



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“RADIÓLISIS DEL ÁCIDO ACÉTICO EN  
MEDIO ACUOSO Y EN PRESENCIA DE  
CAOLINITA Y SUS IMPLICACIONES EN  
EVOLUCIÓN QUÍMICA”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Q U Í M I C A

P R E S E N T A:

BETZABE ZAMORA SALDIVAR



MÉXICO, D. F. JUNIO DEL 2005  
EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUÍMICA

m345005



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

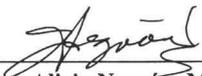
**JURADO ASIGNADO:**

<b>Presidente</b>	<b>Sofía Guillermina Burillo Amezcua</b>
<b>Vocal</b>	<b>Trinidad Martínez Castillo</b>
<b>Secretario</b>	<b>Alicia Negrón Mendoza</b>
<b>1er. Suplente</b>	<b>Georgina Artemisa Duarte Lisci</b>
<b>2º. Suplente</b>	<b>Emilio Bucio Carrillo</b>

**ESTE TRABAJO SE DESARROLLÓ EN:**

**Laboratorio de Química de Radiaciones y Radioquímica,  
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, UNAM.**

**ASESOR DEL TEMA**

  
\_\_\_\_\_  
**Drá. Alicia Negrón Mendoza**

**SUSTENTANTE**

  
\_\_\_\_\_  
**Betzabe Zamora Saldivar**

## *Agradecimientos*

*A la Dra. Alicia Negrón Mendoza por su apoyo y dirección durante el desarrollo de esta tesis.*

*A los miembros del jurado: Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua, M. en C. Trinidad Martínez Castillo y al Dr. Emilio Bucio Carrillo por su revisión y los comentarios hechos a la presente tesis.*

*Al Fis. Francisco García Flores y al Dr. Epifanio Cruz Zaragoza por el apoyo mostrado durante la irradiación de las muestras.*

*A Berta Alicia Millá Elizarrarás por todo el apoyo brindado, por esos momentos agradables y pláticas que sostuvimos.*

*Al Sr. José Luis Reza Monroy y a la Q.F.B. Claudia C. Camargo Raya por su ayuda en el laboratorio.*

*Al Fis. Antonio Ramírez Fernández por su ayuda en la parte computacional.*

*Al M. en C. Alejandro Ortiz Morales, M. en C. María Colín García y al Q. Andrés Guzmán Marmolejo por hacer mi estancia inolvidable y placentera.*

*Al Instituto de Ciencias Nucleares por permitirme usar sus instalaciones.*

*A mis Padres y Hermanos por su comprensión y por estar siempre conmigo, sin ustedes jamás lo hubiera logrado.*

## *Dedicatoria*

*A mis Padres por su amor y cariño que me han brindado todo este tiempo.*

*A mis Hermanos por estar siempre conmigo en las buenas y en las malas.*

*A mis amigas y amigos que siempre estuvieron y creyeron en mi.*

*A todos los que ya no están presentes pero que permanecen en el recuerdo.*

*“Así pues, un ente organizado no es una simple maquina,  
caracterizada por tener la capacidad del movimiento,  
sino algo que alberga en si mismo una energía formativa  
autoprogramadora que se transmite a los materiales  
que los constituyen y que éstos no poseen por sí solos;  
tal organización no puede ser deducida de la mera  
facultad mecánica del movimiento.”*

*Immanuel Kant, Crítica del Juicio.*

# CONTENIDO

<b>RESUMEN</b> .....	2
<b>CAPITULO PRIMERO</b>	
ANTECEDENTES.....	3
<b>CAPITULO SEGUNDO</b>	
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....	13
<b>CAPITULO TERCERO</b>	
RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	19
<b>CAPITULO CUARTO</b>	
CONCLUSIÓN .....	31
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	33

## RESUMEN:

De acuerdo con la teoría de Oparin-Haldane, uno de los procesos que condujeron al surgimiento de la vida es el de **evolución química**, que consiste en la síntesis abiótica de materia orgánica de interés biológico.

Resulta de gran importancia el estudio de numerosos compuestos y sistemas en condiciones que simulen la Tierra Primitiva. En este caso se decidió estudiar los ácidos carboxílicos que son compuestos cuyas transformaciones han sido poco estudiadas bajo condiciones que simulen la Tierra Primitiva. Desde el punto de vista biológico estos ácidos son muy importantes ya que forman parte integral de rutas metabólicas como el ciclo de Krebs, son intermediarios en la síntesis de compuestos más complejos y sirven como sustratos a muchos microorganismos. En forma específica se seleccionó para su estudio al ácido acético.

El objetivo de esta tesis es el estudio de la descomposición del ácido acético por la radiación  $\gamma$  tanto en medio acuoso y bajo la presencia de caolinita.

Se irradiaron muestras de ácido acético 0.8M, a pH natural, en ausencia de oxígeno, en una fuente de  $\text{Co}^{60}$  a dosis diferentes, en un intervalo comprendido entre 6.1 y 36.5 kGy. Los resultados muestran que en los sistemas con y sin arcilla (caolinita) al aumentar la dosis de radiación aumenta la cantidad de productos formados. En ambos sistemas los productos identificados son esencialmente los mismos solo que en menor proporción en el sistema con arcilla. Se ha observado que en el sistema sin arcilla la reacción principal que se lleva a cabo es la dimerización, mientras que en presencia de la misma la descarboxilación es la reacción predominante.

Los principales productos identificados de la radiólisis fueron los ácidos tricarbálico, succínico, cítrico, 1,2,3-butantricarboxílico y 1,2,3,4-butantricarboxílico. Estos compuestos fueron identificados utilizando las técnicas de cromatografía de gases (CG) y cromatografía de gases-espectroscopía de masas (CG-EM).

*CAPITULO PRIMERO*

## 1. ANTECEDENTES

“... todo estaba en suspenso, todo en calma, en silencio; todo inmóvil, callado, y vacía la extensión del cielo...No había nada dotado de existencia. Llegó aquí entonces la palabra, vinieron juntos Tepeu y Gucumatz, hablaron, consultando entre si y meditando; se pusieron de acuerdo, juntaron sus palabras y su pensamiento. Entonces se manifestó con claridad, mientras meditaban, que cuando amaneciera debía aparecer el hombre. Entonces dispusieron la creación y crecimiento de los árboles y los bejucos y el nacimiento de la vida y la creación del hombre.”

Popol Vuh.

El problema del origen de la vida, problema antiquísimo, sobre el que se han planteado numerosas teorías.

Desde la antigüedad hasta la segunda mitad del siglo XIX fue un hecho común de varias culturas la creencia de que la materia viva podría originarse de materia en descomposición como carne y plantas putrefactas, lodo, humedad, calor y luz solar (teoría de la generación espontánea). La generación espontánea quedo excluida por los experimentos de Pasteur, en el año de 1860.

Hacia fines del siglo XIX, los geólogos y los astrónomos acumularon suficientes datos indicativos de que la Tierra no siempre había sido tan hospitalaria para la vida. Los registros fósiles podían hacer recorrer el camino de la vida hacia atrás pero los restos de seres vivos solamente se encontraron hasta cierta edad y no más allá. Este y otros indicios de que la Tierra no siempre fue un lugar adecuado para la vida, hicieron pensar a algunos científicos en la posibilidad de que la vida hubiera llegado a la Tierra procedente de algún otro lugar del Universo. Esta teoría, conocida como la Panspermia, fue propuesta principalmente por el químico sueco Arrhenius en 1908. Para él la vida llegó a la Tierra en esporas procedentes del exterior, muy resistentes a las radiaciones intensas, al vacío del espacio y a las temperaturas extremas que necesariamente encontrarían durante su viaje interestelar.

Mediante esta hipótesis tampoco se resuelve el problema del origen de la vida en la Tierra a partir de materia inanimada, sino que tan sólo se desplaza la incógnita sobre algún otro sitio del Universo.

Para ello hubo que comprobar si en los tiempos primitivos de la Tierra existían condiciones que permitiesen la biogénesis. Gracias a los conocimientos acerca de la estructura material de las células vivas, adquiridos durante la primera década del siglo pasado, quedó claro que para la génesis de vida constituye un requisito indispensable la formación abiótica (es decir, que transcurre sin la colaboración de organismos) de sustancias orgánicas, como pueden ser, por ejemplo, los aminoácidos y los nucleótidos. Solo a partir de ellas habrían podido entonces formarse las macromoléculas necesarias para la vida, especialmente proteínas y ácidos nucleicos, y a partir de estas, a su vez, estructuras más complejas que podrían acabar por reunirse en las primeras células vivas primitivas o algo similar. Por consiguiente, no era de esperar que la vida se pudiese formar repentinamente o en breve tiempo, si no que la evolución biótica de los organismos tuvo que verse precedida de un largo lapso de “evolución química”.

Estas ideas fueron concebidas en 1924 por el bioquímico ruso Alexander I. Oparin y, de forma independiente, en 1929 por el biólogo inglés J. B. S. Haldane.

Al paso de los años, la teoría de Oparin-Haldane se fue desarrollando y enriqueciendo, para que finalmente en 1972, quedara de la siguiente manera:

- 1) Aparición de hidrocarburos, cianógenos y sus derivados en el medio interestelar y en la Tierra primitiva.
- 2) Síntesis abiótica de monómeros y polímeros en la Tierra primitiva.
- 3) Formación de sistemas polimoleculares con separación de fase y capaces de interactuar con el medio ambiente (aparición de probiontes).
- 4) Evolución de probiontes. Desarrollo del metabolismo de estructuras moleculares y supermoleculares a partir de la evolución prebiológica.

Las dos últimas etapas corresponden a los períodos de evolución prebiológica y biológica. Las dos primeras etapas, corresponden al período de **evolución química**, que se

define como una serie de procesos físicos y químicos que explican la formación abiótica de compuestos orgánicos de importancia biológica, antes del establecimiento de la vida. Este periodo comprende desde la formación de la Tierra hace 4500 millones de años, hasta la aparición de los fósiles mas antiguos conocidos, cerca de 3500 millones de años.

Existen dos enfoques para estudiar la evolución química. El primero es el analítico que mediante el estudio de rocas y sedimentos, terrestres o extraterrestres, han buscado pruebas de la antigüedad de la vida (fósiles), la naturaleza de la atmósfera, etc. El segundo enfoque es el sintético en el que se realizan experimentos simulando las supuestas condiciones de la Tierra primitiva para tratar de llevar a cabo la síntesis de compuestos orgánicos. Estos experimentos son también conocidos como de síntesis abiótica y nos ayudan a entender la formación de compuestos de relevancia biológica.

## 1.1 FUENTES DE ENERGÍA

Para lograr la síntesis abiótica de materia orgánica, fue necesaria la presencia de fuentes de energía (Miller y Orgel, 1974). Para el caso de la Tierra primitiva se han propuesto las siguientes fuentes de energía: luz ultravioleta proveniente del sol, descargas eléctricas de los relámpagos, radiación ionizante por la presencia de radionuclidos, rayos cósmicos, ondas de choque y calor de origen geológico (Tabla 1). La importancia relativa de una fuente energética en las síntesis abióticas depende de su eficiencia para inducir reacciones químicas. La eficiencia depende a su vez, del porcentaje de conversión de reactantes en productos y que una vez formados estos, puedan escapar de la acción destructiva de la fuente.

Tabla 1. Fuentes Energéticas en la Tierra Primitiva (hace  $4.7 \times 10^9$  años)\*

Fuente	Energía ( $\text{kJ m}^{-2} \text{año}^{-1}$ )
luz ultravioleta	
300-250 nm	119000
250-200 nm	22000
200-150 nm	1650
Menor a 150 nm	71
descargas eléctricas	168
radioactividad	117
ondas de choque	4.6
calor volcánico	6
rayos cósmicos	0.06

\*Tomada de Garzón, 1999.

Como puede observarse en la Tabla, la fuente de energía más abundante en el medio ambiente prebiótico, era la luz ultravioleta. Sin embargo, ésta actuaba fundamentalmente en las partes superiores de la atmósfera y la mayoría de los compuestos sintetizados serían destruidos antes de llegar a la superficie terrestre, a menos de que existiesen mecanismos de transporte.

En este sentido, las descargas eléctricas presentan ventajas sobre la luz ultravioleta, ya que permiten obtener buenos rendimientos y al actuar cerca de la superficie terrestre permiten que los compuestos escapen a la acción destructiva de las fuentes de energía.

La energía en forma de calor debió jugar un papel importante, ya que se tuvo actividad volcánica durante la mayor parte del periodo de formación de la Tierra, de igual forma el calor solar contribuyó a estos procesos.

Se ha propuesto también que algunos meteoritos pudieron pasar cerca de la Tierra y generar momentáneamente altas temperaturas y presiones, alcanzando valores de 20,000° C y 15,000 atmósferas. Una gran disociación de moléculas se llevaría entonces a cabo y cuando la presión y la temperatura se condensaría y recombinarían rápidamente (Bar-Nun, et al., 1970).

Tabla 2 . Fuentes de energía ionizante en la Tierra primitiva\*

Fuente	Comentario
<i>Ciertas</i>	
<sup>40</sup> K	Vida media de 1.25x10 <sup>9</sup> años
<sup>232</sup> Th	Vida media de 1.39x10 <sup>10</sup> años
<sup>235</sup> U	Vida media de 0.71x10 <sup>9</sup> años
<sup>238</sup> U	Vida media de 4.5x10 <sup>9</sup> años
<sup>244</sup> Pu	Vida media de 7.6x10 <sup>7</sup> años
<i>Probables</i>	
Reactores nucleares naturales	Los mismos radioelementos como en los reactores hechos por la mano del hombre.
<i>Posibles</i>	
Elementos superpesados (Z = 114)	Vida media estimada entre 10 <sup>8</sup> y 10 <sup>9</sup> años

\*Tomada de Draganić y Draganić (1978).

La radioactividad que esta ampliamente distribuida en la corteza terrestre, es también una poderosa reserva de energía. Esta radiación proviene de elementos radioactivos naturales y de rayos cósmicos, siendo los elementos radioactivos más abundantes el uranio ( $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ) y el potasio ( $^{40}\text{K}$ ); también se han propuesto otras fuentes de radiación ionizante, como los reactores nucleares naturales y los elementos superpesados (Tabla 2).

El  $^{40}\text{K}$  esta ampliamente distribuido en la corteza terrestre, en un mayor tipo de rocas, en arcillas y en los océanos (Tabla 3).

Tabla 3 . Dosis anuales (Gy/año) hace  $3.8 \times 10^9$  años .\*

Material	$^{40}\text{K}$	$^{238}\text{U}$	$^{232}\text{Th}$
Rocas ígneas			
Ultrabásica	$2.7 \times 10^{-5}$	$4.73 \times 10^{-7}$	$3.95 \times 10^{-7}$
Basáltica	$5.7 \times 10^{-3}$	$4.73 \times 10^{-4}$	$3.95 \times 10^{-4}$
Granito			
Alto en Ca	$1.73 \times 10^{-2}$	$1.42 \times 10^{-3}$	$8.4 \times 10^{-4}$
Bajo en Ca	$2.89 \times 10^{-2}$	$1.42 \times 10^{-3}$	$1.68 \times 10^{-3}$
Esmécticas	$3.30 \times 10^{-2}$	$1.42 \times 10^{-3}$	$1.28 \times 10^{-3}$
Rocas sedimentarias			
Esquistos	$1.83 \times 10^{-3}$	$1.75 \times 10^{-3}$	$1.18 \times 10^{-3}$
Arenisca	$7.3 \times 10^{-3}$	$2.13 \times 10^{-4}$	$1.68 \times 10^{-4}$
Carbonatos	$1.8 \times 10^{-3}$	$1.04 \times 10^{-3}$	$1.68 \times 10^{-4}$
Sedimentos marinos			
Carbonatos	$2.0 \times 10^{-3}$		
Arcillas	$1.75 \times 10^{-2}$	$6.1 \times 10^{-4}$	$6.9 \times 10^{-4}$
Agua de mar	$2.5 \times 10^{-4}$	$1.42 \times 10^{-6}$	$1.98 \times 10^{-9}$

\* Tomada de Mosqueira, et al. (1996).

Aunque a la radiación ionizante se le considera poco relevante por ocurrir principalmente en la corteza y en la hidrosfera de la Tierra (Miller y Urey 1959), esto no sería necesariamente una desventaja ya que permitiría que ocurriesen síntesis en las interfaces sólido-gas, sólido-líquido.

El potasio es soluble en agua, y la presencia de radioisótopos en el agua es un factor muy importante, ya que estos elementos en forma iónica son capaces de reaccionar libremente. Un depósito de estos materiales radiactivos en un lago puede formar

compuestos orgánicos a partir de simples gases disueltos, después de su formación dichos compuestos pueden difundirse alejándose del depósito y escapar de una degradación posterior.

## 1.2 RADIÓLISIS DEL AGUA Y SOLUCIONES ACUOSAS

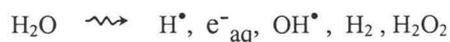
El principal efecto de la absorción de cualquier tipo de radiación por la materia, es la formación de especies ionizadas y excitadas. A la descomposición de una sustancia inducida o causada por la radiación ionizante se le llama **radiólisis** de este compuesto.

Durante el desarrollo de este proyecto se trabajó con soluciones acuosas y por lo tanto es de gran importancia conocer cual es el comportamiento que tiene el agua bajo irradiación, siendo ésta el principal componente de nuestros sistemas en estudio.

Cuando la radiación ionizante interacciona con el agua se producen varios fenómenos que pueden ilustrarse de manera simplificada, mediante la secuencia de tres etapas importantes:

1. *Etapa física.*- Esta primera etapa involucra la interacción entre la radiación gamma y las moléculas de agua, teniendo como consecuencia la excitación y/o ionización de estas. Esta etapa tiene lugar de  $10^{-18}$  a  $10^{-15}$  segundos después de haber inducido la radiación sobre las moléculas de agua.
2. *Etapa Fisicoquímica.*- En esta etapa ocurren tres subetapas casi paralelamente, en donde las moléculas ionizadas se combinan con una no ionizada, las moléculas excitadas se disocian, cediendo energía y produciendo radicales, y el electrón liberado durante la ionización, se solvata. Su duración es de  $10^{-14}$  hasta  $10^{-11}$  segundos.
3. *Etapa química.*- Involucra la combinación y precombinación de los electrones, iones y radicales formados. Su duración es de  $10^{-10}$  a 1 segundo.

En forma global, la descomposición del agua se representa por la ecuación siguiente:



### 2.3. PARTICIPACIÓN DE LAS ARCILLAS EN QUÍMICA PREBIÓTICA.

Los minerales podrían haber estado involucrados en el proceso de origen de la vida (sistemas multifase) considerando que: la ubicuidad de los minerales en la Tierra primitiva, las propiedades químicas y fisicoquímicas de los minerales involucrados y la posible interacción con el medio. Se han propuestos a los silicatos, carbonatos, y en lo particular a las arcillas (Lahav y Chang, 1982).

John D. Bernal fue el primero en proponer en 1951, que las arcillas pudieron haber tenido un papel importante en la catálisis de las reacciones prebióticas, al servir como agentes concentrantes en los océanos primitivos, que orientaron a las moléculas durante las reacciones, y protegieron a los productos adsorbidos de la degradación.

Las arcillas fueron los minerales mas importantes en la química prebiótica debido a la relación superficie-volumen relativamente grande, a sus propiedades catalíticas y a su amplia distribución geológica (Anderson y Banin, 1975), además de que fueron muy abundantes en sedimentos que datan del Arqueano (Odin, 1986).

Las arcillas son aluminosilicatos, formados por alúmina ( $Al_2O_3$ ) y sílice ( $SiO_2$ ), que contienen agua enlazada químicamente. Tienen una amplia gama de características físicas, composiciones químicas y estructuras; las impurezas comunes incluyen compuestos (normalmente óxidos) bario, hierro, potasio, sodio, calcio, y también algo de materia orgánica. Las estructuras cristalinas de los minerales de arcilla son relativamente complicadas sin embargo, una característica común es una estructura en capas.

Se clasifican en grupos definidos según su estructura, por ejemplo, en minerales 2:1 (pirofilita, talco, esmectitas, vermiculitas y micas) y 1:1 (caolinita, serpentita)

### 2.4. CAOLINITA

Tiene una estructura de silicato laminar relativamente sencilla ya que esta formada por dos capas. La formula de la arcilla caolinita es  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ , en la cual la capa

tetraédrica de sílice, representada por  $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ , está neutralizada eléctricamente por una capa adyacente de  $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$  (Fig. 1).

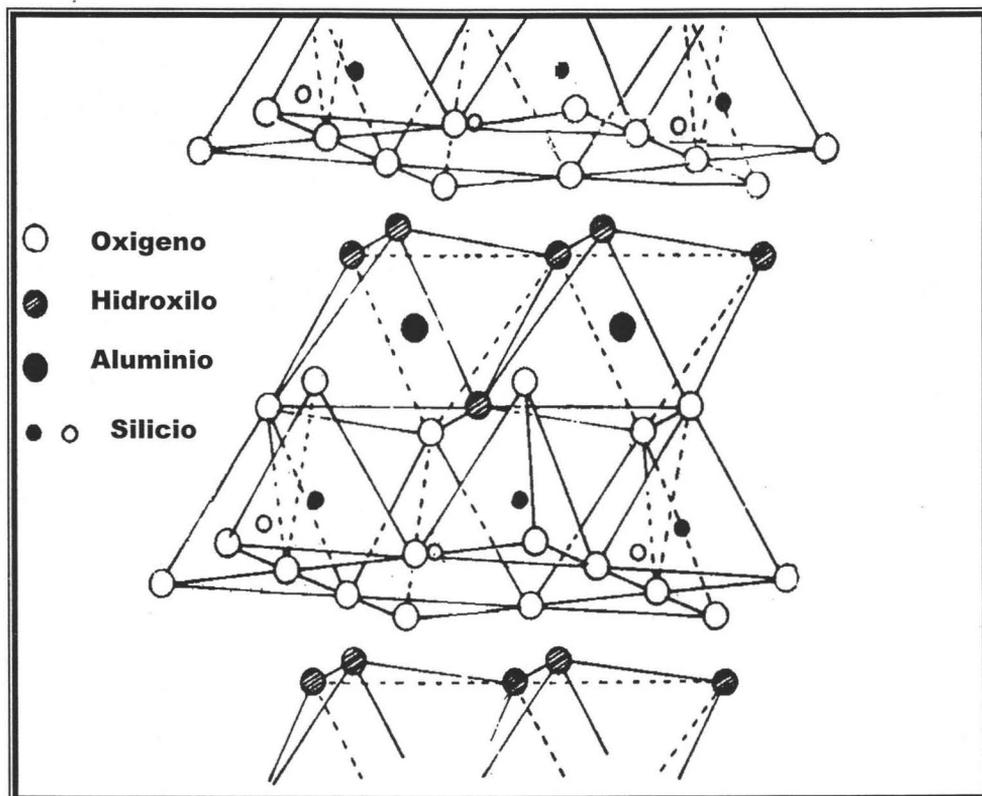


Fig. 1 Diagrama de la estructura de la caolinita. En la que puede verse la capa unitaria constituida por una hoja de tetraedros de sílice y otra de octaedros de alúmina.

El plano medio de aniones está formado por iones  $\text{O}^{2-}$  que provienen de la capa  $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ , así como por iones  $\text{OH}^-$  que son parte de la capa de  $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$ . Mientras el enlace entre estas dos capas es fuerte y de carácter intermedio entre iónico y covalente las otras capas adyacentes están ligeramente enlazadas unas a otras mediante fuerzas de van der Waals. Un cristal de caolinita está formado por una serie de estas capas dobles o láminas, apiladas paralelamente unas a otras, lo cual forma placas planas de tamaño menor

de  $1\mu\text{m}$  en diámetro y casi hexagonales. De coloración blanca o ligeramente perlada. La condición no expandible de las capas 1:1, determinada principalmente por el desarrollo de enlaces de hidrogeno, desarrolla una superficie específica (superficie externa) muy baja, alrededor de  $12\text{-}16\text{ m}^2/\text{g}$ . El contenido de impurezas generalmente no sobrepasa el 1% y esta determinado principalmente por pequeñas cantidades de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  y  $\text{TiO}$ .

## **2.5. LOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS EN EXPERIMENTOS DE SÍNTESIS ABIÓTICA**

Los ácidos carboxílicos forman parte integral de rutas metabólicas como el ciclo de Krebs, son intermediarios en la síntesis de aminoácidos, porfirinas, ácidos grasos, esteroides y les sirven de sustrato a muchos microorganismos (Lehinger, 1975). Por otra parte, la importancia prebiológica de los ácidos carboxílicos, radica en que son precursores de otras moléculas como los aminoácidos y las pirimidinas, además de que se han detectado varios ácidos carboxílicos contenidos en algunos meteoritos (Lawless y Zeitman, 1974; Lawless y Yuen, 1979) y en experimentos en los que se simulan las condiciones cometarias (Greenberg y Mendoza-Gomez, 1992; Castillo-Rojas, et al., 1992; Negrón-Mendoza, et al.;1992b).

## *CAPITULO SEGUNDO*

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Preparación del material de vidrio y de los reactivos.

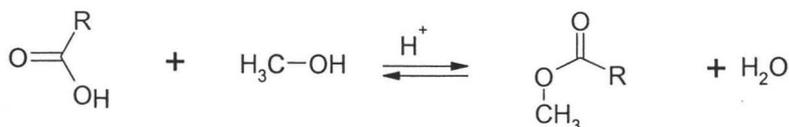
**A. Material de vidrio.-** Todo el material que se utilizó fue tratado de acuerdo con las técnicas existentes en química de radiaciones (Draganič y Draganič, 1975). Se sumergió en una mezcla caliente de ácidos (nítrico y sulfúrico, en proporciones de 1:3) durante treinta minutos, a continuación fue enjuagada abundantemente con agua corriente, para quitar el exceso de ácido, y en seguida con agua destilada. Finalmente fue horneado en una mufla a 300°C durante 30 minutos. Con el fin de minimizar impurezas.

**B. Reactivos.-** Se utilizaron reactivos y disolventes de la mayor pureza existentes en el mercado (Sigma Chemical Co. y Baker Analyzed). El agua utilizada en la experimentación se purificó mediante una destilación triple: primero se destila de la disolución alcalina de permanganato de potasio luego de una disolución ácida de dicromato de potasio y finalmente sin agregar reactivos.

### 2.2. Preparación de estándares.

Se prepararon ésteres metílicos de los siguientes ácidos carboxílicos: ac. carboxílicos: oxálico, malónico, succínico, cítrico, aconítico, glutárico, metilsuccínico, adípico, málico, itacónico, mesacónico, láctico, glicólico, glioxílico, pirúvico, 2,2-dimetilsuccínico, fumárico y tartárico.

El método usado para preparar los ésteres fue la esterificación de Fisher en la cual un ácido carboxílico reacciona con un alcohol con catálisis ácida.



Para desplazar la reacción hacia la derecha, se debe usar un exceso de alcohol y evitar la presencia de agua.

Todos los ésteres así preparados se analizaron por cromatografía de gases con el objeto de obtener los tiempos de retención en las condiciones establecidas para el cromatógrafo.

## **2.3. Preparación de las muestras.**

Se prepararon disoluciones acuosas 0.8 M de ácido acético, usando agua tridestilada.

### **2.3.1. Preparación de las muestras sin arcilla**

En una jeringa de vidrio con tapón esmerilado con una capacidad de 50 ml, se colocaron 20 ml de ácido acético 0.8 M, se saturó con argón, haciendo burbujear el gas durante 30 minutos, con el objeto de expulsar todo el aire contenido en la muestra y se tapo con el émbolo expulsando el argón remanente.

### **2.3.2. Preparación de las muestras con arcilla**

Se colocaron 20 ml de la disolución de ácido acético 0.8 M en una jeringa de vidrio y después se agregó 8 gramos de caolinita, muestras a las que también se les sustituyo el oxígeno por argón, burbujear este último por una hora.

## **2.4. Determinación de la dosis de irradiación.**

Ya que la radiación es una fuente de energía suficiente para provocar cambios físicos y químicos en un sistema expuesto a ella, estas transformaciones dependen de la cantidad de radiación absorbida, este efecto es aprovechado para medir la dosis aplicando un cambio químico bien definido. Se utilizó el dosímetro de Fricke modificado para este fin. Por efecto de la radiación en presencia de oxígeno el  $\text{Fe}^{2+}$  presente en la disolución se oxida en  $\text{Fe}^{3+}$ . La cantidad de  $\text{Fe}^{3+}$  formada se determina en un espectrofotómetro de UV y a partir de eso, se puede calcular la dosis de radiación dada a las muestras.

La dosis de irradiación se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$D = \frac{N(OD)100}{\epsilon 10^{-3} \rho G f}$$

donde:

N = número de Avogadro ( $6.02 \times 10^{23}$ )

OD = densidad óptica

$\epsilon$  = Coeficiente de extinción molar ( $2197 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )

$\rho$  = densidad de la disolución (1.024)

G = rendimiento radioquímico (0.66)

f = factor de conversión de rad a eV/ml

La posición de irradiación en la que se realizó la experimentación tiene una intensidad de dosis de 0.447 Mrad/h. (Figura 2)

## 2.4. Irradiación de las muestras.

Las muestras fueron irradiadas con rayos gamma ( $\gamma$ ) emitidos por la fuente de  $^{60}\text{Co}$  (Gammabeam 651- PT) en el Instituto de Ciencias Nucleares de UNAM.

El Gammabeam-650 PT (Figura 3) es un irradiador que fue diseñado para ser usado en un cuarto totalmente blindado. Las fuentes están contenidas en "lápices" de acero inoxidable, arreglados en forma de "V" y que están almacenados en una alberca con agua desmineralizada y se llevan a la posición de irradiación mediante un sistema de aire comprimido. Las muestras que se desean irradiar se exponen a las fuentes por tiempos pre-establecidos y en una posición fija dentro de la sala de irradiación. Dependiendo de la ubicación en relación a las fuentes se tiene diferentes intensidades de dosis.

Se irradió a diferentes periodos de tiempo desde 120 minutos hasta 720 minutos, correspondiendo a una dosis de irradiación de 0.61 Mrad hasta 3.7 Mrad.

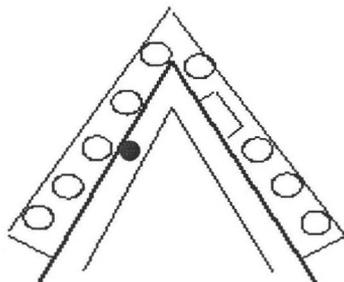


Fig.2 Posición de la muestra dentro del irradiador

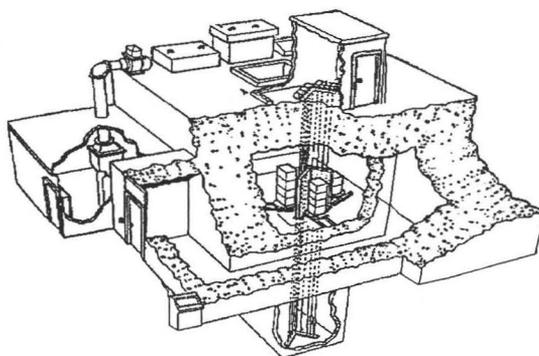


Fig. 3 Gammabeam-650 PT

## 2.6. Análisis

Las muestras irradiadas fueron analizadas por las técnicas de cromatografía de gases y por cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM). Para ello fue necesario transformarlos en sus correspondientes ésteres metílicos de la forma ya descrita.

En el caso de las muestras con arcilla fue necesario centrifugar después de irradiadas a fin de recuperar el sobrenadante. Y posteriormente fueron esterificadas.

### **2.6.1 Cromatografía de gases**

Para la identificación de las muestras se utilizó un cromatógrafo de gases Varian Serie 3700 equipado con detector de ionización de flama e integrador de datos.

Condiciones cromatográficas:

Columna: de 2 m x 3.2 mm de acero inoxidable, empacada con 10% de reoplex 400 sobre chromosorb-W.

Temperatura columna: programa 60-290°C con un incremento de 6°C por minuto.

Gas portador: nitrógeno 30 ml/min.

Velocidad del papel: 0.5 cm/min.

Flujo de aire: 300 ml/min

Temperatura del inyector: 250°C.

Temperatura del detector: 250°C.

Atenuación:  $128 \times 10^{-11}$

### **2.6.2. Cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM).**

Los esteres también se analizaron mediante la técnica acoplada de CG-EM. Para ello se empleo un cromatógrafo Hewlett-Packard 5840 acoplado a un espectrómetro de masas Hewlett-Packard MSD serie 5970. La separación cromatográfica fue llevada a cabo usando una columna capilar HP1 empacada con metil silicón, y con 12 m de longitud y un diámetro interno de  $0.33 \mu\text{m}$ . Como gas portador se empleo helio con un flujo de 2 ml/min. Se inyectaron  $2 \mu\text{l}$  en cada análisis.

### **2.6.3 Espectroscopia de infrarrojo (IR)**

Las muestras de arcilla fueron analizadas en un equipo Perkin Elmer Paragon 500 FT-IR, para lo cual se hicieron pastillas empleando 100 mg de bromuro de potasio y 4 mg de muestra.

*CAPITULO TERCERO*

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De la radiólisis del ácido acético en ausencia y en presencia de caolinita se formaron dos tipos de productos: los no volátiles (ácidos policarboxílicos) y los volátiles. Sólo se analizaron los productos no volátiles, debido a que son los productos más importantes desde el punto de vista de los procesos de la evolución química, quedando sin identificar los productos gaseosos.

#### Identificación de los productos de Radiólisis

La formación de ácidos policarboxílicos fue comprobada por los tiempos de retención en cromatografía de gases y por su espectro de masas.

La Figura 4 muestra dos cromatogramas de gases obtenidos al irradiar ácido acético con y sin arcilla (caolinita).

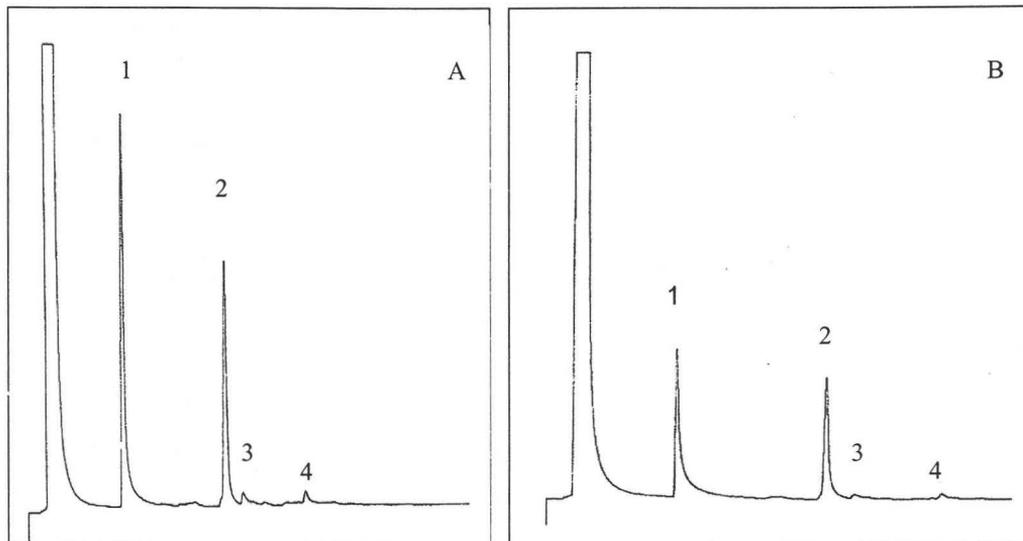


Fig.4. Cromatogramas de los ésteres metílicos de los ácidos policarboxílicos formados por la radiólisis del ácido acético 0.8 M en ausencia (A) y en presencia (B) de caolinita a 36.58 kGy. Leyenda: 1) ácido succínico, 2) ácido tricarbálico, 3) ácido cítrico, 4) ácido 1,2,3,4-butantetracarboxílico.

En la Figura 5 se muestra el espectro de masas del éster metílico del ácido succínico (p.m. 146). Las principales características en el patrón de fragmentación son: se tiene una m/z de 115, asignado a la pérdida de un grupo metoxi ( $^+\text{OCH}_3$ ) del ion molecular a m/z de 146. El fragmento 87 m/z corresponde a la pérdida de CO, los picos a una m/z de 45 y 55 se deben a la pérdida de  $\text{CH}_2\text{CO}$  y  $\text{CH}_3\text{OH}$  respectivamente.

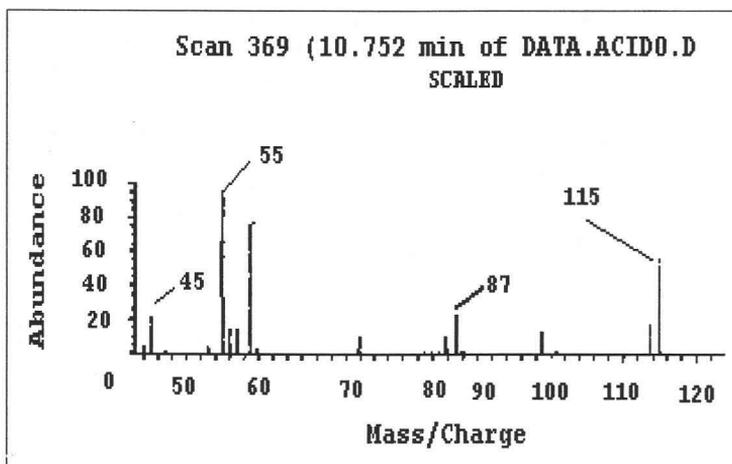


Fig. 5 Espectro de masas del éster del ácido succínico ( $\text{CH}_3\text{OOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOCH}_3$ ).

La Figura 6 se muestra el espectro de masas del éster del ácido tricarbálico ( p.m. 218). El pico que aparece a una m/z de 187 y 186 corresponden a la pérdida del grupo metoxi ( $\text{CH}_3\text{O}^+$ ) y de una molécula de metanol, respectivamente. El pico a una m/z de 127 es debido a la pérdida de metanol. Todas las características del producto de radiólisis están de acuerdo con el espectro del éster trimetílico del ácido tricarbálico, a demás del tiempo de retención cromatográfico para el compuesto problema fue idéntico al de una muestra estándar del éster mencionado.

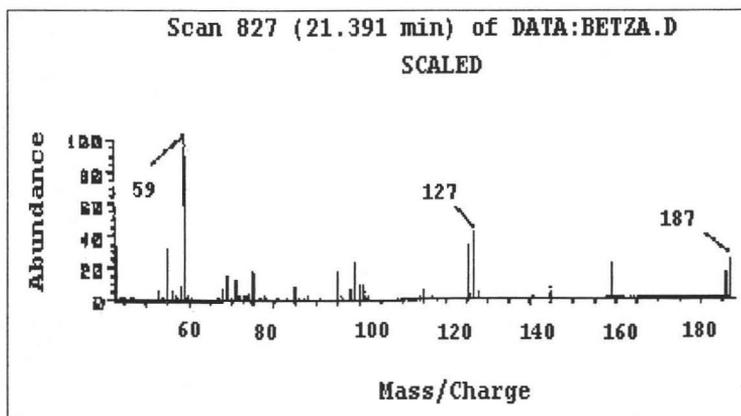


Fig. 6. Espectro de masas del éster del ácido tricarbálico  
( $\text{CH}_3\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOCH}_3)-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$ ).

La Figura 7 muestra el espectro de masas del éster trimetílico del ácido cítrico. Las principales características de este espectro son: el pico 203 m/z se debe a la pérdida de un grupo metoxi, el de 175 m/z es producida por la pérdida de CO y que posteriormente se descompone para producir el pico base a m/z de 143 perdiendo una molécula de metanol. El pico 143 m/z se fragmenta perdiendo una molécula de  $\text{CH}_2\text{CO}$  observándose el pico de 101 m/z.

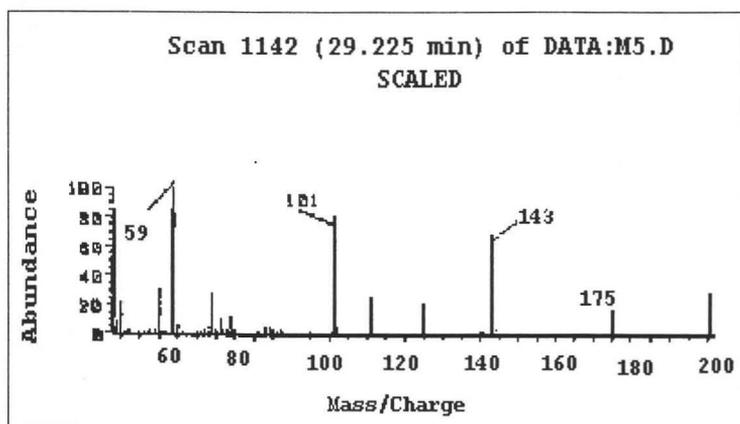


Fig. 7. Espectro de masas del éster del ácido cítrico  
( $\text{CH}_3\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{COOCH}_3)(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$ )

La Figura 8 muestra el espectro de masas del éster del ácido 1, 2, 4-butantricarboxílico. El pico de 201 m/z se debe a la pérdida de una molécula de metoxi, el pico de 173 m/z se debe a la pérdida de CO, el de 141 m/z de debe a la pérdida de metanol y en una m/z de 113 se debe a la pérdida de CO.

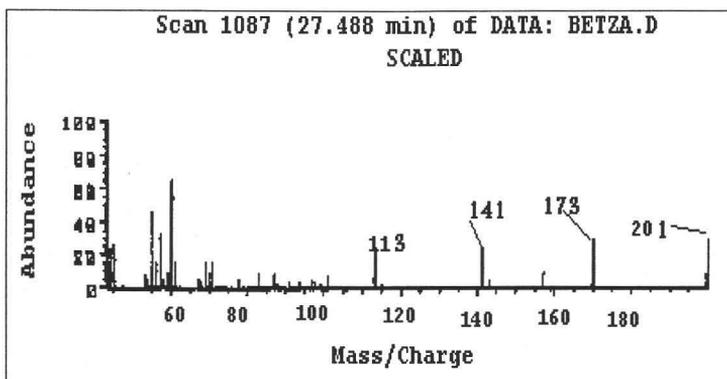


Fig. 8. Espectro de masas del ácido 1, 2,4-Butantricarboxílico ( $\text{CH}_3\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOCH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$ ).

En la figura 9 se muestra el espectro de masas el ácido 1,2,3,4-butantricarboxílico. El pico a una m/z de 259 se debe a la pérdida de  $^+\text{OCH}_3$ , el pico a una m/z de 199 pérdida de una molécula de metanol.

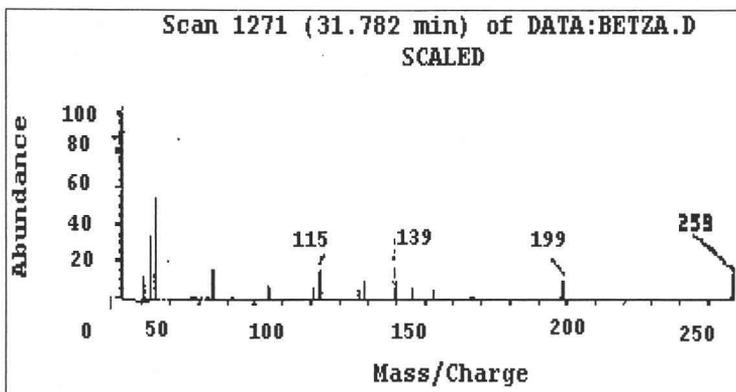


Fig. 9. Espectro de masas del éster del ácido 1,2,3,4-butantricarboxílico ( $\text{CH}_3\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOCH}_3)-\text{CH}(\text{COOCH}_3)-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$ ).

Los principales productos radiolíticos identificados en este estudio se resumen en la tabla 4.

TABLA 4. Principales productos radiolíticos formados a partir de ácido Acético 0.8 M.

Dosis (Mrad)	Dosis (kGy)	PRODUCTO RADIOLITICO IDENTIFICADO	
		EN MEDIO ACUOSO	EN PRESENCIA DE CAOLINITA
0.61	6.11	- ácido succínico - ácido tricarbálico	- ácido succínico - ácido tricarbálico
1.22	12.20	- ácido succínico - ácido tricarbálico - ácido 1,2,4-butantricarboxílico - ácido 1,2,3,4-butantricarboxílico	- ácido succínico - ácido tricarbálico
3.76	36.69	- ácido succínico - ácido tricarbálico - ácido cítrico - ácido 1,2,3,4-butantricarboxílico	- ácido succínico - ácido tricarbálico - ácido cítrico - ácido 1,2,3,4-butantricarboxílico

Como se puede observar los productos identificados son esencialmente los mismos en ausencia y en presencia de caolinita solo que en menor proporción. La figura 10 muestra la dependencia en la concentración de algunos de los productos respecto a la dosis, en presencia y ausencia de caolinita.

#### ESPECTROCOPIA DE INFRAROJO (IR)

Los espectros de IR no se observan cambios en las bandas esto probablemente se debe a la poca cantidad de ácido acético adsorbida en la arcilla (caolinita).

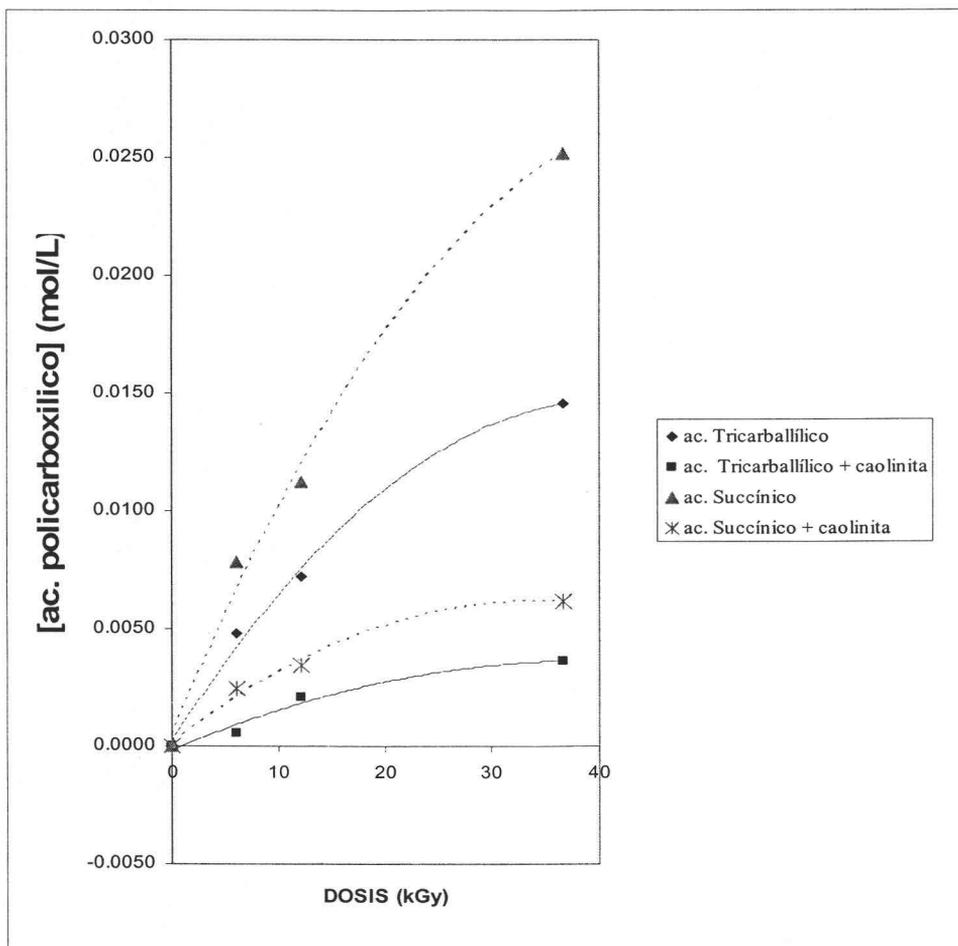


Fig. 10. Dependencia de la concentración del ácido succínico y del ácido tricarbálico en ausencia y en presencia de caolinita.

El rendimiento radioquímico ( $G$ ) se define como el número de moléculas transformadas por cada 100 eV de energía absorbida.

El valor de  $G$  se obtiene multiplicando la concentración ( moléculas/ml ) por 100 eV dividido entre la dosis ( eV/ml )

El valor de G para el ácido succínico en ausencia de arcilla fue de 0.128 y en presencia de caolinita este valor disminuye siendo este de 0.043. Para el ácido tricarbálico el valor de G sin caolinita es de 0.082 y con caolinita es de 0.014 (Figura 11).

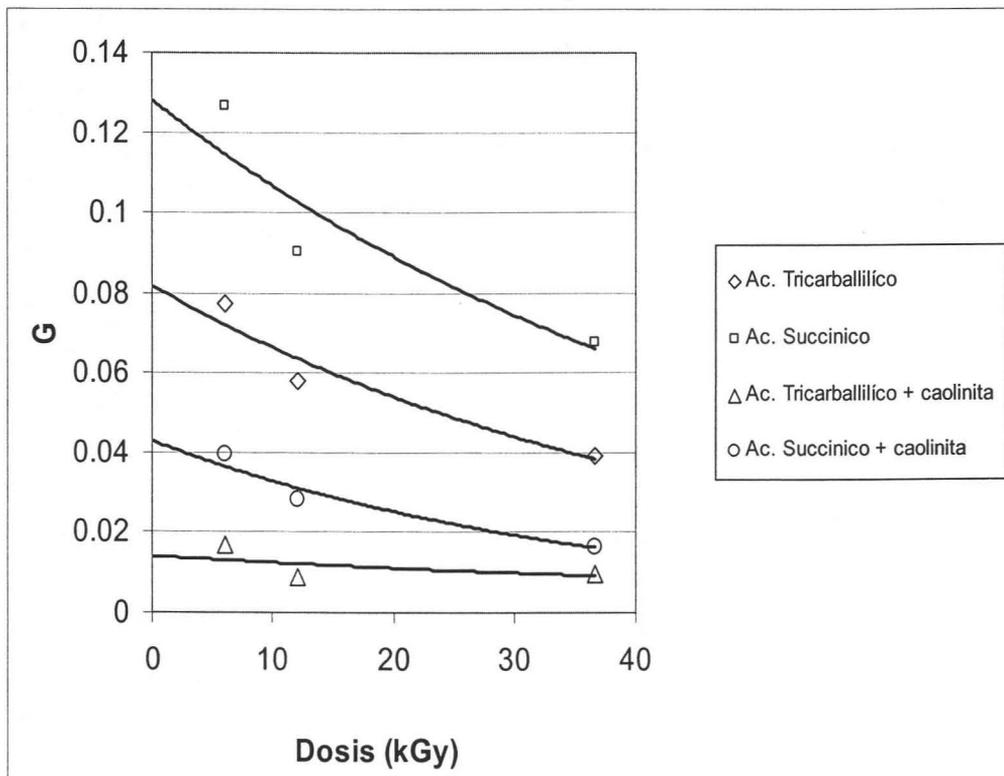
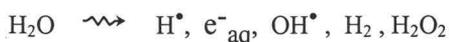


Fig. 11. Formación de los ácidos succínico y del ácido tricarbálico en función de la dosis en ausencia y en presencia de caolinita.

Los rendimientos de los ácidos son marcadamente disminuidos en presencia de caolinita. En el sistema sin arcilla, las principales reacciones son vía radicales libres y bajo la presencia de ella ocurre otro tipo de reacción, la descarboxilación. En otros estudios en la radiólisis de sistemas heterogéneos también se han observado que ocurren este tipo de reacciones (Negrón-Mendoza, Graff, L., et al 1980, Castillo-Rojas, et al 1983, Negrón-Mendoza, Ramos-Bernal, et al 1995).

## Posibles mecanismos de formación en medio acuoso

El mecanismo de formación de los compuestos identificados es bastante complejo y los estudios realizados no son suficientes para establecerlo con certeza. Sin embargo, se sabe que los productos observados se forman por reacciones secundarias con los productos de la radiólisis del agua, cuyo mecanismo de descomposición se comentó brevemente en el capítulo primero, al interaccionar la radiación ionizante con el agua se forman las siguientes especies:

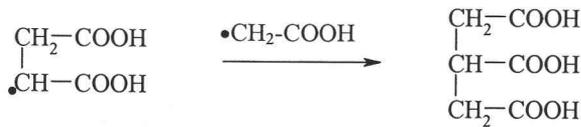


Las tres primeras especies denominadas radicales, juegan un papel importante, ya que son estas especies al reaccionar con las moléculas del soluto producen los cambios químicos observados.

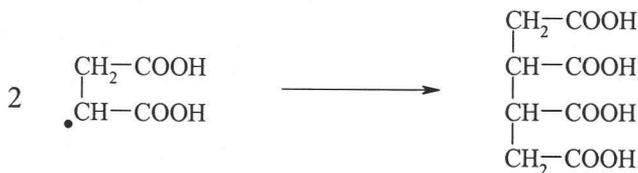
El pH de la disolución es también importante ya que determina el tipo de especies predominantes formadas por la radiólisis del agua. En pH ácido, la especie reductora principal es el radical  $\text{H}^\bullet$ , mientras que en pH alcalino, el  $\text{e}^-_{\text{aq}}$  es la especie más importante.

Uno de los mecanismos posibles para explicar la formación de los productos obtenidos principalmente, basado en las especies detectadas en los estudios de resonancia paramagnética electrónica (RPE) por Horsefield, et.al. 1961; Hahn, 1960; Heller, 1960; Budzinski, 1975. Es el siguiente:

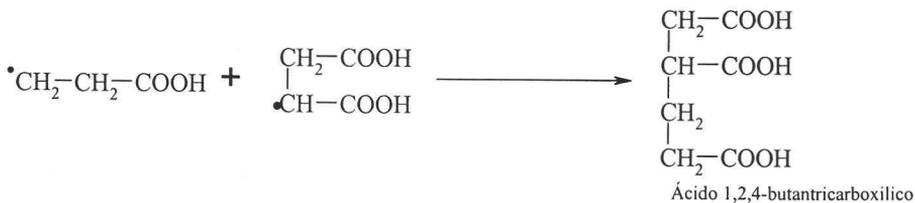
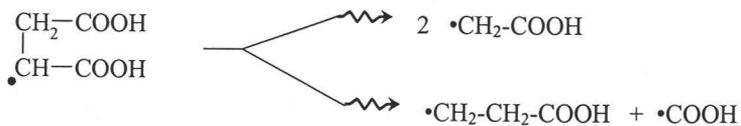




Ácido Tricarballílico



Ácido 1,2,3,4-butanetracarboxílico





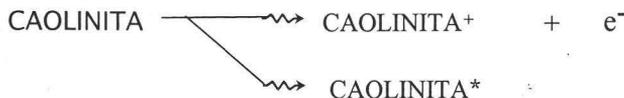
Ácido Cítrico

**Posible mecanismo en el sistema ac. acético- caolinita.**

Bajo la presencia de la arcilla (caolinita) el mecanismo anterior se modifica.

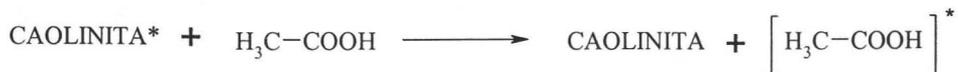
Existen resultados experimentales que muestran que la energía proveniente de la radiación es absorbida en la arcilla en donde es almacenada y posteriormente transferida. (Negrón-Mendoza, et al., 1998).

Como se sabe, la arcilla (caolinita) bajo el efecto de la radiación puede ionizarse o bien excitarse, mediante el siguiente mecanismo:



Y después puede transferir esta energía tanto al ácido acético como al agua. La energía transferida a las moléculas de agua deja los mismos productos radiolíticos ya mencionados anteriormente.

Para el ácido acético:



Esta última reacción podría explicar la disminución de los productos policarboxílicos bajo la presencia de caolinita.

El radical  $\bullet\text{CH}_2\text{COOH}$  también podría reaccionar de la manera ya descrita formando así los ácidos policarboxílicos.

*CAPITULO CUARTO*

#### 4. CONCLUSIÓN

Las soluciones acuosas diluidas de ácido acético 0.8 M y libres de oxígeno, expuestas a la radiación ionizante, conducen a la destrucción de este dando origen a una variedad de productos radiolíticos.

De acuerdo con los resultados obtenidos los productos principales de la descomposición en la radiólisis del ácido acético sin la presencia de caolinita son el ácido succínico, tricarbálico, cítrico, 1,2,4-butantricarboxílico y 1,2,3,4-butantetracarboxílico. Estos productos son compuestos relevantes en sistemas biológicos, tal es el caso del ácido cítrico y del ácido succínico.

Al observar la variedad de productos formados en la radiólisis del ácido acético, se puede pensar que éste, sí pudo estar ligado a los procesos de evolución química que condujeron al surgimiento de la vida, sirviendo este ácido como precursor en la síntesis de moléculas orgánicas cada vez más complejas.

Además se pudo observar que la dosis de irradiación sobre las muestras tiene gran importancia para la formación y rendimiento de los productos, así como la descomposición del ácido acético. El efecto de la dosis de irradiación, en general, se observa que a mayor dosis aumenta la descomposición del ácido acético y la formación de los productos radiolíticos, pero si se incrementa la dosis comienza la descomposición de los mismos.

La presencia de caolinita en los sistemas estudiados muestra que hay una disminución en la cantidad de los ácidos formados, favoreciendo la reacción de descarboxilación sobre la de dimerización. Esto es importante, ya que el papel que los sólidos (caolinita) pueden tener en reacciones que pudieron ocurrir en la Tierra primitiva darían un sesgo a las diferentes rutas de síntesis prefiriendo un camino.

*BIBLIOGRAFÍA*

## 5. BIBLIOGRAFÍA

- Attix, F. H. (1986). Introduction to radiological physics and radiation dosimetry, John Wiley & Sons.
- Azamar, J. A. Dosimetría de las Fuentes de irradiación gamma de  $^{60}\text{Co}$  del Centro de Estudios Nucleares, U.N.A.M.: Gammabeam-650 y Gammacell-200. Informe Técnico Q-01-82. Depto. De Química, CEN-UNAM, (1982)
- Colín García, M. (1999). Efectos de la presencia de la Montmorillonita de Na en la radiólisis del ácido succínico y sus posibles implicaciones en la evolución química. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias. UNAM. 67 pp
- Draganic, I y Draganic, Z. (1971). The Radiation Chemistry of water. Academic Press, Nueva York.
- Draganic, I y Draganic, Z. (1978). Radioactivity and Radiation Chemistry of the earth. En conferencias plenarias II Simposio sobre química nuclear, radioquímica y química de radiaciones, Archundia, C. (ed) México, D.F. UNAM, pp 50-72.
- Garrison, W.M., Bennett, W., Cole, S., Haymond, H.R. y Weeks, B.M. (1954). Indirect and Direct Action of Heavy Particle Radiation on Acetic Acid in Aqueous Solution. *J. Amer. Chem. Soc.* 77:2720-2727
- Negrón-Mendoza, A. y Navarro-González, R. Determinación de ácidos carboxílicos por cromatografía de gases. Informe Técnico Q-12-82, Depto. de Química, CEN-UNAM, (1982).
- Negrón-Mendoza, A. y Ramos, S. (1993). Estudios sobre la radiólisis del ácido cítrico y sus implicaciones en procesos de evolución química. *Rev. Soc. Quím, Méx.*, 37:167-173.
- Negrón-Mendoza, A. y Ramos-Bernal, S. (1998). Radiolysis of carboxylic acids adsorbed in clay minerals. *Radiat. Phys.Chem.* 52 (1-6):395-397.

- Negrón-Mendoza, A. (1980). Formacion de ácidos policarboxilicos de importancia biologica inducida por la radiacion ionizante. Tesis doctoral, Facultad de Química, UNAM. 175 pp.
- Negrón-Mendoza, A. y Navarro González. (1990). The  $\gamma$ -irradiation of aqueous acetic acid-clay suspensions. *Origins of life and evolution of biosphere*, **20**:377-387.
- Negrón-Mendoza, A., Ramos, S. y Albarrán, G. (1995). Enhance decarboxylation of carboxylic acids in clay mineral. *Radiat. Phys.Chem.* **46** (4-6):565-568
- Negrón-Mendoza, A. , Albarrán, G. y Ramos-Bernal, S.(1996)Clay as natural catalyst in Prebiotic Process. En:Chemical Evolution: Physics of the Origin and Evolution of Life. (Chela-Flores, J. y Raulin, F. eds) Kluwer, Academic Publishers, Holanda. pp 97-106.
- Laszlo, P.(1987). Chemical Reactions on Clays. *Science*. **235**:1473-1477.
- Lawless, J. G. y Zeitman, B. (1974). Dicarboxylic Acid in the Murchinson meteorite. *Nature*.251:40-42.
- Lehninger, A.L. (1970) *Biochemistry. The molecular basis of cell structure and function*.Worth Publishers. Estados Unidos, 1104 pp.
- Oparin, A.I. (1995). *El origen de la vida. Época* , México.122 pp.
- Rao, M., Odom, D. G. y Oró, J. (1980). Clays in Prebiological Chemistry. *J. Mol. Evol.* **15**:317-331
- Solomon, D.H (1968) Clay minerals as electron acceptors and/or electron donors in organic reactions. *Clays and Clay Minerals*, **16**, 31-39.
- Spinks, W.J., Woods, R.J. (1964), *An Introduction to Radiation Chemistry*, Editorial John Wiley & Sons, Estados Unidos.
- van Olphen, H. (1977). *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*. For day Technologist, Geologist and Soil Scientist, John Wiley & Sons, Estados Unidos. pp 57-82