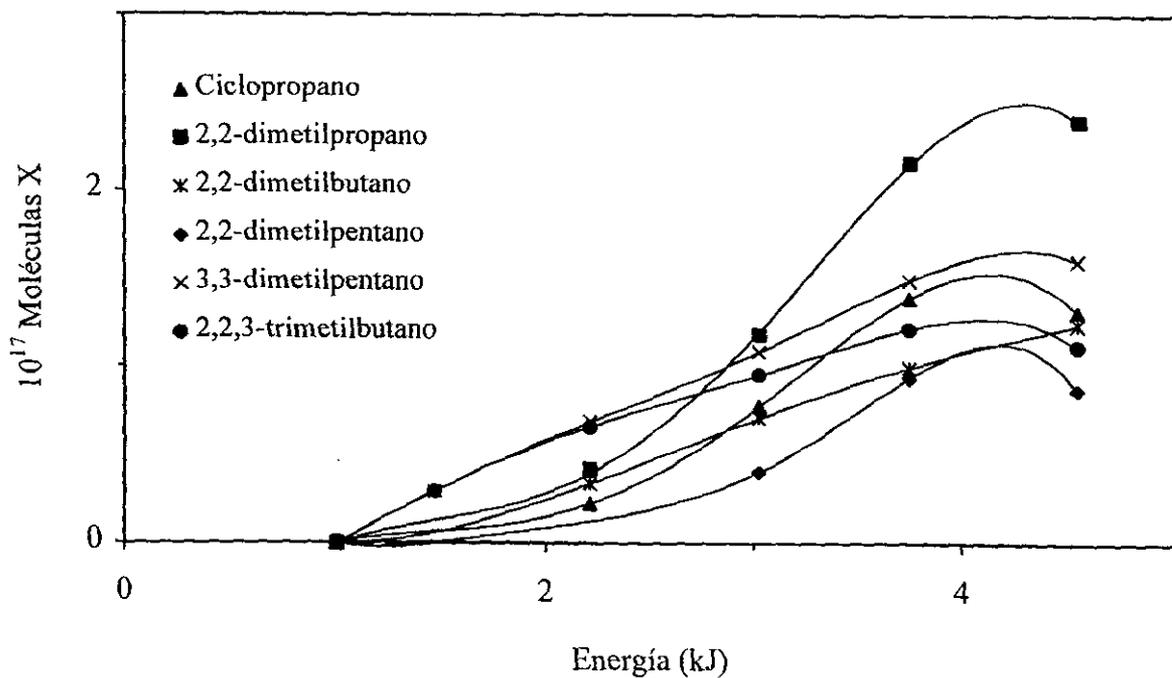


Figura B2. Rendimiento de los hidrocarburos saturados ramificados (C_5 a C_7) en número de moléculas por unidad de energía disipada por descargas corona positivas (superior) y negativas (inferior) a 500 torr de una mezcla de N_2 (90%) y CH_4 (10%) a 298 K.

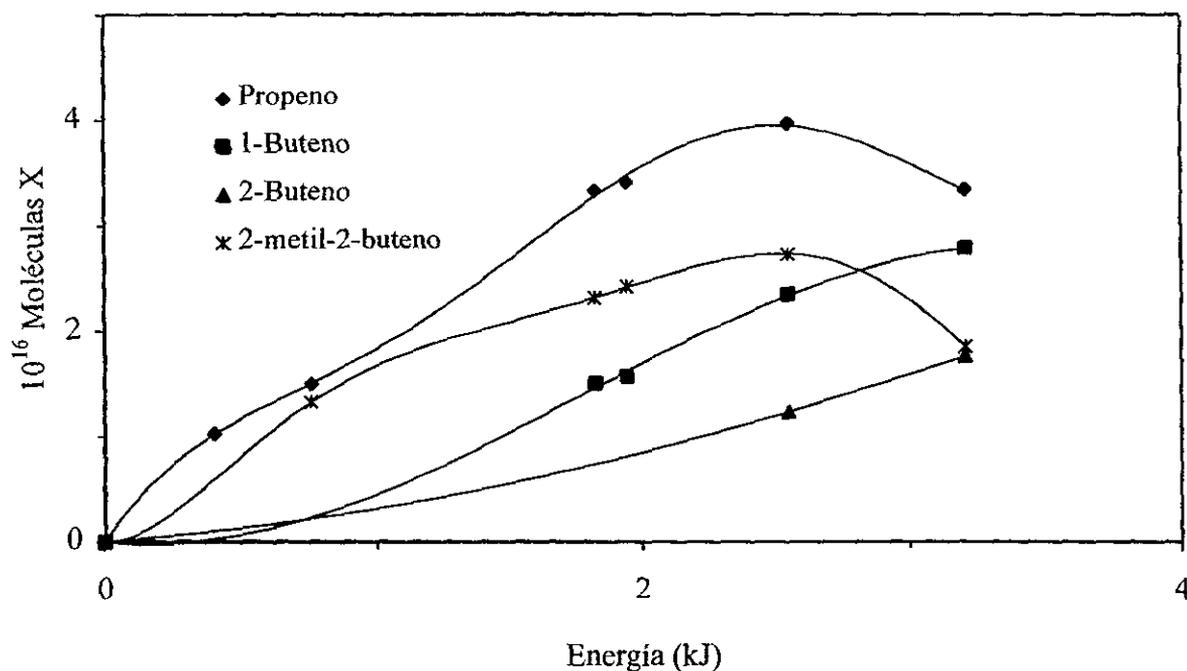
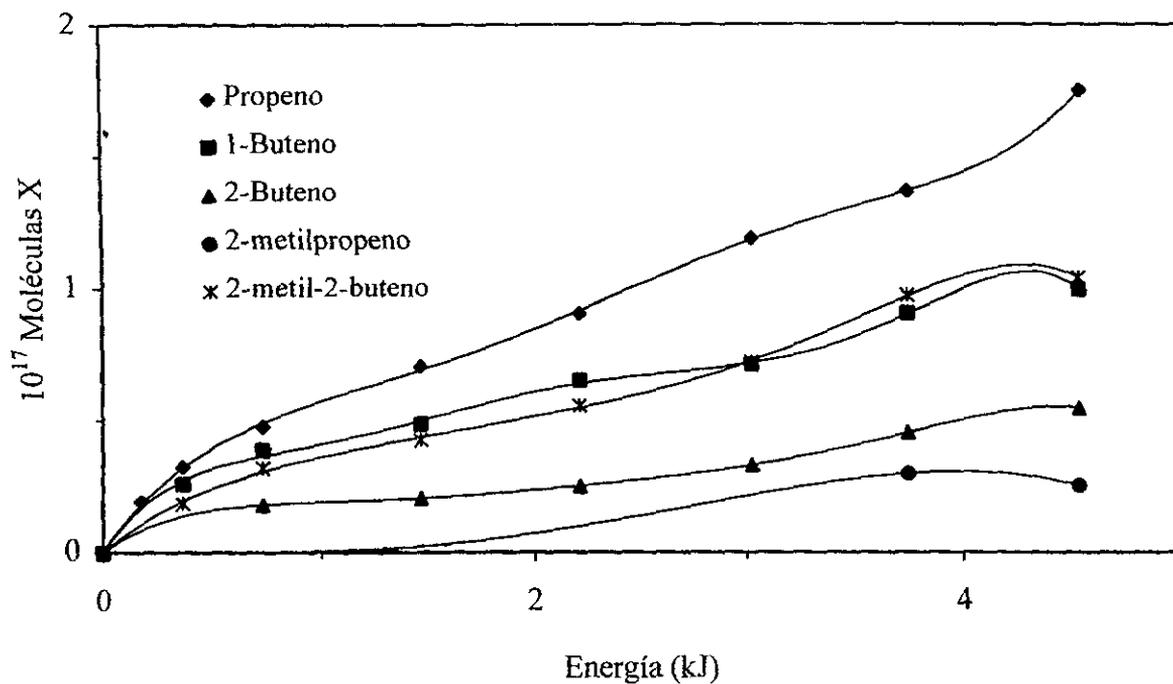


Figura B3. Rendimiento de los hidrocarburos insaturados ramificados (C_3 a C_5) en número de moléculas por unidad de energía disipada por descargas corona positivas (superior) y negativas (inferior) a 500 torr de una mezcla de N_2 (90%) y CH_4 (10%) a 298 K.

8. REFERENCIAS

- Arai, H., S. Nagai., K. Matsuda y M Hatada. 1981. Radiolysis of methane by electron beam irradiation over wide ranges of dose and dose rate. *Radiat. Phys. Chem.*, **17** (4), 217.
- Ashfold, M. N. R., G. Hancock, G. W. Ketley y J. P. Minshull-Beech. 1980. Direct measurements of $\tilde{\alpha}^1A_1$ methylene removal rates. *J. Photochem.*, **12**, 75.
- Atreya, S. K. *Atmospheres and Ionospheres of the Outer Planets*. Springer-Verlag, New York, N Y, 1986.
- Atreya, S. K., T. M. Donahue y W. R. Kuhn. 1978. Evolution of a nitrogen atmosphere on Titan. *Science*, **201**, 611.
- Balestic, F. S. 1974. Synthèse abiotique d'acides aminés par voie radiochimique. Tesis de Doctorado, Universidad de Paris, Francia.
- Banyard, S. A., C. E. Canosa-Mas, M. D. Ellis, H. M. Frey y R. Walsh. 1980. Keten photochemistry. Some observations on the reactions and reactivity of triplet methylene. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1156.
- Bar-Nun, A. 1975. Thunderstorms on Jupiter. *Icarus*, **24**, 86.
- Borucki, W. J., C. P. McKay y R. C. Whitten. 1984. Possible production by lightning of aerosols and trace gases in Titan's atmospheres. *Icarus*, **60**, 260.
- Borucki, W. J., L. P. Giver, C. P. McKay, T. Scattergood y J. E. Parris. 1988. Lightning production of hydrocarbons and HCN on Titan: Laboratory measurements. *Icarus*, **76**, 125.
- Bossard, A., D. Mourey y F. Raulin. 1983. The escape of molecular hydrogen and the synthesis of organic nitriles in planetary atmospheres. *Adv. Space. Res.*, **3** (9), 39.

- Butler, J. E., J. W. Fleming, L. P. Goss y M. C. Lin. 1981. Kinetics of methylidyne radical reactions with selected molecules at room temperature. *Chem. Phys.*, **56**, 355.
- Cabane, M. y Chassefière, E. 1995. Laboratory simulations of Titan's atmosphere: organic gases and aerosols. *Planet. Space Sci.*, **43** (1/2), 47.
- Cabane, M., E. Chassefière y G. Israel. 1990. Modelling of Titan's aerosols including electrical charge effects. *Bull. Amer. Astron. Soc.*, **22**, 1086.
- Caranti, J. M. y A. J. Illingworth. 1980. Surface Potential of Ice in Thunderstorm Electrification. *Nature*, **284**, 44.
- Chang, J-S., P. A. Lawless y T. Yamamoto. 1991. Corona Discharge Processes. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **19** (6), 1152.
- Chang, S., T. Scattergood, S. Arowitz y J. Flores. 1979. Organic Chemistry on Titan. *Rev. Geophys. Space Phys.*, **17**, 1923.
- Chassefière, E. y M. Cabane. 1995. Two formation regions for Titan's hazes: indirect clues and possible synthesis mechanisms. *Planet. Space Sci.*, **43**, 91.
- Clarke, D. W. y Ferris, J. P. 1997. Chemical Evolution on Titan: Comparisons to the Prebiotic Earth. *Origins of Life Evol. Biosph.*, **27**, 225.
- Comas-Solá, J. 1908. Observations des satellites principaux de Jupiter et de Titan. *Astron. Nach.*, **179**, 289.
- Connors, R. E., J. L. Roebber y K. Weiss. 1974. Vacuum Ultraviolet Spectroscopy of Cyanogen and Cyanoacetylenes. *J. Chem Phys.*, **60**, 5011.
- Courtin, R. 1982. The spectrum of Titan in the far-infrared and microwave regions. *Icarus*, **51**, 466.
- Coustenis, A., 1992. Titan's Atmosphere: latitudinal variations in temperature and composition, en *Proc. Symposium on Titan*, 149, ESA SP-338, Paris, Francia.
- Crabb, J. A. y J. Latham. 1974. Corona from Colliding drops as a Possible Mechanism for the Triggering of Lightning. *Quart. J. Roy. Soc.*, **100**, 191.
- de Vanssay, E., M. C. Gazeau, J. C. Guillemin y F. Raulin. 1995. Experimental simulation of Titan's organic chemistry at low temperature. *Planet. Space Sci.*, **43** (1/2), 25.

- Desh, M. D. y M. L. Kaiser. 1990. Upper limit set for level of lightning activity on Titan. *Nature*, **343**, 442.
- Do, L. y F. Raulin. 1989. Gas Chromatography of Titan's Atmosphere I. Analysis of low-molecular hydrocarbons and nitriles with a PoraPLOT Q porous polymer coated open tubular capillary column. *J. Chromatogr.*, **481**, 45.
- Dodonova, N. Y. 1966. Activation of nitrogen by vacuum UV irradiation. *Russ. J. Phys. Chem.*, **40**, 523.
- Eshleman, Von R., G. F. Lindal y G. L. Tyler. 1983. Is Titan wet or dry? *Science*, **221**, 53.
- Flasar, F. M. 1983. Oceans on Titan? *Science*, **221**, 55.
- Gan, L., C. N. Keller y T. E. Cravens. 1992. Electrons in the Ionosphere of Titan. *J. Geophys. Res.*, **97 (A8)**, 12137.
- Gorden, R. Jr. y P. Ausloos. 1967. Gas-Phase photolysis and radiolysis of methane. Formation of hydrogen and ethylene. *J. Chem. Phys.*, **46 (12)**, 4823.
- Grard, R., H. Svedhem, V. Brown, P. Falkner y M. Hamelin. 1995. An Experimental Investigation of Atmospheric Electricity and Lightning Activity to be Performed during the descent of the Huygens Probe onto Titan. *J. Atmos. Terr. Phys.*, **57**, 575.
- Gupta, S., E. Ochiai y C. Ponnampereuma. 1981. Organic Synthesis in the atmosphere of Titan. *Nature*, **293**, 725.
- Hanel, R. A., B. J. Conrath, F. M. Flasar, V. G. Kunde, W. Maguire, J. C. Pearl, J. A. Pirraglia, R. Samuelson, L. Hearth, M. Allison, D. P. Cruikshank, P. Gierash, L. Horn, R. Koppany y C. Ponnampereuma. 1981. Infrared observations of the Saturnian system from Voyager I. *Science*, **212**, 192.
- Honda, Y., R. Navarro-González y C. Ponnampereuma. 1989. A Quantitative Assay of Biologically Important Compounds in Simulated Primitive Earth Experiments. *Adv. Space Res.*, **9 (6)**, 63.
- Hunten, D. M. A Titan atmosphere with a surface temperature of 200 K. En *The Saturn System*, eds. D. M. Hunten y D. Morrison, Washington, NASA Conf. Publ. 2068, 127-140, 1978.

- Hunten, D. M., G. Tomasko, F. M. Flasar, R. E. Samuelson, D. F. Strobel y D. J. Stevenson. Titan, en *Saturn*, ed. T. Gehrels y M. S. Matthews, The University of Arizona Press, Tucson, Arizona, 671-759, 1984.
- Kozlov, G. I. y V. G. Knorre. 1963. Kinetics of Thermal Decomposition of Methane by Single Pulse Shock Tube Method. *Russ. J. Phys. Chem.*, **37**, 1128.
- Kuffel, E. y W. S. Zaengl. High Voltage Engineering, Pergamon Press, New York, USA, 1984
- Kuiper, G. P. 1944. Titan: A satellite with an atmosphere. *Astrophys. J.*, **100**, 378.
- Latham, J. y I. M. Stromberg. Point discharge, en *Lightning*. Vol. 1, ed. R. H. Golde, Academic Press, London, 99-117, 1977.
- Laufer, A. H. 1981. Reactions of ethynyl radicals. Rate constants with CH₄, C₂H₆ y C₂D₂. *J. Phys. Chem.*, **85**, 3828.
- Laufer, A. H. y J. R. McNesby. 1968. Photolysis of methane at 1236 Å: quantum yields of hydrogen formation. *J. Chem. Phys.*, **49** (5), 2272.
- Lee, L. C. 1980. CN(A²Π_i → X²Σ⁺) and CN(B²Σ⁺ → X²Σ⁺) yields from HCN photodissociation. *J. Chem. Phys.*, **72**, 6414.
- Lindal, G. F., G. E. Wood, H. B. Hotz, D. N. Sweetnam, V. R. Eshleman y G. L. Tyler. 1983. The atmosphere of Titan: an analysis of the Voyager 1 radio occultations measurements. *Icarus*, **53**, 348.
- Lunine, J. I. 1993. Does Titan have an ocean? A review of current understanding of Titan's surface. *Rev. Geophys.*, **31** (2), 133.
- Lunine, J. I. y C. P. McKay. 1995. Surface-Atmosphere interactions on Titan compared with those on the prebiotic Earth. *Adv. Space Res.*, **15** (3), 303.
- Lunine, J. I., D. J. Stevenson y Y. L. Yung. 1983. Ethane Ocean on Titan. *Science*, **222**, 1229.
- Lunine, J. I., S. K. Atreya y J. B. Pollack. Present state and chemical evolution of the atmospheres of Titan, Triton and Pluto, en *Origin and Evolution of Planetary and Satellite Atmospheres*, ed. S. Atreya, J. Pollack y M. Matthews, University of Arizona Press, Tucson, 605-665, 1989.
- Mahan, B. H. y R. Mandal. 1962. Vacuum ultraviolet photolysis of methane. *J. Chem. Phys.*, **37**, 207.

- Manton, J. E. y A. W. Ticker. 1960. The Decomposition of Methane by Low-Energy Electrons. *Can. J. Chem.*, **38**, 858.
- McNesby, J. R. y H. Okabe, 1964. Vacuum ultraviolet photochemistry. *Adv. Photochem.*, **3**, 157.
- Meisels, G. G., W. H. Hamill y R. R. Williams. 1957. The radiation Chemistry of Methane. *J. Phys. Chem.*, **61**, 1457.
- Morrison, D., T. Owen y L. A. Soderblom. The Satellites of Saturn, en *Satellites*, ed. J. A. Burns y M. S. Matthews. The University of Arizona Press, Tucson, Arizona, 764-801, 1986.
- Navarro-González, R. y S. I. Ramírez. 1997. Corona Discharge of Titan's troposphere. *Adv. Space Res.*, **19** (7), 1121.
- Payne, W. A. y L. J. Stief. 1976. Absolute rate constant for the reaction of atomic hydrogen with acetylene over an extended pressure and temperature range. *J. Chem. Phys.*, **43**, 173.
- Podolak, M., M. Noy y A. Bar-Nun. 1979. Photochemical aerosols in Titan's atmosphere. *Icarus*, **57**, 72.
- Price, C. y D. Rind. 1994. Possible implications of global climate change on global lightning distributions and frequencies. *J. Geophys. Res.*, **99**, 10823.
- Rages, K., J. B. Pollack y P. H. Smith. 1983. Size estimates of Titan's aerosols based on Voyager 1 high-phase-angle images. *J. Geophys. Res.*, **88**, 8721.
- Raulin, F., C. Frère, L. Do, M. Khlifi, P. Paillous, y E. de Vanssay. 1992a. Organic Chemistry on Titan versus Terrestrial Prebiotic Chemistry: Exobiological Implications, en *Proc. Symposium on Titan*, 149, ESA SP-338, Paris, Francia.
- Raulin, F., C. Frère, P. Paillous, E. de Vanssay, L. Do y M. Khlifi. 1992b. Titan and Exobiological Aspects of the Cassini-Huygens Mission. *J. Brit. Interplanet. Soc.*, **45**, 257.
- Raulin, F., D. Mourey y G. Toupance. 1982. Organic synthesis from CH₄-N₂ atmospheres: implications for Titan. *Origins Life Evol. Biosphere*, **12**, 267.

- Raulin, F., P. Bruston, P. Coll, D. Coscia, M. C. Gazeau, L. Guez y E. de Vanssay. 1994. Exobiology on Titan. *J. Bio. Phys.*, **20**, 39.
- Rebbert, R. E. y P. Ausloos. 1972, Photolysis of Methane. Quantum yield of carbon (1D) and methylidyne. *J. Photochem.*, **1**, 171.
- Reynolds, S. E., M. Brooks y M. F. Gourley. 1957. Thunderstorm charge separation. *J. Meteorol.*, **14**, 426.
- Sagan, C. y W. R. Thompson. 1984. Production and Condensation of Organic Gases in the Atmosphere of Titan. *Icarus*, **59**, 122.
- Sagan, C., W. R. Thompson y B. N. Khare. 1992. Titan: A Laboratory for Prebiological Organic Chemistry. *Acc. Chem. Res.*, **25**, 286.
- Samuelson, R. E. 1983. Radiative equilibrium model of Titan's atmosphere. *Icarus*, **53**, 364.
- Samuelson, R. E., R. A. Hanel, V. G. Kunde y W. C. Maguire. 1981. Mean molecular weight and hydrogen abundance of Titan's atmosphere. *Nature*, **292**, 688.
- Sanchez, R. A., J. P. Ferris y L. E. Orgel. 1966. Cyanoacetylene in prebiotic synthesis. *Science*, **154**, 784.
- Sartor, J. D. 1967. The Role of Particle Interactions in the Distribution of Electricity in Thunderstorms. *J. Atmos. Sci.*, **24**, 601.
- Scattergood, T. W., C. P. McKay, W. J. Borucki, L. P. Giver, H. Van Ghyselghem, J. E. Parris y S. L. Miller. 1989. Production of organic compounds in plasmas: a comparison among electric sparks, laser-induced plasmas, and UV light. *Icarus*, **81**, 413.
- Scattergood, T. W., P. Lesser y T. Owen. 1975. Production of organic molecules in the outer solar system by proton irradiation laboratory simulations. *Icarus*, **24**, 465.
- Slanger, T. G. 1982. Photodissociative channels at 1216 Å for H₂O, NH₃, and CH₄. *J. Chem. Phys.*, **77**, 2432.
- Socrates, G. *Infrared group frequencies*. 2nd edition, John Wiley & Sons, Ltd., England, 1994.
- Stevenson, D. J. y B. E. Potter. 1986. Titan's latitudinal temperature distribution and seasonal cycle. *Geophys. Res. Lett.*, **13**, 93.
- Strobel, D. F. 1974. The photochemistry of hydrocarbons in the atmosphere of Titan. *Icarus*, **21**, 466.

- Strobel, D. F. y D. E. Shemansky. 1982. EUV emission from Titan's upper atmosphere: Voyager 1 encounter. *J. Geophys. Res.*, **87** (A3), 1361.
- Strobel, D. F., M. E. Summers y X. Zhu. 1992. Titan's Upper Atmosphere: Structure and Ultraviolet Emissions. *Icarus*, **100**, 512.
- Takahashi, T. 1978. Riming Electrification of Charge Generation in Thunderstorms. *J. Atmos. Sci.*, **35**, 1536.
- Thompson, W. R. y C. Sagan. 1984. Titan: Far infrared and microwave remote sensing of methane clouds and organic hazes. *Icarus*, **60**, 236.
- Thompson, W. R., J. H. Todd, J. M. Schwartz, B. N. Khare y C. Sagan. 1991. Plasma discharge in $N_2 + CH_4$ at low pressures: Experimental results and application to Titan. *Icarus*, **90**, 57.
- Tomasko, M. G. y P. H. Smith. 1982. Photometry and polarimetry of Titan: Pioneer 11 observations and their implications for aerosol properties. *Icarus*, **51**, 65.
- Toon, O. B., C. P. McKay, R. Courtin y T. P. Ackerman. 1988. Methane Rain on Titan. *Icarus*, **75**, 255.
- Toupance, G., F. Raulin y R. Buvet. 1975. Formation of prebiochemical compounds in models of the primitive Earth's atmosphere: CH_4-NH_3 and CH_4-N_2 atmospheres. *Origins Life Evol. Biosphere*, **6**, 83.
- Uman, M. A. *The Lightning Discharge*. Academic Press Inc., Orlando FL., 1987.
- Uman, M. A. y E. P. Krider. 1989. Natural and Artificially Initiated Lightning. *Science*, **246**, 457.
- Vonnegut, B. 1953. Possible Mechanism for the Formation of Thunderstorm Electricity. *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, **34**, 378.
- West, R.A., A. L. Lane, H. Hart, K. E. Simmons, C. W. Hord, D. L. Coffeen, L. W. Esposito, M. Sato y R. B. Pomphrey. 1983. Voyager 2 photopolarimeter observations of Titan. *J. Geophys. Res.*, **88**, 8699.
- Wexler, S. y N. Jesse. 1962. Consecutive Ion-Molecule Reactions in Methane. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3425.

- Yang, K. y P. J. Manno. 1959. The Role of free Radicals Processes in the γ -Radiolysis of Methane, Ethane, and Propane. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3507.
- Yung, Y. L., M. Allen y J. P. Pinto. 1984. Photochemistry of the Atmosphere of Titan: Comparison between Model and Observations. *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **55**, 465.
- Zahnle, K., J. B. Pollack y D. Grinspoon. 1992. Impact-Generated Atmospheres over Titan, Ganymede, and Callisto. *Icarus*, **95**, 1.