



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS BIOLÓGICAS

FACULTAD DE CIENCIAS

**ADSORCIÓN DE COMPUESTOS DE
IMPORTANCIA BIOLÓGICA EN SUPERFICIES
SÓLIDAS Y SU RELEVANCIA EN AMBIENTES
TERRESTRES Y EXTRATERRESTRES**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE

**MAESTRA EN CIENCIAS BIOLÓGICAS
(BIOLOGÍA EXPERIMENTAL)**

P R E S E N T A

BIÓL. LAURA LÓPEZ ESQUIVEL

TUTORA PRINCIPAL DE TESIS: DRA. ALICIA NEGRÓN MENDOZA

COMITÉ TUTOR: DR. GERMINAL COCHO GIL
DR. SERGIO RAMOS BERNAL

MÉXICO, D.F.

MARZO, 2010



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS BIOLÓGICAS
FACULTAD DE CIENCIAS
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

OFICIO FCIE/DEP/125/10

ASUNTO: Oficio de Jurado

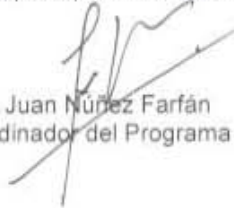
Dr. Isidro Ávila Martínez
Director General de Administración Escolar, UNAM
P r e s e n t e

Me permito informar a usted que en la reunión ordinaria del Comité Académico del Posgrado en Ciencias Biológicas, celebrada el día 8 de febrero de 2010, se aprobó el siguiente jurado para el examen de grado de **MAESTRA EN CIENCIAS BIOLÓGICAS (BIOLOGÍA EXPERIMENTAL)** del (la) alumno (a) **LOPEZ ESQUIVEL LAURA** con número de cuenta **95202680** con la tesis titulada **"Adsorción de compuestos de importancia biológica en superficies sólidas y su relevancia en ambientes terrestres y extraterrestres"**, realizada bajo la dirección del (la) **DRA. ALICIA NEGRON MENDOZA**:

Presidente: DR. GERMINAL COCHO GIL
Vocal: DR. ARTURO CARLOS II BECERRA BRACHO
Secretario: DRA. ALICIA NEGRON MENDOZA
Suplente: DRA. MARIA COLIN GARCIA
Suplente: DR. SERGIO RAMOS BERNAL

Sin otro particular, me es grato enviarle un cordial saludo.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Cd. Universitaria, D.F., a 11 de marzo de 2010.


Dr. Juan Núñez Farfán
Coordinador del Programa

JNF/DCRV/ASR/grf*

AGRADECIMIENTOS

Mi respetuoso agradecimiento al Posgrado de Ciencias Biológicas de la Universidad Nacional Autónoma de México por la oportunidad de ampliar mis horizontes científicos a través de una Maestría en Biología Experimental.

Un sincero agradecimiento a CONACYT por brindarme apoyo económico durante la realización de la Maestría con una beca (No. de becario 207203). Además ésta institución también me brindó apoyo económico (Clave del Proyecto 82937) y a PAPIIT, UNAM (Clave del Proyecto IN223406) para concluir la tesis durante el 2009, con lo cual reitero mi gratitud.

Un abrazo e infinita gratitud a la Dra. Alicia Negrón Mendoza por esa sencillez y maestría para dirigir mis pasos académicos durante este proyecto, además de expresarle mi cálida amistad.

De igual manera agradezco a mi amable Dr. Germinal Cocho Gil por la comprensión incondicional y la guía científica acertada que siempre recibí de él.

Además me es gratificante expresar mi amistad y gratitud al Dr. Sergio Ramos Bernal por la empatía que compartimos, tanto científica como humana y de recibir de él buenas críticas constructivas, sin afán de juzgar con vehemencia.

Es insoslayable expresar mi amor, gratitud, calor y amistad profunda por la Dra. María Colín García, ya que su apoyo e ímpetu que me ha demostrado para seguir adelante a pesar de las adversidades que aún enfrente, son alicientes magníficos.

Mil gracias al Dr. Arturo Carlos II Becerra Bracho por acceder a orientarme y comprender mis conflictos constantes.

Agradezco profundamente tanto al Dr. Vladimir Basiuk Evdokimenko como al Dr. Flavio Contreras Torres por sus sugerencias y comentarios incondicionales para mejorar el rumbo de este proyecto.

Con cariño y eterno agradecimiento me expreso a la QFB. Claudia Camargo y a la Q. Edith, técnicas administrativas del departamento de QRR, las cuales siempre me demostraron su apoyo logístico y de laboratorio.

Con fervor, doy mi amistad, gratitud, cariño infinito e indiscutible empatía a la Dra. María Isabel Gamboa de Buen por ofrecerme su apoyo y cariño desde el momento de cruzar nuestros caminos académicos y por supuesto humanos.

Con el corazón en la mano, agradezco a la secretaria Silvia Esther Santibañez M. por su cariño, amistad y apoyo logístico brindado, sin los cuales nunca hubiera concluido el proyecto. Así pues expreso mi amistad y cariño a la Secretaria de la Unidad ISR, M^a de Lourdes Glz. B. y al Fís. Francisco García F., así como también a los Bibliotecarios Roberto Ángeles O. y José Luis V. R. por todo su apoyo y pláticas brindados.

Es innegable brindar mi cariño, amistad y admiración a todo el personal de vigilancia (Chayito, Lulú), personal de Unidad de Cómputo y Seguridad Informática (Toño Ramírez F.) y personal de Intendencia del Instituto de Ciencias Nucleares (ICN) que siempre han manifestado su sincero cariño, apoyo y consejos en mi vida.

A todo personal académico, técnico, administrativo, estudiantil del ICN le expreso mi gratitud y respeto sinceros.

MI ESPERANZA DE VIDA, ESFUERZOS Y AMOR SON DEDICADOS A MI FAMILIA, A AQUELLA GUERRA DE DOS MUNDOS EN LA QUE NACÍ, VERDADEROS AMIGOS, ENTES FANTÁSTICOS, MAGÍAS DEL CORAZÓN, VIENTOS GALÁCTICOS Y TODA ESTRELLA EN EL UNIVERSO...

LAURIS L.E.K.

كل وه اذه نكلو ، ةدوجوم ريغ عقوتت تنك اذام ، بره دق يضامل ايف..
Lo pasado ha huido, lo que esperas está ausente, pero el presente es tuyo...

ةمكل اطيحي يذلا روسلا وه تدمصلا..
El silencio es el muro que rodea a la sabiduría...

由。生。
自 人
著 了
微 大
象 破
能 能
雲，星，
的 的
片 點
片 點

Las estrellas tintineantes, pueden mineralizar la vida humana.

Las nubes vaporosas, pueden mostrar el sonido de la libertad.

Xīngyún Dàshī - Hsing Yun

Все хотят свободы, мало кто знает, почему они хотят

Todos quieren la libertad, pocos saben por qué la desean (Tolstoi)

..yfir of varðr hame

valdr [h]rims

Fránmána grand

fimbulsinni plóg...

"En lo alto del escudo, vestido con su plumaje de águila,
cubierto de escarcha, el caballero,
bajo la luna brillante un lobo,
contempla el surco amplio de su vida"
(Traducción de G.Høst, runas d 'Old Ladoga')

...Verstummt die Klage der Amsel,

Und die sanften Flöten des Herbstes

Schweigen im Rohr... (Georg Trakl)

...Enmudece el llanto del mirlo,

Y las dulces flautas del otoño

Se apagan en los juncos...

Been a long road to follow...
Are the memories I hold still valid?
Or have the tears deluded them?
Maybe this time tomorrow
the rain will cease to follow
and the mist will fade into one more today
I see fairies dusting the pollen
I feel the gravity of it all
I smell the hope... Lauris L.E.K.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	
ABSTRACT	
INTRODUCCIÓN	1
El origen de la vida	1
Condiciones de la Tierra hace 4 500 millones de años	1
Los océanos primitivos	2
La atmósfera primitiva	2
Las arcillas y el origen de la vida	4
¿Qué son las arcillas?	5
Estructura de las Arcillas	5
Adsorción de Aminoácidos en Arcillas	6
Otras superficies	7
Adsorción de compuestos en carbón en polvo (CAP) y NTC	7
Carbón amorfo en polvo	7
Nanotubos de carbono (NTC)	9
OBJETIVOS	10
General	10
Objetivos particulares	10
HIPOTESIS	11
PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES	12
Preparación de las soluciones	12
Adsorción	12
Análisis	13
Espectroscopia de UV	13
Análisis por HPLC	13
Análisis por Espectroscopía de Infrarrojo	13
Análisis de Rayos X	14
Irradiación γ de las muestras	14
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	15
Análisis de Adsorción de aminoácidos con montmorillonita de Na ⁺	15
Análisis de Adsorción de Aminoácidos en Carbón Activado en Polvo (CAP)	17
Análisis de Adsorción de Aminoácidos en Nanotubos de Carbono (NTC)	18
Irradiación γ de los sistemas Montmorillonita de Na ⁺ con aminoácido	20
CONCLUSIONES	23
ANEXOS	24
REFERENCIAS	38

Resumen

Muchos compuestos orgánicos han sido encontrados en meteoritos, cometas y otros cuerpos extraterrestres. Los aminoácidos han sido detectados en extractos de meteoritos, como es el caso de meteorito de Murchison. Por otro lado, estudios en nubes interestelares revelan la presencia de moléculas complejas como fulerenos, compuestos aromáticos, nanotubos de carbón, acetamida (que es un precursor de aminoácidos). Se ha propuesto que estos compuestos fueron formados en esas regiones frías y pudieron haber contribuido por acarreo al material orgánico de la Tierra cuando estos cuerpos impactaron la Tierra. Por ello, en este trabajo se decidió estudiar el posible papel de los sólidos (arcilla y NTCs) como adsorbedores y protectores de compuestos orgánicos absorbidos cuando estos sistemas se exponen a una fuente de energía externa. Por ello, se procedió por un lado a estudiar la adsorción de compuestos de importancia biológica, como son los aminoácidos, en la arcilla montmorillonita de Na^+ y los nanotubos de carbono (NTCs); y, por otro, estudiar el comportamiento bajo irradiación de sistemas formados por los aminoácidos absorbidos en la montmorillonita de Na^+ y los NTCs, bajo diferentes pHs y dosis.

Los resultados obtenidos nos muestran que la mejor superficie en que se adsorben estos compuestos son los minerales arcillosos como la montmorillonita. Los experimentos de irradiación heterogénea mostraron que tanto las arcillas como los nanotubos de carbono estudiados pudieron tener un papel protector de este grupo de compuestos ante la radiación. Esto se demostró cuando se comparó la descomposición de los aminoácidos irradiados en la ausencia de las superficies sólidas.

Estos estudios ponen en relieve el posible papel de las superficies sólidas en los procesos de evolución química, no sólo en la Tierra, sino en otros cuerpos extraterrestres. La contribución de los sólidos en reacciones de descomposición es aún un tema que requiere de mayor estudio; sin embargo, podemos afirmar que las superficies son fundamentales en este tipo de procesos.

Abstract

Many organic compounds have been found in meteorites, comets and other extraterrestrial bodies. Amino acids have been detected in meteorite extracts, such as the Murchison meteorite. Furthermore, studies in interstellar clouds revealed the presence of complex molecules such as fullerenes, aromatic compounds, carbon nanotubes, acetamide (which is a precursor of amino acids). It is proposed that these compounds were formed in these cold regions and may have contributed per carry organic material on Earth when these asteroids hit Earth. Therefore, in this paper we decided to study the possible role of solids (clay and NTCs) as absorbers and protectors of organic compounds absorbed when these systems are exposed to an external power source. So on the one hand we proceeded to study the adsorption of biologically important compounds such as amino acids, the Na-montmorillonite clay and carbon nanotubes (NTCs) and, secondly, to study the system behavior under irradiation formed by the amino acids absorbed in the Na-montmorillonite and NTCs under different pHs and dosage.

The results show that the best surface on which these compounds are adsorbed onto clay minerals such as montmorillonite. Heterogeneous irradiation experiments showed that both clays and carbon nanotubes studied might have a protective role for this group of compounds to radiation. This was demonstrated when comparing the breakdown of amino acids irradiated in the absence of solid surfaces.

These studies have raised the possible role of solid surfaces in the processes of chemical evolution, not only on Earth but on other extraterrestrial bodies. The contribution of solid decomposition reactions is still an area requiring further study, but we can say that the fundamental surfaces in such processes.

INTRODUCCIÓN

El origen de la vida

El estudio del origen de la vida ha sido abordado desde diversas perspectivas, que van desde el ámbito filosófico hasta el científico. El origen de la vida como una rama de la ciencia tuvo sus inicios cuando Alexander Oparin (1924) y John Burdon Sanderson Haldane (1929) propusieron un modelo que explicaba que la evolución biológica fue precedida por un proceso de evolución química. Pero no es hasta que, en 1953, Stanley Miller hace los primeros experimentos (Deamer y Fleishaker, 1994) que el estudio sobre el origen de la vida surge como una disciplina formal.

Se ha propuesto que el origen de la vida puede ser dividido a su vez en dos grandes etapas: la primera llamada evolución química y la segunda evolución prebiológica. La evolución química es la parte que refiere a la síntesis y la consecuente acumulación de materia orgánica importante que formará posteriormente al primer o a los primeros sistemas vivos. Un punto fundamental es que la hipótesis de la evolución química considera que los compuestos que forman parte de los organismos actuales fueron también importantes para los primeros sistemas vivos. Por ello, entender los procesos que llevaron a la formación de las primeras molécula orgánicas, y cómo éstas se complicaron es fundamental para los estudios en evolución química.

Condiciones de la Tierra hace 4 500 millones de años

No se conocen con precisión las condiciones en las que la evolución química ocurrió. Sin embargo, se hará un recuento de las condiciones que se piensa tenían la atmósfera y la hidrósfera, ya que éstas darían la pauta para la emergencia de los compuestos químicos necesarios, su acumulación, complicación y finalmente la aparición de los primeros organismos.

Los océanos primitivos

La hidrosfera de la Tierra primitiva, tuvo un papel muy importante en el surgimiento de la vida sobre la Tierra, pues los océanos fueron los lugares en que los compuestos orgánicos difundieron y donde se formó la "sopa orgánica" (Haldane 1929). Además, debió ser el medio donde se llevaron a cabo las reacciones que dieron lugar a la formación de las moléculas bio-orgánicas (Oparin 1982).

Los océanos existían desde muy temprano en la Tierra, como lo demuestra la presencia de rocas sedimentarias muy antiguas (Sagan y Mullen, 1972; Schidlowski, *et al.*, 1979; Kasting, 1993). La masa de los océanos debió acumularse rápidamente entre 4.4 y 3.9 Ga (Chang, 1994); si bien el pH de los océanos no se conoce, pues depende de las condiciones de la atmósfera y la litósfera, muchos autores piensan que estuvo alrededor de 8, pero otros como Walker (1985), afirman que pudo haber lugares con pH hasta 1 debido a la existencia de una atmósfera rica en CO₂.

En cuanto a la temperatura de los océanos, ésta debió ser de entre 80-100°C, antes de 3900 millones de años, y de entre 30-50°C hace 3500 millones de años (Lowe, 1994). Se piensa que durante el periodo de bombardeo intenso, los océanos pudieron haber sido evaporados completamente, esterilizando totalmente al planeta (Chyba, 1992; Chyba y Sagan, 1992). Aunque, si el bombardeo no fue tan violento, es posible que sólo se hubiera evaporado la parte superficial de los mismos (Chyba y Sagan, 1992).

La atmósfera primitiva

En 1929 Cecilia Payne descubrió que los elementos más abundantes del Universo son el hidrógeno y el helio (Trimble, 1997), por ello se pensó que la atmósfera de los planetas que se formaron por la condensación de una nebulosa planetaria debería contener una alta concentración de los mismos. El hidrógeno y el helio podrían encontrarse puros o combinados con otros elementos formando otros compuestos, por ejemplo: CH₄, NH₃, H₂O, H₂S, etc. (Owen, 1985). Este tipo de atmósfera con grandes cantidades de hidrógeno se conoce como *primaria*.

En esta hipótesis se basaron Miller y Urey (1959), cuando supusieron que la atmósfera de la Tierra Primitiva debió haber sido reductora, es decir, que contenía grandes cantidades de hidrógeno, metano, nitrógeno y agua, y pequeñas de monóxido y dióxido de carbono. Pero antes, Groth y Suess (1938), de acuerdo con datos obtenidos de la composición de la corteza terrestre y las exhalaciones volcánicas, pensaron que la Tierra primitiva carecía de oxígeno libre y que los principales constituyentes debieron haber sido el H₂O y el CO₂. De acuerdo con varios autores (Could, 1977; Walker, 1977; Pinto et al, 1980; Levine y Augustsson, 1982; Owen, 1985) la atmósfera secundaria de la Tierra Primitiva debió haber estado constituida principalmente por CO₂, N₂ y H₂O, y ésta es conocida como una atmósfera neutra o ligeramente reductora.

Luego de la demostración de la síntesis de compuestos orgánicos por Miller y Urey en 1959, los estudios sobre el origen de la vida se diversificaron. Muchos trataron de demostrar la síntesis de compuestos orgánicos en condiciones que se suponía prevalecían en la Tierra primitiva. Los experimentos más exitosos fueron aquellos que consideraban una atmósfera reductora.

Pero existía un grave problema, se calcula que en la Tierra primitiva la concentración de muchos compuestos orgánicos disueltos en el océano pudo ser de entre 0.003 a 0.03 M (Miller y Orgel 1974). Si bien algunas reacciones pudieron ocurrir en estas condiciones otras debieron verse muy restringidas. Por lo cual, se requería la presencia de mecanismos de concentración de moléculas o la existencia de compuestos que pudieran proteger a los compuestos orgánicos para evitar una posible descomposición y garantizar su preservación en el medio terrestre o bien, en dado caso, extraterrestre. En este sentido, se han propuesto diferentes mecanismos capaces de aumentar la concentración de las moléculas. Entre ellos, destacan el de congelación aprovechando las propiedades fisicoquímicas de las muestras congeladas respecto al punto eutéctico, es decir, el punto en el cual coexisten varias fases. Otro mecanismo es el de adsorción de compuestos orgánicos en superficies sólidas, que pudieron estar presentes en la Tierra primitiva o el espacio. La adsorción implica la interacción superficial de una molécula (adsorbato) con una superficie (adsorbente) y es distinta de la absorción que involucra un fenómeno de volumen.

Naturalmente en la Tierra y en otros cuerpos celestes se han encontrado diferentes superficies sólidas que pudieron llevar a cabo las funciones de concentrador, catalizador, y protector hacia las moléculas orgánicas importantes en términos prebióticos. Entre estas, se encuentran los minerales arcillosos, sulfatos, diferentes sólidos de carbono (grafito, carbón amorfo, nanotubos de carbono, fulerenos, etc.). En los siguientes párrafos se hará una breve descripción de algunas superficies, sus propiedades y el su posible contribución en procesos de adsorción.

Las arcillas y el origen de la vida

John D. Bernal propuso que las arcillas podrían haber servido como sitios de concentración y de catálisis de reacciones, además de brindar un sitio de resguardo a las moléculas para evitar la degradación por diferentes fuentes de energía (Ponnamperuma *et al.*, 1982). En cuanto a la auto-organización de monómeros, muchos minerales pudieron contribuir, pero los más importantes quizá fueron las *arcillas*, ya que tienen una amplia distribución en el tiempo geológico y el espacio, además de su gran afinidad por los compuestos orgánicos (Ponnamperuma *et al.*, 1982). Por ello, se hará una descripción breve de la estructura de las arcillas y su participación en los estudios de evolución química.

¿Qué son las arcillas?

En el siglo XIX, se las definía como el material geológico con diámetros menores a 2 μm , es decir, que estaban por debajo del límite microscópico (Velde, 1992). Posteriormente, son definidas como silico-aluminatos hidratados, constituidos por silicio, aluminio, oxígeno e hidrógeno (Domínguez y Schifter 1992). Otros autores como van Olphen (1977) han definido a las arcillas como minerales pertenecientes al grupo de los filosilicatos.

Estructura de las Arcillas

Las arcillas están compuestas, por dos estructuras básicas: una lámina de tetraedros y otra de octaedros (Laszlo, 1987). En los tetraedros un átomo de silicio se encuentra en

el centro, y los vértices están ocupados por cuatro átomos de oxígeno (van Olphen, 1977; Domínguez y Schifter, 1992; Velde, 1992).

Los octaedros se forman al coordinarse un átomo de aluminio o magnesio, con seis átomos de oxígeno o bien con seis grupos hidroxilo. De esta manera, la unión de varias de estas unidades genera la lámina de octaedros. El cuarto oxígeno de los tetraedros, que ha quedado sin formar enlace alguno puede ser compartido con la hoja octaédrica (van Olphen, 1977). Si se combina una capa aluminica y una silíceas se forman los minerales 1:1 (como en el caso de la caolinita). Pero, si la hoja de alúmina comparte átomos de oxígeno con dos de sílica, se forman los minerales 2:1 como la montmorillonita.

Papel de los aminoácidos

Entre los compuestos más relevantes para los seres vivos y en los estudios de evolución química se encuentran los aminoácidos, que son los monómeros de las proteínas. Las proteínas están formadas por veinte diferentes α -aminoácidos, que se encuentran unidos entre sí de manera covalente formando polímeros no ramificados. Las proteínas juegan papeles estructurales, de catálisis (enzimas), como hormonas, etc. en los seres vivos. Por ello, estudiar el comportamiento y la estabilidad de los aminoácidos en medios adversos es muy importante en los estudios de evolución química.

Adsorción de Aminoácidos en Arcillas

Las arcillas han jugado un papel importante en la evolución química en la Tierra primitiva y desde principios del siglo XIX, se han desarrollado diversas pruebas para evaluar la adsorción de proteínas y aminoácidos simples en estos minerales (Ponnamperuma *et al.*, 1982). Algunas características importantes de los aminoácidos permiten una eficiente adsorción de estas moléculas en las arcillas. Por ejemplo, que a pH ácidos y concentraciones altas se adsorben exitosamente, ya que ellos poseen eficientes mecanismos de intercambio catiónico y de generación de puentes de hidrógeno, gracias a sus puntos isoeléctricos, pesos moleculares, tamaño molecular y pH de la solución en que son disueltos.

Las observaciones de Friebele *et. al.* (1980) muestran que los aminoácidos pueden ser fuertemente adsorbidos por reacciones de intercambio catiónico aún cuando se laven con agua, pero débilmente adsorbidos cuando se disuelven en agua a pH neutro. Esto se explica por la generación de puentes de hidrógeno entre el grupo amino de los aminoácidos y el oxígeno de las moléculas de agua que se encuentran en los canales interlaminares de la arcilla (Ponnamperuma *et.al.*, 1982).

Existen numerosos experimentos en los que se hace la adsorción de aminoácidos en arcillas; sin embargo, las observaciones difieren en el porcentaje de adsorción máximo que pueden alcanzar los minerales arcillosos, pero es casi seguro que estos comportamientos distintos están asociados además a las técnicas analíticas empleadas para la determinación de la adsorción. Lo anterior se sustenta en los cálculos de isothermas (de adsorción) que determinan que la basicidad de los aminoácidos es más relevante para la energía de adsorción que los procesos de adsorción física, ya que esta última es más significativa para moléculas más grandes como los péptidos y las proteínas (Greenland, 1965, Yang *et. al.*, 2003).

Tomando en consideración los valores de neutralidad y la ligera alcalinidad de los mantos acuíferos primitivos se puede sugerir que el mecanismo responsable para la adsorción de aminoácidos puede ser debido a la especie *doble ión*, a puentes de hidrógeno, interacciones ión-dipolo e interacciones de van der Waals.

Otras superficies

Si bien las arcillas son consideradas como superficies sólidas clave en la síntesis de compuestos orgánicos existen otras que son muy abundantes en el medio interestelar, y que pudieron contribuir al procesamiento de materia orgánica en el espacio. Entre estas superficies se encuentran las formadas por diferentes tipos de carbono. Las diversas formas de carbono que pudieron ser relevantes en estos procesos son los fulerenos, el polvo de carbón (CAP) y los nanotubos de carbono (NTC).

La materia procesada en el espacio y protegida o catalizada por las superficies pudo ser traída a la Tierra por el acarreo de cuerpos como cometas, meteoritos o granos de polvo interplanetario.

Adsorción de compuestos en carbón en polvo (CAP) y NTC

Carbón amorfo en polvo

Importancia de los carbones. La superficie de los carbones, en particular los átomos de carbono de los bordes de los planos basales, pueden encontrarse combinados en mayor o menor proporción con otros átomos distintos al carbono (heteroátomos), dando lugar a diferentes grupos superficiales. Por otro lado, los átomos de carbono de los planos basales, poseen orbitales π que contienen electrones deslocalizados dentro de estos planos basales. La presencia o ausencia de los grupos superficiales, así como el mayor o menor grado de deslocalización de los electrones π afecta a las interacciones del carbón con otros elementos o compuestos (Holding, 1991).

Todos los carbones presentan en principio un carácter hidrófobo, no obstante se puede disminuir este carácter hidrófobo adicionando grupos superficiales polares. Esto puede conseguirse por oxidación con algún tipo de agente oxidante. Los grupos oxigenados dan lugar a centros primarios de adsorción de moléculas de agua que a su vez adsorberán nuevas moléculas por formación de puentes de hidrógeno. De esta forma, se aumenta el carácter hidrófilo y la "hidratación" de los carbones. En el caso de la adsorción de compuestos inorgánicos en fase acuosa esto podría resultar beneficioso. Sin embargo, en el caso de que el carbón activado vaya a ser usado para adsorber compuestos en fase gaseosa, el hecho de que los poros estén ocupados, o incluso bloqueados, por moléculas de agua puede llegar a disminuir sustancialmente la capacidad de adsorción del carbón. De hecho, este efecto combinado de oxidación/adsorción de humedad de los carbones activados se conoce como efecto de envejecimiento (*aging effect*) y es algo que se debe evitar, en la medida de lo posible, especialmente para la adsorción de gases (Engber, 2005).

Otra faceta importante de la química superficial de un carbón activado es su naturaleza anfótera, lo cual significa que en la superficie del carbón coexisten grupos superficiales de carácter ácido y de carácter básico. El que un carbón sea globalmente ácido o básico dependerá tanto de la concentración de estos grupos como de la fuerza ácido o básica de los mismos. De forma intuitiva, se puede deducir que un

carbón de tipo básico será preferible para la adsorción de compuestos ácidos, y viceversa (Holding, 1991).

Por otro lado, los grupos ácidos tienden a liberar protones, especialmente en los medios básicos, mientras que los grupos básicos tienden a captarlos cuando se encuentran en un medio ácido. De esta forma, pueden aparecer cargas positivas o negativas en la superficie del carbón. De forma genérica: si el pH del medio es mayor que el punto de carga cero del carbón (pH_{PZC} , pH en el cual el número de cargas positivas es igual al de cargas negativas de forma tal que la carga neta sobre la superficie del carbón es cero), tendremos un predominio de las cargas negativas en la superficie del carbón; por el contrario, si $pH < pH_{PZC}$ obtendremos una superficie cargada positivamente. Las condiciones en las que un carbón tenga una carga neta negativa serán preferibles para adsorber cationes y aquellas en las que presente una carga neta positiva lo serán para adsorber aniones (Kocher *et.al.*, 2005).

Nanotubos de carbono (NTC)

Los nanotubos de carbono (NTC) son materiales muy ligeros que poseen una notable fuerza de tensión, alta resistencia, flexibilidad y otras propiedades mecánicas, eléctricas y fisicoquímicas muy especiales (Saito *et. al.*, 1998).

El avance tanto teórico como experimental del efecto de distintos adsorbatos, demostró que la conductancia eléctrica de los NTC cambió apreciablemente con macromoléculas como las proteínas, al ser inmovilizadas en la superficie de sus paredes, lo que llevó a varios grupos de investigación a concluir que los NTC juegan un papel evidente de sensores químico-biológicos (Shenderova *et. al.*, 2002). Es con este mismo enfoque que se ha tratado de identificar a los péptidos con secuencias específicas que tengan afinidad con los NTCs, infiriendo con esto las fuerzas de adsorción que son conferidas por los aminoácidos constituyentes (Dolmatov, 2001; Roman *et. al.*, 2006). Esto ha desarrollado un avance más detallado vinculado con los NTC y los sistemas biológicos, el cuál debería ser esencial en el diseño de las ciencias de la salud en relación con los nanomateriales.

Como punto de partida para la comprensión de las interacciones con sistemas biológicos mucho más complejos, se iniciaron estudios sobre la interacción de NTC quirales y la glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$). La glicina es el más simple de los veinte aminoácidos esenciales para los seres vivos, esta molécula tiene un hidrógeno como sustituyente en su grupo R y no es quiral (Shenderova *et. al.*, 2002). El estudio tuvo como propósito analizar las propiedades de prevención de la corrosión, la inducción de biocompatibilidad e incluso ayudar a comprender los orígenes de la vida. La adsorción de este aminoácido se ha estudiado con antelación en otras superficies sólidas que contienen Cu, TiO_2 , Si, NiAl, Au, Pt, entre otras (Kaira *et. al.*, 2003), sin evidencia de empleo de NTCs.

La adsorción de glicina en NTC quirales, investigada de manera teórica por cálculos computacionales de densidad funcional (DFT), revela cuatro niveles de energía de adsorción en su forma de doble ión ($\text{NH}_3^+ \text{CH}_2\text{COO}^-$). Generalmente se une fuertemente a la superficie de la capa del NTC, mientras que las formas no-iónicas no lo hacen. La adsorción a través del grupo carboxilo de la glicina en forma de doble ión muestra la interacción más fuerte, favorablemente adsorbida con una energía de 0.53 eV. Además, los estudios de adsorción con hojas de grafito han mostrado interacciones débiles al compararlas con la de capas superficiales de los NTC, sugiriendo una disminución en la fuerza de adsorción de glicina cuando se incrementa el diámetro de los NTC.

OBJETIVOS

General

Estudiar la adsorción de algunos aminoácidos con superficies sólidas, como arcillas, carbón amorfo y nanotubos de carbono, para identificar el papel de estos sólidos como concentradores y protectores de moléculas orgánicas en la Tierra primitiva y el espacio interestelar.

Objetivos particulares

Estudiar la adsorción de los aminoácidos: ácido aspártico y ácido glutámico (detectados en meteoritos y formados fácilmente en experimentos simulados) y triptofano y tirosina (que se piensa fueron formados en etapas posteriores), además de la histidina, en diferentes sustratos sólidos que pudieran tener relevancia en estudios de evolución química. Los sólidos estudiados fueron: 1) la montmorillonita de Na^+ , 2) el carbón activado (CAP) y 3) los nanotubos de carbono (NTC) de tres tipos: pared múltiple (MWNT), pared doble (DWNT) y pared sencilla (SWNT).

Estudiar el comportamiento bajo irradiación de sistemas formados por los aminoácidos absorbidos en la montmorillonita de Na^+ a distintas dosis de radiación gamma.

HIPOTESIS

Los aminoácidos, sillares de proteínas, posiblemente fueron transportados a la Tierra primitiva por fuentes externas como meteoritos, cometas, polvo interplanetario, que poseen en sus estructuras superficies carbonosas como los NTC y minerales arcillosos. Las superficies pudieron actuar en estos cuerpos como agentes concentrantes de compuestos biológicos complejos.

Las superficies sólidas quizá pudieron ser promotores de la polimerización de compuestos simples y catalizadores para la formación de moléculas bio-orgánicas.

Los NTC y las arcillas son excelentes modelos de superficies sólidas para evaluar el rol como protectores de las moléculas con las que interaccionan.

PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

La parte experimental constó de dos etapas: (1) los estudios de adsorción de los aminoácidos en diferentes sólidos y (2) la evaluación del efecto de la radiación gamma en el sistema aminoácido-sólido.

Para la investigación se consideraron cinco aminoácidos: ácido glutámico (Glu) ácido aspártico (Asp), histidina (His), triptófano (Trp) y tirosina (Tyr). Algunos de ellos (Trp y Tyr) no relevantes desde el punto de vista prebiótico, por considerarse que su síntesis es más compleja y pudieron aparecer muy posteriormente, pero que son útiles para seguir posibles mecanismos de interacción con el sólido.

Preparación de las soluciones

Los aminoácidos que se usaron (Asp, Glu, His, Trp, y Tyr) fueron de la marca Sigma y todos tenían una pureza superior al 98%. Con cada aminoácido se preparó una disolución de concentración conocida (1×10^{-3} M). El agua que se usó para las disoluciones fue agua tridestilada, que se obtuvo de acuerdo al procedimiento indicado por O'Donnell y Sangster (1970). El pH de la solución se ajustó a 2 con ácido clorhídrico.

Para la preparación de las muestras se utilizaron cuatro mililitros de la solución del aminoácido y se mezclaron con una cantidad fija del sólido (500 mg para la montmorillonita y 50 mg para los NTC y carbón amorfo). Las soluciones se dejaron en constante agitación por períodos de 0.25 hasta 24 horas.

Adsorción

La montmorillonita de sodio que se usó se obtuvo de "Clay Minerals Repository of the Clay Mineral Society" de la Universidad de Missouri. La capacidad intercambio (CEC) que tiene esta arcilla es de 101 meq/100 g de sólido. Los nanotubos de carbono utilizados fueron de tres tipos: pared simple (SWNT), pared doble (DWNT) y múltiple (MWNT) con un área específica de 450-600 m²/g. Estos materiales se compraron a

Shenzhen Nano-Technologies. Las soluciones de los diferentes aminoácidos fueron puestas en contacto con las superficies sólidas, hasta llegar a un equilibrio.

Análisis

Para analizar las muestras se utilizaron técnicas espectroscópicas y de cromatografía. Para evaluar la concentración del aminoácido remanente se usó la espectroscopía en el UV y la cromatografía de líquidos de alta eficiencia (HPLC). Para el estudio de la superficie sólida se utilizó la espectroscopía de IR y rayos X, para corroborar las diversas interacciones moleculares y sitios posibles de unión en las superficies sólidas analizadas.

Para separar la solución de aminoácidos no adsorbidos del sólido se empleó una centrífuga Beckman Allegra, centrifugando a 15,000 rpm durante 30 minutos.

Espectroscopía de UV. Con la técnica de espectroscopía de UV-Vis se comprobó el porcentaje de adsorción tanto para montmorillonita de Na⁺, carbón activado en polvo y nanotubos de carbono de diferentes tipos (pared sencilla, doble y múltiple). Para ello, se determinó la longitud de onda de máxima absorbancia para cada aminoácido utilizando un espectrofotómetro Cary 100 Scan.

Análisis por HPLC. Para estos análisis se utilizó un cromatógrafo Perkin Elmer serie 200, con una columna Ultra IBD (150 mm). La fase móvil fue una mezcla al 80% de una solución A que contenía metanol-agua (80:20 v/v) y una solución B constituida por un amortiguador de acetato de sodio 0.01 M a pH 6.

Análisis por Espectroscopía de Infrarrojo. Se llevó a cabo el análisis por IR de las arcillas para determinar si había interacción. Las muestras fueron analizadas en un equipo Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR equipado con ATR de punta de diamante.

Análisis de Rayos X. El estudio de los sólidos fue realizado en un espectrómetro de rayos X D5000 Siemens con radiación filtrada de CuK α en un ángulo de 2θ de 15 a 2 grados. El espectrómetro fue calibrado usando cuarzo.

Después de los procesos de adsorción, las muestras fueron centrifugadas y se separaron las dos fases. La fase líquida fue analizada como se describió anteriormente. El sólido fue lavado y secado en una estufa a 50°C. Los aminoácidos fueron desorbidos de la arcilla cambiando el pH del medio (acidificándolo) y fueron analizados por las técnicas anteriormente descritas.

Irradiación de las muestras

Para estudiar el efecto de la radiación γ en las muestras de los aminoácidos se empleó una fuente de Cobalto-60, Gammabeam 651-PT (Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM) con una actividad de 73000 Ci (mayo 2008). El sólido seco se irradió por diferentes periodos de tiempo a una intensidad de dosis fija de 243 Gy/min. Las dosis de radiación fueron en el intervalo entre 30 y 53 kGy y fue evaluada mediante dosimetría de Fricke modificado (O'Donell y Sangters, 1970).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis de adsorción de aminoácidos con montmorillonita de Na⁺

En los ensayos de adsorción con Trp, Tyr, His, Asp y Glu en montmorillonita de Na⁺ se encontró que todos los aminoácidos se adsorben preferentemente a pH ácido, mientras que a pH básico la adsorción es muy baja.

La Figura 1 muestra la adsorción de Asp en montmorillonita de sodio. En el caso de Trp y Glu, su interacción con la arcilla genera complejos coloridos para el Trp se forma un complejo arcilla-sustrato de color púrpura; para el Glu el complejo es amarillo-limón. Dada la estructura del ácido glutámico, la arcilla pudo promover la ciclización interna, formando otro compuesto el llamado ácido piroglutámico, que puede obtenerse con relativa facilidad, gracias a una deshidratación. Por este motivo, construye un precursor idóneo para la síntesis de derivados del ácido glutámico y la polimerización con otros aminoácidos. Harada y Fox (1958) propusieron que esta forma cíclica promueve la polimerización de aminoácidos.

La adsorción del compuesto en estudio en la arcilla se corroboró por la técnica de rayos X. Así por ejemplo para el caso de Trp, se observó la que la banda correspondiente al canal interlaminar de la montmorillonita de Na⁺ es de -7.5401 cps, mientras que en presencia de Trp se eleva a -13.06 cps (Fig.2). Esto nos indica que el triptófano se está intercalando en el canal de la arcilla. Para los otros aminoácidos se obtuvieron resultados similares. Por lo que podemos afirmar que los aminoácidos en estudio están efectivamente adsorbidos en la arcilla.

Se repitieron los ensayos de adsorción de His, Glu y Asp en arcilla. La solución después de la adsorción mostró una densidad óptica promedio para la histidina de 0.503 después de 420 min de contacto, lo que corresponde a un 53% de adsorción (Fig.3); para el ácido glutámico fue de 0.262 luego de 420 min que corresponde a un 91% de adsorción.

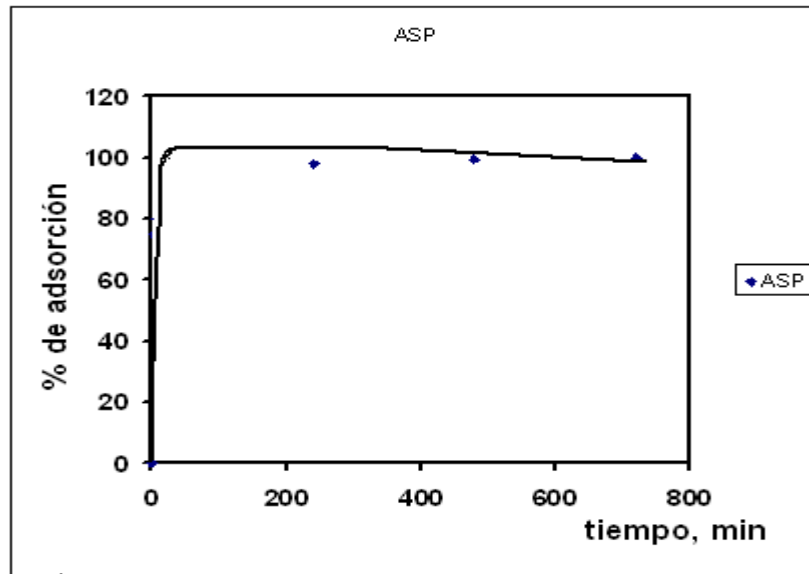


Figura 1. Adsorción de ácido aspártico en montmorillonita de sodio a pH 2 en función del tiempo de contacto.

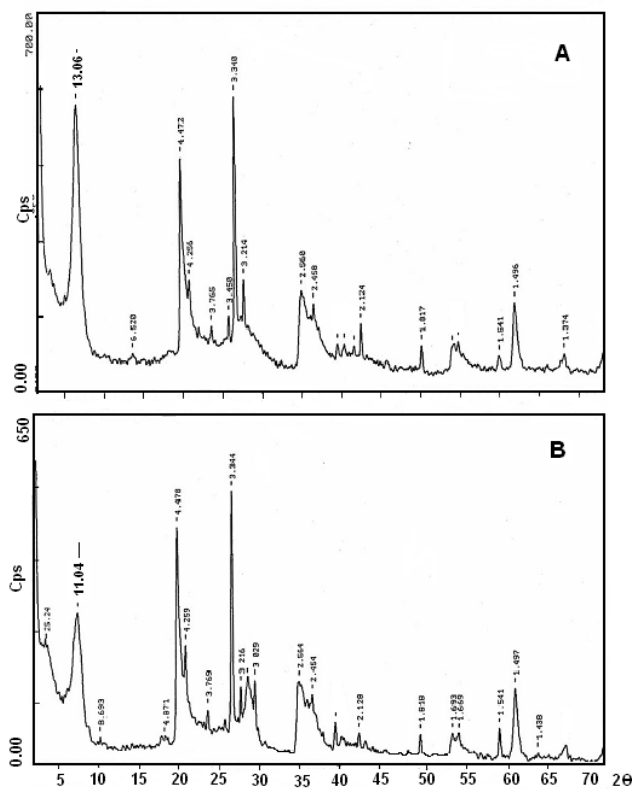


Figura 2. Espectro de rayos X de: A) Montmorillonita de sodio-triptófano; b) montmorillonita de sodio estándar. Se observa el incremento el espacio del canal interlamilar.

Análisis de Adsorción de Aminoácidos en Carbón Activado en Polvo (CAP)

Los ensayos de adsorción en CAP han mostrado que gracias a las propiedades de superficie-volumen de este sólido la adsorción de Trp, Tyr y Asp es eficiente.

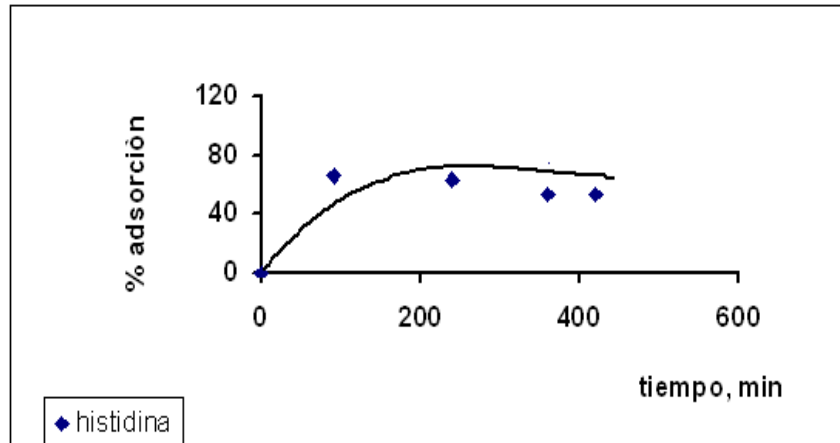


Figura 3. Adsorción de histidina en montmorillonita de sodio a pH 2.

Todos los ensayos de adsorción con CAP tuvieron un comportamiento que puede indicar que llega un momento de adsorción máxima de aminoácidos en las estructuras porosas del CAP. Las pruebas de adsorción indican que el Trp se adsorbe rápido, lo que indica que las interacciones en los poros del CAP llegan a una saturación química rápida debido a la estructura molecular anillada del aminoácido. La Figura 4 muestra la adsorción de Asp en CAP, que también fue muy eficiente.

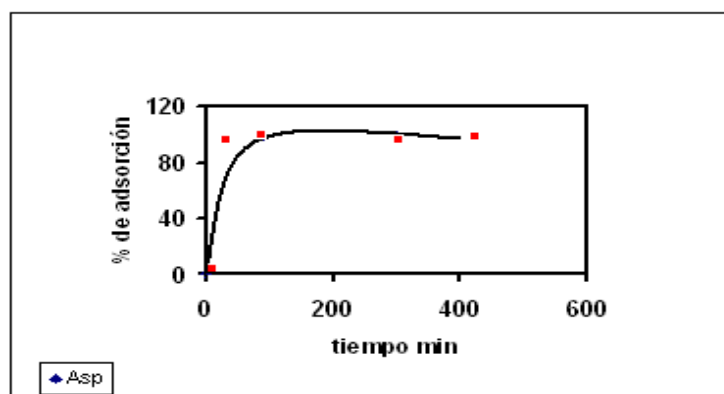


Figura 4. Adsorción de ácido aspártico en CAPS en función del tiempo de contacto.

Análisis de Adsorción de Aminoácidos en NTC

La adsorción en NTC para los aminoácidos difiere dependiendo del tipo de nanotubo utilizado. Por ejemplo para el Asp la adsorción a los 40 min fue de 24% para los MWNT, seguido de los SWNT de 7% y finalmente de 1% en los DWNT. Esto indica que a tiempos pequeños los MWNT adsorben más rápidamente y con mayor eficiencia que los otros dos. Sin embargo, se observó que a tiempos más largos la concentración en porcentaje de adsorción de Asp tuvo comportamientos muy diferentes, ya que el porcentaje de adsorción final a los 240 min de 51% lo presentaron los DWNT, seguido de MWNT con un 38% y en los DWNT + HCl, el porcentaje de adsorción final se modificaba a 57% y finalmente los SWNT con un 29%.

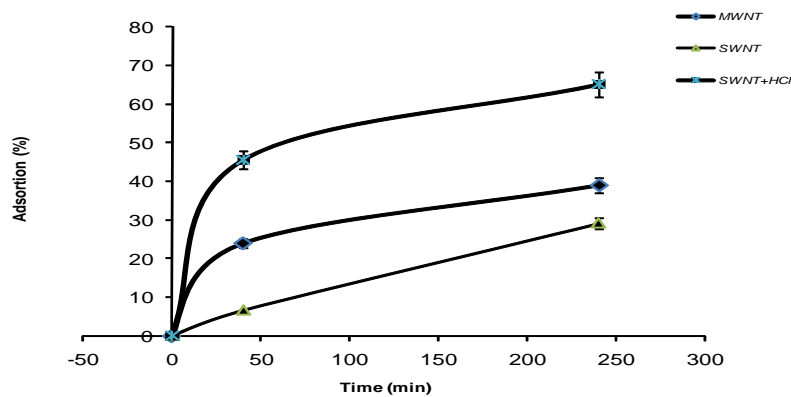


Figura 5 Adsorción de ácido aspártico en NTC de diferentes tipos: pared sencilla (SWNT) pared sencilla en medio ácido (SWNT-HCl) y pared múltiple (MWNT). Se observa una adsorción diferencial del aminoácido en función del medio y de la superficie probada.

El ácido aspártico se adsorbió un 29% después de 4 horas de contacto en los nanotubos de pared sencilla; en tanto en presencia de HCl, la adsorción se incrementó a 65%, posiblemente porque a este pH el ácido está en su forma catiónica. En contraste, la adsorción en DWNT para el mismo periodo de tiempo fue de 51% y en presencia de HCl se incrementó a 55%. Para los otros aminoácidos la adsorción fue baja: 18% para el triptófano, 13% para Glu (en SWNT y con 4 horas de contacto). La Figura 5 muestra la adsorción del Asp en diferentes tipos de nanotubos y en medio fuertemente ácido.

Al obtener los datos anteriores se hizo necesario hacer análisis por espectroscopía de infrarrojo (IR), que corroborarían la presencia de Asp en los NTC, como se indica en la Figura 6. Se puede analizar que para los MWNT + Asp, si se observan las bandas características para ácidos carboxílicos y aminas en un valor de 1600 cm^{-1} y entre los 3000 cm^{-1} respectivamente

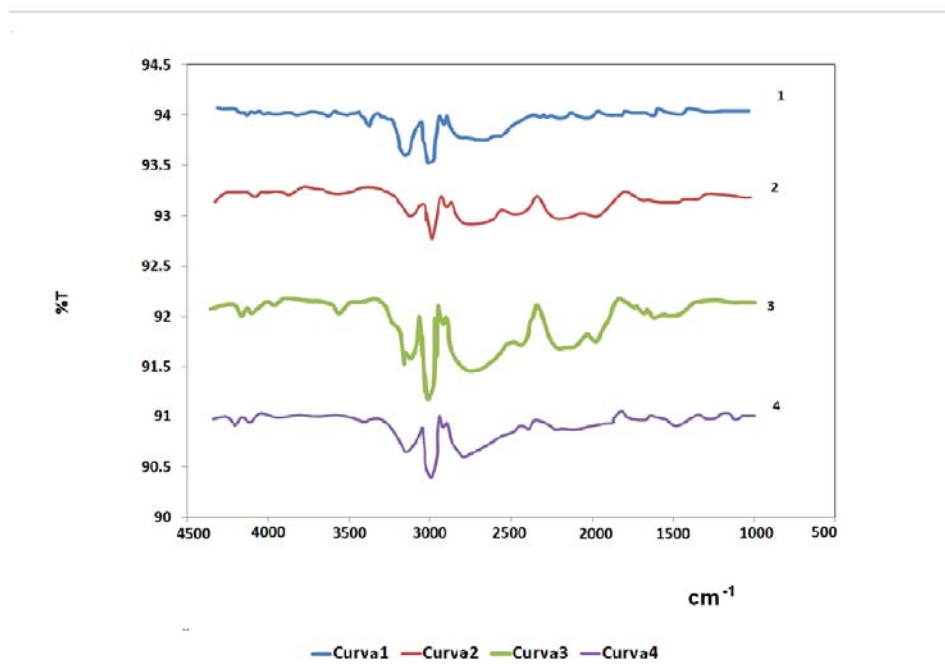


Figura 6. Espectros de infra-rojo de NTC con ácido aspártico. Curva 1: MWNT; curva 2 MWNT-Asp; curva 3 DWNT; curva 4 DWNT-Asp

Irradiación γ de los sistemas montmorillonita de Na^+ -aminoácido

La irradiación γ en montmorillonita de Na^+ con Trp adsorbido e irradiado a una dosis de 1.8 kGy no causó ningún efecto aparente en el aminoácido, lo que indica que la arcilla puede estar actuando como una barrera de protección ante este tipo de radiación incidente. La Figura 7 muestra la descomposición del aminoácido Trp adsorbido en la arcilla (en estado sólido) en función de la dosis de radiación

Sin embargo, a dosis mayores, en el caso del mismo aminoácido, se realizó un barrido del espectro de UV de la solución obtenida después de la irradiación y se encontró un corrimiento del pico máximo de 279 nm hacia 261 nm , y un aumento en la densidad óptica, lo que significa que hay una interacción fuerte entre la arcilla y el aminoácido o bien que hubo un proceso que transformó al Trp.

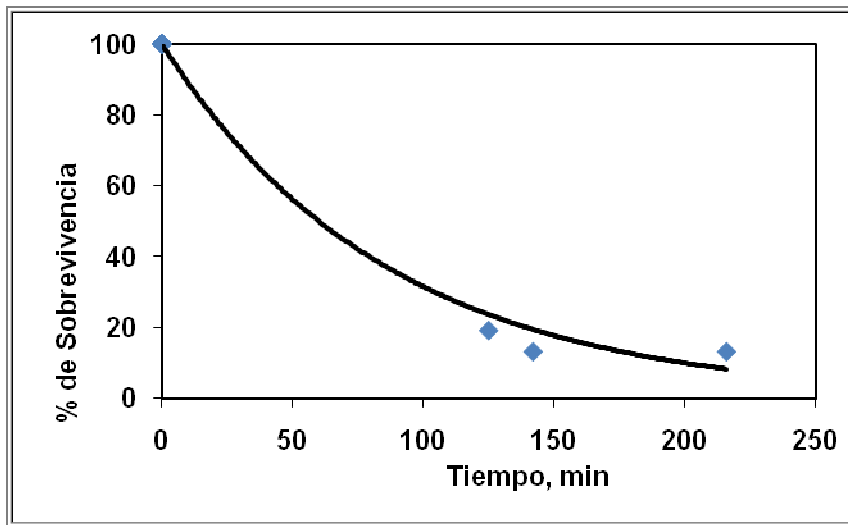


Figura 7. Porcentaje de sobrevivencia de triptófano en montmorillonita de sodio, después de ser irradiado con radiación γ a una intensidad de dosis de 243 Gy/min.

Al comparar los resultados de descomposición de las muestras irradiadas sin adsorber en la arcilla con aquellas adsorbidas se observó una ligera protección de la superficie hacia el aminoácido y la consecuente sobrevivencia de la molécula adsorbida. Por ello, estos resultados corroboran la hipótesis que proponíamos al principio del posible papel de las superficies sólidas como sistemas de protección hacia las moléculas orgánicas.

CONCLUSIONES

La superficie sólida más eficiente en la adsorción de aminoácidos es el CAP, seguido de los nanotubos de carbono, y finalmente la montmorillonita de Na^+ , aunque esta última es un excelente promotor de reacciones de catálisis entre los aminoácidos.

El Trp y el Glu forman un complejo en la arcilla, confiriéndole una coloración púrpura y amarillo limón respectivamente. Posiblemente para el Glu, esta coloración se deba a la formación del ácido piroglutámico, promovido por la arcilla y que forma un complejo con ésta.

Los resultados obtenidos muestran que hay un efecto protector de la arcilla al aminoácido adsorbido en ella cuando este sistema es irradiado, en comparación con la irradiación del aminoácido solo. Esto es de importancia en estudios de evolución química, pues es un posible mecanismo de protección de moléculas orgánicas en condiciones de campos de irradiación altos.

Las arcillas y los nanotubos de carbono tienen una gran distribución en medios terrestres y también han sido detectados en cuerpos extraterrestres, por ello su importancia como adsorbentes de material orgánico que pudieron transportar a la Tierra y contribuir con esto a la materia orgánica terrestre. También en el espacio interestelar, la adsorción de compuestos orgánicos en nanotubos y carbón amorfo pudo proteger a moléculas sencillas de la acción de la luz ultravioleta y otras radiaciones de alta energía.



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A

journal homepage: www.elsevier.com/locate/nima

Radiation-induced reactions of amino acids adsorbed on solid surfaces

L. López-Esquivel Krankstith^a, A. Negrón-Mendoza^a, F.G. Mosqueira^b, Sergio Ramos-Bernal^{a,*}^a Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM. Cd. Universitaria, A.P. 70-543, 04510 México D.F., Mexico^b Dirección General de Divulgación de la Ciencia, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria, A.P. 70-487 México D.F., Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

Solid surfaces
Clays
Carbon nanotubes
Astrobiology
Chemical evolution
Gamma radiation

ABSTRACT

The purpose of this work is to study the adsorption of compounds such as amino acids on clays and carbon nanotubes (CNTs) as a possible phase in the chemical evolution that may have occurred on the primitive Earth or in extraterrestrial environments. We further study the behavior of amino acids adsorbed on these solid surfaces at different conditions of pH and levels of irradiation, simulating a high-radiation field at early Earth conditions. The relevance of this work is to explain the possible contribution of solids (clays and CNTs) as promoters of polymerization and as shields for the adsorbed organic compounds against external sources of energy. To this end, tryptophan, aspartic acid, and glutamic acid were adsorbed on fixed amounts of solid surfaces and were irradiated by a ⁶⁰Co source for different periods of time at fixed dose rates. After irradiation, the amino acids were extracted from the solid and analyzed with UV and IR spectroscopies and high-performance liquid chromatography. The most efficient surface for adsorption of amino acids was clay, followed by CNTs. Studies of the gamma irradiation of amino acids adsorbed on clay (in the solid phase) show a low yield of recovery of the amino acid.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Many organic compounds have been found in meteorites, comets, and other interstellar bodies [1]. Amino acids were identified in the extracts from the Murchison meteorite and in other carbonaceous chondrites [2]. On the other hand, studies of interstellar matter reveal the presence of complex organic molecules, such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), fullerenes and possibly carbon nanotubes (CNTs) [1], acetamide [3] (a precursor of amino acids), and simple amino acids and sugars [4]. It is hypothesized that these compounds were originally formed in the ice mantles of interstellar dusts (ISDs) in molecular clouds by cosmic rays and UV light [1]. Because these molecules are of biological importance, their synthesis and stability at certain environmental conditions, such as a high-radiation field, are of paramount importance in studies related to the emerging discipline of astrobiology, which aims to advance the understanding of the origin, evolution, and distribution of life in the universe. This discipline could gain valuable support from radiation physics and chemistry.

Three prebiotic stages are proposed for the origin of life: inorganic, chemical, and biological stages [5,6]. Laboratory studies have been carried out simulating the chemical evolution stage at the possible conditions of primitive Earth. Experiments with

various solids (iron, clays, and aluminum silicates) have shown that they could act not only as support surfaces but also as catalysts [7]. In prebiotic chemistry, investigating alternative routes for polymerization reactions [8] and the survival of molecules in a hostile environment is important [9].

In this context, we studied the adsorption of amino acids on clays and carbon nanotubes (CNTs) as a laboratory simulation of a possible phase of chemical evolution that may have occurred on the primitive Earth or in extraterrestrial environments. We further studied the survival of amino acids adsorbed on these solid surfaces at different conditions of pH, and levels of irradiation, simulating a high-radiation field of the early Earth or of interstellar space.

2. Experimental procedures

The experimental part is divided into two stages: (1) adsorption experiments on Na-montmorillonite and CNT and (2) study of the radiolysis of the amino acid–clay system as a dry residue.

2.1. Adsorption experiments

2.1.1. Analysis

The montmorillonite used as a substrate to anchor the organic molecules was Na⁺-montmorillonite from Crook County, Wyoming, USA, and clay mineral standard batch SWY-1. Its cation

* Corresponding author. Tel.: +52 5556224674.

E-mail address: ramos@nucleares.unam.mx (S. Ramos-Bernal).

exchange capacity (CEC) was experimentally determined at the value of 101 meq Na⁺/100 g of clay. The CNTs were of three types: single- (SWNT), double- (DWNT), and multi-walled (MWNT), with a specific surface area of 450–600 m²/g [10]. These were purchased from Shenzhen Nano-Technologies Port.

The fraction of organic molecules adsorbed on the clay surface or on CNTs was calculated from the extinction coefficients (ϵ), determined for each of the studied amino acids, glutamic acid (Glu), aspartic acid (Asp), and tryptophan (Trp), by measuring the wavelength in the UV region for maximum absorbance at pH 2, using a Cary 100 scan spectrometer, in the range from 200 to 400 nm. pH was measured with an LSX Sargent–Welch pH meter. A Beckman Allegra centrifuge was used to separate the fine-particle solids from the liquid phases. IR spectra were recorded with a Perkin Elmer spectrum 100 FT-IR spectrophotometer with ATR accessory. The adsorption of organic molecules by montmorillonite and CNTs was followed by X-ray diffraction spectroscopy using a D5000 Siemens diffractometer with filtered CuK α radiation at 2θ angles from 15° to 2°. Specimens were prepared by pressing the organic adsorbed surface onto the diffractometer plastic holders. The spectrometer was calibrated using Si, quartz, and kaolinite reference materials. The amino acids also were analyzed by high-performance liquid chromatography (HPLC) in a Perkin Elmer HPLC chromatograph, series 200, using an Ultra IBD column (150 mm). The mobile phase was a mixture of 80% solution A, methanol–water mixture (80:10 v/v) and 20% solution B, a pH 2 buffer solution of sodium acetate 0.01 mol/L.

2.2. Preparation of samples and adsorption

Four milliliters each of aqueous solutions of 1×10^{-3} mol/L of amino acids (Asp, Glu, and Trp) were adsorbed on fixed amounts of the solid surface (500 mg for Na-montmorillonite and 50 mg for CNTs). The samples were prepared by adjusting the pH with acid to 2 with no buffer added, then vortexed and left at constant agitation for periods of 0.25–24 h. The mixture was subsequently centrifuged for 10 min, and the supernatant liquid was analyzed by UV spectral measurement. The amount of amino acids adsorbed onto montmorillonite or CNTs was calculated from the difference in the UV absorption before and after adding montmorillonite or CNTs. All experiments were run in duplicate. The

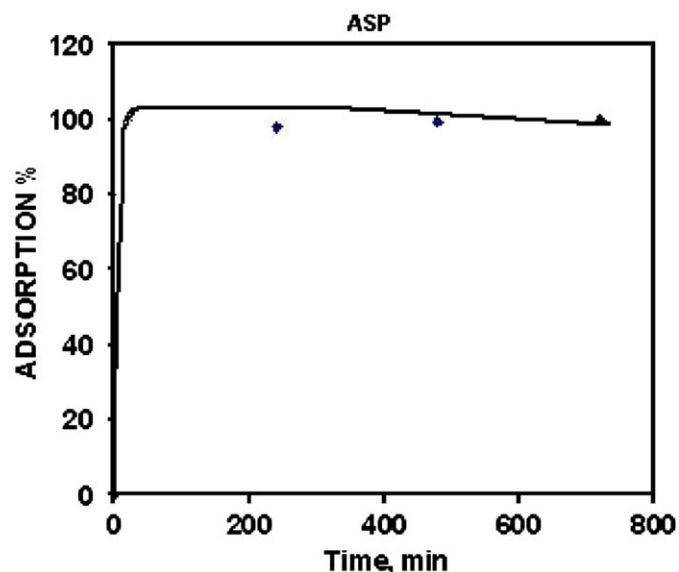


Fig. 1. Percentage adsorption of Asp in Na⁺-montmorillonite as a function of time at pH=2.

sedimented solids after centrifugation were dried at 60 °C for 24 h prior to their characterization by X-ray diffraction and IR spectrometry. For the IR analysis, 2 mg of reacted clay were mixed with 100 mg of dried KBr and pressed into discs. For CNTs the IR spectra were recorder by the ATR technique. Desorption of the amino acids from solids was achieved with 4 mL of water at acidic pH.

2.3. Irradiation

After the adsorption procedure, the studied samples were centrifuged and dried in an oven. The dry powder was irradiated at different doses (simulating dry/wet cycles) with a ⁶⁰Co source for different periods of time at fixed dose rate (243 Gy/min). The radiation doses ranged between 30 and 53 kGy and they were evaluated by means of Fricke dosimetry [11]. After irradiation, the amino acids were extracted from the solid and analyzed by UV, IR spectroscopies, and HPLC.

3. Results

3.1. Adsorption experiments

The adsorption data for Glu, Asp, and Trp show that they are adsorbed in very different proportions and that adsorption is pH-dependent. The adsorption of amino acids occurs to a maximum degree at low pH. At basic pH, the adsorption was very low. Fig. 1 shows the adsorption of Asp on Na-montmorillonite as function of time at pH 2. The adsorption of the amino acids by CNTs differed between single-, double-, and multi-walled nanotubes. Asp was 29% adsorbed after 4 h of contact with single-wall tubes. At acidic pH, the adsorption increased to 65%, probably due the amino acid being in its cationic form, with the carboxylic group protonated. The adsorption after the same amount of time in double-wall (DWNT) was 51% and in acid media, 55%. For the other amino acids, the adsorption was low: 18% for Trp and 13.1% for Glu on single-wall nanotubes (SWNT) after 4 h of contact. Fig. 2 shows the adsorption of Asp on different types of CNTs (single-walled, single-walled in acid medium and multi-walled nanotubes). In this case, the maximum adsorption is on single-wall nanotubes (swnt) treated with an acid.

The most efficient surface for adsorption of amino acids was Na-montmorillonite, followed by CNTs. In the case of Trp and Glu, the interaction of these compounds with the clay produced colored complexes (purple for Trp and greenish-yellow for Glu).

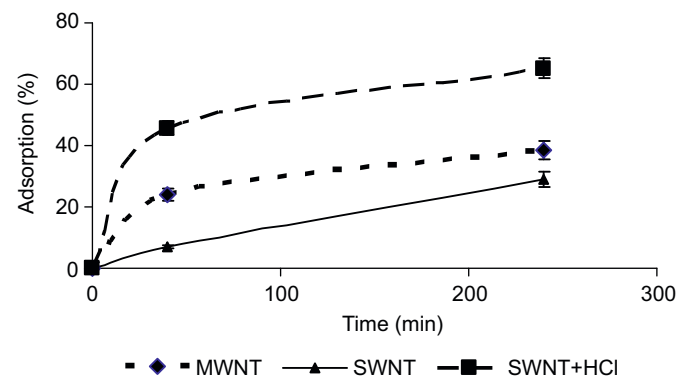


Fig. 2. Percentage of adsorption of Asp in different CNTs: single-walled (swct), single-walled in acid media (swct-HCl), and multi-walled (mwnt) as function of time.

3.2. X-ray diffraction

We applied X-ray techniques to determine the changes in the interlayer spacing of the montmorillonite crystal, which may be interpreted as a partial or complete introduction into the interlamellar spacing by the analyzed molecular species. The angle 2θ appearing on the abscissa axis depicts the reflected angle recorded by the apparatus and is to be used in the Bragg equation ($2d\sin\theta=n\lambda$, $n=1, 2, 3, \dots$) [12,13]. X-ray diffraction studies indicate that the unreacted Na^+ -montmorillonite is characterized by a low-intensity broad reflection with a weak maximum around 11 Å (see Fig. 3B). This reflection suggests that under ordinary conditions, montmorillonite with Na^+ as an exchange cation frequently has a one-molecule layer of water [12]. The thickness of the interlayer space is influenced by various factors and is strongly related to the swelling behavior of montmorillonite by water molecules. In the case of adsorption of amino acids between silicate layers, the c -axis dimension varies with the size and geometry of the organic molecule. When the c -axis reflection appeared at 13.06 Å, indicating that the amino acid is in the interlamellar channel and is intercalated between the layers of clay (see Fig. 3A), with the upper and the lower silicate or alumina sheets providing special restriction. As a result, the amino acid molecules are oriented so that the main chain of the molecule, from one functional group to the other, lies parallel to the basal surface of the clay.

3.3. Irradiation

The result of irradiation of the amino acids in a dry clay shows that the amino acid is decomposed inside the clay upon irradiation. At higher doses, the yield of unreacted amino acid

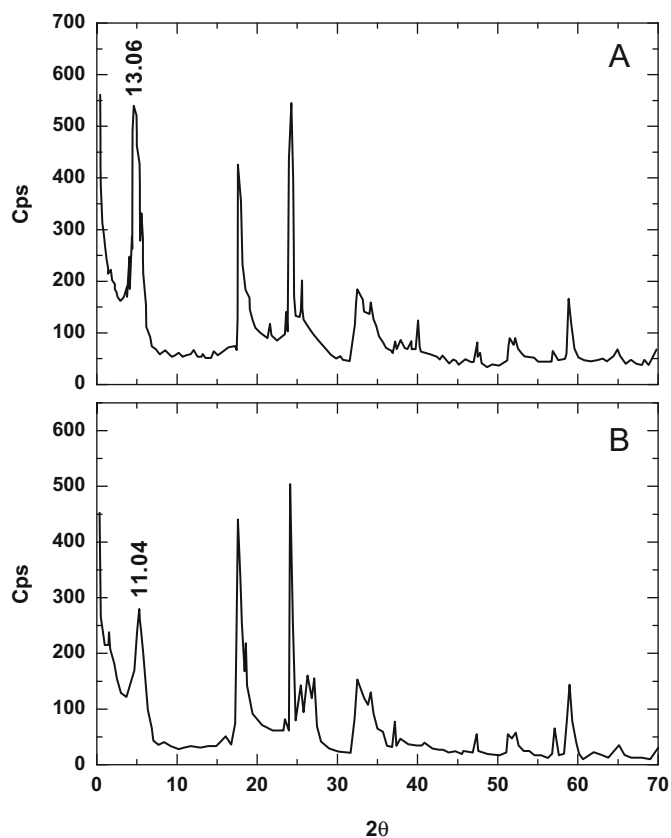


Fig. 3. X-ray pattern for (A) Na^+ -montmorillonite-Trp adsorbed and (B) Na^+ -montmorillonite.

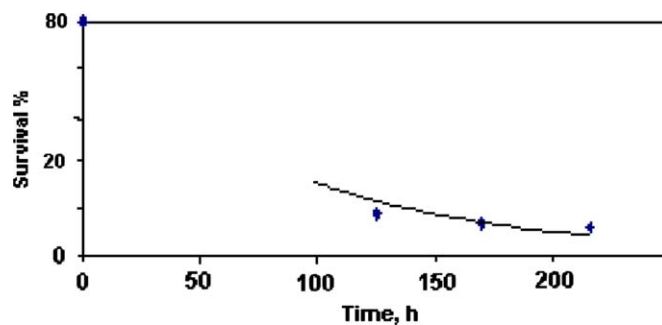


Fig. 4. Percentage of survival of Trp adsorbed on Na^+ -montmorillonite and irradiated at different radiation doses (dose rate: 243 Gy/min).

decreased. The protector role of clay was not observed so strong than it was with other organic compounds that can resist high-radiation doses without transformation inside the clay [14]; but still the decomposition of adsorbed amino acid is lower than pure amino acid in aqueous solutions. Fig. 4 shows the survival of Trp adsorbed/desorbed in clay after irradiation. The behavior of decomposition for Glu and Asp was similar.

4. Discussion

4.1. The adsorption process in clay minerals and its relevance to chemical evolution

Adsorption is the process through which a net accumulation of a substance occurs at the common boundary of two contiguous phases. The adsorption mechanism of organic molecules with clays is a complex phenomenon that may include different processes: H-bonding, ion-dipole interactions, and interactions of the van der Waals type. These mechanisms are mainly dependent on the iso-electric point, molecular size, shape of the molecule, and pH of the solution [13]. Complexes may also form due to counterions in the clay, or ionic exchange may occur [15]. In the adsorption process, two different stages must be considered. The first stage is the accumulation of the adsorbed species on the clay surface. In the second stage, interactions occur between the organic molecules and the functional group on the clay surface, mainly OH. The adsorption processes between the organic compounds and clay minerals are among the most widespread reactions in nature [13]. For amino acids, some general trends in the adsorption properties are that the adsorption increases with decreasing pH and increasing concentration. The more probable mechanism is cation exchange at low pH. Most of the adsorption occurs in the interlamellar channel, as shown by the X-ray pattern and the dominant species is the protonated amine group of the amino acid molecule.

The adsorption curves as a function of time showed that the amount of amino acid adsorbed depends on the type of amino acid. The interaction of clays with some organic compounds to form colored complexes can be ascribed to charge transference between the mineral and the adsorbate species. The active sites in the clay are aluminum atoms exposed at the crystal edges of planar surfaces that can act as electron acceptors [13].

The irradiation of dry samples of the clay was done because in the environment in question, there were fluctuating systems where hydration and dehydration occurred in a cyclic manner. Another possibility is the existence in the prebiotic environment of alternating influxes of acidic fumarolic gases into clay beds, which were also exposed to influxes of organic molecules, followed by an increase in pH due to a hydration process [16]. In the former case, one could argue that upon the addition of

water, desorption takes place, and the molecules are redistributed in the system. Solid-state radiation chemistry of amino acids exhibits a complex behavior [17,18]. The irradiation of amino acids results in the reaction of amine and carboxylic groups. In a dry state, a pure amino acid reacts by a decarboxylation reaction, while in an aqueous solution, deamination and hydroxylation is the main pathway [18].

The role of mineral surfaces such as clays in the origin of life can be described as follows: (1) concentration, by several orders of magnitude, of the monomers from aqueous solutions. Selective adsorption provides an increase in concentration of solute molecules present in trace amounts in the primitive ocean, (2) rapid synthesis reactions, and (3) protection of the adsorbed molecules from external sources of energy.

The gamma irradiation of Trp and Glu adsorbed on Na⁺-montmorillonite (in solid phase) shows low yields of recovery of the amino acids. Comparing irradiation of a system of amino acids adsorbed on the clay and kept dry during irradiation with a system of an aqueous solution of the amino acid without clay, the rate of decomposition of the amino acid in the solution is higher than that in a dry system because the water radiolysis products from the incident γ -radiation also promotes the decomposition of the target compound and the synthesis of other molecules by a deamination/hydroxylation reaction. Materials thus adsorbed would be protected from the environment, which would be advantageous in primitive conditions.

Acknowledgements

This work was supported by PAPIT grant IN205409 and CONACYT grant 82937. We thank Posgrado en Ciencias Biológicas

and CONACYT fellowship (LLEK). We thank C. Camargo for technical assistance.

References

- [1] P. Ehrenfreund, B.S. Charnley, *Organic molecules in the interstellar medium, comets, and meteorites: A voyage from dark clouds to the early Earth*, Springer, Netherlands, 2000.
- [2] K. Kvenvolden, J. Lawless, K. Pering, E. Peterson, J. Flores, C. Ponnampereuma, I. Kaplan, C. Moore, *Nature* 228 (1970) 923.
- [3] M. Hollis, F.J. Lovas, A.J. Remijan, P.R. Jewell, V.V. Ilyushin, I. Kleiner, *The Astrophysical Journal Letters* 643 (2006) L25.
- [4] Yi-Jehng. Kuan, S.B. Charnley, Hui-chun. Huang, Wei-ling. Tseng, *Astrophysical Journal* 593 (2003) 848.
- [5] A.I. Oparin, *El Origen de la Vida*, Spanish edition, Ediciones ELA, S.A., 1938.
- [6] J.B.S. Haldane, *Origin of Life*, in: *On being the right size and other essays*, Oxford University Press, 1987, pp. 101–112.
- [7] N. Lahav, *Biogenesis: Theories of Life's Origin*, Oxford University Press, New York, 1999.
- [8] F.G. Mosqueira, S. Ramos-Bernal, A. Negrón-Mendoza, *Biosystems* 57 (2000) 67.
- [9] L. Perezgaga, A. Negrón-Mendoza, F.G. Mosqueira, A. Serratos, L. de Pablo, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 35 (2005) 91.
- [10] < www.nanotubes.com.cn >.
- [11] J.W.T. Spinks, R.J. Woods, *An introduction to Radiation Chemistry*, 3rd ed., Wiley & Sons, New York, 1990.
- [12] S.L. Swartzen-Allen, E. Matijevic, *Surface and colloid chemistry: chemical review* 74 (1974) 385.
- [13] S. Yariv, H. Cross, *Organo-clay Complexes and Interactions*, Marcel Dekker Inc., New York, 2002.
- [14] A. Guzmán, A. Negrón-Mendoza, S. Ramos-Bernal, *Cellular and Molecular Biology* 48 (2002) 525.
- [15] B.K.G. Theng, *The Chemistry of Clay-Organic Reactions*, John Wiley & Sons, New York, 1974.
- [16] J.G. Banin, J. Lawless, L. Mazzurco, F.M. Church, L. Margulis, J.B. Orenberg, *Origins of Life and Evolutions of Biosphere* 15 (1985) 89.
- [17] E. Sagstuen, A. Sandeud, E. Hole, *Radiation Research* 162 (2004) 112.
- [18] W.M. Garrison, *Radiation Research* 3 (1972) 305.

SPECIAL ISSUE: ABSTRACTS FROM THE 2008 ISSOL MEETING

INTRODUCTION TO THE SPECIAL ISSUE

This issue of *Origins of Life and Evolution of Biospheres* contains the abstracts of the scientific contributions presented at the 2008 ISSOL Meeting, which was held in Florence (Italy) on 24–29 August, 2008.

The Symposium's main objectives were to bring together scientists working in different areas of the study of the origin and early evolution of life, to stimulate discussion on this fundamental process and to have an appraisal of the most recent advances in this multidisciplinary field that combines research from space sciences and astrophysics, to chemistry, geology, paleontology, genomics, molecular biology, history and philosophy of science, among others.

The meeting was attended by about 350 scientists from all over the world, and more than 310 presentations were given, including 260 posters.

This volume collects almost all the contributions, which are an up-to-date account of the state of the knowledge on this exciting area of scientific and educational pursuits.

It is with great pleasure that I acknowledge the contributions of different authors in assuring the prompt publication of the OLEB Special Issue.

I would also like to express my thanks to the Editor of OLEB, Alan W. Schwartz, and Springer for the publication of the Proceedings.

Enzo Gallori
University of Florence
President of the Local Organizing Committee

Interaction of Amino Acids in Mineral Surfaces and Their Relevance in Chemical Evolution

L. López-Esquivel Kranksith¹, A. Negrón-Mendoza¹, G. Cocho-Gil², S. Ramos-Bernal¹

¹Instituto de Ciencias Nucleares; ²Instituto de Física Universidad Nacional Autónoma de Mexico (UNAM) Mexico D.F.

Laboratory studies have been carried out simulating the chemical evolution stage of the possible conditions on the primitive Earth. Experiments with various solids (silica, clays, and aluminum-silicates) have shown that they could act not only as surfaces of support, but also as catalysts (Ferris and Ertem, 1992).

On the other hand, studies of interstellar matter reveal the presence of complex organic molecules such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), fullerenes and carbon nanotubes (CNTs) (Georgakilas, et al. 2000), acetamide (a precursor of amino acids), simple amino acids and sugars. The questions then arise: How these molecules can survive? Which are the mechanisms involved? In an attempt to answer these questions a series of experiments were undertaken with selected compounds and we study the survival of molecules, such as amino acids, in a hostile high radiation field while they are adsorbed environment (Kawasaki, et al., 2006).

To this end, we analyzed the adsorption of amino acids in clay mineral, charcoal (PAC) and carbon nanotubes (CNTs) as possible phases that may occur in the primitive Earth or in extraterrestrial environments. We also studied further the behavior of amino acids adsorbed in these solid surfaces, in different conditions of pH, concentration and levels of irradiation, simulating a high radiation field in the early Earth conditions.

The analysis of the samples were performed by UV–vis spectroscopy, X-rays and infrared spectroscopy.

Trials adsorption with, Aspartic (Asp) and Glutamic (Glu) acids in sodium montmorillonite were conducted for different times of contact. The adsorption for Asp was of 98% and for Glu was of 60%. In the case of Glu, an interesting phenomenon took place and interaction with clay generates a visible coloration lemon-yellow in the clay. This may be related to the interactions between cationic links with clay and the molecular structure of this amino acid. It is also important to emphasize that this clay could promote the catalysis of other compounds, using as a precursor Glu. The complex clay-Glu, may form in this condition pyroglutamic acid (2-oxotetrahydropyridin-5-carboxylic acid), a chemical form of internal protection of glutamic acid, which can be obtained relatively easily, from a catalytic dehydration reaction (Yun, et al., 1998).

Trials adsorption in PAC with Asp and Glu have shown that these compounds rapidly adsorbed above the 60%. This is because of the properties of this surface-volume solid. Finally, the adsorption in other surfaces like in CNT was tested. For the study single wall (SWNT), double wall (DWNT) and multiple walls (MWNT) were tested with Asp, having a relatively rapid adsorption at different pH values.

To study the possible survival of molecules in a high radiation field, in particular amino acids adsorbed in a solid surface, the irradiation of the solid surface-amino acid system was undertaken. Preliminary results of γ -irradiation of the system Asp-clay will be discussed.

The relevance of this work is to explain the possible contribution of solids (clay, PAC and CNTs) as shields for the adsorbed organic compounds against external sources of energy.

INTERACTION OF AMINO ACIDS IN SOLID SURFACES AND THEIR RELEVANCE IN CHEMICAL EVOLUTION

L. López-Esquivel¹, A. Negrón-Mendoza¹, Germinal Cocho², F.G. Mosqueira³, and S. Ramos-Bernal¹

¹Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM, A.P. 70-543, 04510 México, D.F. México.

²Dirección General de Divulgación de la Ciencia, UNAM. A.P. 70-487, México, D.F. México.

INTRODUCTION

Chemical evolution is the process, in which simple compounds lead to the generation of organic compounds essential for the development of life. This topic yields insights into steps prior to the appearance of life. It has been proposed that important molecules could be a result of many prebiotic processes¹. The information obtained from the simulations of possible conditions that existed on the primitive Earth, and the comparison with actual organism may be correlated to understand early steps in the origin of life.

The chemical evolution stage has been simulated in possible conditions of the primitive Earth. Minerals and other solids may played an important role in these process. To this end, many solids have been tested (iron compounds, clays, and aluminum-silicates) for these simulations. These solids have already shown that could act not only as surfaces of support, but also as catalysts^{2,3}.

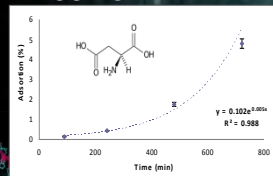
On the other hand, studies of interstellar matter reveal the presence of complex organic molecules, such as, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), fullerenes and possibly carbon nanotubes (CNTs)⁴, acetamide⁵ (a precursor of amino acids), simple amino acids and sugars⁶. In prebiotic chemistry, it is important to investigate alternative routes for polymerization reactions and also the survival of molecules in a hostile environment.

EXPERIMENTAL WORK

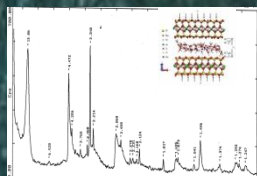
In this work, the objective is to study the adsorption of compounds such as amino acids in clays, and carbon nanotubes, as a possible phases in the primitive Earth or in extraterrestrial environments. Also, we study the behavior of amino acids adsorbed in these solid surfaces taking into account: different conditions of pH, concentration and levels of irradiation, simulating a high radiation field in the early Earth conditions. Irradiated clays, such as sodium-montmorillonite, have been recognized to enhance some chemical reactions by a bias mechanism. A theoretical approach has been taken for a polymerization.

The relevance of this work is to explain the possible contribution of solids (clay, and CNTs) as promoters of polymerization, and as possible shields for adsorbed organic compounds against external sources of energy.

RESULTS

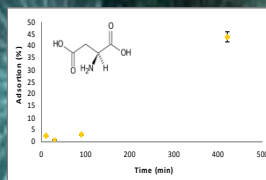


Percentage adsorption of Asp in Na⁺ Montmorillonite.

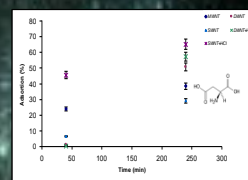


Spectrum of RX of Trp in Na⁺ Montmorillonite.

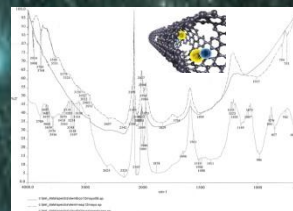
RESULTS AND DISCUSSION



Percentage of adsorption of Asp in Active Charcoal (DAC).



Percentage of adsorption of Asp in CNTs.



IR-Spectra for MWNT and DWNT + Asp/ target

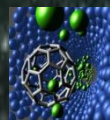
The most efficient surface for adsorption of amino acids is the Na⁺ montmorillonite, followed by the CAP, and finally, carbon nanotubes (CNTs).

Preliminary studies of the gamma irradiation of Trp adsorbed on Na⁺ montmorillonite (in solid phase) shows a high yield of recovery of the amino acid. However, in aqueous clay suspension, besides acting as protector for the γ radiation incident, also promotes the synthesis of other molecules that have as a precursor to Trp, such as Serotonin and 2.5-HidroxiIndol.

REFERENCES

- LAHAV, N. Biogenesis: Theories of Life's origin. Oxford University Press, NY, 1999.
- ALDANE, Origin of Life, in: On being the right size and other... Oxford University Press, 101-112, 1987.
- MARIN, El Origen de la Vida: Edición en español, Ediciones ELA, S.A., 1938.
- P. EHRENFREUD, AND B.S. CHARNLEY, Organic molecules in the interstellar medium, comets, and meteorites: A voyage from dark clouds to the early earth. Springer, Netherlands, 2000.
- M. HOLLIS, F.J. LOVAS, A.J. REMIJAN, P.R. JEWELL, V.V. ILYUSHIN, AND I. KLEINER, The Astrophysical Journal Letters, 643 (2006) L25-L28.
- VI-JEHNG KUAN, S.B. CHARNLEY, HUI-CHUN HUANG, WEI-LING TSENG, Astrophysical Journal, 593, (2003) 848-867.

This work was partially supported by PAPIT grant IN223406-3, Posgrado en Ciencias Biológicas and CONACYT fellowship (LLEK).



2nd-INCC

**2nd International Nuclear Chemistry Congress
13-18 April 2008, Cancun, México**



Program Abstract Book

Edited by Manuel Navarrete

ABSORPTION OF AMINO ACIDS IN SOLID SURFACES AND THEIR RELEVANCE IN CHEMICAL EVOLUTION

Laura López-Esquivel Kranksith¹, Alicia Negrón-Mendoza¹, Germinal Cocho², Guillermo Mosqueira³ and Sergio Ramos-Bernal¹

¹ Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM.
Cd. Universitaria, A.P. 70-543, 04510 México, D.F. México.

² Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM.
Cd. Universitaria, 04510 México, D.F. México.

³ Dirección General de Divulgación de la Ciencia Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM.

Three prebiotic stages are proposed for the origin of life: inorganic, chemical and biological^{1,2}. Laboratory studies have been carried out simulating the chemical evolution stage in the possible conditions of the primitive Earth. Experiments with various solids (iron, clays, and aluminum-silicates) have shown that they could act not only as surfaces of support, but also as catalysts.

On the other hand, studies of interstellar matter reveal the presence of complex organic molecules such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), fullerenes and possibly carbon nanotubes (CNTs)³, acetamide⁴ (a precursor of amino acids), simple amino acids and sugars⁵. In prebiotic chemistry it is important to investigate alternative routes for polymerization reactions and the survival of molecules in a hostile environment.

In our present work the objective is to study the adsorption of compounds such as amino acids in silicates, clays and CNTs as a possible phase in the chemical evolution that may occurred in the primitive Earth or in extraterrestrial environments. We also study further the behavior of amino acids adsorbed in these solid surfaces, in different conditions of pH, concentration and levels of irradiation, simulating a high radiation field in the early Earth conditions. Irradiated clays, such as sodium montmorillonite, have been recognized to enhance some chemical reactions by a bias mechanism, a theoretical approach has been taken for a polymerization.

The relevance of this work is to explain the possible contribution of solids (clay, silicates, CNTs) as promoters of polymerization and as shields for the adsorbed organic compounds against external sources of energy.

Acknowledgement

This work was partially supported by PAPIT grant IN223406-3.

References

1. J.B.S Haldane, Origin of Life, in: On being the right size and other essays: Oxford University Press, 101-112, 1987.
2. A.I. Oparin, El Origen de la Vida: Edición en español, Ediciones ELA, S.A., 1938.
3. P. Ehrenfreund, AND B.S. Charnley, Organic molecules in the interstellar medium, comets, and meteorites: A voyage from dark clouds to the early earth. Springer, Netherlands, 2000.
4. M. Hollis, F.J. Lovas, A.J. Remijan, P.R. Jewell, V.V. Ilyushin, and J. Kleiner, The Astrophysical Journal Letters, 643 (2006) L25-L28.
5. Yi-Jehng Kuan, S.B. Charnley, Hui-Chun Huang, Wei-Ling Tseng, Astrophysical Journal, 593, (2003) 848-867...

ABSORPTION OF AMINO ACIDS IN SOLID SURFACES AND THEIR RELEVANCE IN CHEMICAL EVOLUTION

L. López-Esquivel¹, A. Negrón-Mendoza¹, Germinal Cocho², and S. Ramos-Bernal¹

¹Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM, A.P. 70-543, 04510 México, D.F. México.

²Instituto de Física, UNAM, México, D.F. México.

Introduction

Chemical evolution is essentially the process by which simple compounds lead to the generation of organic compounds essential for the development of life. This topic yields insight into steps prior to the appearance of life. It has been proposed that important molecules could be a result of many prebiotic processes (Lahav, 1999). The information that we can obtain from the simulations of the possible conditions that existed on the primitive Earth and the comparison with actual organisms may be correlated to understand early steps in the origin of life.

Three prebiotic stages are proposed for the origin of life: inorganic, chemical and biological^{1,2}. Laboratory studies have been carried out simulating the chemical evolution stage in the possible conditions of the primitive Earth. Experiments with various solids (iron, clays, and aluminum-silicates) have shown that they could act not only as surfaces of support, but also as catalysts.

On the other hand, studies of interstellar matter reveal the presence of complex organic molecules such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), fullerenes and possibly carbon nanotubes (CNTs)³, acetamide⁴ (a precursor of amino acids), simple amino acids and sugars⁵. In prebiotic chemistry it is important to investigate alternative routes for polymerization reactions and the survival of molecules in a hostile environment.

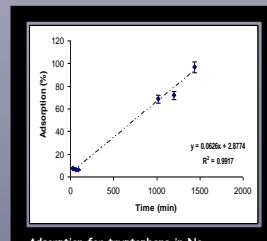
In our present work the objective is to study the adsorption of compounds such as amino acids in clays as a possible phase in the chemical evolution that may have occurred in the primitive Earth or in extraterrestrial environments. We also study further the behavior of amino acids adsorbed in these solid surfaces, in different conditions of pH, concentration and levels of irradiation, simulating a high radiation field in the early Earth conditions. Irradiated clays, such as sodium montmorillonite, have been recognized to enhance some chemical reactions by a bias mechanism, a theoretical approach has been taken for a polymerization.

The relevance of this work is to explain the possible contribution of solids (clay, and CNTs) as promoters of polymerization and as shields for the adsorbed organic compounds against external sources of energy.

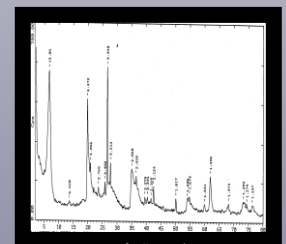
EXPERIMENTAL

- Histidine, glutamic acid, tryptophane and aspartic acid were used as model compounds
- Concentration 2×10^{-3} M, pH 2
- Solid surface: Na-montmorillonite

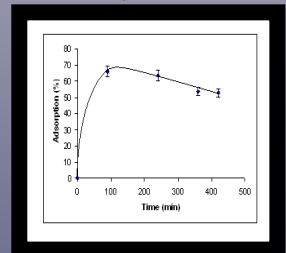
RESULTS AND DISCUSSION



Adsorption for tryptophane in Na-Montmorillonite for a maximum time of 1440 min.



X-ray spectrum for Tryptophane in Na-Montmorillonite.



Adsorption for Histidine in Na-Montmorillonite for a maximum time of 420 min.

REMARKS

- Amino acids are only adsorbed at acidic pH.
- The adsorption occurs in the interlamellar channel.
- They need an equilibration time longer than 100 hours.
- This work was partially supported by PAPIT grant IN223406-3.
- Glutamic acid probably reacts and gives rise to the pyroglutamic acid.

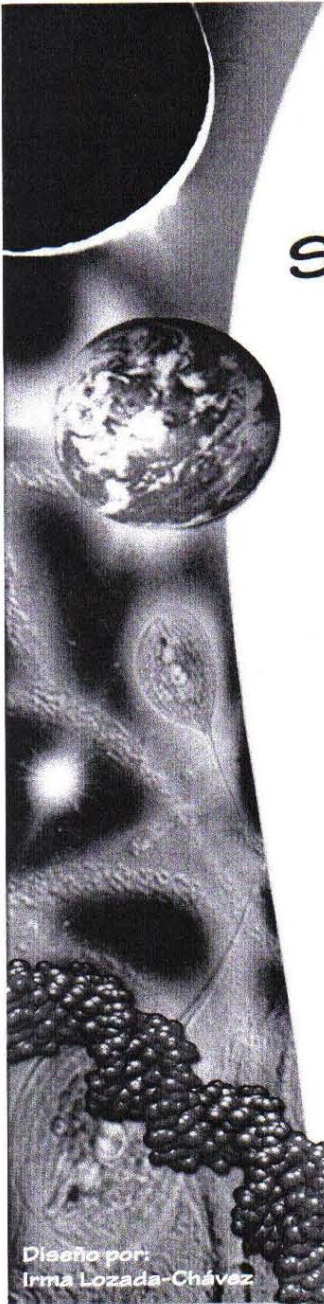
J.B.S HALDANE, Origin of Life, in: On being the right size and other essays: Oxford University Press, 101-112, 1987.

-2. A.I. OPARIN, El Origen de la Vida: Edition en español, Ediciones ELA, S.A., 1938.

-3. P. EHRENFREUD, AND B.S. CHARNLEY, Organic molecules in the interstellar medium, comets and meteorites: A voyage from dark clouds to the early earth. Springer,

REFERENCES
-4. W.H. GARDNER, J. LOVAS, A.J. REMIJAN, P.R. JEWELL, V.V. ILYUSHIN, AND I. KLEINER, The Astrophysical Journal Letters, 643 (2006) L25-L28.

-5. YI-JEHNG KUAN, S.B. CHARNLEY, HUI-CHUN HUANG, WEI-LING TSENG, Astrophysical Journal, 593, (2003) 848-867.



V REUNION de la Sociedad Mexicana de Astrobiología

MEMORIAS

16 y 17 de JUNIO, 2008

Diseño por:
Irma Lozada-Chávez



Instituto de Ciencias
Nucleares



Universidad Nacional
Autónoma de México



Sociedad Mexicana
de Astrobiología, A.C.



INTERACCION DE SUPERFICIES MINERALES CON AMINOACIDOS Y SU RELEVANCIA EN LA EVOLUCIÓN QUÍMICA

Laura López-Esquível Kranksith, Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.

laura.kranksith@nucleares.unam.mx

Alicia Negrón-Mendoza y Sergio Ramos-Bernal, Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.

Introducción

La simulación en laboratorio de fenómenos de síntesis de compuestos químicos, que posiblemente tuvieron lugar en la Tierra primitiva (formados en la atmósfera o por etapas, a través de intermediarios reactivos) ha tenido gran éxito utilizando superficies sólidas como los minerales de hierro, molibdeno y aluminio-silicatos, ya que no sólo demuestra que éstos pudieron servir como superficies de soporte, sino también participar como catalizadores (1). Estos minerales tienen buena relación superficie-volumen, además de que algunos de ellos tienen gran capacidad para sorber compuestos orgánicos y presentar buena actividad catalítica para inducir reacciones químicas específicas (2,3). Lo anterior no descarta la idea de que las moléculas orgánicas llegaron a la Tierra por cometas y meteoritos (4). Varios estudios de la materia interestelar revelan la presencia de moléculas complejas tales como hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH), fullerenos y nanotubos de carbono (CNTs), (5) acetamidas (un precursor de aminoácidos), aminoácidos sencillos y azúcares.

En este estudio, nuestro interés es investigar la sobrevivencia de compuestos de importancia biológica, tales como aminoácidos, adsorbidos en superficies minerales bajo ambientes hostiles. Las superficies estudiadas son las arcillas (del tipo montmorillonita), el carbón activado y los nanotubos de carbono, pues se consideran como una posible fase de catálisis en ambientes extraterrestres o en condiciones de la síntesis prebiótica. Para este estudio, primero se analizó la adsorción, grado de adsorción de los compuestos en las superficies. Se consideraron condiciones de pH y concentración. En segundo lugar se estudia la interacción del sistema superficie sólida-aminoácido sometida a diferentes dosis de irradiación gamma para simular un ambiente de alta radiactividad como los que pudieron albergarse en la Tierra primitiva (5,6,7).

Metodología

En la fase analítica inicial de la investigación se consideraron 6 aminoácidos (Trp, Glu, His, Phe, Asp y Tyr). Algunos de ellos no relevantes desde el punto de vista prebiótico, por considerarse que aparecieron muy posteriormente, pero útiles para seguir posibles interacciones con el sólido. Los aminoácidos fueron adsorbidos en superficies sólidas hasta llegar a un equilibrio. Con la técnica de Espectroscopía de UV-VIS se comprobó el porcentaje de adsorción tanto para montmorillonita de Na^+ , carbón activado en polvo y nanotubos de carbono de diferentes tipos (pared sencilla, doble y múltiple). Por análisis de Rayos X y Espectroscopía de IR se corroboraron las diversas interacciones moleculares y sitios posibles de unión en las superficies sólidas analizadas.

En un análisis preliminar, se analizó el efecto de la radiación γ , para ello se empleó una fuente de Cobalto-60, Gammabeam 651PT con una actividad de 73000 Ci (mayo 2008). Las muestras de montmorillonita de Na^+ con Trp y Glu respectivamente adsorbidos fueron irradiados por diferentes períodos de irradiación con una razón de dosis de 198 Gy/min, los aminoácidos fueron desorbidos de la arcilla y analizados como anteriormente se indicó.

Resultados y Discusión

En los ensayos de adsorción con Trp, His, Asp y Glu en montmorillonita de Na^+ se encontró que todos los aminoácidos se adsorben preferentemente a pH ácido. En el caso

de Trp y Glu, su interacción con la arcilla genera coloración visible a la misma, en particular para el Trp (arcilla púrpura). Glu (arcilla amarillo-limón). Además es importante enfatizar que esta arcilla pudo promover la catálisis de otros compuestos, tomando como precursor al Glu, formando un complejo arcilla-Glu, que bajo condiciones de catálisis se pudiera formar el Ácido 2-oxotetrahidropirrol 5- carboxílico, comúnmente llamado ácido piroglutámico, una forma química de protección interna del ácido glutámico, que puede ser obtenida con relativa facilidad, gracias a un evento catalítico de deshidratación (8). Por este motivo construye un precursor idóneo para la síntesis de diversos derivados del ácido glutámico.

Los ensayos de adsorción en CAP han mostrado que gracias a las propiedades superficie-volumen de este sólido la adsorción de Trp, Tyr y Asp es eficiente. Finalmente los análisis de adsorción en los diferentes tipos de nanotubos de carbono, realizados con Asp mostraron que este aminoácido se adsorbe en un 78% aún a pH ligeramente ácidos.

Estudios preliminares sobre la irradiación con γ de montmorillonita de Na^+ con Trp con una dosis de 1.8 kGy no causó ningún efecto aparente en el aminoácido. lo que indica que la arcilla puede estar actuando como protección molecular a este tipo de radiación incidente, sin embargo es necesario ampliar más estos estudios.

Conclusiones

La superficie sólida más eficiente en la adsorción de aminoácidos es el CAP, seguido de los nanotubos de carbono, y finalmente la montmorillonita de Na^+ .

El Trp y el Glu forman un complejo en la arcilla, confiriéndole una coloración púrpura y amarillo limón respectivamente. Posiblemente para el Glu, esta coloración se deba a la formación del ácido piroglutámico, promovido por la arcilla.

Estudios preliminares nos muestran que el Trp adsorbido en la arcilla, esta actúa como protector a la radiación γ incidente en ella.

Referencias

- 1 J.P. Ferris, G. Ertem, *Science* 257, 1387-1389 (1992)
- 2 S. F. Mason, *Cradle of Life* (Princeton, New Jersey, 1992)
- 3 A. Negrón-Mendoza, G. Albarrán, S. Ramos-Bernal, in *Chemical Evolution: Physics of the Origin and Evolution of Life*, J.Chela-Flores, F. Raulin Eds. (Kluwer AP, Holanda), pp. 97, (1996)
- 4 A. Negrón-Mendoza, G. Albarrán, S. Ramos-Bernal, E. Chacón, *J. Biol. Phys.* 20, 71-76 (1994)
- 5 V. Georgakilas, N. Tagmatarchis, D. Pantarotto, A. Bianco, J.-P. Briand, M. Prado, *Chem. Commun.*, 3050, (2002)
- 6 T. Kawasaki, K. Hatase, Y. Fujii, K. Jo, K. Soai, S. Pizzarello, *Geochim. et Cosmochim. Ac.* 70, 5395, (2006)
- 7 J. Oró, in *Astrobiology: Origins from the Big-Bang to Civilization*. (Kluwer AP, Holanda, 2000), pp. 57-69.
- 8 B.S. Yun, I.J. Ryo, I.K. Lee, I.D. Yoo, *Tetrahedron* 54, 1515, (1998)

REFERENCIAS

- Chang, S. (1994). The planetary setting of prebiotic evolution. En: Early Life on Earth. Nobel Symposium No. 84. (Bengston Ed.) Columbia U. P. New York, Estados Unidos. pp. 10-23.
- Chyba, C. (1992). The violent Environment of the Origin of Life. En: *Frontiers of Life*. (Tran Thanh van J. ; Monoluon, J. C. ; Schneider, J. y Mac Kay C. (Eds.). Editions Frontiers
- Chyba, C. y Sagan, C. (1992). Endogenous production, exogenous delivery and impact-shock synthesis of organic molecules: an inventory for the origins of life. *Nature*. **355**: 125-132
- Could, P.E. (1977). Atmospheric and Hidrosferic Evolution on the Primitive Earth. En *The Archean Search for the Begining*. (Mc all G.J.H. Eds.) Dowden Hutchinson & Ross Inc. Estados Unidos. Pp. 29-36
- Deamer, D. W. y Fleischaker G. R. (1994). *Origins of Life, The Central Concepts*. Jones and Bartlett Publishers. Gran Bretaña. Pp. 3-5
- Dolmatov, V. Y. (2001). Detonation Synthesis Ultradispersed Diamonds: Properties and Applications. *Russ. Chem. Rev.* **70** : 607-626.
- Domínguez, J. M., y I. Schifter. (1992). *Las arcillas: el barro noble*. Colección. La Ciencia desde México, Número 109. Fondo de Cultura Económica. México. 96 pp.
- Eddleston M., Juszczak, E., Buckley, N. A., Senarathna, L., Mohamed F., Dissanayake, W., Hittarage, A., Azher, S., Jeganathan, K., Jayamanne, S., Sheriff, R. y D. A. Warrell. (2008). Multiple-Dose Activated Charcoal in Acute Self-Poisoning: a Randomised Controlled Trial. *Lancet*. **371**: 579-587.
- Engber, D. (2005). How Does Activated Carbon Work? *Slate Research*. Nov. 28.
- Friebele, E., Shimoyama A. y C. Ponnampereuma. (1980). Adsorption of Protein and Non-Protein Amino Acids on a Clay Mineral: A Possible role of adsorption in Chemical Evolution. *Journal of Molecular Evolution*. **16**: 269-278.
- Greenland, D. J., Lady R. H. y J. P. Quirk. (1965). Adsorption of Amino-Acids and Peptides by Montmorillonite and Illite. Part 1.—Cation Exchange and Proton Transfer. *Trans Farad Soc.* **61**: 2013-1023.

- Haldane, J. B. S. (1929). *The Origin of Life*. En: Bernal, J. D. (1977). World Publ. Co. Cleveland, pp. 242-249.
- Harada, K. y S.W Fox (1958). The Thermal Condensation of Glutamic Acid and Glycine to Linear Peptides. *J. Amer. Chem. Soc.* **80**: 2694–2697.
- Holding, B. V. (1991). *Wastewater Engineering*. Metcalf & Eddy. 3ª edición. 317 pp.
- Kaira S., C. K. Pant, H. D. Pathak, M. S. Mehata. (2003). Colloids Surf., A Physicochem. Eng. Asp. **212**: 43.
- Kasting, J. F. (1990). Bolide Impacts and the Oxidation State of Carbon in the Earth's Early Atmosphere. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere.* **20**: 199-231.
- Kocher J., Dvorak, B., Skipton, S.(2005). *Drinking Water Treatment: Activated Carbon Filtration*. Neb Guide. Water Resource Management. University of Nebraska–Lincoln Extension. A30-34.
- Laszlo, P. (1987). Chemical Reactions on Clays. *Science.* **235**:1473-1477.
- Levine, J. S., Augustsson, T.R., y Natarajan, M. (1982). The Prebiological Paleoatmosphere: Stability and Composition. *Origins of Life.* **12**: 245-259.
- Lowe, D. (1994). Early Environments: Constraints and Opportunities for Early Evolution. En: *Early life on Earth. Nobel Symposium No. 84.* (Begston eds.) Columbia U.P. New York, Estados Unidos. Pp. 24-35.
- Miller, S. L. y H. C. Urey, (1959). Organic Compound Synthesis on the Primitive Earth. *Science.* **130**:245-251.
- Miller, S. y L. Orgel (1974). *The Origins of Life on the Earth*. Prentice Hall, Inc. New Jersey. 229 pp.
- Oparin, A. I. (1924). The Origin of Life. En: Bernal, J.D. (1967) World, Publ. Co. Cleveland. pp. 119-234.
- Owen, T. (1985). Life as a Planetary Phenomenon . *Origins of Life.* **15**: 221-234.
- Pinto, J.P., Glandstone, G. R. y Y. L., Yung, (1980). Photochemical Production of Formaldehyde in Earth's Primitive Atmosphere. *Science.* **210**:183-185.
- Ponnamperuma, C., Shimoyama, A., y E. Friebele (1982). Clay and the Origin of Life. *Origins of Life.* **12**: 9-40.
- Roman T., W. A. Diño, H. Nakanishi, H. Kasai. (2006). Glycine Adsorption on Single-Walled Carbon Nanotubes. *Thin Solid Films.* **509** : 218 – 222.

- Sagan C. y G. Mullen. (1972). Earth and Mars: Evolution of Atmospheres and Surface Temperatures. *Science*. **177**: 52-56.
- Saito R., M.S. Dresselhaus y G. Dresselhaus.(1998). Physical Properties of Carbon Nanotubes. Imperial College Press. London.
- Schidlowski, M.; Appel, P.W.V.; Eichmann, R. y C. E. Junge. (1979). Carbon Isotope Geochemistry of the 3.7×10^9 -Yr-Old Isua Sediments, West Greenland: Implications for the Archean Carbon and Oxygen Cycles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **43**: 189-199.
- Shenderova O.A., Zhirnov, V.V. y, D.W. Brenner. (2002). Carbon Nanostructures. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **27**: 227-356.
- Trimble, V. (1997). Origin of the Biologically Important Elements. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*. **27**: 3-21.
- 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.
- Velde, B. (1992). *Introduction to Clay Minerals. Chemistry, Origins Uses and Environmental Significance*. Chapman & Hall, Gran Bretaña. 198 pp.
- Walker, J.C.G. (1985). Carbon Dioxide on the Early Earth. *Origins of Life*. **16**: 117-127.
- Yang, W. Ch., W.G. Shim, J.W. Lee y H. Moon. (2003). Adsorption and Desorption Dynamics of Amino Acids in a Nonionic Polymeric Sorbent XAD-16 Column. *Korean J. Chem. Eng.* **20**: 922-929.