



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“Sitio de adsorción de guanina en  
montmorillonita de sodio”**

**T E S I S**

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**QUÍMICA**

PRESENTA:

**Adriana Leticia Meléndez López**



**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.

## *Agradecimientos*

*Deseo agradecer antes que nada, a mi querida UNAM. A la cual le debo lo que soy; ya que en sus aulas, las que han sido como mi segunda casa, he aprendido lo que siempre anhelé y que de no haber sido aquí, hubiera sido casi imposible. Además, de que al permitirme ser parte de ella, me dejó cumplir un sueño que desde niña había deseado. Gracias por haberme dado la fortuna de ser universitaria.*

*Agradezco al Instituto de Ciencias Nucleares, por permitirme ser parte de su comunidad estudiantil, en el cual aprendí que la Ciencia tiene que ser multidisciplinaria. En particular, al Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica, por todo el apoyo brindado para la realización de este proyecto.*

*A la Dra. Alicia Negrón Mendoza, por dejarme ser parte de su grupo de trabajo, en el cual pude estudiar lo que siempre ha sido de mi agrado. Además por todo su apoyo y comprensión, en etapas clave de mi vida profesional y personal.*

*A la Z. Ernestina Cervera Flores y a la Dra. Trinidad Martínez Castillo, por haber aceptado ser parte de mi jurado y por su tiempo invertido, a pesar de su carga de trabajo. Sus críticas a este trabajo de verdad fueron constructivas, gracias.*

*Al Dr. Sergio Ramos Bernal, por sus comentarios que me han enriquecido como persona.*

*A la Dra. María Colín García, por su valiosa amistad, sus palabras, sus consejos, su confianza y por todo este tiempo que hemos compartido juntas.*

*Al Dr. Emilio Bucio, por su amistad y compañía, gracias por el apoyo brindado durante mi estancia en el Instituto.*

*A la Z.F.B. Claudia Camargo Raya, por toda su atención, orientación y amistad. Te agradezco esas pláticas que me han ido enriqueciendo en todos los aspectos.*

## *Dedicatorias*

*Agradezco a Dios, por haberme dado la familia que cualquier persona desearía tener, a la cual le debo todo el apoyo y confianza que me han brindado; de no haber sido por su ayuda nada de esto habría sido posible.*

*Madre, gracias por ser la pieza fundamental de mi familia. Por el ejemplo de superación que has sido para nosotros, tu dedicación, tu confianza, y principalmente por todo el amor que me has brindado. TE AMO.*

*Miriam, gracias por ser mi hermana mayor, lo cual considero no es un papel fácil. Aunque creas que nunca te hago caso, tus palabras y regaños no se las ha llevado el viento y de eso debes estar segura. Arturo, Miriam; gracias por darme unos sobrinos tan bellos a los cuales amo. Donovan y Orlando, gracias por darme esa sonrisa y esas lecciones de vida diario, gracias por ser mis sobrinos consentidos, jajaja, los únicos.*

*Rodolfo, hermano. Gracias, por todo lo que has hecho por nosotros, por haber tomado responsabilidades que no te correspondían, que de no haber sido así quien sabe que hubiera sido de cada uno de nosotros. Siempre viviré agradecida contigo. Te agradezco la confianza que depositas en mí.*

*Guille, el más peque de mis hermanos, eres genial, no sé qué decirte. Tú sabes lo agradecida que estoy contigo, como te lo he dicho, no sé que habré hecho para ganarme unos hermanos como los que tengo. Gracias por ser parte de uno de ellos, por tus palabras, tu confianza, tu apoyo, en fin por ser tú.*

*A mi Abuelo, gracias por esas pláticas que me has brindado, ya que de ellas he aprendido mucho, por tu cariño y apoyo. Sé que no es lo mismo, y sabes a que me refiero, pero quiero que sepas que este trabajo te lo brindo con todo mi amor.*

*A mi padre, gracias. Porque de no haber sido por lo que viví contigo, tal vez las cosas serían muy diferentes y no seríamos lo que hasta hoy.*

*FAMILIA, muchas gracias por haber sido durante todo este tiempo mi inspiración...LOS AMO.*

*A mi amor, George. Jorge Armando Cruz Castañeda. Gracias por ser parte de mi vida, por estar conmigo en cualquier momento, por escucharme, pero principalmente por amarme, sabes? TE AMO.*

*A la familia Cruz Castañeda, Sra. Avelina, Areli y Yadira, por dejarme entrar y hacerme sentir como parte de su familia. Por todo el cariño y apoyo que me han brindado, gracias, las quiero. A toda la familia de Guerrero y Xochimilco, a quienes he aprendido a querer, gracias por su hospitalidad y cariño.*

*A los amiguitos, familia Aguilar Sánchez, Amiguita, Amiguito, David, Daniel, Arturo y Brandon. Gracias por estar conmigo y con mi familia en las buenas y en las malas, durante ya varios años, los quiero mucho.*

*A la familia Vázquez Cancino, Sra. Lucila, Patty, Sergio y Carlos, gracias por haberme brindado su apoyo y su amistad, a pesar de no saber mucho de mí, los quiero.*

*A mis amigos de la carrera...*

*Edgar Islas Ortiz, gracias por compartir conmigo experiencias inolvidables, por tu confianza y cariño que me has brindado. Ah! Y por lo de Ecuaciones Diferenciales, jajaja. Te quiero.*

*Sandra Castillejos y Manuel Carrillo, gracias por esa bonita amistad que ha surgido entre nosotros, fueron y espero sigan siendo, muy importantes para mí.*

*Uriel Cabrera Frausto, Te lo dije, algún día terminaríamos. Gracias por tu amistad. Alfonso Cruz Ramírez y Víctor Arista Morales, Gracias por esos ratos tan agradables que pasamos durante toda la carrera y por su buen sentido del humor, que me hacían más amenas las clases. Georgina Jiménez, Gracias por la confianza que llegaste a depositar en mí. Claudia Merino, fue muy poco el tiempo que nos tratamos, pero ese tiempo que pasamos juntas fue padrísimo. Moisés Solano, me divertí con tu compañía, gracias. Daniel Talancón, gracias por esas fiestas tan divertidas que pasamos juntos. Alvin Retana, gracias por tu amistad y por también saber de Fútbol, como yo.*

*Ardeli Flores, Carmen Crisóstomo, Alejandra Castillo, Laura Caballero, Ángel Sánchez y Jannu Casanova, Gracias por haberme brindado su apoyo y su amistad durante toda la carrera, pase momentos muy agradables con ustedes.*

*Javier Rangel Medina, Aunque eres Z.A, sabes que se te quiere, gracias por tu amistad.*

*A todos mis compañeros con los cuales pase buenos y malos momentos durante la carrera...*

*Lumivi, Paola, Ariel, Selene, Ahmed, Elizabeth, Karen, Ángel, Alonso, Alan, Jessica, Paulina, Guadalupe, Ing. Daniel, en fin a toda la generación 2002, gracias.*

*A todos mis maestros...*

*Gracias, por aprobarme y no, ya que de no haber sido por su ejemplo no hubiera logrado lo que hasta hoy he hecho.*

*A mis compañeros del Instituto...Laura, Alejandro, Betzabé, José Manuel, Leonardo y al grupo de trabajo del Dr. Navarro, gracias por su compañía.*

*Gracias a toda la gente bonita, que me brindo su ayuda, su apoyo y amistad, durante mi estancia en Toronto, Canadá. Aún sin conocerme...*

*Don Yivouanny, por su hospitalidad, amistad y todas esas charlas que me ayudaron a ser una mejor pareja. Sr. Julio, por brindarnos su apoyo, comprensión y amistad. Pepe, por ser tan buen compañero. Sra. Lali, por su ayuda, a pesar de no conocerme. A Estela, por esas clases que mucho me han ayudado. Al Sr. Alfredo por tomarse la delicadeza de ayudarnos cuando más lo necesitábamos.*

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

## INDICE

	<i>Páginas</i>
1. Resumen.....	1
2. Antecedentes.....	4
2.1 Estudio del origen de la vida.....	4
2.2 Condiciones de la Tierra primitiva en el contexto de evolución química.....	10
2.3 Participación de las arcillas en la evolución química.....	12
2.3.1 Propiedades y características de las arcillas.....	14
2.3.2 Trabajos relacionados con evolución química y arcillas.....	19
2.4 Síntesis abiótica de bases nitrogenadas en la Tierra primitiva.....	23
2.5 Modelo matemático.....	27
3. Objetivos.....	29
4. Procedimiento experimental.....	31
4.1 Materiales e instrumentos de trabajo.....	32
4.2 Preparación de disoluciones.....	33
4.3 Bloqueo de arcilla (montmorillonita de sodio).....	34
4.3.1 Bloqueo de canales interlaminares de la arcilla con bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA).....	35
4.3.2 Bloqueo de orillas de la arcilla con trifosfato de pentasodio ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ).....	36
4.3.3 Bloqueo de orillas y canales interlaminares.....	36
4.4 Experimentos de adsorción de guanina en arcilla no tratada .....	38
4.4.1 Pruebas de adsorción de guanina en la arcilla.....	38

4.4.2	<i>Determinación de pH óptimo de adsorción</i> .....	39
<b>4.5</b>	<b>Experimentos de adsorción de guanina en arcilla bloqueada en los canales interlaminares con bromuro de hexadeciltrimetilamonio</b> .....	<b>40</b>
<b>4.6</b>	<b>Experimentos de adsorción de guanina en arcilla bloqueada en las orillas con trifosfato de pentasodio (<math>\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}</math>)</b> .....	<b>41</b>
<b>4.7</b>	<b>Experimentos de adsorción con guanina en arcilla bloqueada en canales interlaminares como en orillas</b> .....	<b>41</b>
<b>5.</b>	<b>Resultados</b> .....	<b>42</b>
<b>5.1</b>	<b>Experimentos de adsorción de guanina en arcilla no tratada</b> .....	<b>42</b>
5.1.1	<i>Pruebas de adsorción de guanina en arcilla</i> .....	45
5.1.2	<i>Determinación de pH óptimo de adsorción</i> .....	46
<b>5.2</b>	<b>Experimentos de adsorción de guanina en arcilla bloqueada en los canales interlaminares</b> .....	<b>49</b>
5.2.1	<i>Bloqueo de canales interlaminares de la arcilla con HDTMA</i> .....	49
5.2.2	<i>Adsorción de guanina en arcilla bloqueada en canales interlaminares</i> .....	52
<b>5.3</b>	<b>Experimentos de adsorción de guanina en arcilla bloqueada en las orillas</b> .....	<b>56</b>
5.3.1	<i>Bloqueo de orillas de la arcilla</i> .....	58
5.3.2	<i>Adsorción de guanina en la arcilla con orillas bloqueadas</i> .....	58

<b>5.4 Experimentos de adsorción de guanina en arcilla bloqueada en canales interlaminares como en orillas.....</b>	<b>62</b>
5.4.1 Bloqueo de canales interlaminares y orillas de la arcilla.....	62
5.4.2 Adsorción de guanina en arcilla bloqueada en canales interlaminares y orillas.....	63
<b>6. Análisis de resultados.....</b>	<b>68</b>
<b>6.1 Experimentos de adsorción de guanina en arcilla no tratada.....</b>	<b>68</b>
6.1.1 Pruebas de adsorción de guanina en arcilla.....	69
6.1.2 Determinación de pH óptimo de adsorción.....	70
<b>6.2 Experimentos de adsorción de guanina en arcilla bloqueada en los canales interlaminares.....</b>	<b>72</b>
<b>6.3 Experimentos de adsorción de guanina en arcilla bloqueada en las orillas.....</b>	<b>74</b>
<b>6.4 Experimentos de adsorción de guanina en arcilla bloqueada en canales interlaminares como en orillas.....</b>	<b>75</b>
<b>6.5 Espectroscopía de Infrarrojo.....</b>	<b>77</b>
6.5.1 Adsorción de guanina en arcilla, bloqueada en canales interlaminares.....	77
6.5.2 Adsorción de guanina en arcilla bloqueada en orillas.....	78
<b>7. Conclusiones.....</b>	<b>80</b>
<b>8. Bibliografía.....</b>	<b>82</b>

## INDICE DE FIGURAS

Páginas

<b>Fig. 1.</b> Aparato utilizado en el experimento original de Miller, "Sopa Primigenia" .....	8
<b>Fig. 2.</b> Montmorillonita (estructura de la arcilla).....	18
<b>Fig. 3.</b> Distribución de cargas en la montmorillonita a $\text{pH} \leq 8$ .....	19
<b>Fig. 4.</b> Bases nitrogenadas.....	23
<b>Fig. 5.</b> Nucleótido de adenina.....	24
<b>Fig. 6. a)</b> Síntesis abiótica de guanina partiendo de AICN. <b>b)</b> Síntesis abiótica de guanina partiendo de AICA.....	26
<b>Fig. 7.</b> Absorción de guanina ( $5 \times 10^{-4}$ M) en el intervalo de UV (200 a 400 nm).....	42
<b>Fig. 8.</b> Coeficiente de absortividad molar ( $\epsilon$ ) de la guanina.....	43
<b>Fig. 9.</b> Difractograma de montmorillonita de sodio sin tratamiento.....	43
<b>Fig. 10.</b> Espectro de infrarrojo de la guanina.....	44
<b>Fig. 11.</b> Espectro de infrarrojo de la montmorillonita de sodio sin tratamiento.....	45
<b>Fig. 12.</b> Adsorción de guanina $5 \times 10^{-4}$ M a $\text{pH}=9$ , en montmorillonita sin bloquear.....	46
<b>Fig. 13.</b> Adsorción de guanina en montmorillonita sin bloquear a diferentes valores de $\text{pH}$ .....	47
<b>Fig. 14.</b> Espectro de infrarrojo de la adsorción de guanina a $\text{pH}=2$ , en montmorillonita no tratada.....	48
<b>Fig. 15. a)</b> Hexadeciltrimetilamonio <b>b)</b> Expansión del canal, conforme se agrega HDTMA.....	49
<b>Fig. 16.</b> Difractograma de montmorillonita de sodio sin bloquear.....	50
<b>Fig. 17.</b> Difractograma de montmorillonita de sodio bloqueada en todos los sitios posibles del canal interlaminar.....	51
<b>Fig. 18.</b> Espectro de infrarrojo de la arcilla bloqueada al 100% con HDTMA.....	52
<b>Fig. 19.</b> Adsorción de guanina en montmorillonita bloqueada al 0, 50, 100 y 200% en canales interlaminares con HDTMA a $\text{pH}=2$ .....	53
<b>Fig. 20.</b> Difractograma de montmorillonita bloqueada al 200% con HDTMA y guanina adsorbida a $\text{pH} = 2$ .....	54
<b>Fig. 21.</b> Espectro de infrarrojo de la montmorillonita de sodio bloqueada al 100% en los canales interlaminares con HDTMA y guanina adsorbida.....	56
<b>Fig. 22. a)</b> Arcilla sin bloqueo en las orillas <b>b)</b> Arcilla bloqueada en las orillas con fosfatos.....	57

<b>Fig. 23.</b> Espectro de infrarrojo de la arcilla bloqueada en las orillas con trifosfato de pentasodio (0.1M).....	58
<b>Fig. 24.</b> Adsorción de guanina en montmorillonita de sodio bloqueada en las orillas con trifosfato de pentasodio.....	59
<b>Fig. 25 a y 25 b.</b> Difractogramas de montmorillonita bloqueada en orillas antes y después de adsorber guanina a pH = 2, respectivamente.....	60
<b>Fig. 26.</b> Espectro de infrarrojo de la adsorción de guanina a la montmorillonita bloqueada en las orillas con polifosfatos.....	61
<b>Fig. 27.</b> Espectro de infrarrojo de la arcilla bloqueada tanto en canales interlaminares (HDTMA), como en las orillas ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ).....	63
<b>Fig. 28.</b> Adsorción de guanina a pH=2 en arcilla bloqueada en canales y orillas.....	64
<b>Fig. 29.</b> Difractograma de montmorillonita bloqueada tanto en canales como en orillas antes y después de adsorber guanina a pH=2.....	65
<b>Fig. 30.</b> Espectro de infrarrojo de la adsorción de la guanina a pH=2, en arcilla bloqueada en ambos sitios (canales y orillas).....	67
<b>Fig. 31.</b> Diagrama de distribución de especies predominantes de la guanina en función del pH, tomado de (Guzmán, 2003).....	71
<b>Fig. 32.</b> Diferencias de la adsorción de la guanina en montmorillonita sin tratamiento y la bloqueada en los canales interlaminares.....	78
<b>Fig. 33.</b> Diferencias de la adsorción de la guanina en montmorillonita bloqueada en orillas.....	79

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Bandas significativas de difracción de rayos X.....	50
<b>Tabla 2.</b> Resultados de adsorción de guanina en montmorillonita bloqueada al 0, 50, 100 y 200% en canales interlaminares con HDTMA.....	53
<b>Tabla 3.</b> Resultados de los difractogramas antes y después de la adsorción de guanina en montmorillonita de sodio sin bloquear y bloqueada en los canales interlaminares...54	54
<b>Tabla 4.</b> Bandas características en el difractograma de rayos X antes y después de la adsorción de guanina a la arcilla.....	59
<b>Tabla 5.</b> Bandas características en el difractograma de rayos X antes y después de la adsorción de guanina en la arcilla bloqueada tanto en canales interlaminares como en orillas.....	64

## 1. Resumen

El *origen de la vida*, es un tema tan complejo y polémico, que ha dado lugar a muchas investigaciones tanto de tipo humanístico como científico, todo como reflejo de la inquietud del ser humano por saber de dónde proviene.

El origen de la vida es estudiado por una ciencia multidisciplinaria relativamente joven, cuyas bases teóricas fueron establecidas de manera independiente por Oparin en 1924 y Haldane en 1929; cada uno, por su parte, propuso que la evolución biológica habría sido precedida de una etapa de evolución química, y que en el planeta primitivo habrían existido las condiciones físicas y los ingredientes químicos necesarios para iniciar lo que conocemos como vida.

El estudio del origen de la vida se ha dividido principalmente en tres etapas: evolución química, evolución prebiótica y evolución biológica. El presente trabajo está enmarcado en la etapa de evolución química. Entre los compuestos con mayor importancia biológica están los ácidos nucleicos y sus componentes, por ejemplo: las bases nitrogenadas. Su estudio es importante en estudios de evolución química.

En particular, se estudió la adsorción de la guanina en la montmorillonita de sodio. Y como ésta en verdad se adsorbió, se determinó el grado de adsorción a un pH óptimo, para así tratar de entender el posible origen de la síntesis de polipéptidos, auxiliándonos en la teoría que propuso J.Bernal en 1951.

Los resultados obtenidos nos permitirán tener un posible panorama prebiótico de cómo y cuánto se adsorben las bases púricas, como la guanina en la montmorillonita y con

esto fortalecer una teoría que propone que a partir de un polinucleótido adsorbido en una arcilla, se puede lograr la síntesis de polipéptidos en ausencia de ribosomas y enzimas, aprovechando las propiedades catalíticas de las arcillas, comprobando así la factibilidad de un modelo matemático (Mosqueira, 1979).

Existen dos posibles sitios de adsorción en las arcillas (canales interlaminares y orillas). Se bloquearon estratégicamente los canales interlaminares de la montmorillonita de sodio con bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) y, posteriormente, las orillas con trifosfato pentasódico ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ), para poder discernir con mayor precisión el sitio de adsorción de la base púrica en la arcilla. Esto se hizo antes de llevar a cabo los estudios de adsorción, para posteriormente hacer un análisis comparativo del grado de adsorción de la guanina respecto al porcentaje bloqueado de los canales y las orillas de la arcilla. Posteriormente, se bloqueó la arcilla, tanto en canales interlaminares, como en orillas, para saber si la geometría de la guanina hacía posible tener adsorción aún cuando están bloqueados los dos posibles sitios de adsorción.

Las técnicas que nos facilitaron el análisis de este trabajo fueron: espectroscopia de U.V e Infrarrojo, y análisis de difracción de rayos X.

El estudio arrojó como resultados: la adsorción de guanina en montmorillonita de sodio, en un 80% en los canales interlaminares, mientras que en las orillas se favoreció en un 20% aproximadamente, a un pH óptimo de 2, mediante el mecanismo de intercambio de cationes.

Así mismo, la guanina se adsorbió a la arcilla que tenía bloqueados los dos posibles sitios aproximadamente en un 20%, probablemente por otros mecanismos de adsorción.

La adsorción de guanina en montmorillonita de sodio fue un proceso que se presentó desde los 5 minutos que se pusieron en contacto el adsorbente y el adsorbato. Se puede sugerir que además de un intercambio de cationes (entre la guanina y la montmorillonita), otras interacciones que hacen posible la adsorción son de fuerza débil como de van der Waals y puentes de hidrógeno.

## **2. Antecedentes.**

### ***2.1 Estudio del origen de la vida.***

El estudio del origen de la vida ha sido debatido por largos años, sin tener muchas respuestas aún. Tal ha sido la necesidad del hombre para saber de dónde proviene, que este estudio se ha hecho desde un enfoque tanto filosófico, como científico. Sin embargo, el estudio científico es una disciplina relativamente joven que se ha dividido principalmente en tres etapas: evolución química, evolución prebiológica y evolución biológica. La primera se define como una serie de procesos físicos y químicos que explican la formación abiótica de compuestos orgánicos de importancia biológica bajo condiciones geológicas y astronómicamente primitivas, antes de establecerse lo que conocemos como vida (Negrón y Albarrán, 1993). El problema de esta etapa es ubicar el tiempo en que sucedió; lo único que se sabe es que se presentó después del enfriamiento de la Tierra, cuando se piensa que el planeta pudo ser hospitalario para la síntesis de moléculas orgánicas (Draganić, 1978). La segunda y tercera etapa es donde surge la organización espacial y temporal que caracteriza a los organismos vivos. Al final de la evolución biológica es con la que empieza el estudio de la selección natural.

Las bases teóricas de esta joven disciplina fueron establecidas, de manera independiente, por Alexander I. Oparin (1923) y John B. S Haldane (1929), ambos introducen por primera vez la idea de la evolución prebiótica. Sin embargo, existen teorías predecesoras; por ejemplo la teoría de la generación espontánea, que surge en el siglo XVI y XVII, y explica la obtención de organismos a partir de objetos inanimados;

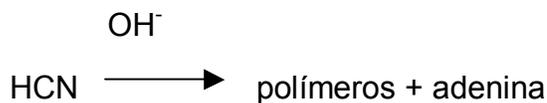
o bien, la teoría de la panspermia en el siglo XIX, siendo un punto de vista añejo según Lazcano (2000), el cual define que la presencia de la vida en nuestro planeta se dio por la llegada, más o menos accidental, de microorganismos provenientes de otra parte del universo. Esta teoría alcanzó una fama considerable cuando Svante Arrhenius, el célebre químico sueco, la replanteó en 1912 y cuando Orgel la revivió en 1974 (Miller y Orgel, 1974).

No es hasta que el bioquímico ruso Alexander I. Oparin en el siglo pasado, en los años veinte, comenzó el estudio del origen de la vida. Esto se dio a raíz de la duda que existía sobre las ideas y experimentos de Louis Pasteur (respecto a la teoría de la generación espontánea dentro la teoría Darwinista); en la cual Pasteur demuestra con su experimento de matraces de cuello de cisne que no es posible aclarar las dudas que se tienen del origen de la vida con esta teoría (Bernal, 1947). Por tanto, propone que la evolución biológica habría sido precedida por una etapa de evolución química, y que en el planeta primitivo habrían existido las condiciones físicas y los ingredientes químicos necesarios para iniciar la vida. De forma independiente, el bioquímico británico John B. S. Haldane propuso en 1929 ideas similares e 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. Sin embargo, en el siglo XIX, Charles Darwin, ya había postulado la existencia de un estanque tibio lleno de sales y otros ingredientes fundamentales (Colín, 1999)

A. I. Oparín y J. B. S. Haldane, coincidieron en que los primeros organismos vivos eran heterótrofos, que se alimentaban de la materia orgánica producida abióticamente, que

probablemente provenían de una mezcla de componentes que podría haber dado lugar a compuestos vitales. A esta mezcla la llamaron “sopa primitiva”, su agotamiento creyeron llevó a la aparición de organismos autótrofos (Oparin, 1972). Las principales aportaciones de esta hipótesis es la siguiente: la aparición de hidrocarburos, cianógenos y diversos derivados en el medio interestelar y en la Tierra primitiva; la síntesis abiótica de monómeros y polímeros en la Tierra primitiva que llevó a la formación de la “sopa primigenia”, que dio 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. A pesar de que el origen de la vida tiene como principales autores a Oparin y Haldane, no podemos dejar de mencionar que desde 1807 se conocía la síntesis abiótica de monómeros de importancia bioquímica, tal como es el caso de los siguientes: (Lazcano, 2005):

- En 1807, Proust, químico francés, propone la aparición de polímeros y adenina, a partir de HCN:



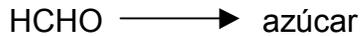
- En 1828, Wöhler, demuestra la aparición de urea (Bada y Lazcano, 2003):



- En 1850, un químico alemán llamado Strecker, propone la aparición de la alanina:



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



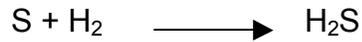
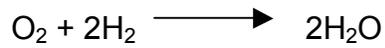
Se debe dejar claro que no hay indicios de que las reacciones anteriores se hayan llevado a cabo por el interés de relacionarlas con el inicio del origen de la vida en la Tierra primitiva.

En 1950, Melvin Calvin intentó simular la síntesis de componentes orgánicos, bajo las condiciones de la Tierra primitiva, empleando fuentes de radiación altamente energéticas. Él y su equipo tuvieron un éxito limitado: la irradiación de soluciones de  $\text{CO}_2$ , con radiación emitida por un ciclotrón de 60 pulgadas existente en el Laboratorio Crocker, sólo les condujo a la formación del ácido fórmico, aunque en cantidades bastante apreciables (Garrison, 1951).

Harold. C Urey fue el primero en proponer que la atmósfera primitiva tuvo que ser una atmósfera reductora, en la que el elemento más abundante pudo ser el hidrógeno, el cual estaba implicado en todas la reacciones que darían lugar a los principales compuestos de la atmósfera en la Tierra primitiva (Lazcano, 2005).

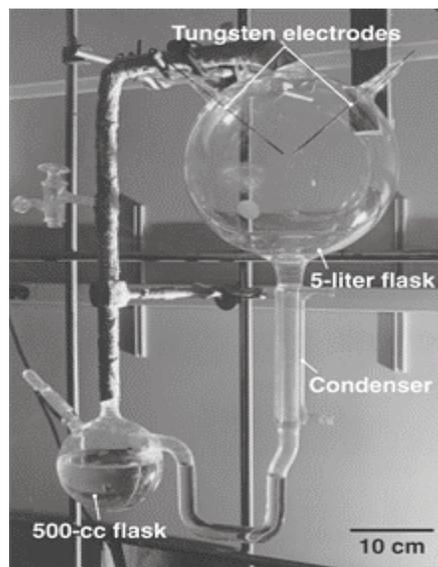
Las siguientes reacciones, propuestas por Urey, muestran lo que pudo ocurrir en la atmosfera primitiva para que tuviera un carácter reductor:





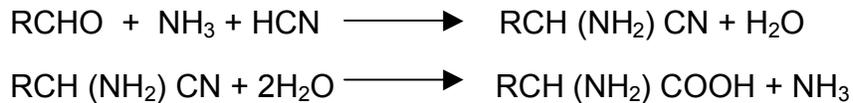
Posteriormente, los primeros en demostrar experimentalmente la síntesis abiótica de compuestos de importancia biológica (que pudieron tener lugar antes de la existencia de vida) fueron Harold C. Urey y su alumno Stanley L. Miller en 1953.

En el experimento, diseñaron tres aparatos (como el que se muestra en la Fig.1) que simulaban las condiciones océano-atmósfera de la Tierra primitiva y utilizaron los compuestos que resultaron de las reacciones propuestas por Urey. Los experimentos fueron sometidos a constantes descargas eléctricas de aproximadamente 100,000 Volts, simulando una fuente de energía que pudo existir en esa época. Entre los productos obtenidos destacan la sarcosina, glicina, aminoácidos y otros productos orgánicos (Bada y Lazcano, 2003).

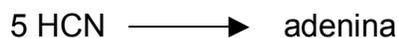


**Fig.1. Aparato utilizado en el experimento original de Miller, tomada de Bada y Lazcano (2003). “Sopa Primigenia”.**

Posteriormente, Stanley L Miller realizó una serie de síntesis de compuestos de importancia orgánica, favorecidas por una atmósfera reductora. Demostrando así lo predicho por Oparin – Haldane, como por ejemplo:



Es importante mencionar que en este mismo año James Watson y Francis Crick publicaron su modelo de la doble hélice del DNA. Por esta razón, años más tarde los dos campos, la química prebiótica y la biología molecular, convergieron gracias a los trabajos de J. Oro en 1958, los cuales tuvieron como principal objetivo la síntesis de adenina a partir de ácido cianhídrico, el cual se cree fue uno de los compuestos más abundantes en la Tierra primitiva, ya que es relativamente abundante en el universo (Oro y Kimball, 1961).



Sin lugar a duda, estos trabajos dieron lugar al estudio de un tema de gran importancia, que cada día tiene más preguntas sin respuestas.

Hoy en día, el origen de la vida se puede estudiar desde dos enfoques. El primero consiste, en estudiar los resultados que nos dan diversas disciplinas como la astronomía, la Geología, etc. Por ejemplo, la edad de la Tierra y el estudio de los fósiles, y con estos resultados, hacer una simulación de las condiciones probablemente existentes en la Tierra primitiva y tratar de obtener más información.

La segunda consta en utilizar la información de los organismos actuales y técnicas de biología molecular y tratar de llegar a organismos simples y finalmente a ancestros comunes, para entender cómo eran los organismos más simples.

## ***2.2 Condiciones de la Tierra primitiva en el contexto de evolución química.***

No se sabe en qué espacio temporal ubicar esta etapa de evolución química en la Tierra primitiva y por ende no se puede determinar perfectamente las condiciones en las cuales se pudieron llevar a cabo reacciones prebióticas.

Hay estudios que indican que el sistema solar se formó hace aproximadamente 4.6 mil millones de años (Trimble, 1997). Y además gracias a registros fósiles, se puede decir que la vida emergió hace aproximadamente 3300-3500 millones de años (Chang, 1994), por tanto se puede pensar que antes de que esto fuera posible quedaron unos cuantos años en los cuales, las moléculas, pudieron reaccionar y dar productos muy importantes a partir de la sopa primigenia. Éstos dieron lugar al mundo de ARN, posteriormente al de las proteínas y ADN.

Las ideas de Oparin y Haldane suponían que para que se obtuvieran productos a partir de los reactivos que había en la sopa primigenia tuvieron que haber pasado muchos años, considerando por tanto reacciones muy lentas. Sin embargo, Lazcano y Miller consideraron la opción de que las reacciones pudieron llevarse a cabo a lo más en 10 millones de años (Lazcano y Miller, 1995)

Se cree que la atmósfera tuvo varias facetas. Primero, existió una atmósfera primaria que fue aquella que se originó cuando se formaron los planetas; en ella los elementos que la formaban eran los que más abundan en el sistema solar siendo estos el hidrógeno y el helio, tal como lo mencionó Cecilia Payne en 1929 (Trimble, 1997). Por tanto la atmósfera primaria de la Tierra y de los demás planetas debió estar formada por estos elementos y por sus posibles combinaciones con otros elementos puros, los cuales dieron como productos: metano, amoníaco, ácido sulfhídrico (V.Owen, 1985). Los cuales fueron usados en el experimento de Miller y Urey, dando lugar a compuestos de importancia biológica.

La atmósfera primaria no tuvo una vida mayor a 100 millones de años (Walker, 1985). El hidrógeno fue liberado, por el calentamiento o la producción de energía de elementos en decaimiento. Se cree que la vida media del  $\text{CH}_4$  y  $\text{NH}_3$  fue de no más de  $10^6$  años (Lewis y Prinn, 1984). Razón por la cual se generó una atmósfera secundaria resultado de la liberación de gases del material rocoso cuando se formó la Tierra (Owen, 1985) y la contribución de gases volcánicos (Could, 1977) que sugiere que la Tierra debió tener una atmósfera neutra o poco reductora, constituida por  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , y  $\text{S}_2$ , los cuales provocarían un efecto invernadero, el cual mantendría la temperatura de la superficie terrestre entre 30 y 50 °C (Lowe, 1994). Sin embargo, desde 1938, Groth y Suess, justificaban con resultados del estudio de la corteza terrestre y erupciones volcánicas una atmósfera principalmente compuesta de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$ .

El oxígeno aumentó su abundancia hace sólo 2100 millones de años debido principalmente a los procesos fotosintéticos (Kasting, 1993) y su destrucción se llevó a cabo por su fotólisis y sus reacciones con el hidrógeno molecular. Entre los 1500 y 1000 millones de años, la vida fotosintética se hizo lo suficientemente abundante como para elevar el oxígeno atmosférico hasta casi el nivel actual (Holland y Beukes 1990).

Se cree que el océano fue el producto de una atmósfera conformada por vapor de agua como producto de los bombardeos continuos que al cambiar la temperatura se condensó aproximadamente en 4400 y 3900 millones de años (Chang, 1994). El pH de los océanos primitivos aún no se sabe, ya que pudieron existir microambientes. Sin embargo, Kasting, propone que el pH oscilaba entre 9 y 11 (Kasting, 1993); Walker (1985), propone que pudieron tener un pH de 6 y Sillen (1967), sugiere que el pH de los océanos no ha variado con respecto al actual, el cual tiene un pH de aproximadamente 8.1. La temperatura de los océanos se cree oscilaba entre los 30 y los 50 °C hace 3.5 mil millones de años (Lowe, 1994).

En cuanto a las fuentes de energía propuestas para la síntesis abiótica son: la radiación UV, descargas eléctricas, decaimiento de material radiactivo, ondas de choque y los rayos cósmicos (Miller, 1986).

### ***2.3 Participación de las arcillas en la evolución química.***

Después de la primera propuesta científica formulada por Oparin aparecieron una serie de investigaciones científicas de todo tipo. No se aceptaba que la vida hubiera podido surgir de materia inorgánica para, dar lugar a: aminoácidos, proteínas y ácidos

ribonucleicos. Así que cada uno se dio a la tarea estudiar más esta afirmación con diferentes enfoques.

En general, todas las síntesis prebióticas propuestas involucraban una atmósfera reductora y fuentes de energía para formar intermediarios y posteriormente recombinarlos. Además, reacciones espontáneas de hidrólisis, lo cual daba como resultado la creación de monómeros y oligómeros. Sin embargo, no todas las reacciones se habían estudiado ya que se conocen y se conocían en esa época reacciones menos energéticas y de gran importancia biológica como lo son las fosforilaciones y deshidrataciones, reacciones presentes por ejemplo: en la síntesis de ácidos ribonucleicos. Los polímeros de importancia biológica como son las proteínas y los ácidos ribonucleicos, debieron formarse por reacciones de condensación y estas son casi imposibles en un ambiente semejante al que se cree fue el de la sopa primigenia, ya que los precursores de estas moléculas de importancia biológica estaban en concentraciones totalmente diluidas para poderse llevar a cabo reacciones de condensación, además de que son endotérmicas.

En 1951 el cristalógrafo británico John D. Bernal propuso que las arcillas pudieron tener un papel muy importante en la evolución prebiótica por las propiedades que presentan y que éstas pudieron ayudar a llevar a cabo reacciones que dieron como productos moléculas de importancia biológica.

J.D. Bernal, sugiere, que el papel de las arcillas fue el de catalizar reacciones prebióticas, al servir como agentes concentrantes en los océanos primitivos, que

orientaron a las moléculas durante las reacciones y protegieron a los productos adsorbidos de la degradación.

Se cree que las arcillas tuvieron un importante papel en la síntesis prebióticas debido a: la relación superficie: volumen (relativamente grande), a sus propiedades catalíticas y a su amplia distribución geológica. Además, las arcillas son bastante abundantes en condritas carbonáceas de 4500 millones de años de antigüedad (Nagy, 1975).

El interés que se le ha dado a las arcillas se debe principalmente a todas las propiedades fisicoquímicas tan interesantes que presentan las cuales son incomparables entre los minerales naturales, además de su antiguo origen.

### *2.3.1 Propiedades y características de las arcillas.*

Las arcillas son minerales de origen natural; son parte de la familia de los filosilicatos y sus partículas miden menos de 4 micras (Dunbar y Rodgers, 1979). Las arcillas se caracterizan microscópicamente por tener sus componentes altamente organizados, sus unidades están formadas por láminas apiladas unas encima de otras, razón por la cual se puede decir ciertamente que una arcilla está formada por cristales muy pequeños.

Las arcillas están compuestas por silicio, aluminio, agua y cationes tales como  $\text{Na}^{+1}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  o/y  $\text{Fe}^{+2, +3}$ , estos compuestos están organizados perfectamente en láminas o bien platos laminares, cada plato está formado por dos unidades. La primera es una capa octaédrica la cual está compuesta por dos capas de átomos de oxígeno e hidroxilos, átomos de Al y  $\text{Fe}^{+2}$  y/o  $\text{Fe}^{+3}$ . En ella cada átomo metálico está situado al centro y

equidistante a 6 átomos de oxígeno formando así un octaedro. La segunda, es una capa tetraédrica conformada por átomos de silicio en el centro, equidistante a cuatro átomos de oxígeno e hidroxilos, que forman el tetraedro (Olphen, 1977).

El número de octaedros y tetraedros presentes en una arcilla es lo que hace que estas sean diferentes ya que es lo que brinda diferentes propiedades a cada arcilla, llámese carga, tipo de superficie interlaminar, propiedades de intercambio catiónico, etc. Por esta razón podemos clasificar a las arcillas en 8 grupos: serpentina-caolinita, talco – pirofilita, esméctita, vermiculita, micas, micas frágiles, cloritas y sepiolita-plagiorskita.

De la proporción de capas tetraédricas y octaédricas presentes en una arcilla deriva la forma de llamarlas, por ejemplo: 2:1, significa que la celda unitaria de ese cristal arcilloso es 2 capas tetraédricas y 1 capa octaédrica. Es importante señalar que existe una distancia conocida como canal interlaminar entre una capa y otra, lo cual una vez más permite que las arcillas sean objeto de extensos estudios.

De estas características estructurales se puede entender las propiedades que presentan, como son:

- Capacidad para variar su composición química interna o sustitución isomórfica.
- Capacidad de intercambiar cationes.
- Adsorción de moléculas de agua y moléculas orgánicas.
- Actividad química considerable en la superficie de las láminas.

Cuando nos referimos a sustitución isomórfica nos referimos a sustituir los iones metálicos localizados en el centro de las capas tetraédricas, octaédricas, o bien en ambas. El resultado es una alteración eléctrica con una carga negativa en las unidades estructurales de la arcilla, de manera que ésta tenga la propiedad de servir como

catalizador en reacciones químicas creando sitios ácidos. Por ejemplo, en la capa tetraédrica el  $\text{Si}^{+4}$  puede sustituirse por  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{P}^{+3}$  o  $\text{Fe}^{+2}$ , mientras que en la capa octaédrica el  $\text{Al}^{+3}$  puede ser sustituido por  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ , etc. (Rao, 1980). Esta sustitución puede ser natural o inducida.

Existe una enorme lista de trabajos que se han elaborado, los cuales se mencionaran más adelante, en donde lo más común es intercambiar los cationes presentes en las arcillas esto con la finalidad de cambiar propiedades catalíticas, etc.

Las moléculas que se alojan en el espacio interlaminar de una arcilla son variadas, pueden ser desde moléculas de agua (Haouzi, 2007) hasta moléculas orgánicas, y varían en tamaños y grupos funcionales (Kosak y Donka, 2003). Pueden alojar aminoácidos, proteínas y ácidos ribonucleicos (Cai *et al*, 2005), los cambios que pueden llegar a producirse son muchos y de gran interés. Uno de los fenómenos más estudiados es el de las arcillas con derivados orgánicos del amonio, fenómeno descubierto en 1934 (pilarear).

Las moléculas orgánicas se acomodan entre las láminas de la arcilla produciendo un efecto de expansión que varía con dos factores principales:

- el tamaño de la cadena orgánica, o el número de átomos de carbono
- la carga eléctrica de las láminas.

Este fenómeno es sólo de intercambio catiónico o aniónico (Lailach, 1968), y se mide en miliequivalentes por gramo o por cada 100 gramos; se presenta en los canales interlaminares con los cationes y en las orillas del cristal con aniones. Sin embargo, en el último la adsorción es más débil.

La adsorción de una molécula orgánica puede llevarse a cabo mediante fuerzas ión-dipolo en las superficies de la arcilla, llámense fuerzas de van der Waals o puentes de hidrógeno (Negrón *et al* , 1996).

Los cationes orgánicos grandes tienden a adsorberse por debajo de su capacidad de intercambio catiónico. Sin embargo, el fenómeno de adsorción también se puede llevar a cabo en moléculas que no estén ionizadas, como en el caso de adsorción de moléculas de agua, fenómeno bastante estudiado, por el cual se sabe que la interfase arcilla- agua presenta un pH de 1 debido a la campo electrostático que se forma entre los cationes intersticiales y la capa aniónica (Fripiat y Cruz, 1974).

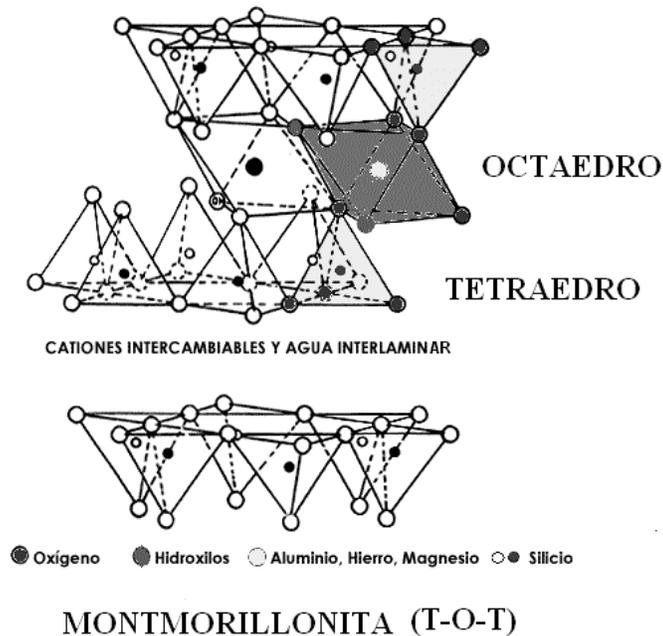
Las arcillas también presentan una considerable actividad química tanto en su superficie como en las orillas. La actividad se da por la presencia de los sitios ácidos de Lewis, los cationes metálicos están disponibles para la aceptación de electrones por parte del ligando, o ellos mismos pueden funcionar como sitios de Lewis si son aceptores electrónicos. También existe gran importancia en las orillas de las arcillas debido a la exposición de grupos hidroxilos estructurales, contribuyendo a la carga electrostática total en la arcilla, que es compensada por la carga de los aniones en las canales interlaminares (Rao y Oró, 1980).

La arcilla que más se ha utilizado para el estudio del origen de la vida ha sido sin lugar a dudas la montmorillonita (Negrón *et al*, 1992). La montmorillonita (Fig.2) es una esméctita del tipo 2:1 que presenta un espacio interlaminar entre una celda y otra, su formula química es  $(Al_{1.67}, Mg_{0.33}) Si_4 O_{10} (OH)_2 nH_2O$ , en la que se encuentran naturalmente cationes libres de  $Na^{+1}$ ,  $K^{+1}$ ,  $Ca^{+2}$  o  $Mg^{+2}$ , en este orden de abundancia (Emsley, 1990).

Esta arcilla es la que más se ha ocupado en experimentos de evolución química debido a su abundancia y ubicuidad; se cree pudo haber estado presente en la Tierra primitiva. Además, es una de las arcillas con mayor pureza, superficie específica grande, alta capacidad de adsorción (del orden de 500 a 760 m<sup>2</sup>/g) y de intercambio iónico (Lazlo, 1987). No todas las arcillas presentan las mismas propiedades, por ejemplo el talco y la pirofilita no presentan la propiedad de adsorción.

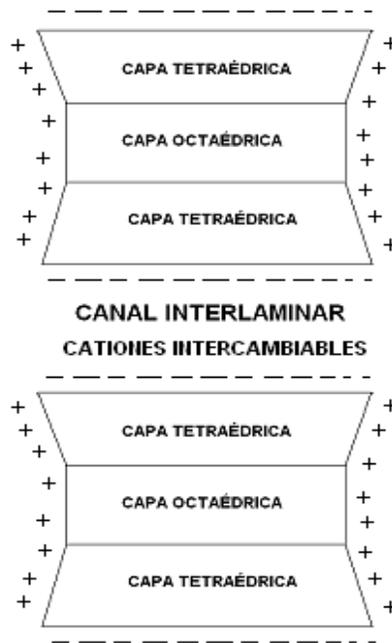
Además, la montmorillonita ha demostrado servir como lugar óptimo para la síntesis o descomposición de algunos compuestos, como excelentes sitios de adsorción para otros, además de potenciar la polimerización (Negrón *et al* 1996).

La montmorillonita de sodio tiene una capacidad de intercambio catiónico de 101 meq Na<sup>+</sup>/100 g de arcilla (Perezgasca, 1996)



**Fig. 2. Montmorillonita (estructura de la arcilla)**

La montmorillonita a  $\text{pH} \leq 8$ , posee cargas negativas en el canal interlaminar y positivas en las orillas de los cristales (Fig.3). Lo cual se puede justificar por: 1) sustitución isomórfica, 2) imperfecciones en el cristal y 3) enlaces rotos en las orillas o disociación de grupos hidroxilos (Rao *et al.* 1980)



**Fig. 3. Distribución de cargas en la montmorillonita a  $\text{pH} \leq 8$ .**

### 2.3.2 Trabajos relacionados con evolución química y arcillas.

Desde que Bernal, en 1951, propuso la participación de las arcillas en la química prebiótica, han surgido una serie de trabajos, los cuales han involucrado a las arcillas como: 1) catalizadores, 2) superficies de adsorción, 3) agentes concentrantes y 4)

protectores contra la radiación. Sin embargo, en este trabajo sólo se mencionaran los estudios de adsorción de materia orgánica de importancia biológica en arcillas.

A pesar de que la hipótesis de Bernal fue propuesta hasta 1948, existe un trabajo previo de Hendricks, de 1941, en el cual mostró que complejos de bases púricas y pirimidicas se introducen en el canal interlaminar de la montmorillonita-H, relacionando la configuración molecular con el ensanchamiento del canal interlaminar, respecto al valor base del espacio interlaminar (Cortez y Schnitzer, 1980).

La adsorción de péptidos y proteínas en arcillas fue estudiada en el año de 1964, por Armstrong y Chesters, quienes concluyen que: 1) la adsorción de los péptidos más grandes es mayor que la de los pequeños, 2) la adsorción es dependiente de pH cercano al punto isoeléctrico y 3) la adsorción se lleva a cabo en el expandiendo el canal interlaminar, para incorporar capa dobles de las macromoléculas.

En 1968, Lailach y sus colaboradores, realizaron un estudio de adsorción de bases pirimidicas y sus respectivos derivados, en montmorillonita de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , entre valores de pH de 2 a 12. Ellos concluyeron que: 1) la adsorción de moléculas orgánicas de importancia biológica depende de factores como: el pH de la disolución (la adsorción decrece cuando aumenta el valor de pH), la geometría del material orgánico y cationes inorgánicos intercambiables; 2) la adsorción es mayor con las montmorillonitas monovalentes; 3) las montmorillonitas de  $\text{Na}^+$  y  $\text{Li}^+$ , se comportan de una manera similar entre ellas, así como las de  $\text{Mg}^{+2}$  y  $\text{Ca}^{2+}$ .

Burton y Newman (1971), realizaron un trabajo de adsorción de nucleósidos, nucleótidos y polifosfatos en apatita, a valores de  $\text{pH}=5.4$ , en el cual concluyen que la carga negativa de la materia orgánica y los sitios positivos en la superficie de la apatita,

son los causantes de la adsorción, así mismo, dicen que la apatita no es un agente concentrante efectivo.

Greaves y Wilson (1970), encontraron que la adsorción de ácidos nucleicos en montmorillonita no previene la degradación. En su experimento incubaron un complejo de ADN-montmorillonita y agregaron enzimas, que degradaron el ADN adsorbido. Así mismo, adsorbieron ARN y fue mucho más rápidamente atacado por las enzimas.

Edelson y Lawless (1980), estudiaron la adsorción de 5-AMP en bentonita de sodio a pH entre 5 y 7, resultados que llevaron a afirmar que la bentonita no es muy buena superficie de adsorción.

Un trabajo de gran importancia es el que llevaron a cabo Graf y Lagaly (1980), en el cual su principal objetivo era explicar el mecanismo de adsorción del material de importancia biológica en el contexto de la evolución prebiótica. Adsorbieron ATP, ADP y AMP, en diferentes arcillas, entre valores de pH de 5 y 6; concluyendo que la adsorción se lleva a cabo en el siguiente orden: ATP>ADP>AMP, en todas las arcillas estudiadas (montmorillonita, beidelita, illita y caolinita).

A principios de los 80's, Ferris y sus colaboradores, adsorbieron bases púricas y pirimidicas, en montmorillonitas homoiónicas, utilizando amortiguadores de pH, para así poder ver el efecto del tipo de ión en la adsorción, manteniendo el pH constante. Los resultados de este trabajo, llevaron a la conclusión de que la adsorción es mayor cuando se utiliza un amortiguador.

Cortez y Schnitzer (1980), adsorbieron a un pH de 4, 6 y 8, adenina, guanina, citosina, timina y uracilo en montmorillonita, illita y caolinita, demostrando que la adsorción fue altamente afectada por el pH.

Ding y Henrichs (2002), adsorbieron proteínas en illita, montmorillonita y geotita, y como resultados obtuvieron que las interacciones electrostáticas dominan el proceso de adsorción de las proteínas.

Cai *et al* (2005), adsorbieron ADN en diferentes arcillas y varias partículas coloidales, a valor de pH entre 2 y 9, el orden de adsorción es el siguiente, en donde la adsorción es totalmente favorable a pH=2: montmorillonita>>arcilla inorgánicas>arcillas orgánicas>caolinita, este resultado se puede explicar mediante las interacciones electrostáticas del ADN con las arcillas.

Existen muchos más trabajos de adsorción de materia orgánica de importancia biológica en materiales arcillosos. Sin embargo, en cada uno de ellos cambian las condiciones experimentales y precisamente es por esta razón por la que muchas veces no se ha podido llegar a muchas conclusiones. Existen autores que utilizan arcillas con diferentes iones intercambiables con la finalidad de hacerlas catalíticamente mejores, y además, usan amortiguadores de pH para mantener constante esta variable en el transcurso de la adsorción; estos experimentos no representan las condiciones que imperaban en la Tierra primitiva.

Existen trabajos anteriores a este, del mismo grupo de trabajo, que han seguido las mismas condiciones que se contemplaron para éste con la única finalidad de seguir una línea experimental que permita tener conclusiones que se puedan comparar.

## 2.4 Síntesis abiótica de bases nitrogenadas en la tierra primitiva

Se han nombrado una serie de trabajos, los cuales generalmente hablan de la adsorción de bases púricas (adenina y guanina) y pirimídicas (citosina, timina y uracilo) en arcillas como la montmorillonita, illita y caolinita (siendo este nuestro principal interés). Sin embargo, no se ha explicado el papel que jugaron las bases nitrogenadas en la Tierra primitiva, y bien cómo es que se cree fueron las reacciones prebióticas que llevaron a su aparición.

Las llamadas bases púricas, son la adenina y la guanina y deben su nombre a que provienen de la purina. Ambas contienen dos anillos heterocíclicos, uno de 6 y otro de 5, mientras que las bases pirimídicas, las cuales provienen de la pirimidina, sólo tienen un anillo heterocíclico y son la citosina, la timina y el uracilo (Fig. 4).

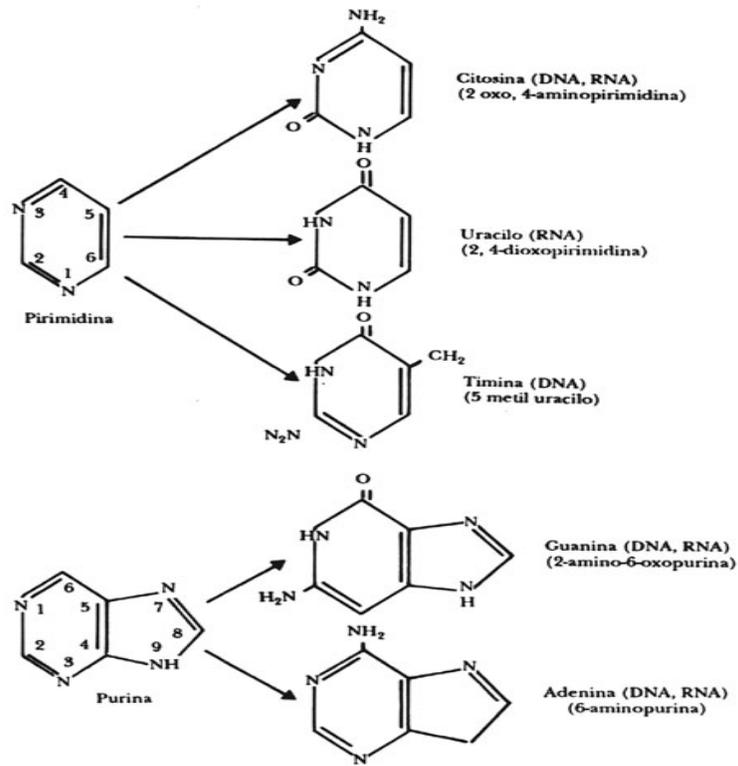


Fig. 4. Bases nitrogenadas.

Las bases nitrogenadas son parte de las moléculas orgánicas de gran importancia biológica, como lo son el ADN y ARN; así como en moléculas energéticas, como el ATP y el ADP. Este tipo de moléculas están formadas por anillos aromáticos planos, con una pequeña desviación de entre 0.01 Å a 0.1 Å (Guzmán, 2006).

El ADN está formado por una cadena doble de nucleótidos (Fig.5). Los nucleótidos son los ésteres fosfóricos de los nucleósidos. Se forman por unión de un nucleósido con una molécula de ácido fosfórico en forma de ión fosfato, que le confiere un carácter fuertemente ácido al compuesto. Los nucleótidos se distinguen unos de otros por las “bases” que los componen. La forma de acoplamiento es específica, siempre frente a una timina hay una adenina, y frente a una guanina una citosina.

Los nucleósidos son las moléculas resultantes de la unión de una base nitrogenada y una pentosa. La unión se realiza mediante un enlace N-glucosídico que se establece entre el C<sub>1</sub> de la pentosa y un nitrógeno de la base (el N<sub>1</sub> si es pirimídica y el N<sub>9</sub> si es púrica) con la pérdida de una molécula de agua.

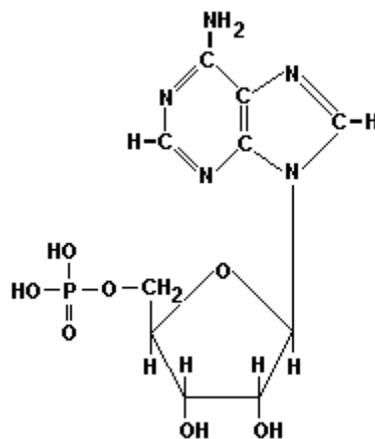


Fig. 5. Nucleótido de adenina.

El primer experimento de síntesis prebiótica de las purinas, fue propuesta por Joan Oró, en 1961, que publicó la síntesis de la adenina, a partir del cianuro de hidrógeno en un medio alcalino.

En el trabajo original de Oró, obtuvo 4-aminoimidazol-5-carboxamida (AICA) y 4-aminoimidazol-5-carboxamida (AICAI); siguiendo la secuencia de estas reacciones, Oró, realizó una síntesis con el tetrámero diaminomaleonitrilo (DAMN, el cual es un oligómero del HCN) con formamida. Esta síntesis dio como principal producto de reacción el 4-aminoimidazol-5-carbonitrilo (AICN). El AICN mostrado es precursor de una gran variedad de purinas, (Sánchez, 1968).

El AICN reacciona con el HCN para dar adenina y hipoxantina, en 1 y 7 % de rendimiento, respectivamente; mientras que la guanina y la xantina son obtenidas dentro de un 5 y 10 % de rendimiento, partiendo del AICN y urea (Fig.6a)

Así mismo, la guanina pudo ser sintetizada con un 20% de rendimiento, partiendo del AICA y cianato de potasio. Desde una posible fuente prebiótica de cianato, la cual pudo ser vía la hidrólisis del cianógeno, la reacción de AICA fue llevada a cabo en una solución amoniacal de cianógeno en la que la guanina se produjo con un rendimiento de más del 43% (Ferris y colaboradores, 1983) (Fig.6b).

Existe una gran cantidad de trabajos relacionados a la síntesis prebióticas de las bases púricas y pirimidicas. Sin embargo, las que son de nuestro interés solo son las púricas, debido a que la guanina es parte de este grupo. Podemos mencionar que en la síntesis prebiótica de bases nitrogenadas juega un papel fundamental el uso del HCN como

reactivo, y no sólo para la síntesis de bases nitrogenadas, sino también para la síntesis de aminoácidos y oligopéptidos. Ahora que si queremos hablar en un sentido más estricto no sólo necesitamos el HCN, como tal ; sino también, una fuente de fosfatos y una de ribosa, lo cual hace más complicado el entender cómo es que se obtuvieron las grandes moléculas de importancia biológica.

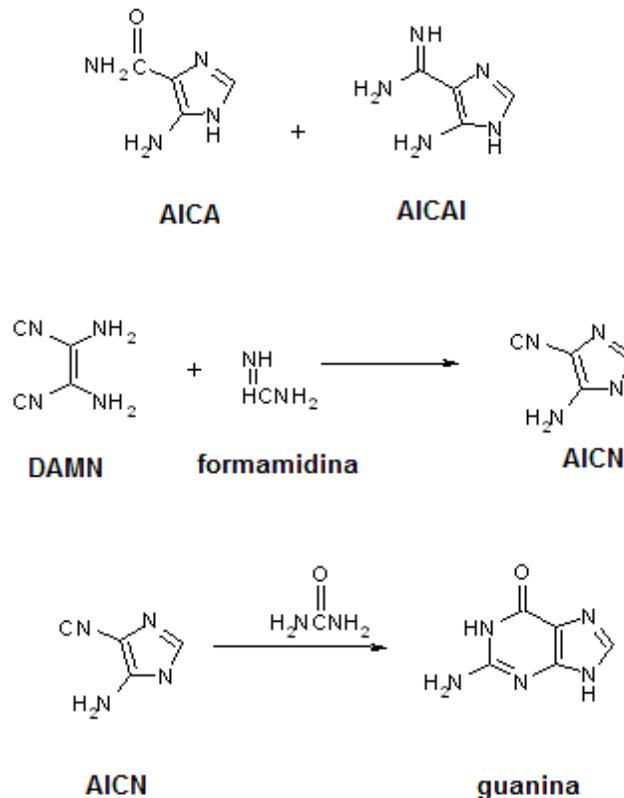


Fig. 6. a) Síntesis abiótica de guanina partiendo de AICN.

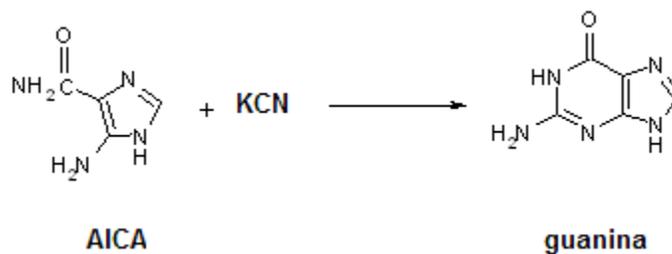


Fig. 6. b) Síntesis abiótica de guanina partiendo de AICA.

## **2.5 Modelo matemático.**

Mosqueira (1978) propone un modelo de mecanismos de una síntesis primitiva de polipéptidos con un cierto grado de fidelidad, desde el análisis de estabilidad hasta sus ecuaciones cinéticas, que demostraron posibles estados estables en alguna región de los parámetros evaluados. El autor sugiere que ésta capacidad podría jugar un papel básico con respecto a la capacidad de supervivencia de los biopolímeros. En su trabajo Mosqueira dejó abierto su modelo a cualquier proceso de evolución química. Las reacciones que menciona en su trabajo son de polimerización en medio acuoso y en toda instancia asumió que los monómeros eran ricos energéticamente debido a que estaban activados; esta energía mantenía el sistema en condiciones de no equilibrio, que es un requisito para la auto-organización. Posteriormente, Mosqueira (1983), basado en el modelo de ecuaciones diferenciales de Eigen (1971), acopla sus resultados cinéticos, que anteriormente había establecido en un modelo que consta de las mismas variables del de Eigen, el cual es un modelo que explica un fenómeno de autoreproducción bajo el análisis de constantes ecológicas.

El mismo autor y sus colaboradores, en el año 2000 publicaron un trabajo sobre la oligomerización prebiótica de los aminoácidos. Este modelo está basado en las cadenas de Markov (Andrei Markov), las cuales son representaciones de una serie de eventos, en las cuales la probabilidad de que ocurra un evento depende del evento inmediato anterior. Se puede decir que estas cadenas "recuerdan" el último evento y esto condiciona las posibilidades de los eventos futuros. Por tanto, si se conoce la historia del sistema hasta su instante actual, su estado presente resume toda la

información relevante para describir en probabilidad su estado futuro. (Mosqueira, *et al* 2000)

Mosqueira y sus colaboradores han seguido publicando una serie de artículos con los cuales han tratado de explicar, a través de modelos matemáticos, los resultados que se dan en la parte experimental. Esta propuesta le da un giro muy importante a química evolutiva, ya que así las sugerencias que se hacen de cómo es que se pudo crear materia de importancia biológica partiendo de materia inorgánica se fundamenta aún más con este tipo de análisis. Por tanto, podemos afirmar que este tipo de modelos matemáticos, tratan de comprender la oligomerización prebiótica de moléculas de importancia biológica desde un enfoque teórico.

Al considerar toda esta información, nos planteamos el siguiente objetivo.

### **3. Objetivo**

Existe una gran cantidad de trabajos que se han dado a la tarea de encontrar cuál fue la participación de las arcillas en el origen de la vida, debido a que se conocen las propiedades que éstas presentan. Este trabajo pretende entender el papel que las arcillas pudieron tener en la adsorción y concentración de compuestos de importancia biológica como las bases nitrogenadas en ambientes o micro ambientes primitivos.

El objetivo general de esta tesis es profundizar trabajos anteriores. Los cuales se refieren a la adsorción de diferentes compuestos de importancia biológica, como por ejemplo aminoácidos, bases púricas y pirimidicas que contribuyen a la formación de polímeros que son parte de algo tan complejo y elemental para la vida: el ADN; en diferentes minerales de trascendencia, como son las arcillas.

Un aspecto que es muy importante destacar es que consideramos que se debe estudiar independientemente cada componente de una macromolécula, llámese proteína o ácidos nucleicos para así poder saber sus características individuales y no en conjunto para conocer su accesibilidad hacia otros procesos más complejos. A pesar de que existen trabajos que tratan de explicar el papel de las arcillas en el origen de la vida, todos ellos tienen condiciones experimentales muy diversas, que es precisamente lo que se pretende evitar en este trabajo ya que creemos que sí se puede determinar el sitio de adsorción de los componentes de los ácidos ribonucleicos en la arcilla, esto nos permitirá entender un posible panorama prebiótico para lograr así la síntesis de otras macromoléculas en ausencia de enzimas.

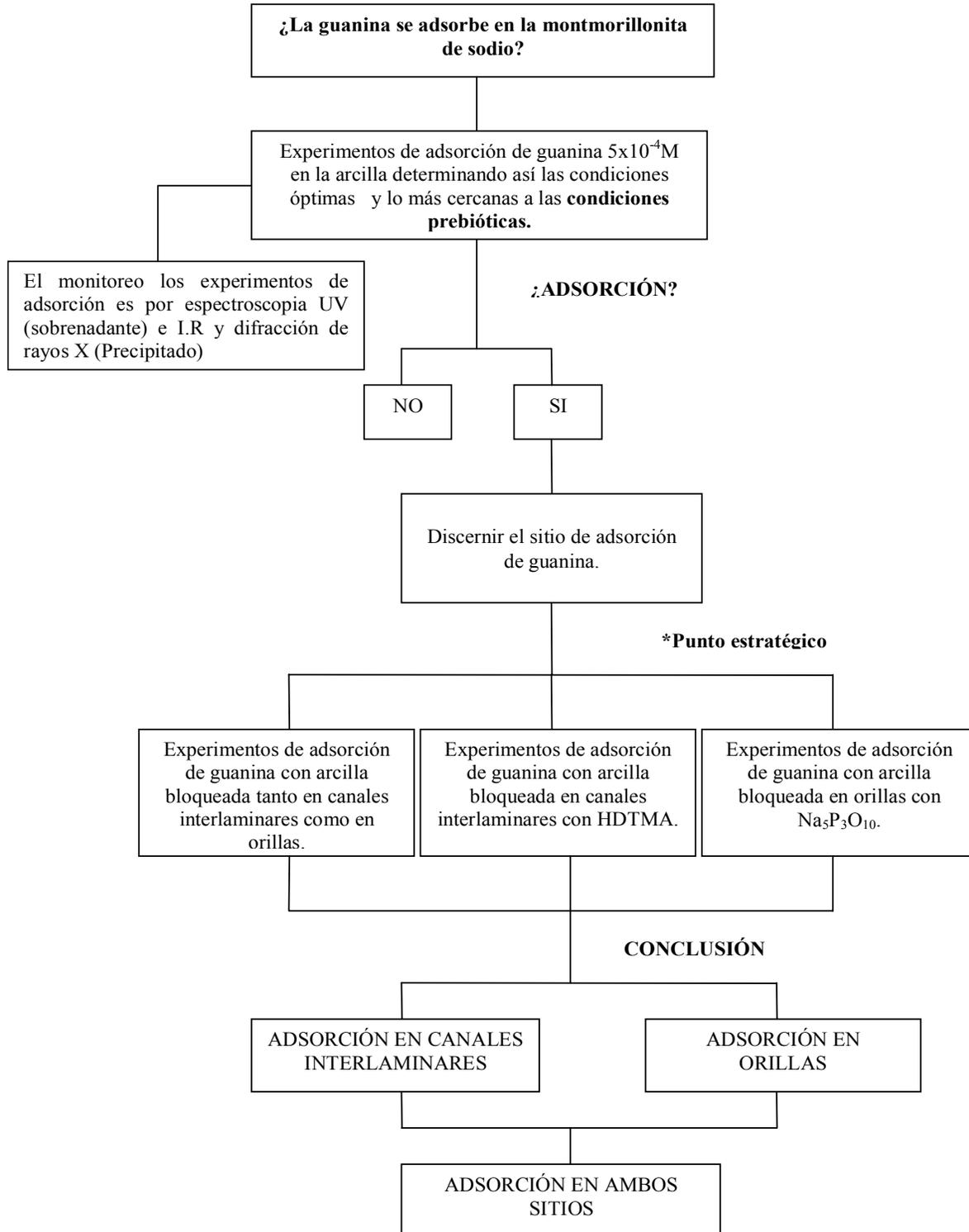
En esta ocasión el compuesto en estudio es la guanina ( $C_5H_5N_5O$ ), que es una base púrica presente en el ADN.

El objetivo es realizar un análisis de la adsorción de la guanina a la montmorillonita de sodio que nos permitirá tener un posible panorama prebiótico comprobando así la factibilidad de un modelo matemático (Mosqueira, 1979). Este modelo propone que a partir de un polinucleótido adsorbido en una arcilla, al cual se le unen por complementariedad pequeños oligonucleótidos con un aminoácido unido, se puede lograr la síntesis de polipéptidos en ausencia de ribosomas y enzimas, aprovechando las propiedades catalíticas de las arcillas.

Los objetivos particulares de este trabajo fueron: 1) conocer el sitio de adsorción ya sea en canales interlaminares u orillas, 2) el porcentaje de adsorción y el pH óptimo para la adsorción de guanina en la montmorillonita de sodio.

#### 4. Procedimiento experimental

El siguiente diagrama muestra de forma general el procedimiento experimental.



#### **4.1 Materiales y reactivos.**

La montmorillonita de sodio (SWy-1) que se utilizó se obtuvo de “Clay Minerals Repository of the Clay Minerals Society” de la Universidad de Missouri. Esta arcilla tiene una capacidad de intercambio catiónico de 101 meq Na<sup>+</sup>/100 g de arcilla, dato proporcionado por el Instituto Mexicano del Petróleo.

La guanina (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sub>5</sub>O), el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) y el trifosfato de pentasodio (Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>) que se utilizaron en este trabajo fueron de la marca Sigma, y tienen un grado de pureza superior al 98%. Así mismo el ácido clorhídrico (HCl) y el hidróxido de sodio (NaOH), que se utilizaron para hacer las disoluciones son de la misma marca y tienen un grado analítico de pureza, también se utilizó etano con el 98 % de pureza.

El agua que se utilizó para realizar todas las disoluciones fue tridestilada y desionizada en un sistema de agua ultrapura Milli-Q Plus Millipore.

El material de vidrio que se utilizó se sometió a un proceso de lavado con ácido nítrico y ácido sulfúrico caliente, después se enjuagó con agua destilada y por último se sometió a un proceso de esterilización en una mufla a 500 °C durante una noche.

Los tubos de centrifugación de la marca Polyallomer Tic Wall de 13.5 mL se colocaron en una mezcla de agua – ácido clorhídrico (1:1) durante 24 horas y se secaron completamente con ayuda de una bomba de aire ya que todos los experimentos de adsorción se llevaron a cabo en estos tubos porque todos los experimentos requerían centrifugación para poder tener así un sobrenadante y un precipitado.

La centrifuga utilizada fue una Beckman Coulter, Allegra 64 R, la cual cuenta con 2 rotores: F0650 y F1010, ambos fueron usados en este trabajo.

El potenciómetro con el cual se realizó el monitoreo del pH de las disoluciones en este trabajo fue de la marca Equipar S.A Model Pax 9000, el cual se calibró con un amortiguador de pH 4 y 7.

El espectrofotómetro de ultravioleta que se utilizó en este trabajo fue un espectrofotómetro Varian Cary 100 Scan UV-Visible, con celdas de cuarzo de la misma marca de 1 cm de longitud.

El espectrofotómetro de Infrarrojo es un equipo de la marca Perkin Elmer FT-IR Spectrometer Paragon 500, en este equipo fueron analizadas las muestras por la técnica de pastilla (con ayuda de un equipo Beckman el cual puede ejercer una presión de 16 000 toneladas)

El análisis por difracción de rayos X se hizo con ayuda del microscopio con el que se cuenta en la USAI en la Facultad de Química de la UNAM, el cual es un difractor doble Siemens (D5000).

#### **4.2 Preparación de las disoluciones.**

Las disoluciones que se prepararon de guanina ( $5 \times 10^{-4}$ ,  $2.5 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-5}$  y  $5 \times 10^{-5}$  M) fueron a partir de una solución de NaOH  $1 \times 10^{-4}$  M, esto con la finalidad de facilitar su disolución, además de que con esto se tiene la certeza de que el disolvente no alterará las lecturas de absorbancia de la espectroscopía UV.

Las disoluciones de HDTMA y de trifosfato de pentasodio, se hicieron a diferentes concentraciones, ya que esto dependía de la cantidad de bloqueo en el canal interlaminar u orillas requerido, el cual nos ayudaría a precisar el lugar y el porcentaje de adsorción de guanina en la arcilla, tal como se explica a continuación.

#### **4.3 Bloqueo de arcilla (Montmorillonita de sodio)**

Las disoluciones que se utilizaron para bloquear los canales interlaminares de la montmorillonita con HDTMA se hicieron con ayuda de etanol (EtOH) debido a que es un compuesto hidrofóbico, estas disoluciones se realizaron considerando la capacidad de intercambio catiónico que presenta la montmorillonita de sodio la cual es 101 meq Na por cada 100 g de arcilla. Se hicieron las disoluciones apropiadas para poder bloquear los canales de la arcilla en un 50, 100 y 200%.

Para preparar una disolución de HDTMA, que bloqueara al 50% los canales de la arcilla se pesaron 1.85g y se diluyeron en 100 mL de EtOH. Por tanto, para bloquear al 100% los canales de la arcilla se pesaron 3.63 g de HDTMA de igual manera se diluyeron en 100 mL de EtOH y por ultimo para asegurarnos que los canales de la arcilla se encuentran totalmente bloqueados se hizo una disolución de HDTMA pesando 7.26 g y disolviéndolos en EtOH para así lograr un 200% de bloqueo teórico, ya que se bloquearon sólo los sitios activos que la arcilla pudiera haber tenido.

Las disoluciones de trifosfato de pentasodio ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ) se hicieron con agua tridestilada y desionizada, se hicieron únicamente dos disoluciones una de 0.1 M y otra

de 0.05 M, las cuales se utilizaran para poder bloquear las orillas de la montmorillonita de sodio y posteriormente realizar experimentos de adsorción de guanina en las orillas.

Nota. El volumen de las disoluciones que se prepararon fue para bloquear 10 g de montmorillonita de sodio.

#### *4.3.1 Bloqueo de canales interlaminares de la arcilla con HDTMA*

Con las disoluciones etanólicas de HDTMA que se prepararon, se bloquearon los canales interlaminares de la montmorillonita de sodio (SWy-1) a diferentes porcentajes, el modo en que se operó fue el siguiente: (Perezgasga, 1997)

Se pesaron por separado 3 muestras de 10 g de montmorillonita de sodio.

Por otro lado, se agregaron las disoluciones de HDTMA que se habían realizado para tener la certeza de bloquear los canales interlaminares en un 50, 100 y 200% a 3 vasos de precipitado respectivamente, a los cuales se les adicionaron 10 g de arcilla. Se agregó poco a poco la arcilla a la disolución ya que de no ser así al estar en contacto la arcilla con la disolución se hacían grumos, los que impedían tener un mejor manejo de las muestras. Una vez que se obtuvo una mezcla homogénea, se colocaron las muestras en agitación constante a 100 rpm durante 24 horas. Después se decantaron las muestras y se enjuagaron tres veces sucesivamente con 100 mL de agua tridestilada y desionizada, se dejó el tiempo necesario para que las muestras sedimentaran y nuevamente se decantaron. Como las muestras aun tenían una gran cantidad de agua, se centrifugaron y el precipitado que en este caso era la arcilla

bloqueada en sus canales interlaminares, se puso (el precipitado) a secar en una mufla durante 12 horas a 50 °C. El sobrenadante se neutralizó y se desechó.

Obteniendo así las tres arcillas bloqueadas en sus canales interlaminares en un 50, 100 y 200% respectivamente, a las cuales se les analizó por difracción de rayos X y espectroscopía I.R.

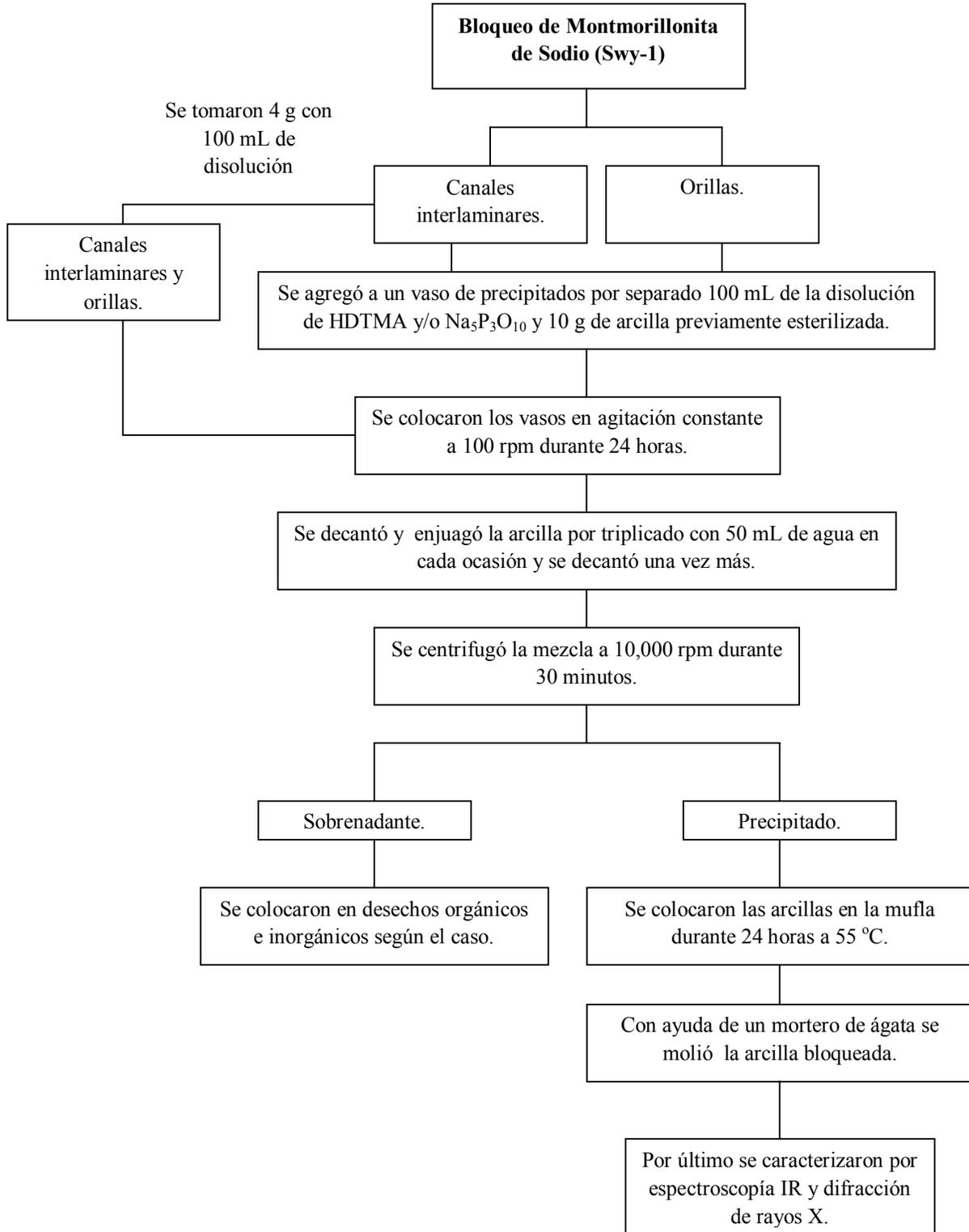
#### *4.3.2 Bloqueo de orillas laminares de la arcilla con trifosfato de pentasodio ( $Na_5P_3O_{10}$ )*

Para bloquear las orillas de la arcilla (SWy-1) se operó de una manera similar que para bloquear los canales interlaminares, sólo que aquí se pusieron en contacto las disoluciones 0.1 M y 0.05 M de  $Na_5P_3O_{10}$  con 10 g de montmorillonita. Las muestras se dejaron en agitación durante 24 horas, se enjuagaron por triplicado, se decantaron y centrifugaron para posteriormente colocarlas en una mufla durante 12 horas a 50 °C y de igual modo se les analizó mediante difracción de rayos X y espectroscopía I.R.

#### *4.3.3 Bloqueo de orillas y canales interlaminares de la arcilla.*

Se utilizaron 4 g de arcilla que ya estaba bloqueada en los canales interlaminares al 200 % totalmente seca. Posteriormente se hizo una disolución de polifosfatos al 0.1 M a la cual se le agregó la arcilla que ya estaba bloqueada, se colocó en agitación 24 horas, se enjuagó, decantó, centrifugó y secó a las mismas condiciones de las que se bloquearon tanto en los canales interlaminares como en las orillas, por último se analizaron las muestras mediante difracción de rayos X y espectroscopía IR.

**\*PUNTO ESTRATEGICO**  
**(Preparación de las arcillas bloqueadas)**



#### **4.4 Experimentos de adsorción de guanina en arcilla no tratada.**

##### *4.4.1 Pruebas de adsorción de guanina en la arcilla.*

Para llevar a cabo los experimentos de adsorción de guanina en montmorillonita de sodio, lo primero que se hizo fue encontrar la longitud de onda de la guanina debido a que es un compuesto que contiene enlaces  $\pi$ , que dan respuesta a una estimulación de energía en el intervalo del ultravioleta. El disolvente en el que estaba la guanina fue NaOH ( $1 \times 10^{-4} \text{M}$ ), razón por la cual no se alteró de ningún modo la respuesta a las estimulaciones energéticas y las lecturas fueron precisas.

Se analizaron las 5 disoluciones de guanina ( $5 \times 10^{-4}$ ,  $2.5 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-5}$  y  $5 \times 10^{-5}$  M), a las cuales se les hizo un barrido de los 200 a los 400 nm en el espectrómetro, encontrando así la longitud de onda más adecuada a la que se trabajaría. Así mismo se determinó el coeficiente de correlación ( $\epsilon$ ) auxiliándonos de la ecuación de Lambert-Beer. Una vez que se determinó el valor de longitud de onda más apropiado (pico máximo de absorción) para la lectura en el espectrómetro de UV, se llevaron a cabo las adsorciones de guanina en montmorillonita de sodio.

Por lo tanto, con base a experimentos de adsorción previos a este trabajo (por ejemplo: adsorción de adenina), se operó de la siguiente manera:

Se colocaron 3 mL de guanina  $5 \times 10^{-4} \text{M}$  en 6 tubos para centrífuga de 13.5 mL. Posteriormente se le agregó a cada uno de los tubos 100 mg de arcilla previamente esterilizada, pero no bloqueada ni en canales interlaminares ni en orillas. Se agitaron con ayuda de un vortex, logrando así una mezcla homogénea, hasta este momento no

se ajustó en ningún momento el valor de pH ( $\approx 9$ ) de la mezcla y una vez que se tenía la mezcla homogénea se colocaban los tubos en una parilla de agitación constante a 100 rpm. El primer tubo se dejó 5 minutos en agitación, se centrifugó durante 30 minutos a 15,000 rpm para lograr separar el precipitado del sobrenadante perfectamente y por último, se leía el valor de la absorbancia de cada muestra a 272 nm del espectrofotómetro UV. Por otra parte, el precipitado se colocaba en una mufla a 50 °C para secarlo y realizar posteriormente con estas muestras el análisis por difracción de rayos X. Así se hizo sucesivamente para todas las muestras, pero el tiempo de agitación para cada uno de ellos fue diferente. Como ya se explicó, para el primer tubo sólo fueron 5 minutos, para el segundo 15, para el tercero de 30, para el cuarto de 60 y para el quinto 90 minutos de agitación. Había un tubo número seis que no se agitaba ni un sólo minuto pues funcionaba como blanco, por tanto este tubo servía para saber cuánto es lo que se adsorbía de guanina en cada experimento, ya que se hacía una diferencia entre las lecturas de absorbancia UV de este tubo, con respecto a las de cada experimento.

Nota: es importante saber el valor de pH de la mezcla antes y después de poner en agitación constante, para saber si existe fenómeno de desorción.

#### *4.4.2 Determinación de pH óptimo de adsorción.*

Una vez que se sabía que la guanina se adsorbe en la montmorillonita de sodio, ya sea en las orillas y/o los canales interlaminares, lo que nos interesaba era saber el valor de pH en el que se lograba la máxima adsorción. Por tanto, lo que se hizo, fue un experimento semejante al anterior pero variando el pH de la mezcla.

Se trabajó con 4 valores de pH 2, 6, 9 y 12 con el único objetivo de cubrir bien el intervalo de acidez y basicidad. Por tanto se trabajó con sólo cuatro tubos de centrifuga al cual se le agregaron 3 mL de disolución de guanina  $5 \times 10^{-4} \text{M}$ . Se ajustó con ayuda de un potenciómetro el valor de pH para cada caso, utilizando HCl o bien NaOH y posteriormente se le fueron adicionando 100 mg de montmorillonita pura, es decir sin ninguna parte bloqueada y los cuatro tubos se pusieron en agitación a 100 rpm durante 30 minutos, se centrifugaron los tubos durante 30 minutos a 15,000 r.p.m. y se leyeron los sobrenadantes a 272 nm en el espectrofotómetro de UV, y de la misma forma, primero, se leyó la absorbancia del tubo que no tenía arcilla, más que guanina a los diferentes valores de pH y posteriormente se hizo una diferencia entre los valores de absorbancia para los tubos sin arcilla y con arcilla, para saber así cuanta guanina quedo dentro de la arcilla. Los precipitados se colocaron en la mufla a 50 °C. Obteniendo así el valor de pH óptimo para lograr la máxima adsorción de la guanina en la montmorillonita.

#### ***4.5 Experimentos de adsorción de guanina en arcilla bloqueada en los canales interlaminares con HDTMA.***

Se prepararon 9 tubos para centrifuga para cada una de las arcillas, es decir 9 tubos para la arcilla bloqueada en los canales al 50, 100 y 200 % con HDTMA, a los cuales se les adicionaron 3 mL de guanina  $5 \times 10^{-4}$ . Se le agregaron unas gotas de HCl para ajustar el valor de pH a 2, después se le agregaron 100 mg de arcilla previamente bloqueada y se homogenizó la mezcla con ayuda de un vortex. Una vez que se lograba tener una mezcla homogénea se colocaron los 9 tubos a agitación continua a 100 rpm

durante 0,5,10,15,30,60,90 y 120 minutos, mientras que el tubo de tiempo cero sería la referencia de Absorbancia. Ya que se cumplía el tiempo de agitación se centrifugaban los tubos a 15,000 rpm durante 30 minutos (tubo por tubo), y se leían las absorbancias de los sobrenadantes a 272 nm y los precipitados se colocaban en la mufla a 50 °C para su posterior análisis de difracción de rayos X y espectroscopía IR.

#### **4.6 Experimentos de adsorción de guanina en arcilla bloqueada en las orillas con trifosfato de pentasodio ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ )**

Se prepararon 9 tubos para centrífuga a los cuales se les adicionó igualmente 3 mL de guanina  $5 \times 10^{-4}$ , ajustando el pH con HCl. Posteriormente, se le adicionaron 100 mg de arcilla previamente bloqueada en las orillas y se homogenizó la mezcla con ayuda de un vortex para posteriormente colocar los tubos en agitación continua durante el mismo lapso de tiempo que para la arcilla bloqueada en los canales. Es decir, el primer tubo correspondió al tiempo cero, el segundo tubo a cinco minutos y así sucesivamente, después del tiempo de agitación se centrifugó la muestra a 15,000 rpm durante 30 minutos para posteriormente registrar con ayuda del espectrómetro la absorbancia de la muestra a 272 nm y los precipitados se colocaron de igual manera en una mufla a 50 °C para análisis de difracción de Rayos X.

#### **4.7 Experimentos de adsorción de guanina en arcilla totalmente bloqueada.**

El tratamiento que se le dio a esta nueva arcilla no fue diferente a las anteriores, es decir, se siguió el mismo tratamiento que en el apartado 4.5, con las mismas condiciones (pH, tiempo de agitación, tiempo de centrifugado, etc).

## 5. Resultados.

### 5.1 Experimentos de adsorción de guanina en arcilla no tratada.

Las disoluciones de guanina ( $C_5H_5N_5O$ ), las cuales tenían como disolvente NaOH, que se analizaron por medio de la espectrofotometría UV, siendo 5 concentraciones diferentes, absorben a una longitud de onda de 216 y 272 nm (Fig.7), debido a que es una molécula con enlaces dobles conjugados. Sin embargo, todos los experimentos se monitorearon a 272 nm, ya que este valor se encuentra más cercano al centro del intervalo de energía del U.V, que va de 200 a 400 nm, mientras que el primer valor está más cercano a uno de los límites.

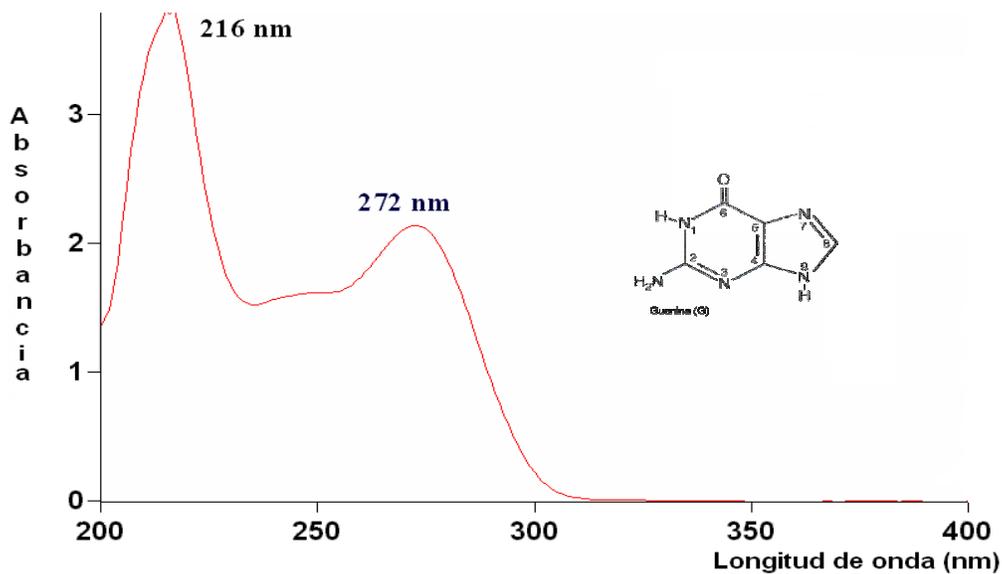


Fig. 7. Absorción de guanina ( $5 \times 10^{-4}$  M) en el intervalo de UV (200 a 400 nm)

Para determinar el coeficiente de absortividad molar, nos auxiliamos de la ecuación de Lambert – Beer, considerando que la longitud de la celda que se usó fue de 1 cm. Por tanto, el valor es de  $4456.8 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  (Fig.8)

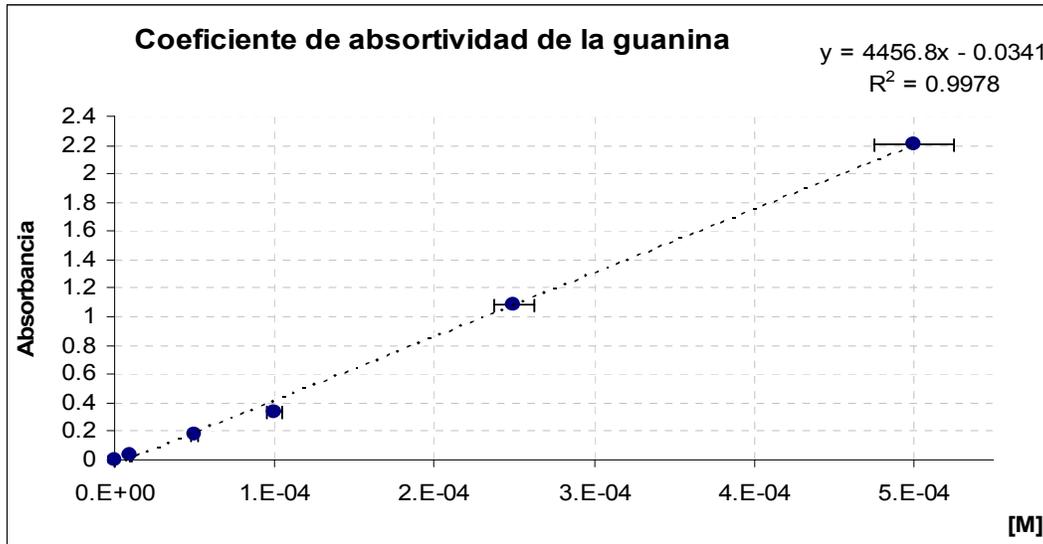


Fig. 8. Coeficiente de absortividad molar ( $\epsilon$ ) de la guanina.

Para poder tener un buen análisis de difracción de rayos X, se envió la montmorillonita de sodio que se usó, sin ningún tratamiento previo, a la USAI de la facultad de Química (Fig.9), para así tener este valor como referencia y saber cuánto es lo que se ensancha el canal interlamilar cuando se le agrega materia ajena. La reflexión que aparece en el ángulo  $2\theta \approx 7-8$  con valor 11.09 Cps, es la que se monitoreó durante el análisis de las demás muestras.

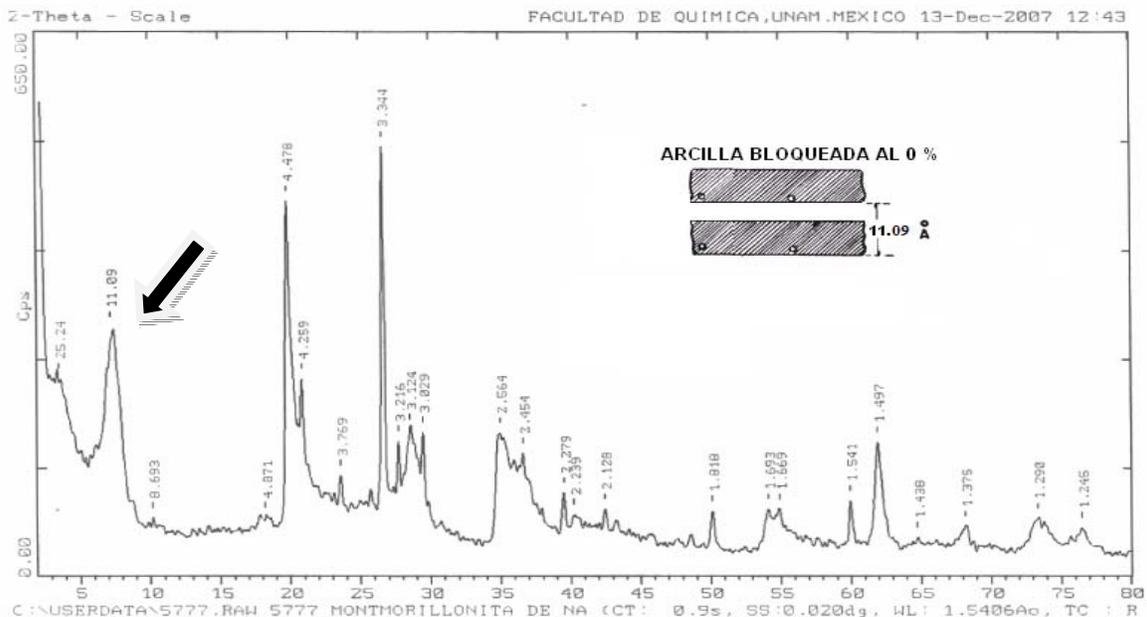
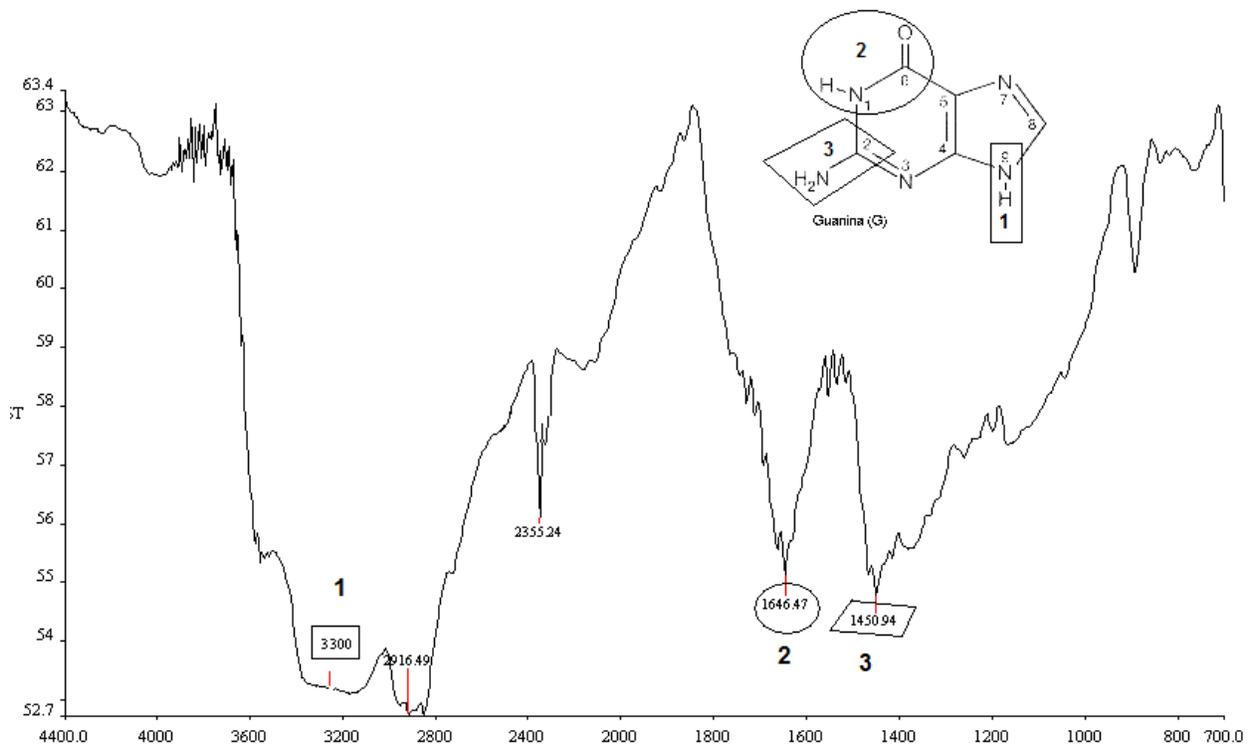


Fig.9. Difractograma de montmorillonita de sodio sin tratamiento.

A pesar de que se pueden obtener las bandas características de la espectroscopía IR, de la guanina en la bibliografía, se realizó el análisis, en el cual aparecen 3 bandas significativas (Fig. 10), de las cuales se puede destacar una banda en  $3300\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la vibración del enlace N-H (1). la segunda banda es la de vibración del enlace C=O, presente en la amida (2), que aparece en  $1646\text{ cm}^{-1}$ ; y por último la que aparece en  $1425\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde al enlace N-C (3).



**Fig. 10. Espectro de infrarrojo de la guanina.**

Así mismo, se realizó el análisis de espectroscopia IR, a la montmorillonita de sodio, en el cual aparecen diversas bandas. Las bandas que nos interesan son las que están marcadas en la Fig.11. La banda que aparece en  $3625\text{ cm}^{-1}$  es una vibración de alargamiento del enlace Si-OH, presente en las capas tetraédricas, la banda que aparece en  $3440.5\text{ cm}^{-1}$  (1), es una vibración correspondiente a los OH superficiales, la que aparece en  $1636\text{ cm}^{-1}$  (2) es la interacción de moléculas de agua con la arcilla.

En  $1044.1\text{ cm}^{-1}$  aparece una banda que corresponde a la vibración del enlace Si-O (3) y por ultimo en  $918\text{ cm}^{-1}$ ,  $880\text{ cm}^{-1}$  y  $796\text{ cm}^{-1}$ , las bandas asociadas a los enlaces Si-O-Al, Si-O-Mg y Si-O-Fe, respectivamente, las cuales son muy importantes aunque sean muy pequeñas.

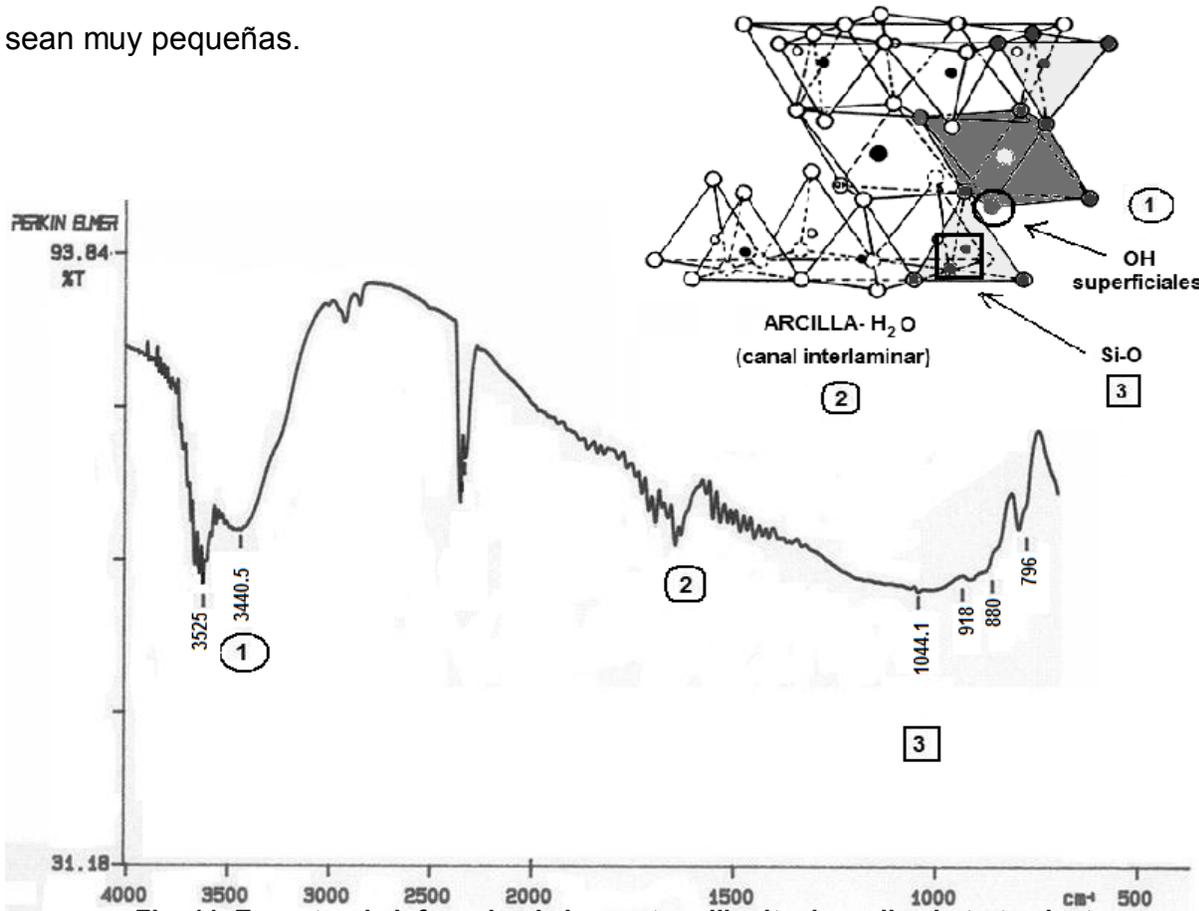
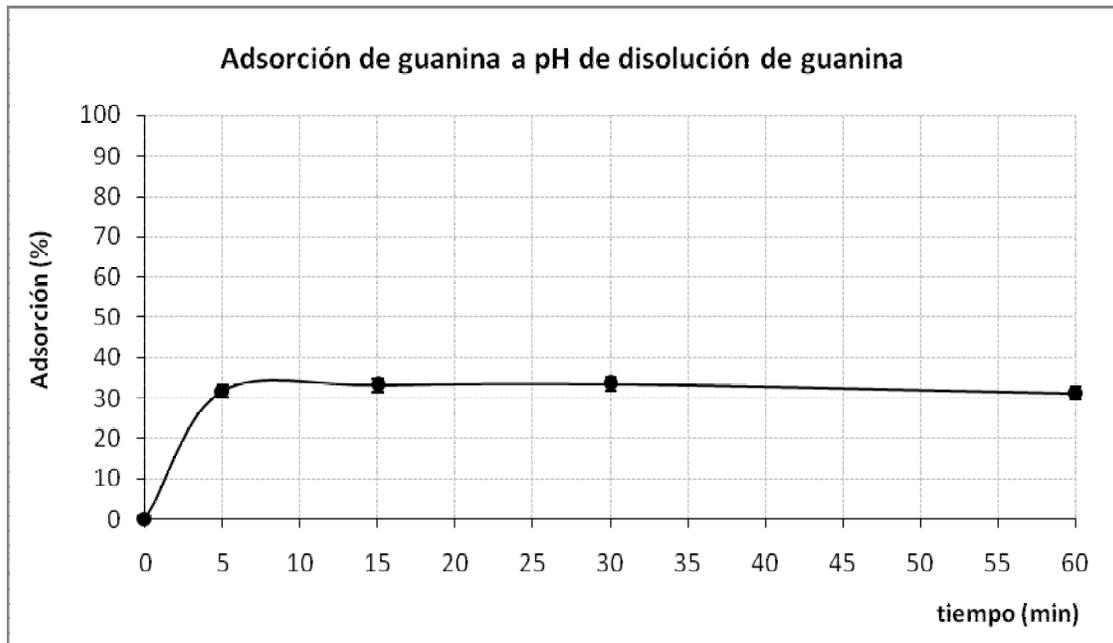


Fig. 11. Espectro de infrarrojo, de la montmorillonita de sodio sin tratamiento.

### 5.1.1 Pruebas de adsorción de guanina en arcilla.

La disolución de guanina para determinar la adsorción en la montmorillonita (sin bloquear) fue de  $5 \times 10^{-4}\text{ M}$ , la cual estaba en medio básico,  $\text{pH} = 9$ . Los resultados indican que la guanina sí se adsorbe ( $\sim 30\%$ ) en la montmorillonita de sodio, sin saber aún en que sitio. El proceso de adsorción se llevó a cabo desde los 5 minutos y el comportamiento se mostró constante conforme pasaba el tiempo (Fig.12).



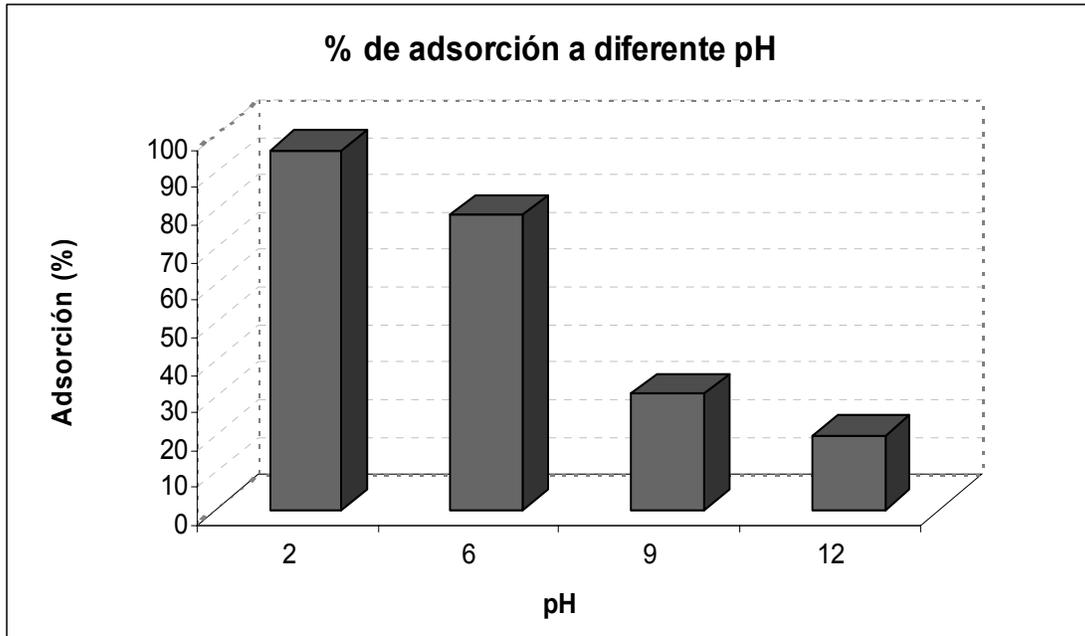
**Fig. 12. Adsorción de guanina  $5 \times 10^{-4}$  M a pH=9, en montmorillonita sin bloquear.**

Una vez que se supo que existía la adsorción de guanina a este valor de pH, se creyó interesante analizar la muestra mediante difracción de rayos X, para saber si de algún modo la guanina se adsorbía en el canal interlamilar. Las bandas que aparecieron en el difractograma son las mismas que el que se muestra en la Fig. 9.

### 5.1.2 Determinación de pH óptimo de adsorción.

Se adsorbió la guanina a 4 valores diferentes de pH= 2, 6, 9 y 12, en montmorillonita sin bloquear, obteniendo los resultados de la Fig. 13. Con los cuales se determina que el mayor porcentaje de adsorción se da a pH ácido.

Sin embargo, se puede observar que a pH prácticamente neutro o alcalino también se lleva a cabo el fenómeno de adsorción.



**Fig. 13. Adsorción de guanina en montmorillonita sin bloquear a diferentes valores de pH.**

Es importante mencionar que el pH de la mezcla al inicio y al final del proceso de adsorción es el mismo, por lo cual se descarta que estén ocurriendo intercambio de protones e hidroxilos conforme se lleva a cabo la adsorción de las moléculas de guanina en la montmorillonita.

Se analizó mediante espectroscopía IR, la adsorción de la guanina a pH 2, siendo este el valor en donde se lleva a cabo con mayor porcentaje la adsorción (Fig.14). La banda que aparece en  $3414\text{cm}^{-1}$ , es una banda ancha (1), que corresponde a la suma de las bandas correspondientes al enlace N-H, de la guanina ( $3300\text{cm}^{-1}$ ) y la de vibración del grupo O-H ( $3460$ ) de la arcilla. La banda que aparece en  $1645\text{cm}^{-1}$ (2), es la banda característica del enlace C=O de la guanina; y muy cerca aparece en  $1636\text{cm}^{-1}$ , la banda de la interacción de la acilla- $\text{H}_2\text{O}$ .

Es importante mencionar que debido a que estas bandas están muy cerca una de la otra, la banda resultante es una banda muy ancha. Otra banda importante es la del enlace C-N (3), que aparece en  $1425\text{ cm}^{-1}$ , la cual no se ve bien definida debido a que en  $1044\text{ cm}^{-1}$  aparece la banda que corresponde a la vibración del enlace Si-O (4), la cual se caracteriza por una banda muy ancha que impide que se pueda apreciar la banda del enlace C-N de la guanina.

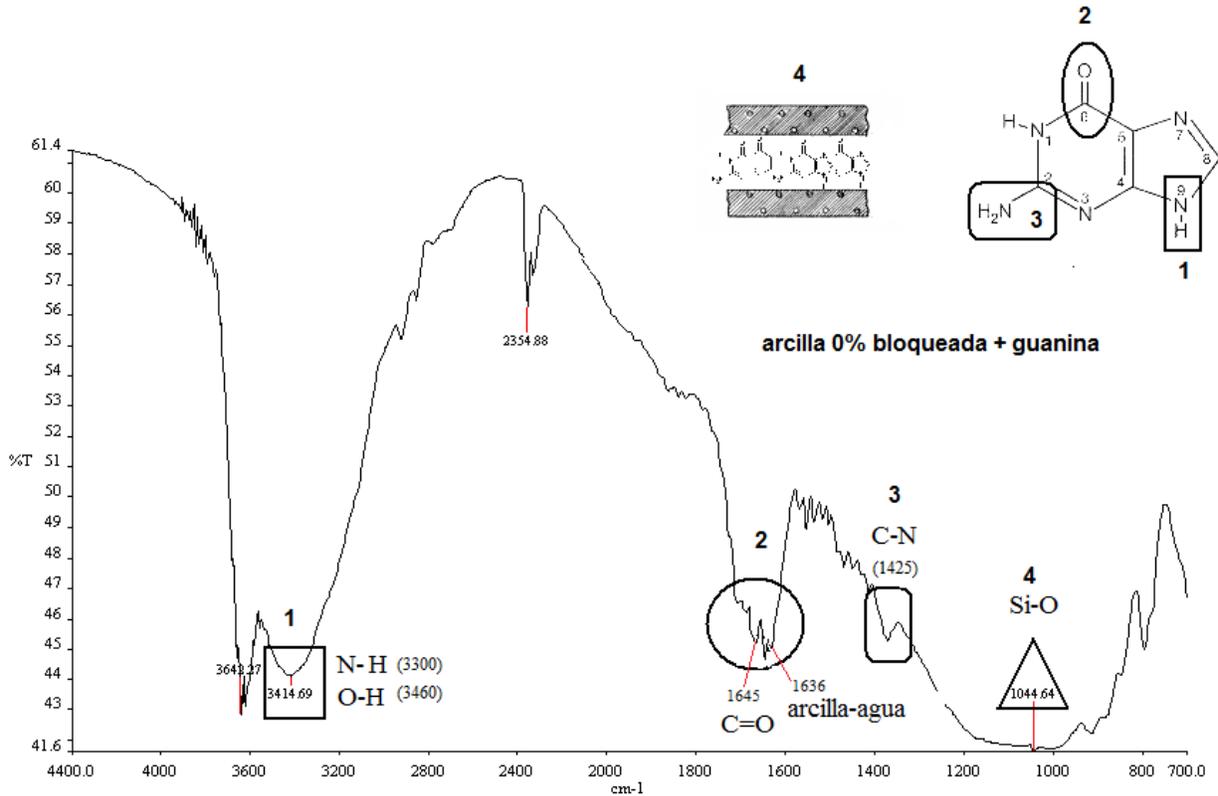


Fig. 14. Espectro de infrarrojo de la adsorción de guanina a pH=2, en montmorillonita no tratada.

## 5.2 Experimentos de adsorción de guanina en arcilla bloqueada en los canales interlaminares con HDTMA.

### 5.2.1 Bloqueo de canales interlaminares de la arcilla con HDTMA.

Es importante mencionar como es que se tuvo la certeza de que las arcillas estaban bien bloqueadas. Esto fue posible analizando las arcillas mediante espectroscopía IR y difracción de rayos X. Por tanto, al comparar las bandas observadas en el difractograma de la muestra de montmorillonita sin bloquear; con las bandas de los difractogramas de las muestras bloqueadas al 50, 100 y 200%, se observa que el valor en el ángulo  $2\theta \approx 7-8$ , que corresponde a 11.09 Cps, aumenta conforme aumenta el porcentaje de bloqueo.

Los resultados que se muestran en la Tabla.1, demuestran que el canal interlaminar aumentó entre una celda unitaria y otra, conforme se le introducía HDTMA a la arcilla, debido a que es una molécula muy grande, que tiene una cabeza polar y un esqueleto hidrofóbico de 16 carbonos. Por tanto mientras más moles de HDTMA se agreguen, más se ensancha el espacio interlaminar con respecto a la arcilla sola (Fig.15 a y 15b).

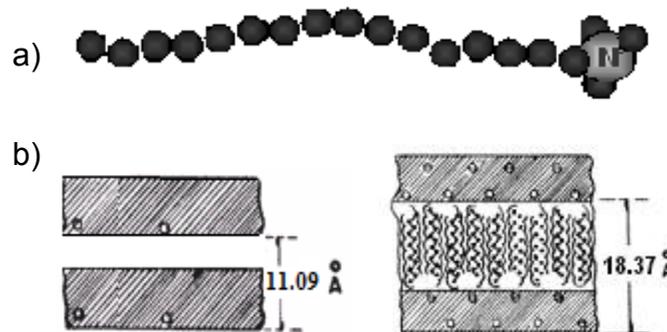
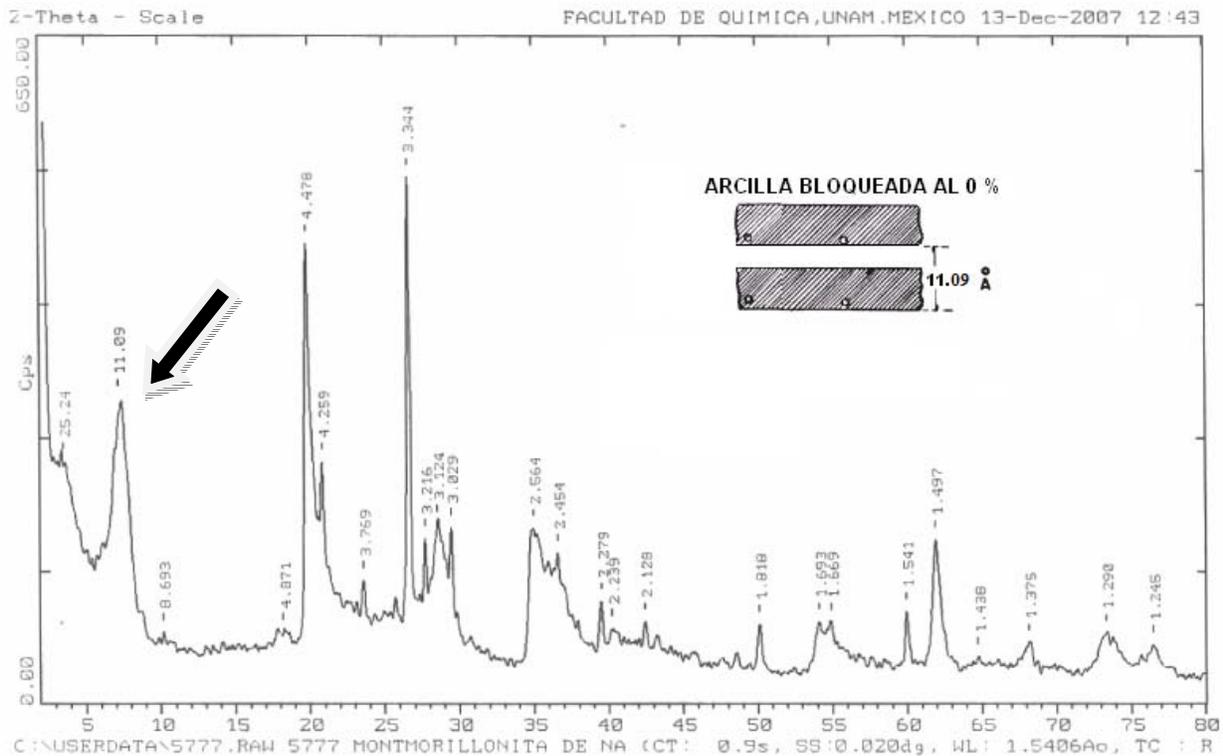


Fig.15 a) Hexadeciltrimetilamonio b) Expansión del canal, conforme se agrega HDTMA.

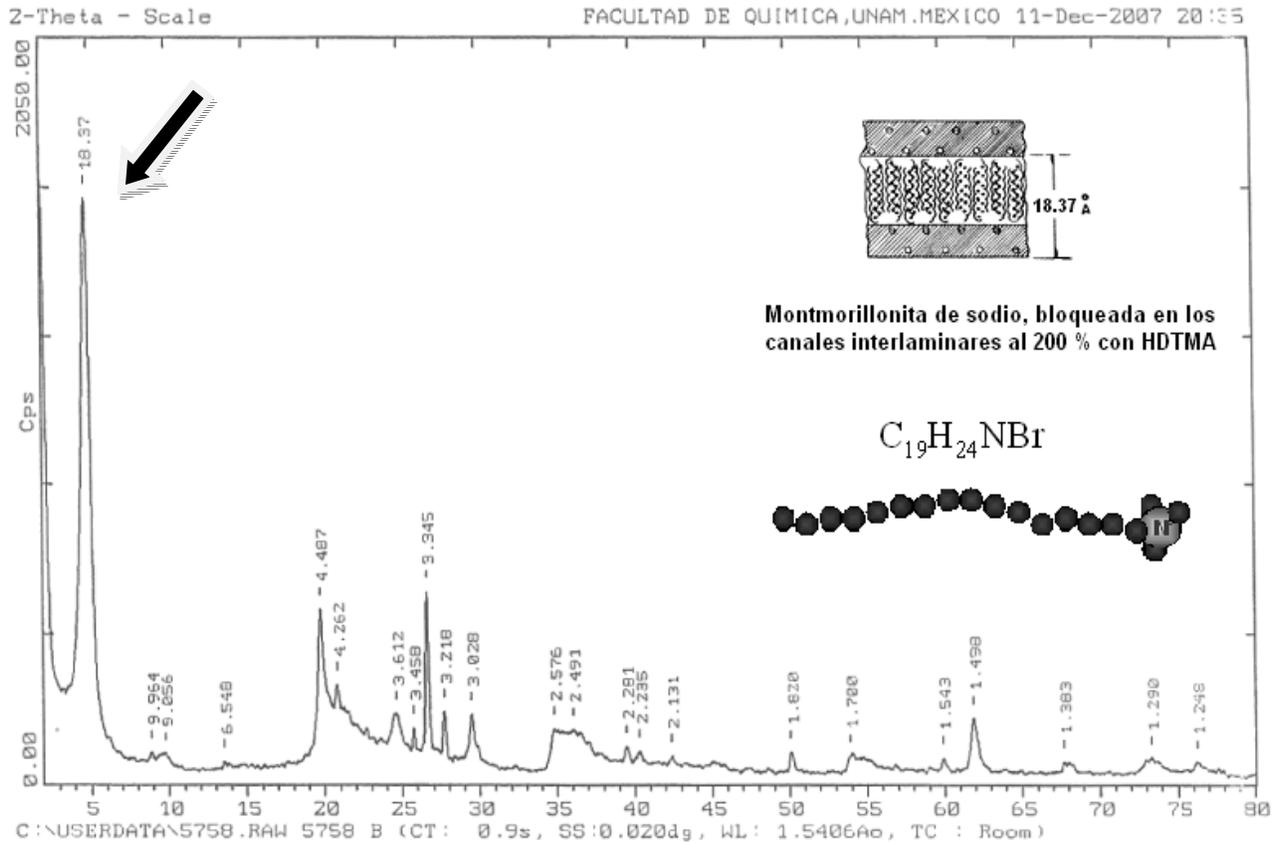
**Tabla 1. Reflexiones significativas de difracción de rayos X.**

Bloqueo de canales interlaminares con HDTMA (%)	Reflexión característica en el ángulo $2\theta \approx 7-8$
0	11.09
50	16.15
100	18.37
200	18.67
Canales y orillas	18.67

En las Figuras 16 y 17, se muestra cual es la reflexión que se monitorea para saber cuánto es que se separan entre una celda y otra, cada vez que se le adiciona mas HDTMA.



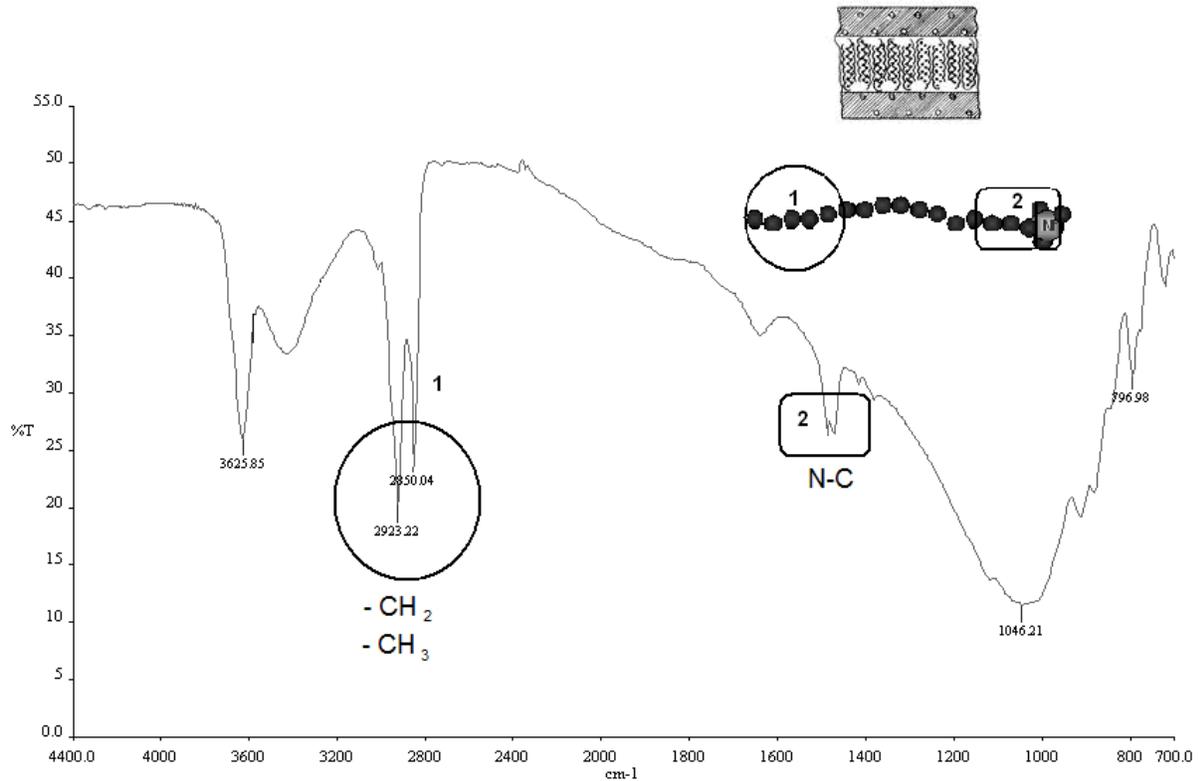
**Fig. 16. Difractograma de montmorillonita de sodio sin bloquear.**



**Fig. 17. Difractograma de montmorillonita de sodio bloqueada en todos los sitios posibles del canal interlaminar.**

Mientras que por análisis de espectroscopía IR (el cual se le hizo a las tres arcillas que se bloquearon con HDTMA) se puede confirmar que el HDTMA está presente en el canal interlaminar debido a que aparecen las bandas correspondiente a los  $-CH_3$ , en  $2923\text{ cm}^{-1}$  y la de los  $-CH_2$  en  $2850\text{ cm}^{-1}$ (1), además, del enlace N-C (3) que aparece en  $1425\text{ cm}^{-1}$ .

El análisis no dependió del porcentaje de bloqueo del canal con HDTMA, ya que se observan las mismas bandas en una muestra u otra (Fig.18).

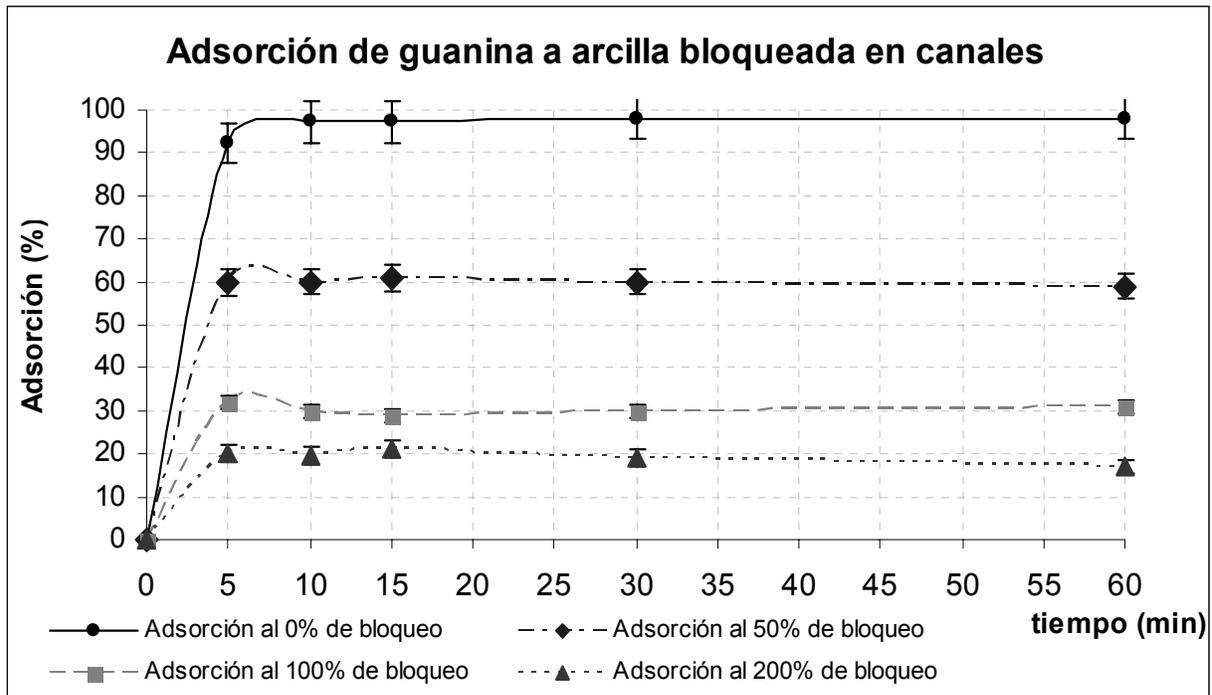


**Fig. 18. Espectro de infrarrojo de la arcilla bloqueada al 100% con HDTMA**

5.2.2 Adsorción de guanina a la arcilla bloqueada en diferentes porcentajes en el canal interlamilar (50, 100 y 200%)

Una vez que se pudo asegurar que ya estaban bloqueados los canales interlaminares con HDTMA en los respectivos porcentajes, se realizaron los experimentos de adsorción de guanina a pH=2. Obteniendo, que la guanina se adsorbió a la arcilla ~20% en la arcilla bloqueada al 200% en los canales interlaminares con HDTMA, a pesar de que están bloqueados todos los sitios activos que existen en los canales interlaminares de la arcilla, lo cual indica que hay otro sitio de adsorción además del canal interlamilar.

Mientras que cuando la arcilla estaba bloqueada en un 100% en el canal interlaminar se observó aproximadamente un 30% de adsorción, y cuando se bloquearon al 50% los sitios de la arcilla, se observó una adsorción del 60%. Sin embargo, cuando se adsorbió la guanina en la arcilla que no estaba bloqueada se obtuvo una adsorción del 98 % aproximadamente (Fig.19). Estos resultados se resumen en la Tabla 2.

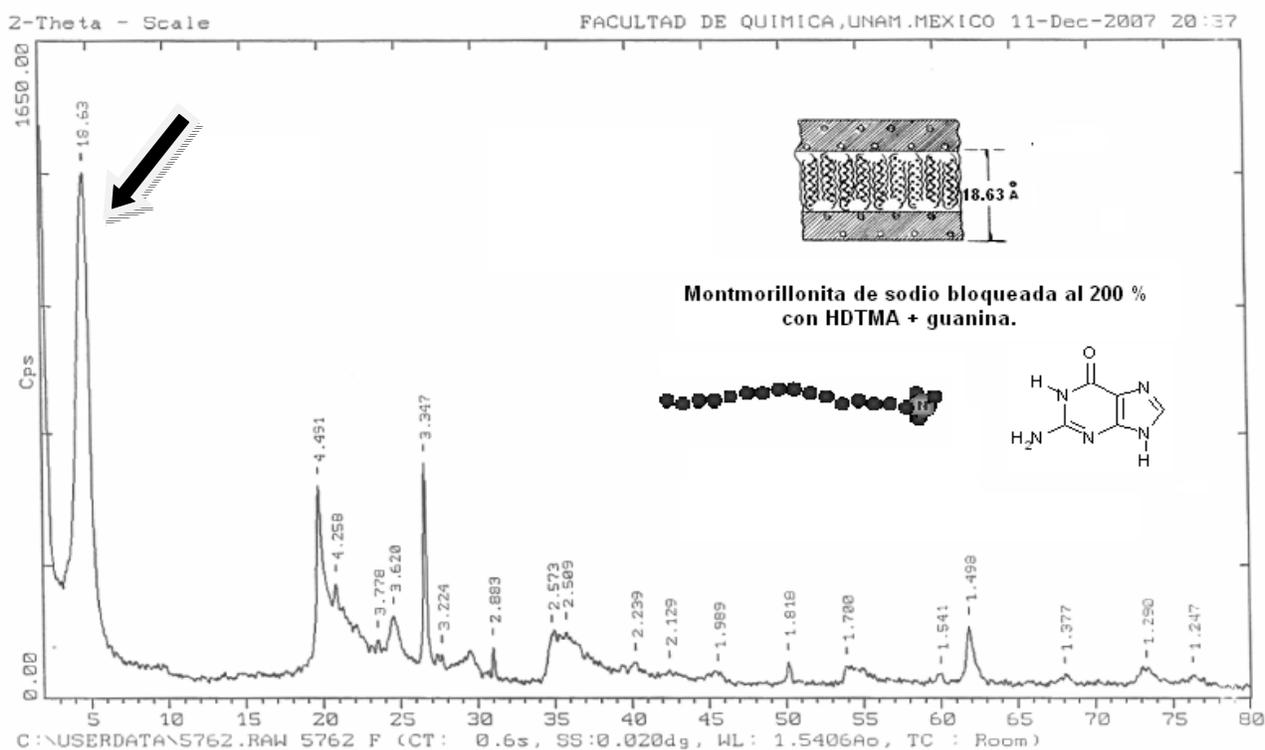


**Fig. 19. Adsorción de guanina en montmorillonita bloqueada al 0, 50, 100 y 200% en canales interlaminares con HDTMA a pH=2.**

**Tabla 2. Resultados de adsorción de guanina en montmorillonita bloqueada al 0, 50, 100 y 200% en canales interlaminares con HDTMA**

% de bloqueo de la arcilla con HDTMA	% de adsorción de guanina en arcilla
0	98
50	60
100	30
200	20

Se enviaron a análisis de difracción de rayos X las muestras con los diferentes porcentajes de bloqueo a las que se le adsorbió la guanina (Fig.20). En la Tabla 3 se comparan los valores de las reflexiones en el ángulo  $2\theta \approx 7-8$ , con la arcilla bloqueada antes y después de la adsorción de guanina de sólo los puntos límite del experimento, es decir al 0 y al 200% del bloqueo.



**Fig. 20.** Difractograma de montmorillonita bloqueada al 200% con HDTMA y guanina adsorbida a pH = 2.

**Tabla 3.** Resultados de los difractogramas antes y después de la adsorción de guanina en montmorillonita de sodio sin bloquear y bloqueada en los canales interlaminares

% de bloqueo en el canal interlaminar	Reflexión en el ángulo $2\theta \approx 7-8$ , antes de adsorción de guanina (Å)	Reflexión en el ángulo $2\theta \approx 7-8$ , después de la adsorción de guanina (Å)
0	11.09	12.04
200	18.67	18.63

A pesar de que el análisis de espectroscopía IR, resulta complicado interpretar debido a que las bandas características para cada compuesto presente (montmorillonita, HDTMA y guanina), están muy cercanas una de las otras, ya que presentan los mismos grupos funcionales, y que además las interacciones entre estos provoca que se corran las bandas, lo cual da como resultando que se hagan más anchas, se llevo a cabo el análisis, el cual dio los siguientes resultados (Fig.21):

1. Una banda ancha en  $3415\text{ cm}^{-1}$  (2), que corresponde a la unión de la banda correspondiente al enlace  $3300\text{ cm}^{-1}$  del enlace N-H (en la guanina) y la del enlace O-H (presente en la arcilla), en  $3460\text{ cm}^{-1}$ .
2. Las bandas en  $2923\text{ cm}^{-1}$  y  $2850\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a los  $-\text{CH}_3$  y los  $-\text{CH}_2$ , grupos funcionales presentes en el HDTMA.
3. Una banda ancha en  $1650\text{ cm}^{-1}$  (1), que corresponde a la unión de la banda de la interacción arcilla-agua en  $1636\text{ cm}^{-1}$ , junto con la banda del carbonilo presente en la guanina en  $1646\text{ cm}^{-1}$ .
4. La banda característica del enlace N-C, en  $1424\text{ cm}^{-1}$ , la cual se ve más intensa debido a que puede reflejar la interacción de este enlace por duplicado, éste enlace está presente tanto en el HDTMA como en la guanina.
5. Por último, la banda del enlace Si-O en  $1045\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a la montmorillonita, la cual se caracteriza por ser una banda muy ancha.

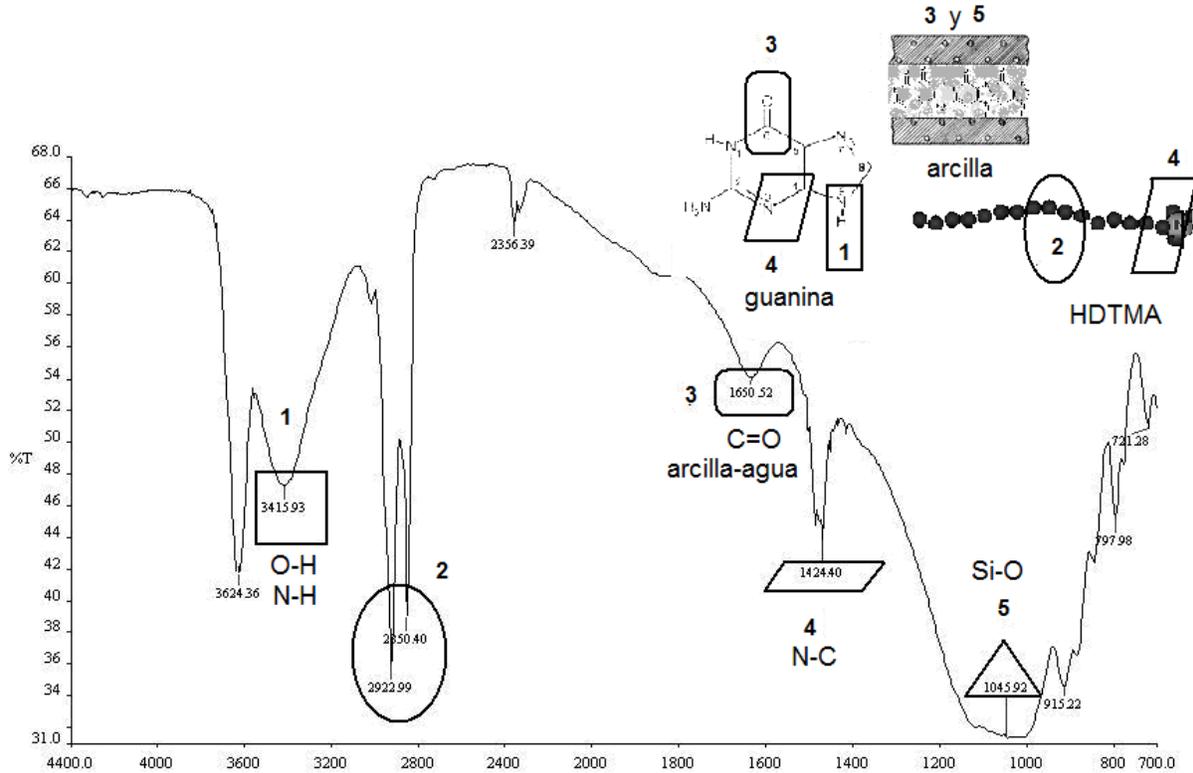


Fig. 21. Espectro de infrarrojo de la montmorillonita de sodio bloqueada al 100% en los canales interlaminares con HDTMA y guanina adsorbida.

### 5.3 Experimentos de adsorción de guanina en arcilla bloqueada en las orillas con trifosfato de pentasodio.

#### 5.3.1 Bloqueo de las orillas de la arcilla con trifosfato de pentasodio.

Los fosfatos tienen una carga negativa que favorece que se adsorban en las orillas de la arcilla, evitando que otras moléculas se unan en esta parte. Por ello, se llevaron a cabo experimentos de adsorción de guanina, asegurándonos que la guanina no se adsorbería en este sitio.

A pesar de que se tiene la seguridad de que por una repulsión de cargas los fosfatos no entran en el canal interlaminar, se enviaron a difracción de rayos X las muestras a las que se les adsorbió trifosfato de pentasodio (0.1 y 0.05 M).

En la Fig. 22a, se muestra el difractograma de la montmorillonita sin tratamiento y en la Fig. 22b, se observa la arcilla bloqueada en las orillas con fosfatos al 0.1 M. Se observa que el valor del canal interlaminar no se modifica. La reacción que favorece la adsorción de fosfatos a la arcilla, es la siguiente (Colín, 2007):

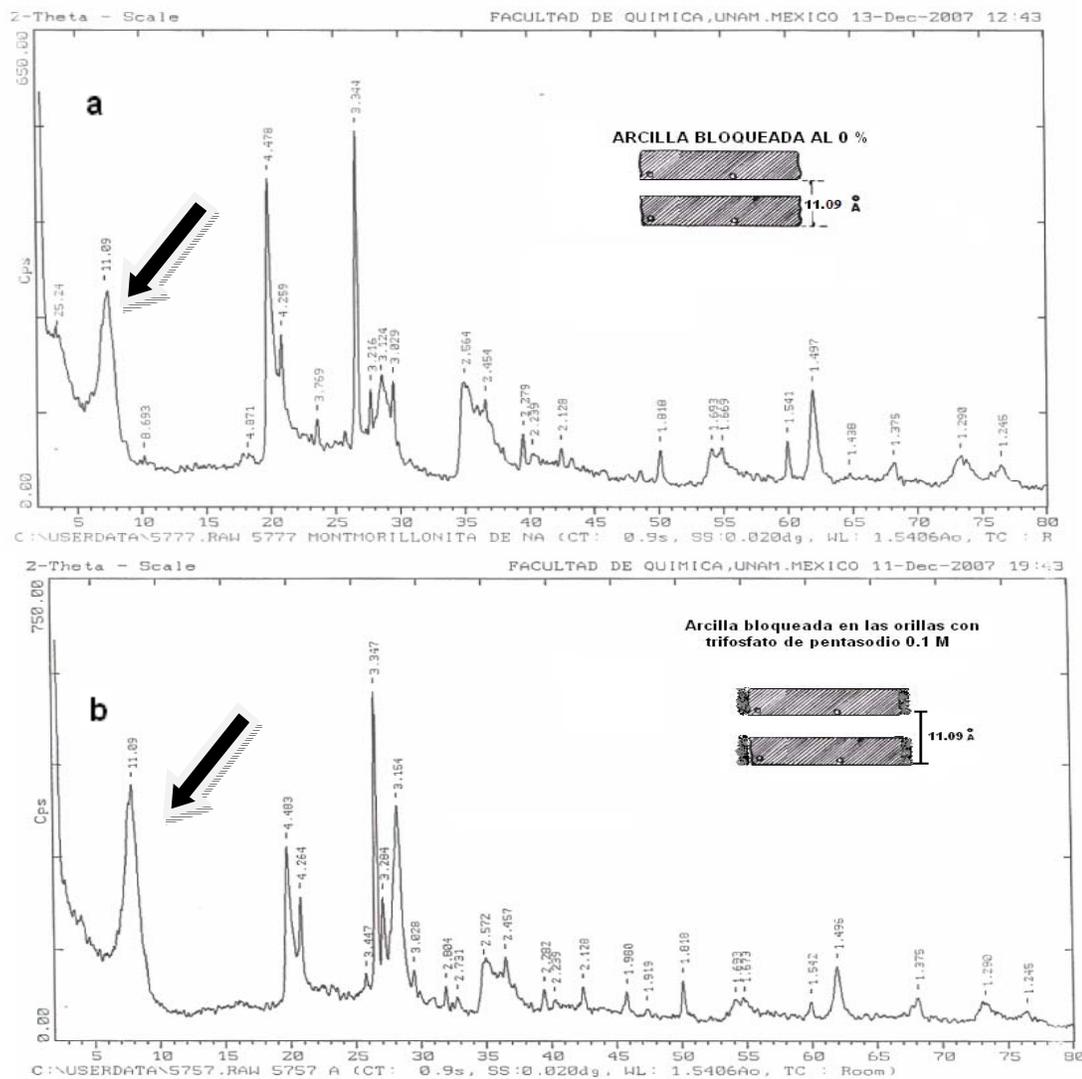
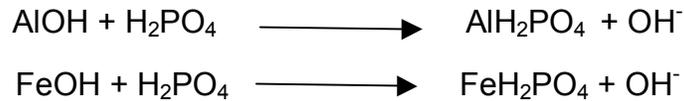
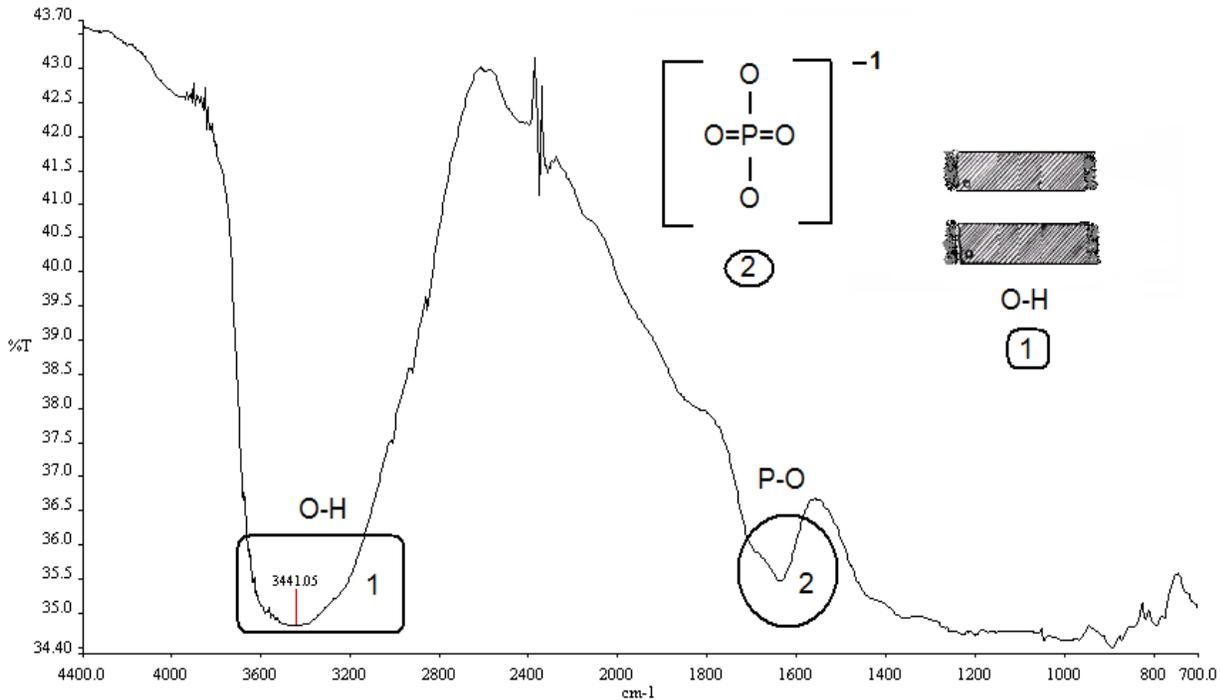


Fig. 22 a) Arcilla sin bloqueo en las orillas b) Arcilla bloqueada en las orillas con fosfatos.

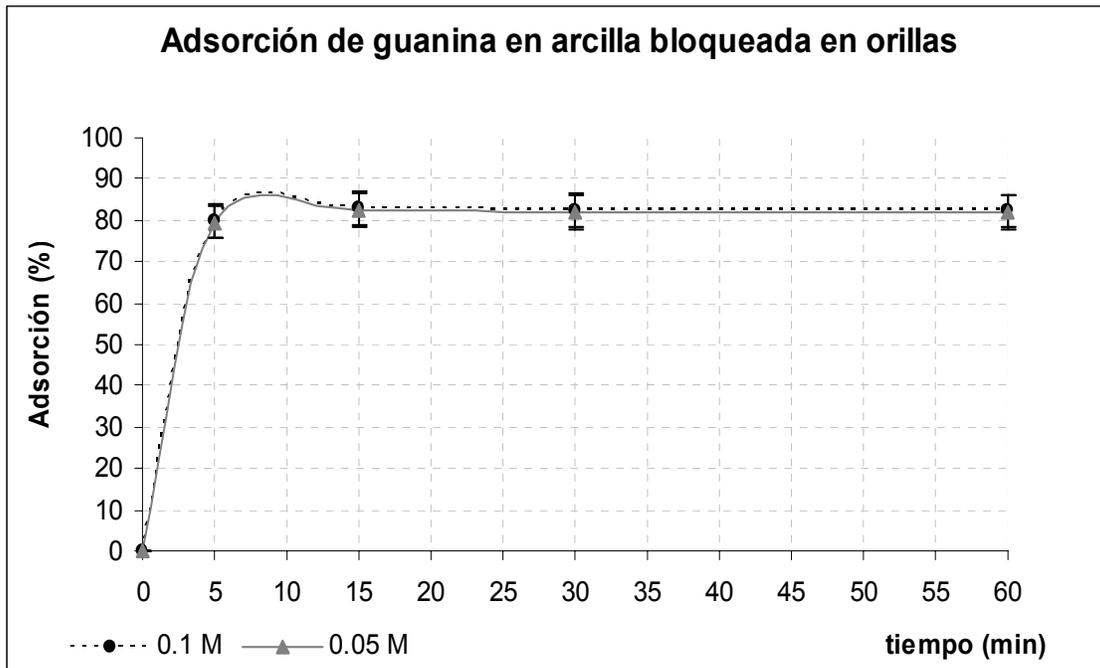
El análisis de espectroscopía IR (Fig.23), sólo arrojó dos bandas importantes, la que corresponde al grupo fosfato (2), que aparece entre los 1600-1740  $\text{cm}^{-1}$ , y la que pertenece al grupo O-H de la arcilla, en 3300  $\text{cm}^{-1}$ (1).



**Fig. 23. Espectro de infrarrojo, de la arcilla bloqueada en las orillas con trifosfato de pentasodio (0.1M)**

### 5.3.2 Adsorción de guanina en la arcilla bloqueada en las orillas con fosfatos.

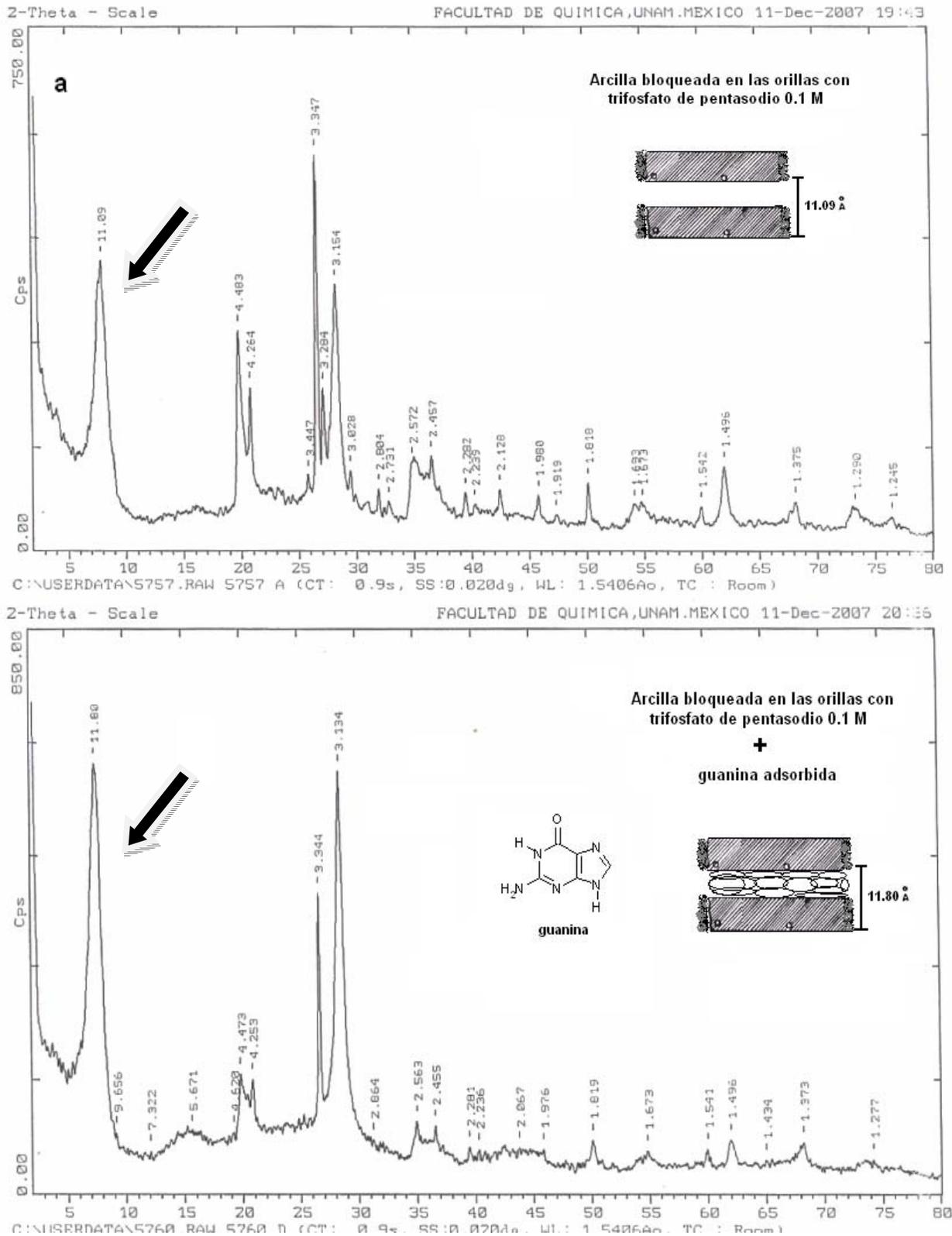
Al adsorber la guanina en la montmorillonita de sodio bloqueada en las orillas con disoluciones 0.05 y 0.1 M de trifosfato de pentasodio, se obtuvo que la guanina se adsorbe aproximadamente en un 80% en la arcilla, tal como se observa en la Fig. 24. Después de adsorber la guanina en la arcilla se envió a difracción de rayos X, sólo la arcilla bloqueada con 0.1 M de trifosfato de pentasodio (Fig.25 a y 25 b), ya que el comportamiento fue el mismo con ambas, obteniendo los resultados que se muestran en la Tabla 4.



**Fig.24. Adsorción de guanina en montmorillonita de sodio bloqueada en las orillas con trifosfato de pentasodio.**

**Tabla. 4. Bandas características en el difractograma de rayos X antes y después de la adsorción de guanina a la arcilla.**

Disolución de trifosfato de pentasodio (M)	Reflexión en el ángulo $2\theta \approx 7-8$ , antes de adsorción de guanina (Å)	Reflexión en el ángulo $2\theta \approx 7-8$ , después de la adsorción de guanina (Å)
0.1	11.09	11.86



El análisis de espectroscopía IR, mostró la banda característica del enlace C=O (1), que se encuentra en la amida de la guanina, la cual aparece en  $1645\text{ cm}^{-1}$ , a la cual se le puede adicionar la del grupo fosfato, que aparece en el intervalo de  $1600\text{ cm}^{-1}$  a  $1740\text{ cm}^{-1}$ . Por tanto, podemos asegurar que la guanina está adsorbida a la arcilla, lo cual concuerda bien con los resultados del análisis de difracción de rayos X. Además, se muestra una banda en  $3441\text{ cm}^{-1}$  (2), que es una banda muy ancha, y se puede atribuir al enlace N-H, de la guanina, y al enlace O-H, presente en la arcilla. Se muestra en  $1370\text{ cm}^{-1}$  (4) una banda que es característica del enlace P=O, que es muy pequeña debido a la banda que aparece en  $1045\text{ cm}^{-1}$  (3), siendo una característica de la montmorillonita y que pertenece al enlace Si-O (Fig. 26)

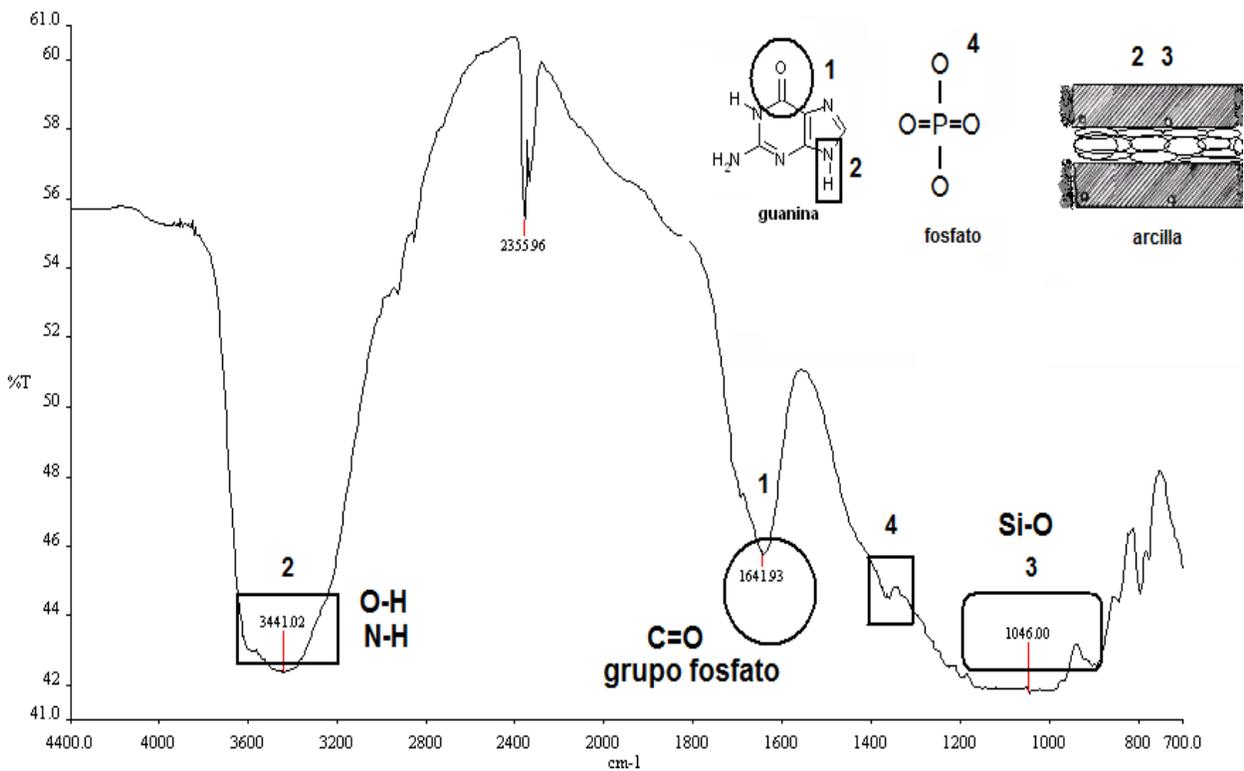


Fig. 26. Espectro de infrarrojo de la adsorción de guanina a la montmorillonita bloqueada en las orillas con polifosfatos.

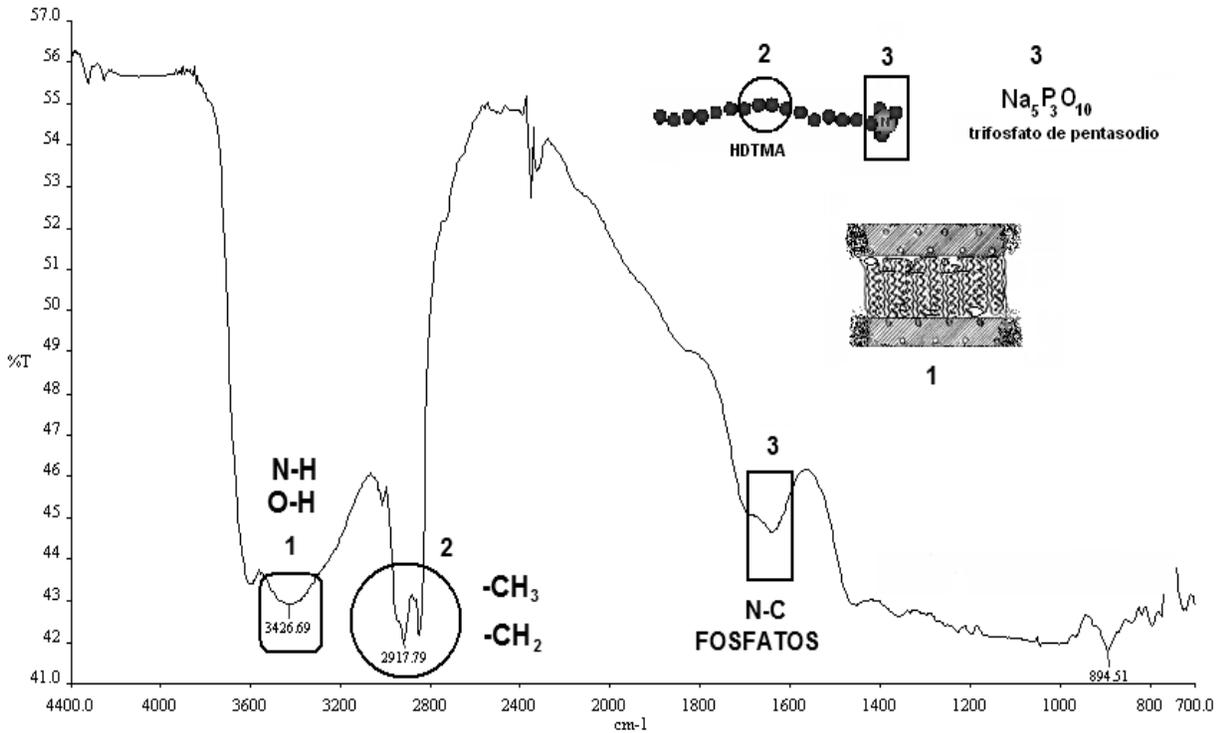
#### **5.4 Experimentos de adsorción de guanina en arcilla bloqueada tanto en canales interlaminares como en orillas.**

##### 5.4.1 Bloqueo de arcilla tanto en canales interlaminares como en orillas.

Mientras se llevaba a cabo el desarrollo experimental, surgió la idea de intentar bloquear la arcilla en los dos posibles sitios de adsorción de guanina (canales y orillas), para posteriormente llevar a cabo experimentos de adsorción. Para lo cual a la arcilla bloqueada en los canales al 200% se le adsorbieron en las orillas fosfatos, para así lograr bloquear los dos sitios de adsorción

Para comprobar que los fosfatos se adsorbieron a la arcilla y el HDTMA se conservó adsorbido, se analizó mediante espectroscopía IR, monitoreando principalmente, la banda que corresponde al grupo fosfato ( $1600\text{ cm}^{-1}$  a  $1740\text{ cm}^{-1}$ ), y las correspondientes a los enlaces  $-\text{CH}_3$  y los  $-\text{CH}_2$  ( $2923$  y  $2850\text{ cm}^{-1}$ ) (Fig. 27). Además de que nos podemos asegurar mediante el análisis de difracción de rayos X que el HDTMA no se desorbió durante la adsorción de los fosfatos debido a que la reflexión característica en el ángulo  $2\theta \approx 7-8$  no se modificó, siendo de  $18.67$  (Fig.29).

Además, en el espectro de infrarrojo se observan las siguientes bandas importantes: en  $3426\text{ cm}^{-1}$  (1) aparece una banda ancha, la cual corresponde a la suma de los enlaces O-H (de la arcilla) y los del enlace N-H (del HDTMA), la banda de los  $-\text{CH}_3$  y  $-\text{CH}_2$  (2) del HDTMA, en  $2900\text{ cm}^{-1}$  y  $2800\text{ cm}^{-1}$ . Por último, en  $1640\text{ cm}^{-1}$ , aparece una banda muy ancha, la cual puede ser la suma de los enlaces N-C del HDTMA y la del grupo fosfato.

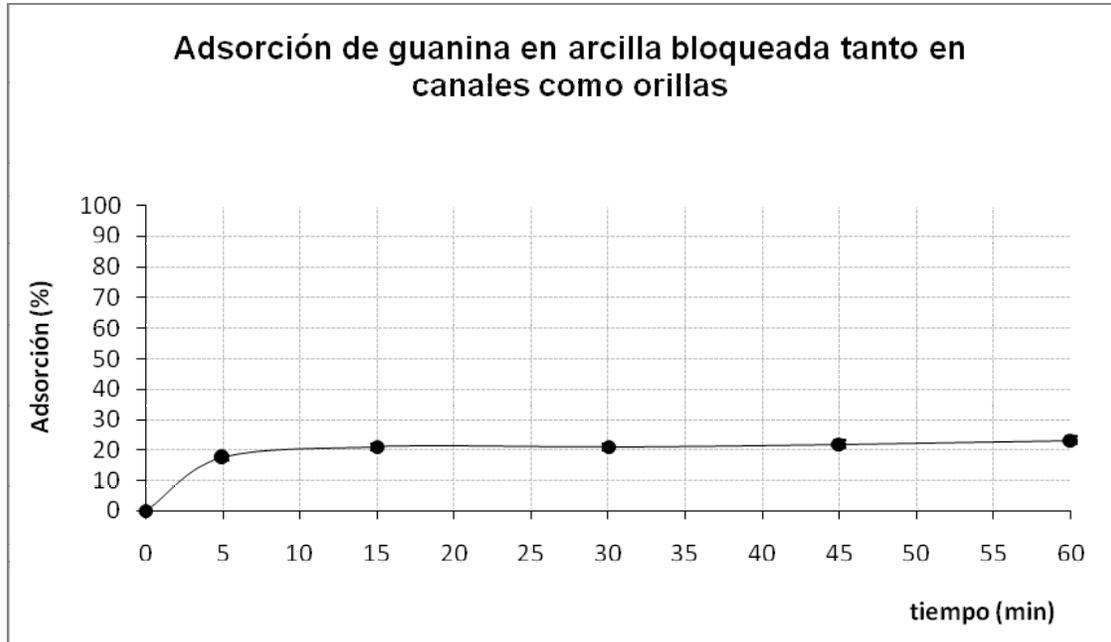


**Fig. 27. Espectro de infrarrojo de la arcilla bloqueada tanto en canales interlaminares (HDTMA), como en las orillas (Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)**

5.4.2 Experimentos de adsorción de guanina en arcilla totalmente bloqueada.

Se adsorbió guanina a pH = 2 en la arcilla bloqueada en canales interlaminares y orillas y se obtuvo como resultado la adsorción de guanina aproximadamente en un 20%, tal como se muestra en la Fig. 28. Para conocer el lugar en que la guanina se está adsorbiendo, aún con el bloqueo de ambos sitios, se analizaron las muestras mediante difracción de rayos X (Fig. 29).

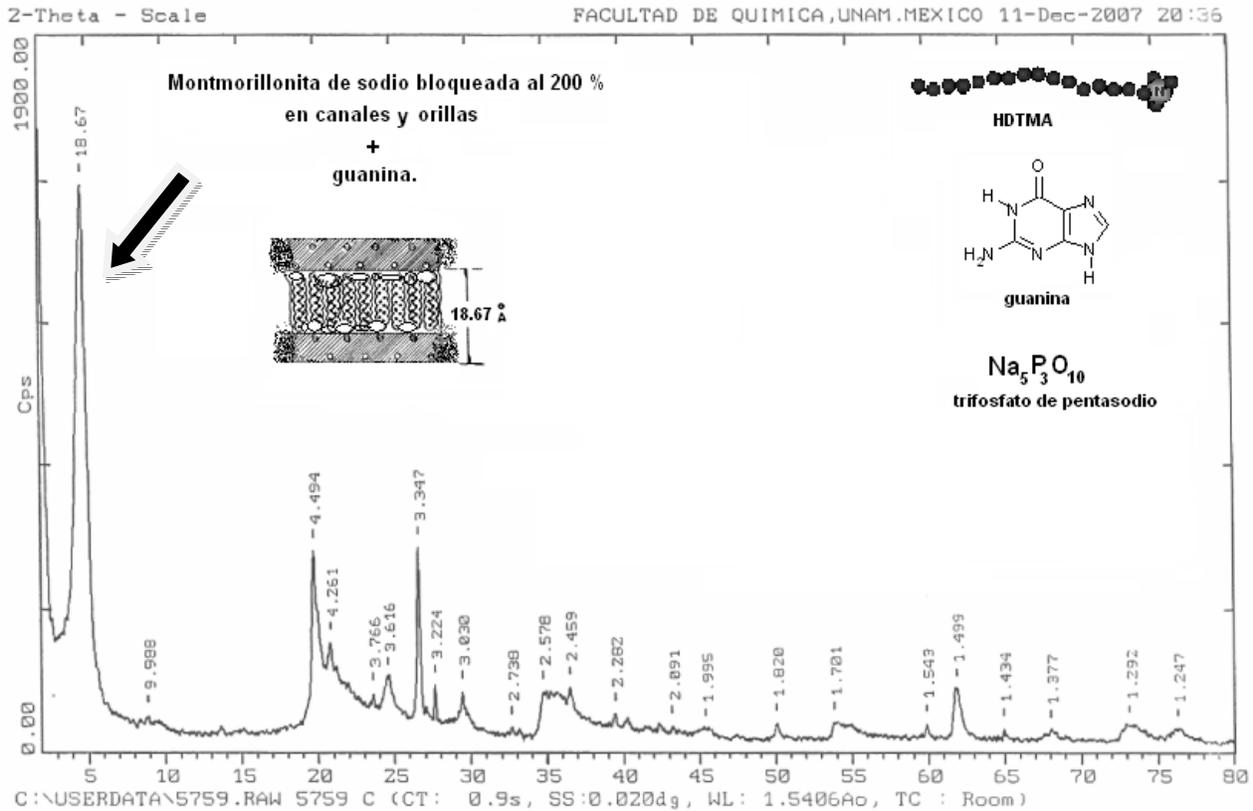
Si la guanina se adsorbe en los canales interlaminares, se esperaría un incremento en el canal interlaminar, lo cual no ocurrió como se muestra en la Tabla 5.



**Fig.28. Adsorción de guanina a pH 2 en arcilla bloqueada en canales y orillas.**

**Tabla 5. Bandas características en el difractograma de rayos X antes y después de la adsorción de guanina en la arcilla bloqueada tanto en canales interlaminares como en orillas.**

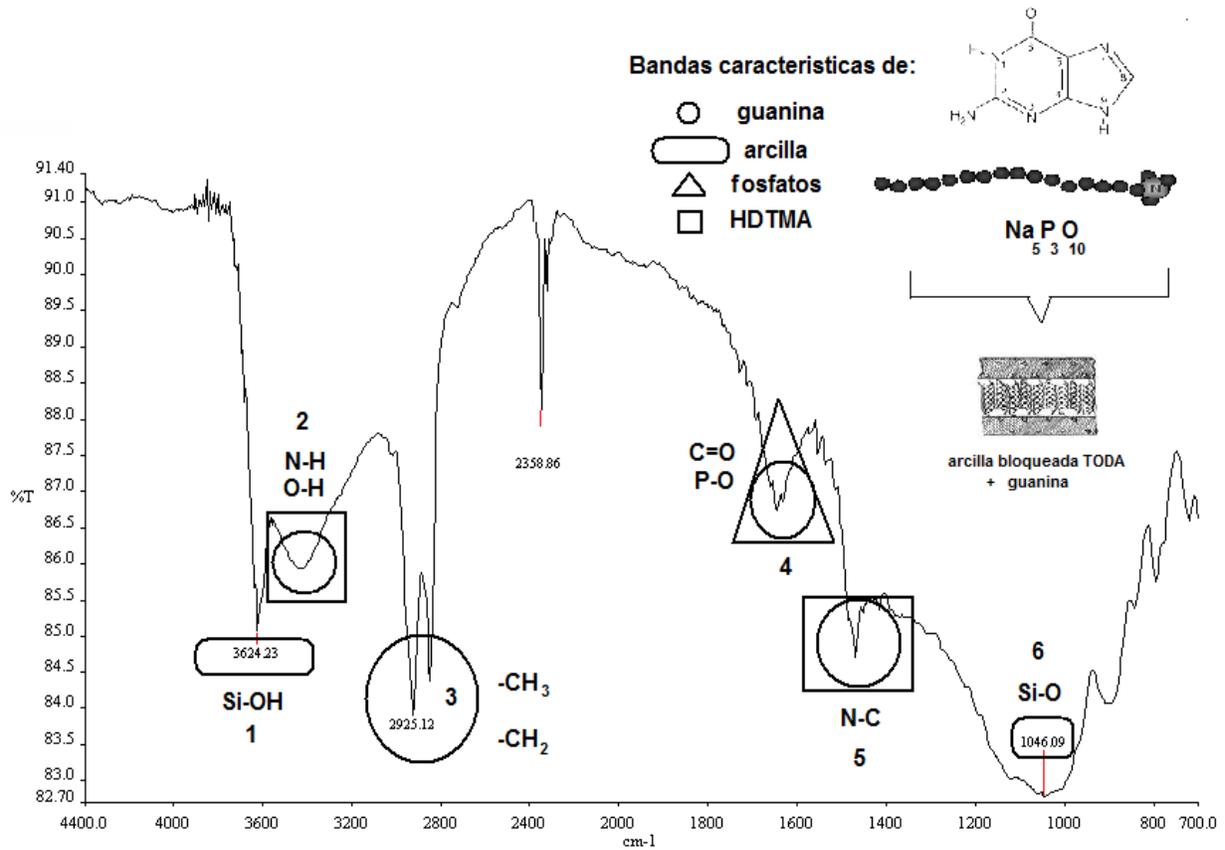
	Reflexión en el ángulo $2\theta \approx 7-8$ , antes de adsorción de guanina (Å)	Reflexión en el ángulo $2\theta \approx 7-8$ , después de la adsorción de guanina (Å)
Arcilla totalmente bloqueada en canales y orillas.	18.67	18.67



**Fig. 29. Difractograma de montmorillonita bloqueada tanto en canales como en orillas antes y después de adsorber guanina a pH = 2.**

Al finalizar este experimento, se analizó la muestra mediante espectroscopía IR (Fig.30). El análisis se vuelve más difícil de interpretar, debido a que en este nuevo experimento no sólo se tiene a la arcilla bloqueada en un sitio, si no en ambos (canales y orillas). Lo anterior implica identificar cuatro compuestos. Estos presentan algunos grupos funcionales en común y, por tanto, las bandas solo se ensanchan y/o alargan. Por ejemplo:

1. La banda que aparece en  $3624\text{ cm}^{-1}$ , es una banda característica de la montmorillonita, es de alargamiento del enlace Si-OH, presente en las capas tetraédricas de la arcilla.
2. La banda ancha que aparece entre  $3300\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ , corresponde a los enlaces N-H, presente en la guanina ( $3300\text{ cm}^{-1}$ ) y a los enlaces O-H, que están presentes en la arcilla ( $3460\text{ cm}^{-1}$ ).
3. Las bandas que nos ayudaron a determinar que el HDTMA estaba presente en la arcilla son las de  $\text{-CH}_3$  y  $\text{-CH}_2$ , en  $2930$  y  $2850\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente, debido a que la guanina contiene el mismo grupo funcional que el HDTMA, por tanto, estos eran los grupos que nos ayudaban a diferenciar entre uno y otro.
4. En  $1650\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente, aparece una banda, que se puede atribuir a dos grupos funcionales, el primero es el enlace de alargamiento entre el C=O, presente en la guanina ( $1646\text{ cm}^{-1}$ ) y el segundo, son los fosfatos los cuales tienen una banda característica dentro del intervalo de  $1600$  a  $1740\text{ cm}^{-1}$ .
5. En  $1450\text{ cm}^{-1}$ , aparece una banda la cual corresponde al enlace N-C, sólo que este enlace, está presente tanto en la guanina como en el HDTMA. Por tanto, es una banda que se puede apreciar, a pesar de que esta cerca de la banda ancha característica del enlace Si-O, en  $1040\text{ cm}^{-1}$ .
6. Por último, se observa la banda que corresponde al enlace Si-O, presente en la montmorillonita en  $1046\text{ cm}^{-1}$ .



**Fig. 30. Espectro de infrarrojo de la adsorción de la guanina a pH 2, en arcilla bloqueada en ambos sitios (canales y orillas).**

## **6. Análisis de resultados y discusión.**

### **6.1 Experimentos de adsorción de guanina en arcilla no tratada.**

Como se sabe, actualmente se ha reconocido el papel que pudieron desempeñar las superficies minerales (carbonatos, fosfatos o silicatos) en la evolución química. Estas pudieron funcionar como catalizadores, como agentes concentradores de moléculas orgánicas y como protectores a la radiación. Sin embargo, es importante mencionar que en este trabajo se decidió utilizar montmorillonita de sodio debido a su alta abundancia, pureza y distribución en la Tierra, además de que es una de las arcillas con mayor intercambio catiónico y alta capacidad de adsorción y superficie específica, lo cual pudo contribuir a la auto-organización de los biomonómeros para posteriormente formar sus correspondientes polímeros. Otro aspecto interesante es que se pueden formar fácilmente en la Tierra, mediante diferentes mecanismos: intemperismo, sedimentación y diagénesis, según Harder en 1986. (Colín, 2007).

A pesar de que se han citado una gran cantidad de trabajos de adsorción de moléculas orgánicas en minerales arcillosos, ninguno ha determinado las condiciones óptimas y lo más cercanas a las condiciones prebióticas de la adsorción de la guanina en la montmorillonita de sodio. En ninguno se han utilizado arcillas a las cuales no les hayan intercambiado iones (para hacerlas catalíticamente mejores) o bien, en las que no hayan usado amortiguadores (para mantener constante el pH durante las reacciones), lo cual implica otros fenómenos que podrían alterar la adsorción.

La base complementaria de la guanina, la citosina, presenta una adsorción en montmorillonita de sodio del 100%  $\pm$ 5, principalmente en canales interlaminares a pH 2 (Guzmán, 1996). Si he mencionado esto, es porque considero que no serviría de

mucho el que se adsorba la guanina en la arcilla, mientras que con su complementaria no ocurriera lo mismo, en un contexto de origen de la vida, en donde se ha considerado las arcillas pudieron desempeñar el papel de una enzima, recordando que una enzima es precisamente un catalizador.

#### *6.1.1 Pruebas de adsorción de guanina en arcilla.*

Como se sabe, el fenómeno de adsorción puede ser por medio de iones intercambiables. Por tanto, podemos pensar que la guanina se adsorbe en la montmorillonita de sodio intercambiando sus iones de  $\text{Na}^+$ , con la guanina protonada. Sin embargo, la disolución original de la guanina estaba a un pH básico. Por tanto, al hacer experimentos de adsorción de guanina a  $\text{pH}=9$ , se observó, que la guanina se adsorbió aproximadamente en un 30% en la arcilla, proponiendo que el fenómeno de adsorción en este caso no es por intercambio de iones sino que la arcilla aloja a la guanina mediante otro mecanismo.

Si las condiciones de los océanos primitivos, en donde se encontraba tal vez la guanina y materiales arcillosos como la montmorillonita de sodio, tuvieron un pH ácido o básico, esto no representaba un impedimento para que existiera la adsorción de guanina, ya que en ambientes alcalinos se adsorbe, en menor grado pero se sigue dando el fenómeno. Autores como Walker (1985), proponen la evaporación de agua, como consecuencia de reacciones de formación de ácido carbónico y fórmico, lo cual pudo modificar rápidamente el cambio de pH en microambientes, dando un pH muy débil.

Y una vez que la guanina está alojada probablemente en los canales interlaminares, pudo haber sido protegida de la radiación existente en ese tiempo o bien pudo esta misma radiación desencadenar reacciones utilizando como catalizador a la arcilla. Es

decir, pudieron haber pasado una serie de fenómenos favorables al tener la guanina alojada en la arcilla.

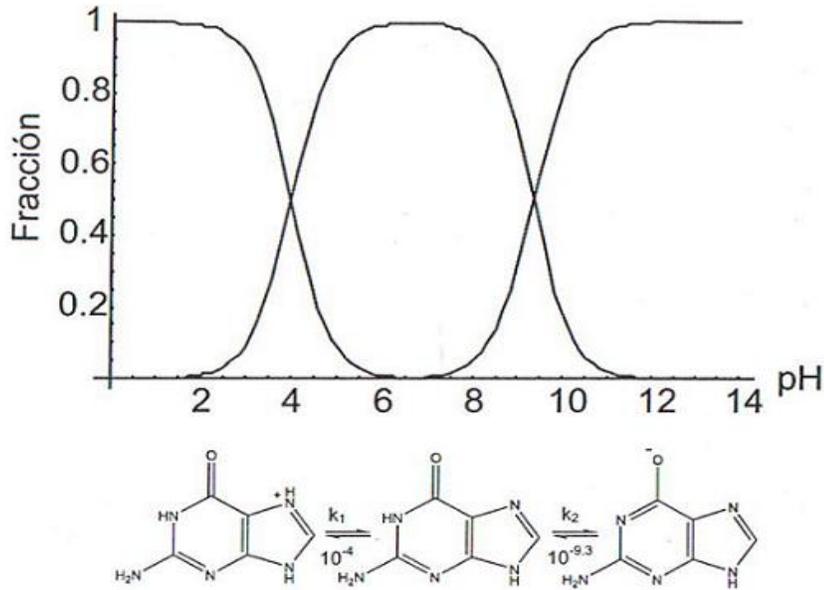
El evento más favorable pudo haber sido el aumentar la concentración de guanina (es decir, como agentes concentrantes) y de otros compuestos de importancia biológica, los cuales, según estimaciones de Oparin-Haldane, estaban en concentraciones del orden de  $10^{-9}$  M, que al paso del tiempo y después de tantos cambios que se pudieron dar en la Tierra primitiva, se favorecieron mecanismos con la participación de las arcillas, tal como lo sugirió J.D. Bernal por primera vez en 1951.

Con ayuda del coeficiente de absortividad molar (fig. 8), sabemos, que si adsorbemos una disolución  $5 \times 10^{-4}$  M de guanina a la montmorillonita de sodio a pH 2 (adsorción que se llevará seguramente a cabo en el canal interlamilar), tendremos como resultado una adsorción de guanina en concentración de  $4.59 \times 10^{-4}$  M, en tan sólo un lapso de 5 minutos. Esto demuestra que la guanina pudo haberse adsorbido a los materiales arcillosos y aumentar su concentración en un lapso de tiempo favorable. Además de que una gran porción de guanina que estuviese en la sopa primigenia, pudo protegerse de las condiciones extremas de la Tierra primitiva, por el fenómeno de adsorción.

#### *6.1.2 Determinación de pH óptimo de adsorción.*

Como se sabe, la capacidad de adsorción de las bases nitrogenadas se puede explicar si sabemos cuáles son sus especies predominantes a diferentes valores de pH. Por tanto, la adsorción de la guanina en la montmorillonita de sodio no es la excepción, tal como se describió en los resultados experimentales, la adsorción se favorece a pH ácido. Si calculamos las fracciones de las especies en función del pH, con la ayuda de los valores de pka ( $pka_1 = 4$  y  $pka_2 = 9.3$ ), podemos saber que la guanina esta

protonada en su totalidad a pH = 2 (Fig. 31) y de este modo, se intercambia fácilmente por el catión que se encuentra en el canal interlaminar (mayoritariamente Na<sup>+</sup>), razón por lo cual la adsorción de guanina se da en un 98%.



*Fracciones de las especies de Guanina en función del pH*

**Fig.31. Diagrama de distribución de especies predominantes de la guanina en función del pH, tomado de (Guzmán, 2003)**

Así mismo, auxiliándonos del diagrama de distribución de especies predominantes (Fig.31), podemos confirmar que la adsorción de guanina a pH=9 (~30%) se puede explicar mediante el fenómeno de intercambio aniónico, ya que a estos valores de pH, existe la especie neutra y aniónica en la misma proporción. Sin embargo, solo el 40% de la parte aniónica se puede adsorber en las orillas, por lo tanto existe un 10% adsorbido en la arcilla. El porcentaje remanente (10%) adsorbido, puede ser parte de la especie neutra, debido a que la guanina al ser una molécula plana puede quedar atrapada en alguna parte de la arcilla por interacciones débiles.

La guanina tiene enlaces que también contribuyen a la adsorción por la interacción que se da entre estos electrones con la capa de oxígenos de los silicatos, o por la deslocalización de cargas positivas en un área extensa; además de que tiene átomos que pueden formar puentes de hidrógeno.

Resulta importante que la guanina se pueda adsorber a este valor de pH, ya que algunos autores han propuesto que el valor del pH que tuvieron los océanos en la Tierra primitiva, fue aproximadamente de 8 (Sillén, 1967 y Mosqueira *et al*, 1996)

Sin embargo, a pH=12, se favorece la especie con carga negativa lo cual favorece el intercambio del anión, principalmente en las orillas de la arcilla, por lo cual la adsorción se da en un 20%. Además de que también se puede considerar que la guanina se introduzca en el canal interlaminar por su geometría o por interacciones débiles.

### **6.2 Experimentos de adsorción de guanina en arcilla bloqueada en los canales interlaminares con HDTMA.**

Todos los trabajos que se han publicado de adsorción de moléculas de importancia biológica con materiales arcillosos, han tenido como principal, dilucidar si se adsorbe o no las moléculas orgánicas con las arcillas. Así mismo, para este trabajo uno de los objetivos era el determinar el lugar en donde se adsorbe la guanina en la montmorillonita, para poder pensar posteriormente, cuál sería el lugar donde pudiera favorecerse el inicio de cualquier mecanismo probable de interacción entre diferentes biomoléculas. Se ha comprobado, que la adsorción de compuestos de importancia biológica en la montmorillonita, y principalmente de sodio, es muy favorecida. Sin embargo, debido a que es una esmectita, la cual se caracteriza por ser del tipo 2:1, y que además presenta un espacio entre una unidad y otra, llamado espacio interlaminar

o intersticial, en el que se encuentran cationes libres como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$  (en ese orden de abundancia) y que en las orillas presenta sitios ácidos de Lewis, en donde los cationes metálicos están disponibles para la aceptación de electrones por parte de un ligando, o ellos mismos pueden funcionar como sitio de Lewis si son aceptores electrónicos; por tanto existen dos posibles sitios de adsorción de moléculas orgánicas. Y una vez que se sabía que la guanina se adsorbía a la arcilla pero que aún no se sabía precisamente el sitio, se estableció como punto estratégico el bloqueo de una de las dos opciones, ya fuera los canales interlaminares o bien las orillas, para posteriormente realizar experimentos de adsorción de guanina y así saber en qué lugar es donde preferentemente se adsorbe.

La adsorción de sales de amonio como el HDTMA, a la montmorillonita de sodio es muy utilizada, debido a que el fenómeno es netamente de intercambio catiónico y se lleva a cabo en un 100% en el canal interlaminar, por ciertas características estructurales del mineral que hasta ahora se han mencionado. Por tal motivo, fue que se decidió bloquear total y parcialmente los canales de la arcilla con este compuesto, para tener la certeza de que si el canal ya estaba bloqueado, entonces la adsorción se estaba llevando a cabo en las orillas.

Una vez que se adsorbió guanina en las muestras de arcilla a las que se les bloquearon los canales interlaminares, los resultados dieron tal como se esperaban, a mayor porcentaje de bloqueo en el canal interlaminar, menor es la adsorción de la guanina a la arcilla.

Sin embargo, a pesar de que se bloqueó el canal interlaminar a un 200% teórico (ya que se sabía que sólo se intercambiarían los iones presentes en la arcilla, con los de la

disolución de HDTMA), la adsorción se seguía dando aproximadamente en un 20%, lo cual nos llevaba a la conclusión de que la adsorción de guanina en la montmorillonita de sodio se favorece, al 80%, en el canal interlaminar.

Las muestras que se enviaron al análisis por difracción de rayos X, no cambiaron significativamente la banda característica, la cual indica que el canal se ensancha al introducir más materia orgánica entre una unidad y otra, lo cual nos afirma que la guanina se adsorbía en las orillas de la arcilla, o mediante otro mecanismo de adsorción.

### **6.3 Experimentos de adsorción de guanina en arcillas bloqueadas en las orillas.**

Una vez que se había determinado el porcentaje de adsorción de guanina en la arcilla bloqueada en los canales interlaminares, el cual resultó ser de un 20%, se esperaba que al bloquear las orillas el porcentaje de adsorción en los canales interlaminares fueran el 80% restante y es tal como se observa en la Fig. 18.

Por lo tanto, hasta este momento se podía asegurar que el 80% de la guanina que se adsorbe a la montmorillonita está en el canal interlaminar, mientras que el 20% restante se encuentra en las orillas.

De este modo es que surgió la siguiente pregunta:

¿Se podrá adsorber guanina a la montmorillonita a pesar de que la arcilla se bloque tanto en canales interlaminares como en orillas?

#### ***6.4 Experimentos de adsorción de guanina en arcilla bloqueada tanto en canales interlaminares como en orillas.***

Al tener ciertamente bloqueados los dos sitios de adsorción de guanina a la arcilla, debido a la alta afinidad tanto del HDTMA como de los fosfatos a los canales y orillas, respectivamente; se creía, que no existiría adsorción de guanina en la arcilla. Sin embargo, no fue de ese modo, la adsorción se llevó a cabo aproximadamente en un 20%, lo que se podía explicar sólo de la siguiente manera. Al estar totalmente protonada la guanina, provoca la salida de algunas moléculas del HDTMA presentes en el canal interlaminar, quedando en esos lugares la guanina y debido a que sólo era un 20% de adsorción que se mantenía constante conforme pasaba el tiempo, el cual es el resultado de una diferencia entre la lectura de absorbancia del tubo de referencia con el resto de los tubos, se podía suponer que se estaba llevando un fenómeno de desorción del HDTMA, por el hidróxido de sodio, presente en la disolución de guanina y que en los espacios que quedaban entre los iones de sodio, que se intercambiaban, podría por su geometría, acomodarse la guanina. Sin embargo, si esto fuera posible el canal interlaminar de la arcilla debería disminuir al término del experimento, lo cual no ocurrió, quedando intacto el difractograma antes y después del experimento de adsorción. Además de que se sabe, que para poder extraer moléculas orgánicas, que se alojan en el canal interlaminar de la arcilla, es necesario hacerlo mediante un tratamiento bastante agresivo, para lo cual se usa NaOH (0.1 M) y el proceso se hace por triplicado; si bien es cierto que la disolución de guanina empleada en este trabajo fue preparada con una disolución de NaOH con una concentración  $1 \times 10^{-4} \text{M}$ , la cual no puede llevar a cabo la desorción del HDTMA.

Además, no se podía pensar en la desorción de los fosfatos que se encontraban en las orillas ya que el ión de intercambio era guanina protonada, (pH 2), la cual es afín sólo al canal interlaminar.

Por tanto, la única manera de explicar este comportamiento es por la geometría de la guanina, que es una molécula plana, y puede quedarse atrapada entre las moléculas de HDTMA que estaban ya alojadas en el canal interlaminar o bien puedan unirse a ellas mediante interacciones débiles, como por ejemplo: fuerzas de van der Waals y puentes de hidrógeno.

De todo lo antes mencionado, se puede resaltar el efecto concentrante principalmente en el canal interlaminar de la montmorillonita de sodio, de las bases nitrogenadas, en este caso la guanina, una vez que son adsorbidas. Lo cual resulta interesante ya que es un fenómeno de igual modo atractivo como el efecto de protección contra las fuentes de radiación.

Lo más interesante en este caso, es que la guanina se adsorbe en todo el intervalo de pH, lo cual, nos lleva a pensar que la adsorción se pudo llevar a cabo en cualquier microambiente existente en la tierra primitiva. Y que además su base complementaria, la citosina, se adsorbe al 100% en ambientes de acidez. Lo cual nos indica que si ambas pueden llegar a adsorberse y por tanto aumentar su concentración, y posteriormente de algún modo llevar a cabo reacciones de polimerización, haría más fácil por complementariedad de bases (por interacciones de puentes de hidrógeno) comenzar a construir una parte de las moléculas más importantes en el contexto de la vida, llámese ácidos nucleicos.

Si bien es cierto, que para poder asegurar que las arcillas pudieron llevar a cabo el papel de una enzima para la formación de las moléculas de importancia biológica en la Tierra primitiva, es un tema en el cual existen más preguntas que respuestas, no está de más verlo como una posible opción, tal como lo han visto otros autores partiendo de la teoría de J.C. Bernal en 1951.

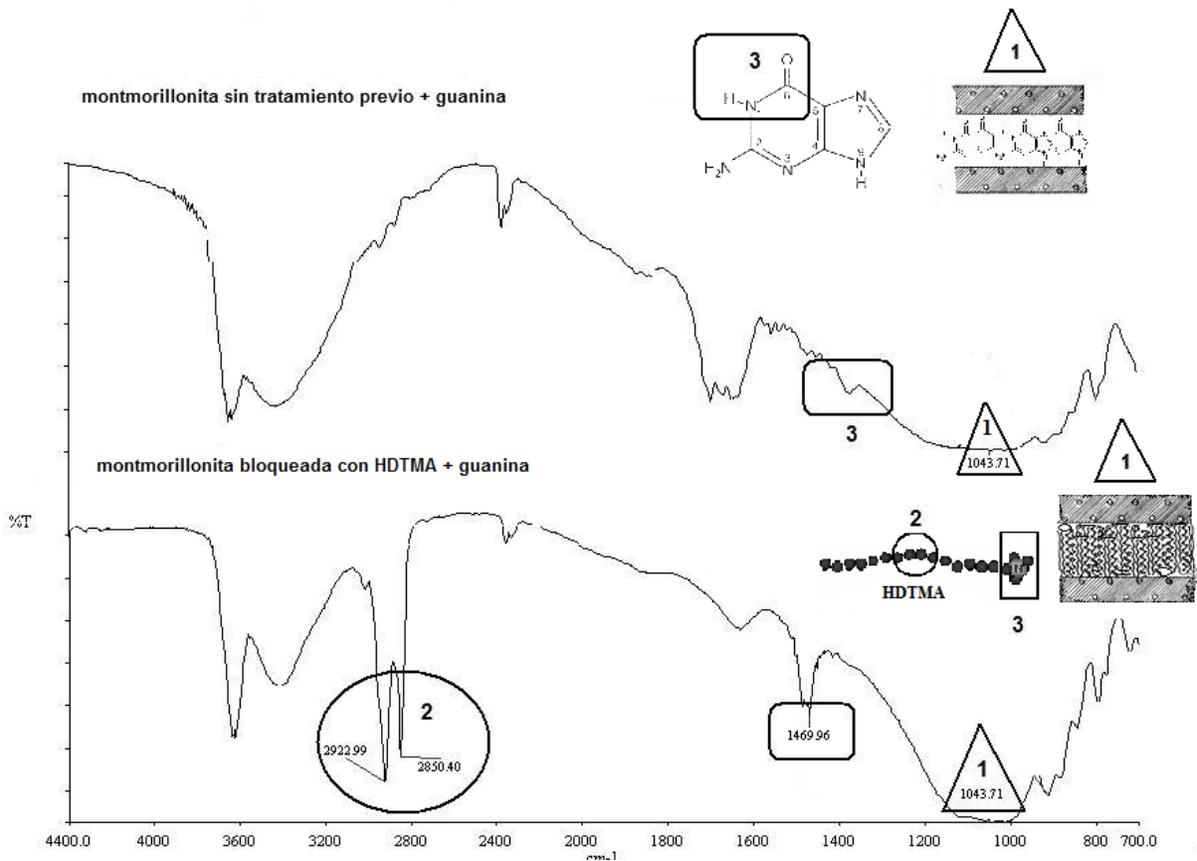
## **6.5 Espectroscopía Infrarrojo.**

### *6.5.1 Adsorción de guanina en arcilla bloqueada en canales interlaminares.*

El análisis de espectroscopía infrarrojo para estos experimentos, fue difícil, debido a que las bandas características de la montmorillonita, la guanina y el HDTMA (con el que se bloquearon los canales) , tienen grupos funcionales en común y por ende, las bandas solo se ensanchan y/o alargan(Fig.32).

Para identificar cada compuesto en la arcilla, se eligió una banda característica y propia de cada compuesto para su monitoreo. La banda que corresponde a la arcilla, independiente de cualquier banda perteneciente a la guanina y/o al HDTMA, es la que aparece aproximadamente en  $1045\text{ cm}^{-1}$ , del enlace Si-O (1) , mientras que la banda correspondiente al HDTMA, independiente a cualquier banda perteneciente a la guanina y/o arcilla, son las de  $-\text{CH}_3$  y  $-\text{CH}_2$ , en  $2930$  y  $2850\text{ cm}^{-1}$ (2), aunque la guanina no posee ninguna banda independiente como la arcilla y el HDTMA, con la que podamos monitorearla, una banda que es importante mencionar es la que aparece en  $1469\text{ cm}^{-1}$  (3), la cual pertenece al enlace N-C(presente en el HDTMA y en la guanina), sin embargo, no se puede diferenciar si pertenece al enlace N-C del HDTMA o de la guanina, razón por la cual, en esta parte del trabajo es muy importante el análisis de

espectroscopía UV y el de difracción de rayos X, los cuales jugaron un papel fundamental en la caracterización y cuantificación de la guanina adsorbida en la arcilla.

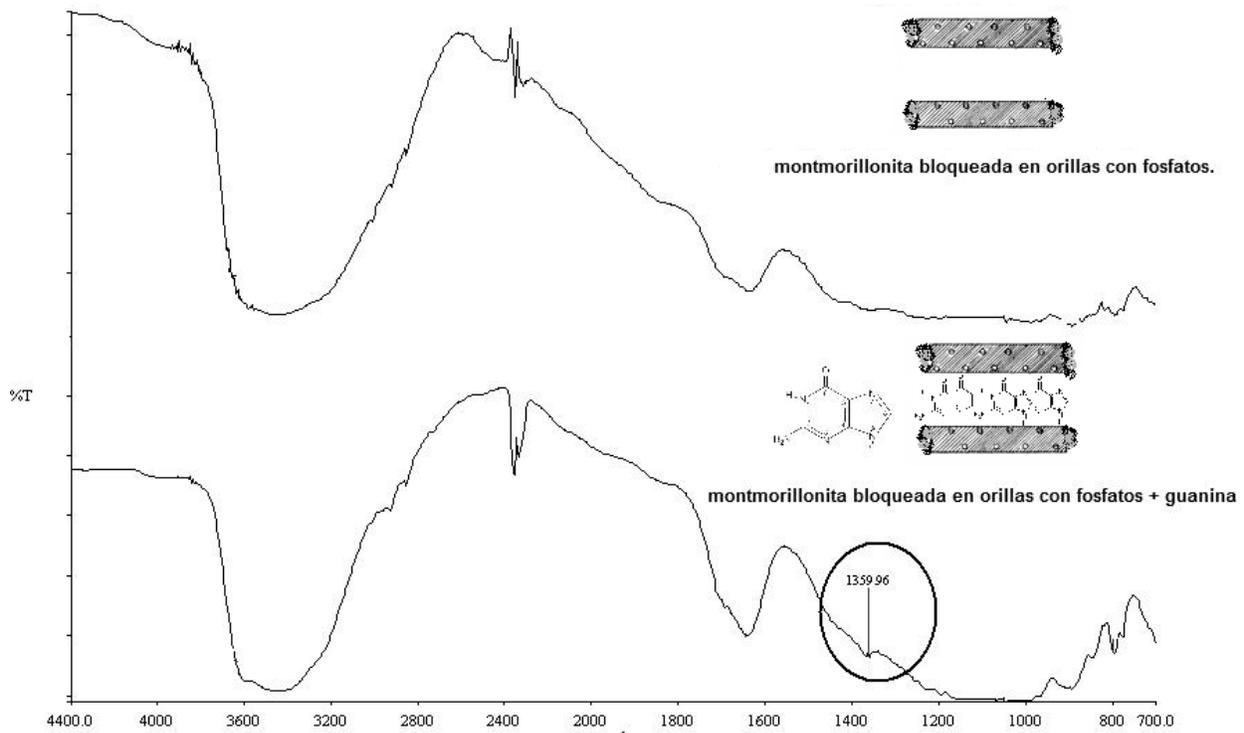


**Fig. 32.** Diferencias de la adsorción de la guanina en montmorillonita sin tratamiento y la bloqueada en los canales interlaminares.

### 6.5.2 Adsorción de guanina en arcilla bloqueada en orillas.

Para comprobar la adsorción de la guanina en las orillas de la arcilla, se analizó las muestras mediante el análisis de espectroscopía IR, monitoreando las bandas que corresponden a los grupos funcionales presentes en la arcilla, la guanina y el fosfato. Sin embargo, esta técnica no resultó de gran ayuda para comprobar que la guanina está presente en la arcilla, ya que la cantidad de guanina presente en la arcilla es

pequeña, por tanto, la banda del enlace N-C de la guanina ( $1469\text{ cm}^{-1}$ ) es poco perceptible, debido a la presencia de la banda del enlace Si-O en  $1045\text{ cm}^{-1}$  (Fig.33).



**Fig. 33. Diferencias de la adsorción de la guanina en montmorillonita bloqueada en orillas.**

La adsorción de la guanina en la arcilla bloqueada en los dos sitios posibles se pudo monitorear mediante espectroscopía UV (del 20%), debido a la disminución de la absorbancia entre la disolución de guanina inicial respecto a la final. La difracción de rayos X, confirma que la adsorción de guanina en esta parte del experimento no se llevo a cabo en los canales interlaminares, ya que la distancia interlaminar entre la arcilla totalmente bloqueada, antes y después de la adsorción mostró las mismas distancias (Tabla 5).

## 7. Conclusiones.

El presente trabajo, fue para enfatizar la participación de las arcillas en el origen de la vida. Así estos estudios determinan que la adsorción de la guanina se lleva a cabo en los dos sitios de adsorción de la montmorillonita de sodio, en los canales interlaminares como en las orillas.

El lugar preferencial (~80%) son los canales interlaminares por un mecanismo de intercambio iónico, sin dejar a un lado la gran aportación de interacciones débiles, como las de van der Waals y puentes de hidrógeno, debido a la geometría que presenta esta base púrica.

Un 20% de la guanina que se adsorbe, se adsorbe en otro sitio y por otro mecanismo, todo esto debido a las propiedades que presenta, ya que bloqueada la arcilla en ambos sitios posibles de adsorción se sigue adsorbiendo la guanina a la montmorillonita de sodio.

La adsorción de la guanina en la montmorillonita de sodio tiene una ventaja hacia las demás bases nitrogenadas en el marco de la teoría de evolución química, y esta es que se adsorbe en todo el intervalo de valores de pH, desde un pH ácido hasta un valor básico; sin embargo, el mayor porcentaje de adsorción se da a pH=2. El fenómeno de adsorción se lleva a cabo desde los 5 minutos en que se ponen en contacto la disolución con la arcilla; tiempo insignificante con respecto a los millones de años que se cree pudieron haberse formado las moléculas de importancia biológica.

Se demostró que la guanina al adsorberse en la arcilla, efectivamente se concentra, lo que resulta un dato importante ya que al aumentar su concentración, aumenta la probabilidad de que pudiese haber participado en reacciones de polimerización, al irse uniendo a ella por complementariedad pequeños oligonucleótidos. Tal como lo sugiere Mosqueira y sus colaboradores, con su modelo de cadenas de Markov.

Una vez que se sabe que la guanina se aloja principalmente en el canal interlaminar, se puede explicar el porqué es que la arcilla le brinda a esta molécula un efecto protector a la radiación, tal como lo sugirió por primera vez Bernal en 1951, y lo cual se comprueba en el trabajo de Guzmán Marmolejo en el 2006.

Es importante mencionar que las ventajas de este trabajo, son la utilización de arcillas no tratadas, es decir, sin enriquecimiento o cambio de catión, para volverlas mas reactivas y en su lugar trabajar con arcillas que se sabe abundaron en la Tierra primitiva; así como, el no utilizar amortiguadores de pH, los cuales no se tiene ni siquiera la sospecha de que hubiesen existido.

De todo lo anterior, podemos terminar destacando la participación de las arcillas, como sistemas complejos, los cuales no se sabe mediante que mecanismos, pudieron llevar a la formación de materia de importancia biológica; actuando como agentes concentrantes, orientadores de reacciones químicas y/o como catalizadores.

## 8. Bibliografía.

- Bada, J.L. y A. Lazcano. 2003. Prebiotic soup. Revisiting the Miller experiment. Science. **300**:745-746.
- Kosak, M. y L. Domka. 2003. Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite. Journal of Physics and chemistry of solids. **65**:441-445.
- Cai, P., K. Hoang, X. Zhang y H. Chen. 2005. Adsorption of DNA on clay minerals and various colloidal particles from an Alfisol. Soil Biology and Biochemistry. **38**:471-476.
- Sillen, L.G. 1967. Master variables and activities scales. En: Gould, R.F. (ed) Equilibrium Concepts in Natural Water Systems, Advances in Chemistry Series No.67, Washington, American Chemical Society, p.45-46.
- Armstrong, D. E y J. Chesters. 1964. Soil. Science. **98**:39.
- Bernal J. D. 1947. The Physical basic of life. Proceeding of the Physical Society. **69**:537-558.
- Burton, F.G. y W. F. Newman. 1971. Currents in Mod. Bio. **4**:47.
- Chang, S. 1994. The planetary setting of prebiotic evolution. En: Early Life on Earth. Nobel Symposium No.84. Columbia University Press. New Cork, p.10-23.

- Colín, G.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, G.M. (2007). Implicaciones biológicas del material orgánico complejo formado en simulaciones de laboratorio de núcleos cometarios. Tesis Doctoral. Posgrado en Ciencias Biológicas. UNAM. México.
- J. Cortez y Schnitzer M. 1981. Reactions of nucleic acid bases with inorganic soil constituents. Soil Biology and Biochemistry. **13**:173-178.
- Could, P. E. 1977. Atmospheric and Hydrospheric Evolution on the Primitive Earth. En: The Archean Search for the Beginning. Mc all G. J. H. ed. Dowden Hutchinson & Ross Inc. Estados Unidos, p. 29-36.
- Ding, X. y S.M. Henrichs. 2002. Adsorption and desorption of proteins and polyamino acids by clay minerals and marine sediments. Marine Chemistry. **77**:225-237.
- Draganić, I. G. y Z. D. Draganić. 1978. Radioactivity and Radiation-Chemistry on the Early Earth. Lectura plenaria en el Segundo Simposium de Química Nuclear, Radioquímica y Química de Radiaciones, México.
- Dumbar, C.O. y H. Rodgers. 1979. Principios de estratigrafía. Cía.Edit.Continental, Mexico, p.205.

- Edelson, E. H. y J. G. Lawless. 1980. Life Science. Space Res. 8. Pergamon Press, Oxford.
- Emsley, J. 1990. The elements. Clarendon Press Oxford.
- Fripiat, J.J. y M.Cruz-Cumplido. 1974. Ann. Rev. Earth Planet. Science, **2**:239.
- Garrison, W.M., D.C. Morrison, J.G. Hamilton, A.A. Benson y M. Calvin. 1951. Reduction of carbon dioxide in aqueous solutions by ionizing radiation. Science **114**:416-418.
- Graf, G. y G. Lagaly. 1980. Clays Clay Mineral. **28**:12.
- Greaves, M. P. y M. J. Wilson. 1970. The degradation of nucleic acids and montmorillonite-nucleic-acid complexes by soil microorganisms. Soil Biology and Biochemistry. **2**:257-268
- Groth, W. y H. Suess. 1938. Bermer kunger zür photochemie der Erdamosphere. Naturwissenschaften. **26**:77.
- 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.
- Haouzi A., Belarbi H., J.M. Douillard, J.C. Giuntiny, F. Henn. 2007. Hydration of a Na<sup>+</sup>- montmorillonite studied by thermally stimulated depolarization current. Journal of Colloid and Interface. Science. **308**:216-221.

- Haldane, J.B.S. 1929. En Bernal J.D. 1967. The origin of life. World Publ. Co., Cleveley, pp.242.
- Kasting, J. F. 1993. Evolution of the Earths Atmosphere and Hidrosphere. En: Organic Geochemistry: principles and applications, M.H. Engel y S.A. MACKO (Eds). Plenum. Press. New Cork, pp.611-623.
- Lailach, G. E., T. D. Thompson, y G. W. Brindley.1968. Adsorption of pyrimidines, purines and nucleosides by Co-, Ni-, Cu- and Fe (III)-montmorillonite. Clays and Clay Minerals.**16**:295-301.
- Lazcano. A. 2000. El origen de la vida. ed. Trillas, México.
- Lazcano. A. 2005. Comunicado de prensa, Instituto de Ciencias Nucleares, Ciudad Universitaria, UNAM; México D.F.
- Lazcano, A. y S. L. Miller. 1995. The Origin of Life. Did It Occur at High Temperatures?, Report Number: NAS 1.26:207604, NASACR-1995-207604, USA.
- Lazlo, P. 1987. Chemical Reactions on Clays. Science. **235**:1473-1477.
- Lewis, J. S. y R. G. Prinn. 1984. Planets and their Atmospheres. Origin and Evolution. Academic Press, USA, pp.8-16, 233-235.
- 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.

- 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, pp.229.
- Mosqueira, F. G. 1979. Stability properties of a primitive translation mechanism. Biosystems. **11**:233-242.
- Mosqueira, F.G. 1983. A simple competition model involving selection. Bulletin of Mathematical Biology. **45**:51-67.
- Mosqueira, F. G., G. Albarrán, y A. Negrón-Mendoza. 1996. A review of conditions effecting the radiolysis due to  $^{40}\text{K}$  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.
- Mosqueira, F.G, S. Ramos-Bernal y A. Negrón-Mendoza. 2000. A simple model of the termal prebiotic oligomerization of amino acids. Biosystems. **57**:67-73.
- Nagy, B. 1975. Carbonaceous meteorites. Elsevier, New York.
- 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. (Ponnamperume, C. y J. Chela-Flores. Eds.) Deepak Publishing. pp. 147-235.

- 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.
- 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.
- Trimble V. 1997. Origin of the Biologically Important Elements. Origin of life and Evolution of the Biosphere. **27**:3-21.
- Oró, J. 1961. Mechanism of synthesis of adenine from hydrogen cyanide under possible primitive Earth conditions. En: Origin of life. The central concepts (Deamer, D. y G. Fleishaker. Eds.) Jones and Bartlett Publishers. New York, pp.157-158.
- Oró J., A.P. Kimball. 1961. Synthesis of purines under possible primitive Earth conditions. I. Adenine from hydrogen cyanide. Arch. Biochem. Biophys, **94**:217-227
- Owen, T. 1985. Life as a Planetary Phenomenon. Origins of Life. **15**:221-234.

- Perzgasca Ciscomani. L. 1996. Estudio sobre la adsorción de bases púricas y pirimidicas, 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.
- Rao, M., D. G. Odom, y J. Oró. 1980. Clays in Prebiological Chemistry, Journal of Molecular Evolution, **15**: 317-331.
- 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.
- Walker, J. C. G 1985. Carbon dioxide on the early Herat. Origins of life, 16:117-127.