



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“REACCIONES EN EL ÁCIDO BEHÉNICO
INDUCIDAS CON TEMPERATURA Y
RADIACIÓN GAMMA ADSORBIDO EN UNA
ARCILLA”

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO

PRESENTA:

JORGE ARMANDO CRUZ CASTAÑEDA



MÉXICO D. F.

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado Asignado:

Presidente: Luis Cabrera Mosqueda.

Vocal: Fernando León Cedeño.

Secretario: Alicia Negrón Mendoza.

1er. Suplente: Araceli Patricia Peña Álvarez.

2 do. Suplente: Georgina Artemisa Duarte Lisci

Sitio donde se desarrollo el tema:

Departamento de Química de Radiaciones y
Radioquímica, Instituto de Ciencias Nucleares,
UNAM.

Asesor del tema:

Alicia Negrón Mendoza.

Sustentante:

Jorge Armando Cruz Castañeda.

Agradecimientos

*Quiero agradecer a mi **alma mater** la UNAM, por abrirme sus puertas y permitirme ser parte de ella, por haberme dado la oportunidad de aprender ciencias, humanidades, cultura y muchos valores humanos que, sin duda, sólo ella posee en sus campos murales y edificios. Gracias UNAM por haberme formado como universitario de lo cual estoy muy orgulloso. México, pumas, universidad, gooooyaa...*

Al Instituto de Ciencias Nucleares, por permitirme ser uno de sus estudiantes, al Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica por su apoyo, ya que en sus laboratorios aprendí cosas muy valiosas, las cuales me mejoraron como persona y me ayudaron a ser un mejor universitario.

A la Facultad de Química, por dejarme entrar a sus aulas a tomar el conocimiento que hasta hoy en día me ha ayudado a tomar las mejores decisiones en mi vida y por dejar que en sus patios y jardines pasara muy buenos momentos con mis amigos y compañeros.

A todos y cada uno de mis profesores, por compartir parte de su conocimiento, por darme las herramientas que me ayudan en mi vida diaria y por darme una ventana por la cual mirar hacia el futuro.

A la Dra. Alicia Negrón Mendoza, por darme su apoyo incondicional en todo momento, por dejarme ser parte de su equipo de trabajo y por todo el conocimiento que compartió conmigo.

A al Dr. Sergio Ramos Bernal, por regalarme un poco de su conocimiento, por sus palabras y cometarios que ayudaron a tomar algunas decisiones muy importantes en mi vida.

A los profesores Alicia Negrón Mendoza, Fernando León Cedeño y Luis Cabrera Mosqueda, por aceptar criticar pero, sobre todo, mejorar mi trabajo de tesis, gracias por su tiempo y conocimiento.

A la Dra. María Colín García, por su apoyo, ayuda y consejos, por ser mi amiga y por dejarme entrar un poco a su vida.

Al Dr. Emilio Bucio, por su amistad y compañía que me brindó en mi estancia en el ICN.

Q.F.B. Claudia Camargo Raya, por su valiosa ayuda, consejos y atención durante la elaboración de mi trabajo de tesis.

Dedicatorias

A madre Avelina Castañeda Tapia, quien me ha apoyado en todo momento, quien me ha enseñado las cosas más valiosas de mi vida, quien día a día me enseña que luchar por las cosas tiene sentido, quien me dio la vida, quien sin duda le debo lo que soy, a quien le escribo esto y me produce un nudo en la garganta, a ti madre mía.

A mi padre Amando Cruz Magallón, con quien aunque hemos pasado momentos difíciles, me ha enseñado cosas muy valiosas y principalmente me ha enseñado a luchar por todo en todo momento.

A mi hermana mayor Areli Cruz Castañeda, a quien le debo muchas cosas, quien me ha mostrado su apoyo incondicional, quien me ha enseñado que al tener a alguien con quien contar y confiar te hace más fuerte. También a mi cuñado Mauricio quien al amar, apoyar y acompañar a mi hermana también lo hace conmigo.

A mi hermana menor Alma Yadira Cruz Castañeda, quien me contagia sus ganas de vivir, reír y ser mejor cada día, quien me ha defendido y que sé que me seguirá defendiendo, de quien he aprendido que una familia es lo mejor que se puede tener.

A mi amor Adriana Leticia Meléndez López quien me ha mostrado su amor, compañía y apoyo incondicional, quien me ha enseñado a disfrutar muchas cosas de la vida que no conocía, a quien sé que me puede soportar, escuchar y amar. Te amo nena...

A mi toda mi familia Castañeda, quienes sin duda confían en mí y yo en ellos, a quienes me han ayudado, acompañado, aconsejado, hecho reír, educado, a quien al igual que yo estamos orgullosos de ser del bello estado de Guerrero, a mis abuelos, tíos, primos y sobrinos tanto en Xochimilco, Guerrero y en los Estados Unidos.

A mi familia Cruz, quienes sin duda también les debo ser parte de mi vida y me han enseñado muchas cosas muy valiosas, con quienes he compartido momentos muy importantes en mi vida.

A la familia Meléndez López, Sra. Margarita, Miriam, Arturo, Rodolfo, Guillermo, Orlando y Donovan, por abrirme las puertas de su casa y familia, por el cariño, apoyo, consejos y hospitalidad brindados en todo momento.

A la familia Aguilar Sánchez, quienes me mostraron su sincera amistad y cariño sin conocerme, quien me dejaron entrar a su casa como si fuera su amigo de hace muchos años.

A Evaristo Santos, quien ha apoyado a mi mamá, hermanas y a mí en muchos aspectos además de darnos su cariño y confianza.

A mis amigos...

A mis amigos y fieles escuderos de prepa, con quienes he compartido momentos muy agradables y quienes desde entonces me han brindado su sincera amistad y apoyo y quienes son parte muy importante en mi vida, Marcos (el chup), Luís Roberto (el cuino), Javier (el pelón), Julio Alonso (el tejón), Alan (el hacha), Erick (la madrezota), Pablo (primo), Rafael (Dicaprio región 4).

A mi carnal el señor de malvavisco (Edgar Islas), quien me mostró su sincera amistad y compañía, con quien sé que puedo confiar y con quien he pasado y sé que seguiré pasando las cosas que la vida nos ponga enfrente.

A mis compas el pelón (Javier) y el chup (Marcos), quienes no sólo me acompañaron en la prepa si no también en la carrera, con quienes he compartido tragos amargos de la vida pero también muy buenos momentos, con quienes puedo confiar.

A Sandra Castillejos y Manuel Carrillo, quienes me han dado una muy bonita amistad y compañía y quienes son importantes para mí.

A Alan, Alejandra Lanús, Alfonso Cruz, Alonso, Alvin Retana, Ángel Sánchez, Ángel, Areli Flores, Ahmed, Berenice Uribe, Carmen Crisóstomo, Claudia Merino, Daniel Parra, Daniel Talancón, Elizabeth, Esteban, Elisa, Georgina Jiménez, Gerardo Hernández, Hilda, Israel Orta, Jannu Casanova, Javier Belmont, Jessica Pinedo, Jesús Contreras, Karen, Karlita, Laura Caballero, Moisés Solano, Neri, Paulina Pinedo, Paulina Cerecero, Paola Arevalo, Salvador, Teresa Flores, Teresa Vázquez, Uriel Cabrera, Víctor y Yara Arista, en fin a toda la generación 2002 gracias por tu amistad por todos esos ratos tan agradables que pasamos, gracias por esas fiestas y paseos por su buen sentido del humor ese tiempo que pasamos juntos durante toda la carrera.

A mis compañeros del Instituto, Alejandro, Betzabé, José Manuel, Laura, Leonardo Mari gracias por su compañía.

A todas las personas, que me dieron su ayuda, apoyo, amistad y confianza en Toronto, Canadá...

Don Yiovanny gracias por su ayuda amistad y confianza. Sr. Julio, por brindarnos su apoyo, comprensión y amistad. Beto, Joel, Marlem, Pepe... por ser buenos amigos, Estela gracias por las clases y consejos que me diste. Al Sr. Alfredo gracias por la ayuda brindada aún sin conocernos.

A todas las personas, que por descuido no he nombrado en este momento, mil gracias.

Índice general.

| | Página |
|---|----------|
| Resumen..... | 1 |
| 1. Capítulo primero | |
| Introducción. | |
| 1.1. Evolución química y origen de la vida..... | 3 |
| 1.2. Atmósfera primitiva..... | 8 |
| 1.3. Hidrosfera primitiva..... | 9 |
| 1.4. Fuentes de energía..... | 9 |
| 1.5. Radiación como fuente de energía y su participación dentro de evolución química..... | 11 |
| 1.6. Arcillas..... | 14 |
| 1.6.1. El papel de las arcillas dentro de la evolución química..... | 14 |
| 1.6.2. Estructura de las arcillas..... | 14 |
| 1.6.3. Estructura de la montmorillonita..... | 18 |
| 1.6.4. Propiedades fisicoquímicas de las arcillas..... | 18 |
| 1.7. Ácidos carboxílicos: Origen en la Tierra, importancia biológica y estudios prebióticos..... | 20 |
| 2. Capítulo segundo. | |
| 2.1. Objetivos generales..... | 23 |
| 2.2. Objetivos particulares..... | 23 |
| 3. Capítulo tercero. | |
| Procedimiento experimental. | |
| 3.1. Preparación del material..... | 24 |
| 3.2. Reactivos utilizados..... | 24 |
| 3.3. Procedimiento general de experimentación..... | 25 |
| 3.4. Preparación de las arcillas monocatiónicas de Na ⁺ y Fe ³⁺ | 26 |
| 3.4.1. Espectroscopía de Infrarrojo..... | 27 |
| 3.4.2. Espectroscopía de rayos X..... | 27 |
| 3.5. Determinación de condiciones cromatográficas..... | 27 |
| 3.5.1. Hidrocarburos lineales..... | 27 |
| 3.5.2. Ácido remanente de reacción..... | 28 |
| 3.5.3. Cromatografía de gases - espectrometría de masas..... | 28 |
| 3.6. Experimentos con aumento de temperatura..... | 29 |
| 3.6.1. Procedimiento experimental..... | 29 |
| 3.6.2. Cromatografía de hidrocarburos lineales..... | 30 |
| 3.6.3. Cromatografía del ácido remanente de reacción..... | 30 |
| 3.7. Experimentos con radiación ionizante..... | 30 |
| 3.7.1. Irradiación de muestras..... | 30 |
| 3.7.2. Dosimetría..... | 31 |
| 3.7.3. Procedimiento experimental..... | 32 |

| | |
|---|----|
| 3.7.4. Cromatografía de hidrocarburos lineales..... | 32 |
| 3.7.5. Cromatografía del ácido remanente de reacción..... | 33 |

4. Capítulo cuarto.

Resultados.

| | |
|--|----|
| 4.1. Preparación de las arcillas monocatiónicas de Na ⁺ y Fe ³⁺ | 34 |
| 4.1.1. Espectroscopia de Infrarrojo..... | 34 |
| 4.1.2. Espectroscopia de rayos X..... | 35 |
| 4.2. Determinación de condiciones cromatográficas..... | 38 |
| 4.2.1. Hidrocarburos lineales..... | 38 |
| 4.2.1.1. Curva de calibración para la identificación de hidrocarburos los lineales..... | 39 |
| 4.2.1.2. Curva de cuantificación de hidrocarburos lineales productos de la reacción (C ₂₁)..... | 40 |
| 4.2.2. Ácido remanente de la reacción..... | 41 |
| 4.2.2.1. Curva de cuantificación del benenato de metilo..... | 42 |
| 4.3. Experimentos con aumento de temperatura..... | 44 |
| 4.3.1. Cromatografía de los hidrocarburos lineales..... | 45 |
| 4.3.2. Cromatografía del ácido remanente de reacción..... | 46 |
| 4.4. Experimentos con radiación ionizante..... | 48 |
| 4.4.1. Dosimetría..... | 48 |
| 4.4.2. Cromatografía de hidrocarburos lineales..... | 48 |
| 4.4.3. Cromatografía del ácido remanente de reacción..... | 64 |

5. Capítulo quinto.

Discusión de resultados.

| | |
|---|----|
| 5.1. Preparación de las arcillas monocatiónicas de Na ⁺ y Fe ³⁺ | 65 |
| 5.2. Síntesis del behenato de metilo, mediante una esterificación de Fischer..... | 65 |
| 5.3. Cromatografía..... | 66 |
| 5.4. Experimentos con aumento de temperatura..... | 67 |
| 5.5. Experimentos con radiación ionizante..... | 68 |
| 5.6. Aspectos importantes dentro de evolución química..... | 69 |

6. Capítulo sexto.

| | |
|---------------------------|------|
| Conclusiones | 71 |
| Bibliografía | 72 |
| Apéndice | 78 |
| Índice de figuras..... | 84 |
| Índice de tablas..... | 87 |
| Índice de gráficas..... | 88-I |

Resumen.

El estudio del *origen de la vida* constituye un tema de gran interés y debate para el ser humano, por lo cual ha sido objeto de diversos estudios e investigaciones que han arrojado bastante información, la cual nos da una idea de cómo se pudo llevar a cabo ese fenómeno 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 los investigadores *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 una posible *participación de las arcillas* en los procesos de *evolución química*. A partir de entonces, se ha estudiado a las arcillas desde muchos puntos de vista y se ha encontrado que el papel de las arcillas son tres principalmente: 1) *aumentan la concentración en reactivos al adsorberlos en ellas*, 2) *funcionan como agentes catalizadores* y 3) *como agentes protectores hacia fuentes externas de energía*. Cada uno de estos aspectos se ha estudiado por separado con distintos compuestos y condiciones, pero la contribución de estos trabajos en la evolución química forma parte de un gran rompecabezas al que aún le faltan muchas piezas.

El presente trabajo pretende *evaluar y mostrar* en un ambiente prebiótico que en teoría había en la Tierra primitiva, el papel de las arcillas dentro de la evolución química y en el contexto del origen de la vida, como catalizador en la

formación de hidrocarburos provenientes de la descarboxilación de ácidos carboxílicos.

Para esto, se analizó una *reacción*, inducida por un *aumento en la temperatura* ó *radiación gamma (γ)*, de un *ácido carboxílico en presencia de una arcilla monocatiónica*.

Se utilizó *ácido behénico* (ácido carboxílico con 22 átomos de carbono), como un compuesto modelo y *montmorillonita de Na^+ y Fe^{3+}* , las muestras fueron sometidas a diferentes *temperaturas* y *dosis de radiación gamma (γ)*.

Se llegó a la conclusión de que los productos de reacción, son dependientes del tipo de fuentes de energía, además de la presencia o ausencia de la arcilla; ya que, si se utiliza calor como fuente de energía y una arcilla como catalizador, el hidrocarburo lineal de 21 carbonos (heneicosano), es el único producto de reacción. Pero si se utiliza radiación gamma (γ) como fuente de energía, además del heneicosano que se forma como producto principal, se forman otros productos dependiendo de la presencia y tipo de la arcilla. Además los rendimientos son muy distintos para todos los experimentos, ya que cuando se utiliza la energía térmica los rendimientos son bajos.

Los resultados obtenidos, permiten llegar a la conclusión que las arcillas, al igual que la radiación ionizante como fuente de energía factible, tienen un papel fundamental en evolución química como agentes capaces de dirigir procesos o reacciones químicas importantes en la Tierra primitiva o en algún sentido específico, generando productos distintos a los obtenidos en su ausencia.

Capítulo Primero

Introducción

1.1 El estudio del origen de la vida y la evolución química.

El estudio del origen de la vida es una ciencia relativamente joven que se ha dividido principalmente en tres etapas: *Evolución Química*¹, *Evolución Prebiológica* y *Evolución Biológica*, etapas en las cuales, se cree surge la organización espacial y temporal que caracteriza a los todos los organismos vivos (Mendoza y Albarrán, 1993).

Este tema polémico había sido abordado por el hombre desde mucho antes, con distintas perspectivas generando diversas propuestas, siendo tal vez hasta de enfoque filosófico; como es el caso de Tales de Mileto, Anaxímenes, Pitágoras, etc. los cuales trataban de relacionar lo que encontraban en la naturaleza con el origen de los primeros organismos (Colín García, 2007).

Una de las primeras teorías que se propusieron, partiendo de estos pensamientos (*en el siglo XVI y XVII*), fue la de la *generación espontánea*, la cual mencionaba, la obtención de organismos, a partir de la materia inanimada. *Aristóteles*, por ejemplo, propuso que gusanos, insectos y peces provenían de sustancias como el sudor o el rocío de la naturaleza, como producto de la interacción de la materia “no viva” con “fuerzas capaces de dar vida”. Sin embargo, como en todas las corrientes de investigación, existieron ideas distintas las cuales daban diferentes explicaciones mediante sencillos experimentos, lo que contribuyó a contradecir esta teoría, tal como lo desarrollado por *Luis Pasteur*, con sus matraces de cuello de cisne, que

¹ 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.

demuestra por qué *no era la generación espontánea* lo que hacía aparecer moscas en la carne o microorganismos en los caldos (Haldane, 1929 en Bernal, 1967).

Otra teoría es la de la *Panspermia*, la cual se surge en el *siglo XIX*, y que alcanzó una fama considerable cuando *S. Arrhenius*, el célebre químico sueco, la replanteó en 1912, la cual atribuye la presencia de la vida en nuestro planeta, a la llegada, por accidente, de microorganismos provenientes de otra parte del universo (Lazcano, 2000).

Existe una hipótesis que hasta la actualidad es la que ha permitido ligar una serie de investigaciones, y que sugiere que la vida surgió gracias a la evolución de compuestos orgánicos que se sintetizaron en la Tierra primitiva antes de que surgieran los primeros organismos, a la cual se le ha llamado hipótesis de Oparin-Haldane. Ya que fue propuesta por primera vez, de forma independiente por *Oparin y Haldane*, en la *década de los años veinte*, en la cual sugieren por primera vez la idea de la evolución prebiótica, siendo ésta la punta de lanza de diversas investigaciones encaminadas a resolver la pregunta del origen de la vida.

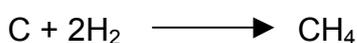
John B. S. Haldane, fue el que introdujo el término de *sopa prebiótica*, la cual creía estaba formada por compuestos orgánicos disueltos en los mares como materia prima para la formación de los *primeros seres vivos* (Oparin, 1936, Haldane, 1929 en Bernal, 1967). En el *siglo XIX*, *Charles Darwin*, ya había postulado la existencia de un *estanque tibio lleno de sales y otros ingredientes fundamentales* (Colín García, 1999). Sin embargo, ambos coincidieron en que los *primeros organismos vivos eran heterótrofos*, es decir, se alimentaban de la materia orgánica producida abióticamente que probablemente provenía de la

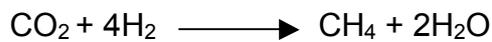
“sopa primitiva”, cuyo agotamiento creyeron llevó a la aparición de organismos autótrofos (Oparin, 1972).

Esta hipótesis tiene como principales aportaciones: la *aparición de hidrocarburos, cianógenos* y diversos derivados en el medio interestelar en la Tierra primitiva; la *síntesis abiótica de monómeros y polímeros en la Tierra primitiva*, que llevó a la formación de la “sopa primigenia”, dando lugar a la formación de *sistemas polimoleculares* capaces de interactuar con el medio ambiente; y por último el desarrollo del metabolismo y de estructuras moleculares y supramoleculares a partir de la evolución prebiológica (Perezgasca, 1996). A partir de esta hipótesis se desarrollaron experimentos que dan lugar a considerar esta teoría como la más aceptable.

Uno de estos experimentos fue el de *Melvin Calvin* en 1950. En el, Calvin intentó *simular la síntesis de componentes orgánicos, bajo las condiciones de la Tierra primitiva*, empleando fuentes de radiación altamente energéticas, llevando a cabo la *irradiación de disoluciones de CO₂*, lo cual le condujo a la formación del ácido fórmico, experimento que tuvo poco éxito (Garrison, 1951).

Uno de los experimentos cruciales en la historia de la evolución química, fue desarrollado por *Stanley L. Miller* en 1953, el cual se basó en la propuesta de su maestro Harold. C. Urey. Urey enuncia que la atmósfera primitiva tuvo que ser una atmósfera reductora, principalmente compuesta por hidrógeno, el cual daría lugar a los principales compuestos de la atmósfera en la Tierra primitiva, tal como se muestra en las siguientes reacciones: (Lazcano, 2000, Lazcano 2005):





Estas reacciones, dan como productos los compuestos que más adelante utilizaría Miller en su experimento (Fig. 1), a los cuales los somete a descargas eléctricas constantes de aproximadamente 100,000 Volts, simulando una de las fuentes de energía presente en la Tierra primitiva. Entre los *productos obtenidos* destacan *la sarcosina, glicina, alanina, β-alanina, ácido α-Aminobutirico² y otros productos orgánicos* (Bada y Lazcano, 2003).

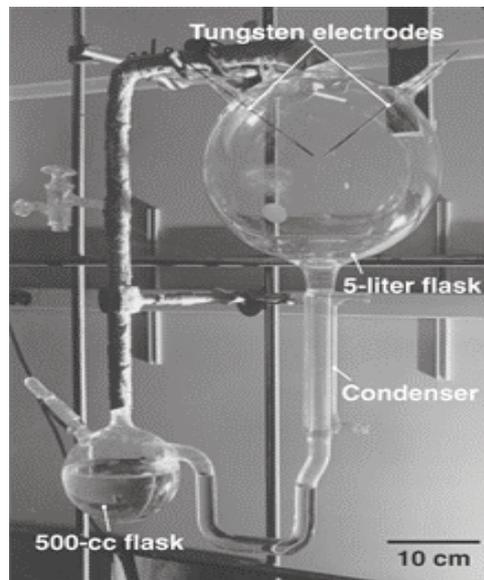
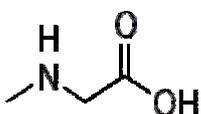


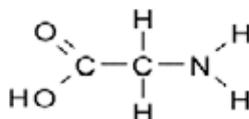
Fig. 1 Miller diseñó, aparatos como este, en el cual simulaba las condiciones océano-atmósfera de la Tierra primitiva (tomado de Bada y Lazcano, 2003).

Con estos experimentos, Miller comprobó la síntesis abiótica de compuestos de importancia biológica, favorecida por una atmósfera reductora; demostrando así que la teoría propuesta por Oparin – Haldane tenía validez.

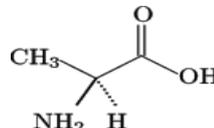
² Sarcosina:



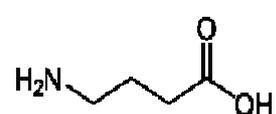
Glicina:



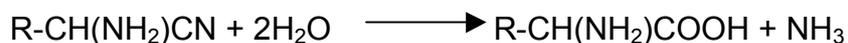
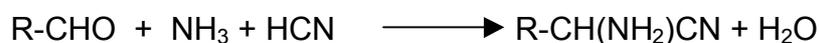
Alanina:



ácido α-Aminobutirico



Así mismo, se le atribuye a Miller la síntesis de otras moléculas de importancia biológica, partiendo de moléculas sencillas, tal como se muestra en las siguientes reacciones:



Sin embargo, desde 1807 ya existía la *síntesis abiótica de monómeros bioquímicos* (Lazcano 2000, Lazcano 2005):

- En 1807, Proust, químico francés, propone la aparición de polímeros de HCN (dímero, trímero, tetramero) y adenina³, a partir de HCN:



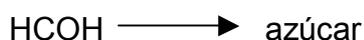
1. En 1828, Wöhler, demuestra la aparición de urea (Bada y Lazcano, 2003):



2. En 1850 Strecker un químico alemán, propone la formación de la alanina:



3. En 1861, Butlerow, sintetiza una serie de azúcares, partiendo de una molécula bastante simple como el formaldehído:



³ Estructura de la adenina:

Estas reacciones no necesariamente se habían con el inicio del origen de la vida en la Tierra.

Así podríamos seguir mencionando una larga lista de investigadores, cuyos trabajos de una u otra forma ayudaron a plantear el estudio del origen de la vida como parte del quehacer científico, aplicando una metodología científica, la cual podemos verla desde dos enfoques diferentes: el primero consiste en estudiar los resultados que nos dan las diversas disciplinas como la astronomía, la geología, etc., para simular las condiciones que probablemente existieron en la Tierra primitiva y obtener así más información de lo que pudo haber pasado. La segunda, consiste en utilizar la información de los organismos actuales y técnicas de evolución molecular para tratar de llegar a entender cómo eran sus ancestros y así encontrar a LUCA⁴ quien nos podría ayudar a entender el origen de la vida.

Para conocer y comprender el origen de la vida de forma integral, sería necesario conocer todas y cada una de la variables físicas⁵ que pudieron generarla y mantenerla, aunque esto nos resulte muy difícil de explicar, ya que todo lo conocido y lo que investigue siempre será sólo una teoría, más nunca algo dogmático.

1.2 Atmósfera primitiva.

La composición química de la atmósfera es sin duda, una variable de gran importancia en los experimentos que se realizan para investigar la evolución química, así como en estudios prebióticos (Vega-Arreguín, 1998), ya que en esta, pudieron estar *presentes algunos compuestos los cuales tal vez reaccionaron de forma abiótica* en ella misma o en la hidrosfera primitiva,

⁴ De la siglas en ingles Last Universal Common Ancestor.

⁵ Principalmente la atmósfera, la hidrosfera y la litósfera, además de la fuentes de energía existentes en la Tierra primitiva.

formando compuestos de interés biológico (Brooks, 1985). Actualmente, se ha propuesto que en la atmósfera fue donde ocurrieron las reacciones más importantes en evolución química y que pudieron conducir al origen de la vida, tenía un carácter ligeramente reductor o neutro, producto de la presencia de H_2O , CO_2 , y N_2 principalmente, denominada *atmósfera secundaria* (Could, 1977; Pinto *et al.*, 1980; Levine, *et al.*, 1982; Owen, 1985, Ronald, 1988), proveniente de la *atmósfera primaria* teóricamente compuesta principalmente por H_2 , He , NH_3 , H_2O , H_2S y CH_4 (Walker, 1977; Ponnampereuma, 1981), la cual, evolucionó por la pérdida de los gases más ligeros (H_2 , He , etc.) hacia el espacio exterior (Owen, 1985), por la fotólisis del CH_4 y el NH_3 (Levine, *et al.*, 1982), por las emisiones volcánicas (Could, 1977) y por la desgasificación de la corteza terrestre (Walker, 1977; Owen, 1985).

1.3 Hidrosfera primitiva.

La hidrosfera primitiva formada hace 4.4 Ga⁶ (Delsemme, 1999) prácticamente desde el mismo origen de la Tierra (de 4.5 a 4.7 Ga) (Brooks, 1985), es una pieza esencial en evolución química ya que ésta pudo generar los *compuestos orgánicos que formaron la denominada sopa orgánica* (Negrón-Mendoza, *et al.*, 1992). Además de que en la hidrosfera se pudieron dar las reacciones para la formación de biomoléculas (Oparin, 1936 en Gautier, 1992; Oparin, 1981) esenciales para la vida, tal cual la conocemos en la actualidad. En cuanto a sus características físicas, se creó que la hidrosfera primitiva pudo tener una temperatura de 30-50 °C hace 3.5 Ga y de 80-100 °C hace 3.9 Ga (Lowe, 1994). Sin embargo, con respecto al pH, aún existen distintas hipótesis. Kasting

⁶ Ga (giga año = 10⁹ años)

(1993) propuso un pH básico entre 9 y 11 y Walker (1985) sugirió un pH ácido cercano a 6. El pH actual oscila en 8.1.

1.4 Fuentes de energía.

Las fuentes de energía existentes en la Tierra primitiva, útiles para la síntesis abiótica de materia orgánica, son un 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 1). Sin embargo para la síntesis abiótica, no se puede afirmar que una sola fuente de energía fue la principal, ya que sólo la participación de todas ellas lograron generar todos los compuestos orgánicos de importancia biológica y prebiológica.

Tabla 1. Fuentes de energía presentes en la Tierra Primitiva.

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

Modificada de Miller y Orgel (1974).

La eficiencia de una fuente de energía, depende tanto del rendimiento en la formación de productos, como en la protección de tales productos hacia la misma fuente, para así conservarlos para otras reacciones de importancia prebiológica y biológica.

La luz UV fue 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 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 con 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, y Albarrán, 1993).

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 y Orgel, 1974), Aunque se ha propuesto que algunos meteoritos pudieron pasar cerca de la Tierra y generar altas temperaturas superiores a los 20,000 °C y presiones de 15,000 atmósferas (Zamora Saldívar, 2005). 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)

1.5 La radiación, como fuente de energía y su participación dentro de Evolución Química.

Aunque la energía en forma de radiación ionizante no fue tan abundante como la luz UV en la Tierra primitiva, su alto poder de penetración en la mayor parte de la materia, le otorga gran importancia en las reacciones químicas que se llevaron a cabo en la Tierra primitiva.

La *radiación ionizante* ha sido propuesta por algunos autores (Negrón-Mendoza y 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 y Albarrán, 1993), dentro de las reacciones de química de radiaciones en evolución química.

Su importancia radica en la *alta eficiencia* para la síntesis de compuestos orgánicos (Draganić *et al.*, 1991 a; Miller, 1993), además de que es una fuente de energía relativamente *abundante*, ya que existe radiación ionizante propia de la corteza terrestre (Tabla 2), 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 2. Fuentes radiactivas de origen terrestre.

| Fuente | Comentario |
|---|---|
| Seguras ⁴⁰ K ²³² Th ²³⁵ U ²³⁸ U ²⁴⁴ Pu | Tiempo de vida media (años) 1.28x10 ⁹ 1.39x10 ⁹ 0.71x10 ⁹ 4.5x10 ⁹ 4.5x10 ⁹ |
| Probables Reactores nucleares naturales ⁷ . | Los mismos radioelementos y radiaciones que en los reactores artificiales. |
| Posibles Elementos superpesados, con Z de alrededor de 114. | Tiempo de vida media estimada en 10 ⁸ y 10 ⁹ años |

Tomada de Draganić *et al.*, 1991.

⁷ Varios reactores nucleares naturales como el de Oklo, Gabón, pudieron haber estado funcionando hace 1800 a 4100 millones de años (Draganić *et al.*, 1991 y Draganić *et al.*, 1993)

La radiación ionizante proveniente de la actividad nuclear⁸ de los isótopos radiactivos, presentes en la Tierra primitiva (Tabla 3), presenta varias ventajas con 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 polimerización, descarboxilación o descomposición, además de que es independiente del estado de agregación de los reactivos (Spinks y Wood, 1981).

Tabla 3. Abundancia isotópica relativa en la Tierra primitiva.

| Núclido | Vida media (años) | En la Tierra Primitiva hace 4.6×10^9 años | Tierra actual |
|------------|-----------------------|--|---------------|
| Uranio 238 | 4.47×10^9 | 74.020 | 99.274 |
| Uranio 235 | 7.04×10^8 | 25.990 | 0.720 |
| Rubidio 87 | 4.88×10^{10} | 29.19 | 27.83 |
| Potasio 40 | 1.28×10^9 | 0.145 | 0.0117 |

Tomada de Draganić *et al.* (1991).

Se ha calculado la energía que pudo ser liberada por los isótopos ^{40}K , ^{235}U y ^{232}Th (Tabla 4) presentes en minerales de la Tierra primitiva (Mosqueira *et al.*, 1996).

Tabla 4. Dosis ($\text{Gy}^9/\text{año}$) calculadas para la Tierra primitiva (3.8 Ga).

| Material | ^{40}K | ^{238}U | ^{232}Th |
|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| Rocas ígneas. | | | |
| Ultrabásica. | 2.7×10^{-5} | 4.73×10^{-7} | 3.95×10^{-7} |
| Basáltica. | 5.7×10^{-3} | 4.73×10^{-4} | 3.95×10^{-4} |
| Granito. | | | |
| Alto en Ca. | 1.73×10^{-2} | 1.42×10^{-3} | 8.4×10^{-4} |
| Bajo en Ca. | 2.89×10^{-2} | 1.42×10^{-3} | 1.68×10^{-3} |
| Sionitas. | 3.30×10^{-2} | 1.42×10^{-3} | 1.28×10^{-3} |
| Rocas sedimentarias. | | | |
| Esquistos. | 1.83×10^{-2} | 1.75×10^{-3} | 1.118×10^{-3} |
| Arenisca. | 7.3×10^{-3} | 2.13×10^{-4} | 1.68×10^{-4} |
| Carbonatos. | 1.8×10^{-3} | 1.04×10^{-3} | 1.68×10^{-4} |
| Sedimentos marinos. | | | |
| Carbonatos. | 2.0×10^{-3} | --- | --- |
| Arcillas. | 1.75×10^{-2} | 6.1×10^{-4} | 6.9×10^{-4} |
| Agua de mar. | 2.5×10^{-4} | 1.42×10^{-6} | 1.98×10^{-9} |

Tomada de Mosqueira *et al.*, 1996.

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

⁹ 1 Gy = 100rad

1.6 Arcillas

1.6.1 El papel de las arcillas dentro de evolución química.

Uno de los aspectos más importantes en del estudio del origen de la vida es el de *encontrar el ambiente geológico* en el cual se pudieron llevar a cabo la primeras *reacciones de importancia prebiótica y biológica*. Este ambiente geológico, pudo estar compuesto principalmente por sólidos, líquidos 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 a las *arcillas*, siendo estas últimas las de mayor interés debido a sus propiedades fisicoquímicas, su amplia distribución geológica (Anderson y Banin, 1995), así como su gran afinidad por moléculas orgánicas (Ponnamperuma, *et al.* 1982).

En 1951 John D. Bernal propuso la posible *participación de las arcillas* y su relevancia dentro de la evolución química, Él fue quien sugirió por primera vez que las arcillas pudieron servir como 1) *agentes de adsorción* de monómeros aumentando así la concertación de estos; 2) *agentes catalizadores* de muchas reacciones (Negrón-Mendoza y Navarro-González, 1990) y también como 3) *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 hidrosfera y la litosfera. (Ponnamperuma, *et al.* 1982).

1.6.2 Estructura de las arcillas.

Las arcillas son compuestos formados de silicio, aluminio, oxígeno e hidrógeno (Domínguez y Schifter, 1992) formados hace 3.8 Ga años (Rao *et al.*, 1980). Algunos autores consideran a estos minerales dentro del grupo de los filosilicatos (Cains-Smith y Hartman, 1992).

Las arcillas 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 los *aluminatos* de geometría *octaédrica* (Laszlo, 1987; Swartzen-Allen y Matijevic, 1994).

El cristal unitario de los silicatos está representado en la Fig. 2 donde podemos ver que el silicio se encuentra el centro de un tetraedro formado por cuatro oxígenos (Van Olphen, 1977; Domínguez y Schifter, 1992; Velde, 1992). La lámina silícea representada en la Fig. 3 está formada a su vez por la unión de estas unidades mínimas a través de tres de los cuatro oxígenos.

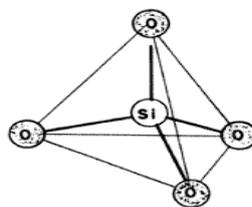


Fig. 2. Tetraedro de oxígenos.

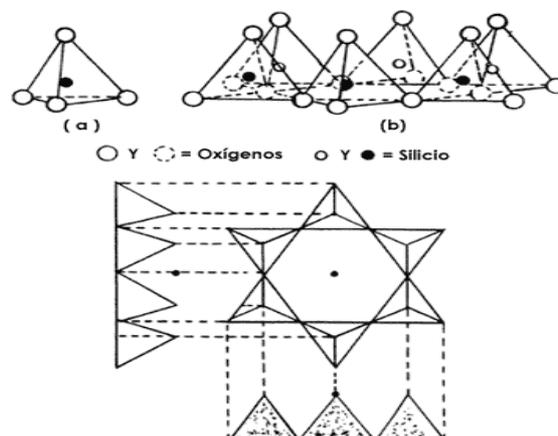


Fig. 3. Capa silícea.

El cristal unitario de los aluminatos esta representada en la Fig. 4, el cual esta compuesto por enlaces $M-(O \text{ y/o } OH)_6$ donde M puede ser Al o Mg y se encuentra en el centro de un octaedro formado por los oxígenos y/o hidroxilos (Guzmán Marmolejo, 2003). 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 Fig. 5.

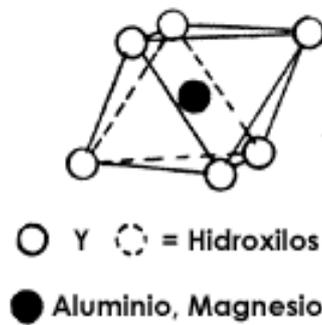


Fig. 4. Octaedro.

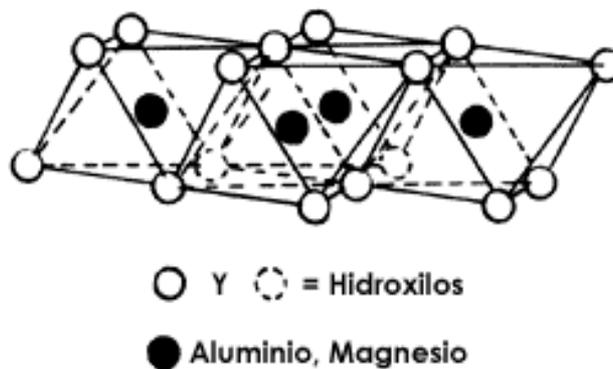
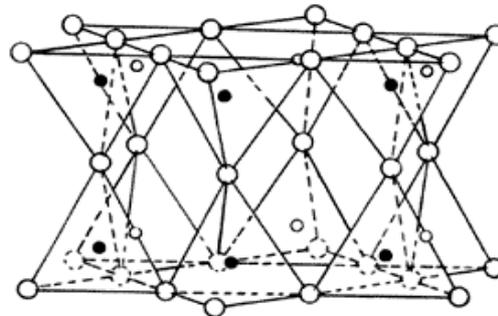


Fig. 5. Capa Alúmina o Magnesia.

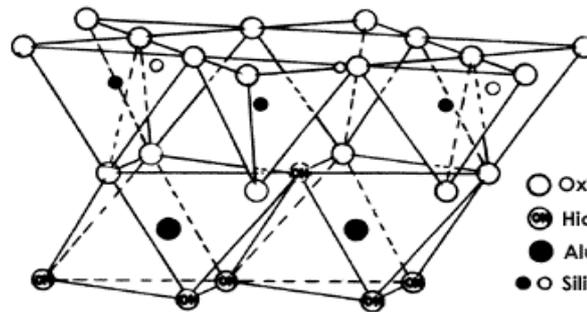
El cuarto oxígeno de la lámina silícea queda sin formar un enlace (Van Olphen, 1977), el cual puede ser compartido por otra lámina silícea (tipo 1:1 T-T, Fig. 6), por una lámina alumínica (Tipo 1:1 T-O, Fig. No. 7) o que ésta a su vez está unida a otra lámina silícea (tipo 2:1 o T-O-T, Fig. No. 8) originando todos

los tipos de arcillas. A estos arreglos cristalinos se les denomina capa, mientras que a una capa más un canal interlaminar se le llama unidad estructural de la arcilla. (Colín-García, 1999)



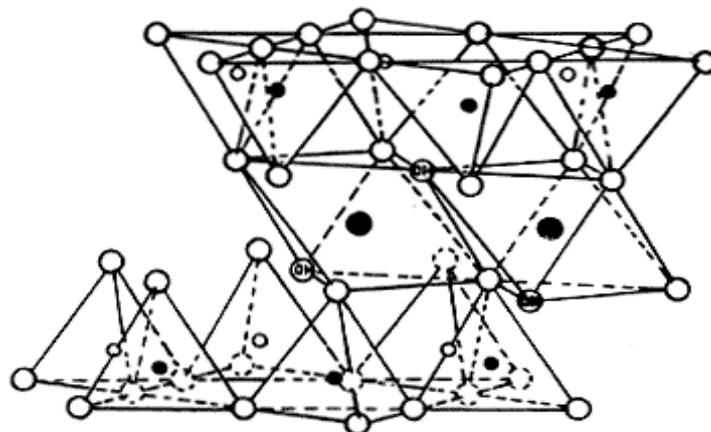
- Silicio
- Oxígeno
- ⊕ Hidroxilo

Fig. 6. Arcilla tipo 1:1 T-T.



- Oxígeno
- ⊕ Hidroxilo
- Aluminio
- Silicio

Fig. 7. Arcilla tipo 1:1 T-O.



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

Fig. 8. Arcilla tipo 2:1 T-O-T

1.6.3 Estructura de la montmorillonita.

La montmorillonita es una arcilla tipo 2:1 T-O-T representada en la Fig. 9, además presenta un canal interlaminar, que contiene diferentes tipos de cationes intercambiables.

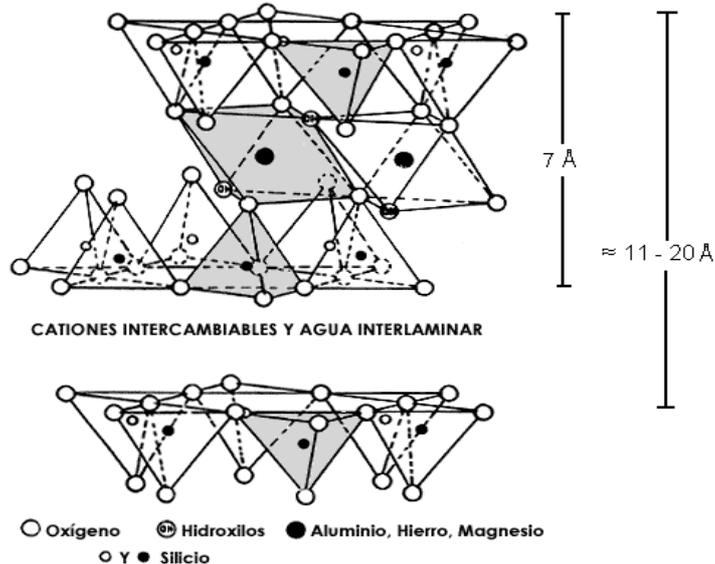
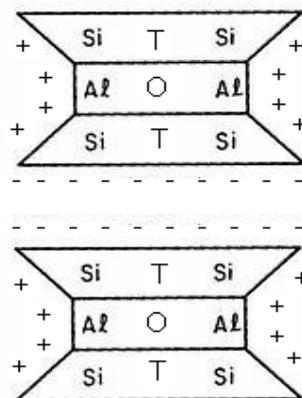


Fig. 9. Estructura de la Montmorillonita.

1.6.4 Algunas propiedades fisicoquímicas de la montmorillonita.

La montmorillonita de Na^+ a $\text{pH} \leq 8$ posee cargas negativas en las paredes del canal interlaminar y cargas positivas en las orillas de los cristales (Fig. 10).



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

Fig. 10. 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 hidroxilos (Rao *et al.*, 1980). Tales cargas en la arcilla son compensadas generalmente por cationes metálicos presentes en ambientes naturales, como Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , etc. los cuales pueden ser intercambiados de 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 5), pero siempre hay mezclas de cationes en forma natural.

Tabla 5. Concentración de los principales cationes en el mar contemporáneo.

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

Tomada de Mosqueira et al. (1996)

Debido a estos cationes intercambiables la arcilla puede funcionar como una resina de intercambio iónico. La capacidad de intercambio catiónico de una arcilla se expresa en mili equivalentes por 100 g de arcilla seca.

Las moléculas de agua también pueden entrar en el canal interlamilar, lo cual produce un hinchamiento en la arcillas (Rao, *et al.* 1980; Van Olpen, 1977).

La montmorillonita también admite en el canal interlamilar, moléculas orgánicas o polares, por lo que la arcilla también puede funcionar como matriz de adsorción de moléculas orgánicas, teniendo como mecanismo de adsorción interacciones ión-dipolo, puentes de hidrogeno y fuerzas de van der Waals (Guzmán Marmolejo, 2003).

Las arcillas tienen una actividad catalítica muy útil, tanto en los estudios de química prebiótica como en la industria química, debido a su comportamiento como ácido de Lewis¹⁰ o como ácido de Bronsted-Lowry¹¹. Los cationes metálicos como el Fe³⁺, Cr⁶⁺, Al³⁺, etc., 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 interlamilar le dan a la arcilla el carácter de ácido de Bronsted-Lowry (Negrón-Mendoza, et al. 1996).

1.7 Ácidos carboxílicos

Origen en la Tierra.

Los ácidos carboxílicos presentes en la Tierra, probablemente surgieron de dos formas, la extraterrestre, contenidos en algunos meteoritos (Lawless y Zeitman, 1974 y Lawless y Yuen, 1979), y la terrestre, producto de reacciones abióticas entre compuestos más sencillos.

¹⁰ Se denomina ácido de Lewis a las moléculas que aceptan de electrones.

¹¹ Se denomina ácido de Bronsted-Lowry a las moléculas que donan de protones.

Importancia biológica.

Los *ácidos carboxílicos*, son muy importantes ya que actúan como *intermediarios* dentro de las *rutas metabólicas biológicas* (Negrón-Mendoza y Ponnampertuma, 1982), como el ciclo de Krebs que se lleva a cabo en la mayoría de los organismos vivos, además de que pueden servir como sustrato de muchos microorganismos (Lehninger, 1970). También son intermediarios en la síntesis de moléculas más complejas de importancia biológica como los aminoácidos, los triacilglicéridos, las porfirinas y las piridiminas.

Estudios prebióticos.

Debido a su gran importancia biológica, en los años 50's, se comenzó a estudiar con fines prebióticos dentro de evolución química, a la química de los ácidos carboxílicos, reportando la radiólisis del ácido acético obteniendo como resultado la síntesis abiótica de ácido succínico (Haymond , 1954). A partir de entonces se han realizado muchos experimentos dentro del campo de la evolución química (Tabla 6), con distintos reactivos, ambientes y fuentes de energía, con el fin de abordar uno de los objetivos en evolución química, el de determinar los posibles mecanismos de formación de moléculas complejas precursoras o estructurales, esenciales para los organismos vivos modernos como los aminoácidos o las bases nitrogenadas.

Tabla 6. Formación de ácidos carboxílicos.

| Reactantes | Fuentes de energía | Ácidos carboxílicos obtenidos | Referencia |
|--|------------------------|--|--|
| CO ₂ , H ₂ | Iones de He de 40 MeV | Formaldehído, fórmico. | Garrison, <i>et al.</i> , 1951 |
| Ácido acético | Radiación γ | H ₂ , CO ₂ , CH ₄ , H ₂ O ₂ , succínico. | Haynond, 1954 |
| CaCO ₃ , NH ₄ , H ₂ O | Electrones | Oxálico. | Hasselstrom y Henry, 1956 |
| CH ₂ (NH ₂)COOH | Calor | Oxálico, fumárico. | Heyns y Pavel, 1957 |
| CH ₄ , NH ₃ , H ₂ O, H ₂ | Descargas eléctricas | Fórmico, acético, succínico. | Miller, 1957 |
| Capa de fumarato de dietilo | Electrones | Succínico, oxaloacético, málico. | Lovelock, 1962. |
| Ácido succínico | Radiación γ | Propiónico, malónico, fórmico, málico, adípico, tricarbálico, oxaloacético. | Tanaka y Wang, 1967 |
| CH ₄ , N ₂ , NH ₄ Cl | Descargas eléctricas | Oxálico, malónico, fórmico, metilsuccínico, dimetilsuccínico, glutárico, fumárico, glutárico, adípico. | Zeiman, <i>et al.</i> , 1974 |
| Ácido acético en solución acuosa | Rayos γ | Succínico, tricarbálico, malónico, β -hidroxi- β -metil glutárico, aconítico, cítrico, isocítrico. | Negrón-Mendoza y Ponnampereuma, 1976 |
| Ácido acético en solución acuosa | Radiación ultravioleta | Malónico, succínico, tricarbálico, cítrico. | Negrón-Mendoza y Ponnampereuma, 1978 |
| Ácido aconítico en solución acuosa | Radiación γ | Tricarbálico, cítrico, isocítrico. | Negrón-Mendoza, y Azamar-Barrios, 1980 |
| Ácido acético adsorbido en montmorillonita de sodio. | Radiación γ | Succínico, cítrico, isocítrico, malónico, carboxisuccínico. | Ramos-Bernal y Negrón-Mendoza, 1992 |
| Soluciones acuosas congelada de HCN | Calor | Málico, glutárico, carboxisuccínico, tricarbálico, aconítico. | Colín-García, 2007 |
| Soluciones acuosas congelada de HCN | Radiación γ | Oxálico, fumárico, malónico, succínico, málico, metilsuccínico, glutárico, carboxisuccínico, tricarbálico, aconítico, isocítrico, cítrico. | Colín-García, 2007 |

Modificada de (Olea-Franco, 1981).

Capítulo Segundo

Objetivos

2.1 Objetivo general.

Evaluar y mostrar el papel de las arcillas como catalizador y agente directriz de reacción, así como el efecto del calor y la radiación como fuente de energía, en la formación de hidrocarburos provenientes de la descarboxilación de ácidos carboxílicos, como un ejemplo de una reacción congruente dentro del periodo de evolución química y en el contexto del origen de la vida, y así corroborar parte de la propuesta de J. D. Bernal de 1951.

2.2 Objetivos Particulares.

1. Enriquecer la montmorillonita patrón con cationes de Fe^{3+} y Na^+ .
2. Encontrar las condiciones óptimas para la identificación, separación y cuantificación de hidrocarburos lineales y el behenato de metilo, mediante cromatografía de gases.
3. Evaluar la reacción de descarboxilación del ácido behénico con energía térmica como fuente de energía y montmorillonita de Na^+ y Fe^{3+} como catalizador.
4. Evaluar la reacción del ácido behénico con radiación γ como fuente de energía y montmorillonita de Na^+ y Fe^{3+} como catalizador.

Capítulo Tercero

Procedimiento experimental

3.1 Preparación de material.

Con el fin de evitar errores experimentales debido al tipo de reacciones a realizar, todo el material de vidrio utilizado se trató con las técnicas recomendadas en química de radiaciones y consiste en tratar el material, con un baño caliente de una mezcla de HNO_3 y H_2SO_4 durante 30 minutos, seguido de un lavado con abundante agua bidestilada y finalmente se calentó en una mufla a $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 minutos (O'Donell, 1970).

3.2 Reactivos utilizados.

El agua juega un papel muy importante dentro de las reacciones en las cuales la fuente de energía es radiación gamma (γ) o en las cuales existe un equilibrio fisicoquímico, por lo que fue necesario un tratamiento previo. El agua que se utilizó para las reacciones se tridestiló por el sistema O'Donell y Sangster (1970)¹ y en el caso de las reacciones de intercambio iónico, primero se bidestiló y posteriormente se desionizó en un sistema de agua ultra pura Milli-Q Plus Millipore.

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".

¹ Véase apéndice

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

3.3 Procedimiento general de experimentación.

Sabiendo que la reacción principal es la siguiente:



Además que los productos teóricos según la literatura pueden ser hidrocarburos lineales (siendo el C₂₁ el principal), hidrocarburos no lineales (poco probables), CO₂ y ácido remanente de reacción, seguiremos el siguiente esquema experimental (Fig. 11):

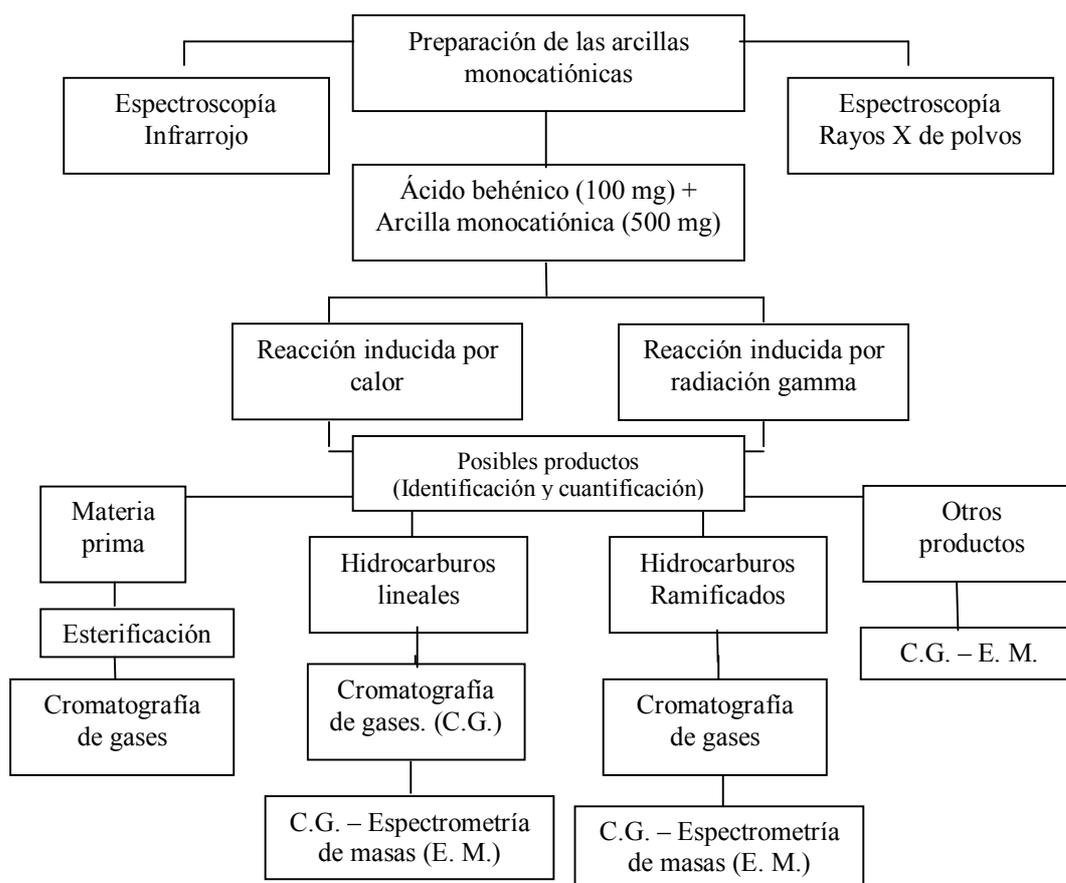


Fig. 11. Diagrama general de experimentación.

3.4 Preparación de las arillas monocatónicas de Na⁺ y Fe³⁺.

La preparación de las arcillas monocatiónicas de Na^+ y Fe^{3+} se llevó a cabo mediante una reacción de intercambio iónico siguiendo el procedimiento reportado por Gertstl – Banin (1980). Para ello, se prepararon disoluciones de $\text{FeCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y NaCl con una concentración 1 N, para intercambiar el catión presente en la arcilla por el deseado, ya que la montmorillonita de sodio que se utilizó, tiene una capacidad de intercambio iónico de 101 meq de Na^+ / 100 g de arcilla².

El procedimiento para la preparación de las arcillas de Na^+ y Fe^{3+} fue el mismo, se colocaron 10 g de arcilla con 100 ml de la correspondiente disolución en agitación continua en una plancha a 120 rpm, durante 30 minutos a temperatura ambiente. Después, se centrifugó a 10,000 rpm durante 10 minutos, posteriormente al precipitado se le aplicó el mismo tratamiento pero a 12 y 24 horas de agitación. Terminado el tratamiento se lavó con agua bidestilada y desionizada, hasta que en las aguas de lavado a simple vista no se formara el complejo de color rojo por adición de tiocianato de potasio, por último se secó en una estufa a 50 °C durante 24 horas.

Su caracterización fue por medio de difracción de rayos X³ y espectroscopia infrarroja.⁴

3.4.1 Espectroscopia Infrarrojo

² Dato analizado en por el Instituto Mexicano del Petróleo.

³ Análisis elaborado en la USAI, Facultad de Química, UNAM.

⁴ Análisis elaborado en el Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.

Los espectros de infrarrojo de las muestras se obtuvieron mediante la técnica de pastilla de KBr en una proporción aproximada de 4 mg de muestra por 100 mg de KBr, en un equipo Perkin Elmer Paragon 500 FT-IR.

3.4.2 Espectroscopia de rayos X.

Los difractogramas de las muestras obtenidas, se obtuvieron mediante a la técnica de rayos X de polvos. El estudio se realizó en los laboratorios USAI de la Facultad de Química, UNAM.

3.5 Determinación de condiciones cromatográficas.

Debido a que la reacción principal, teóricamente presentaría como productos de reacción principalmente hidrocarburos lineales sin un rendimiento del 100%, se tomó la tarea de encontrar las mejores condiciones cromatográficas para la detección, separación y posible cuantificación de los productos de reacción además del ácido remanente de reacción. Considerando el equipo con el que se cuenta en el laboratorio, mediante pruebas de ensayo con estándares, se fueron modificando las distintas variables, como el programa de temperatura de la columna, temperatura del inyector y detector, atenuación, sensibilidad, concentración y cantidad de la muestra.

3.5.1 Hidrocarburos lineales.

Para la determinación y posible cuantificación de los hidrocarburos lineales, se elaboraron dos curvas patrón: una para la identificación de los hidrocarburos formados (tiempo de retención vs número de carbonos del hidrocarburo) y la segunda para la cuantificación de los hidrocarburos identificados (área vs

concentración). Para esto, se utilizaron estándares de hidrocarburos puros desde C₁₀ hasta C₂₂ en concentraciones desde 10⁻² hasta 0.2 M, obteniendo los tiempos de retención y el área de éstos por quintuplicado.

3.5.2 Ácido remanente de reacción.

Para la determinación y posible cuantificación del ácido remanente de reacción por cromatografía de gases, se elaboró una curva patrón (área vs concentración), debido a que la columna con la cual se trabajó no separa en t_r cortos a los ácidos carboxílicos, se preparó el ester metílico del ácido carboxílico ya que es más volátil que el ácido libre. Para elaborar la curva de calibración del behenato de metilo, se utilizó un estándar del behenato de metilo puro en concentraciones desde 10⁻³ hasta 0.05 M, obteniendo el tiempo de retención y el área por quintuplicado.

Para el análisis de las muestras fue necesario realizar una reacción de esterificación del ácido carboxílico mediante una esterificación de Fischer⁵.

Con el fin de asegurarse de la obtención del behenato de metilo a partir del ácido carboxílico se realizaron pruebas de punto de fusión, espectroscopia infrarrojo, cromatografía de gases (tiempo de retención), al producto de reacción obtenido.

3.5.3 Cromatografía de gases - espectrometría de masas.

Para determinar otros productos de reacción y confirmar la estructura de los compuestos identificados mediante cromatografía de gases se utilizó la técnica de cromatografía de gases – espectrometría de masas, para ello se utilizó un

⁵ Véase el apéndice.

cromatógrafo Hewlett Packard 5840, con una columna capilar HP1 empacada con metil silicón, y de 12 m de longitud y diámetro interno de 0.33 μ m; acoplado a un espectrómetro de masas Hewlett Packard MSD serie 5970, utilizando helio como gas acarreador a 2 ml/min.

3.6 Experimentos con aumento de temperatura.

3.6.1 Procedimiento experimental.

Los experimentos se realizaron en tres condiciones de trabajo, sin arcilla, con arcilla rica en Na⁺ y con arcilla rica en Fe⁺³.

1. Se colocaron 500 mg de arcilla monocatiónica y 50 mg de ácido behénico perfectamente mezclados, en un tubo de cultivo cerrado el cual se colocó a calentamiento en una estufa a 250 °C durante 0.5, 1, 2, 4, 8, 12, 24, 96, 480 y 960 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 5 ml de tolueno y se puso en agitación por 2 min, después se colocaron en un baño maría a 92 °C por 5 seg y se colocó de nuevo en agitación por 3 min, seguido de otro baño maría a 92 °C por 5 seg se midió el volumen final y se analizó por triplicado mediante C.G. (cromatografía de gases).
3. Posteriormente, se agregaron 2 ml de metanol absoluto con complejo trifluoruro de boro y se puso a baño maría por 20 min. Pasado el tiempo de reacción se dejó enfriar, se midió el volumen final y se analizó por triplicado mediante C.G.

3.6.2 Cromatografía de gases de hidrocarburos lineales.

Una vez obtenida la disolución del paso 2, se inyectó 1 μL de muestra cada vez, al cromatógrafo y así poder identificar los productos basándonos en su tiempo de retención además de obtener su correspondiente área, apoyándonos en la curva de calibración con la que se cuenta.

3.6.3 Cromatografía del ácido remanente de reacción.

Una vez obtenida la disolución del paso 3, se inyectó 1 μL de muestra cada vez, al cromatógrafo y así poder identificar el ácido remanente y obtener su área de forma similar que con los hidrocarburos.

3.7 Experimentos con radiación ionizante.

3.7.1 Irradiación de muestras.

Las muestras se irradiaron en un irradiador gamma (Gammabeam 651 Fig. 12), cargado con fuentes de $^{60}\text{Co}^6$ colocadas en forma de V (Fig. 13), en el Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM.

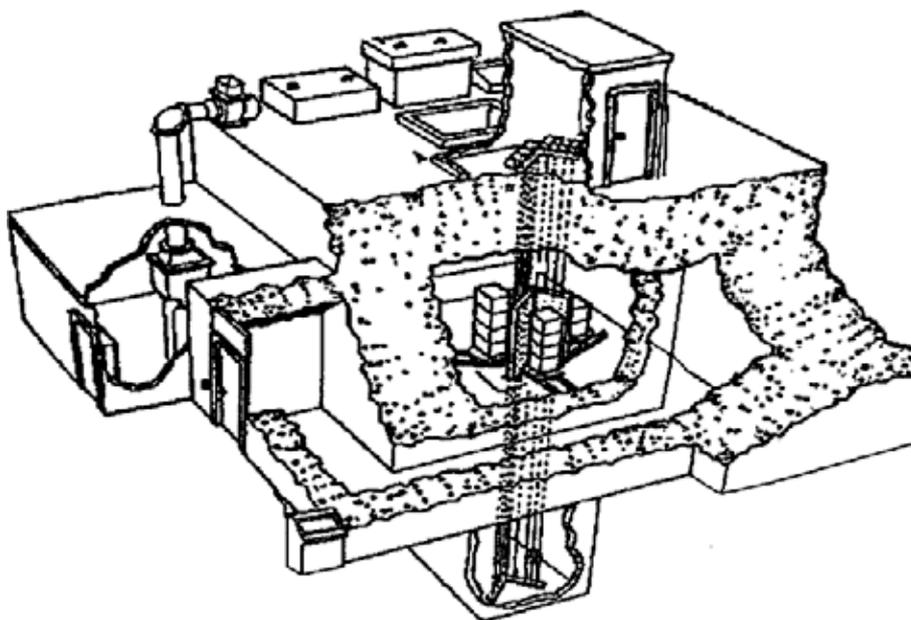


Fig. 12. Esquema estructural del irradiador gammabeam 651.



⁶ Véase el apéndice.

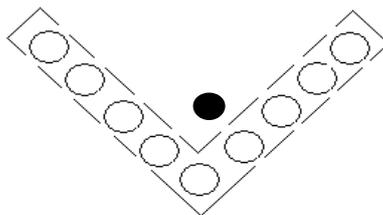


Fig. 13. Posición física de las fuentes de radiación dentro del irradiador.

3.7.2 Dosimetría

Debido a que una fuente de radiación como la que se utilizó (^{60}Co) tiene una dosis variable descendente, 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 espectroscopia UV a 304 nm la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} por efecto de la radiación en una disolución⁷ ácida de sulfato ferroso y sulfato cúprico, posteriormente los datos que arrojó tal estudio se sustituyeron en la siguiente ecuación:

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

Donde:

D= dosis en rad.

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

OD= densidad óptica.

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

ρ =densidad de la disolución (1.024).

G= rendimiento radioquímico del Fe^{3+} (0.66).

f = factor de conversión de rad a eV/ml (6.245×10^{13}).

3.7.3 Procedimiento experimental.

⁷ La solución que se utilizó tiene la siguiente composición: FeSO_4 (1 mmol), CuSO_4 (10 mmol) y H_2SO_4 (5 mmol).

Los experimentos se realizaron en tres condiciones de trabajo, sin arcilla, con arcilla rica en Na^+ y con arcilla rica en Fe^{+3} .

1. Se colocaron 500 mg de arcilla monocatiónica y 50 mg de ácido behénico perfectamente mezclados, en un tubo de cultivo cerrado, el cual se irradió a temperatura ambiente durante 4, 8, 16 y 32 horas.
2. Una vez que se terminó el tiempo de reacción se retiraron los tubos de la fuente, posteriormente se agregaron 5 ml de tolueno y se puso en agitación por 2 min, después se colocaron en un baño maría a $92\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 seg y se colocó de nuevo en agitación por 3 min seguido de otro baño maría a $92\text{ }^\circ\text{C}$ de 5 seg, se midió el volumen final y se analizó por triplicado mediante C.G. y C.G.-espectrometría de masas.
3. Posteriormente, a cada uno de los tubos, se les agregaron 2 ml de metanol absoluto con complejo de trifluoruro de boro y se calentaron a baño maría por 20 min, pasado el tiempo de reacción se dejó enfriar, se midió el volumen final y se analizó por triplicado mediante C.G.

3.7.4 Cromatografía de gases de hidrocarburos lineales.

Una vez obtenida la disolución en el paso 2, se inyectó $1\ \mu\text{L}$ de muestra cada vez al cromatógrafo para poder identificar los productos basándonos en su tiempo de retención, además de obtener su correspondiente área, apoyándonos mediante una curva de calibración.

3.7.5 Cromatografía del ácido remanente de reacción.

Una vez obtenida la disolución del paso 3, se inyectó 1 μL cada vez al cromatógrafo y así se identificó el ácido remanente y su área, de forma similar que con los hidrocarburos.

3.7.6 Identificación de otros productos mediante cromatografía de gases–espectrometría de masas.

Una vez obtenida la disolución obtenida en el paso 2, se inyectó 1 μL de muestra al cromatógrafo y así se identificaron productos de la mezcla de reacción basándonos en su patrón de fragmentación.

Capítulo Cuarto

Resultados

4.1 Preparación de las arcillas monocatiónicas de Na^+ y Fe^{3+} .

La primera evidencia, para la identificación de las arcillas fue el color ya que la arcilla rica en Na^+ es de color blanco y la rica en Fe^{3+} es de color anaranjado. Sin embargo esta característica sólo nos indica la absorción, pero no nos indica la posición del catión ya que existen dos posibles lugares para la adsorción, las orillas de la arcilla o el canal interlaminar.

Para asegurarse de que hubo intercambio catiónico se analizaron las muestras por espectroscopia de IR (Figs. 14 y 15) y por su patrón de difracción de rayos X (Figs.16 -19), comparando los resultados de las arcillas tratadas con la arcilla patrón.

4.1.1 Espectroscopia infrarrojo

Se obtuvieron los espectros de infrarrojo de la arcilla patrón y la arcilla rica en Fe^{3+} (figuras 14 y 15, en el círculo se señala la banda más importante para nuestro objetivo, la interacción Si-O-Fe^{3+}) y se compararon con respecto a los datos publicados en la literatura de las interacciones más importantes de la montmorillonita (Tabla 7).

Tabla 7. Bandas características de la montmorillonita en la región del Infrarrojo.

| Enlace | ν (cm^{-1}) | Tipo de vibración |
|--|----------------------------|-------------------|
| tetraedro-Si-O-H (octaédricos) | 3630 | Tensión |
| tetraedro-Si-O ---H-O-H (puentes de hidrogeno) | 3428 | Tensión |
| | 1630 | Deformación |
| t-Si-O | 1046 | Tensión |
| Al-OH-Fe | 860 | Deformación |

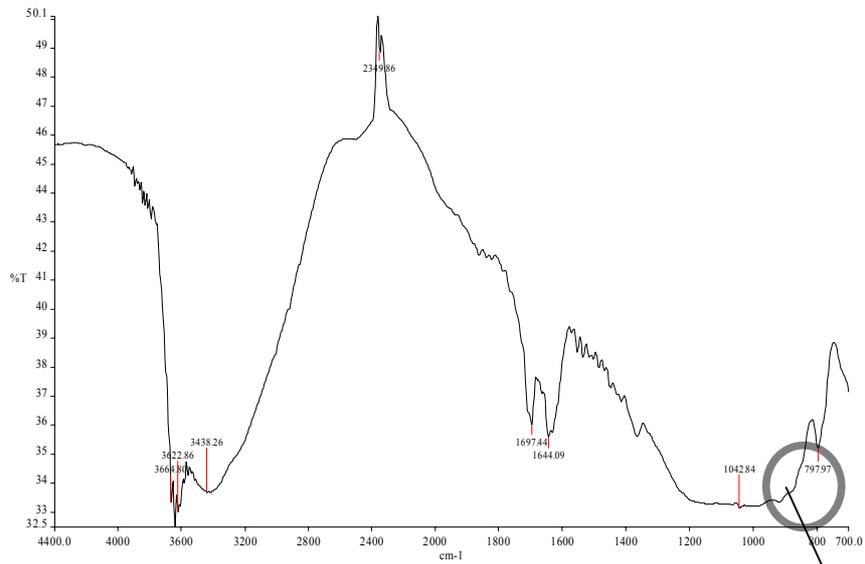


Fig. 14. IR de montmorillonita de Na.

860 cm⁻¹

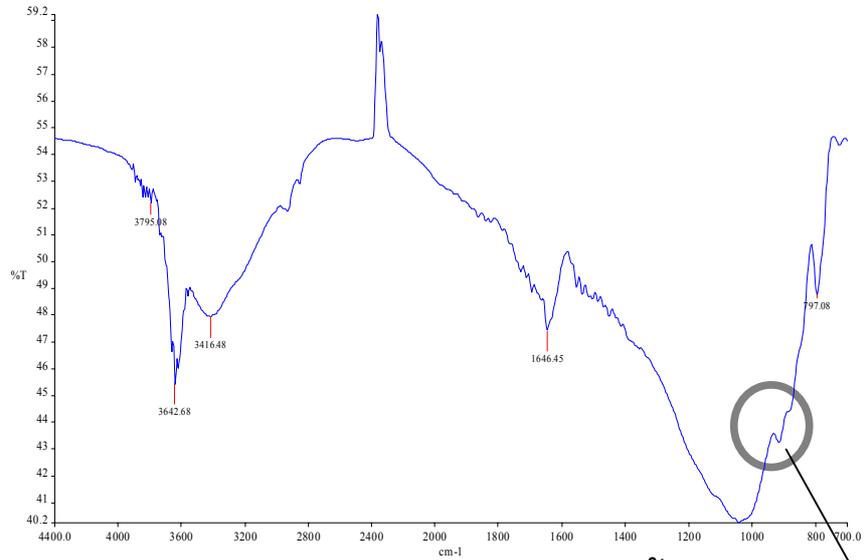


Fig. 15. IR de montmorillonita de Fe³⁺.

860cm⁻¹

4.1.2 Espectroscopia de rayos X.

Se obtuvieron los espectros de rayos X de la arcilla patrón (rica en Na⁺) y de la arcilla rica en Fe³⁺.

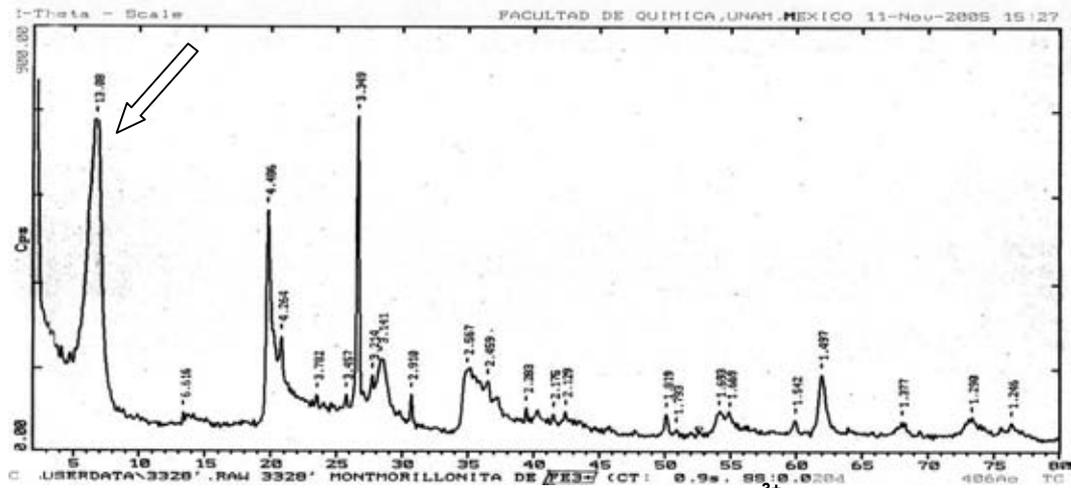


Fig. 18. RX de montmorillonita de Fe^{3+} .

El patrón de difracción en la figura No. 19 nos muestra la similitud entre la muestra obtenida (solo la montmorillonita de Fe^{3+}) y la existente en el banco de datos del equipo.

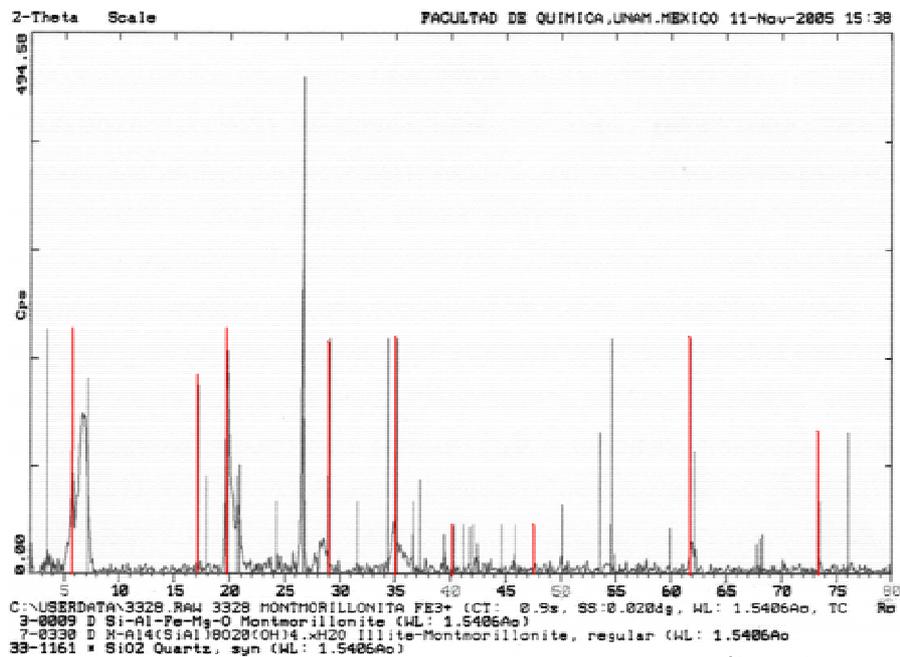


Fig. 19. Difractograma de montmorillonita de Fe^{3+} y Na^+ .

4.2 Determinación de condiciones cromatográficas.

4.2.1 Hidrocarburos lineales.

Basándose en los resultados obtenidos en las pruebas con los estándares, para lograr una buena separación, identificación y cuantificación de los hidrocarburos que se formaron en la reacción, el mejor procedimiento a seguir es el siguiente:

Identificación:

Se utilizó un Cromatógrafo Varian 3700 de ionización de flama, con una columna de OV 17 en Cromosorb W 3% 80/100 AW con un programa de temperatura de 70 - 260 °C a 6 °C/min, temperatura de inyector y detector de 250 °C, 1 µL de muestra por inyección, los gases empleados fueron: nitrógeno (gas acarreador) 30 ml/min, hidrógeno 30 ml/min y aire 300ml/min.

El cromatograma (Fig. 20) muestra cómo las condiciones cromatográficas descritas en la metodología, funcionan para identificación y separación de los hidrocarburos lineales.

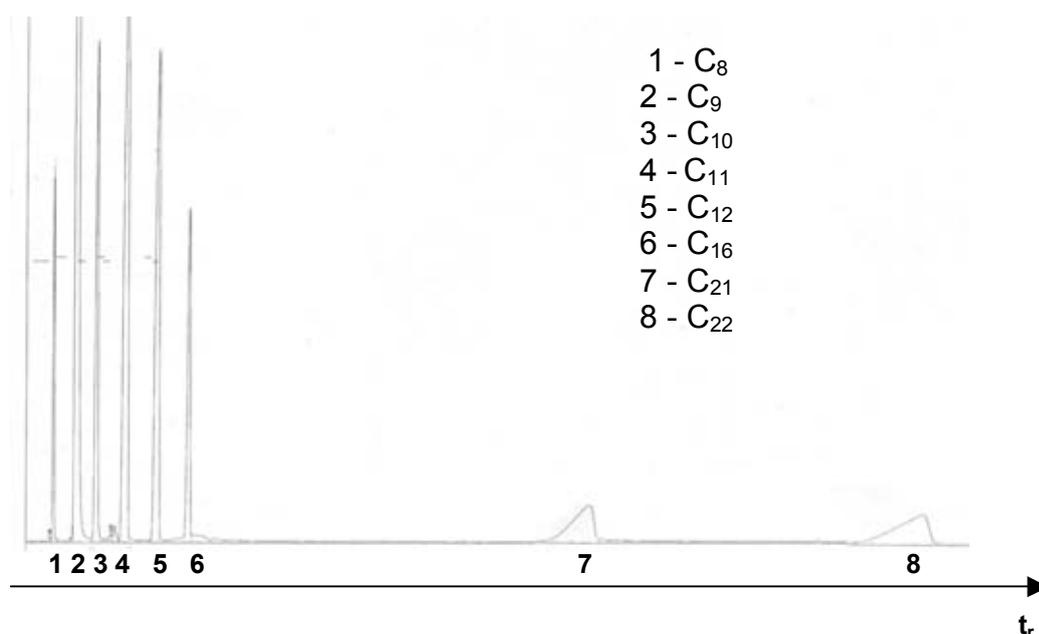


Fig. 20. Cromatograma de la separación de hidrocarburos lineales.

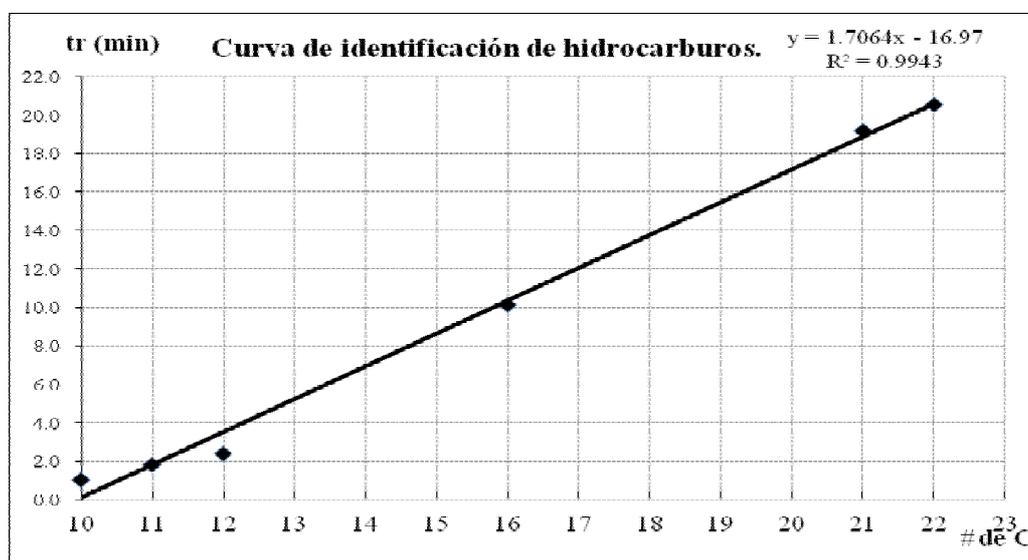
4.2.1.1 Curva de calibración para la identificación de los hidrocarburos lineales.

Con estándares de los hidrocarburos lineales se determinó el tiempo de retención, repitiéndolo cinco veces y tomando el promedio de estos valores para la elaboración de la curva patrón (tiempo de retención vs número de átomos de carbono), determinado los siguientes tiempos de retención (Tabla 9):

Tabla 9. Tiempos de retención de hidrocarburos.

| hidrocarburo (# C) | t1 | t2 | t3 | t4 | t5 | t _r . |
|--------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|------------------|
| 10 | 1.025 | 1.152 | 1.002 | 1.035 | 1.009 | 1.045 |
| 11 | 1.82 | 1.986 | 1.725 | 1.802 | 1.825 | 1.832 |
| 12 | 2.395 | 2.563 | 2.016 | 2.314 | 2.758 | 2.409 |
| 16 | 10.156 | 10.231 | 10.098 | 10.122 | 10.15 | 10.151 |
| 21 | 19.151 | 18.905 | 19.247 | 19.855 | 18.754 | 19.182 |
| 22 | 20.83 | 20.128 | 20.789 | 20.256 | 20.754 | 20.551 |

Con los cuales se elaboró la siguiente curva (Gráfica 1):



Donde (Ecuación 1):

$$\text{No. de carbono} = \frac{\text{tiempo de retención} + 16.97}{1.706}$$

Con un factor de correlación de **0.994**

Cuantificación:

Se utilizó un Cromatógrafo SRI8610C de ionización de flama, con una columna MXT - Volátiles con un largo de 30 m y un programa de temperatura de 100 a 200°C a 10°C/min, seguido de una isoterma de 200°C durante 40 minutos. Se inyectó 1 µL de muestra, los gases empleados fueron: nitrógeno (gas acarreador) 10 ml/min, hidrógeno 25 ml/min y aire 250 ml/min.

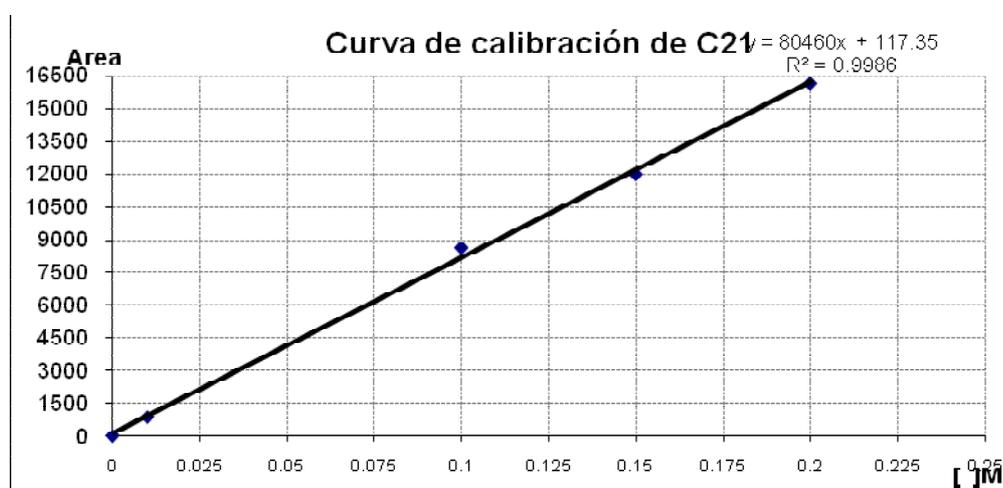
4.2.1.2 Curva de cuantificación de hidrocarburos lineales productos de reacción (C₂₁).

Con disoluciones del estándar del hidrocarburo lineal a distintas concentraciones se determinaron las distintas áreas, se repitió cinco veces cada punto, tomando el promedio de estos valores se elaboró la curva patrón, (área vs concentración), los resultados se muestran a continuación (Tabla 10):

Tabla 10. Resultados de cromatografía de gases (curva alcanos).

| Conc. (M) | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 | Ā |
|------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 10 ⁻² | 820,8285 | 818,593 | 857,6 | 840,21 | 948,5 | 857,1463 |
| 10 ⁻¹ | 8311,9345 | 8781,5615 | 8701,9405 | 9022,2375 | 8305,001 | 8624,535 |
| 0,15 | 12886,631 | 11028,828 | 12217,45 | 12601,399 | 11163,264 | 11979,5144 |
| 0,2 | 16618,762 | 14418,548 | 16867,374 | 18908,793 | 13871,689 | 16137,0332 |

Con los cuales se elaboró la siguiente curva (gráfica 2):



Gráfica 2 Curva de calibración de C₂₁.

Donde (**Ecuación 2**):

$$\text{Concentración} = \frac{\text{Área} - 117.35}{80460}$$

Con un factor de correlación de **0.998**

4.2.2 Ácido remanente de la reacción.

Identificación y cuantificación:

Siguiendo las condiciones descritas en la página 38 para la identificación de hidrocarburos lineales, se logró la identificación y cuantificación del ácido remanente de la reacción.

El cromatograma representado en la Fig. 21 muestra como las condiciones cromatográficas descritas en la metodología, funcionan para identificación y cuantificación del ácido remanente de reacción mediante su ester metílico.

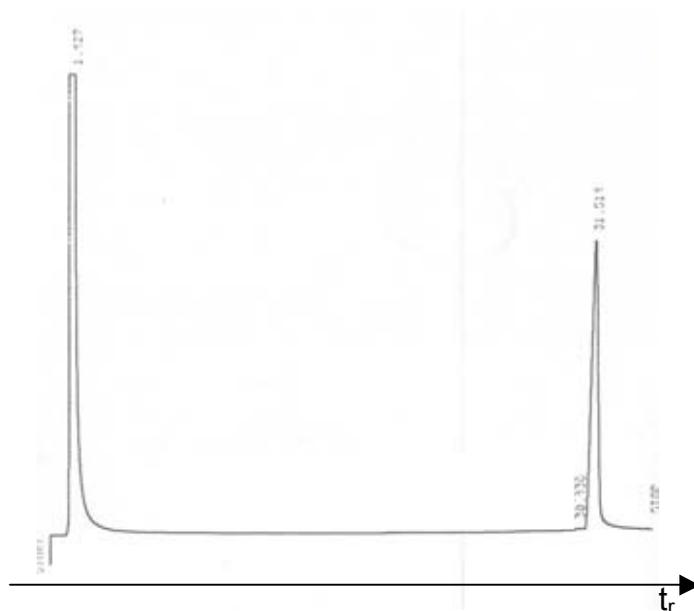


Fig. 21. Cromatograma del behenato de metilo (estándar).

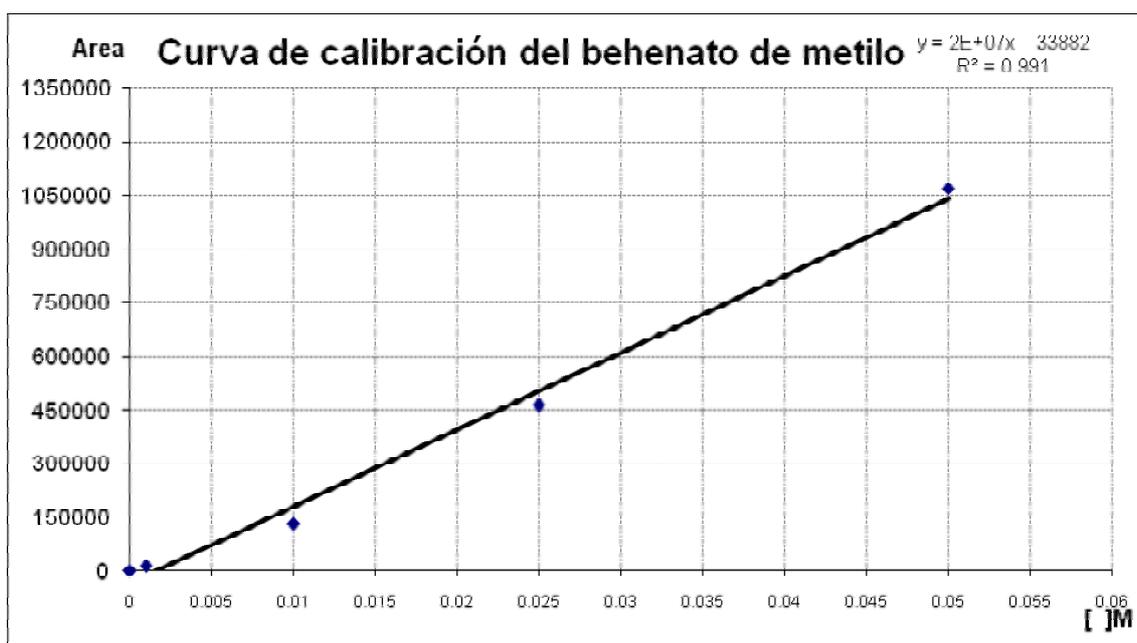
4.2.2.1 Curva de cuantificación del behenato de metilo.

Con disoluciones del estándar del behenato de metilo a distintas concentraciones se determinaron las distintas áreas, se repitió cinco veces cada punto, tomando el promedio de estos valores se elaboró la curva patrón, (área vs concentración), los resultados son los siguientes (Tabla 11):

Tabla 11. Resultados de cromatografía de gases (curva del behenato de metilo).

| Conc. (M) | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 | Ā |
|-----------|---------|---------|---------|--------|---------|----------|
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0.001 | 11955 | 13256 | 13659 | 13568 | 12989 | 13085.4 |
| 0.01 | 119959 | 140256 | 135697 | 135687 | 131698 | 132659.4 |
| 0.025 | 404282 | 505689 | 413254 | 505236 | 489562 | 463604.6 |
| 0,05 | 1188166 | 1178956 | 1036587 | 925268 | 1023568 | 1070509 |

Con los cuales se elaboró la siguiente curva (Gráfica 3):



Gráfica 3. Curva de calibración del behenato de metilo.

Donde (Ecuación 3):

$$\text{Concentración} = \frac{\text{Área} + 33882}{2 \times 10^7}$$

Con un factor de correlación de: **0.991**

Para analizar las muestras, fue necesario realizar una esterificación de Fischer al ácido carboxílico con el fin de comprobar la síntesis del ester se realizaron pruebas de punto de fusión (Tabla 11) y espectroscopia de infrarrojo (Fig. 22). Los resultados son los siguientes:

Tabla 12. Puntos de fusión.

| | |
|--|---------|
| Punto de fusión del ácido behénico estándar | 80°C |
| Punto de fusión publicado de behenato de metilo | 53-54°C |
| Punto de fusión del behenato de metilo estándar. | 50-51°C |
| Punto de fusión del producto obtenido | 48-49°C |

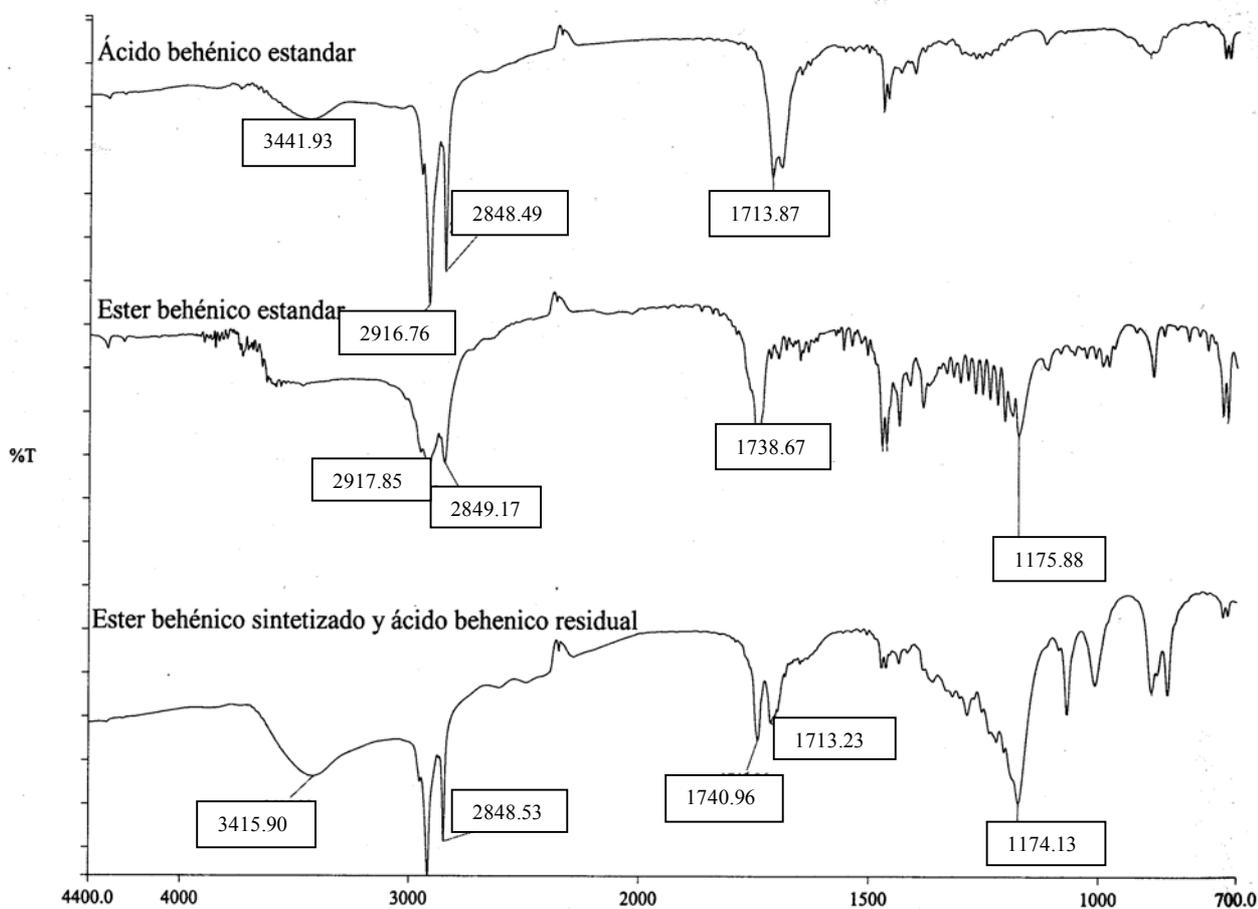


Fig. 22. Espectro de infrarrojo del behenato de metilo.

4.3 Experimentos con aumento de temperatura.

Los experimentos bajo las tres condiciones de trabajo, se analizaron mediante un análisis por cromatografía de gases efectuado por triplicado y apoyándonos con la curva de identificación de alcanos, se encontró que para los experimentos con la arcilla rica en Na^+ y con la arcilla rica en Fe^{3+} después de 960 horas de reacción, existe un producto único de reacción y corresponde al heneicosano, identificado mediante su tiempo de retención en cromatografía de gases (Figs. 23 y 24) y por su punto de fusión del producto (Tabla 13) mientras que en los experimentos sin arcilla, no existe reacción alguna.

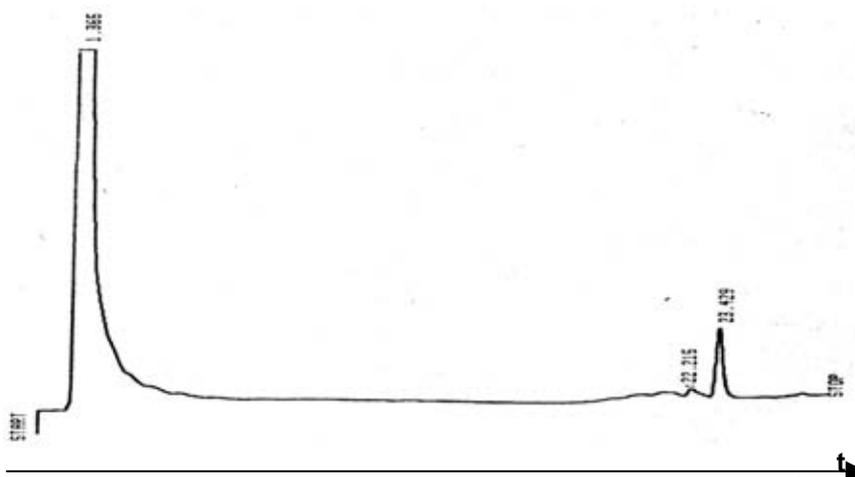


Fig. 23. Cromatograma de los productos obtenidos con arcilla rica Na^+ con 960 h de reacción.

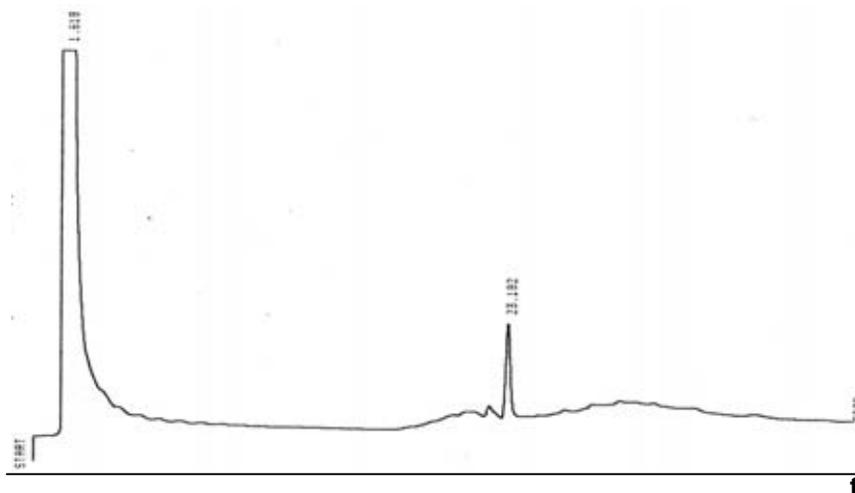


Fig. 24. Cromatograma de los productos obtenidos con arcilla rica Fe^{3+} con 960 h de reacción.

Tabla 13. Puntos de fusión de los productos obtenidos.

| | |
|---|--------|
| Punto de fusión publicado de heneicosano | 40.5°C |
| Punto de fusión del heneicosano estándar. | 42°C |
| Punto de fusión del producto obtenido con la arcilla rica en Na ⁺ | 43°C |
| Punto de fusión del producto obtenido con la arcilla rica en Fe ³⁺ | 42.5°C |

4.3.1 Cromatografía de gases de los hidrocarburos lineales.

Los resultados del análisis por de cromatografía de gases de las tres condiciones de trabajo se muestran en la tabla 14.

Tabla 14. Resultados de cromatografía de gases (determinación de heneicosano).

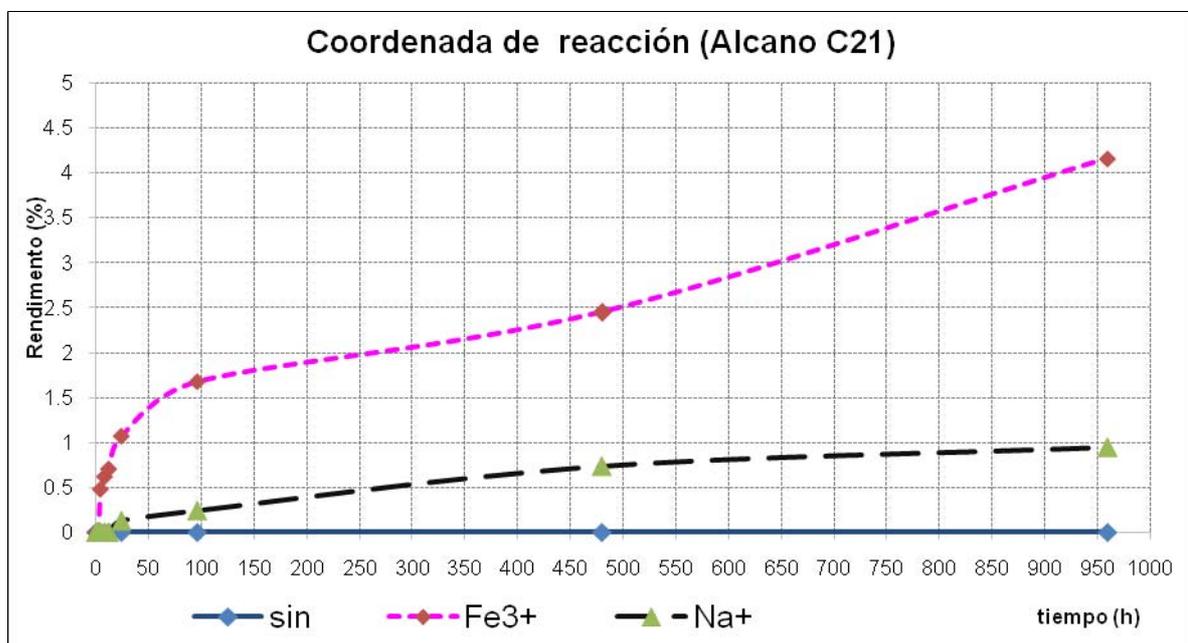
| Tiempo de reacción (h) | Área | | | | | | | | |
|------------------------|-------------|----------|----------|---------------------------------|------------|------------|----------------------------------|------------|------------|
| | Sin arcilla | | | Arcilla rica en Na ⁺ | | | Arcilla rica en Fe ³⁺ | | |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0.5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | 46 |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 45 | 35 | 50 |
| 2 | 0 | 0 | 0 | | | | 68 | 56 | |
| 4 | 0 | 0 | 0 | | | | 132 | 126 | 128 |
| 8 | 0 | 0 | 0 | | | | 133 | 129 | 134 |
| 12 | 0 | 0 | 0 | 96 | 83 | 74 | 126 | 131 | 145 |
| 24 | 0 | 0 | 0 | 105 | 122 | 134 | 136 | 138 | 154 |
| 96 | 0 | 0 | 0 | 128 | 118 | 123 | 154 | 158 | 159 |
| 480 | 0 | 0 | 0 | 133 | 135 | 136 | 165 | 188 | 173 |
| 960 | 0 | 0 | 0 | 135 | 138 | 146 | 236 | 221 | 190 |

El rendimiento de la reacción se calculó con base en de la ecuación 2, obtenida con la curva de calibración para C₂₁. Los resultados se muestran en la tabla 15, con los cuales se elaboró una gráfica (Gráfica 4), que nos muestra el avance de reacción (rendimiento vs tiempo de reacción) para las tres condiciones de trabajo.

Tabla 15. Rendimiento obtenido por cromatografía de gases del heneicosano.

| | Rendimiento |
|--|-------------|
|--|-------------|

| Tiempo de reacción (h) | Sin arcilla | Arcilla rica en Na ⁺ | Arcilla rica en Fe ³⁺ |
|------------------------|-------------|---------------------------------|----------------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0.5 | 0 | | |
| 1 | 0 | | |
| 2 | 0 | | |
| 4 | 0 | | 0.4784 |
| 8 | 0 | | 0.6193 |
| 12 | 0 | | 0.7039 |
| 24 | 0 | 0.1261 | 1.0702 |
| 96 | 0 | 0.2388 | 1.6762 |
| 480 | 0 | 0.7320 | 2.4512 |
| 960 | 0 | 0.9434 | 4.1562 |



Gráfica 4. Coordenada de reacción (Formación de heneicosano) .

4.3.2 Cromatografía del ácido remanente reacción.

Los resultados del análisis cromatografía para las tres condiciones de trabajo se muestran en la tabla 16.

Tabla 16. Resultados por cromatografía de gases del ácido remanente.

| Tiempo | Area | | |
|--------|-------------|-----------------|-----------------|
| | Sin arcilla | Arcilla rica en | Arcilla rica en |
| | | | |

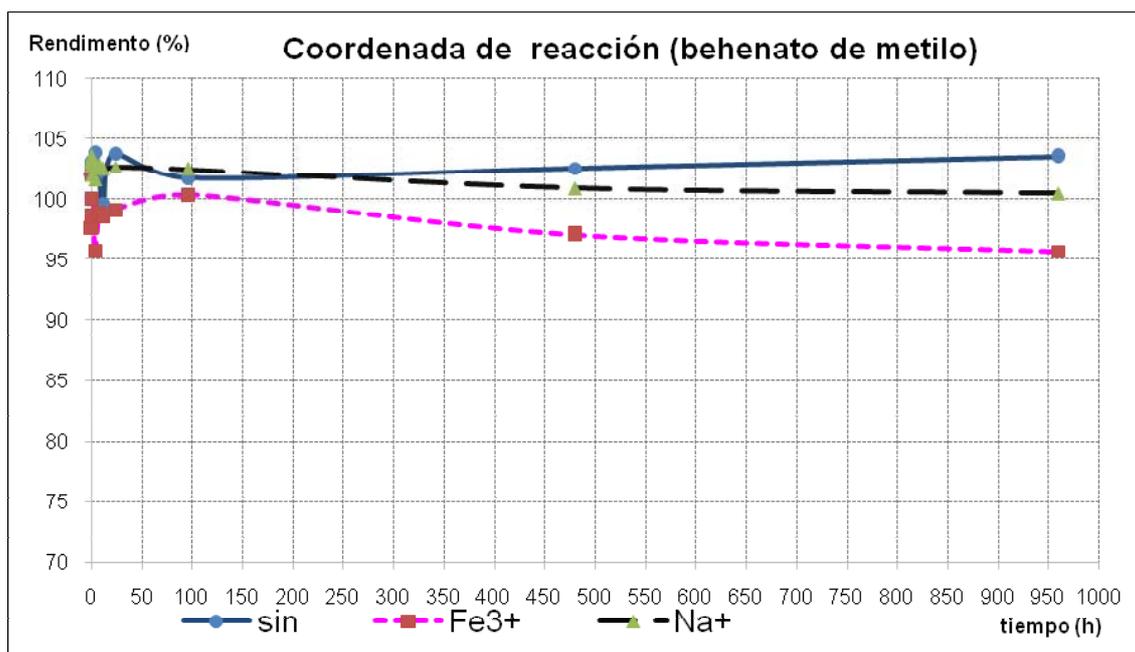
| de reacción (h) | | Na ⁺ | Fe ³⁺ |
|-----------------|--------|-----------------|------------------|
| 0 | 398645 | 401151 | 394888 |
| 0.5 | 399502 | 398137 | 386417 |
| 1 | 394597 | 399633 | 376501 |
| 2 | 399127 | 394499 | 380153 |
| 4 | 402529 | 393121 | 367979 |
| 8 | 395543 | 398129 | 381030 |
| 12 | 384657 | 396711 | 380123 |
| 24 | 402205 | 397391 | 382557 |
| 96 | 393561 | 396678 | 387719 |
| 480 | 397064 | 390000 | 374074 |
| 960 | 401098 | 388276 | 368221 |

El rendimiento de la reacción se calculó con base en la ecuación 3, obtenida con la curva de calibración del behenato de metilo. Los resultados se muestran en la tabla 17.

Tabla 17. Rendimiento obtenido por cromatografía de gases del ácido remanente.

| Tiempo de reacción (h) | Rendimiento | | |
|------------------------|-------------|---------------------------------|----------------------------------|
| | Sin arcilla | Arcilla rica en Na ⁺ | Arcilla rica en Fe ³⁺ |
| 0 | 103.0 | 103.6 | 102.1 |
| 0.5 | 103.2 | 102.9 | 100.1 |
| 1 | 102.0 | 103.2 | 97.7 |
| 2 | 103.1 | 102.0 | 98.6 |
| 4 | 103.9 | 101.7 | 95.7 |
| 8 | 102.2 | 102.9 | 98.8 |
| 12 | 99.7 | 102.5 | 98.6 |
| 24 | 103.8 | 102.7 | 99.2 |
| 96 | 101.8 | 102.5 | 100.4 |
| 480 | 102.6 | 100.9 | 97.1 |
| 960 | 103.6 | 100.5 | 95.7 |

Con los cuales se elaboró una gráfica (Gráfica 5) que nos muestra el avance de reacción (rendimiento vs tiempo de reacción) para las tres condiciones de trabajo.



Gráfica 5. Coordenada de reacción (Desaparición del behenato de metilo).

4.4 Experimentos con radiación ionizante.

4.4.1 Dosimetría.

Las muestras fueron irradiadas en un irradiador gamma (Gammabeam 651), con fuentes de ⁶⁰Co colocadas en la posición marcada en la Fig. 13, con una razón de dosis de 14.3534 kGy/h, determinada mediante un dosímetro de Fricke modificado.

4.4.2 Cromatografía de hidrocarburos lineales.

En dos de las tres condiciones de trabajo (con arcilla rica en Na⁺ y con arcilla rica en Fe³⁺) a partir de las 4 horas de reacción se formó un producto de reacción principal que corresponde a heneicosano (con t_r de 19.182) (Figs. 25 y 26), identificado mediante un análisis por cromatografía de gases-espectrometría de masas¹ (Figs. 27 y 28).

¹ Véase en el apéndice la interpretación de los patrones de fragmentación por impacto electrónico.

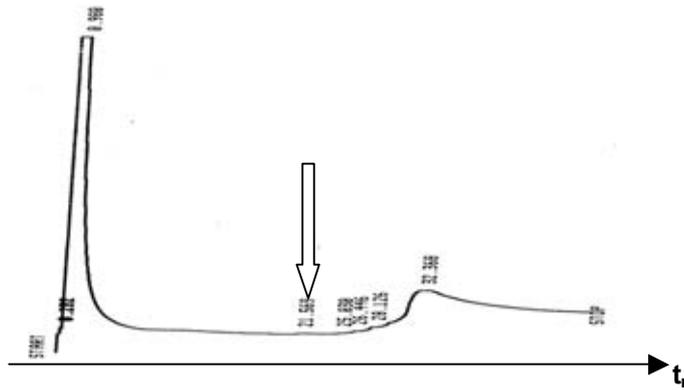


Fig. 25. Cromatograma de los productos obtenidos con arcilla rica Na^+ con 4 h de irradiación.

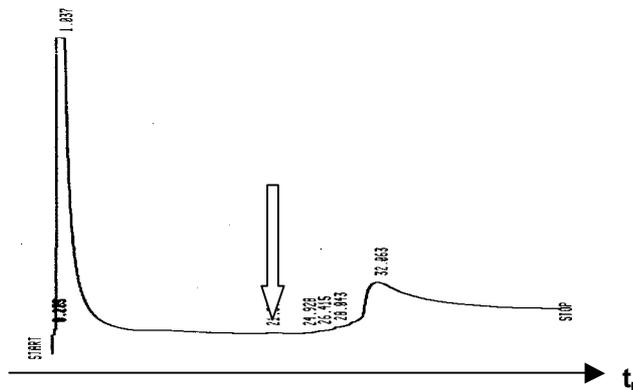


Fig. 26. Cromatograma de los productos obtenidos con arcilla rica Fe^{3+} con 4 h de irradiación.

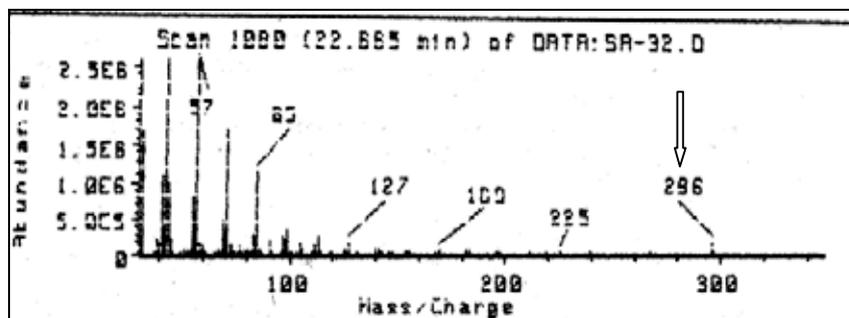


Fig. 27. Patrón de fragmentación por impacto electrónico, de los productos obtenidos con arcilla rica Na^+ con 4 h de irradiación.

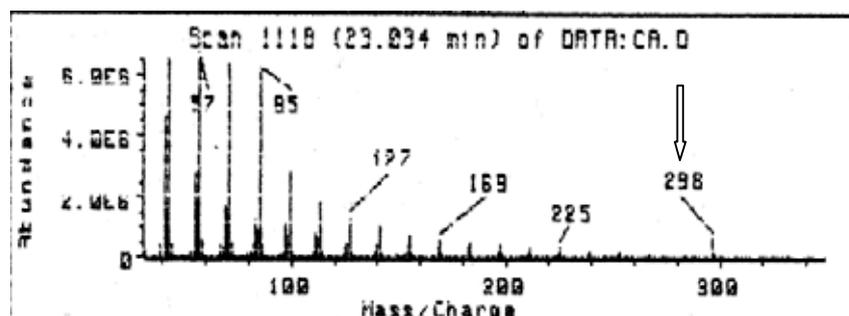


Fig. 28. Patrón de fragmentación por impacto electrónico, de los productos obtenidos con arcilla rica Fe^{3+} con 4 h de irradiación.

También se encontró que para las tres condiciones de trabajo, a partir de las 8 horas de reacción aparecen productos de reacción secundarios (Figs. 29, 30 y 31), distintos al heneicosano, siendo los experimentos sin arcilla los que presentaron un mayor número de productos, además de que el rendimiento obtenido fue más alto.

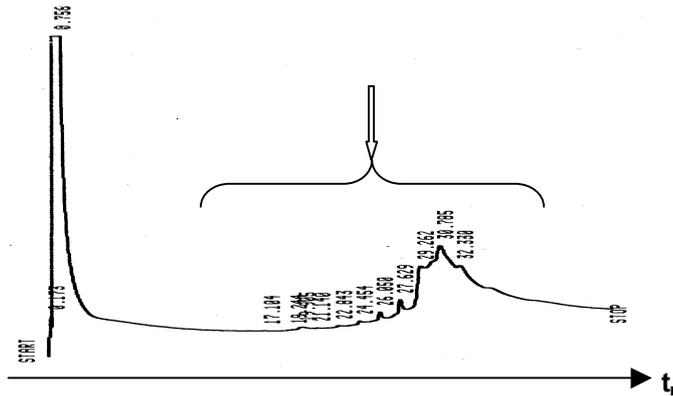


Fig. 29. Cromatograma de los productos obtenidos sin arcilla con 8 h de irradiación.

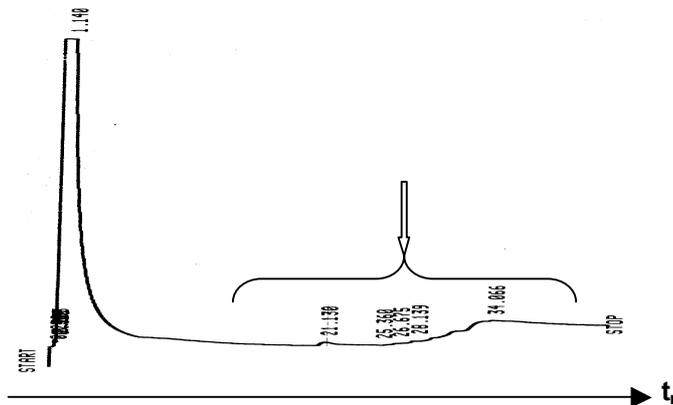


Fig. 30. Cromatograma de los productos obtenidos con arcilla rica en Na^+ con 8 h de irradiación.

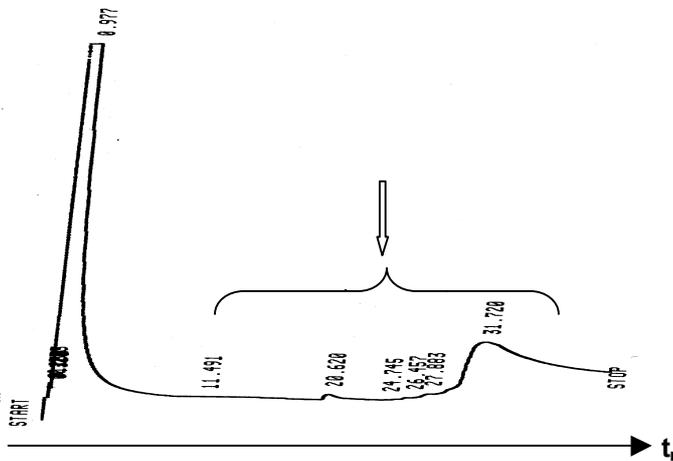


Fig. 31. Cromatograma de los productos obtenidos con arcilla rica en Fe^{3+} con 8 h de irradiación.

La formación de todos los productos en las tres condiciones de trabajo (sin arcilla, con arcilla rica en Na^+ y con arcilla rica en Fe^{3+}), presentó un rendimiento que dependió de la dosis de irradiación, lo cual se puede observar al ver como aumenta principalmente el tamaño y el número de picos en los cromatogramas. (Figs.32, 33, y 34)

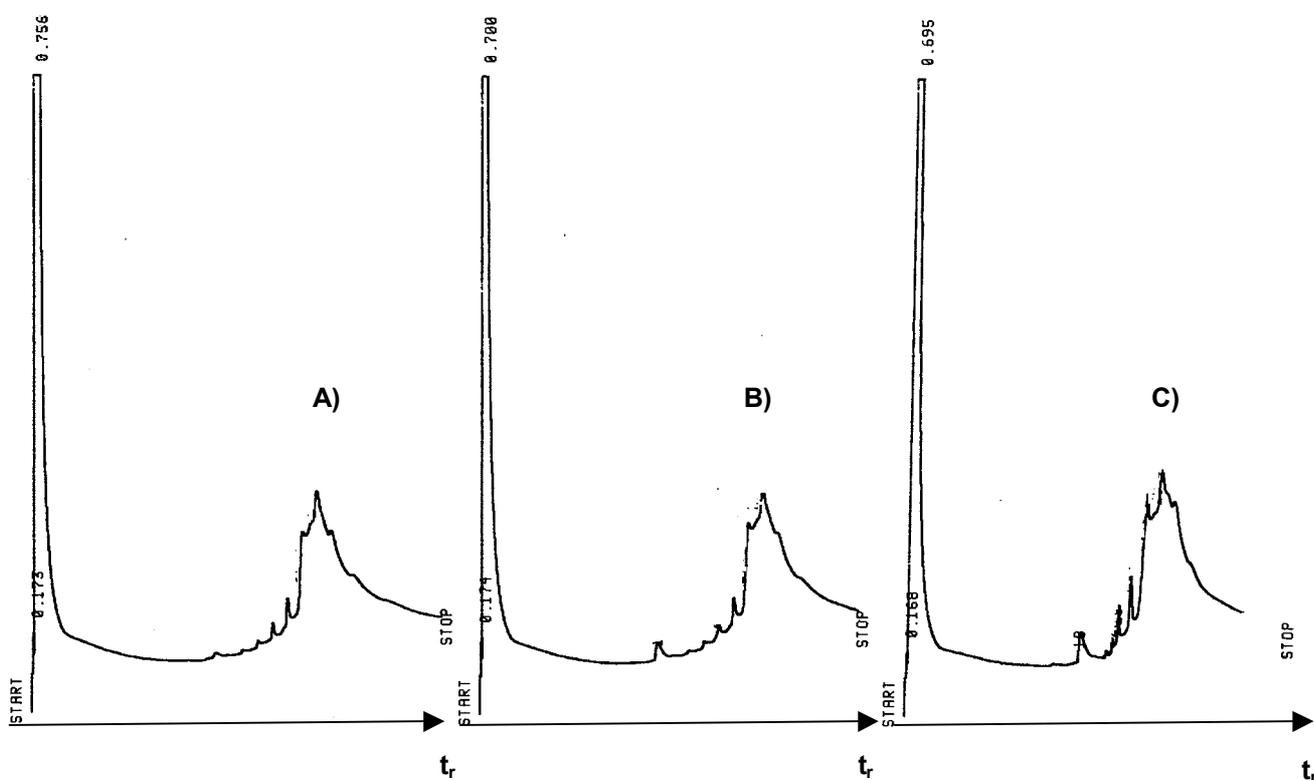


Fig. 32. Cromatograma de los productos obtenidos sin arcilla con A) 8, B) 16 y C) 32 h de irradiación.

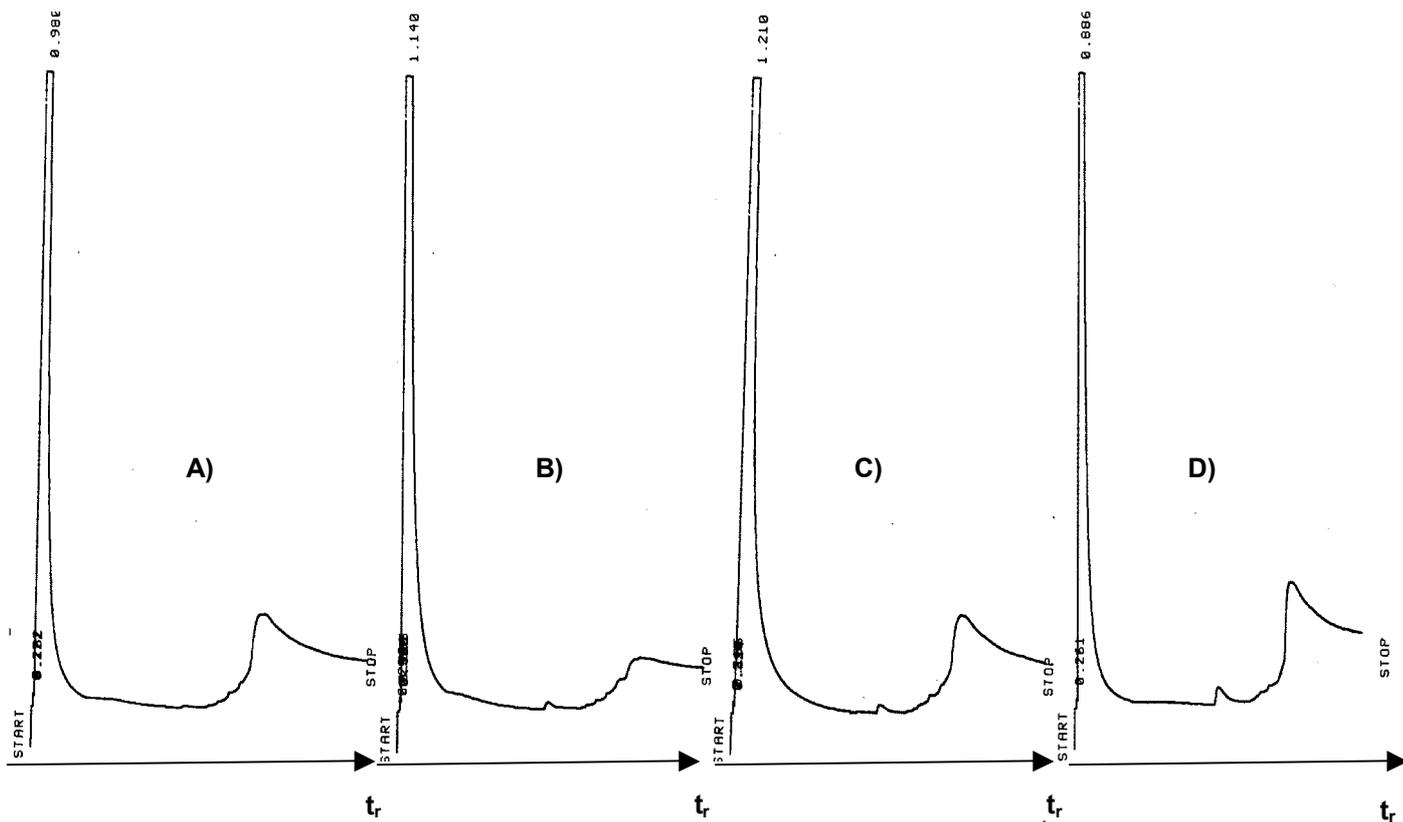


Fig. 33. Cromatograma de los productos obtenidos con arcilla rica en Na⁺ con A) 4, B) 8, C) 16 y D) 32 h, de irradiación.

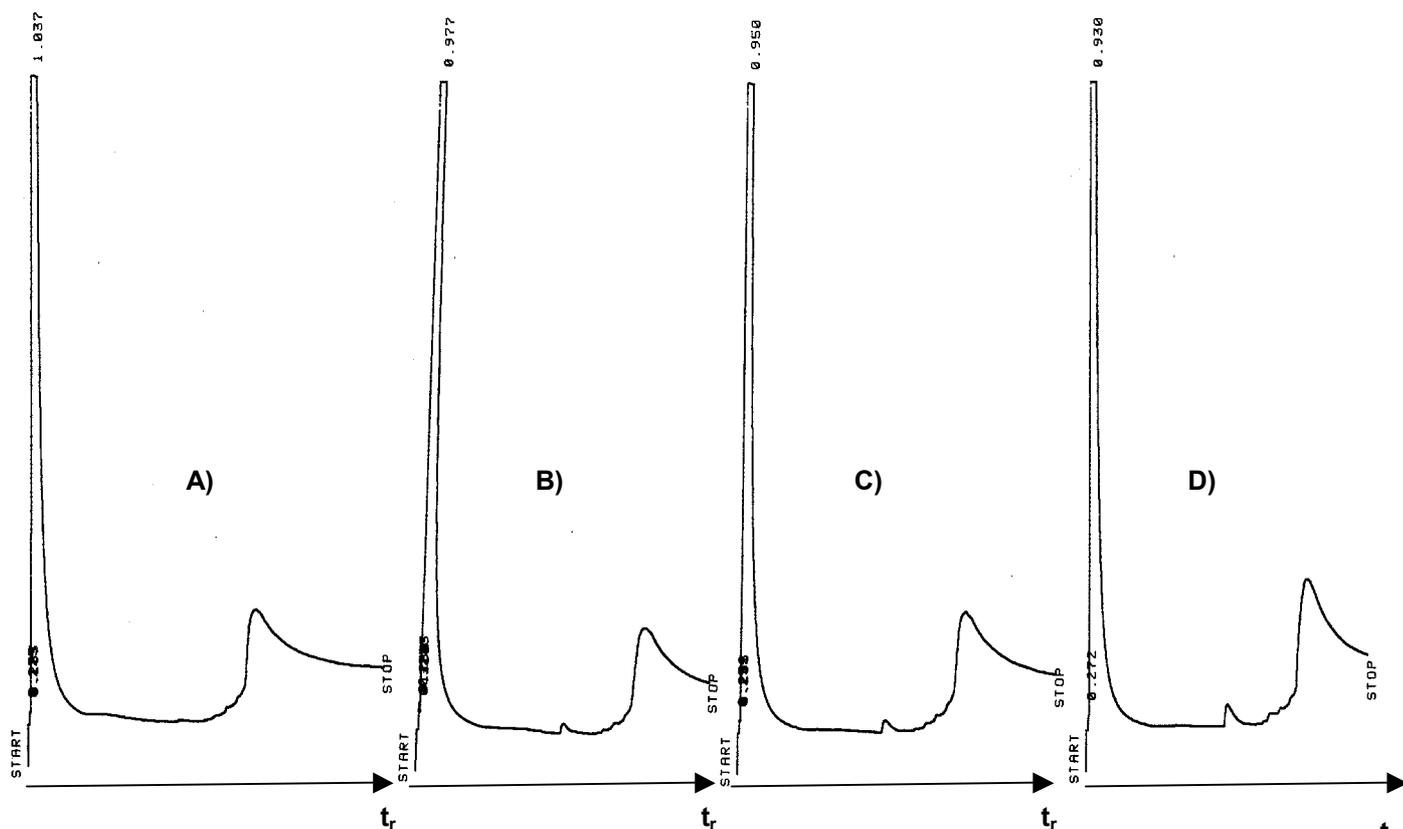


Fig. 34. Cromatograma de los productos obtenidos con arcilla rica en Fe³⁺ con A) 4, B) 8, C) 16 y D) 32 h de irradiación.

La identificación de todos los productos de reacción secundarios fue mediante cromatografía de gases - espectrometría de masas, siendo los experimentos sin arcilla los que presentaron el mayor número de productos, seguida por los experimentos con arcilla rica en Na⁺ y por último los experimentos con arcilla rica en Fe³⁺.

Resultados de C.G - E.M. de los experimentos sin arcilla.

Se identificaron 12 productos de reacción² (fig. 38 y tabla 18) mediante su respectivo patrón de fragmentación (figs. 39 a 50).

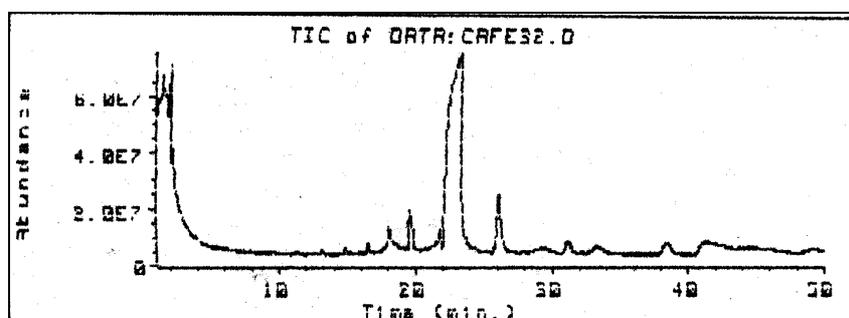


Fig. 35. Traza total de iones de la muestra irradiada 32 h sin arcilla.

Tabla 18. Productos de reacción de los experimentos sin arcilla.

| Producto | M ⁺ | Nombre | t _r (min) |
|----------|----------------|-----------------|----------------------|
| 1 | 212 | pentadecano | 11.35 |
| 2 | 226 | hexadecano | 13.203 |
| 3 | 240 | heptadecano | 14.052 |
| 4 | 254 | octadecano | 16.486 |
| 5 | 268 | nonadecano | 18.071 |
| 6 | 282 | eicosano | 19.772 |
| 7 | 296 | heneicosano | 22.147 |
| 8 | 310 | docosano | 26.108 |
| 9 | 324 | docosanal | 31.106 |
| 10 | 325 | 1-docosanol | 33.281 |
| 11 | 340 | ácido behénico | 38.401 |
| 12 | 323 | 1-docoseno-1-ol | 40.994 |

² Los productos obtenidos distintos al heneicosano, no se pudieron cuantificar al tener un rendimiento traza

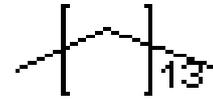
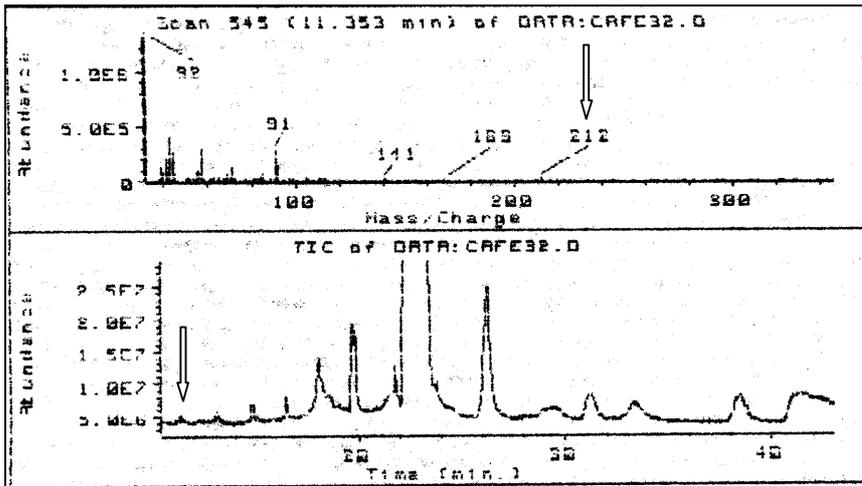


Fig. 36. Patrón de fragmentación por impacto electrónico del producto 1 (pentadecano) obtenido de los experimentos sin arcilla.

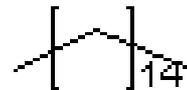
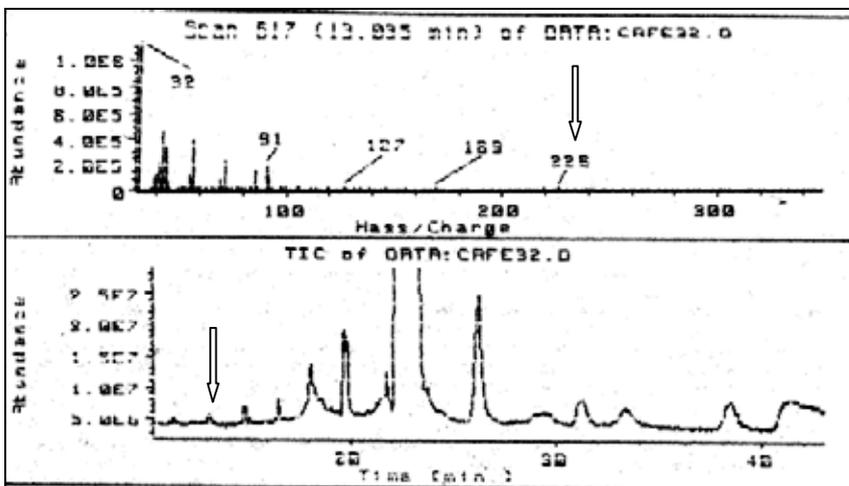


Fig. 37. Patrón de fragmentación por impacto electrónico del producto 2 (hexadecano) obtenido de los experimentos sin arcilla.

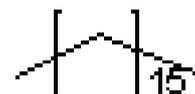
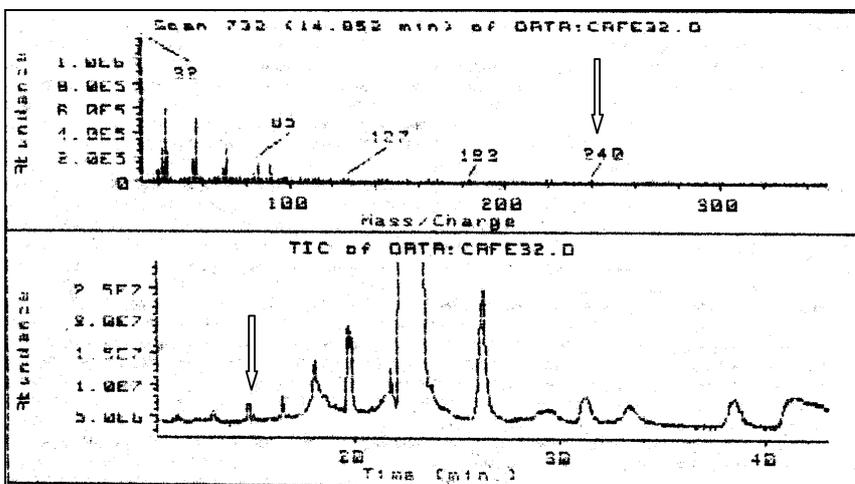


Fig. 38. Patrón de fragmentación por impacto electrónico del producto 3 (heptadecano) obtenido de los experimentos sin arcilla.

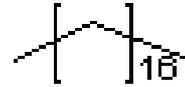
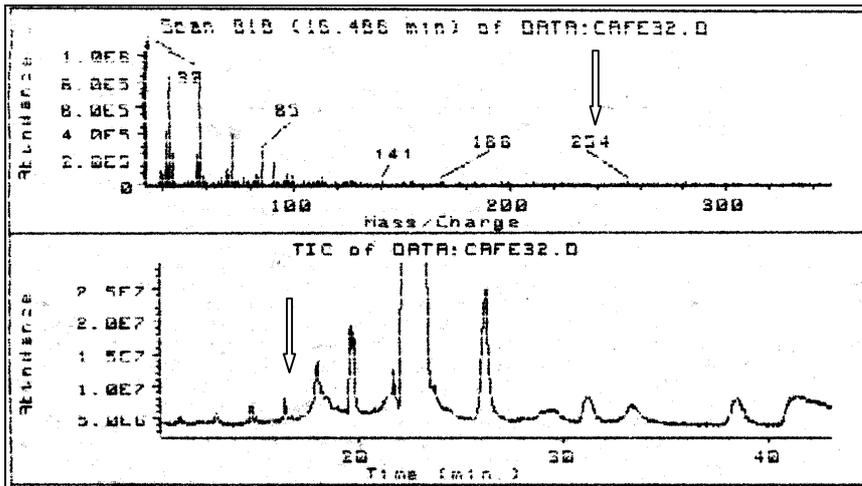


Fig. 39. Patrón de fragmentación por impacto electrónico del producto 4 (octadecano) obtenido de los experimentos sin arcilla.

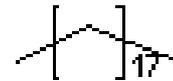
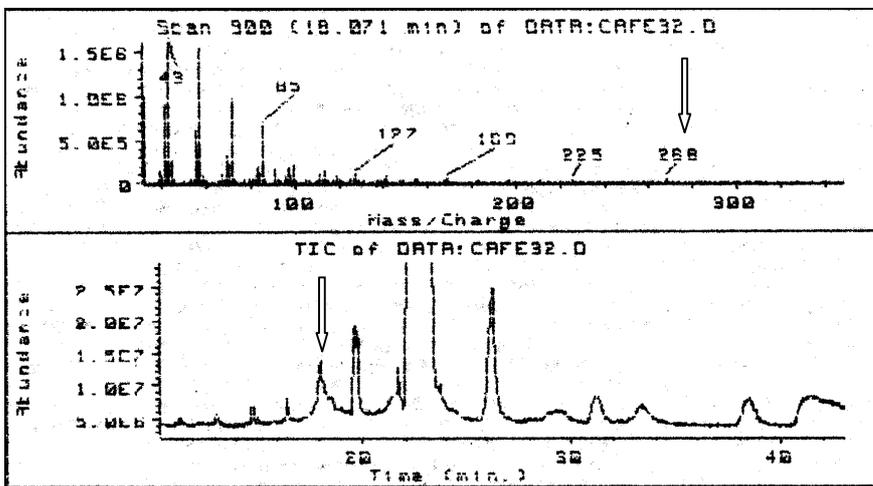


Fig. 40. Patrón de fragmentación por impacto electrónico del producto 5 (nonadecano) obtenido de los experimentos sin arcilla.

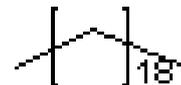
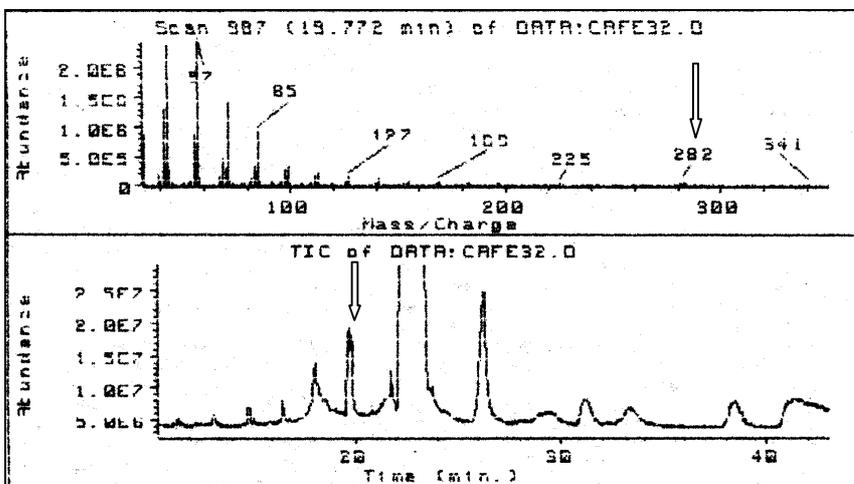


Fig. 41. Patrón de fragmentación por impacto electrónico del producto 6 (eicosano) obtenido de los experimentos sin arcilla.

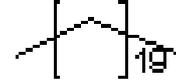
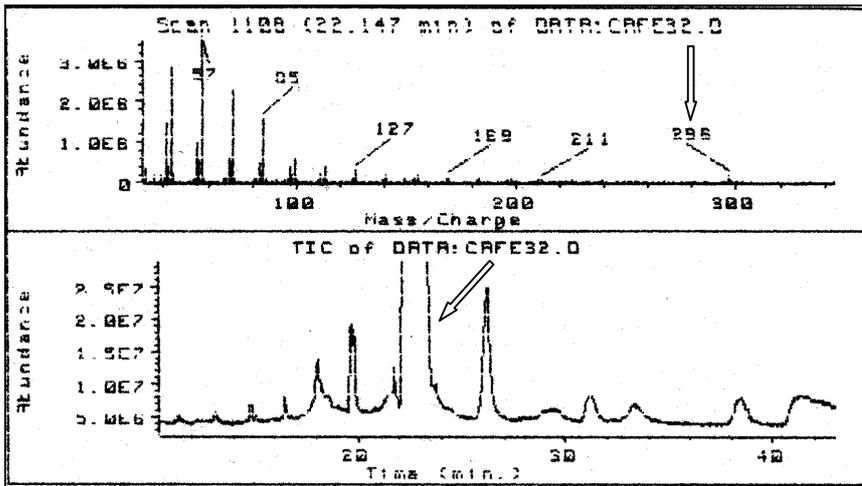


Fig. 42. Patrón de fragmentación por impacto electrónico del producto 7 (heneicosano) obtenido de los experimentos sin arcilla.

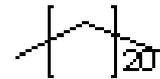
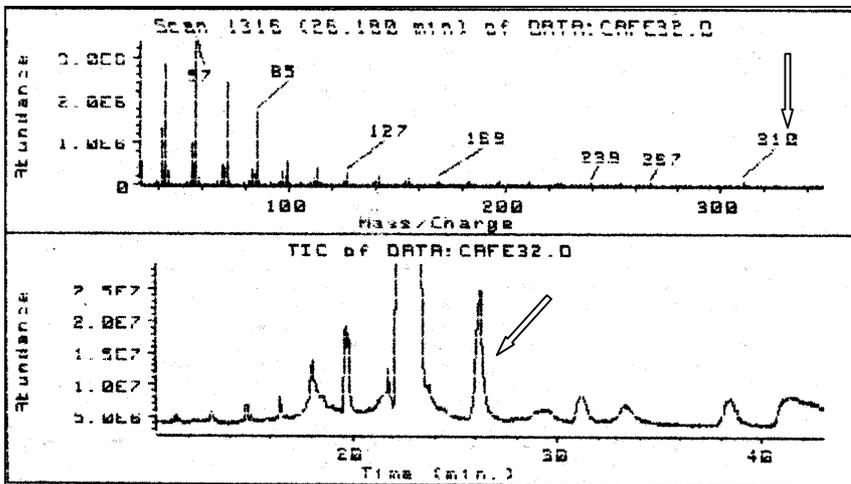


Fig. 43. Patrón de fragmentación por impacto electrónico del producto 8 (docosano) obtenido de los experimentos sin arcilla.

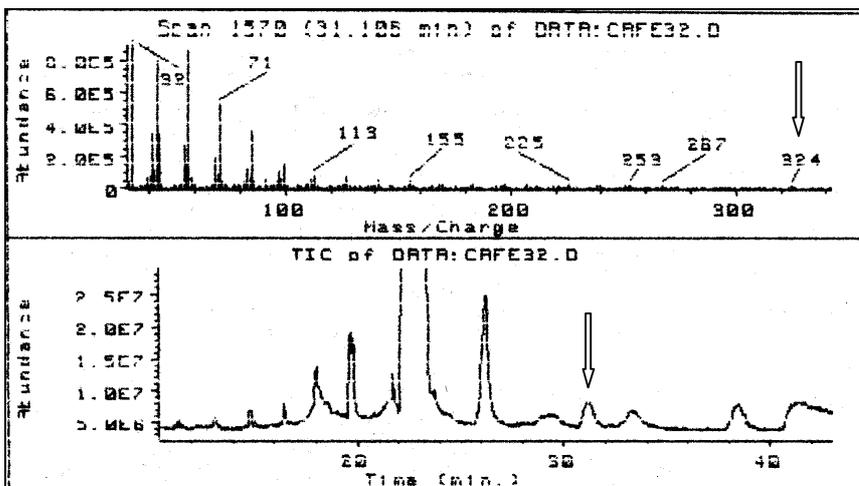


Fig. 44. Patrón de fragmentación por impacto electrónico del producto 9 (docosanal) obtenido de los experimentos sin arcilla.

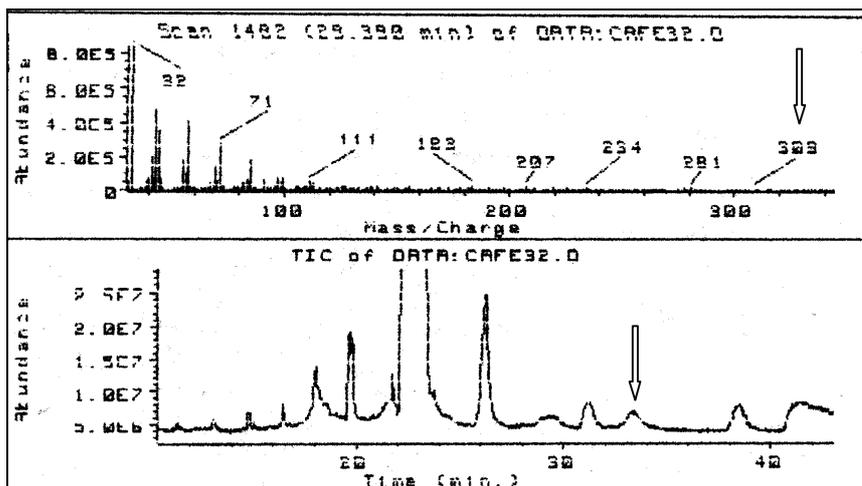


Fig. 45. Patrón de fragmentación por impacto electrónico del producto 10 (1-docosanol) obtenido de los experimentos sin arcilla.

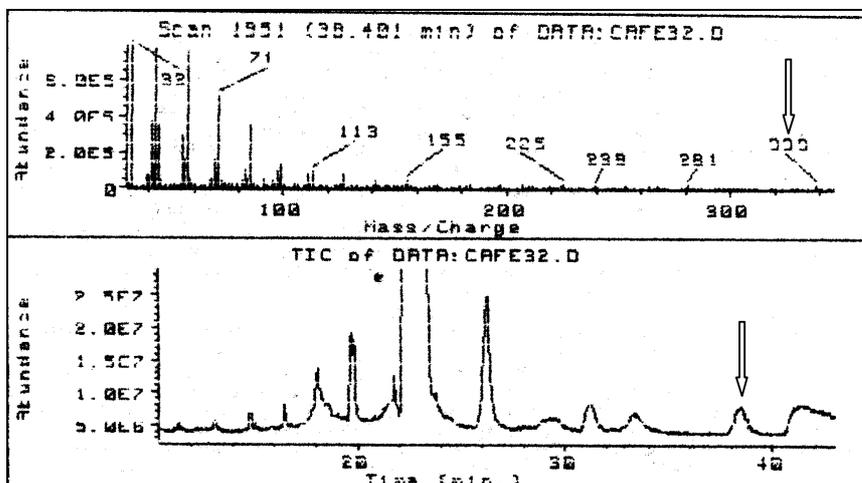


Fig. 46. Patrón de fragmentación por impacto electrónico del producto 11 (ácido behénico) obtenido de los experimentos sin arcilla.

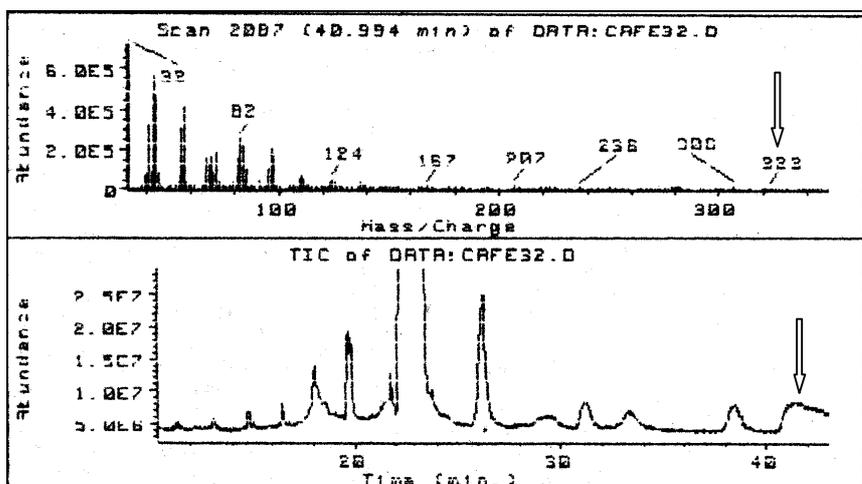
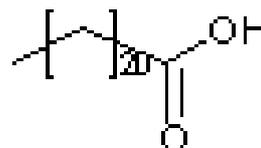


Fig. 47. Patrón de fragmentación por impacto electrónico del producto 12 (1-docoseno-1-ol) obtenido de los experimentos sin arcilla.

Resultados de C.G - E.M. de los experimentos con arcilla rica en Na⁺.



Se identificaron 8 productos de reacción³ (fig. 51 y tabla 19) mediante su respectivo patrón de fragmentación (figs. 52 a 59).

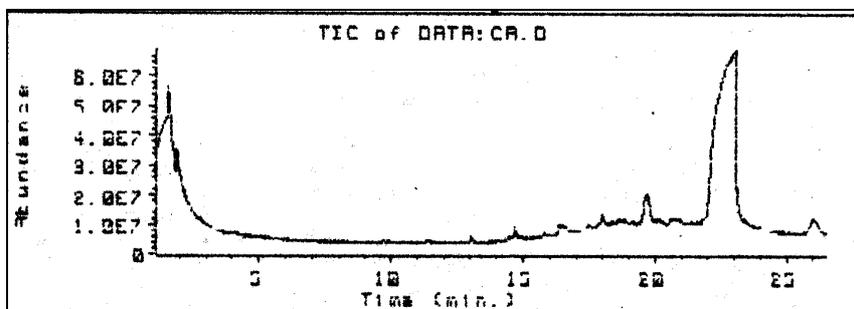


Fig. 48. Traza total de iones de la muestra irradiada 32 h con arcilla rica en Na⁺.

Tabla 19. Productos de reacción de los experimentos con arcilla rica en Na⁺.

| Producto | M ⁺ | Nombre | t _r (min) |
|----------|----------------|-------------|----------------------|
| 1 | 212 | pentadecano | 11.412 |
| 2 | 226 | hexadecano | 13.035 |
| 3 | 240 | heptadecano | 14.762 |
| 4 | 254 | octadecano | 16.373 |
| 5 | 268 | nonadecano | 18.046 |
| 6 | 282 | eicosano | 19.846 |
| 7 | 296 | heneicosano | 23.034 |
| 8 | 310 | docosano | 26.009 |

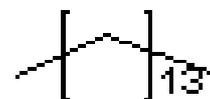
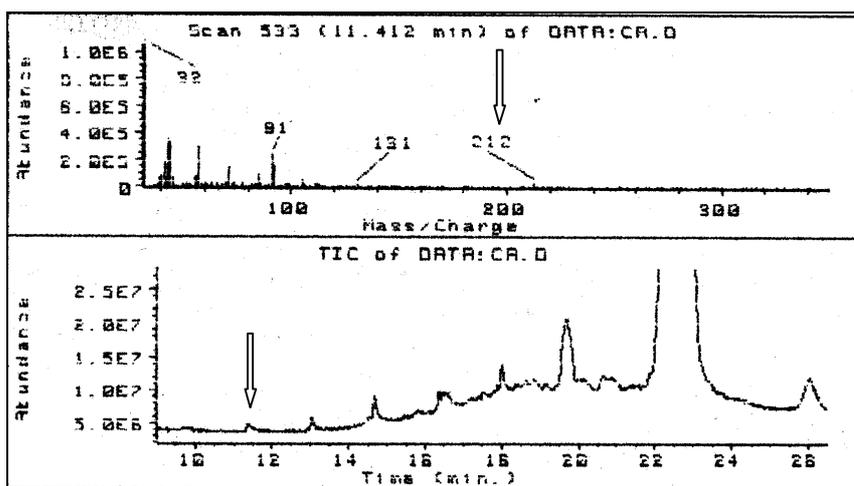


Fig. 49. Patrón de fragmentación por impacto electrónico del producto 1 (pentadecano) obtenido de los experimentos con arcilla rica en Na⁺.

³ Los productos obtenidos distintos al heneicosano, no se pudieron cuantificar al tener un rendimiento traza.

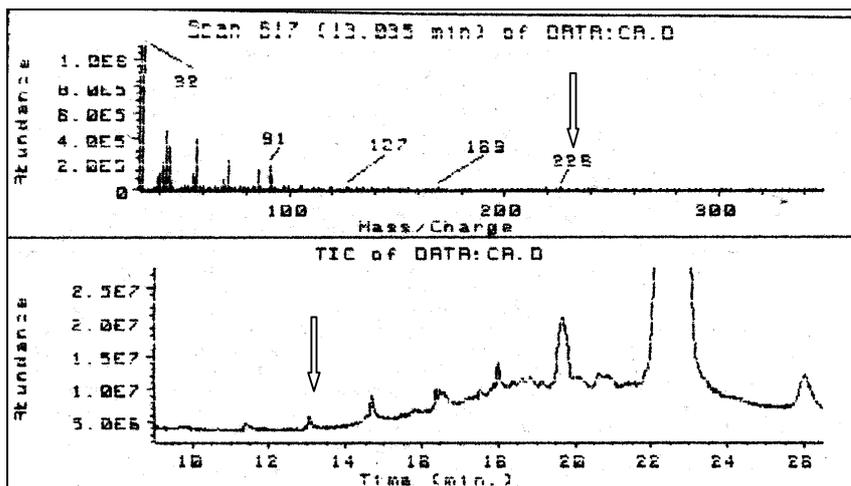


Fig. 50. Patrón de fragmentación por impacto electrónico del producto 2 (hexadecano) obtenido de los experimentos con arcilla rica en Na^+ .

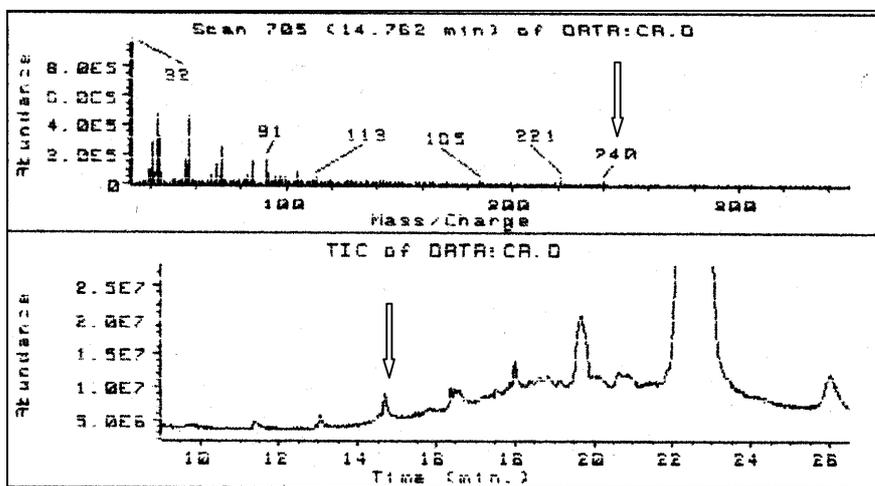


Fig. 51. Patrón de fragmentación por impacto electrónico del producto 3 (heptadecano) obtenido de los experimentos con arcilla rica en Na^+ .

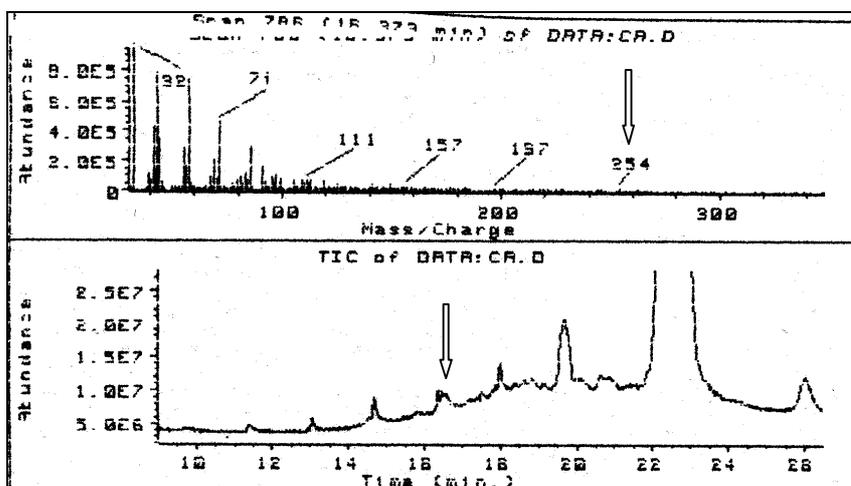


Fig. 52. Patrón de fragmentación por impacto electrónico del producto 4 (octadecano) obtenido de los experimentos con arcilla rica en Na^+ .

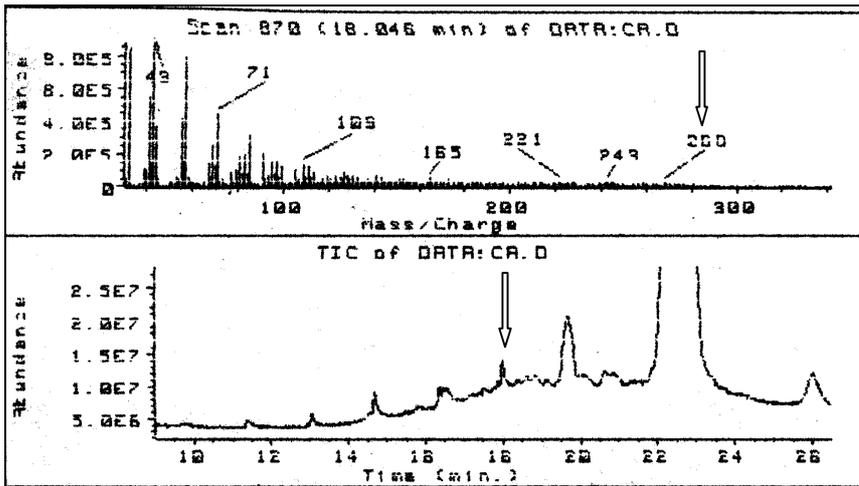


Fig. 53. Patrón de fragmentación por impacto electrónico del producto 5 (nonadecano) obtenido de los experimentos con arcilla rica en Na^+ .

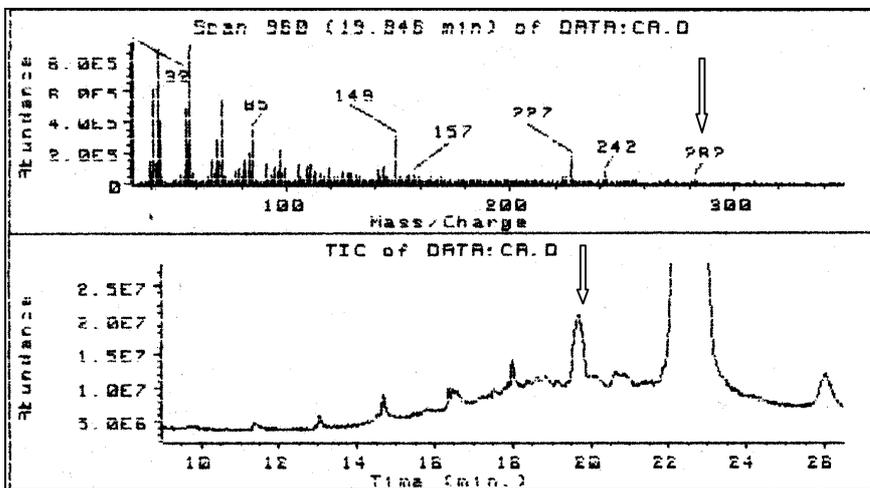


Fig. 54. Patrón de fragmentación por impacto electrónico del producto 6 (eicosano) obtenido de los experimentos con arcilla rica en Na^+ .

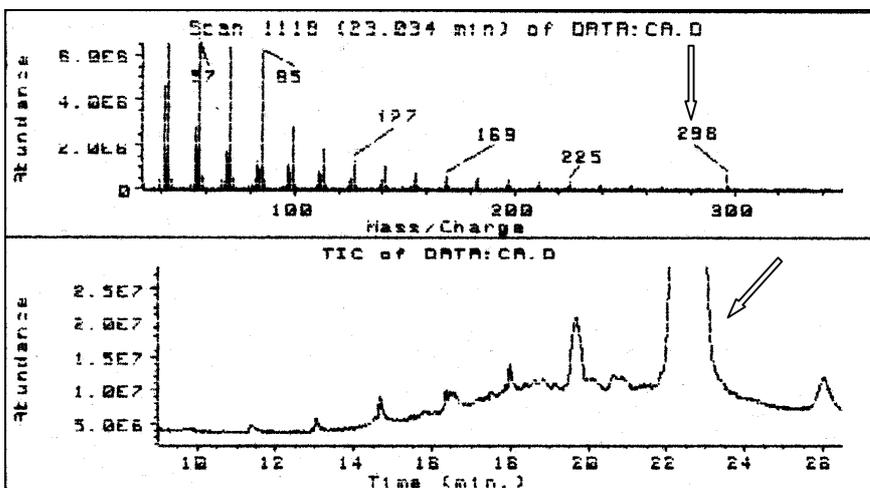


Fig. 55. Patrón de fragmentación por impacto electrónico del producto 7 (heneicosano) obtenido de los experimentos con arcilla rica en Na^+ .

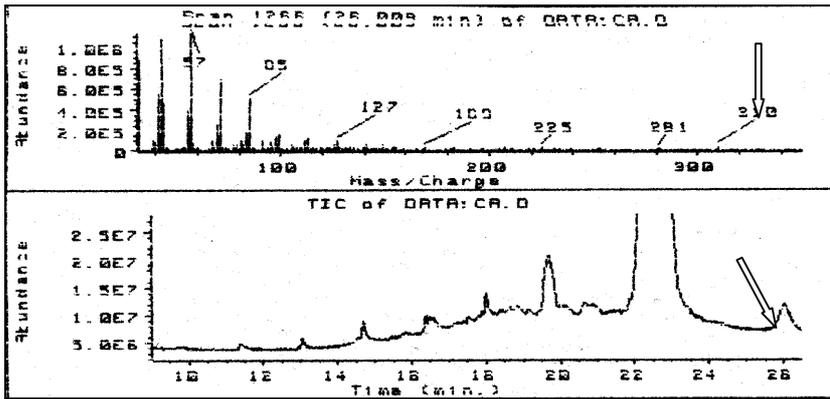


Fig. 56. Patrón de fragmentación por impacto electrónico del producto 8 (docosano) obtenido de los experimentos con arcilla rica en Na⁺.

Resultados de C.G - E.M. de los experimentos con arcilla rica en Fe³⁺.

Se identificaron 3 productos de reacción⁴ (fig. 60 y tabla 20) mediante su respectivo patrón de fragmentación (figs. 61 a 63).

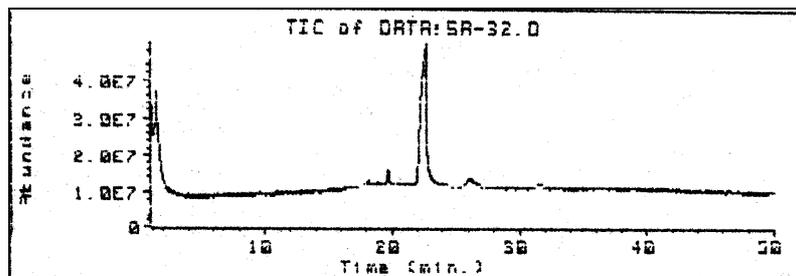


Fig. 57. Traza total de iones de la muestra irradiada 32 h con arcilla rica en Fe³⁺.

Tabla 20. Productos de reacción de los experimentos con arcilla rica en Fe³⁺.

| Producto | M ⁺ | Nombre | t _r (min) |
|----------|----------------|-------------|----------------------|
| 1 | 282 | eicosano | 19.664 |
| 2 | 296 | heneicosano | 22.665 |
| 3 | 310 | docosano | 25.886 |

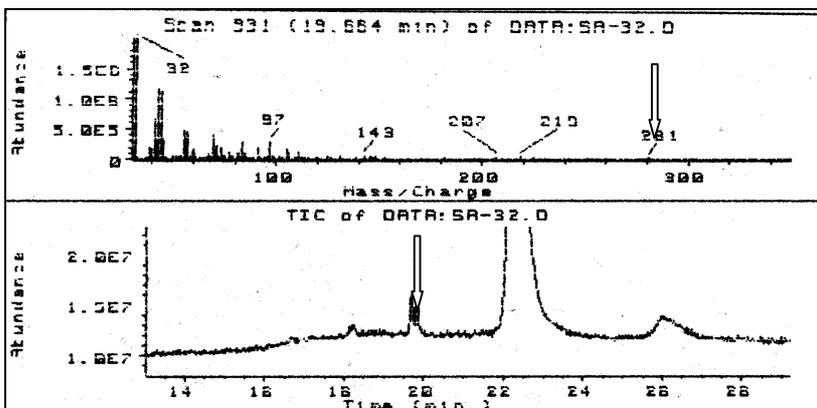


Fig. 58 Patrón de fragmentación por impacto electrónico del producto 1 (eicosano) obtenido de los experimentos con arcilla rica en Fe³⁺.

⁴ Los productos obtenidos distintos al heneicosano, no se pudieron cuantificar al tener un rendimiento traza

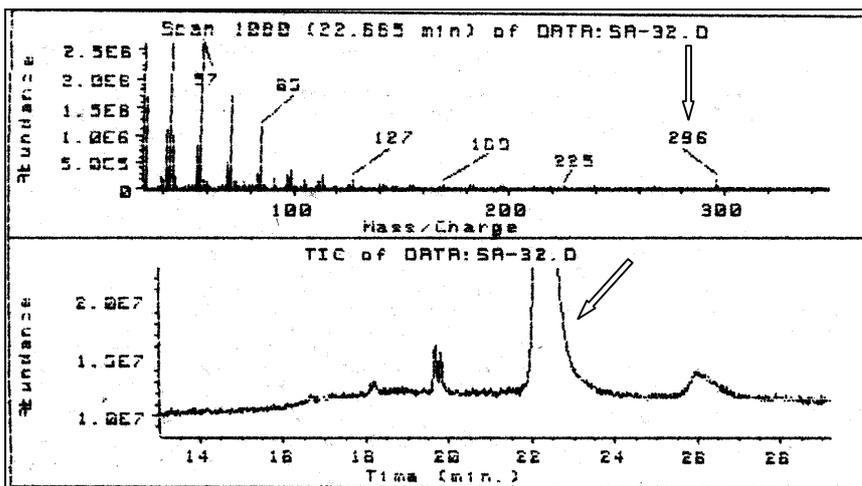


Fig. 59. Patrón de fragmentación por impacto electrónico del producto 2 (heneicosano) obtenido de los experimentos con arcilla rica en Fe^{3+} .

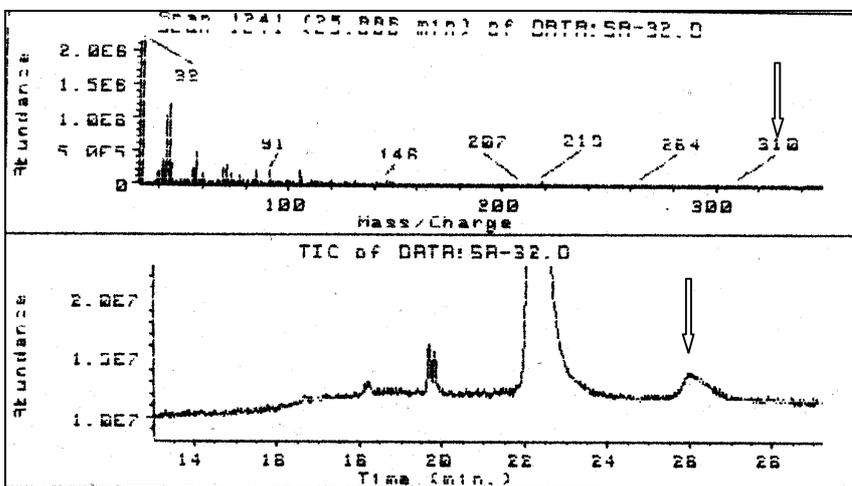


Fig. 60. Patrón de fragmentación por impacto electrónico del producto 3 (docosano) obtenido de los experimentos con arcilla rica en Fe^{3+} .

Debido a que los productos secundarios no se pudieron separar de la mezcla de reacción, ya que su rendimiento fue muy bajo, no se pudieron cuantificar. Respecto al producto principal de reacción (heneicosano), se cuantificó durante todo el tiempo de reacción mediante cromatografía de gases de la misma forma que en los experimentos con calor como fuente de energía.

Los resultados de cromatografía de gases para el heneicosano en las tres condiciones de trabajo se muestran en la tabla 21.

Tabla 21. Resultados por cromatografía de gases del heneicosano.

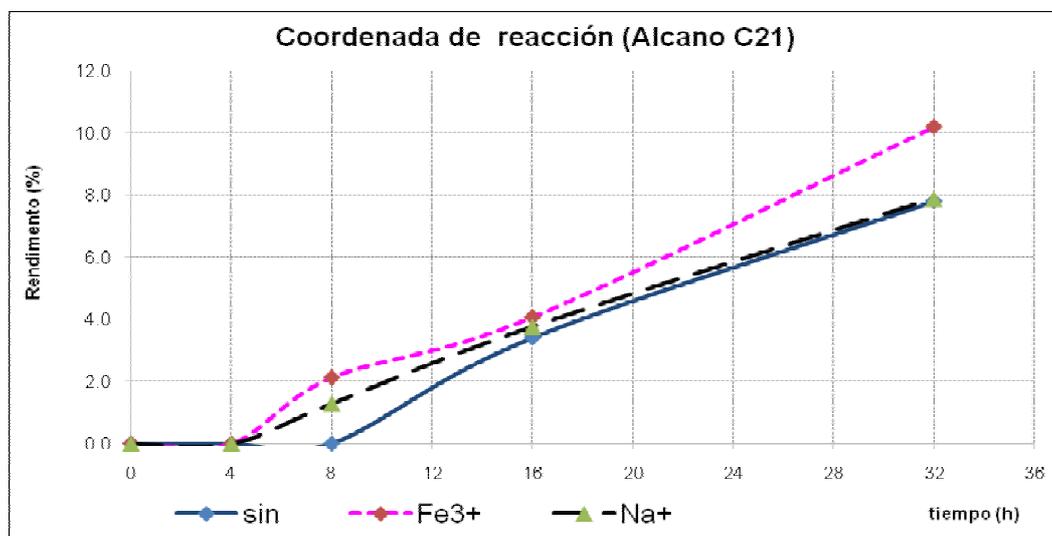
| Tiempo de reacción (h) | Área | | | | | | | | |
|------------------------|-------------|--------|--------|---------------------------------|--------|--------|----------------------------------|--------|--------|
| | Sin arcilla | | | Arcilla rica en Na ⁺ | | | Arcilla rica en Fe ³⁺ | | |
| 0 | | | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | | | |
| 8 | | | | 147.66 | 148.63 | 146.99 | 167.41 | 166.98 | 168.32 |
| 16 | 198.08 | 197.69 | 197.99 | 207.31 | 205.36 | 206.87 | 212.42 | 214.69 | 213.99 |
| 32 | 301.72 | 301.69 | 301.96 | 304.08 | 303.99 | 304.12 | 357.76 | 359.25 | 358.36 |

El rendimiento de la reacción se calculó con base en la ecuación 2, obtenida con la curva de calibración para C₂₁, los resultados se muestran en la tabla 22.

Tabla 22. Rendimiento obtenido por cromatografía de gases del heneicosano.

| Tiempo de reacción (h) | Rendimiento | | |
|------------------------|-------------|---------------------------------|----------------------------------|
| | Sin arcilla | Arcilla rica en Na ⁺ | Arcilla rica en Fe ³⁺ |
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 4 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 8 | 0.0000 | 1.2856 | 2.1230 |
| 16 | 3.4060 | 3.7693 | 4.0731 |
| 32 | 7.7970 | 7.8931 | 10.1925 |

Con los cuales se elaboró una gráfica (Gráfica 6), que nos muestra el avance de reacción (rendimiento vs tiempo de reacción) para las tres condiciones de trabajo.



Gráfica 6. Coordenada de reacción (formación de heneicosano).

4.4.3 Cromatografía del ácido remanente reacción.

Resultados de cromatografía para las tres condiciones de trabajo (tabla 23).

Tabla 23. Resultados por cromatografía de gases del ácido remanente.

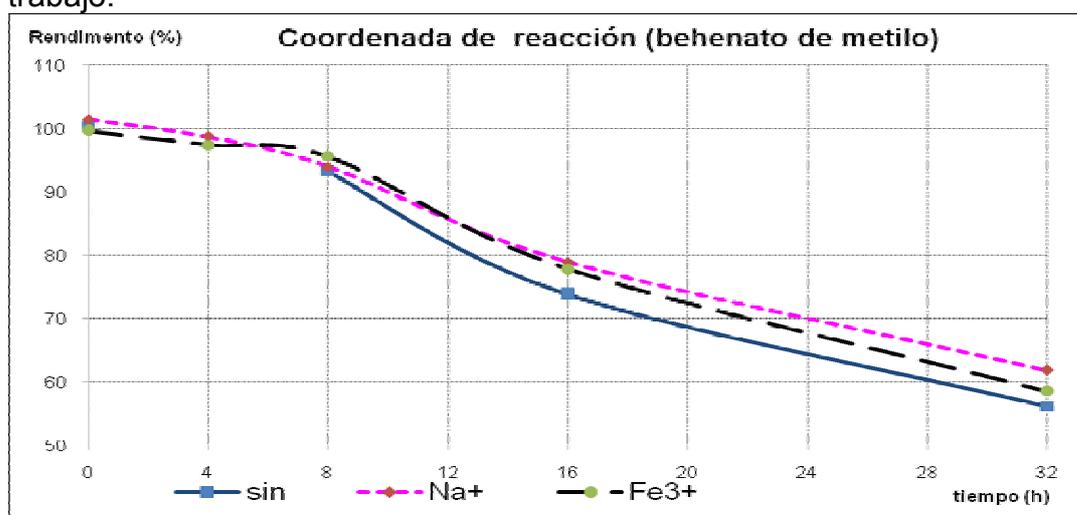
| Tiempo de reacción | Area | | | | | | | | |
|--------------------|-------------|--------|--------|---------------------------------|--------|--------|----------------------------------|--------|--------|
| | Sin arcilla | | | Arcilla rica en Na ⁺ | | | Arcilla rica en Fe ³⁺ | | |
| 0 | 384328 | 378296 | 400986 | 390664 | 387104 | 399304 | 370858 | 378956 | 404992 |
| 4 | | | | 389513 | 356987 | 396589 | 376853 | 380215 | 369560 |
| 8 | 360672 | 351094 | 361984 | 364019 | 369012 | 350132 | 375126 | 358961 | 369851 |
| 16 | 274156 | 281490 | 274183 | 294186 | 309961 | 289852 | 306328 | 286331 | 287310 |
| 32 | 192164 | 204148 | 210493 | 234832 | 218552 | 224652 | 215429 | 209478 | 212496 |

El rendimiento de la reacción se calculó con base en la ecuación No. 3, obtenida con la curva de calibración del behenato de metilo los resultados se muestran en la tabla 24.

Tabla 24. Rendimiento obtenido por cromatografía de gases del ácido remanente.

| Tiempo de reacción (h) | Rendimiento | | |
|------------------------|-------------|---------------------------------|----------------------------------|
| | Sin arcilla | Arcilla rica en Na ⁺ | Arcilla rica en Fe ³⁺ |
| 0 | 100.4171 | 101.4856 | 99.7184 |
| 4 | | 98.7885 | 97.4821 |
| 8 | 93.2854 | 94.0325 | 95.6813 |
| 16 | 73.9266 | 79.0194 | 77.9060 |
| 32 | 56.2263 | 61.8795 | 58.6547 |

Con los cuales se elaboró una gráfica (Gráfica 7) que nos muestra el avance de reacción (rendimiento vs tiempo de reacción) para las tres condiciones de trabajo.



Gráfica 7. Coordinada de reacción (Desaparición del behenato de metilo).

Capítulo Quinto

Discusión de resultados

5.1 Preparación de las arcillas monocatiónicas de Na^+ y Fe^{3+} .

La montmorillonita tiene varias bandas características en el infrarrojo (mostradas en la tabla 7) y teniendo en cuenta que la diferencia entre ambas arcillas es únicamente la interacción del catión y la arcilla (Serato-Díaz, 1996) la banda más importante en la región de infrarrojo, que nos permite diferenciar ambas arcillas, se presenta en $\nu = 860 \text{ cm}^{-1}$ indicada en las figuras 14 y 15 con un círculo.

Un difractograma a groso modo nos muestra algunas características físicas de los cristales, en el caso de la montmorillonita un difractograma, entre otras cosas nos muestra la distancia del canal interlaminar de la arcilla, tomando en cuenta que los cationes (Na^+ y Fe^{3+}) tienen diferentes radios atómicos y si los cationes se intercambiaron en el canal interlaminar, los difractogramas de ambas muestras son fundamentalmente iguales sólo con una diferencia en una banda que corresponde al canal interlaminar ya que la distancia interlaminar (Fig. No. 9) y tamaño del catión están relacionados (Tabla 8).

Los resultados obtenidos nos confirman la interconversión de la arcilla rica en Na^+ a la arcilla rica en Fe^{3+} deseada.

5.2 Síntesis de behenato de metilo, mediante una esterificación de Fischer.

La síntesis de ester behénico a partir de ácido behénico, se puede comprobar mediante espectroscopia de infrarrojo (Fig. 22) ya que en esta figura podemos

ver que el espectro infrarrojo del producto de reacción es una mezcla entre behenato de metilo (indicado por la bandas de 1175 y 1738 cm^{-1}) y ácido behénico (indicado por la banda de 1713 cm^{-1}). Otro aspecto para confirmar la síntesis es el punto de fusión del producto obtenido (Tabla 11), el cual varió un poco respecto del estándar debido a que el producto no fue purificado.

También se confirmó la síntesis, mediante un análisis por cromatografía de gases (fig. 21) con ayuda del estándar del behenato de metilo.

5.3 Cromatografía.

Hidrocarburos lineales.

Identificación:

La curva obtenida para la identificación de los hidrocarburos lineales (Gráfica No. 1) presentó, un coeficiente de correlación de 0.994, lo cual nos indica que la relación del número de carbono – tiempo de retención, es prácticamente lineal, por lo que esta técnica es confiable para identificar al hidrocarburo formado (heneicosano).

Cuantificación:

La curva obtenida para la cuantificación de heneicosano (Gráfica 2) presentó un coeficiente de correlación de 0.998, esto nos indica que mediante esta técnica la cuantificación del heneicosano en los experimentos es muy exacta al tener un grado de incertidumbre muy pequeña.

Ácido remanente de reacción.

Identificación y cuantificación:

La curva de calibración obtenida para la identificación y cuantificación (Gráfica 3), presentó un coeficiente de correlación de 0.991, lo cual nos indica que los resultados obtenidos del análisis de las muestras son confiables.

5.4 Experimentos con aumento de temperatura.

En los experimentos en los que se utilizó calor como fuente de energía, solo en los experimentos en los que había arcilla tanto rica en Na^+ y arcilla rica en Fe^{3+} se llevó a cabo la reacción, teniendo como producto único de reacción el heneicosano, siendo los experimentos con arcilla rica en Fe^{3+} los que presentaron un mayor rendimiento (Tabla 15 y Gráfica 4), además de que en ésta, el producto comenzó a formarse a las 4 horas de reacción y 20 horas antes que con la arcilla rica en Na^+ . Podemos pensar que la diferencia en acidez de Lewis entre las arcillas de Na^+ y de Fe^{3+} es la responsable de este resultado en el rendimiento. Los experimentos en los cuales no se colocó arcilla, no presentó reacción alguna en 960 h reacción.

Otra forma de evaluar la reacción es monitoreando la desaparición del reactivo (ácido behénico), lo cual se realizó mediante la cromatografía de gases del ester behénico (Tabla 17 y Gráfica 5), los resultados de este análisis muestran consistencia y son complementarios, a lo mostrado respecto al rendimiento de la aparición de heneicosano. Esto es importante ya que nos indica que el producto de reacción es único (heneicosano) y que no se transformo en otros productos, que tal vez no se pudieran ser identificados a través de la cromatografía de gases.

Estos resultados nos indican que la arcilla funciona como agente catalizador en la reacción de descarboxilación del ácido carboxílico, siendo más efectivo sí la arcilla se comporta como un ácido de Lewis. Aunque los rendimientos de formación no son tan grandes, la diferencia entre tener producto y no, es para los fines de este trabajo más que fundamental.

5.5 Experimentos con radiación ionizante.

Los resultados obtenidos en los experimentos en los cuales se utilizó radiación γ , son completamente distintos a los obtenidos en los experimentos con calor, ya que para éste caso, además del producto principal (heneicosano identificado mediante C. G.-E. M.), el cual, se formó en los experimentos en los que había arcilla tanto rica en Na^+ y arcilla rica en Fe^{3+} a partir de las 4 horas de irradiación y sin arcilla a partir de las 8 horas, también se formaron productos secundarios a partir de las 8 horas de irradiación en las tres condiciones de trabajo.

La diferencia entre las tres condiciones de trabajo, radica en el número de productos así como en su rendimiento, ya que los experimentos sin arcilla produjeron 12 productos, con arcilla rica en Na^+ 8 productos y con arcilla rica en Fe^{3+} solo tres productos.

Con respecto al rendimiento de formación del heneicosano podemos decir que este es muy parecido en los experimentos sin arcilla y con arcilla rica en Na^+ , un poco menor al obtenido en los experimentos con arcilla rica en Fe^{3+} (Tabla 22 y Gráfica 6), pero todos son mayores a su correspondiente comparativo en los experimentos con calor.

También se monitoreo la desaparición de ácido behénico, mediante cromatografía de gases. Los experimentos sin arcilla son los que presentaron una mayor desaparición del ácido behénico seguidos de los experimentos con arcilla rica en Na^+ y finalmente los experimentos con arcilla rica en Fe^{3+} (Tabla 24 y Gráfica 7), pero la diferencia entre el porcentaje de la desaparición de ácido y la aparición del heneicosano, la cual nos da una idea del porcentaje de formación de los productos secundarios de reacción (Tabla 25) nos indica que a pesar de que en los experimentos sin arcilla se presenta un mayor porcentaje

de transformación del ácido behénico, esta reacción es menos específica al dar un número mayor de productos. La diferencia entre los experimentos con las arcillas ricas en Na^+ y Fe^{3+} , también es el número de productos (8 y 3 respectivamente), pero principalmente en el rendimiento de reacción (formación del heneicosano), ya que al igual que en los experimentos con aumento en la temperatura el rendimiento fue mayor en los experimentos con arcilla rica en Fe^{3+} , pero en este caso la desaparición de ácido behénico fue mayor en los experimentos con arcilla rica en Na^+ , por lo que también se puede afirmar que la montmorillonita de Fe^{3+} , ayuda a que la reacción sea más específica.

Tabla 25. Diferencia de porcentaje.

| Tiempo de reacción (h) | Rendimiento | | |
|-------------------------------|--------------------|---|--|
| | Sin arcilla | Arcilla rica en Na^+ | Arcilla rica en Fe^{3+} |
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 4 | | 2.2 | 2.5 |
| 8 | 6.72 | 3.88 | 4.32 |
| 16 | 22 | 17.2 | 18.03 |
| 32 | 36 | 30 | 31.16 |

Estos resultados nos indican que la arcilla funciona como agente catalizador ya aumenta el rendimiento del producto principal y como agente directriz de reacción, ya que la presencia de la arcilla disminuye el número y proporción de productos secundarios en la reacción del ácido behénico utilizando radiación γ como fuente de energía, siendo esto un resultado clave para alcanzar el objetivo principal de este trabajo.

5.6 Aspectos importantes dentro de la evolución química.

El objetivo principal de este trabajo, es también uno de los principales objetivos dentro de evolución química y la química prebiótica, ya que las reacciones entre compuestos de importancia para los organismos vivos actuales (como los

ácidos carboxílicos), pudieron ser importantes para la química de los sistemas biológicos primitivos, si se asume que los organismos primitivos y los actuales convergen en este aspecto.

Las reacciones de los ácidos carboxílicos nos pueden mostrar parte de los procesos que pudieron tener lugar en la sopa primigenia, ya que la interconversión del ácido, como la descarboxilación, es relativamente sencilla si se cuenta con una fuente de energía abundante y efectiva, para inducir el proceso, siendo la radiación ionizante un buen ejemplo. La radiación ionizante no se limita a las reacciones de ácidos carboxílicos sino que puede actuar en muchos otros procesos, como la química de radiaciones en sistemas acuosos, ya que si recordamos la mayoría de las reacciones más importantes para evolución química se presentó en sistemas acuosos, siendo la radiación ionizante una fuente de energía muy útil en experimentos dentro de evolución química.

La importancia de presencia o ausencia, de la montmorillonita o de los minerales arcillosos en general, en evolución química radica en la capacidad que poseen como directriz de procesos químicos, como agente adsorbente y protector de compuestos orgánicos importantes y como agente catalizador de reacciones químicas, como se mostró en este trabajo. Su abundancia, distribución, edad y propiedades fisicoquímicas, son sin duda sus propiedades que los hacen ser un actor importante en la evolución química, tal cual lo sugirió J. D. Bernal en 1951.

Capítulo Sexto

Conclusiones

Los estudios realizados en este trabajo enfatizan el papel de ambientes geológicos relevantes en la Tierra primitiva como lo son las interfases hidrosfera-litosfera. Así, para llevar a cabo reacciones de importancia en el periodo de evolución química, las superficies sólidas pudieron ser muy importantes.

Entre las superficies sólidas más relevantes en la Tierra primitiva se encuentran las arcillas. En este trabajo se profundizó en el papel de las arcillas como catalizadores de procesos químicos, de compuestos adsorbidos en ellas y como se modifican estos procesos por la presencia de una fuente de energía, como la térmica o la radiación ionizante.

Como compuesto modelo, se estudió el ácido behénico como ejemplo de un ácido carboxílico que por descarboxilación puede dar el hidrocarburo correspondiente.

Los resultados obtenidos nos muestran:

1. Que la presencia de una arcilla puede ser la diferencia entre la formación o no de un producto, como ocurrió en las reacciones en las que se uso como fuente de energía radiación gamma (γ).
2. La estructura de las arcillas juega un papel fundamental en sus propiedades fisicoquímicas ya que cualquier variable en su estructura, modifica su desempeño en las reacciones químicas. Este efecto lo podemos observar en la reacción de descarboxilación promovida por

calor, en la que la acidez de Lewis aumentada por el Fe^{3+} en el canal interlaminar de la arcilla, enriquecida con Fe^{3+} , favorece el rendimiento de la reacción.

3. La fuente de energía empleada para un proceso químico en el contexto de evolución química, es sin duda la clave para lograr la síntesis abiótica, de algunos compuestos de importancia biológica y prebiológica, o para la interconversión de un producto a otro, dentro de un ambiente prebiótico primitivo, ya que, también al igual que las arcilla puede funcionar como directriz de una reacción o proceso químico.
4. Otro efecto importante de enfatizar y que resulta de suma relevancia en procesos de evolución química, es el hecho de que la presencia de arcillas favorece la formación de menos productos, haciéndola más específica y redirigiendo la radiólisis, en caso de usar radiación gamma (γ) como fuente de energía.

Bibliografía

- Bada, J.L. y A. Lazcano. **2003**. "Prebiotic soup. Revisiting the Miller experiment". Science **300**:745-746.
- Bernal J.D. **1947**. The Physical basic of life. Proceeding of the Physical Society. **69**:537-558.
- Brooks, J. **1985**. Origins of Life. Lion Publishing plc. England. pp. 79.
- Colín García, M. **1999**. Efectos de la presencia de la Montmorillonita de Na en la radiólisis del ácido succínico y sus posibles implicaciones en la evolución química. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias. UNAM. México.
- Colín García, M. **2007**. Implicaciones biológicas del material orgánico complejo formado en simulaciones de laboratorio de núcleos cometarios. Tesis Doctoral. Posgrado en Ciencias Biológicas. UNAM. México.
- Could, P.E. **1977**. Atmospheric and Hydrospheric Evolution on the Primitive Earth. En. The Archean Search for the Beginning. Mc GrawHill G. J. H. ed.) Dowden Hutchinson & Ross Inc. Estados Unidos. pp 29-36.
- Domínguez, J. M. Y Schifter, I. **1992**. Las Arcillas: el barro noble. Colección. La Ciencia desde México, Número 109. Fondo de Cultura Económica. México.

- Draganić, I.G. y S.I. Vujošević. **1993**. Ionizing radiation and chemical processing of waters on Early Earth. En Chemical Evolution: Origin of life. (Ponnamperuma, C. y J. Chela-Flores. Eds.) Deepak Publishing. 219-233.
- Draganić, I.G., E. Bjergbakke, Z. Draganić, y K. Sehested **1991**. Decomposition of ocean waters by ^{40}K radiation 3800 Ma ago as a source of oxygen and oxidizing species. Precambrian Res. **52**:337-345.
- Gautier, D. **1992**. Primitive Planetary Atmospheres; Origin and Evolution. En: Frontiers of Life. (Tran Thanh van J; J. C Monoluon, J. Schneider, y C. Mac Kay eds). Editions Frontiers pp. 307-316.
- Garrison W. M., D.C. Morrison, J.G. Hamilton, A. A. Benson, M. Calvin **1951**. Science. 114, 416.
- Guzmán Marmolejo, A. **2003**. Influencia de una arcilla en la radiólisis de adenina simulando Microambientes primitivos. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM.
- Guzmán Marmolejo, A. **2006**. Simulación de microambientes primitivos: Radiólisis de bases púricas y pirimídicas en presencia de una arcilla. Tesis de Maestría. Posgrado en Ciencias Químicas. UNAM.
- Haymond, H.R. **1954**. Some effects of Dissolved Oxygen in the Heavy particle Irradiation of Aqueous Acetic Acid. Tesis. Universidad de California. Berkeley, California, Estados Unidos. pp. 34.
- Lazcano. A. **2000**. El origen de la vida Ed. Trillas, México.
- Lazlo, P. 1987. Chemical Reactions on Clays. Science. **235**:1473-1477.

- Lehninger, A.L. **1970**. Biochemistry. The molecular basis of cell structure and function. Worth Publishers. Estados Unidos, pp. 1104
- Levine, J.S., T. R. Augustsson, y M. Natarajan. **1982**. The Prebiological Pelaoatmosphere: Stability and Composition. Origins of Life **12**: 245-259.
- Lowe, D. **1994**. Early environments: Constraints and opportunities for early evolution. En: Early life on Earth. Novel Symposium No. 84. (Begston eds.) Columbia U.P. New York, Estados Unidos. pp. 24-35.
- McClendon, J.H. **1999**. The origin of life. Earth-Science Reviews, **47**:, Issues 1-2, 71-93
- Miller, S. **1986**. Current status of the prebiotic synthesis of small molecules. En: Molecular evolution of life. (Baltscheffsky, H., Jörnvall, H. y R. Rigler. Eds.). Cambridge University Press. Cambridge. pp. 5-11.
- Miller, S. y L. Orgel. **1974**. The origins of life on the Earth. Prentice-Hall. New Jersey. 229 pp.
- Mosqueira, F.G., G. Albarrán, y A. Negrón-Mendoza. **1996**. A review of conditions effecting the radiolysis due to ⁴⁰K on nucleic acid bases and derivatives adsorbed on clay minerals; Implications in prebiotic chemistry. Origins of Life and Evolution of the Biosphere. **26**: 75-94.
- Navarro-González, R., C. P. McKay, y D. Nna Mvondo. **2001**. A possible nitrogen crisis for Archaan life due to reduce nitrogen fixation by lighting. Nature, **412**: 61-64.

- Negrón-Mendoza, A. y G. Albarrán. **1993**. Chemical effects of ionizing radiation and sonic energy in the context of chemical evolution. En: Chemical Evolution: Origin of life. (Ponnamperuma, C. y J. Chela-Flores. Eds.) Deepak Publishing. pp. 147-235.
- Negrón-Mendoza, A. y C. Ponnamperuma, **1982**. Prebiotic Formation of High Molecular Weight Compound from the Photolysis of Aqueous Acetic Acid. Photochem. Photobio. **36**: 595-597.
- Negrón-Mendoza, A. y R. Navarro-González. **1990**. The irradiation of aqueous acetic acid-clay suspensions. Origins of life and evolution of the biosphere, **20**: 377-387.
- Negrón-Mendoza, A., G. Albarrán y S. Ramos-Bernal, **1992**. El papel de las arcillas en la etapa prebiótica de la tierra. En: Maubert, A. M. y Bosch, P. Segundo Taller Iberoamericano sobre Tamices Moleculares, Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el desarrollo. México. pp. 144-153.
- Negrón-Mendoza, A., G. Albarrán, Y S. Ramos-Bernal, **1996**. Clays as natural catalyst in Prebiotic Processes. En: Chemical Evolution: Physics of the Origin and Evolution of Life. (Chela-Flores, J. Y Raulin, F. Eds.) Kluwer, Academic Publishers, Holanda. Pp. 97-106.
- [O'Donnell and Sangster](#), J.H. O'Donnell and D.F. Sangster **1970**, Principles of Radiation Chemistry, American Elsevier Publishing Company, United States.

- Olea-Franco, A. **1981**. Radiólisis del ácido aconítico en medio acuoso básico y su posible significado en la Evolución Química. Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, UNAM. pp. 156.
- Oparin, A. I. **1936**. The origin of life. Traducción inglesa de S. Morgulis, New York. Macmillan 1938.
- Oparin A. I. **1972** en Ponnamperuma. C. (editor) Exobiology. North Holly, Amsterdam. pp. 1.
- Oparin, A. I. **1981**. El origen de la vida. Ediciones Ela. México. pp. 152.
- Owen, T. (1985). Life as a Planetary Phenomenon. Origins of Life. 15: 221-234.
- Perezgasca Ciscomani. L. **1996**. Estudio sobre la adsorción de bases púricas y pirimídicas, y sus correspondientes derivados de ribosa en montmorillonita de sodio, en el contexto de origen de la vida. Tesis de Maestría. Facultad de Química, UNAM.
- Pinto, J.P., G.R. Glandstone, y Y.L. Yung, **1980**. Photochemical Production of Formaldehyde in Earth's Primitive Atmosphere. Science. 210: 183-185.
- Ponnamperuma C., A. Shimoyama, Y E. Friebele. 1982, Clay and the origin of life, Origins of life, **12:**9-40.
- Ponnamperuma, C., P. Molton. **1981**. El origen de la vida. Información Científica y Tecnológica, **3:**7-33.
- Rao, M., D.G. Odom, y J. Oró. **1980**. Clays in Prebiological Chemistry, Journal of Molecular Evolution, **15:**317-331.

- Ronald. F. **1988**. Energy and Evolution of Life. W. H. Freeman and Company. Estados Unidos. pp. 15.
- Serrato-Díaz, A. **1996**. Estudios de Evolución Química sobre la adsorción de adenina y Poli A en una arcilla. Tesis de licenciatura, Facultad de Ciencias, UNAM.
- Solomon, D.H. **1968**. Clay minerals as electron acceptors and/or electron donors in organic reactions. Clays and clay Minerals. **16**:31-39.
- Van Olphen, H. **1977**. An Introduction to clay Colloid Chemistry. For day Technologist. Geologist and Soil Scientist. John Wiley & Sons, Estados Unidos. Pp. 57-82.
- Vega Arreguín. J. C. **1998**. Síntesis Prebiótica de Compuestos Orgánicos Reducidos a partir de la Irradiación y de formiatos. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias. UNAM. pp. 56.
- Velde, B. **1992**. Introduction to clay minerals. Chemistry, origins uses and environmental significance. Chapman & Hall, Gran Bretaña. pp. 198.
- Walker, J.C.G. **1977**. Origin of the Atmosphere: History of the release of volatiles from the solid Earth. En Chemical Evolution of the Early Precambrian. (Ponnamperuma, ed.) Academic Press, Estados Unidos. pp. 1-11.
- Washington, J. **2000**. The possible role of volcanic aquifers in prebiologic genesis of organic compounds and RNA. Origins of life and evolution of the biosphere. **30**:53-79.

- Zamora Saldivar, B. **2005.** Radiólisis del ácido acético en medio acuoso y en presencia de caolinita y sus implicaciones en Evolución Química. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM.

Apéndice

Sistema 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 KMnO_4 y 1 g de NaOH por cada litro de agua, la segunda destilación contiene 0.5ml de H_2SO_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.

Esterificación de Emil Hermann Fischer para ácidos carboxílicos.

Una esterificación de Fischer es (Fig. 40) 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.



Fig. 61. Esterificación de Fischer.

Para la preparación del éster metílico de ácido behénico se utiliza metanol como reactivo y disolvente con BF_3 como catalizador de la siguiente manera:

Se pesan 50 μg de ácido behénico, se coloca en un tubo de cultivo con 2 ml de metanol- BF_3 bien cerrado y se colocan a baño maría a 92 °C por 20 minutos, posteriormente se extrae dos veces con 3 mililitros de tolueno y uno de agua cada vez, por último se seca con Na_2SO_4 anhidro, se filtra y se elimina el disolvente por evaporación.

Se utilizó BF_3 como catalizador ya que es un ácido de Lewis muy fuerte capaz de activar el carbono carbonilo.

Decaimiento radioactivo del ^{60}Co .

El Cobalto-60 (^{60}Co) es un isótopo radiactivo del cobalto, con una vida media de 5.272 años, este, decae mediante una desintegración beta (β^-) al isótopo estable níquel-60 (^{60}Ni) (Fig. 62). En el proceso de desintegración beta (β^-), el ^{60}Co emite un electrón con una energía de 315 keV (partícula β), un neutrino (μe^-) y luego dos rayos gamma con energías de 1.17 y 1.33 MeV, respectivamente (Fig. 63).

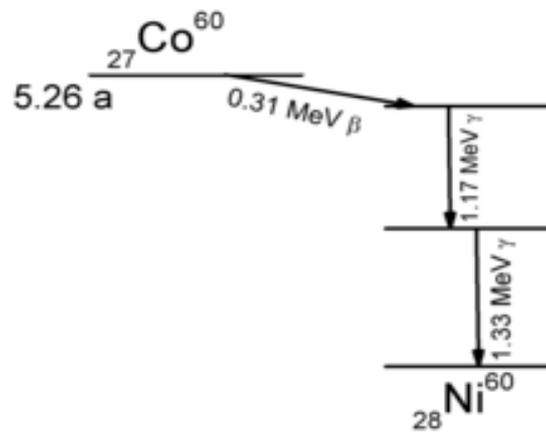


Fig. 62. Esquema de decaimiento del ^{60}Co .

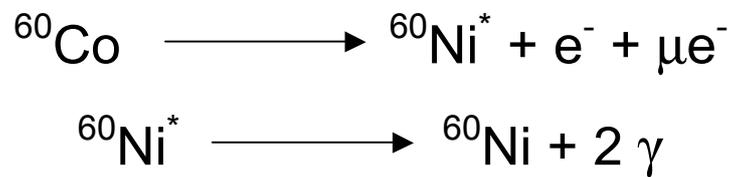


Fig. 63 Proceso de desintegración beta (β^-)

Interpretación de los patrones de fragmentación por impacto electrónico.

Para la interpretación de los espectros de fragmentación por impacto electrónico, se siguió el siguiente esquema general:

1. Se seleccionó un candidato para el ion molecular (M^+ .)
2. Se evaluó el candidato a M^+ ., buscando señales correspondientes al patrón de fragmentación razonables.
3. Se busco otros fragmentos de masa característicos.
4. Se corroboró la estructura propuesta, mediante otra técnica analítica.

Hidrocarburos:

Una característica de los patrones de fragmentación por impacto electrónico de los hidrocarburos es la formación de una media gausiana (fig. 65) compuesta por los fragmentos generados, además de que el valor m/z del ion molecular es igual al valor del peso molecular de los compuestos.

Abundancia

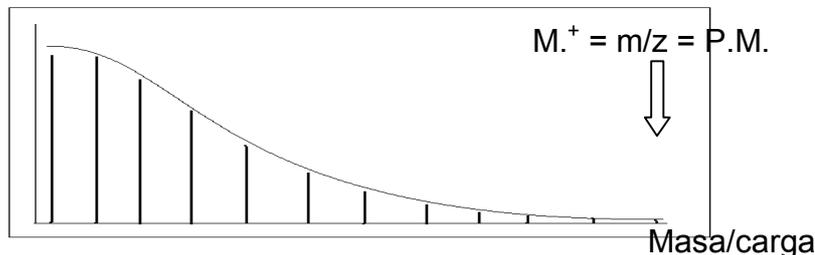
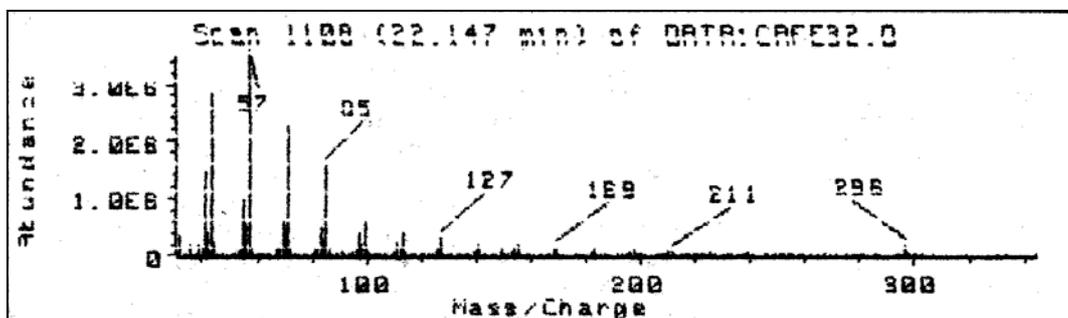


Fig. 64 Esquema general de un patrón de fragmentación por impacto electrónico de los hidrocarburos lineales.

Ejemplo.



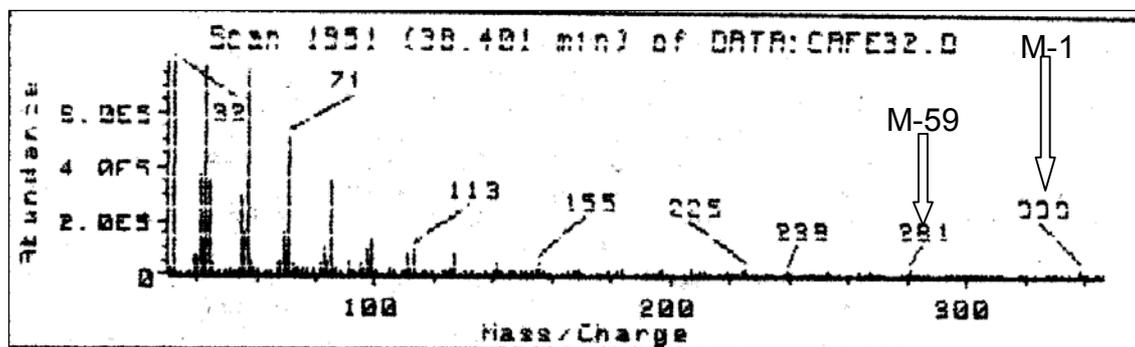
Este patrón de fragmentación por impacto electrónico, tiene un ion molecular con valor de 296, y la forma característica de los espectros de fragmentación

por impacto electrónico de los hidrocarburos lineales, por lo que podemos pensar que podría ser el alcano lineal de 21 carbonos ($C_{21}H_{44}$) con peso molecular de 296 uma, además de que los puntos de fusión del producto ($43^{\circ}C$) con el del estándar ($42^{\circ}C$) son muy parecidos, podemos afirmar que se trata del heneicosano ($C_{21}H_{44}$).

Otros productos:

Los espectros de fragmentación por impactos electrónico de otros compuestos distintos a los hidrocarburos, son ciertamente más difíciles de interpretar ya que el ion molecular no es necesariamente el peso molecular del compuesto, por lo que, es necesario encontrar los fragmentos y las pérdidas más comunes para proponer una estructura.

Ejemplo.



Ion molecular propuesto: 340,

Perdidas: M-1 y M-59

Notas importantes: no contiene nitrógeno, halógenos o metales, puede contener C H y O, no puede pesar más de 340 ya que proviene de la radiólisis de ácido behénico, posee un punto de fusión de $49^{\circ}C$.

Con los datos anteriores podemos pensar que se trata de ácido behénico $C_{22}H_{44}O_2$ (P.M. 340 uma) residual de reacción ya que muestra el fragmento M-1 (fig. 62), producto de la pérdida de hidrogeno de grupo $-OH$ y la fragmento M-

59 proveniente del McLafferty característico de los ácidos carboxílicos con la pérdida de $-C_2O_2H_3$ (fig. 63), además de los puntos de fusión son correspondientes $50\text{ }^\circ\text{C}$ para el estándar y $49\text{ }^\circ\text{C}$ para el producto.

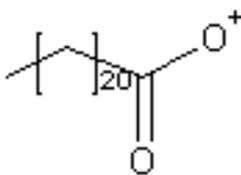


Fig. 65. Fragmento M-1 del ácido behénico, producido por impacto electrónico.

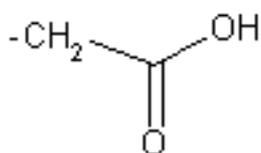


Fig. 66. Pérdida para generar el fragmento M-59 por impacto electrónico.

Índice de figuras.

| | Página |
|---|--------|
| Figura 1. Miller diseño, aparatos como este, en el cual simulaba las condiciones océano-atmósfera de la Tierra primitiva..... | 6 |
| Figura 2. Tetraedro de oxígenos. | 15 |
| Figura 3. Capa silícea..... | 13 |
| Figura 4. Octaedro..... | 16 |
| Figura 5. Capa Alúmina o Magnesia..... | 16 |
| Figura 6. Arcilla tipo 1:1 T-T..... | 17 |
| Figura 7. Arcilla tipo 1:1 T-O..... | 17 |
| Figura 8. Arcilla tipo 2:1 T-O-T..... | 17 |
| Figura 9. Estructura de la Montmorillonita..... | 18 |
| Figura 10. Distribución de carga eléctrica en la montmorillonita..... | 18 |
| Figura 11. Diagrama general de experimentación..... | 25 |
| Figura 12. Esquema estructural del irradiador Gammabeam 651..... | 30 |
| Figura 13. Posición física de las fuentes de radiación dentro del irradiador..... | 31 |
| Figura 14. IR de montmorillonita de Na..... | 35 |
| Figura 15. IR de montmorillonita de Fe ³⁺ | 35 |
| Figura 16. RX de montmorillonita blanco..... | 36 |
| Figura 17. RX de montmorillonita de Na ⁺ | 36 |
| Figura 18. RX de montmorillonita de Fe ³⁺ | 37 |
| Figura 19. Difractograma de montmorillonita de Fe ³⁺ y Na ⁺ | 37 |
| Figura 20. Cromatograma de la separación de hidrocarburos lineales..... | 38 |
| Figura 21. Cromatograma del behenato de metilo (estándar)..... | 41 |
| Figura 22. Espectro de infrarrojo del behenato de metilo | 43 |
| Figura 23. Cromatograma de los productos obtenidos con arcilla rica Na ⁺ con 960 h de reacción..... | 44 |
| Figura 24. Cromatograma de los productos obtenidos con arcilla rica Fe ³⁺ con 960 h de reacción..... | 44 |
| Figura 25. Cromatograma de los productos obtenidos con arcilla rica Na ⁺ con 4 h de irradiación..... | 49 |

| | |
|--|----|
| Figura 26. Cromatograma de los productos obtenidos con arcilla rica Fe^{3+} con 4 h de irradiación..... | 49 |
| Figura 27. Patrón de fragmentación por impacto electrónico, de los productos obtenidos con arcilla rica Na^+ con 4 h de irradiación..... | 49 |
| Figura 28. Patrón de fragmentación por impacto electrónico, de los productos obtenidos con arcilla rica Fe^{3+} con 4 h de irradiación..... | 49 |
| Figura 29. Cromatograma de los productos obtenidos sin arcilla con 8 h de irradiación..... | 50 |
| Figura 30. Cromatograma de los productos obtenidos con arcilla rica en Na^+ con 8 h de irradiación..... | 50 |
| Figura 31. Cromatograma de los productos obtenidos con arcilla rica en Fe^{3+} con 8 h de irradiación..... | 50 |
| Figura 32. Cromatograma de los productos obtenidos sin arcilla con A) 8, B) 16 y C) 32 h de irradiación..... | 51 |
| Figura 33. Cromatograma de los productos obtenidos con arcilla rica en Na^+ con A) 4, B) 8, C) 16 y D) 32 h de irradiación..... | 51 |
| Figura 34. Cromatograma de los productos obtenidos con arcilla rica en Fe^{3+} con A) 4, B) 8, C) 16 y D) 32 h de irradiación..... | 51 |
| Figura 35. Traza total de iones de la muestra irradiada 32 h sin arcilla..... | 53 |
| Figura 36. Patrón de fragmentación por impacto electrónico del producto 1 (pentadecano) obtenido de los experimentos sin arcilla..... | 54 |
| Figura 37. Patrón de fragmentación por impacto electrónico del producto 2 (hexadecano) obtenido de los experimentos sin arcilla..... | 54 |
| Figura 38. Patrón de fragmentación por impacto electrónico del producto 3 (heptadecano) obtenido de los experimentos sin arcilla..... | 54 |
| Figura 39. Patrón de fragmentación por impacto electrónico del producto 4 (octadecano) obtenido de los experimentos sin arcilla..... | 55 |
| Figura 40. Patrón de fragmentación por impacto electrónico del producto 5 (nonadecano) obtenido de los experimentos sin arcilla..... | 55 |
| Figura 41. Patrón de fragmentación por impacto electrónico del producto 6 (eicosano) obtenido de los experimentos sin arcilla..... | 55 |
| Figura 42. Patrón de fragmentación por impacto electrónico del producto 7 (heneicosano) obtenido de los experimentos sin arcilla..... | 56 |

| | |
|---|----|
| Figura 43. Patrón de fragmentación por impacto electrónico del producto 8 (docosano) obtenido de los experimentos sin arcilla..... | 56 |
| Figura 44. Patrón de fragmentación por impacto electrónico del producto 9 (docosanal) obtenido de los experimentos sin arcilla..... | 56 |
| Figura 45. Patrón de fragmentación por impacto electrónico del producto 10 (1-docosanol) obtenido de los experimentos sin arcilla..... | 57 |
| Figura 46. Patrón de fragmentación por impacto electrónico del producto 11 (ácido behénico) obtenido de los experimentos sin arcilla..... | 57 |
| Figura 47. Patrón de fragmentación por impacto electrónico del producto 12 (1-docoseno-1-ol) obtenido de los experimentos sin arcilla..... | 57 |
| Figura 48. Traza total de iones de la muestra irradiada 32 h con arcilla rica en Na ⁺ | 58 |
| Fig. 49. Patrón de fragmentación por impacto electrónico del producto 1 (pentadecano) obtenido de los experimentos con arcilla rica en Na ⁺ | 58 |
| Figura 50. Patrón de fragmentación por impacto electrónico del producto 2 (hexadecano) obtenido de los experimentos con arcilla rica en Na ⁺ | 59 |
| Figura 51. Patrón de fragmentación por impacto electrónico del producto 3 (heptadecano) obtenido de los experimentos con arcilla rica en Na ⁺ | 59 |
| Figura 52. Patrón de fragmentación por impacto electrónico del producto 4 (octadecano) obtenido de los experimentos con arcilla rica en Na ⁺ | 59 |
| Figura 53. Patrón de fragmentación por impacto electrónico del producto 5 (nonadecano)..... | 60 |
| Figura 54. Patrón de fragmentación por impacto electrónico del producto 6 (eicosano) obtenido de los experimentos con arcilla rica en Na ⁺ | 60 |
| Figura 55. Patrón de fragmentación por impacto electrónico del producto 7 (heneicosano) obtenido de los experimentos con arcilla rica en Na ⁺ | 60 |
| Figura 56. Patrón de fragmentación por impacto electrónico del producto 8 (docosano) obtenido de los experimentos con arcilla rica en Na ⁺ | 61 |
| Figura 57. Traza total de iones de la muestra irradiada 32 h con arcilla rica en Fe ³⁺ | 61 |
| Figura 58. Patrón de fragmentación por impacto electrónico del producto 1 (eicosano) obtenido de los experimentos con arcilla rica en Fe ³⁺ | 61 |
| Figura 59. Espectro de fragmentación por impacto electrónico del producto 2 (heneicosano) obtenido de los experimentos con arcilla rica en Fe ³⁺ | 62 |

| | |
|--|----|
| Figura 60. Espectro de fragmentación por impacto electrónico del producto 3 (docosano) obtenido de los experimentos con arcilla rica en Fe ³⁺ | 62 |
| Figura 61. Esterificación de Fischer..... | 79 |
| Figura. 62 Esquema de decaimiento del ⁶⁰ Co..... | 80 |
| Figura. 63 Proceso de desintegración beta (β-)..... | 80 |
| Figura 64. Esquema general de un patrón de fragmentación por impacto electrónico de los hidrocarburos lineales..... | 81 |
| Figura. 65. Fragmento M-1 del ácido behénico, producido por impacto electrónico..... | 83 |
| Figura. 66. Perdida para generar el fragmento M-59 por impacto electrónico.. | 83 |

Índice de tablas.

| | Página |
|--|--------|
| Tabla 1. Fuentes de energía presentes en la Tierra primitiva..... | 10 |
| Tabla 2. Fuentes radiactivas de origen terrestre..... | 12 |
| Tabla 3. Abundancia isotópica relativa en la Tierra primitiva..... | 13 |
| Tabla 4. Dosis (Gy/año) calculadas para la Tierra primitiva (3.8 Ga)..... | 13 |
| Tabla 5. Concentración de los principales cationes en el mar contemporáneo..... | 19 |
| Tabla 6. Formación de ácidos carboxílicos..... | 22 |
| Tabla 7. Bandas características de la montmorillonita en el Infrarrojo..... | 34 |
| Tabla 8. Distancias Interlaminares..... | 36 |
| Tabla 9. Tiempos de retención de hidrocarburos..... | 39 |
| Tabla 10. Resultados de cromatografía de gases (curva hidrocarburo)..... | 40 |
| Tabla 11. Resultados de cromatografía de gases (curva del behenato de metilo)..... | 42 |
| Tabla 12. Puntos de fusión..... | 43 |
| Tabla 13. Puntos de fusión de los productos obtenidos..... | 45 |
| Tabla 14. Resultados de cromatografía de gases (determinación de heneicosano)..... | 45 |
| Tabla 15. Rendimiento obtenido por cromatografía de gases del heneicosano..... | 46 |

| | |
|--|----|
| Tabla 16. Resultados por cromatografía de gases del ácido remanente..... | 47 |
| Tabla 17. Rendimiento obtenido por cromatografía de gases del ácido remanente..... | 47 |
| Tabla 18. Productos de reacción de los experimentos sin arcilla..... | 53 |
| Tabla 19. Productos de reacción de los experimentos con arcilla rica en Na ⁺ | 58 |
| Tabla 20. Productos de reacción de los experimentos con arcilla rica en Fe ³⁺ | 61 |
| Tabla 21. Resultados por cromatografía de gases del heneicosano..... | 63 |
| Tabla 22. Rendimiento obtenido por cromatografía de gases del heneicosano..... | 63 |
| Tabla 23. Resultados por cromatografía de gases del ácido remanente..... | 64 |
| Tabla 24. Rendimiento obtenido por cromatografía de gases del ácido remanente..... | 64 |
| Tabla 25. Diferencia de porcentaje..... | 69 |

Índice de gráficas.

| | Página |
|--|--------|
| Gráfica 1. Curva de identificación de hidrocarburos..... | 39 |
| Gráfica 2. Curva de calibración de C ₂₁ | 40 |
| Gráfica 3. Curva de calibración del behenato de metilo | 42 |
| Gráfica 4. Coordenada de reacción (formacion de heneicosano) | 46 |
| Gráfica 5. Coordenada de reacción (desaparición del behenato de metilo)..... | 48 |
| Gráfica 6. Coordenada de reacción (formación de heneicosano)..... | 63 |
| Gráfica 7. Coordenada de reacción (desaparición del behenato de metilo)..... | 64 |