



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUIMICAS**

**REACCIONES DEL ÁCIDO FUMARICO EN  
PRESENCIA DE MONTMORILLONITA DE SODIO**

**TESIS**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:**

**MAESTRO EN CIENCIAS**

**Presenta:**

**JORGE ARMANDO CRUZ CASTAÑEDA**

**TUTOR:**

**DRA. ALICIA NEGRON MENDOZA  
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES**

**México, D.F.**

**FEBRERO 2013**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

### *Agradecimientos.*

A mi *alma mater*, la Universidad Nacional Autónoma de México, por acogerme y brindarme la oportunidad de ser parte de ella durante todos estos años, siendo lo mejor que me pudo pasar en mi vida profesional.

A los laboratorios del Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica, en el Instituto de Ciencias Nucleares, por permitirme realizar lo que me gusta.

A la Dra. Alicia Negrón Mendoza, por darme la oportunidad de ser parte de su equipo de trabajo durante tantos años, por su paciencia, consejos, confianza y amistad.

Al CONACyT, por la beca No 245514, para la realización de mis estudios de Maestría.

Al Dr. Manuel Jiménez Estrada, por aceptar ser parte de mi jurado y por el tiempo invertido para la corrección de este trabajo de tesis.

Al Dr. Cecilio Álvarez Toledano, por aceptar ser parte de mi jurado, por su tiempo y propuestas para mejorar esta tesis.

Al Dr. José Guillermo Penieres Carrillo, por toda su paciencia, tiempo y dedicación con las correcciones y aportes a esta tesis.

A la Dra. Fabiola Monroy Guzmán, por aceptar ser parte de mi jurado y por el tiempo dedicado a la revisión y corrección de esta tesis.

Al Dr. Emilio Bucio Carrillo, le agradezco todos estos años de amistad y más aún por el tiempo invertido al aceptar ser parte de mi jurado y por permitirme aprender de él.

Al Dr. Sergio Ramos Bernal, por tomarse la atención de revisar este trabajo y por permitirme aprender que la vida es solo para disfrutarla día a día.

A la Dra. María Colín García, gracias por la colaboración y revisión a este trabajo, pero más aún, gracias por ser mi amiga.

A la M. en C. Virginia Gómez Vidales, por su tiempo y apoyo en el análisis de las muestras de este trabajo.

A la QFB. Claudia Camargo, por su amistad y consejos, además de su gran disposición para ayudarme en cada momento.

A la M en C. Adriana Leticia Meléndez López por su compañía, conocimiento, ayuda, entendimiento y principalmente por amarme como nadie lo podría hacer.

---

Infinitas gracias a toda mi familia ya que estando cerca o lejos son mi guía e inspiración para avanzar y mejorar día a día. Mi pasado, presente y futuro esfuerzo es dedicado a ustedes.

---

# Índice general

|                                                                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Resumen.....                                                                                                                 | 2  |
| 1. Capítulo Primero.....                                                                                                     | 4  |
| 1.1. Introducción.....                                                                                                       | 4  |
| 2. Capítulo Segundo.....                                                                                                     | 23 |
| 2.1. Objetivos.....                                                                                                          | 23 |
| 2.2. Objetivos particulares.....                                                                                             | 23 |
| 3. Capítulo Tercero.....                                                                                                     | 24 |
| 3.1. Procedimiento experimental.....                                                                                         | 24 |
| 3.1.1.Preparación de material.....                                                                                           | 24 |
| 3.1.2.Reactivos utilizados.....                                                                                              | 24 |
| 3.1.3.Esterificación metílica de di ácidos carboxílicos.....                                                                 | 25 |
| 3.1.4.Cromatografía de gases.....                                                                                            | 26 |
| 3.1.5.Cromatografía de gases – Espectrometría de masas.....                                                                  | 26 |
| 3.1.6.Elaboración de curvas de calibración mediante cromatografía de gases.....                                              | 27 |
| 3.1.7.Dosimetría.....                                                                                                        | 27 |
| 3.1.8.Irradiación gamma de muestras.....                                                                                     | 28 |
| 3.1.9.Estudios del efecto de la radiación ionizante en ácido fumárico.....                                                   | 29 |
| 3.1.10. Estudios sobre el efecto causado por el aumento en la temperatura en el ácido<br>fumárico .....                      | 30 |
| 3.1.11. Monitoreo de muestras irradiadas mediante EPR.....                                                                   | 30 |
| 4. Capítulo Cuarto.....                                                                                                      | 31 |
| 4.1. Resultados.....                                                                                                         | 31 |
| 4.1.1.Elaboración de curvas de calibración mediante cromatografía de gases.....                                              | 35 |
| 4.1.2.Dosimetría.....                                                                                                        | 36 |
| 4.1.3.Estudios del efecto de la radiación ionizante en ácido fumárico .....                                                  | 38 |
| 4.1.4.Estudios sobre el efecto causado en el ácido fumárico por calentarlo a 180 °C<br>por diferentes lapsos de tiempo ..... | 40 |
| 4.1.5.Monitoreo de muestras irradiadas mediante EPR.....                                                                     | 44 |
| 5. Capítulo Quinto.....                                                                                                      | 47 |
| 5.1. Discusión de resultados.....                                                                                            | 47 |
| 5.1.1.Elaboración de curvas de calibración mediante cromatografía de gases.....                                              | 47 |
| 5.1.2.Dosimetría.....                                                                                                        | 47 |
| 5.1.3.Estudios del efecto de la radiación ionizante en ácido fumárico.....                                                   | 47 |
| 5.1.4.Estudios sobre el incremento en el tiempo de calentamiento del ácido fumárico a<br>180 °C.....                         | 49 |
| 5.1.5.Monitoreo de muestras irradiadas mediante EPR.....                                                                     | 49 |
| 5.1.6.Propuesta de los mecanismos de descomposición el ácido fumárico para la<br>formación de productos estables.....        | 50 |
| 6. Capítulo Sexto.....                                                                                                       | 55 |
| 6.1. Conclusiones.....                                                                                                       | 55 |
| 7. Referencias.....                                                                                                          | 56 |
| 8. Apéndice.....                                                                                                             | 58 |
| 8.1. Técnica O'Donell y Sangster (1970), para la obtención de agua tridestilada.....                                         | 58 |
| 8.2. Esterificación de Fischer para ácidos carboxílicos.....                                                                 | 58 |
| 8.3. Decaimiento radioactivo del <sup>60</sup> Co.....                                                                       | 59 |
| 8.4. Espectros de fragmentación de masa.....                                                                                 | 60 |
| 8.5. Interpretación de los espectros de fragmentación de masas.....                                                          | 69 |
| 9. Índice de tablas.....                                                                                                     | 75 |
| 10. Índice de figuras.....                                                                                                   | 76 |

## Resumen.

El ácido fumárico es un ácido dicarboxílico natural de gran importancia biológica, ya que es un intermediario en el ciclo del ácido cítrico o ciclo de Krebs, esencial en la respiración celular y la producción de energía; pero también se produce industrialmente a partir de la isomerización del anhídrido maléico, ya que posee un gran potencial en la industria química debido a su doble enlace y a sus dos grupos carboxilo, como precursor de poliésteres insaturados, al polimerizarse con glicoles y epóxidos insaturados. De igual manera, dentro del aspecto farmacéutico tiene amplias aplicaciones como el tratamiento de la psoriasis a través de sus ésteres metílicos y su cualidad bactericida, en la industria alimenticia es una herramienta importante, ya que se utiliza principalmente como un acidulante en muchas bebidas comunes, desde los vinos hasta las bebidas dulces, sin pasar por alto su empleo como suplemento alimenticio para el ganado.

Las arcillas, por su parte son compuestos formados de silicio, aluminio, oxígeno y moléculas de agua, formados hace unos 3.8 Ga años (Rao, et al., 1980) y se ubican dentro del grupo de los filosilicatos, formadas por dos tipos de láminas apiladas unas sobre otras, estas diferentes láminas están formadas por dos estructuras cristalinas básicas: los silicatos de geometría tetraédrica y aluminatos de geometría octaédrica. Las arcillas tienen una actividad catalítica, debido a su comportamiento como ácido de Lewis o como ácido de Brønsted - Lowry.

El estudio del origen de la vida constituye un tema de gran interés y debate para el ser humano; por lo cual, ha sido centro de diversos estudios e investigaciones que han arrojado bastante información, la cual nos da una idea de cómo se pudo llevar a cabo ese conjunto de fenómenos en el cual la materia inanimada se unió en un complejo estado de organización al que llamamos vida.

Una de las teorías dentro del estudio de origen de la vida fue propuesta por Oparin-Haldane en los años veintes del siglo pasado, quienes propusieron que una etapa química llamada evolución química antecedió al origen de la vida.

Dentro de los estudios en la evolución química una propuesta muy importante surgió en 1951 por J. D. Bernal, en la cual, se sugiere la posible participación de las arcillas en los procesos de evolución química.

El presente trabajo, pretende evaluar el efecto catalítico y/o agente directriz en las reacciones provocadas por la presencia de una arcilla, en particular la montmorillonita de sodio, tanto en la irradiación gamma del ácido fumárico en estado sólido y disolución acuosa y en las reacciones inducidas por el aumento de la temperatura, como ejemplos de reacciones probables dentro del contexto de evolución química.

En este trabajo podemos concluir que las arcillas juegan un papel catalítico y/o agente directriz de reacción, ya que la presencia de una arcilla en el medio de reacción marca la diferencia entre la formación o no de un producto, además se encontró que las acillas pueden jugar un papel protector de reactantes y productos hacia la radiación gamma.

Dado el comportamiento del ácido fumárico al ser irradiado, se ha propuesto el probable uso de este compuesto como dosímetro para radiación gamma monitoreado por EPR<sup>1</sup>, en un intervalo de dosis de 0 a 57 kGy en la cual presenta una relación lineal respuesta-dosis.

---

<sup>1</sup> De sus siglas en ingles: Electronic Paramagnetic Resonance.

# Capítulo Primero

## 1.1. Introducción.

### Ácido Fumárico.

El ácido fumárico (Figura 1) o ácido *trans*-butenodioico nombrado según la IUPAC<sup>2</sup>, es un ácido dicarboxílico que se encuentra ampliamente en la naturaleza, fue aislado por primera vez de la planta ***Fumaria officinalis***, a cuya circunstancia debe su nombre común (Figura 2) (Carol, et al., 2008), Es de gran importancia biológica ya que muchos microorganismos lo producen en pequeñas cantidades, al ser un intermediario en el ciclo del ácido cítrico o ciclo de Krebs, esencial en la respiración celular y la producción de energía (Figura 3).

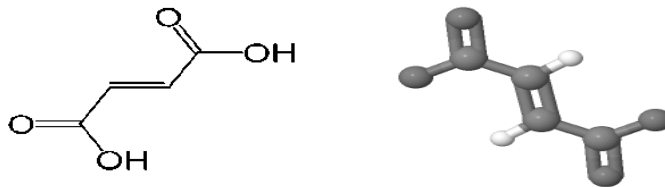


Figura 1. Estructura de ácido Fumárico.

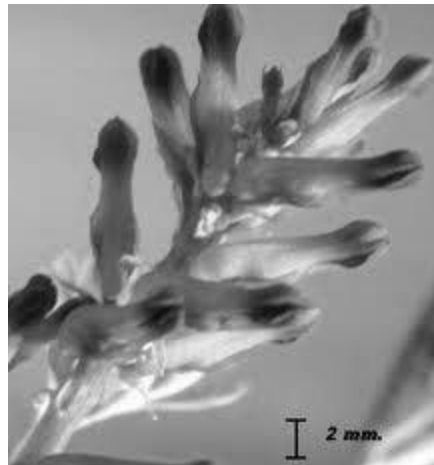
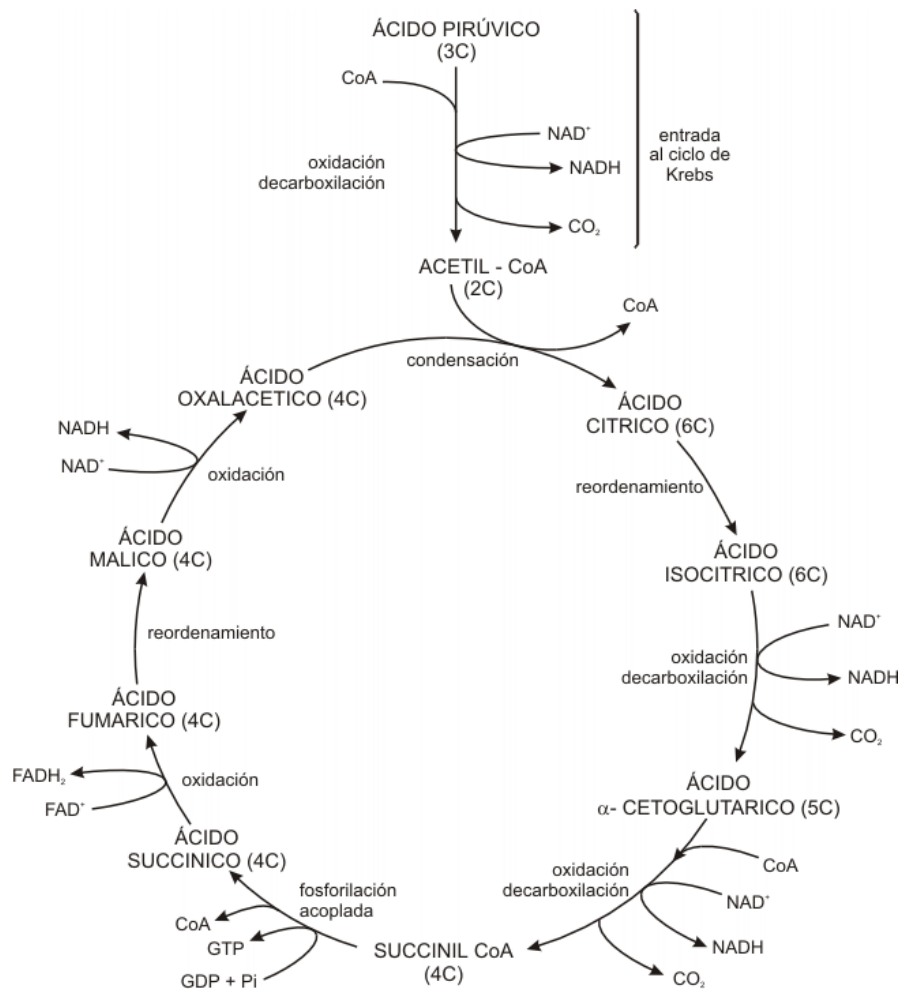


Figura 2. *Fumaria officinalis*.

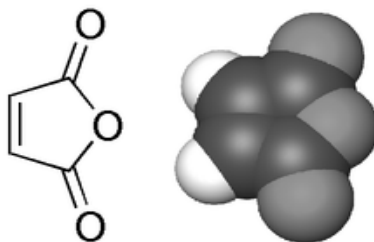
<sup>2</sup> The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)



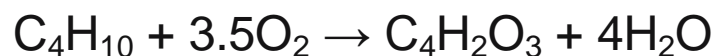


**Figura 3. Participación del ácido fumárico en el ciclo de Krebs modificado de (Carol, et al., 2008).**

Actualmente, el ácido fumárico se produce industrialmente a partir de la isomerización del anhídrido maléico (Figura 4) que a su vez es producido industrialmente mediante una oxidación catalizada de hidrocarburos en fase gas (Carol, et al., 2008) (Figura 5). Sin embargo, se han propuesto metodologías de producción a partir de la fermentación mediada por hongos filamentosos o incluso la conversión enzimática de su isómero *cis*, el ácido maléico (Carol, et al., 2008).



**Figura 4. Estructura de anhídrido maléico.**



**Figura 5. Ecuación de oxidación de butano a anhídrido maléico.**

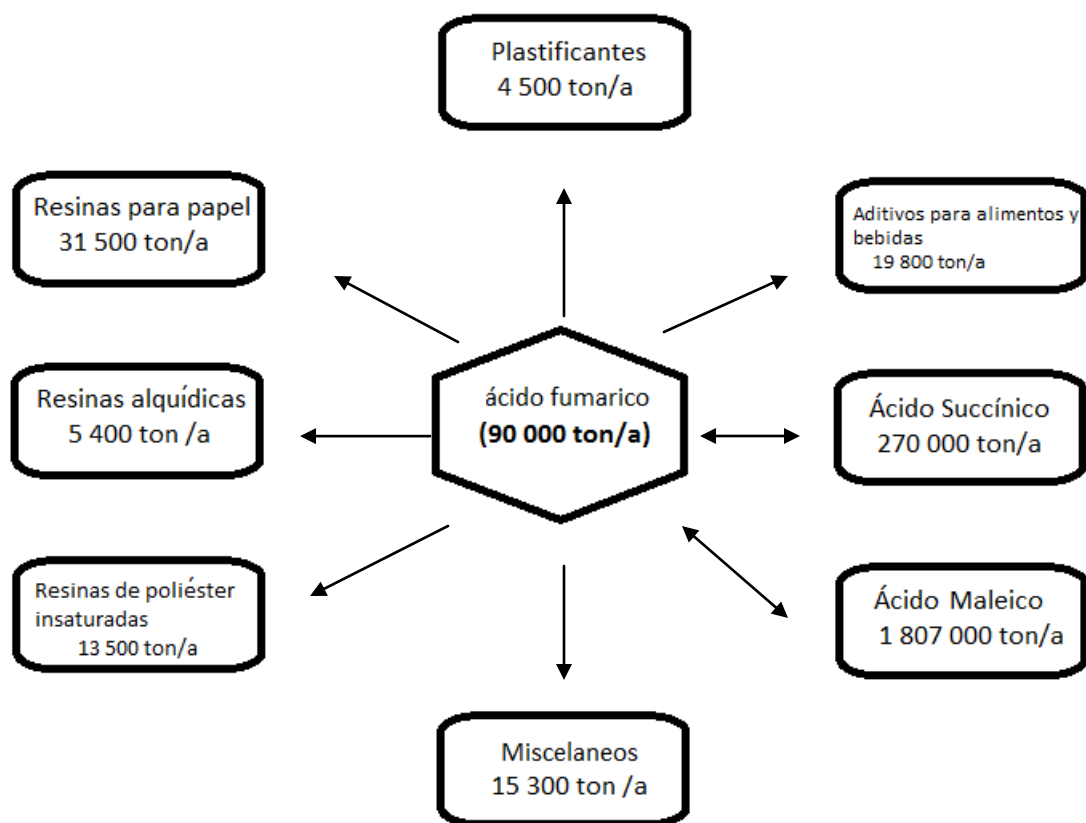
El ácido fumárico posee un gran potencial en la industria química (Figura 6) debido a su doble enlace y a sus dos grupos carboxilo como precursor de poliésteres insaturados, al polimerizarse con glicoles y epóxidos insaturados (Carol, et al., 2008), de igual manera dentro del aspecto farmacéutico tiene amplias aplicaciones como el tratamiento de la psoriasis<sup>3</sup> (Rostami, et al., 2008) a través de sus ésteres metílicos, por su cualidad bactericida.

En la industria alimenticia el ácido fumárico, al ser un compuesto de bajo costo hidrofóbico y no tóxico, es sin duda una herramienta importante, ya que se utiliza principalmente como un acidulante en muchas bebidas comunes, desde los vinos hasta las bebidas dulces, el ácido fumárico es un candidato ideal para los alimentos cotidianos que se extienden a través de múltiples categorías, por ejemplos tortillas, pan, gelatinas, rellenos de pastel y espumas de clara de huevo, etc. Otra utilidad importante de ácido fumárico es su uso como suplemento alimenticio en el ganado vacuno y porcino.

Por lo anterior, el ácido fumárico ha sido un importante objeto de estudio, teniendo como resultados varias patentes y publicaciones que van desde la producción de ácido fumárico por distintos métodos, hasta sus posibles aplicaciones.

---

<sup>3</sup> La **psoriasis**, es una enfermedad inflamatoria crónica de la piel que produce lesiones escamosas engrosadas e inflamadas, con una amplia variabilidad clínica y evolutiva.



**Figura 6. Actuales aplicaciones mundiales del ácido fumárico** (modificada de Carol, et al., 2008).

### Las arcillas.

Las arcillas son compuestos formados de silicio, aluminio, oxígeno y moléculas de agua (Domínguez & Scheifter, 1992) formados hace unos 3.8 Ga años (Rao, et al., 1980) y se ubican dentro del grupo de los filosilicatos estas se clasifican dependiendo de que sean bilaminares o trilaminares y dioctaédricos o trioctaédricos (Tabla 1).

Las arcillas en particular las esméctitas están formadas por dos tipos de láminas apiladas unas sobre otras, estas diferentes láminas están formadas por dos estructuras cristalinas básicas: los silicatos de geometría tetraédrica y aluminatos de geometría octaédrica (Lazlo, 1987).

Tabla 1. Clasificación de las arcillas

|                                    | DIOCTAEDRICOS |                 | TRIOCTAEDRICOS |            | CARGA       |
|------------------------------------|---------------|-----------------|----------------|------------|-------------|
| BILAMINARES<br>T : O<br>1 : 1      |               | Caolinita       |                | Antigorita |             |
|                                    | CANDITAS      | Nacrita         | SERPENTINA     | Crisotilo  |             |
|                                    |               | Dickita         |                | Lizardita  |             |
|                                    |               | Halloisita      |                | Bertierina | X = 0       |
| TRILAMINARES<br>T : O : T<br>2 : 1 | Pirofilita    |                 | Talco          |            | X = 0       |
|                                    |               | Montmorillonita |                | Saponita   | X = 0,2-0,6 |
|                                    | ESMECTITAS    | Beidellita      | ESMECTITAS     | Hectorita  |             |
|                                    |               | Nontronita      |                |            |             |
|                                    | Vermiculitas  |                 | Vermiculitas   |            | X = 0,6-0,9 |
|                                    | Illitas       |                 |                |            | X = 0,9     |
|                                    | MICAS         | Moscovita       |                | Biotita    | X = 1       |
|                                    | Paragonita    | MICAS           | Flogopita      |            |             |
|                                    |               |                 | Lepidolita     |            |             |
| T : O . T : O<br>2 : 1 : 1         | CLORITAS      |                 |                |            |             |

La estructura mínima de los silicatos está representada en la Figura 7, donde podemos ver que el silicio se encuentra en el centro de un tetraedro formado por cuatro oxígenos (van Olphen, 1977) (Domínguez & Scheiffter, 1992) (Velde, 1992). La lámina silíceas representada en la Figura 8 está formada a su vez por la unión de estas unidades mínimas a través de tres de los cuatro oxígenos.

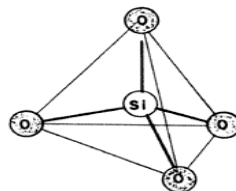


Figura 7. Tetraedro de oxígenos.

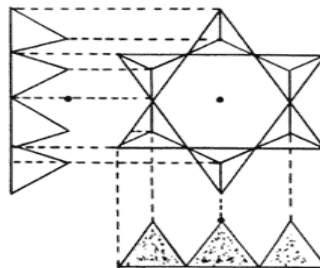
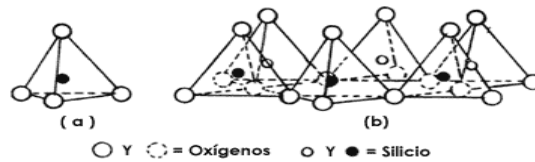
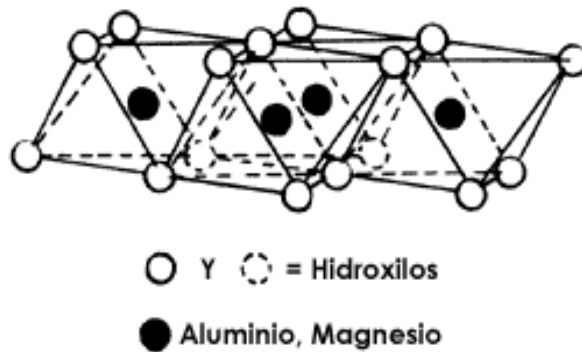
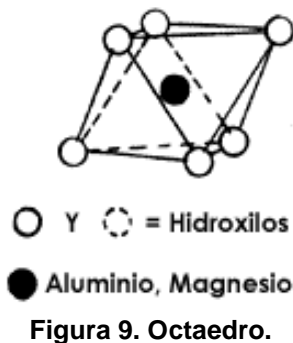


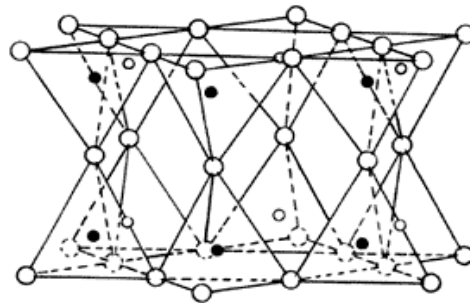
Figura 8. Capa silíceas.

La estructura mínima de los aluminatos representada en la figura 9 está compuesta por  $M-(O \text{ y/ó } OH)_6$  donde M puede ser Al ó Mg y se encuentra en el centro de un octaedro formado por los oxígenos y/o hidroxilos (van Olphen, 1977). Los oxígenos o grupos hidroxilos se encuentran en dos planos paralelos, con los átomos metálicos entre ambos planos, formando un empaquetamiento hexagonal compacto, llamada lámina octaédrica de alúmina o magnesia, Figura 10.



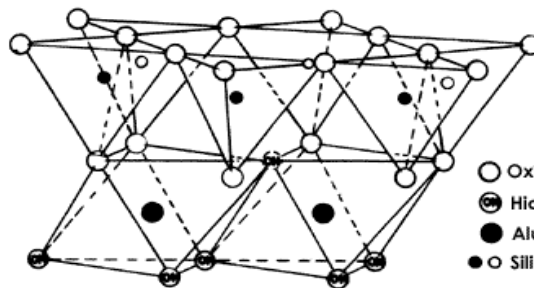
El cuarto oxígeno de la lámina silíceo queda sin formar un enlace (van Olphen, 1977), el cual puede ser compartido por otra lámina silíceo (tipo 1:1 T-T, Figura 11a), por una lámina alumínica (Tipo 1:1 T-O, Figura 11b) o que ésta a su vez está unida a otra lámina silíceo (tipo 2:1 ó T-O-T, Figura 11c) originando todos los

tipos de arcillas. A estos arreglos cristalinos se les denomina lamina, mientras que a una lamina más un canal interlamina se le llama unidad estructural de la arcilla (van Olphen, 1977).



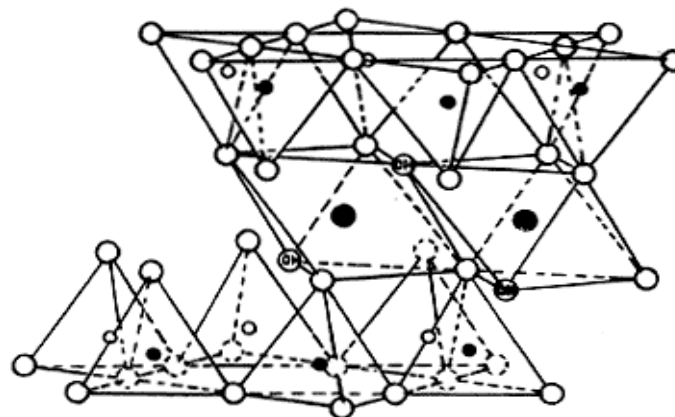
- ○ Silicio
- Oxígeno
- ⊕ Hidroxilo

Figura 11. Arcilla tipo 1:1 T-T.



- Oxígeno
- ⊕ Hidroxilo
- Aluminio
- ○ Silicio

Figura 11b. Arcilla tipo 1:1 T-O.



- Oxígeno    ⊕ Hidroxilos    ● Aluminio, Hierro, Magnesio
- Y ● Silicio

Figura 11c. Arcilla tipo 2:1 T-O-T

## Estructura de la montmorillonita.

La montmorillonita es una arcilla tipo 2:1 T-O-T representada en la Figura 12, Esta arcilla tiene un canal interlaminar, que contiene diferentes tipos de cationes intercambiables.

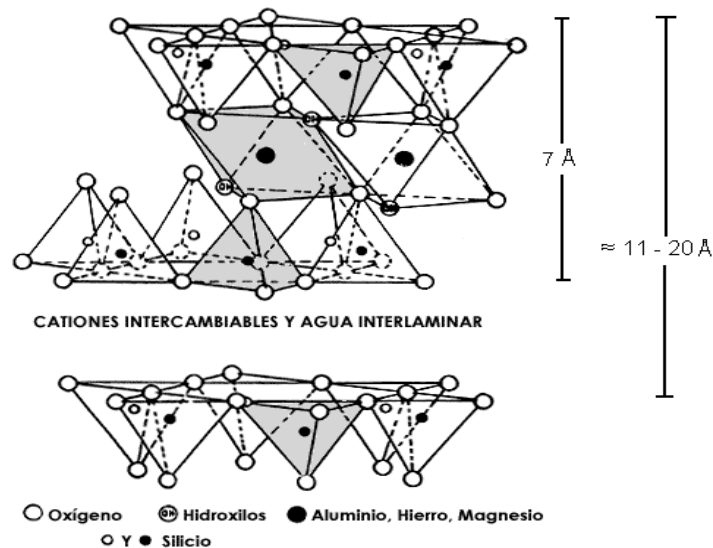
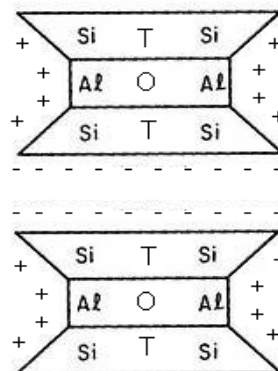


Figura 12. Estructura de la montmorillonita.

## Algunas propiedades fisicoquímicas de la montmorillonita.

La montmorillonita a  $\text{pH} \leq 8$  posee cargas negativas en las paredes del canal interlaminar y cargas positivas en las orillas de los cristales (Figura 13).



+ Cargas positivas en las orillas del cristal.  
- Cargas negativas en el canal interlaminar

Figura 13. Distribución de carga eléctrica en la montmorillonita.

Estas cargas son originadas en la arcilla por cuatro razones principales: 1) sustituciones isomórficas, 2) imperfecciones en la estructura cristalina de la arcilla, 3) enlaces rotos en las orillas de las partículas y 4) por la disociación de los grupos hidroxilo (Rao, et al., 1980). Tales cargas en la arcilla son compensadas generalmente por cationes metálicos presentes en ambientes naturales, como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , etc, los cuales pueden ser intercambiados en la arcilla por otros cationes en disolución.

La montmorillonita de sodio es la más común debido a la abundancia de este catión en el agua del mar contemporáneo (Tabla 2), pero siempre hay mezclas de cationes en forma natural.

**Tabla 2. Concentración de los principales cationes en el mar contemporáneo.** (Mosqueira, et al., 1996)

| Catión           | Concentración (ppm) |
|------------------|---------------------|
| $\text{Na}^+$    | 10600               |
| $\text{Mg}^{2+}$ | 1300                |
| $\text{Ca}^{2+}$ | 400                 |
| $\text{K}^+$     | 380                 |
| $\text{Li}^+$    | 0.2                 |
| $\text{Fe}^{3+}$ | 0.01                |
| $\text{Zn}^{2+}$ | 0.01                |
| $\text{Cu}^{2+}$ | 0.003               |
| $\text{Mn}^{2+}$ | 0.0002              |
| $\text{Co}^{2+}$ | 0.0005              |
| $\text{Ni}^{2+}$ | 0.0005              |



Debido a la presencia de estos cationes intercambiables, las arcillas pueden funcionar como resinas de intercambio iónico. La capacidad de intercambio catiónico de una arcilla se expresa en miliequivalentes por 100 g de arcilla seca. Las moléculas de agua, también pueden entrar en el canal interlaminar, lo cual produce un hinchamiento en la arcillas (Rao, et al., 1980) (van Olphen, 1977).

La montmorillonita también admite en el canal interlaminar, moléculas orgánicas o polares, por ello la arcilla también puede funcionar como matriz de adsorción de moléculas orgánicas, teniendo como mecanismo de adsorción interacciones ión-dipolo y fuerzas de van der Waals como los puentes de hidrógeno (Velde, 1992) (Domínguez & Schifter, 1992) .

Las arcillas tienen una actividad catalítica en la industria química, debido a su comportamiento como ácido de Lewis<sup>4</sup> o como ácido de Brønsted-Lowry<sup>5</sup>. Los cationes metálicos estructurales o los intercambiables, son los que le dan el carácter de ácido de Lewis por su capacidad de aceptar electrones (Solomon, 1968), mientras que los protones que se encuentran en el canal interlaminar le dan a la arcilla el carácter de ácido de Brønsted-Lowry (Negrón Mendoza, et al., 1996).

### **El estudio del origen de la vida.**

El estudio de *origen de la vida* constituye un tema de gran interés y debate para el ser humano, por lo cual ha sido centro de diversos estudios e investigaciones que han arrojado bastante información, la cual nos da una idea de cómo se pudo llevar a cabo ese conjunto de fenómenos en el cual la materia inanimada se unió en un

---

<sup>4</sup> Se denomina ácido de Lewis a las moléculas que aceptan de electrones.

<sup>5</sup> Se denomina ácido de Bronsted-Lowry a las moléculas que donan protones.

complejo estado de organización al que llamamos vida. El estudio del origen de la vida que se ha dividido principalmente en tres etapas: Evolución química<sup>6</sup>, evolución prebiológica y evolución biológica (Negrón-Mendoza & Albarrán, 1993). La hipótesis Oparin - Haldane, señala que la vida se originó por medio de la síntesis abiótica y la consecuente acumulación de compuestos orgánicos, a través de una serie de procesos físicos y químicos, conocidos en conjunto como *evolución química*. En un sentido más práctico puede decirse que la evolución química es la química de la formación y organización de compuestos bio-orgánicos bajo condiciones que se asume son geológicas y astronómicamente primitivas.

### **El papel de las arcillas dentro de evolución química.**

Uno de los aspectos más importantes dentro del estudio del origen de la vida es el de encontrar los ambientes geológicos dentro de los cuales se pudieron llevar a cabo las primeras reacciones de importancia prebiótica y biológica. Este ambiente geológico pudo estar compuesto principalmente por sólidos, líquidos, gases y la interfase entre ellos. Dentro de los sólidos propuestos considerando el tipo materiales en la Tierra primitiva, distintos autores proponen a los silicatos, carbonatos y particularmente las arcillas, siendo estas últimas las de mayor interés debido a sus propiedades fisicoquímicas, su amplia distribución geológica (Anderson & Banin, 1995), así como su gran afinidad por moléculas orgánicas (Ponnamperuma, et al., 1982).

---

<sup>6</sup> Se define como Evolución Química a la serie de procesos físicos y químicos que explican la formación abiótica de compuestos orgánicos de importancia biológica y los mecanismos por los cuales fueron aumentando su complejidad y ordenamiento, bajo condiciones geológicas y astronómicamente primitivas.

En 1951 John D. Bernal propuso la posible participación de las arcillas y su relevancia dentro de la evolución química. Sugirió por primera vez que las arcillas pudieron servir como agentes de adsorción de monómeros, aumentando así la concentración de éstos; agentes catalizadores de muchas reacciones (Negrón-Mendoza & Navarro-González, 1990) y también como sitios de protección para evitar la degradación de moléculas de importancia para la síntesis prebiótica. Bernal propuso que esto pudo haber pasado en un ambiente formado en la interfase entre la hidrósfera y la litósfera. (Ponnamperuma, et al., 1982). Por esto es importante determinar el posible papel de estos materiales.

### **Ácidos carboxílicos: origen en la Tierra e importancia biológica.**

Los ácidos carboxílicos presentes en la Tierra probablemente surgieron de dos formas, la extraterrestre, contenidos en algunos meteoritos y la terrestre, producto de reacciones abióticas entre compuestos más sencillos (Pizzarello & Yongsong, 2001).

Los ácidos carboxílicos, además de ser una parte muy importante como intermediarios dentro de las rutas metabólicas biológicas, -como el ciclo de Krebs en la mayoría de los organismos vivos- y de servir como sustrato de muchos microorganismos (Lehninger, 1970), también son intermediarios en la síntesis de moléculas más complejas de importancia biológica como aminoácidos, triacilglicéridos, porfirinas y pirimidinas. Debido a su gran importancia biológica, el estudio de los ácidos carboxílicos es importante en estudios prebióticos. Por ejemplo, en el caso de la radiólisis del ácido acético se obtiene como resultado la síntesis abiótica de ácido succínico (Garrison, et al., 1954)

### Fuentes de energía en el contexto de evolución química.

Las fuentes de energía existentes en la Tierra primitiva, útiles para la síntesis abiótica de materia orgánica, son una pieza clave dentro de evolución química y en el contexto del origen de la vida, ya que la energía es la encargada de iniciar, potenciar y dirigir todos los procesos fisicoquímicos.

Se han propuesto distintas fuentes de energía presentes en la Tierra primitiva (Tabla 3), para la síntesis abiótica, sin embargo, no se puede afirmar que una sola fuente de energía fue la principal, ya que solo la participación de pudo haber logrado generar todos los compuestos orgánicos de importancia biológica y prebiológica.

**Tabla 3. Fuentes de energía presentes en la Tierra Primitiva.**

| Fuente               | Energía (kJ/m <sup>2</sup> año) |
|----------------------|---------------------------------|
| Radiación solar      | 1.08 x 10 <sup>7</sup>          |
| Luz UV               | 1.6765 x 10 <sup>5</sup>        |
| Descargas eléctricas | 167.420                         |
| Radiactividad        | 117.194                         |
| Ondas de choque      | 46.040                          |
| Térmica (volcánica)  | 5.4411                          |
| Rayos cósmicos       | 0.0627                          |

Modificada de (Miller & Orgel, 1974).

Ahora bien, la eficiencia de una fuente de energía depende del rendimiento en la formación de productos, sin embargo, se debe tomar en cuenta la protección de tales productos hacia la misma fuente, para así conservarlos para que se puedan llevar a cabo otras reacciones de importancia prebiológica y biológica.

La luz UV fue sin duda la mayor fuente de energía en la Tierra primitiva, pero probablemente no la de mayor importancia y eficiencia, ya que los rendimientos en reacciones químicas que utilizan luz UV son muy bajos. Además, las

reacciones promovidas por luz UV se desarrollaron fundamentalmente en la parte alta de la atmósfera (Miller, 1986), aunque se debe mencionar que existen muchas reacciones fotolíticas de gran importancia para la evolución química.

La segunda fuente de energía en magnitud corresponde a las descargas eléctricas, pero es la primera respecto a la eficiencia en reacciones de síntesis abiótica dentro de atmósferas reductoras, de ahí su importancia y uso en experimentos de evolución química (Navarro-González, et al., 2001).

Las ondas de choque, producto de la colisión entre cuerpos espaciales, han sido empleadas como fuente de energía en la formación de aminoácidos y ácidos carboxílicos (Negrón-Mendoza & Albarrán, 1993).

Otra fuente de energía es la térmica y se ha propuesto que debió ser efectiva fundamentalmente en lugares cercanos a volcanes o fuentes hidrotermales. La energía térmica no fue de alta eficiencia en reacciones para síntesis de compuestos orgánicos dentro de la atmósfera primitiva, ya que para que los gases reaccionen, necesitan tener una temperatura mayor a 600 °C y los productos se deben enfriar rápidamente (Miller & Orgel, 1974) aunque se ha propuesto que meteoritos pudieron pasar cerca de la Tierra y generar altas temperaturas superiores a los 20,000 °C y presiones de 15,000 atmósferas. También se ha propuesto que dentro del océano la actividad volcánica pudo generar ambientes más amigables para la síntesis de compuestos orgánicos (Washington, 2000)

Los rayos cósmicos son otra fuente de energía, que no se ha explorado mucho en la Tierra primitiva, pero se han publicado reacciones promovidas por ellos en la parte superior de la atmósfera (Miller, 1986).

## **La radiación ionizante, como probable fuente de energía y su participación dentro de la evolución química.**

La energía en forma de radiación gamma debió tener gran importancia en las reacciones químicas que se llevaron a cabo en la Tierra primitiva (debido a su alto poder de penetración en la mayoría de la materia).

La radiación ionizante ha sido propuesta por algunos autores (Negrón-Mendoza & Albarrán, 1993), con diferentes enfoques, como la síntesis de monómeros y polímeros de importancia biológica, reacciones relevantes en la química cometaria e interestelar y catálisis heterogénea con minerales arcillosos (Negrón-Mendoza & Albarrán, 1993), por ello las herramientas usadas en la química de radiaciones se aplican a estudios en evolución química. Su importancia radica en la alta eficiencia para la síntesis de compuestos orgánicos (Draganic, et al., 1991), además de que es una fuente de energía relativamente abundante, ya que existe radiación ionizante propia de la corteza terrestre (Tabla 4), además de la proveniente de forma extraterrestre como los rayos cósmicos no solares, la radiación corpuscular geomagnética y los rayos solares (Guzmán-Marmolejo, 2003).

**Tabla 4. Fuentes radiactivas de origen terrestre.**

| Fuente                                                                                                              | Comentario                                                                                                                              |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Seguras</b><br>$^{40}\text{K}$<br>$^{232}\text{Th}$<br>$^{235}\text{U}$<br>$^{238}\text{U}$<br>$^{244}\text{Pu}$ | Tiempo de vida media (años)<br>$1.25 \times 10^9$<br>$1.39 \times 10^9$<br>$0.71 \times 10^9$<br>$4.5 \times 10^9$<br>$4.5 \times 10^9$ |
| <b>Probables</b><br>Reactores nucleares naturales <sup>7</sup> .                                                    | Los mismos radioelementos y radiaciones que en los reactores artificiales.                                                              |

**Modificada de** (Draganic, et al., 1991).

<sup>7</sup> Varios reactores nucleares naturales como el de Oklo, Gabón, pudieron haber estado funcionando hace 1800 a 4100 millones de años (Draganic, et al., 1991).

La radiación ionizante proveniente de la actividad nuclear<sup>8</sup> de los isótopos radiactivos, presentes en la Tierra primitiva, presenta varias ventajas respecto a otras fuentes de energía, ya que es independiente de la temperatura, pH, presión, concentración, humedad, etc; también con ella se pueden efectuar reacciones como la polimerización, la descarboxilación o la descomposición, además de que es independiente del estado de agregación de los reactantes.

Se ha calculado la energía que pudo ser liberada por los isotopos  $^{40}\text{K}$ ,  $^{235}\text{U}$  y  $^{232}\text{Th}$  (Tabla 5) presentes en minerales de la Tierra primitiva (Mosqueira, et al., 1996).

---

<sup>8</sup> Desintegración espontánea de un núcleo, acompañado de una emisión de radiación y/o partícula.

**Tabla 5. Dosis (Gy<sup>9</sup>/año) calculadas para la Tierra primitiva hace aproximadamente 3.8 Ga.**

| Material                   | <sup>40</sup> K        | <sup>238</sup> U       | <sup>232</sup> Th       |
|----------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|
| <b>Rocas Ígneas</b>        |                        |                        |                         |
| Ultrabásica                | 2.7x10 <sup>-5</sup>   | 4.73x10 <sup>-7</sup>  | 3.95x10 <sup>-7</sup>   |
| Basáltica                  | 5.7x10 <sup>-3</sup>   | 4.73x10 <sup>-4</sup>  | 3.95x10 <sup>-4</sup>   |
| Granito                    |                        |                        |                         |
| Alto en Ca                 | 1.73x10 <sup>-2</sup>  | 1.42x10 <sup>-3</sup>  | 8.4x10 <sup>-4</sup>    |
| Bajo en Ca                 | 2.89x10 <sup>-2</sup>  | 1.42x10 <sup>-3</sup>  | 1.68x10 <sup>-3</sup>   |
| Sienitas                   | 3.30x10 <sup>-2</sup>  | 1.42x10 <sup>-3</sup>  | 1.28x10 <sup>-3</sup>   |
| <b>Rocas sedimentarias</b> |                        |                        |                         |
| Esquistos                  | 1.83 x10 <sup>-2</sup> | 1.75 x10 <sup>-3</sup> | 1.118 x10 <sup>-3</sup> |
| Arenisca                   | 7.3 x10 <sup>-3</sup>  | 2.13 x10 <sup>-4</sup> | 1.68 x10 <sup>-4</sup>  |
| Carbonatos                 | 1.8 x10 <sup>-3</sup>  | 1.04 x10 <sup>-3</sup> | 1.68 x10 <sup>-4</sup>  |
| <b>Sedimentos marinos</b>  |                        |                        |                         |
| Carbonatos                 | 2.0 x10 <sup>-3</sup>  | ---                    | ---                     |
| Arcillas                   | 1.75 x10 <sup>-2</sup> | 6.1 x10 <sup>-4</sup>  | 6.9 x10 <sup>-4</sup>   |
| Agua de mar                | 2.5 x10 <sup>-4</sup>  | 1.42 x10 <sup>-6</sup> | 1.98 x10 <sup>-9</sup>  |

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

### Interacción de la radiación ionizante con la materia.

Las radiaciones electromagnéticas interaccionan con la materia a través de diversos mecanismos, teniendo mayor importancia el efecto fotoeléctrico, la dispersión Compton y la producción de pares.

En el efecto fotoeléctrico, toda la energía del fotón gamma ó X incidente, es absorbida por uno de los átomos con los que interacciona y transferida a un electrón, principalmente de las capas k ó l, el cual sale despedido de su órbita con una energía igual a la diferencia que resulta de la energía del fotón absorbido y la energía de amarre del electrón (Figura 14 a).

<sup>9</sup> 1 Gy =100 rad.



El efecto Compton, ocurre cuando un fotón gamma ó X interacciona con un átomo, y parte de su energía es transferida a las orbitas externas, generalmente de la capa de valencia. El fotón se dispersa con una energía menor a la incidente, y el electrón sale despedido de su órbita (Compton, 1923) (Figura 14 b). Este efecto es el más importante en compuestos orgánicos y soluciones acuosas.

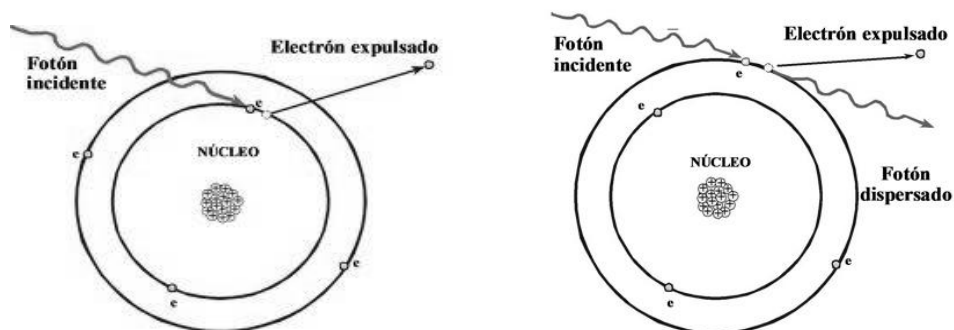


Figura 14: a Efecto fotoeléctrico, b. Efecto Compton.

El fenómeno de producción de pares, se da cuando la energía del fotón incidente es muy alta, al menos de 1.02 MeV, y al ser absorbido por la materia se transforma en masa produciendo dos partículas, un electrón y un positrón, los cuales comparten la energía cinética disponible. Ambas partículas a su vez causan ionización y el positrón existe hasta que se aniquila con un electrón libre, formando ahora dos rayos gamma con energía de 0.511 MeV cada uno, conocidos como radiación de aniquilación. (Anderson, 1936) (Figura 15).

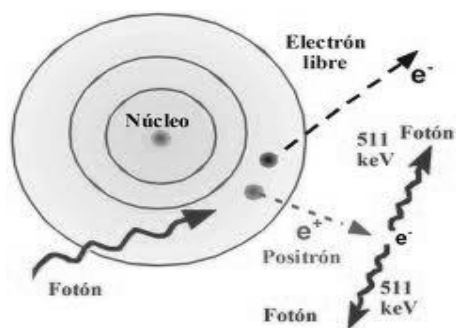
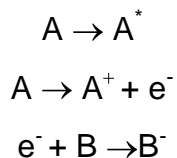


Figura 15. Producción de pares.

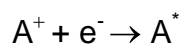
Al paso de la radiación se producen especies excitadas y ionizadas. Estas se rearreglan y originan otras especies como los radicales libres.

Uno de los efectos más importantes de la radiación ionizante producido en sustancias orgánicas, es la producción de radicales libres, los cuales pueden ser cuantificados y relacionados con la dosis recibida.

Si la acción de la radiación produce ionización de la molécula A, se forma un ion molecular positivo  $A^+$  y un electrón libre  $e^-$ . El electrón expulsado puede ser capturado rápidamente por otra molécula B transformándose en un ion molecular negativo  $B^-$ ; como resultado se tiene la formación de dos iones moleculares, uno positivo y otro negativo.



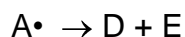
El tipo de ión molecular negativo que se forma, depende de las moléculas que rodean al electrón y de su afinidad por el mismo. El electrón libre también puede ser recapturado por el ion molecular positivo del cual fue expulsado, dando lugar a la regeneración de la molécula original, pero en una forma excitada.



Por otra parte, si la interacción de la radiación solamente produce la excitación de la molécula A, ésta puede sufrir la ruptura de enlaces para dar lugar a la formación de radicales libres.



o una redistribución de los enlaces para formar dos nuevas moléculas.



## Capítulo Segundo

### 2.1 Objetivos.

El objetivo de este trabajo es evaluar el efecto de la montmorillonita de sodio como catalizador y/o agente directriz de reacciones químicas, tanto en la radiólisis en estado sólido y en disolución acuosa del ácido fumárico, así como en las reacciones inducidas por el incremento en la temperatura, como ejemplos de reacciones que pudieron ser relevantes en el contexto de la evolución química.

### 2.2 Objetivos particulares.

- Estudiar la radiólisis gamma del ácido fumárico en estado sólido y disolución acuosa, en presencia y ausencia de montmorillonita de sodio.
- Evaluar el efecto causado en el ácido fumárico por aumento de la temperatura en presencia y ausencia de montmorillonita de sodio.
- Evaluar el desempeño del ácido fumárico analizado por EPR como posible dosímetro de radiación gamma.
- Proponer mecanismos que expliquen la radiólisis del ácido fumárico.

## Capítulo Tercero

### 3.1 Procedimiento experimental.

#### 3.1.1 Preparación de material de vidrio.

Con el fin de evitar errores experimentales debido al tipo de reacciones a estudiar, todo el material de vidrio utilizado se trató con las técnicas recomendadas en química de radiaciones. Este consiste en tratar el material, con un baño caliente de una mezcla de  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durante 30 minutos, seguido de un lavado con abundante agua bidestilada y finalmente el calentamiento en una mufla a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 minutos (Donnell & Sangster, 1970).

#### 3.1.2 Reactivos utilizados.

El agua juega un papel muy importante dentro de las reacciones en las cuales la fuente de energía es la radiación ionizante o en las cuales existe un equilibrio fisicoquímico, por ello fue necesario un tratamiento previo. El agua que se utilizó para las reacciones se tridestiló para evitar contaminaciones de compuestos orgánicos (O'Donell y Sangster, 1970)<sup>10</sup>.

La arcilla utilizada en todas las reacciones (montmorillonita de sodio SWy-1) se obtuvo de "Clay Minerals Repository of the Clay Minerals Society at the University of Missouri", de la cual se utilizó siempre el mismo lote y se sometió a un tratamiento con peróxido de hidrógeno con el fin de eliminar impurezas orgánicas.

Los reactivos utilizados fueron obtenidos de SIGMA y fueron de la más alta calidad disponible comercialmente.

---

<sup>10</sup> Véase apéndice (O'Donell y Sangster).

### 3.1.3 Preparación de muestras.

#### Preparación de ésteres metílicos.

Dado que las muestras obtenidas se monitorearan mediante cromatografía de gases y debido a que la columna con la cual se trabajó no separa en tiempos de retención ( $t_r$ ) cortos a los ácidos carboxílicos, se preparó su respectivo diéster metílico del ácido dicarboxílico ya que es más volátil que al ácido libre.

La técnica utilizada para la esterificación metílica de los ácidos fumárico, maléico succínico y málico, consistió en una esterificación de Fisher<sup>11</sup>.

Para la preparación del éster metílico de ácidos dicarboxílicos se utiliza metanol como reactivo y disolvente, con trifluoruro de boro ( $\text{BF}_3$ ) como catalizador de la siguiente manera:

Se pesan 200 mg del ácido correspondiente, se coloca en un tubo de cultivo cerrado con 2 ml de metanol- $\text{BF}_3$  al 50% p/p y 8 ml de metanol y se colocan a baño maría a 92 °C por 20 minutos, posteriormente se extrae tres veces con 20 ml de tolueno y 10 ml de agua cada vez, por último se seca con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro, se filtra y se evapora el disolvente.

Con el fin de asegurar la obtención de los ésteres a partir del ácido carboxílico, se realizaron pruebas de identificación mediante, cromatografía de gases (tiempo de retención) y cromatografía de gases-espectrometría de masas, al producto de reacción obtenido.

---

<sup>11</sup> Véase apéndice (Esterificación de Fisher).

A pesar de que la técnica de esterificación con  $\text{BF}_3$  como catalizador es la que se usó en todo el desarrollo experimental, (con el fin de identificar otros productos posibles de reacción ajenos a los productos formados tanto por la radiólisis como por aumento en la temperatura y no secundarios), se empleó otro método de esterificación de los ácidos dicarboxílicos utilizando HCl como catalizador, para compararlo con la primer técnica y restar de los cromatogramas señales de los productos extras por la esterificación.

#### **3.1.4 Cromatografía de Gases.**

Se utilizó un cromatógrafo SRI8610C equipado con un detector de ionización de flama, con una columna capilar de MXT - Volátiles con un largo de 30 m y un programa de temperatura iniciando con una isoterma 100 °C por 2 minutos, seguido por una rampa en aumento 10 °C por minuto hasta los 200 °C y finalizando con otra isoterma de 200 °C por 5 minutos, los gases empleados fueron: nitrógeno (gas acarreador) 8 psi, hidrógeno 19 psi y aire 7 psi. Se inyectó 1  $\mu\text{L}$  de muestra.

#### **3.1.5 Cromatografía de Gases – Espectrometría de Masas.**

Para la identificación de muestras mediante CG-EM se utilizó un sistema compuesto por un cromatógrafo “Agilent Technologies 6850” con una columna capilar 19091S-433E de 30m HP-5MS con un programa de temperatura iniciando con una isoterma 70 °C por 2 minutos, seguido por una rampa en aumento 10°C por minuto hasta los 230 °C y finalizando con otra isoterma de 230 °C por 1 minuto, acoplado a un detector “Agilent Technologies 5975C VL MSD, Triple-Axis Detector”, utilizando He como gas acarreador.

### 3.1.6 Elaboración de curvas de calibración mediante cromatografía de gases.

Para la cuantificación del ácido fumárico remanente de reacción por cromatografía de gases, se elaboró una curva patrón (área *versus* concentración).

Para elaborar la curva de calibración del éster, se utilizó un estándar puro en disoluciones acuosas a distintas concentraciones desde  $10^{-3}$  hasta 0.02 M, obteniendo por triplicado el tiempo de retención y el área.

### 3.1.7 Dosimetría.

Debido a que una fuente de radiación como la que se utilizó ( $^{60}\text{Co}$ ) tiene una dosis variable descendente<sup>12</sup>, para conocer la dosis de radiación a la cual fueron sometidas nuestras muestras, se utilizó un dosímetro denominado Dosímetro de Fricke modificado, el cual se basa en medir mediante espectroscopía UV a 304 nm la oxidación de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  por efecto de la radiación en una disolución<sup>13</sup> ácida de sulfato ferroso y sulfato cúprico, posteriormente los datos que arrojó tal estudio se sustituyeron en la siguiente ecuación (Ecuación 1):

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

**Ecuación 1. Ecuación para el cálculo de dosis mediante un dosímetro de Fricke modificado**

Donde:

D= dosis en rad.

N=número de Avogadro ( $6.023 \times 10^{23}$  moléculas/mol).

OD= densidad óptica.

$\epsilon$ =coeficiente de extinción molar ( $2197 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ ).

$\rho$ =densidad de la disolución (1.024 g/mol).

G=rendimiento radioquímico del  $\text{Fe}^{3+}$  (0.66 moléculas).

f=factor de conversión de rad a eV/ml ( $6.245 \times 10^{13}$  eV /g rad).

---

<sup>12</sup> Véase apéndice. (Decaimiento radioactivo del  $^{60}\text{Co}$ ).

<sup>13</sup> La solución que se utilizó tiene la siguiente composición:  
 $\text{FeSO}_4$  (1 mmol),  $\text{CuSO}_4$  (10 mmol) y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (5 mmol).

La razón de dosis se evaluó mediante la pendiente de una recta obtenida del gráfico (Dosis promedio a distintos tiempos *versus* Tiempo de irradiación), de esta forma se incluye el error sistemático y estadístico de las mediciones obteniendo un valor de la razón de dosis representativo.

### 3.1.8 Irradiación gamma de muestras.

Las muestras se irradiaron en un irradiador gamma (Gammabeam PT 651 Figura 16), cargado con fuentes de  $^{60}\text{Co}$  colocadas en forma de V (Figura 17), localizado en el Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM.

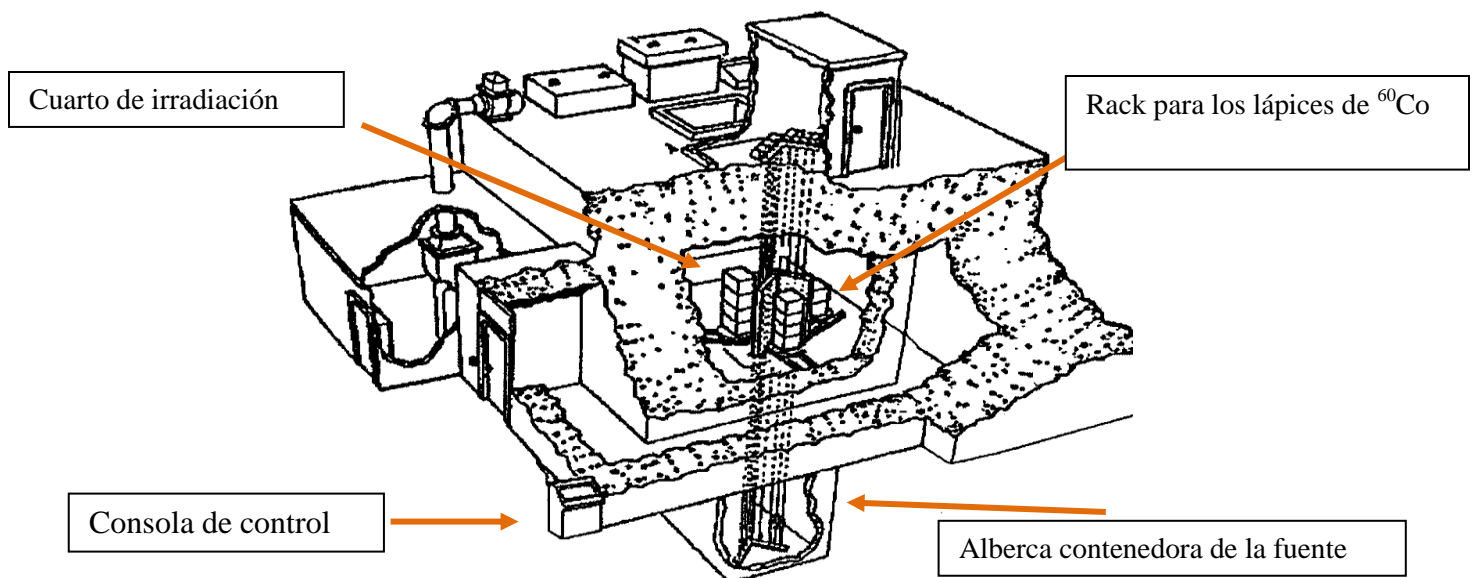


Figura 16. Esquema estructural del irradiador gammabeam PT 651.

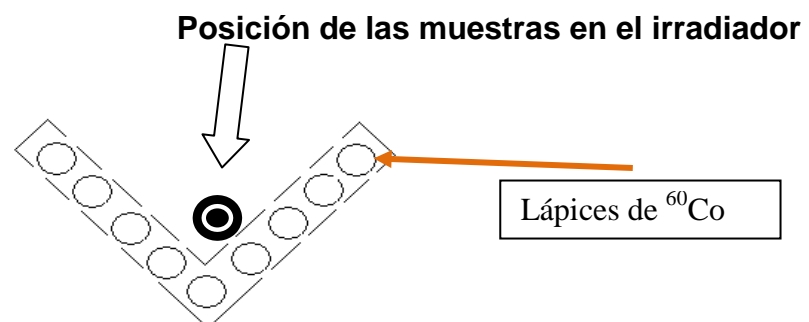


Figura 17. Posición física de las fuentes de radiación dentro del irradiador.



### 3.1.9 Estudios del efecto de la radiación ionizante en ácido fumárico.

Se realizaron cuatro tipos de experimentos.

- A. Ac. fumárico en estado sólido.
- B. Ac. fumárico en presencia de arcilla en estado sólido en proporción 1:3 ácido fumárico: arcilla.
- C. Ac. fumárico en disolución acuosa 0.1 M saturada con argón.
- D. Ac. fumárico en presencia de arcilla en disolución acuosa 0.1 M saturada con argón.

Cada muestra se sometió al siguiente procedimiento:

- 1) Se colocaron las diferentes mezclas de reacción en tubos de cultivo, posteriormente fueron saturadas con argón (gas) y mezclados para homogenizar. Los tubos se irradiaron como se indicó en el apartado anterior.
  - a) 0.200 g de ácido fumárico.
  - b) 0.200 g de ácido fumárico y 10 ml de agua tridestilada.
  - c) 0.600 g de arcilla y 0.200 g de ácido fumárico perfectamente mezclados.
  - d) 0.200 g de ácido Fumárico, 0.600 g de arcilla y 10 ml de agua tridestilada.
- 2) Una vez irradiadas las muestras, se separó el ácido fumárico del sedimento, posteriormente se agregaron 2 ml de metanol-BF<sub>3</sub> y 8 ml de metanol. La mezcla se agitó por 2 minutos y, posteriormente se colocó a baño María a 92 °C por 5 minutos, se midió el volumen final y se analizó por triplicado mediante CG. (cromatografía de gases).

### **3.1.10 Estudios sobre el efecto causado por el aumento en la temperatura en el ácido fumárico.**

Los experimentos se realizaron en dos series, sin arcilla y con montmorillonita.

1. Se colocaron 0.600 g de arcilla y 0.200 g de ácido fumárico perfectamente mezclados, en un tubo de cultivo cerrado, el cual se colocó a calentamiento en una estufa a 180 °C durante 48, 72 y 120 horas.
2. Una vez cumplido el tiempo de reacción, se retiraron los tubos de la estufa y se dejaron enfriar a temperatura ambiente, posteriormente se agregaron 2 ml de metanol-BF<sub>3</sub> al 50% p/p y 8 ml de metanol, se agitó por 2 minutos y se separó del sedimento de la fase líquida, posteriormente se colocaron a baño María a 92 °C por 5 minutos, se midió el volumen final y se analizó por triplicado mediante C.G.

### **3.1.11 Monitoreo de muestras irradiadas mediante EPR.**

Las muestras irradiadas en estado sólido se analizaron por EPR en un espectrómetro “**Jeol JES-TE300**” en el Instituto de Química, UNAM, operando en la banda X con una frecuencia de 100 kHz de modulación y de una cavidad cilíndrica en el modo TE<sub>011</sub>. La calibración del campo magnético se hizo con un gausímetro, “Jeol ES-FC5”. Con el fin de lograr una geometría reproducible en la cavidad, las muestras se colocaron (0.2 g) en una celda de cuarzo tipo plana y se midieron a temperatura ambiente. Los ajustes del espectrómetro para todos los espectros fueron los siguientes: 334.4 ± 10 mT; 8 mW de potencia de microondas, horno de microondas de frecuencia 9,43 GHz, modulación de ancho, 0.125 mT; constante de tiempo, 0,1 s; amplitud 200; tiempo de barrido 120 s; 13 escaneos.

## Capítulo Cuarto

### 4.1 Resultados.

Para la identificación de los ésteres metílicos de los ácidos fumárico, maléico, succínico, y málico, mediante cromatografía de gases y espectrometría de masas, se obtuvieron sus tiempos de retención (Tabla 6) y sus respectivos espectros de masas<sup>14</sup> (Figuras 18, 19, 20 y 21).

Se determinó el rendimiento de la reacción de esterificación del ácido fumárico mediante el sólido purificado por cristalización, el cual oscila en un intervalo de 90 a 95 %.

**Tabla 6. Tiempos de retención promedio.**

| Diéster metílico | t <sub>R</sub> (minutos)        |
|------------------|---------------------------------|
| fumarato         | 6.14, <b>6.71</b> <sup>15</sup> |
| maleato          | 5.27                            |
| succinato        | 6.31                            |
| malato           | 7.87                            |

<sup>14</sup> Véase apéndice (Interpretación de la espectrometría de masas).

<sup>15</sup> Valor para la curva de calibración.

Sample Name: Esterificacion  
Misc Info : Dimetilmaleato

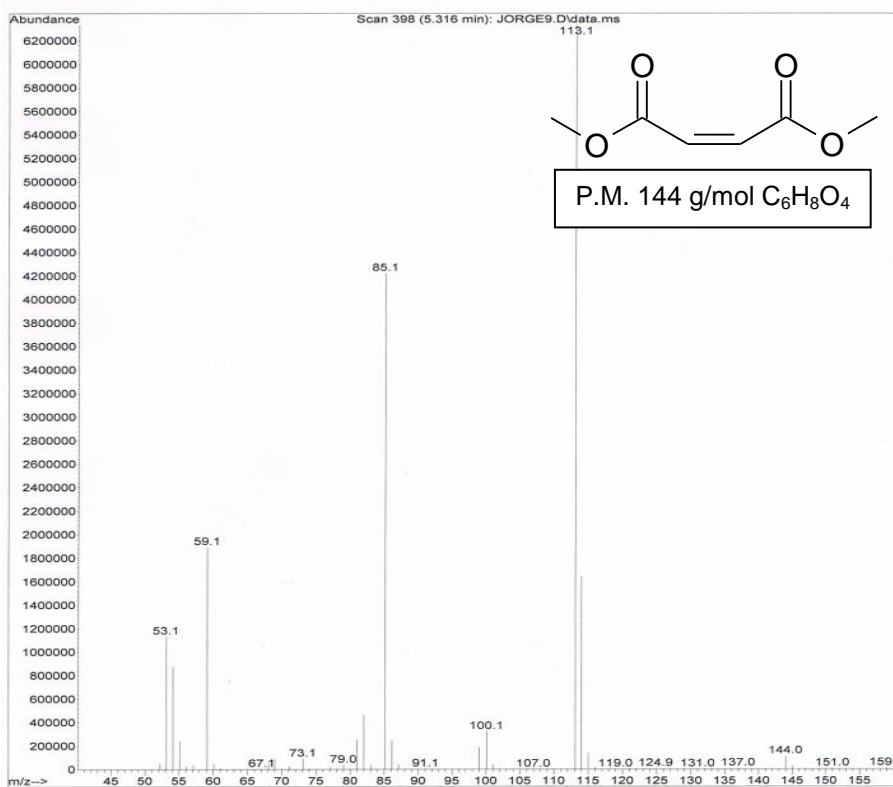


Figura 18. Espectro de masas del éster dimetílico del ácido maléico.

Sample Name: Esterificacion  
Misc Info : Dimetilfumarato

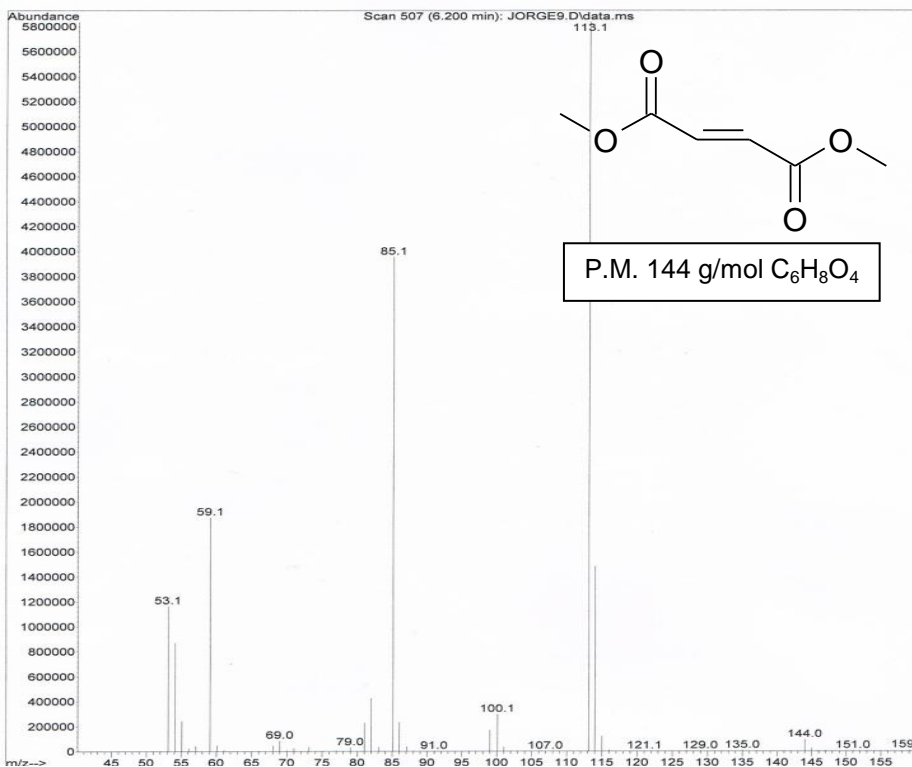


Figura 19. Espectro de masas del éster dimetílico del ácido fumárico.

Sample Name: Esterificacion  
Misc Info : Dimetilsuccinato

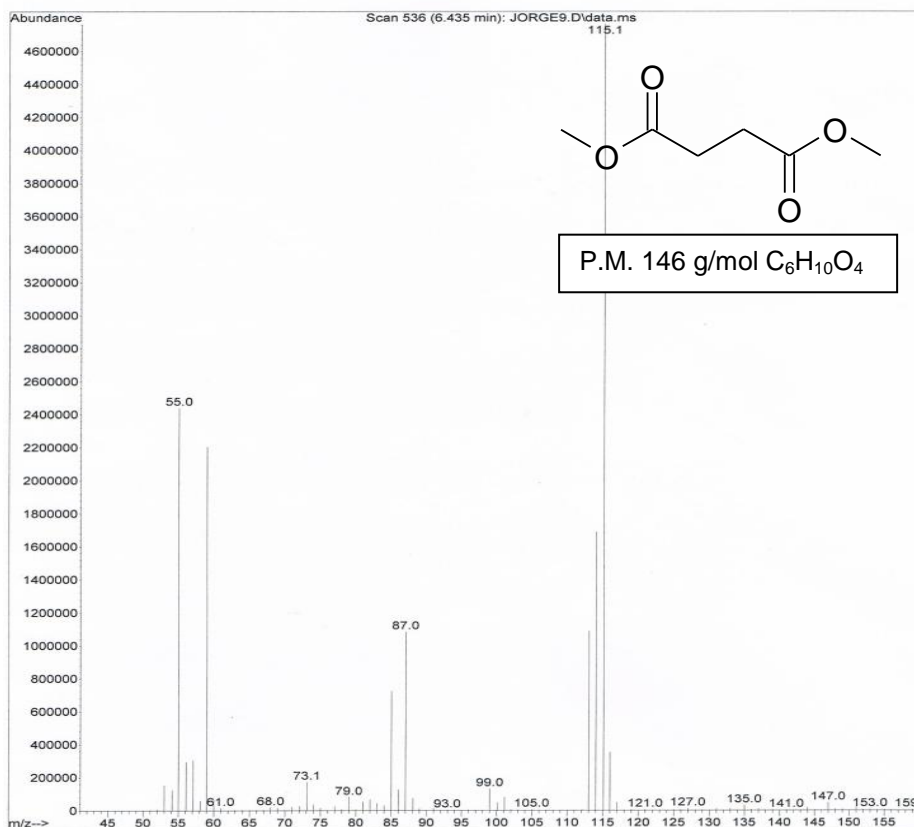


Figura 20. Espectro de masas del éster dimetílico del ácido succínico.

Sample Name: Esterificacion  
Misc Info : Dimetilmalato

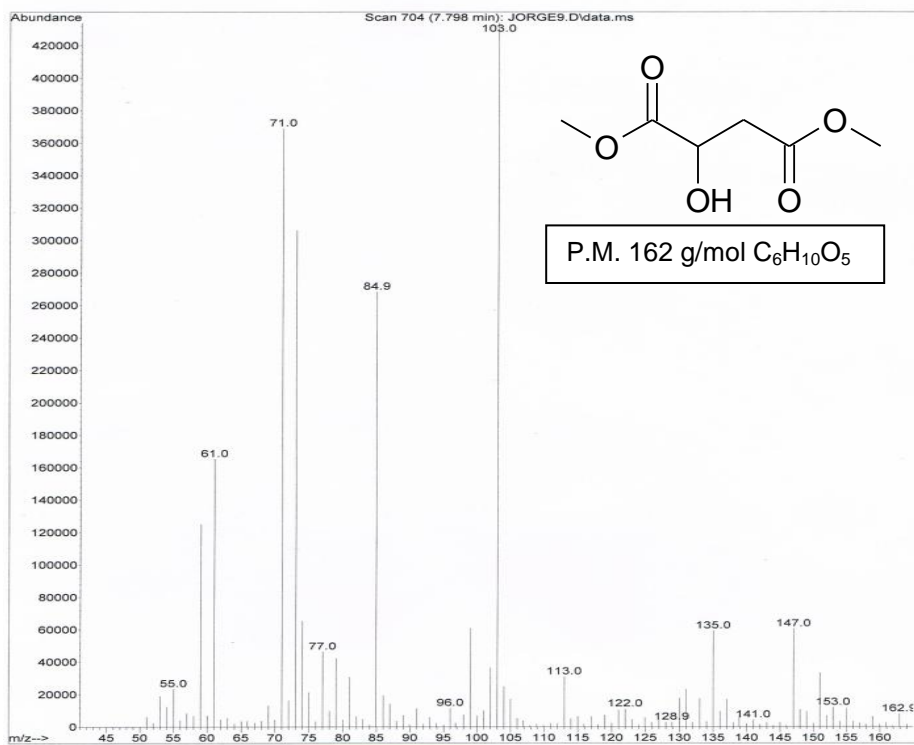
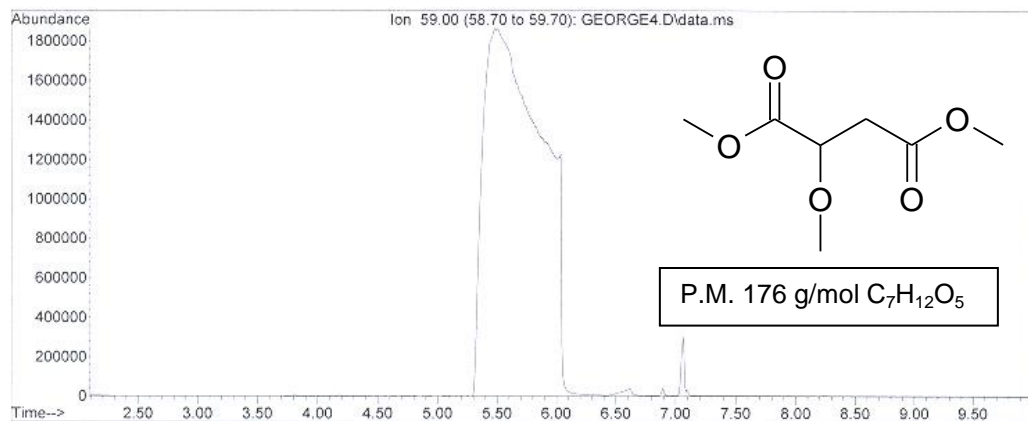
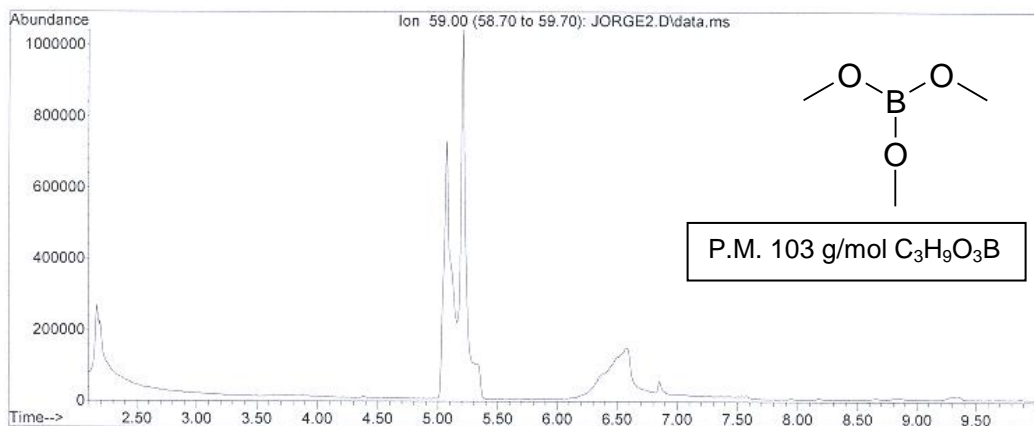


Figura 21. Espectro de masas del éster dimetílico del ácido málico.

El cromatograma de la esterificación metílica del estándar del ácido fumárico con metanol y HCl como catalizador (Figura 22a) y el cromatograma de la esterificación metílica del estándar del ácido fumárico con metanol y BF<sub>3</sub> (Figura 22b) nos indican la formación dos productos adicionales a la esterificación: el ácido 2-metoxisuccínico y el trimetil éster del ácido bórico con tiempos de retención de 7.06 y 2.17 minutos, respectivamente, en cantidad de trazas, por lo que estos dos productos no se tomarán en cuenta como productos de los estudios con radiación ionizante o aumento de temperatura.



**Figura 22a. Traza de iones totales de los productos de la esterificación del ácido fumárico con HCl.**



**Figura 22b. Traza de iones totales de los productos de la esterificación del ácido fumárico con BF<sub>3</sub>.**

#### 4.1.1 Elaboración de curvas de calibración mediante cromatografía de gases.

##### Cuantificación:

Se prepararon disoluciones del estándar del fumarato de dimetilo a distintas concentraciones, desde  $1 \times 10^{-3}$  M hasta 0.02 M; se determinaron las distintas áreas, se repitió por triplicado cada punto, tomando el promedio de estos valores se elaboró la curva patrón (área vs concentración) los resultados son los siguientes (Tabla 7):

Tabla 7. Resultados del análisis por cromatografía de gases (fumarato de dimetilo).

|                 | 0.001M |     | 0.005M |      | 0.01M  |      | 0.015M |      | 0.02M  |       |
|-----------------|--------|-----|--------|------|--------|------|--------|------|--------|-------|
|                 | Área   | Tr  | Área   | Tr   | Área   | Tr   | Área   | Tr   | Área   | Tr    |
| 1               | 8.53   | 7   | 54.2   | 6.76 | 155.7  | 6.6  | 319.75 | 6.55 | 347.81 | 6.633 |
| 2               | 9.22   | 6.7 | 59.36  | 6.7  | 155.72 | 6.68 | 199.3  | 7.43 | 290.15 | 6.8   |
| 3               | 7.21   | 6.4 | 52.45  | 6.4  | 158.57 | 7.23 | 304.97 | 6.33 | 437.3  | 6.51  |
| <b>Promedio</b> | 8.32   | 6.7 | 55.33  | 6.62 | 156.66 | 6.83 | 274.67 | 6.77 | 358.42 | 6.64  |

Con los cuales se elaboró la siguiente (Figura 23):

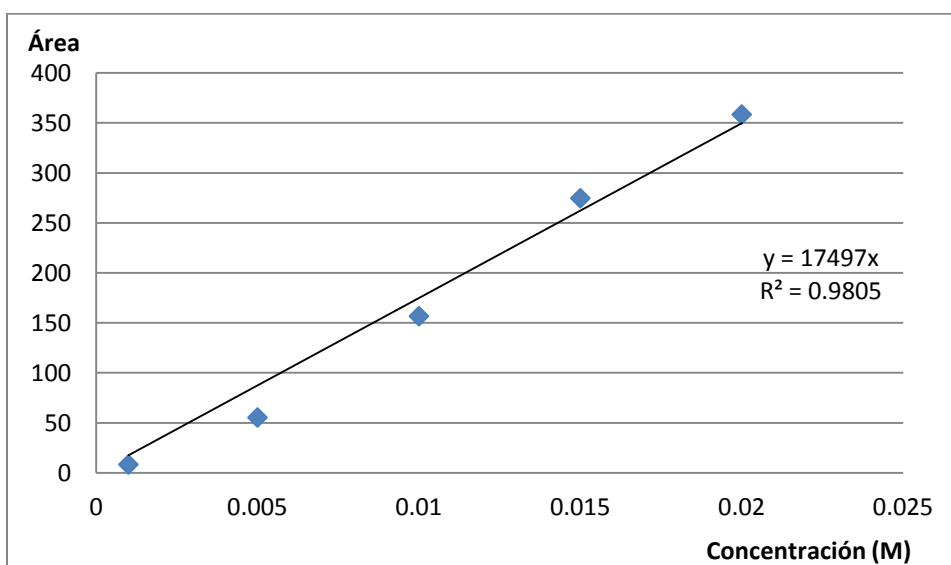


Figura 23. Curva de calibración del fumarato de dimetilo.

Donde:

$$\text{Concentración} = \frac{\text{Área} \times 10}{17497}$$

Con un factor de correlación de **0.9805**

#### 4.1.2 Dosimetría.

Se realizó la dosimetría para dos posiciones en el irradiador (6 y 8), para hacer el cálculo de la razón de dosis se monitorearon por duplicado tres diferentes lapsos de tiempo (15, 25 y 45 min), los datos obtenidos por espectroscopia UV a 304 nm para el dosímetro de Fricke modificado se muestran en las Tabla 8 y 9.

**Tabla 8. Densidades ópticas obtenidas para la posición 6.**

| Posición | Tiempo (min) |            |            |
|----------|--------------|------------|------------|
|          | 15           | 25         | 45         |
| 1        | 0.4801       | 0.7813     | 1.3267     |
| 2        | 0.488        | 0.7678     | 1.3126     |
| 3        | 0.484        | 0.7745     | 1.3196     |
| promedio | 0.48403333   | 0.77453333 | 1.31963333 |

**Tabla 9. Densidades ópticas obtenidas para la posición 8.**

| Posición | Tiempo (min) |        |        |
|----------|--------------|--------|--------|
|          | 15           | 25     | 45     |
| 1        | 0.529        | 0.8766 | 1.4586 |
| 2        | 0.5391       | 0.8646 | 1.452  |
| 3        | 0.534        | 0.8706 | 1.4553 |
| promedio | 0.53403333   | 0.8706 | 1.4553 |

Según la ecuación y sustituyendo todas las constantes obtenemos lo siguiente:

$$\text{Dosis: } \frac{(6.023 \times 10^{23} \text{ moléculas mol}^{-1}) \text{ DO (100 eV)}}{(2197 \text{ l mol}^{-1} \text{cm}^{-1})(1 \text{ cm})(1.024 \text{ g mL}^{-1})(1000 \text{ mL})(0.66 \text{ moléculas})(6.24 \times 10^{13} \text{ eVg}^{-1} \text{rad}^{-1})}$$

$$\text{Dosis: } \frac{6.02 \times 10^{25} \text{ (DO)}}{9.265 \times 10^{19}} \text{ rad}$$

Tomando el valor de las constantes e introduciendo el valor de corrección de rad a Gy, que es la unidad que se utiliza en Química de Radiaciones, se tiene:



Dosis:  $(649737.58 \text{ rad}) (\text{Gy}/100\text{rad}) = 6.4973 \text{ Gy}$

Dosis: 6.4973 Gy x **DO**.

La cual se utilizó para el cálculo particular de cada dosis con los valores promedio los resultados se muestran en las siguientes tablas (10 y 11).

Tabla 10. Dosis obtenida para la posición 6.

| Tiempo (min) | Posición 6 |
|--------------|------------|
| 0            | 0          |
| 15           | 3.144      |
| 25           | 5.032      |
| 45           | 8.573      |

Tabla 11. Dosis obtenida para la posición 8.

| Tiempo (min) | Posición 8 |
|--------------|------------|
| 0            | 0          |
| 15           | 3.469      |
| 25           | 5.656      |
| 45           | 9.455      |

Con los cuales se realizó el gráfico de la dosis promedio a distintos tiempo *versus* tiempo de irradiación (Figura 24), para obtener finalmente el valor de la razón de dosis para cada posición mediante la pendiente de recta obtenida.

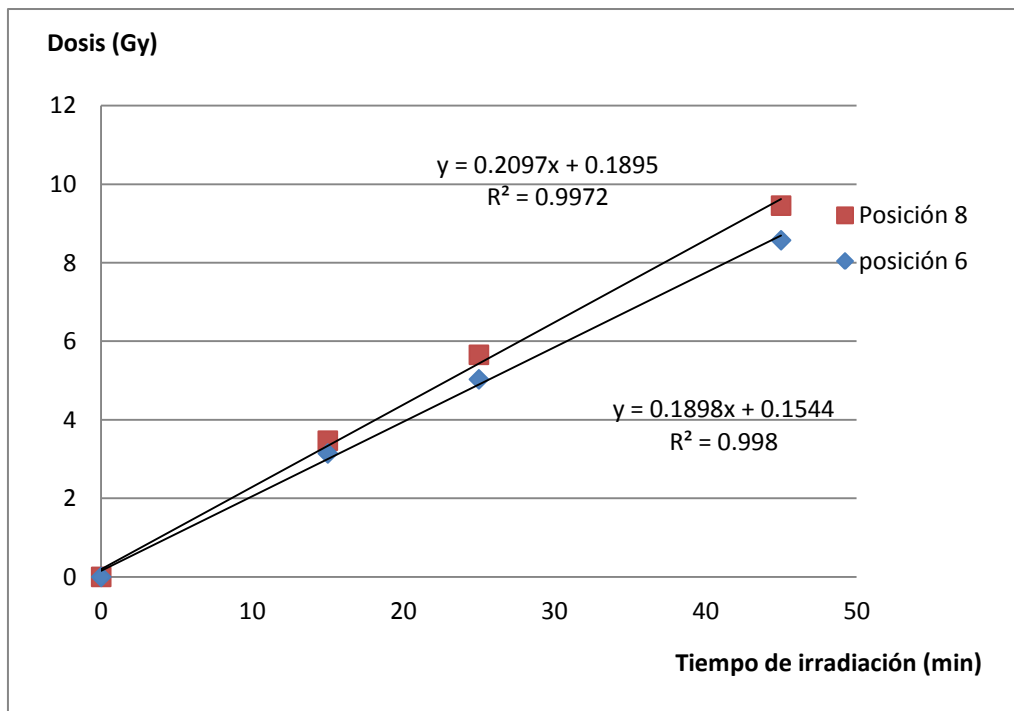


Figura 24. Gráfico para el cálculo de razón de dosis.

La Tabla 12 muestra los valores de la razón de dosis obtenidos para cada punto.

**Tabla 12. Razones de dosis obtenidos.**

| Posición | Ecuación         | Razón de dosis (Gy/min) |
|----------|------------------|-------------------------|
| 6        | $y=0.189x+0.154$ | 189                     |
| 8        | $y=0.209x+0.189$ | 209                     |

#### 4.1.3 Estudios del efecto de la radiación ionizante en ácido fumárico.

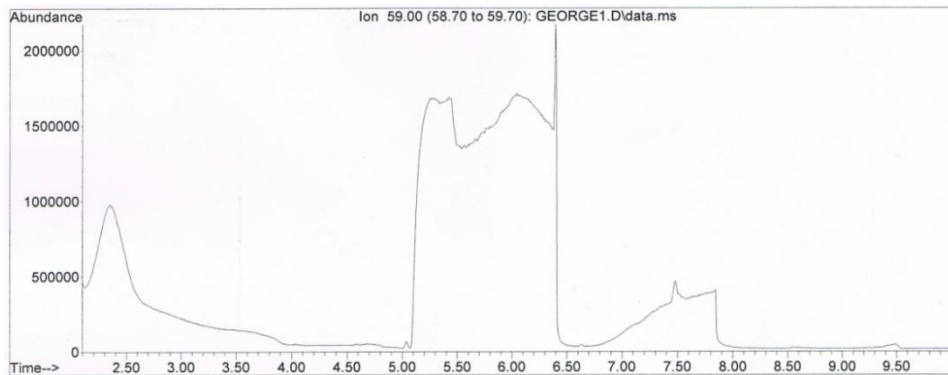
La Tabla 13 resume los productos de reacción obtenidos en las 4 líneas (A, B, C y D), los cuales se identificaron mediante cromatografía de gases por los tiempos de retención (Figuras 25, 26, 27 y 28) y espectrometría de masas (Figuras 44 a 54)<sup>16</sup>.

**Tabla 13. Tiempos de retención de los esteres de los productos formados inducidos por la radiación ionizante.**

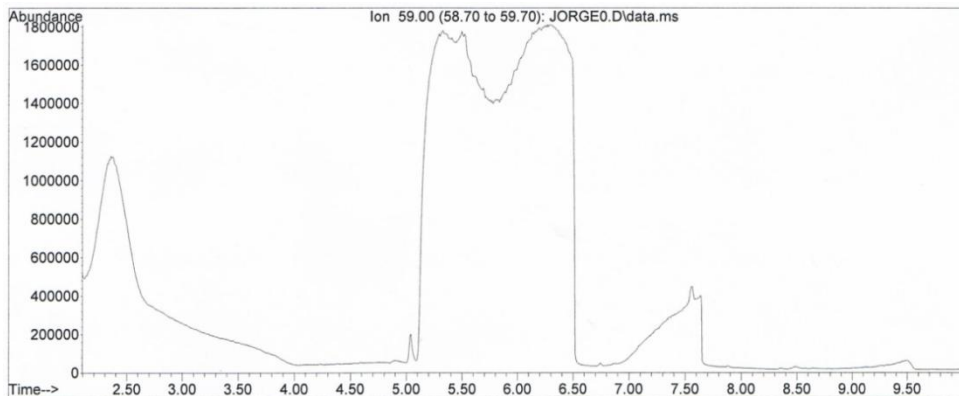
| Dosis<br>62 kGy | DMM  | DMF  | DMS  |
|-----------------|------|------|------|
| A               | 5.2  | 6.06 | 6.4  |
| B               | 5.29 | 6.15 | 0    |
| C               | 5.23 | 5.86 | 5.94 |
| D               | 5.31 | 6.02 | 6.30 |

**DMM: maleato de dimetilo, DMF: fumarato de dimetilo, DMS: succinato de dimetilo.**

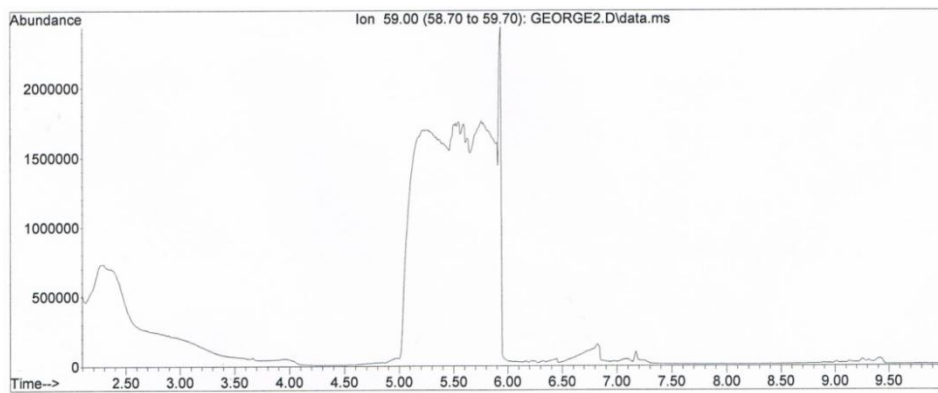
<sup>16</sup> Véase apéndice (Espectros de fragmentación).



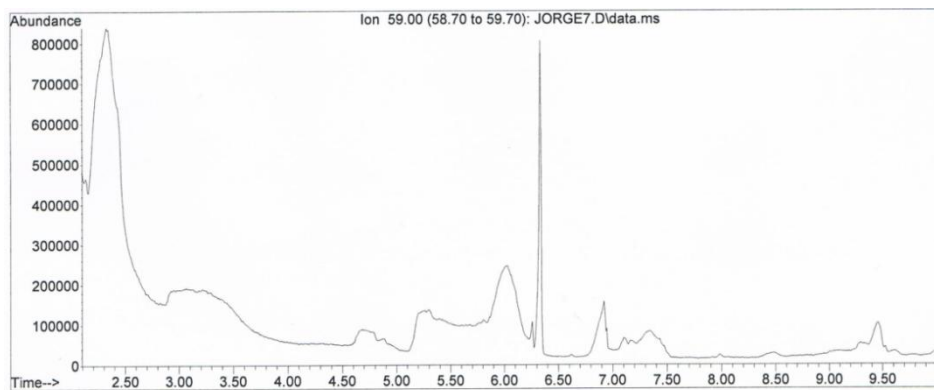
**Figura 25. Traza de los iones totales, obtenido de la línea A.**



**Figura 26. Traza de los iones totales, obtenido de la línea B.**



**Figura 27. Traza de los iones totales, obtenido de la línea C.**

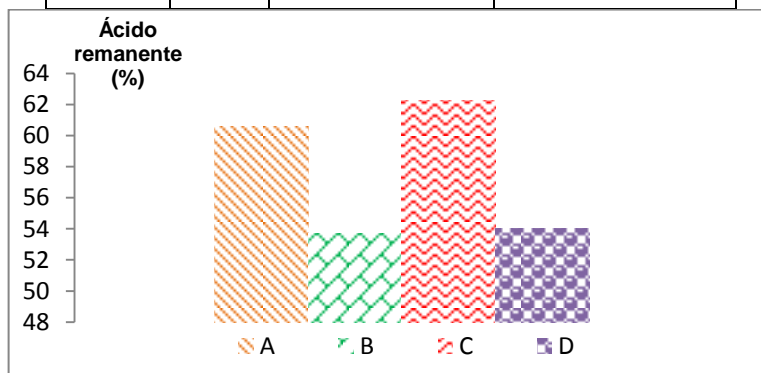


**Figura 28. Cromatograma de los iones totales, obtenido de la línea D.**

Respecto al ácido fumárico remanente de reacción se obtuvieron las siguientes áreas (Tabla 14), las cuales al ser introducidas en nuestra curva de calibración se obtuvieron cuantificando el ácido remanente en la reacción.

**Tabla 14. Resultados cromatografía de gases para el fumarato de dimetilo.**

| <b>Dosis<br/>62 kGy</b> | <b>área</b>  | <b>Concentración<br/>(M)</b> | <b>Remanente (%)</b> |
|-------------------------|--------------|------------------------------|----------------------|
| A                       | <b>164.3</b> | <b>0.0939</b>                | <b>60.59</b>         |
| B                       | <b>145.5</b> | <b>0.0831</b>                | <b>53.68</b>         |
| C                       | <b>168.7</b> | <b>0.0964</b>                | <b>62.27</b>         |
| D                       | <b>150.1</b> | <b>0.085</b>                 | <b>54</b>            |



#### **4.1.4 Estudios sobre el efecto causado en el ácido fumárico por calentarlo a 180 °C por diferentes lapsos de tiempo.**

Las Tablas 15 y 16 muestran los productos de reacción obtenidos en las dos líneas de trabajo a distintos tiempo de reacción, los cuales se identificaron mediante cromatografía de gases con el tiempo de retención (Figura 29, 30 y 31 para los experimentos sin arcilla y 32, 33 y 34 para los experimento con arcilla) además con espectrometría de masas con el patrón de fragmentación (Figuras 55,

a la 60 para los experimentos sin arcilla y 61 a la 76 para los experimento con arcilla)<sup>17</sup>.

**Tabla 15. Productos formados por el efecto del calentamiento en la termólisis del ácido fumárico a 180 °C.**

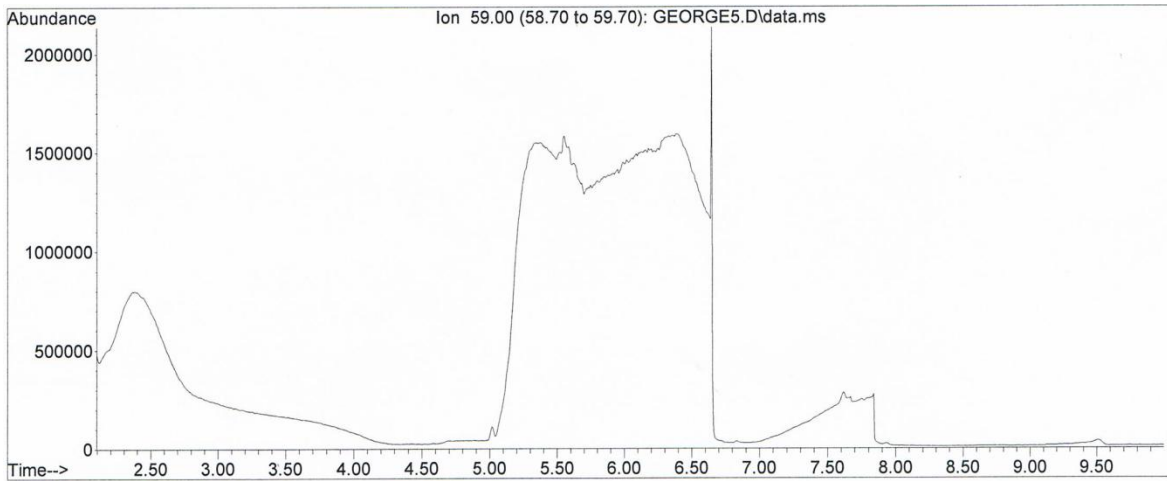
| Tiempo de reacción (h) | DMM         | DMF         | DMS | DMMS | DMMIa | Ácido (Ita, Mesa o Citra) |
|------------------------|-------------|-------------|-----|------|-------|---------------------------|
| 48                     | <b>5.35</b> | <b>6.36</b> | -   | -    | -     | -                         |
| 72                     | <b>5.29</b> | <b>6.18</b> | -   | -    | -     | -                         |
| 120                    | <b>5.29</b> | <b>6.32</b> | -   | -    | -     | -                         |

**Tabla 16. Productos formados por el efecto del calentamiento en la termólisis del ácido fumárico a 180 °C en presencia de arcilla.**

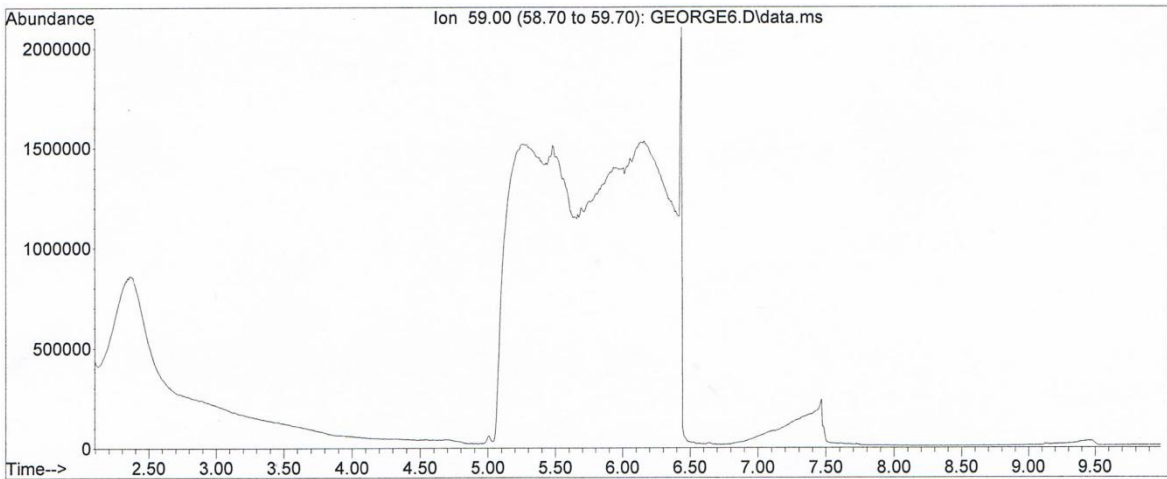
| Tiempo de reacción (h) | DMM         | DMF         | DMS         | DMMS         | DMMIa       | Ácido (Ita, Mesa o Citra) |
|------------------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|---------------------------|
| 48                     | <b>5.25</b> | <b>6.16</b> | <b>6.34</b> | <b>6.58</b>  | -           | <b>6.87</b>               |
| 72                     | <b>5.35</b> | <b>6.15</b> | <b>6.47</b> | <b>6.711</b> | -           | <b>6.99</b>               |
| 120                    | <b>5.21</b> | <b>6.18</b> | <b>6.44</b> | <b>6.67</b>  | <b>7.87</b> | <b>6.95</b>               |

DMM: maleato de dimetilo, DMF: fumarato de dimetilo, DMS: succinato de dimetilo, DMMS: - 2-metil succinato de dimetilo, DMMIa: malato de dimetilo, Ita: ácido itacónico, Mesa: ácido mesacónico, Citra: ácido citracónio

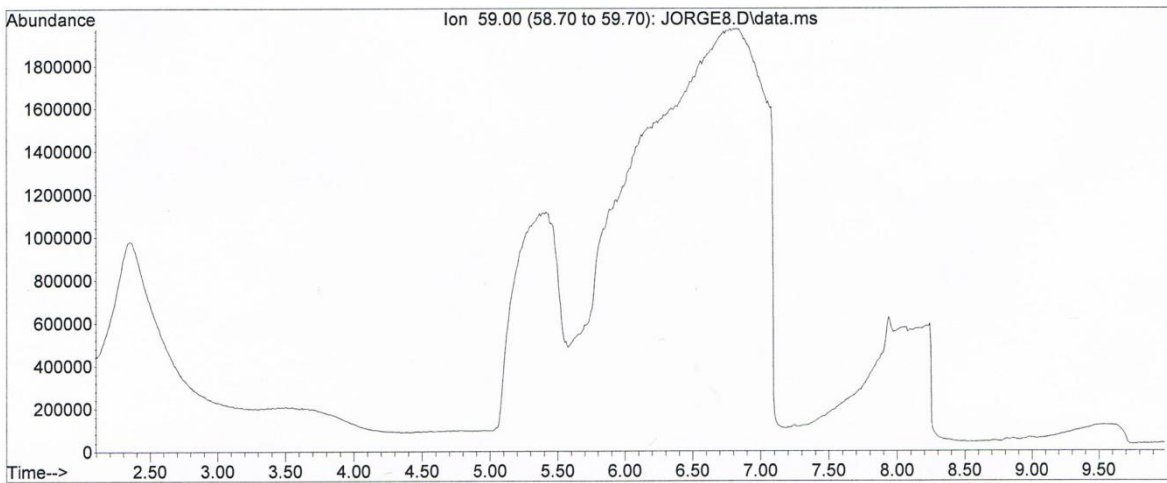
<sup>17</sup> Véase apéndice (Espectros de fragmentación).



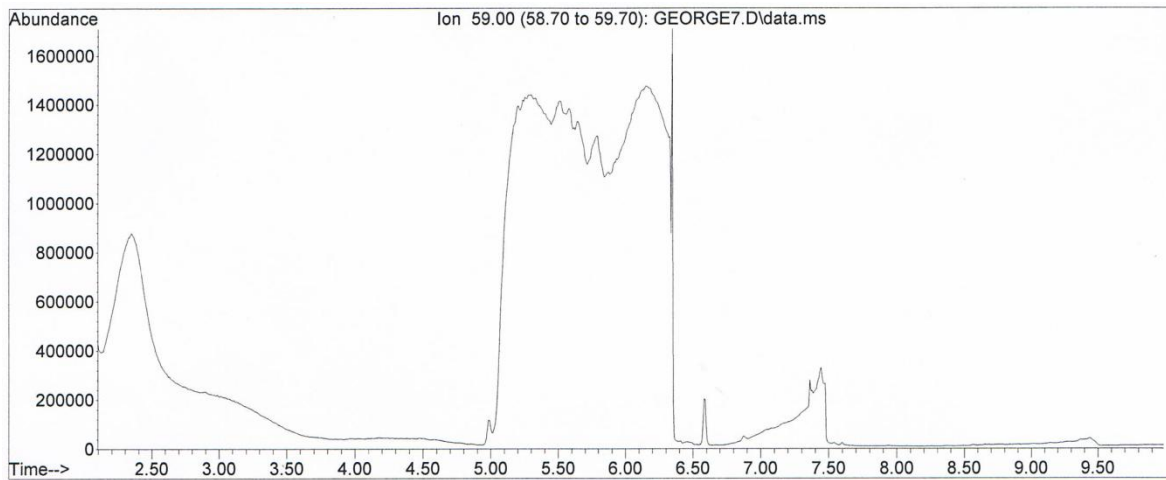
**Figura 29. Traza de los iones totales obtenido en 48 h sin arcilla.**



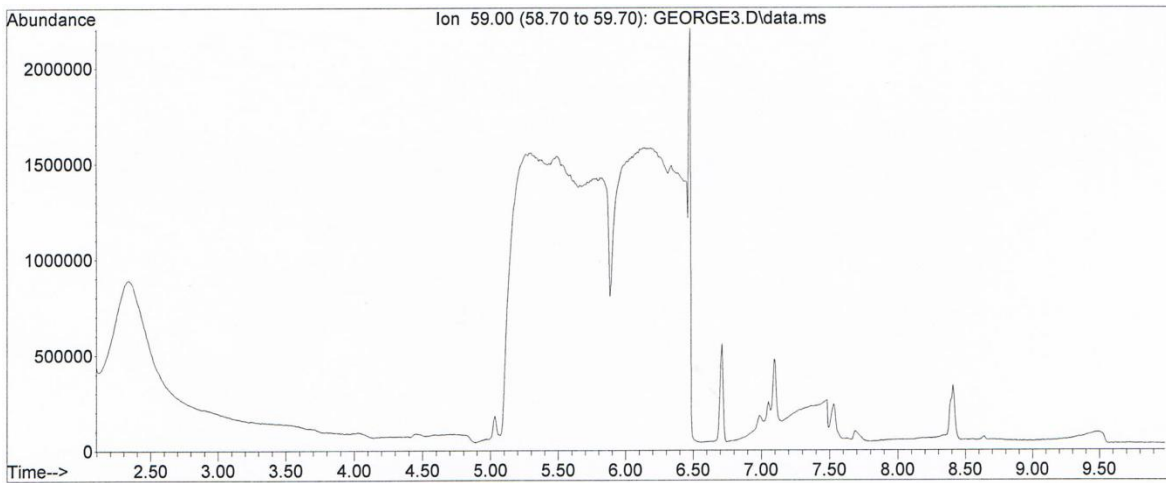
**Figura 30. Traza de los iones totales obtenido en 72 h sin arcilla.**



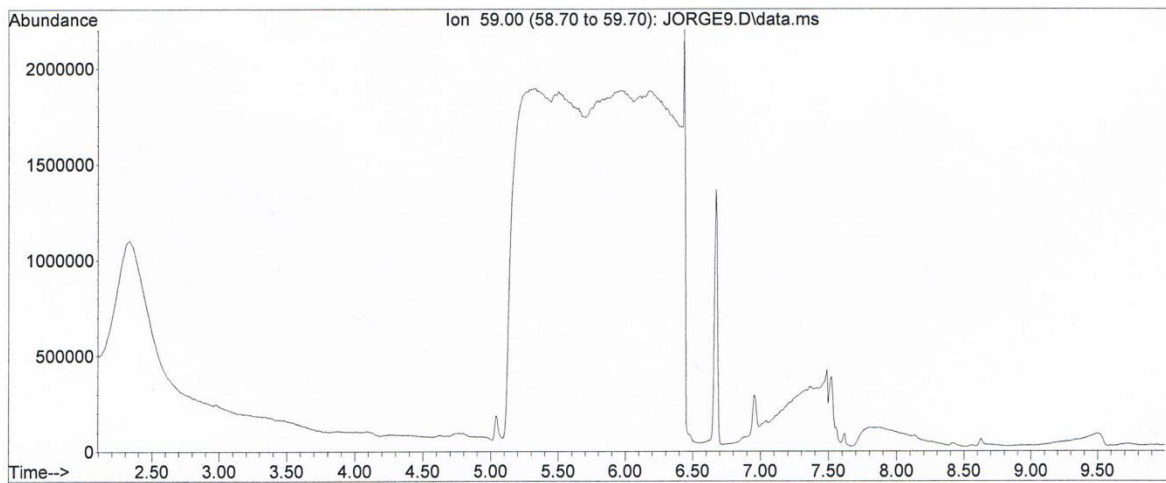
**Figura 31. Traza de los iones totales obtenido en 120 h sin arcilla.**



**Figura 32. Traza de los iones totales obtenido en 48 h con arcilla.**



**Figura 33. Traza de los iones totales obtenido en 72 h con arcilla.**

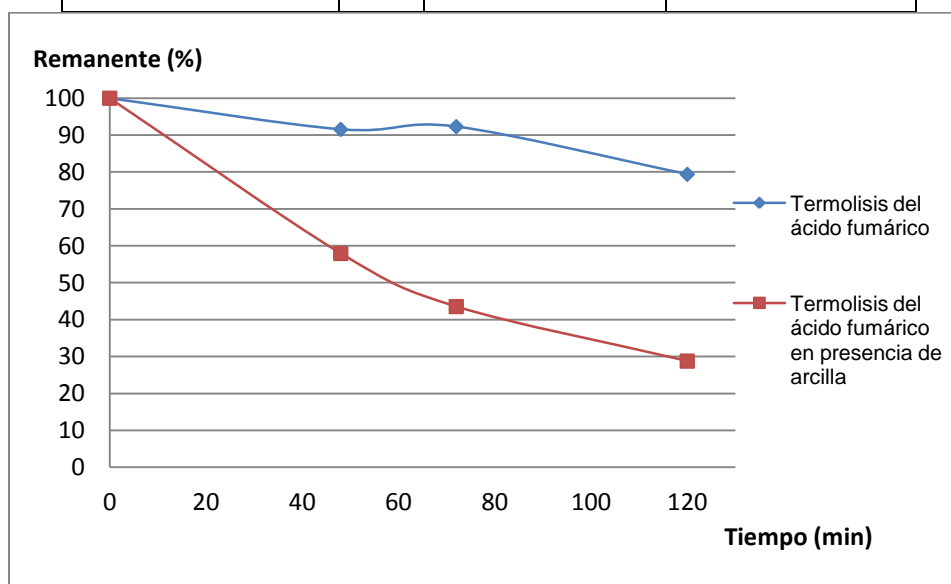


**Figura 34. Traza de los iones totales obtenido en 120 h con arcilla.**

De igual manera que en los experimentos con radiación ionizante, se cuantificó el ácido fumárico remanente de reacción mediante la curva de calibración, se obtuvieron las siguientes áreas (Tabla 17).

**Tabla 17. Resultados cromatografía de gases para el fumarato de dimetilo.**

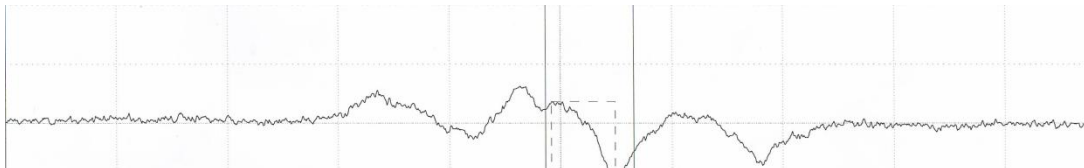
| <b>Serie</b>             | <b>área</b> | <b>Concentración (M)</b> | <b>Remanente (%)</b> |
|--------------------------|-------------|--------------------------|----------------------|
| <b>48 h</b>              | <b>327</b>  | <b>0.0186</b>            | <b>91.56</b>         |
| <b>48 h con arcilla</b>  | <b>207</b>  | <b>0.0118</b>            | <b>57.96</b>         |
| <b>72 h</b>              | <b>230</b>  | <b>0.0131</b>            | <b>92.30</b>         |
| <b>72h con arcilla</b>   | <b>153</b>  | <b>0.0087</b>            | <b>43.57</b>         |
| <b>120 h</b>             | <b>284</b>  | <b>0.0162</b>            | <b>79.38</b>         |
| <b>120 h con arcilla</b> | <b>103</b>  | <b>0.0058</b>            | <b>28.80</b>         |



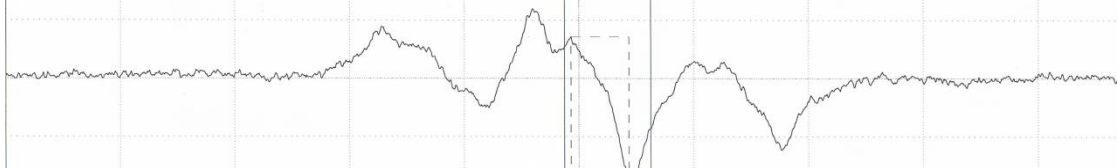
#### **4.1.5 Monitoreo de muestras irradiadas mediante EPR.**

La tabla 18 contiene los resultados de la intensidad de la altura de pico a pico (peak H) de la primera derivada, obtenido de los respectivos espectros de EPR (Figuras 35, 36, 37, 38 y 39) de las muestras de ácido fumárico irradiadas en sólido monitoreadas a 295 K.

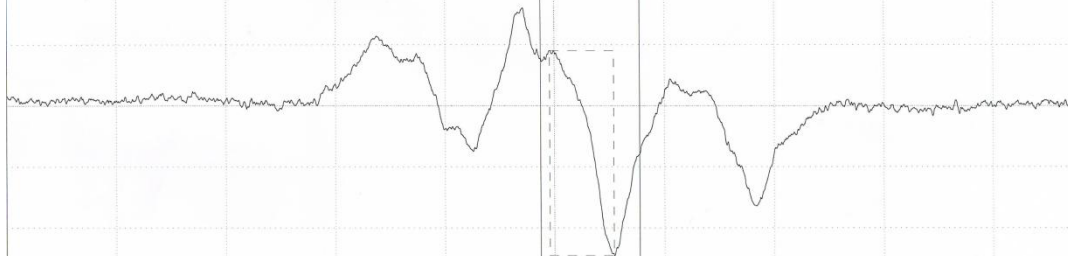




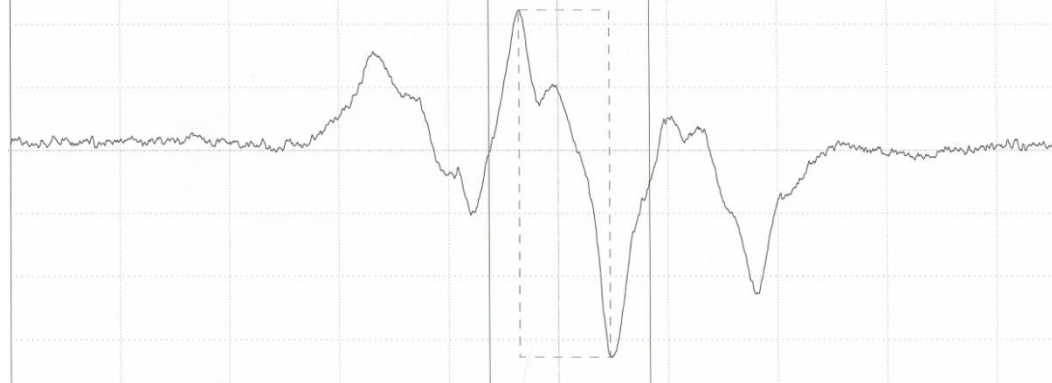
**Figura 35. Espectro de EPR a 12.54 kGy.**



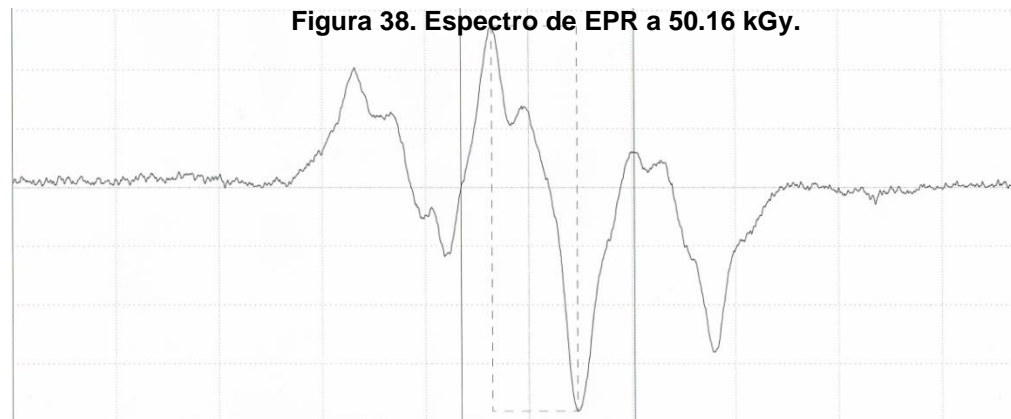
**Figura 36. Espectro de EPR a 22.68 kGy.**



**Figura 37. Espectro de EPR a 34.02 kGy.**



**Figura 38. Espectro de EPR a 50.16 kGy.**



**Figura 39. Espectro de EPR a 56.7 kGy.**

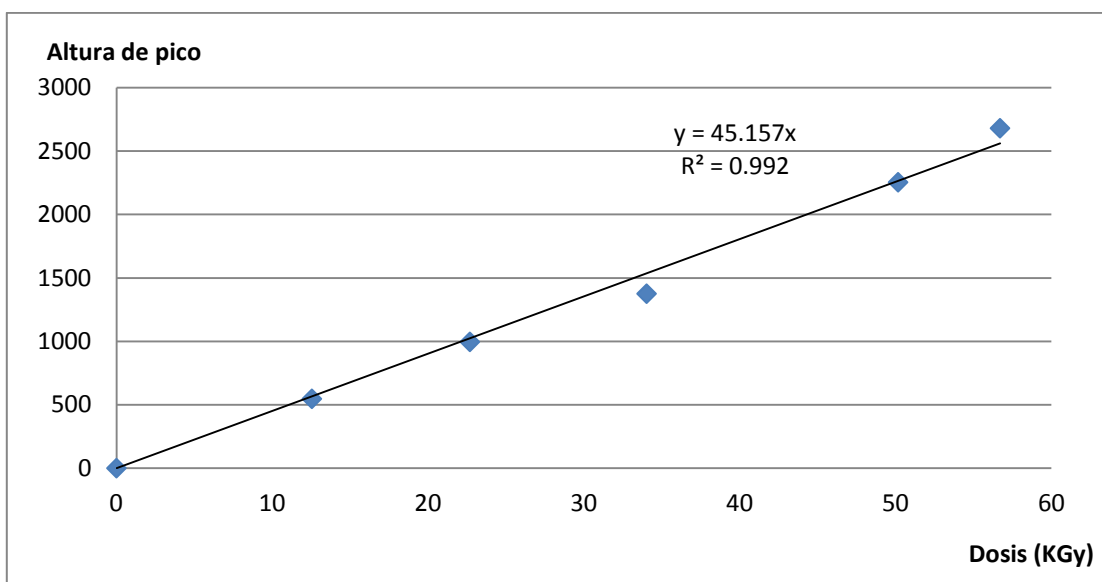
**Evolución del espectro de EPR del ácido fumárico irradiado a diferentes dosis. Se observa el incremento de la distancia pico a pico.**

**Tabla 18. Resultado de EPR de las muestras irradiadas.**

| t de irradiación (min) | Razón de dosis (Gy/min) | Dosis en KGy | Altura H |
|------------------------|-------------------------|--------------|----------|
| 0                      | 0                       | 0            | 0        |
| 60                     | 209                     | 12.54        | 547      |
| 120                    | 189                     | 22.68        | 996      |
| 180                    | 189                     | 34.02        | 1376     |
| 240                    | 209                     | 50.16        | 2255     |
| 300                    | 189                     | 56.7         | 2681     |

Con los datos anteriores se elaboró el gráfico altura de pico a pico *versus* dosis

Figura 40.



**Figura 40. Diagrama de respuesta peak H versus dosis de irradiación gamma.**

## Capítulo Quinto

### 5.1 Discusión de resultados.

#### 5.1.1 Elaboración de curvas de calibración mediante cromatografía de gases.

La curva de calibración obtenida para la identificación y cuantificación del fumarato de dimetilo (Figura 23) con un intervalo de  $1 \times 10^{-3}$  M hasta 0.02 M presentó un coeficiente de correlación de 0.9805 y un tiempo de retención promedio para el fumarato de dimetilo de 6.71 min, Tomando en cuenta que la curva se elaboró con disoluciones exactas preparadas con un estándar comercial del fumarato de dimetilo por triplicado, podemos asegurar en que los datos que se deriven de ésta son confiables.

#### 5.1.2 Dosimetría.

Se realizó la dosimetría con un dosímetro de Fricke modificado de dos posiciones dentro de irradiador (6 y 8); como se puede observar en la Figura 24, el coeficiente de correlación con valor de 0.998 indica una alta confiabilidad para las razones de dosis obtenidas 189 Gy/min para la posición 6 y 209 Gy/min para la posición 8.

#### 5.1.3 Estudios del efecto de la radiación ionizante en ácido fumárico.

Los resultados mostrados nos indican que la presencia de la arcilla influye ligeramente en el rendimiento de la reacción y particularmente en la formación o no de un producto, ya que se forman menos productos, pero en un mayor rendimiento en presencia de arcilla. Esto se podría interpretar como que la arcilla puede actuar como un agente directriz de reacción.

Se ha sugerido por Bernal que las arcillas pueden actuar como un agente protector a compuestos orgánicos hacia la radiación ionizante, esto se ha comprobado para bases nitrogenadas que fundamentalmente se adsorben en el canal interlamilar (Guzmán-Marmolejo, 2003). Sin embargo, en el caso del ácido fumárico no actúa de esa forma, sino al contrario, promoviendo su descomposición. Esto probablemente es debido al sitio de interacción del compuesto orgánico con la materia, en este caso en particular la reacción de descarboxilación se ve favorecida.

El ácido fumárico irradiado en estado sólido, forma dos productos: ácido maléico y el ácido succínico, pero en presencia de arcilla solo se forman el ácido maléico, indicándonos que la arcilla puede evitar la adición de hidrógenos al doble enlace disminuyendo la formación de ácido succínico como se observa en la Figura 26, en la cual se borró toda la traza de iones en la búsqueda del ácido succínico y no se identificó.

El ácido fumárico irradiado en disolución acuosa saturada con argón también produce dos productos de reacción: ácido maléico y el ácido succínico; sin embargo, respecto al estudio de la irradiación en estado sólido, el rendimiento de estos productos es mayor principalmente en la producción de ácido succínico. La presencia de la arcilla en esta nueva mezcla de reacción provoca un cambio en el rendimiento de los productos de la radiólisis del ácido fumárico, potenciando aún más la formación de ácido succínico.

#### **5.1.4 Estudios sobre el incremento en el tiempo de calentamiento del ácido fumárico a 180 °C.**

Al estudiar el comportamiento del ácido fumárico calentado a 180 °C por diferentes periodos de tiempo, genera sólo un producto de reacción: ácido maléico, el cual se observa a las 48 h. Sin embargo, la presencia de la arcilla en la reacción genera cinco productos de reacción desde las 48 h: ácido maléico, ácido succínico, ácido metilsuccínico y ácido málico a partir de las 120 h también alguno de los isómeros (ácido itacónico, mesacónico o citracónico), a partir de las 48 h. Estos resultados hacen suponer que la arcilla en estas condiciones actúa como un agente catalizador de la descomposición del ácido fumárico.

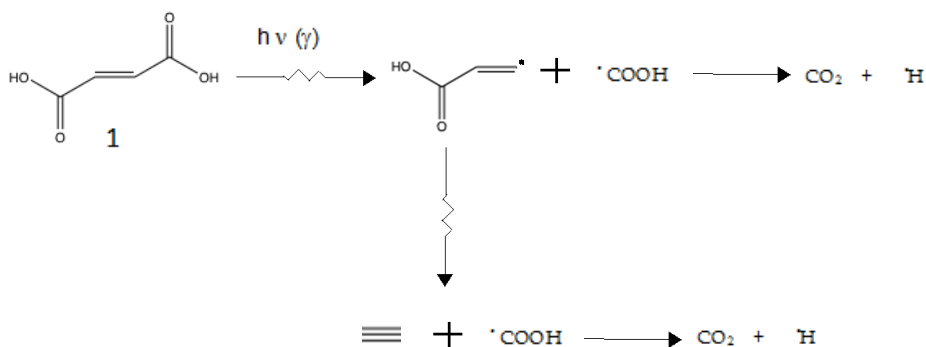
#### **5.1.5 Monitoreo de muestras irradiadas mediante EPR.**

Debido a que la radiación gamma genera defectos paramagnéticos estables, cuyo número aumenta en algunos casos linealmente en ciertas dosis recibidas y dados los resultados mostrados en la Tabla 15 y la gráfica mostrada en la Figura 40, podría estudiarse la posibilidad de utilizar el ácido fumárico en estado sólido y a temperatura ambiente como un dosímetro de radiación gamma monitoreado por EPR para dosis entre 0 y 57 kGy, ya que la respuesta del análisis es lineal al aumentar la dosis, obteniendo un coeficiente de correlación de esta linealidad de 0.992. Además se encontró una respuesta estable por largos periodos después de irradiar la muestra.

### 5.1.6 Propuesta de los mecanismos de descomposición el ácido fumárico para la formación de productos estables.

- Mecanismo propuesto para la radiólisis del ácido fumárico en estado sólido.

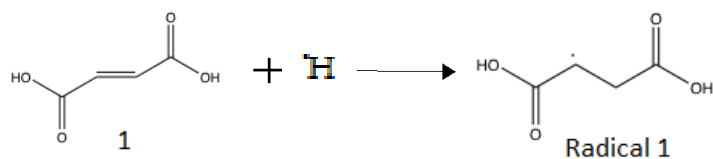
La reacción principal en la radiólisis del ácido fumárico es la reacción descarboxilación:



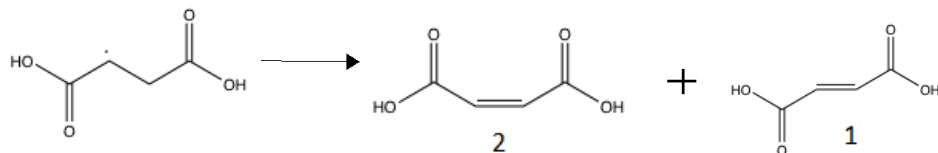
El radical  $\cdot\text{H}$  a su vez, podría dimerizarse:



Pero también por medio de reacción de adición puede generar el radical 1<sup>18</sup>



El cual puede generar los isómeros *cis* y *trans* de ácido butenodioico como productos estables de reacción:



<sup>18</sup> Mediante el análisis por EPR se determinó su alta estabilidad, por lo que se propone como un intermediario probable en el mecanismo de radiólisis del ácido fumárico.

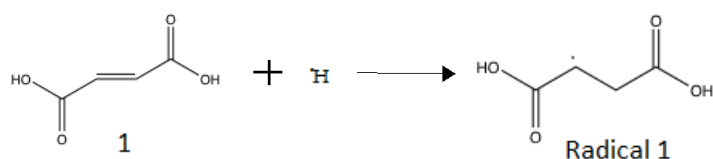
- **Mecanismo propuesto para la radiólisis del ácido fumárico en disolución acuosa.**

Al trabajar con una disolución de ácido fumárico no concentrada (0.1 M) la radiación gamma interaccionará principalmente con las moléculas de agua, y no mayoritariamente con las moléculas del ácido fumárico por lo que la radiólisis del agua es un factor determinante en el mecanismo de las radiólisis de ácido fumárico.

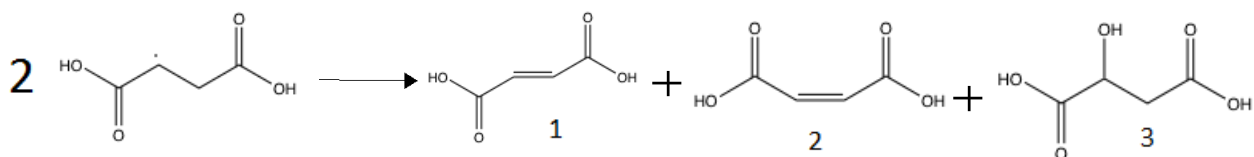


Por tanto, se puede proponer un mecanismo en el cual el ácido fumárico reaccionará con las tres especies reactivas resultantes de la radiólisis del agua:

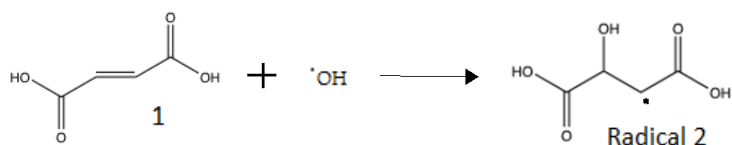
Con  $\cdot\text{H}$  se puede llevar a cabo una reacción de adición al doble enlace generando el radical 1:



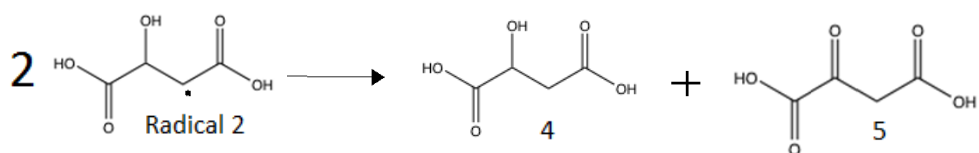
El cual por medio de una reacción de desproporción puede generar los productos estables 1, 2 y 3:



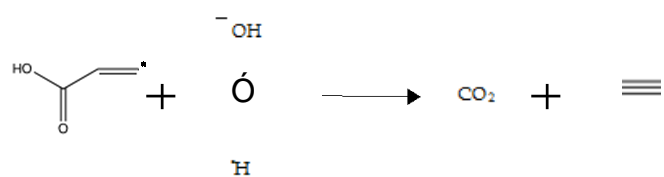
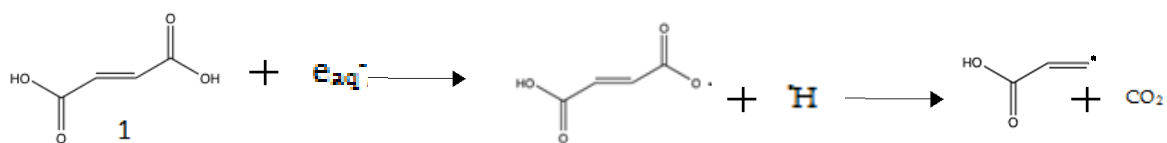
De igual forma con  $\cdot\text{OH}$  se puede llevar a cabo una reacción de adición al doble enlace generando el radical 2:



El cual por medio de una reacción de desproporción puede generar los productos 4 y 5<sup>19</sup>.



Por su parte  $e_{\text{aq}}^-$ , puede reaccionar con el ácido fumárico de la siguiente manera:

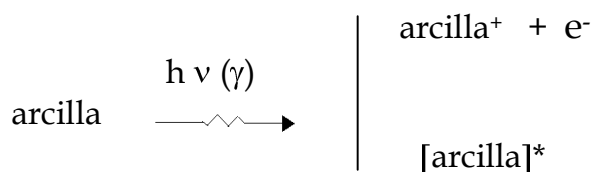


<sup>19</sup> Se ha encontrado que dos productos (4 y 5) son inestables ante la radiación ionizante.

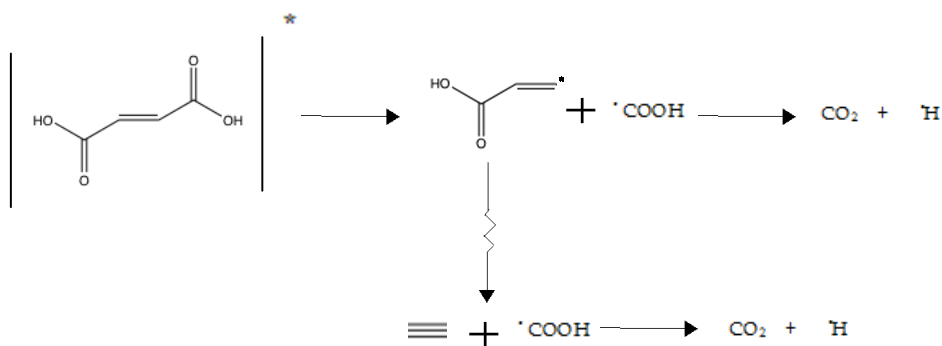
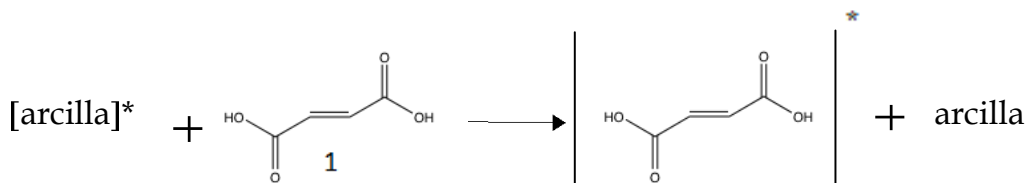


- **Mecanismo propuesto para la radiólisis del ácido fumárico en estado sólido en presencia de la arcilla.**

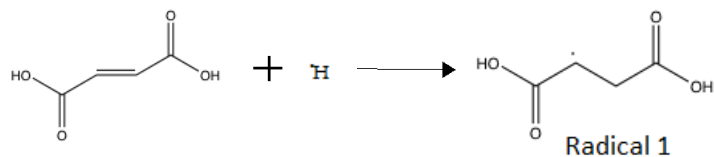
De forma similar a la radiólisis del ácido fumárico en solución acuosa, la interacción radiación ionizante – arcilla, será mayor respecto a la interacción radiación ionizante – ácido fumárico, el modelo que describe al mecanismo sería:



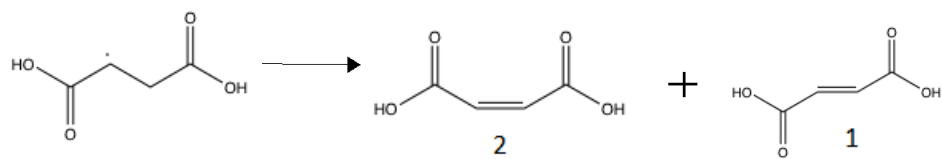
De tal forma que  $[\text{arcilla}]^*$  puede transferir la energía al ácido fumárico:



Por su parte el radical  $\cdot\text{H}$  por medio de un reacción de adición puede generar:



El cual puede generar los isómeros *cis* y *trans* de ácido butanodioico:



## Capítulo Sexto

### 6.1 Conclusiones.

Los estudios realizados en este trabajo enfatizan el papel de ambientes geológicos en la Tierra primitiva como lo son las interfases hidrósfera-litósfera, en la cuales se ha propuesto que se pudieron llevar cabo reacciones importantes en el periodo de evolución química, en las que las superficies sólidas pudieron ser fundamentales. Entre las superficies sólidas más relevantes en la Tierra primitiva se encuentran la arcillas.

Los estudios realizados en este trabajo muestran el papel que las arcillas desempeñan como catalizadores y/o agentes directrices de reacción en medios de reacción. La presencia de la arcilla marca la diferencia entre la formación o no de un producto, tanto en la radiólisis del ácido fumárico en estado sólido o en disolución acuosa, o en las reacciones de termólisis, las cuales son ejemplos de reacciones probables dentro del contexto de evolución química.

Los resultados obtenidos nos muestran que la presencia de una arcilla, puede ser la diferencia entre la formación o no de un producto, además, en la radiólisis del ácido fumárico en estado sólido o en disolución acuosa el rendimiento de reacción se modifica ligeramente.

Las reacciones como la isomerización, la adición de un grupo como  $\cdot\text{H}$ , y  $\cdot\text{OH}$ , son ejemplos de reacciones en la que la presencia de una arcilla puede tener influencia.

Por su comportamiento lineal entre 0 y 57 kGy, el ácido fumárico en estado sólido y a temperatura ambiente se puede utilizar como un dosímetro de radiación gamma monitoreado por EPR, ya que produce un radical estable.

## Referencias.

- Anderson, C. D., 1936. The Production and Properties of Positrons. *Nobel Lecture*, pp. 365-376.
- Carey, F., 1990. *Chemistry Advanced Organic*. New York: Limusa-Wiley.
- Carol, A., Roa, E., J., A. & Straathof, J., 2008. Fumaric acid production by fermentation. *Appl Microbiol Biotechnol*, pp. 379–389.
- Colín García, M., 1999. *Efectos de la presencia de l Montmorillonita de Na en la radiólisis del ácido succínico y sus posibles implicaciones en la evolución química*, México.
- Colín García, M., 2007. *Implicaciones biológicas del material orgánico complejo formado en simulaciones de laboratorio de núcleos cometarios*, México.
- Compton, A. H., 1923. *Phys. Rev.*, pp. 715.
- Domínguez, J. M. & Scheifter, I., 1992. *Las arcillas: El barro noble*. México: Fondo de Cultura Económica.
- Domínguez, J. M. & Schifter, I., 1992. *Las arcillas: El barro noble*. Colección. La ciencia desde México ed. México: Fondo del Cultura Económica.
- Donnell, O. & Sangster, J. H., 1970. *Principles of Radiation Chemistry*. Amsterdam, Edward Arnold.
- Draganic, I., Bjergbake, E., Draganic, Z. & Sehested, K., 1991. Decomposition of ocean waters by 40K radiation 3800 Ma ago as a source of oxygen and oxidizing species. *Precabin Res.*, pp. 337-345.
- Garrison, W. M. y otros, 1954. Indirect and Direct Action of Heavy Particle Radiation on Acetic Acid in Aqueous Solutions. *Jornal of the Amercan Chemical Society*, pp. 2720-2727.
- Guzmán-Marmolejo, A., 2003. *Influencia de una arcilla en la radiólisis de adenina simulando microambientes primitivos*, México.
- Haymond, H. R., 1954. *Somo effects of dissolved oxygen in the heavy particle irradiation of aqueous Acetic acid*.
- Lazlo, P., 1987. Chemical Reaction on Clays. *Science*, pp. 1473-1477.
- Lehninger, A. L., 1970. *Biochemistry. The molecular basis of cell structure and function*. Estados Unidos: Worth Publishers.
- Miller, S., 1986. *Current status of the prebiotics synthesis of small molecules*. En: *Molecular evolution of life*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Miller, S. & Orgel, L., 1974. *The origins of life on the Earth*. New Jersey: Prentice-Hall.
- Mosqueira, F. G., Albarrán, G. & Negrón Mendoza, A., 1996. A review of conditions affecting the radioysis due to 40 K on nucleic acid bases and derivatives adsorbed on clay minerals; Implications in prebiotic chemistry. *Origins of life and Evolutionof the Biosphere*, pp. 75-94.
- Navarro-González, R., Mckay, C. & Nda Myondo, D., 2001. A possible nitrogen crisis for Archean life due tu reduce nitrogen fixation by lighting. *Nature*, pp. 61-64.
- Negrón Mendoza, A., Albarrán, G. & Ramos Bernal, S., 1996. Clays as natural catalyst in Prebotic Processes. En: *Chmical Evolution: Physics of the Origin and Evolution*. Holanda: Academic publishers, pp. 97-106.

- Negrón-Mendoza, A. & Albarrán, G., 1993. Chemical effects of ionizing radiation and sonic energy in the context of chemical evolution. En: Chemical Evolution. *Origin of life*, pp. 147-235.
- Negrón-Mendoza, A. & Navarro-González, R., 1990. The irradiation of aqueous acetic acid-clay suspensions. *Origins of life and evolution of the biosphere*, pp. 377-387.
- Oparin, A. I., 1924. The origin of Life. En Bernal, J. D. (1967). pp. 119-234.
- Pizzarello, S. & Yongsong, H., 2001. The Organic Content of the Tagish Lake Meteorite. *Science*, 293(5538), pp. 2236-2239.
- Ponnampertuma, C., Shimoyama, A. & Friebele, E., 1982. Clay and the origin of life. *Origins of life*, pp. 9-40.
- Rao, M., Odom, D. G. & Oró, J., 1980. Clays in Prebiological Chemistry. *Journal of Molecular Evolution*, pp. 317-331.
- Rostami, M., Phd & Mrowietz, ..., 2008. Fumaric acid esters. *Clinics in Dermatology*, pp. 522-526.
- Solomon, D. H., 1968. Clay minerals as electron acceptors and/or electron donor in organic reactions. *Clays and clay Minerals*, pp. 31-39.
- van Olphen, H., 1977. An Introduction to clay Colloid Chemistry. *Geologist and Soil Scientist*, pp. 57-82.
- Vega Arreguín, J. C., 1998. *Síntesis Prebiótica de Compuestos Orgánicos Producidos a partir de la Irradiación de Formiatos*, México.
- Velde, B., 1992. *Introduction to clay minerals, Chemistry, origins uses and environmental significance*. India: Chapman & Hall primera edición.
- Washington, J., 2000. The possible role of volcanic aquifers in prebiologic genesis of compounds and RNA. *Origins of life and evolution of the biosphere*, pp. 53-79.

## Apéndice

- **8.1 Técnica O'Donell y Sangster (1970), para la obtención de agua tridestilada para el uso en química de radiaciones.**

Para obtener agua tridestilada, se utiliza agua bidestilada, la cual se somete a tres destilaciones consecutivas con diferentes compuestos. La primera se realiza colocando 1 g de  $\text{KMnO}_4$  y 1 g de  $\text{NaOH}$  por cada litro de agua, la segunda destilación contiene 0.5 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 1 g de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  por cada litro de agua y por último se destila sin ningún compuesto.

- **8.2 Esterificación de Fischer para ácidos carboxílicos.**

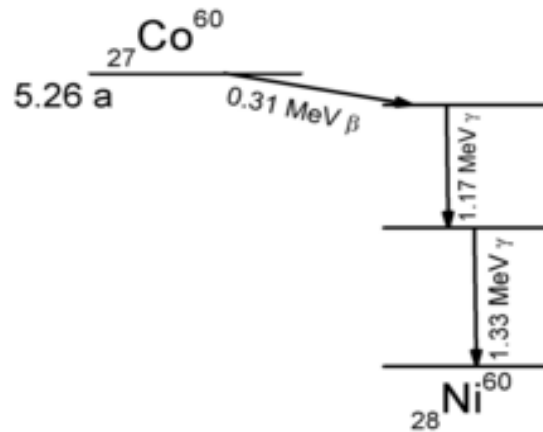
Una esterificación de Fischer (Figura 41) es una reacción de tipo ataque nucleofílico al carbono del grupo carbonilo de un ácido carboxílico por el átomo de oxígeno de un alcohol formando un enlace éster y moléculas de agua como producto de reacción.



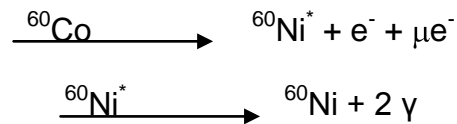
**Figura 41. Esterificación de Fischer.**

- **8.3 Decaimiento radioactivo del  $^{60}\text{Co}$ .**

El Cobalto-60 ( $^{60}\text{Co}$ ) es un isótopo radiactivo del cobalto, con una vida media de 5.272 años; éste decae mediante una desintegración beta ( $\beta^-$ ) al isótopo estable níquel-60 ( $^{60}\text{Ni}$ ) (Figura 42). En el proceso de desintegración beta ( $\beta^-$ ), el  $^{60}\text{Co}$  emite un electrón con una energía de 315 keV (partícula  $\beta$ ), un neutrino ( $\mu e^-$ ) y luego dos rayos gammas con energías de 1.17 y 1.33 MeV, respectivamente (Figura 43).



**Figura 42. Esquema de decaimiento del  $^{60}\text{Co}$ .**



**Figura 43. Proceso de desintegración beta ( $\beta^-$ ).**

- 8.4 Espectros de masas.

Línea A.

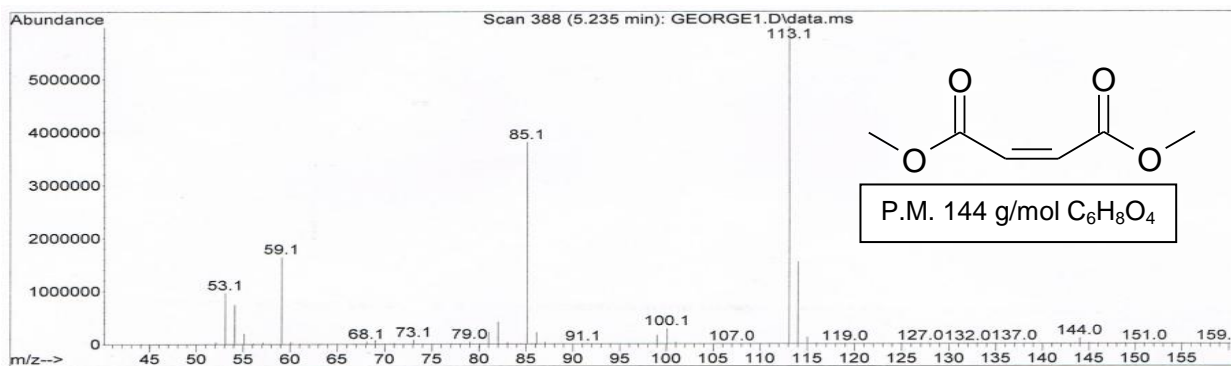


Figura 44 Espectro de fragmentación del maleato de dimetilo.

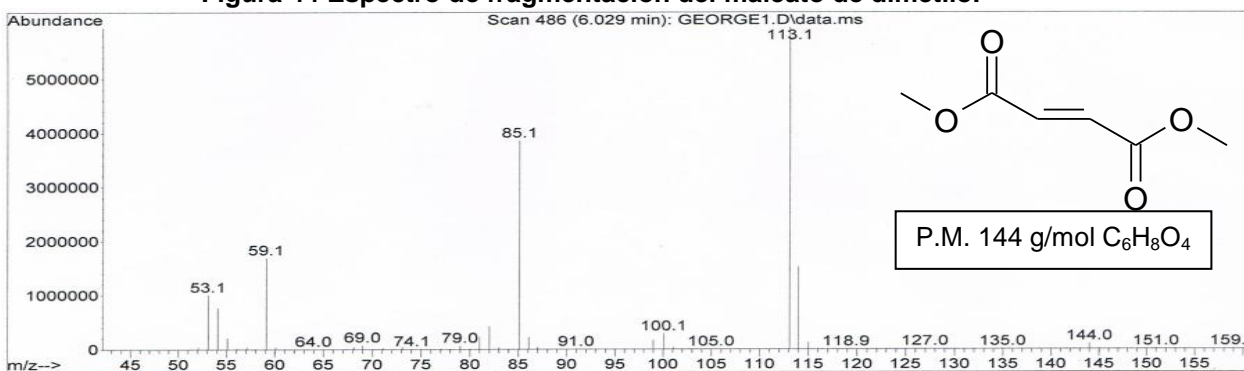


Figura 45. Espectro de fragmentación del fumarato de dimetilo.

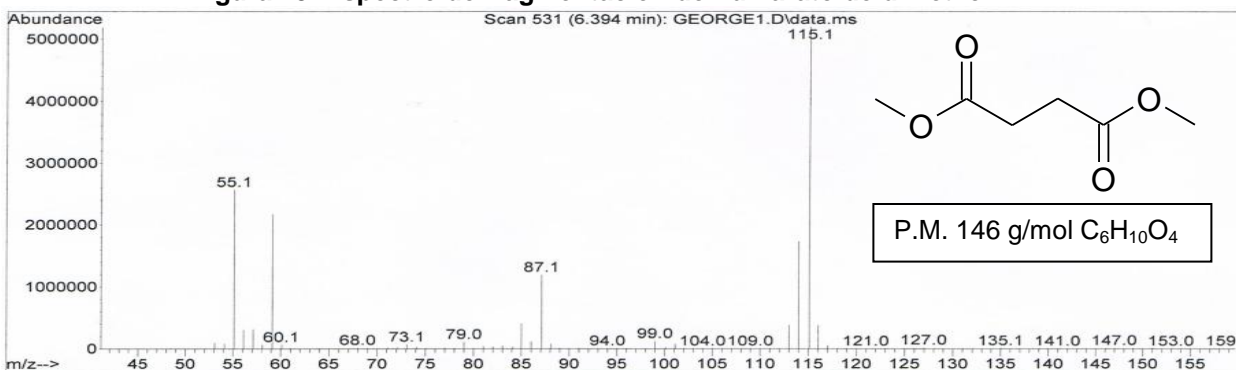


Figura 46 Espectro de fragmentación del succinato de dimetilo.



## Línea B.

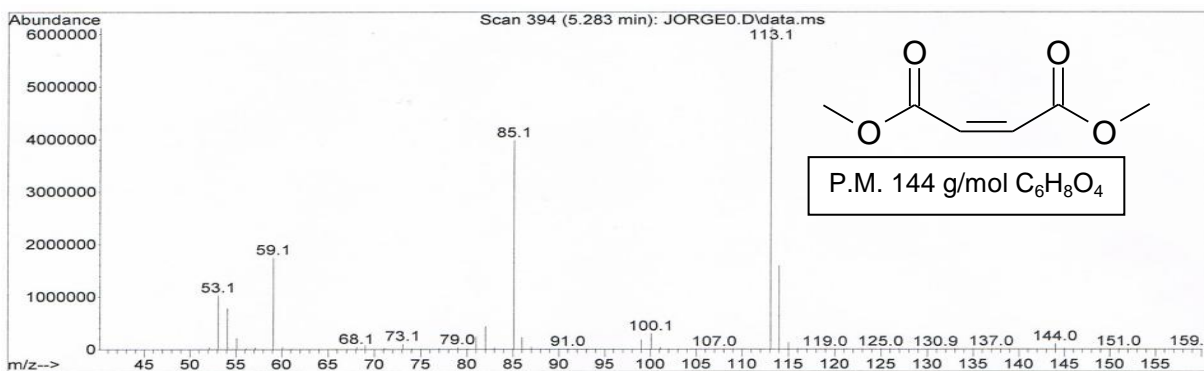


Figura 47. Espectro de fragmentación del maleato de dimetilo.

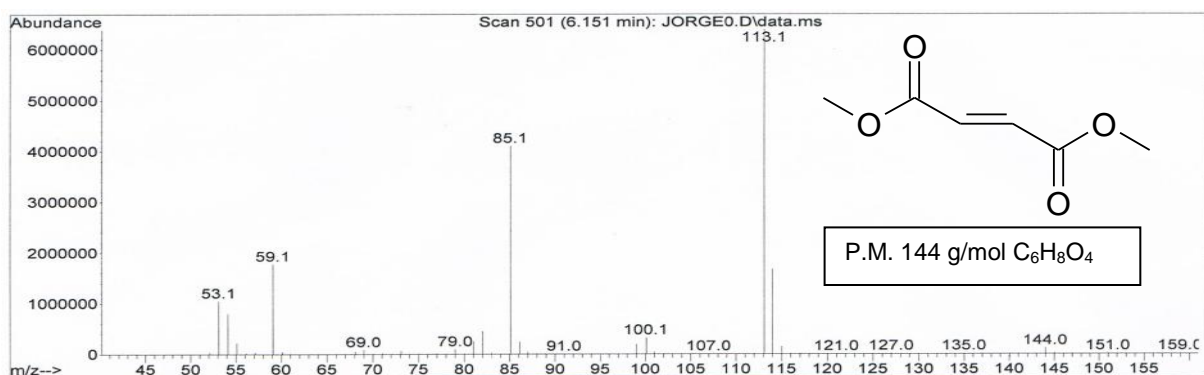


Figura 48. Espectro de fragmentación del fumarato de dimetilo.

## Línea C.

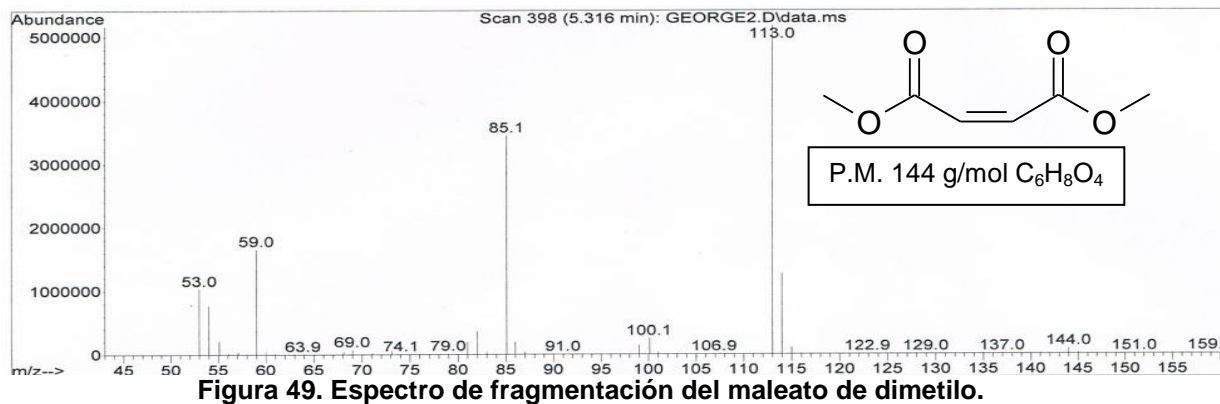


Figura 49. Espectro de fragmentación del maleato de dimetilo.

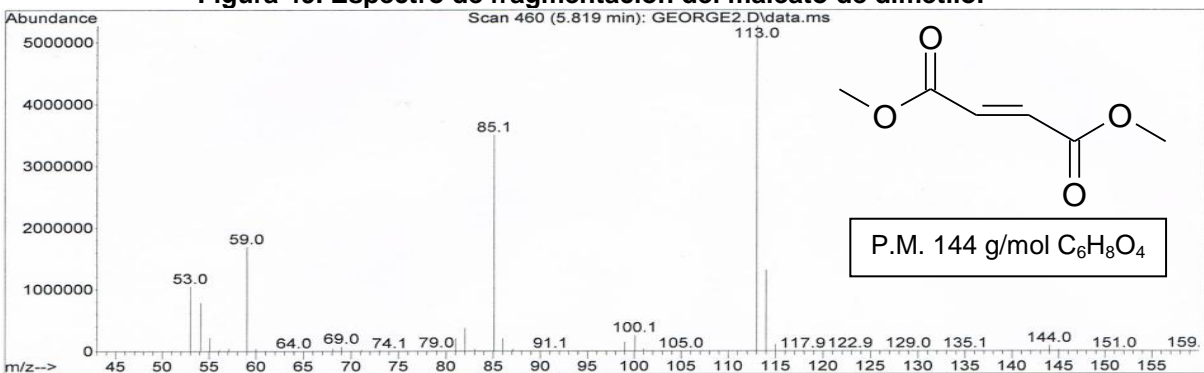


Figura 50. Espectro de fragmentación del fumarato de dimetilo.

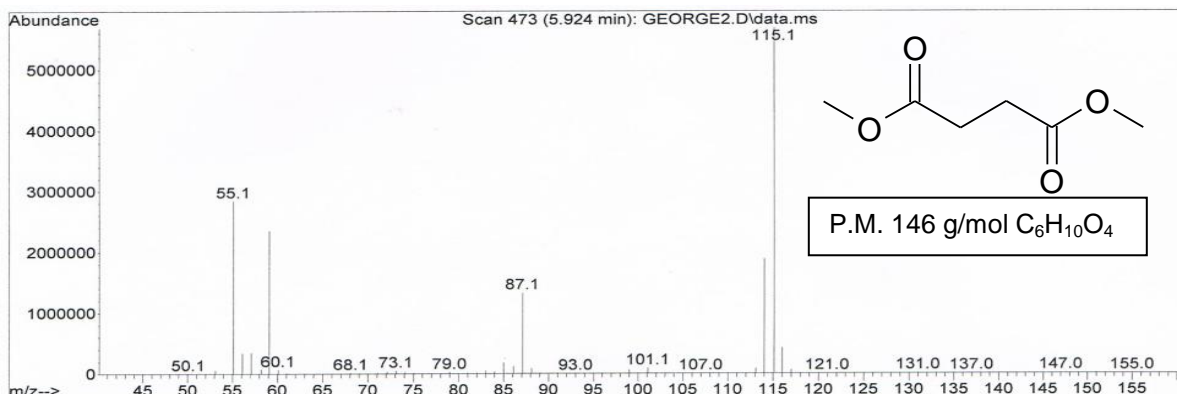


Figura 51. Espectro de fragmentación del succinato de dimetilo.

Línea D.

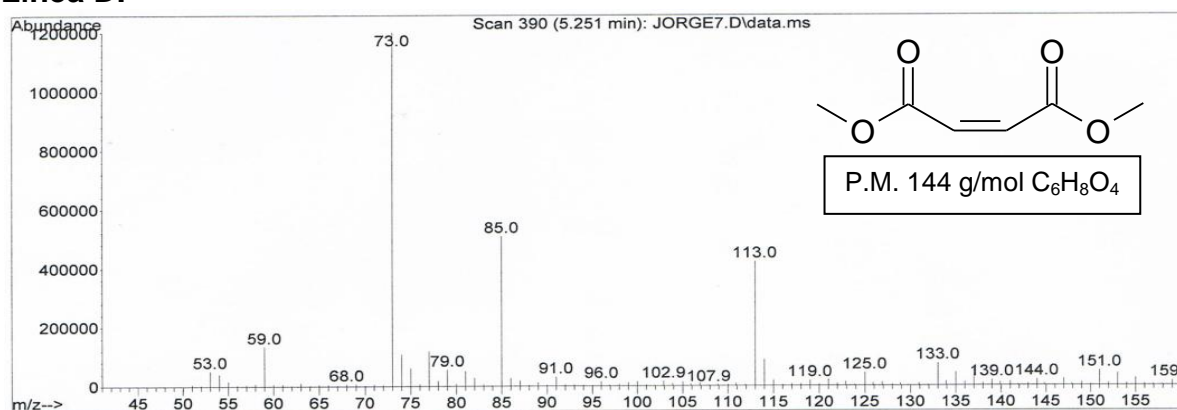


Figura 52. Espectro de fragmentación del maleato de dimetilo.

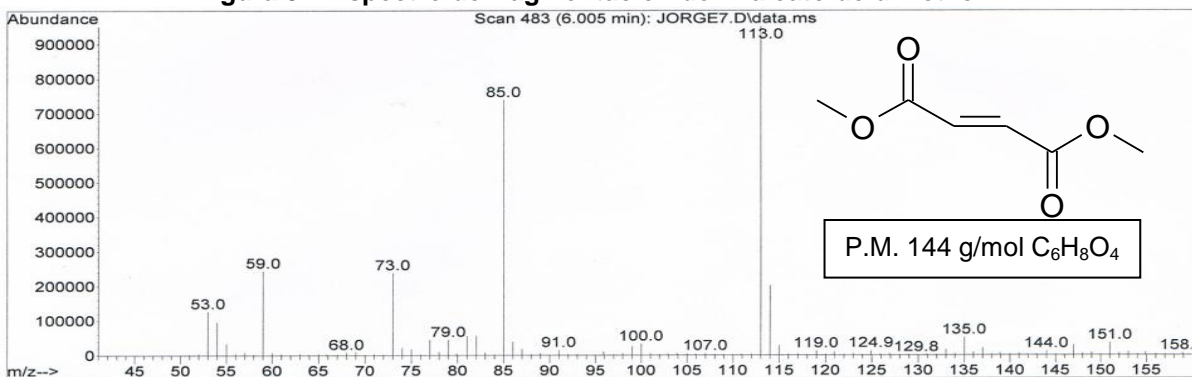


Figura 53. Espectro de fragmentación del fumarato de dimetilo.

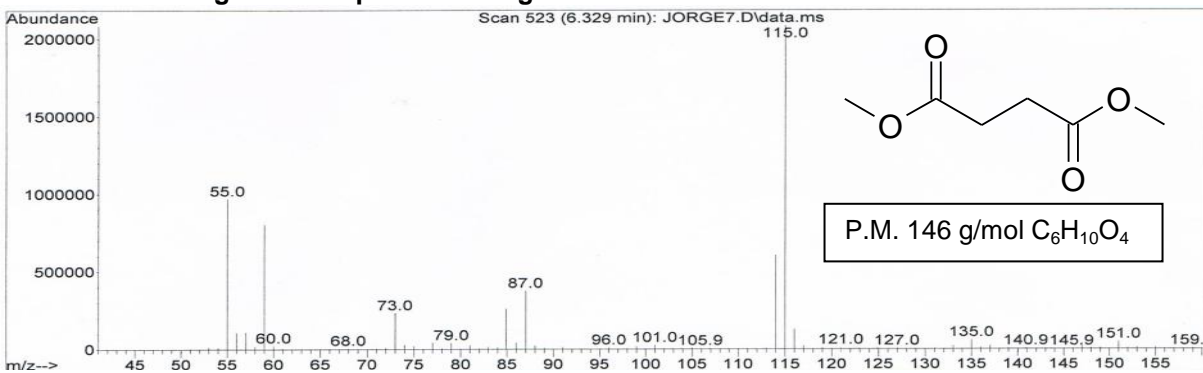


Figura 54. Espectro de fragmentación del succinato de dimetilo.

## Estudios a 48 h sin arcilla.

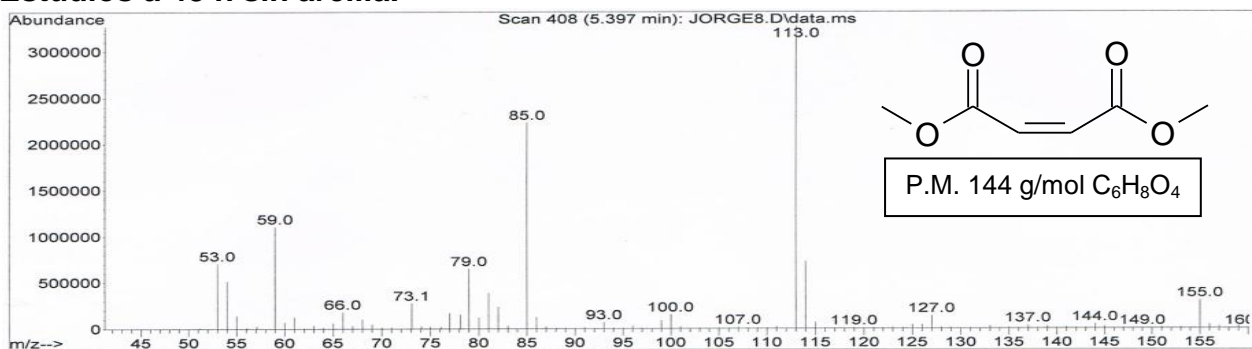


Figura 55. Espectro de fragmentación del maleato de dimetilo.

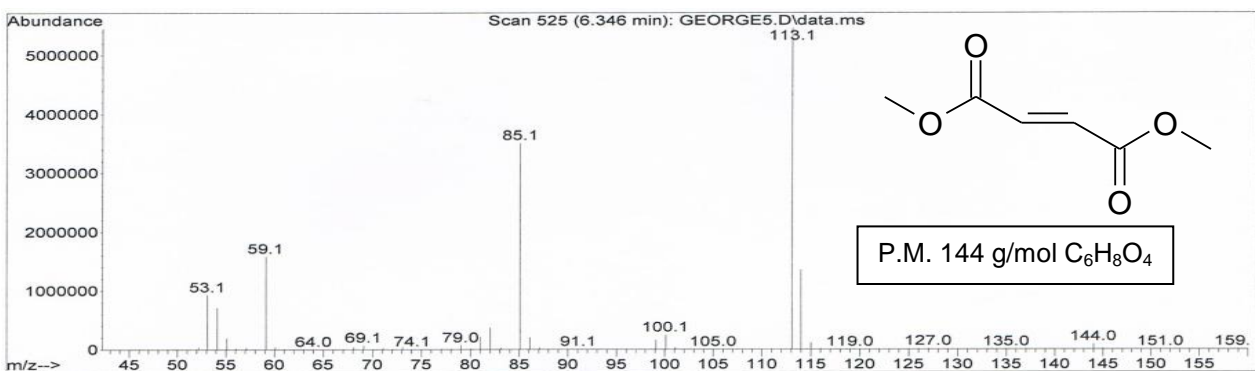


Figura 56. Espectro de fragmentación del fumarato de dimetilo.

## Estudios a 72 h sin arcilla.

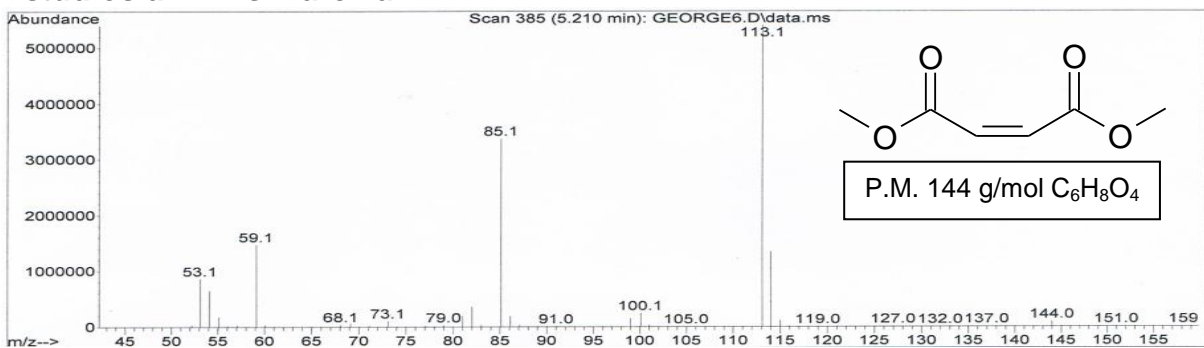


Figura 57. Espectro de fragmentación del maleato de dimetilo.

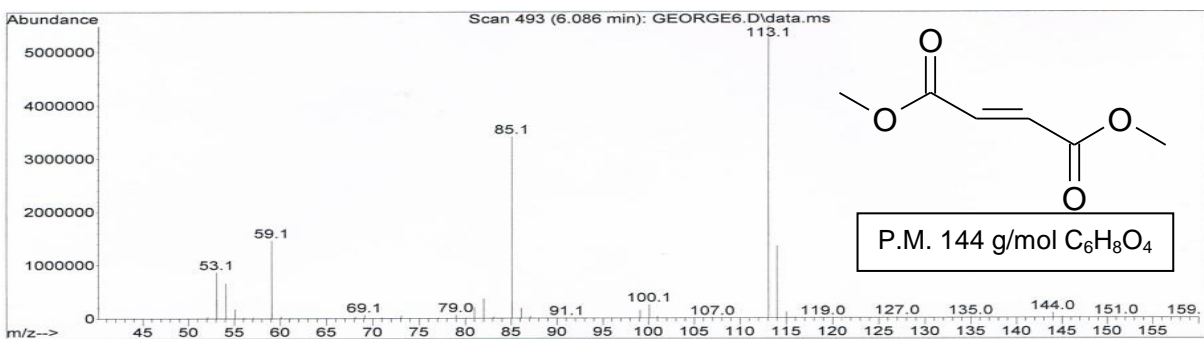


Figura 58. Espectro de fragmentación del fumarato de dimetilo.

## Estudios a 120 h sin arcilla.

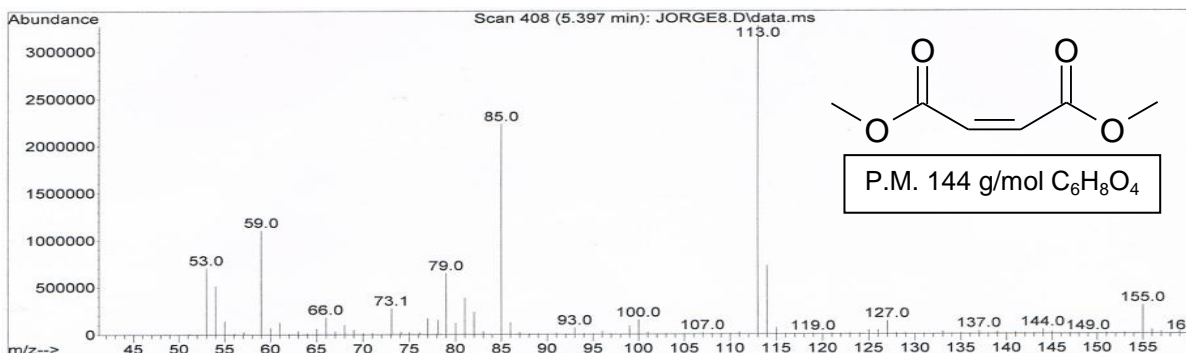


Figura 59. Espectro de fragmentación del maleato de dimetilo.

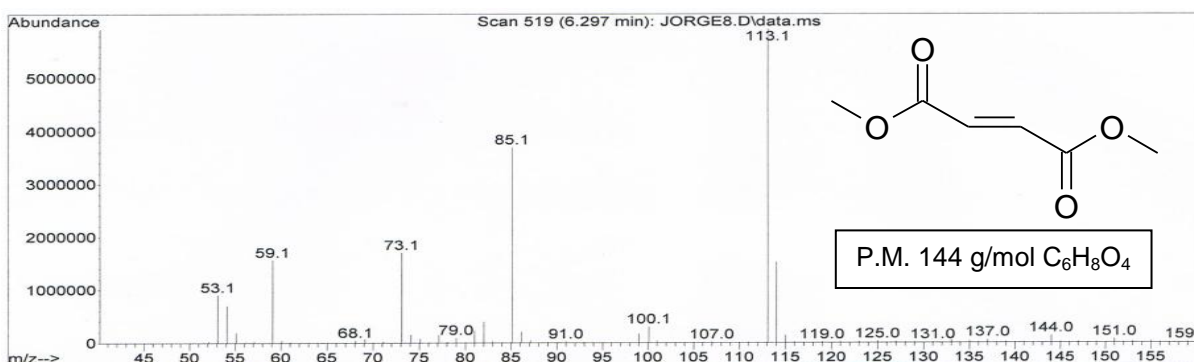


Figura 60. Espectro de fragmentación del fumarato de dimetilo.

## Estudios a 48 h con arcilla.

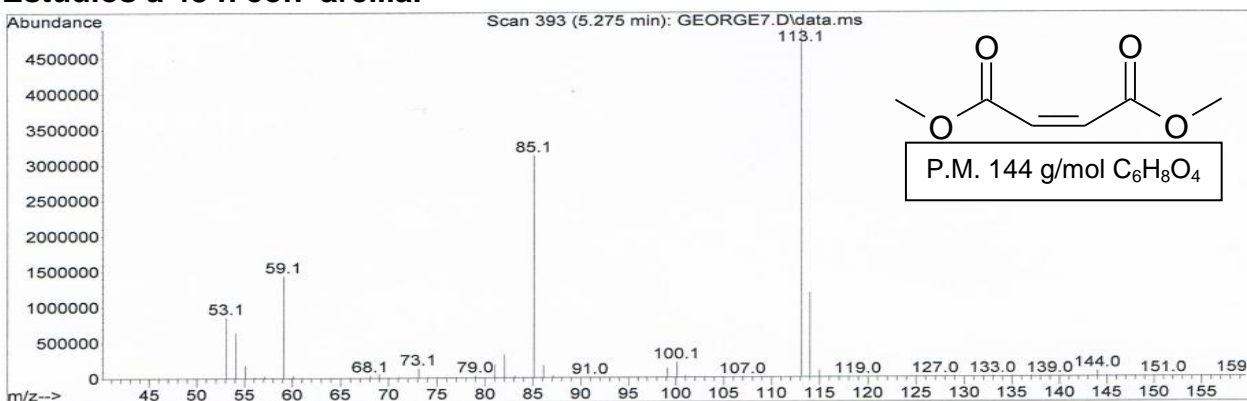
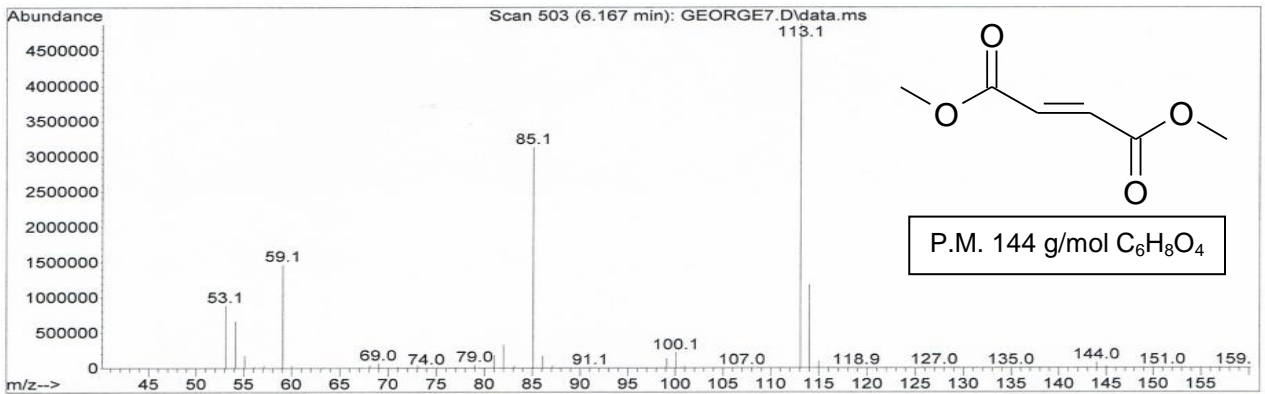
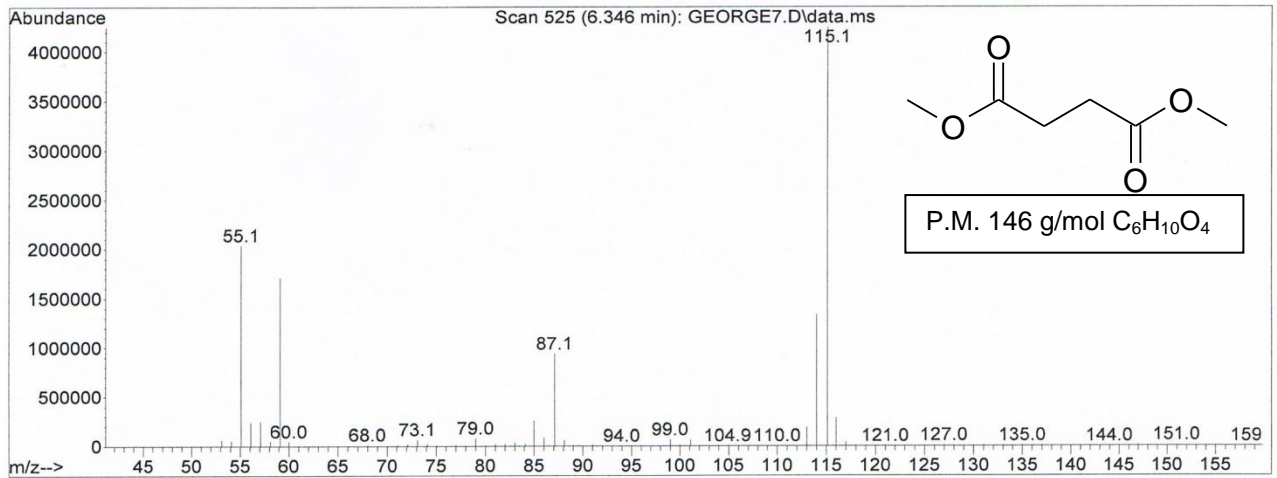


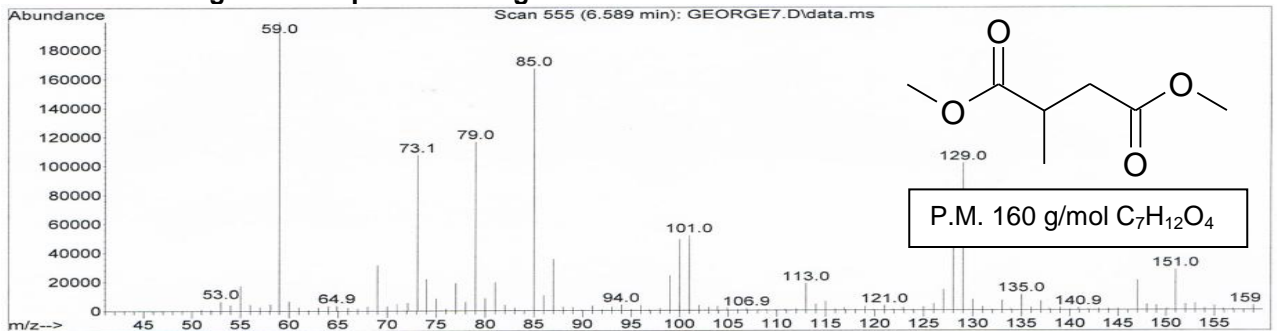
Figura 61. Espectro de fragmentación del maleato de dimetilo.



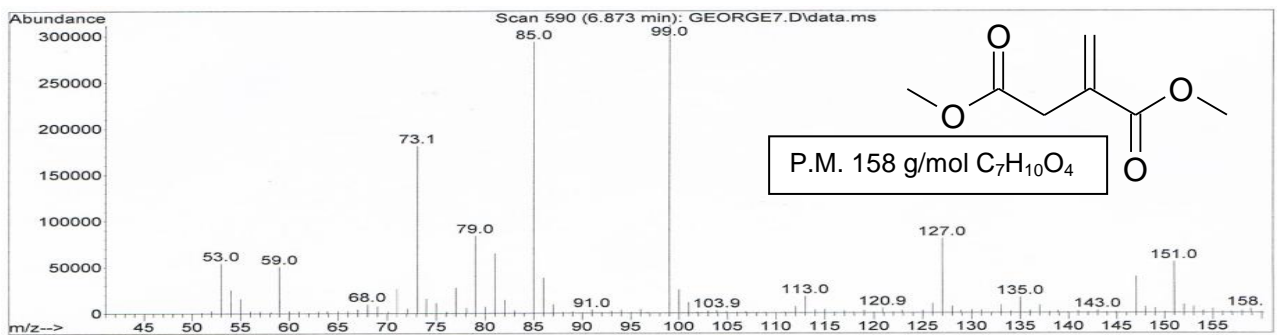
**Figura 62. Espectro de fragmentación del fumarato de dimetilo.**



**Figura 63. Espectro de fragmentación del succinato de dimetilo.**

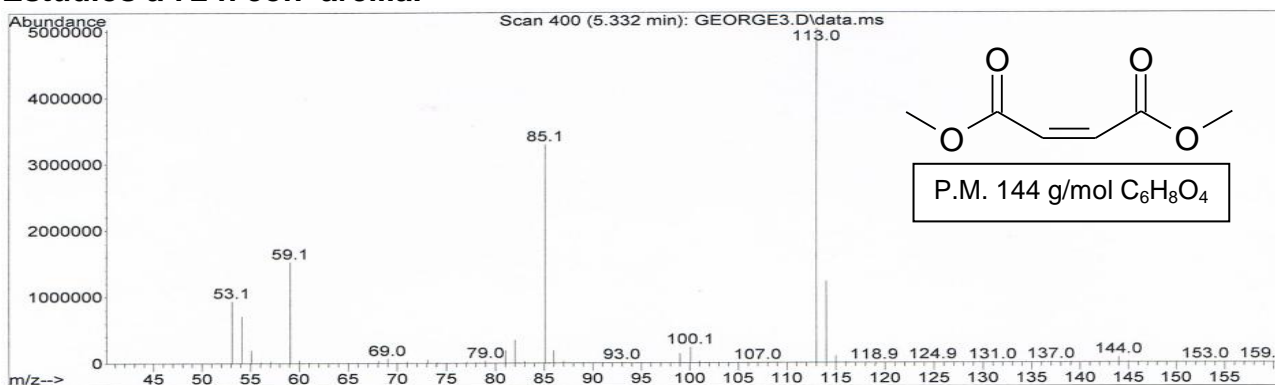


**Figura 64. Espectro de fragmentación del 2-metil succinato de dimetilo.**

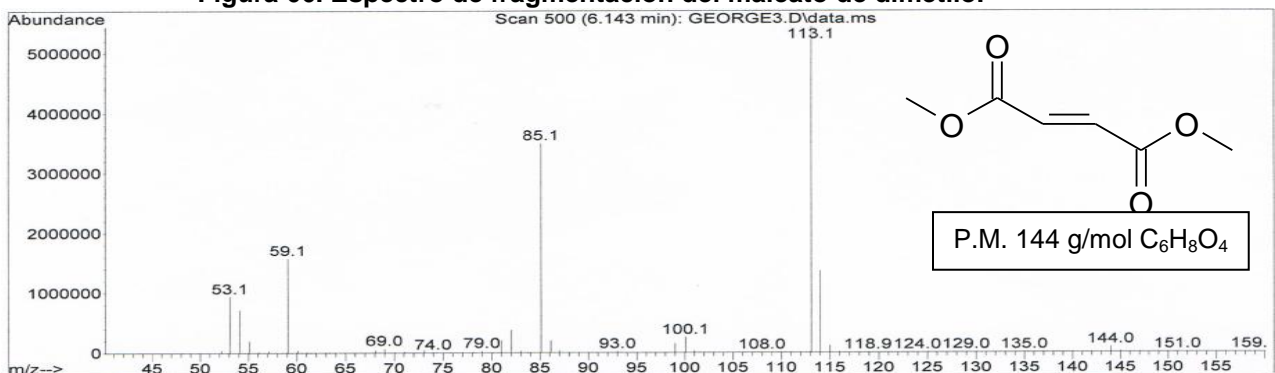


**Figura 65. Espectro de fragmentación del ácido (itaconico, mesaconico o citraconico).**

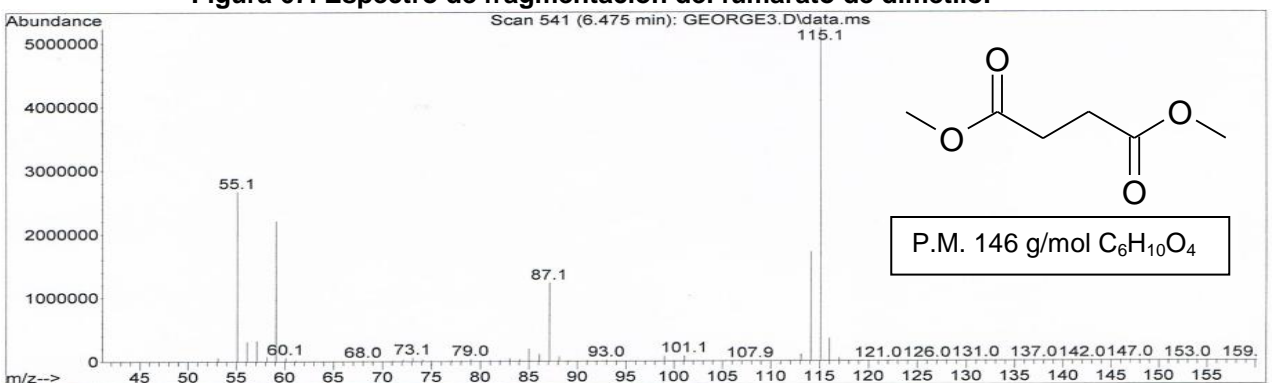
## Estudios a 72 h con arcilla.



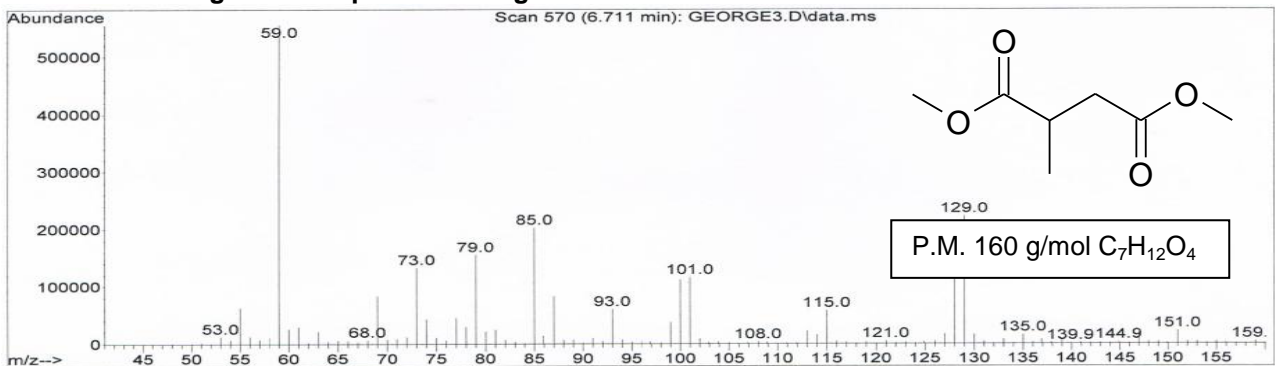
**Figura 66. Espectro de fragmentación del maleato de dimetilo.**



**Figura 67. Espectro de fragmentación del fumarato de dimetilo.**



**Figura 68. Espectro de fragmentación del succinato de dimetilo.**



**Figura 69. Espectro de fragmentación del 2-metil succinato de dimetilo.**

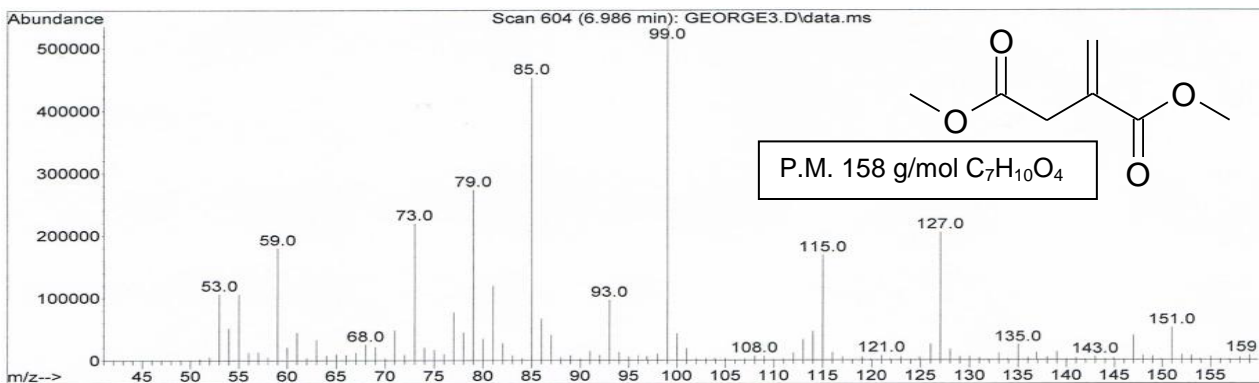


Figura 70. Espectro de fragmentación del ácido (itaconico, mesaconico o citraconico).

Estudios a 120 h con arcilla.

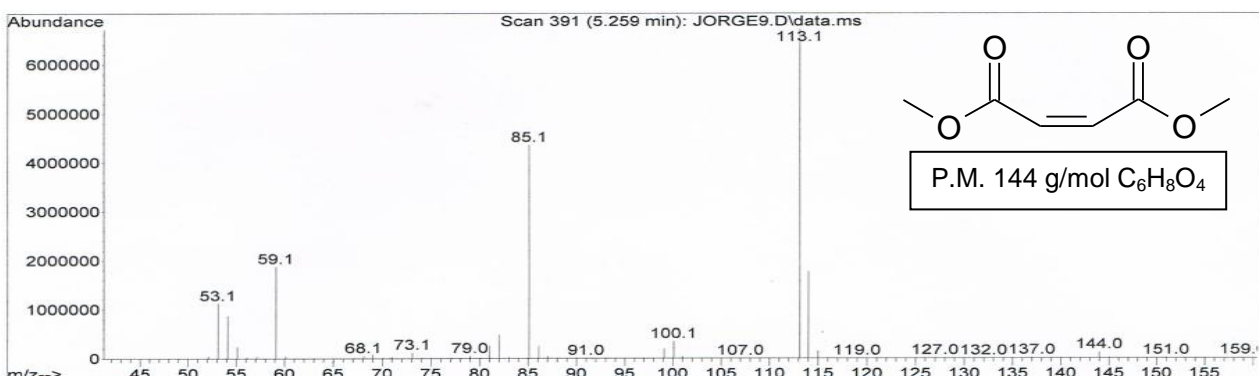


Figura 71. Espectros de fragmentación del maleato de dimetilo.

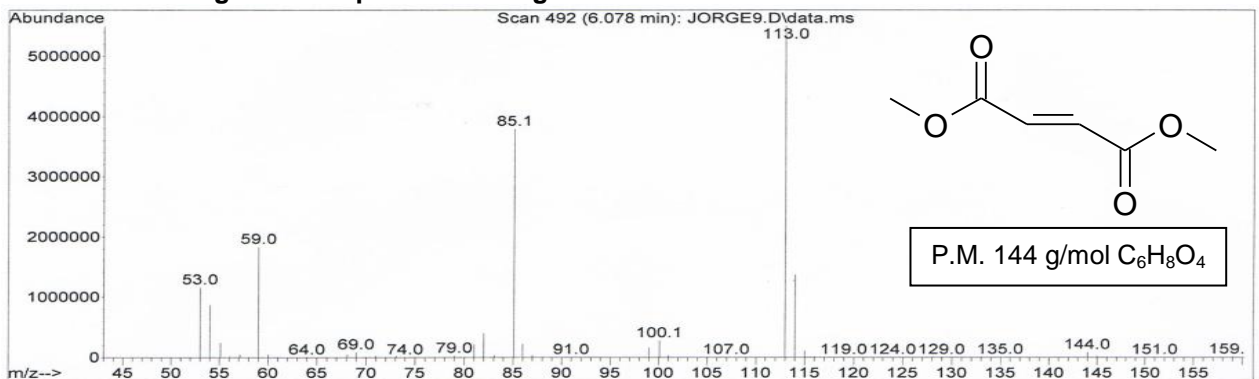


Figura 72. Espectros de fragmentación del fumarato de dimetilo.

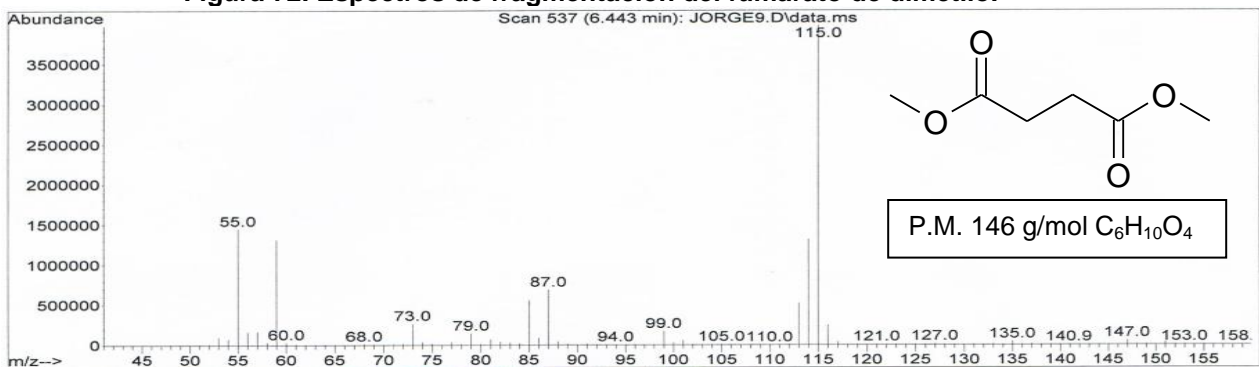


Figura 73. Espectros de fragmentación del succinato de dimetilo.

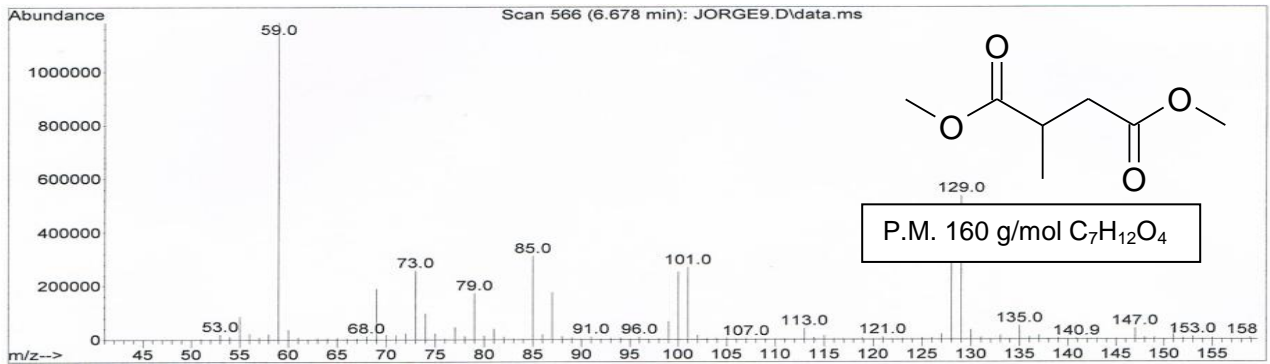


Figura 74. Espectros de fragmentación del 2-metil succinato de dimetilo.

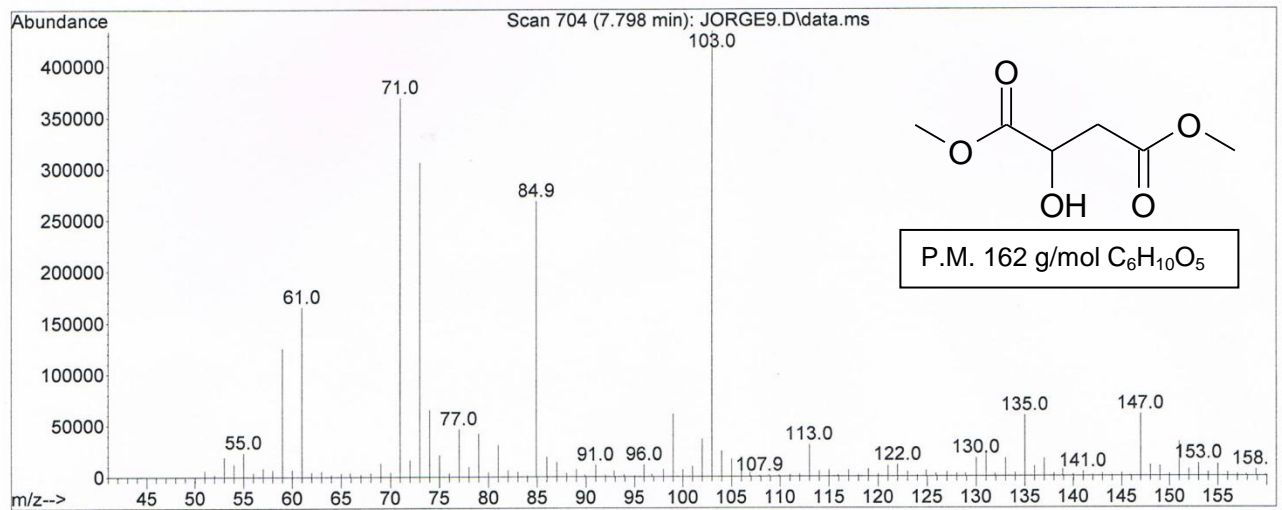


Figura 75. Espectros de fragmentación del malato de dimetilo.

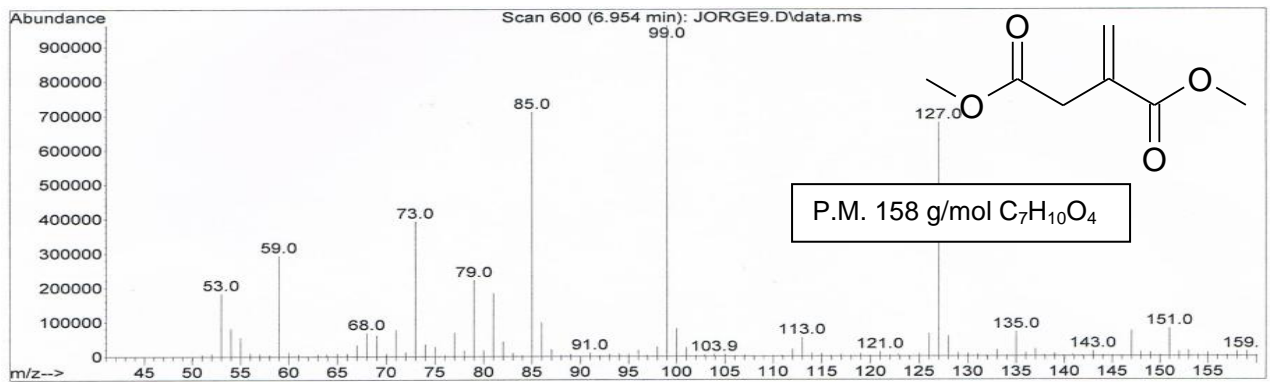


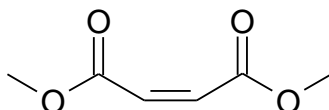
Figura 76. Espectros de fragmentación del ácido (itaconico, mesaconico o citraconico).



- **8.5 Interpretación de los espectros de fragmentación de masas.**

Maleato de dimetilo (Figuras: 44, 47, 49, 52, 55, 57, 59, 61, 66 y 71).

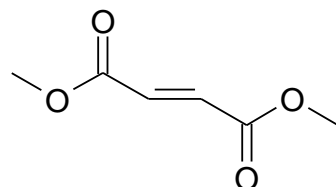
|                                                    |
|----------------------------------------------------|
| Peso molecular (P.M) maleato de dimetilo 144 g/mol |
| presentes (m/z)                                    |
| 54                                                 |
| 59                                                 |
| 85                                                 |
| 113                                                |



| Estructura del fragmento m/z |  |
|------------------------------|--|
| 54                           |  |
| 59                           |  |
| 85                           |  |
| 113                          |  |

Fumarato de dimetilo (Figuras: 45, 48, 50, 53, 56, 58, 60, 62, 67 y 72).

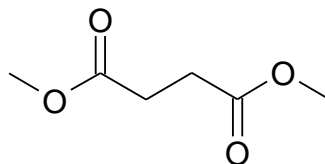
|                                                     |
|-----------------------------------------------------|
| Peso molecular (P.M) fumarato de dimetilo 144 g/mol |
| presentes (m/z)                                     |
| 54                                                  |
| 59                                                  |
| 85                                                  |
| 113                                                 |



| Estructura del fragmento m/z |  |
|------------------------------|--|
| 54                           |  |
| 59                           |  |
| 85                           |  |
| 113                          |  |

Succinato de dimetilo (Figuras: 46, 51, 54, 63, 68 y 73).

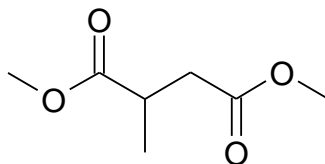
|                                                      |
|------------------------------------------------------|
| Peso molecular (P.M) succinato de dimetilo 146 g/mol |
| 59                                                   |
| 87                                                   |
| 115                                                  |



| Estructura del fragmento m/z |  |
|------------------------------|--|
| 55                           |  |
| 59                           |  |
| 87                           |  |
| 115                          |  |

2-Metil succinato de dimetilo (Figuras: 64, 69 y 74).

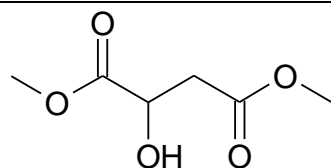
|                                                              |
|--------------------------------------------------------------|
| Peso molecular (P.M) 2-metil succinato de dimetilo 160 g/mol |
| Señales presentes (m/z)                                      |
| 59                                                           |
| 101                                                          |
| 129                                                          |



| Estructura del fragmento m/z |                                                                                                                                                                                           |
|------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 59                           | <p>The structure shows a methyl ester group (CH<sub>3</sub>-O-C(=O)-) with a positive charge (+) on the carbonyl oxygen atom.</p>                                                         |
| 101                          | <p>The structure shows a methyl ester group (CH<sub>3</sub>-O-C(=O)-) attached to a two-carbon ethyl chain, with a positive charge (+) on the terminal carbon of the ethyl group.</p>     |
| 129                          | <p>The structure shows a methyl ester group (CH<sub>3</sub>-O-C(=O)-) attached to a three-carbon propyl chain, with a positive charge (+) on the terminal carbon of the propyl group.</p> |

Malato de dimetilo (Figuras: 21y 75).

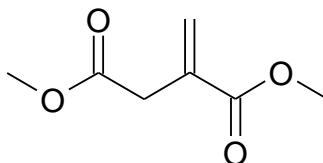
|                                         |           |
|-----------------------------------------|-----------|
| Peso molecular (P.M) malato de dimetilo | 162 g/mol |
| presentes (m/z)                         |           |
|                                         | 59        |
|                                         | 73        |
|                                         | 103       |
|                                         | 147       |



| Estructura del fragmento m/z |  |
|------------------------------|--|
| 15                           |  |
| 59                           |  |
| 73                           |  |
| 103                          |  |
| 147                          |  |

Dimetil éster del ácido (itaconico, mesaconico o citracónico) (Figuras: 65, 70 y 76).

|                                                                                  |
|----------------------------------------------------------------------------------|
| Peso molecular (P.M) dimetil ester de ácido(itaconico, mesaconico o citracónico) |
| 158 g/mol                                                                        |
| presentes (m/z)                                                                  |
| 59                                                                               |
| 73                                                                               |
| 85                                                                               |
| 99                                                                               |
| 127                                                                              |



| Estructura del fragmento m/z |  |
|------------------------------|--|
| 59                           |  |
| 73                           |  |
| 85                           |  |
| 99                           |  |
| 127                          |  |

## Índice de Tablas.

|                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabla 1. Clasificación de las arcillas.....                                              | 8  |
| Tabla 2. Concentración de los principales cationes en el mar contemporáneo...12          |    |
| Tabla 3. Fuentes de energía presentes en la Tierra Primitiva.....                        | 16 |
| Tabla 4. Fuentes radiactivas de origen terrestre.....                                    | 19 |
| Tabla 5. Dosis (Gy /año) calculadas para la Tierra primitiva (3.8 Ga).....               | 20 |
| Tabla 6. Tiempos de retención promedio.....                                              | 31 |
| Tabla 7. Resultados de cromatografía de gases (dimetilfumarato).....                     | 35 |
| Tabla 8. Densidades ópticas obtenidas para la posición 6.....                            | 36 |
| Tabla 9. Densidades ópticas obtenidas para la posición 8.....                            | 36 |
| Tabla 10. Dosis obtenida para la posición 6.....                                         | 37 |
| Tabla 11. Dosis obtenida para la posición 8.....                                         | 37 |
| Tabla 12. Razones de dosis obtenidos.....                                                | 38 |
| Tabla 13. Productos formados mediante radiación ionizante.....                           | 38 |
| Tabla 14. Resultados cromatografía de gases para el dimetilfumarato.....                 | 40 |
| Tabla 15. Productos formados con aumento en la temperatura.....                          | 41 |
| Tabla 16. Productos formados en la presencia de arcilla y aumento en la temperatura..... | 41 |
| Tabla 17. Resultados cromatografía de gases para el Dimetilfumarato.....                 | 44 |
| Tabla 18. Resultado de EPR de las muestras irradiadas.....                               | 46 |

## Índice de Figuras.

|                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1. Estructura de ácido fumárico.....                                       | 4  |
| Figura 2. <i>Fumaria officinalis</i> .....                                        | 4  |
| Figura 3. Participación del ácido Fumárico en el ciclo de Krebs.....              | 5  |
| Figura 4. Estructura de anhídrido maléico.....                                    | 5  |
| Figura 5. Ecuación de oxidación de butano a anhídrido maléico.....                | 6  |
| Figura 6. Actuales aplicaciones de la producción del ácido fumárico.....          | 7  |
| Figura 7. Tetraedro de oxígenos. ....                                             | 8  |
| Figura 8. Capa silícea.....                                                       | 8  |
| Figura 9. Octaedro.....                                                           | 9  |
| Figura 10. Capa de alúmina o de magnesia.....                                     | 9  |
| Figura 11A. Arcilla tipo 1:1 T-T.....                                             | 10 |
| Figura 11 B. Arcilla tipo 1:1 T-O. ....                                           | 10 |
| Figura 11 C. Arcilla tipo 2:1 T-O-T.....                                          | 10 |
| Figura 12. Estructura de la montmorillonita.....                                  | 11 |
| Figura 13. Distribución de carga eléctrica en la montmorillonita.....             | 11 |
| Figura 14 a. Efecto fotoeléctrico, b. Efecto Compton.....                         | 21 |
| Figura 15. Producción de pares.....                                               | 21 |
| Figura 16. Esquema estructural del irradiador gammabeam 651.....                  | 28 |
| Figura 17. Posición física de las fuentes de radiación dentro del irradiador..... | 28 |
| Figura 18. Espectro de masas del éster dimetílico del ácido maléico ....          | 32 |
| Figura 19. Espectro de masas del éster dimetílico del ácido fumárico.....         | 32 |
| Figura 20. Espectro de masas del éster dimetílico del ácido succínico.....        | 33 |
| Figura 21. Espectro de masas del éster dimetílico del ácido málico.....           | 33 |



|                                                                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 22a. Traza de iones totales de los productos de la esterificación del ácido fumárico con HCl.....              | 34 |
| Figura 22b. Traza de iones totales de los productos de la esterificación del ácido fumárico con BF <sub>3</sub> ..... | 34 |
| Figura 23. Curva de calibración del dimetilfumarato.....                                                              | 35 |
| Figura 24. Grafico para el cálculo de razón de dosis.....                                                             | 37 |
| Figura 25. Traza de los iones totales, obtenido de la línea A.....                                                    | 39 |
| Figura 26. Traza de los iones totales, obtenido de la línea B.....                                                    | 39 |
| Figura 27. Traza de los iones totales, obtenido de la línea C.....                                                    | 39 |
| Figura 28. Cromo Traza de los iones totales, obtenido de la línea D.....                                              | 39 |
| Figura 29. Traza de los iones totales obtenido en 48 h sin arcilla.....                                               | 42 |
| Figura 30. Traza de los iones totales obtenido en 72 h sin arcilla.....                                               | 42 |
| Figura 31. Traza de los iones totales obtenido en 120 h sin arcilla.....                                              | 42 |
| Figura 32. Traza de los iones totales obtenido en 48 h con arcilla.....                                               | 43 |
| Figura 33. Traza de los iones totales obtenido en 72 h con arcilla.....                                               | 43 |
| Figura 34. Traza de los iones totales obtenido en 120 h con arcilla.....                                              | 43 |
| Figura 35. Espectro de EPR a 12.54 kGy.....                                                                           | 45 |
| Figura 36. Espectro de EPR a 22.68 kGy.....                                                                           | 45 |
| Figura 37. Espectro de EPR a 34.02 kGy.....                                                                           | 45 |
| Figura 38. Espectro de EPR a 50.16 kGy.....                                                                           | 45 |
| Figura 39. Espectro de EPR a 56.7 kGy.....                                                                            | 45 |
| Figura 40. Diagrama de respuesta peakH versus Dosis de irradiación gamma.....                                         | 46 |
| Figura 41. Esterificación de Fischer.....                                                                             | 58 |
| Figura 42. Esquema de decaimiento del <sup>60</sup> Co.....                                                           | 59 |
| Figura 43. Proceso de desintegración beta (β-).....                                                                   | 59 |
| Figura 44. Espectro de fragmentación del maleato de dimetilo.....                                                     | 60 |
| Figura 45. Espectro de fragmentación del fumarato de dimetilo.....                                                    | 60 |

|                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 46. Espectro de fragmentación del succinato de dimetilo.....                      | 60 |
| Figura 47. Espectro de fragmentación del maleato de dimetilo.....                        | 61 |
| Figura 48. Espectro de fragmentación del fumarato de dimetilo.....                       | 61 |
| Figura 49. Espectro de fragmentación del maleato de dimetilo.....                        | 61 |
| Figura 50. Espectro de fragmentación del fumarato de dimetilo.....                       | 61 |
| Figura 51. Espectro de fragmentación del succinato de dimetilo.....                      | 62 |
| Figura 52. Espectro de fragmentación del maleato de dimetilo.....                        | 62 |
| Figura 53. Espectro de fragmentación del fumarato de dimetilo.....                       | 62 |
| Figura 54. Espectro de fragmentación del succinato de dimetilo.....                      | 62 |
| Figura 55. Espectro de fragmentación del maleato de dimetilo.....                        | 63 |
| Figura 56. Espectro de fragmentación del fumarato de dimetilo.....                       | 63 |
| Figura 57. Espectro de fragmentación del maleato de dimetilo.....                        | 63 |
| Figura 58. Espectro de fragmentación del fumarato de dimetilo.....                       | 63 |
| Figura 59. Espectro de fragmentación del maleato de dimetilo.....                        | 64 |
| Figura 60. Espectro de fragmentación del fumarato de dimetilo.....                       | 64 |
| Figura 61. Espectro de fragmentación del maleato de dimetilo.....                        | 64 |
| Figura 62. Espectro de fragmentación del fumarato de dimetilo.....                       | 65 |
| Figura 63. Espectro de fragmentación del succinato de dimetilo.....                      | 65 |
| Figura 64. Espectro de fragmentación del 2-metil succinato de dimetilo.....              | 65 |
| Figura 65. Espectro de fragmentación del ácido (itacónico, mesacónico o citracónico).... | 65 |
| Figura 66. Espectro de fragmentación del maleato de dimetilo.....                        | 66 |
| Figura 67. Espectro de fragmentación del fumarato de dimetilo.....                       | 66 |
| Figura 68. Espectro de fragmentación del succinato de dimetilo.....                      | 66 |
| Figura 69. Espectro de fragmentación del 2-metil succinato de dimetilo.....              | 66 |
| Figura 70. Espectro de fragmentación del ácido (itacónico, mesacónico o citracónico).... | 67 |
| Figura 71. Espectros de fragmentación del maleato de dimetilo.....                       | 67 |

|                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 72. Espectros de fragmentación del fumarato de dimetilo.....                      | 67 |
| Figura 73. Espectros de fragmentación del succinato de dimetilo.....                     | 67 |
| Figura 74. Espectros de fragmentación del 2-metil succinato de dimetilo.....             | 68 |
| Figura 75. Espectros de fragmentación del malato de dimetilo.....                        | 68 |
| Figura 76. Espectros de fragmentación del ácido (itacónico, mesacónico o citracónico)... | 68 |