



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE ADENINA  
ADSORBIDA EN ARCILLAS DE  
INTERÉS PREBIÓTICO**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**QUÍMICO**

**P R E S E N T A :**

**HEBER OCTAVIO BARRAGÁN MAYET**



**DIRECTORA DE TESIS:**

**DRA. ALICIA NEGRON MENDOZA**

**ASESORA TÉCNICA:**

**QFB CLAUDIA CONSUELO CAMARGO RAYA**

**CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX. 2023**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:**           **Profesor: GRACIA FADRIQUE JESUS**  
**VOCAL:**               **Profesor: MENDEZ STIVALET JOSE MANUEL**  
**SECRETARIO:**       **Profesora: NEGRON MENDOZA ALICIA**  
**1er. SUPLENTE:**     **Profesora: BURILLO AMEZCUA SOFIA**  
**GUILLERMINA**  
**2° SUPLENTE:**       **Profesor: BUCIO CARRILLO EMILIO**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**LABORATORIO DE EVOLUCIÓN QUÍMICA, INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**ASESOR DEL TEMA:**

**DRA. ALICIA NEGRON MENDOZA**

\_\_\_\_\_

**SUPERVISOR TÉCNICO:**

**QFB CLAUDIA CONSUELO CAMARGO RAYA**

\_\_\_\_\_

**SUSTENTANTE (S):**

**BARRAGAN MAYET HEBER OCTAVIO**

\_\_\_\_\_

Parte de este trabajo fue presentado en:

XII Congreso Nacional de Estudiantes de Ciencias de la Tierra, con el cartel titulado "ADSORCIÓN DE BASES NITROGENADAS EN ARCILLAS DE INTERÉS PREBIÓTICO – RELEVANCIA EN ASTROBIOLOGÍA", con sede en el Centro de Geociencias de la UNAM, Campus Juriquilla, Querétaro, México, del 18 al 22 de abril de 2023.

Convención Geológica Nacional 2023, con el cartel titulado "ADSORCIÓN DE BASES NITROGENADAS EN ARCILLAS DE INTERÉS PREBIÓTICO. RELEVANCIA EN ASTROBIOLOGÍA", con sede en el Palacio de Minería, Centro Histórico de la Ciudad de México, México, del 24 al 28 de abril de 2023.

ISSOL-IAU Origins 2023, con el cartel titulado "Adsorption of Nitrogenous Bases in Clays of Prebiotic Interest. Relevance in Chemical Evolution", con sede en la Universidad San Francisco de Quito, Quito, Ecuador, del 30 de julio al 4 de agosto de 2023.

IX Congreso Nacional de Astrobiología, con la ponencia oral titulada "EVOLUCIÓN QUÍMICA: ADSORCIÓN DE ADENINA EN UNA ARCILLA DE INTERÉS PREBIÓTICO", con sede en la Universidad Autónoma de Baja California y en el Instituto de Astronomía de Ensenada, Baja California, México del 10 al 15 de septiembre de 2023.

## **DEDICATORIA**

Quisiera expresar mi profundo agradecimiento a todas las personas que han contribuido de alguna manera a la realización de esta tesis. Este trabajo no habría sido posible sin el apoyo incondicional y la inspiración que he recibido a lo largo de mi vida.

A mis padres, Lourdes y Fernando, quienes me han dado un gran apoyo y cariño, ayudándome a alcanzar mis sueños. Deseo poder ejercer tal como ellos me enseñaron, buenas palabras, buenos pensamientos y buenas acciones.

A mis hermanos, Yordanska y Kevin, por darme siempre algo de su tiempo para poder convivir y reír juntos. Todos esos momentos los llevaré siempre en mi memoria.

A mi abuelita, Manuela, quien, en su infinita sabiduría, me ha enseñado e inspirado a lograr tantas cosas, espero algún día poder ser tan sabio como tú. Agradezco enormemente todos tus consejos, experiencias, cariño y atenciones hacia mí. Espero poder ser un nieto del que te sientas siempre orgullosa. *"And in my hour of darkness she is standing right in front of me. Speaking words of wisdom, let it be."*

A Fer, el amor de mi vida, gracias por ser mi compañera de vida, por compartir tantas experiencias juntos, por motivarme a nunca rendirme y a alcanzar todas mis metas. Gracias por dejarme compartir este fragmento del espacio-tiempo en tu compañía, contigo lo puedo todo.

A mis abuelitos, Magdalena y Juan, a mis tías, Rocío, Pilar, Raquel, Galena, Scarlet y Mayari, porque a pesar de la distancia, sé que puedo contar con ustedes, gracias por externar siempre su cariño y amor hacia mí.

A mis amigos, Luis, Cecil, Rodrigo Flores, Paulina, Gallardo, Tere, Ana, Rodrigo Gutiérrez, Emilio Rosales, Emilio Ruíz y a todos esos amigos con quienes ya no he mantenido contacto, gracias por todos los momentos en los que me han hecho sentir tan querido y estimado, les deseo lo mejor en su vida.

A mis amigos del Laboratorio de Evolución Química, Lalo, Mariana, Nadia, Anel, Saúl, Josué, Claudio y Alejandro, por hacer que el laboratorio se sintiera una segunda casa y por apoyarme siempre en todo.

A las personas del Laboratorio de Cultivo de Tejidos Vegetales, la M. en C. María Teresa Olivares, el M. en C. Octavio González, la Sra. Dalia y Jorge, quienes me dieron la primera oportunidad de participar activamente en un laboratorio de investigación, siempre con una gran disposición.

A las personas del Laboratorio de Instrumentación Espacial, el Dr. Gustavo Medina, el Ing. Ernesto López y el Ing. David Padilla, quienes me ayudaron a perseguir el sueño de contribuir a diseñar rovers y me dieron mi primer acercamiento a las ciencias espaciales.

A la Dra. Wendi López y a la Dra. Elizabeth Hernández por darme la oportunidad de participar en calidad de su ayudante en el Laboratorio de Física, además de la calidez que me han otorgado y su invaluable amistad.

A Sara Piña Martínez, mi profesora de química de la secundaria, quien fue la primera persona en generar en mí el amor a la ciencia y a la química.

A todos mis profesores de la licenciatura, del bachillerato, secundaria, primaria y preescolar, que sin duda cada uno me ha aportado algo valioso tanto en conocimientos técnicos como en aprendizajes de vida.

A todas las personas anónimas que han contribuido en mi vida de alguna forma.

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Dra. Alicia Negrón Mendoza, quien me abrió las puertas en un momento complicado dentro de mi carrera, confió en mí y me dio el privilegio de contribuir y colaborar en el Laboratorio de Evolución Química. Por su paciencia e interés genuino en compartir su sabiduría y conocimientos conmigo, además de escucharme y alentarme en todas las ideas y propuestas que le he planteado. La admiro y estimo mucho, para mi es todo un honor ser su tesista.

A la QFB Claudia Consuelo Camargo Raya, por su invaluable apoyo dentro del laboratorio, su conocimiento técnico y su cálida compañía en mi estancia dentro del laboratorio.

A los demás investigadores dentro del Laboratorio de Evolución Química, la Dra. Adriana Leticia Meléndez López, al Dr. Jorge Armando Cruz Castañeda, al Dr. Alejandro Heredia Barbero y al Dr. Sergio Agustín Ramos Bernal por su apoyo incondicional y asesoramiento en el día a día y sus invaluable consejos profesionales y personales.

Al Dr. Adolfo Ernesto Cordero Borboa, quien muy amablemente me apoyó en la realización de algunos análisis de difracción de Rayos X en el Instituto de Física, UNAM. Agradezco enormemente el que me haya permitido realizar de primera mano dichos análisis y que me haya ayudado con el tratamiento de datos para la incertidumbre. Espero realizar más colaboraciones con usted en el futuro.

A la Dra. Teresa Pi Puig, por el apoyo en la realización de otros análisis de difracción de Rayos X.

Al conocimiento técnico y apoyo de B. Leal-Acevedo, J. Gutiérrez-Romero, D. Marín-Lámbarri, E. Palacios-Boneta, M. Cruz-Villafaña y J. Rangel-Gutiérrez.

Al M. en C. Claudio Alejandro Fuentes Carreón, al M. en C. Alejandro Paredes Arriaga y al Dr. Saúl Villafaña Barajas, por su apoyo y asesoría en la realización de esta tesis.

Agradecimientos al Proyecto PAPIIT IN114122 por el financiamiento y las becas otorgadas que permitieron la realización de este y otros trabajos.

Al Instituto de Ciencias Nucleares, mi segunda casa y un lugar que me hizo volver a enamorarme y apasionarme por la investigación científica. Por los apoyos económicos otorgados para que yo pudiese asistir a mi primer congreso internacional.

A la Facultad de Química por formarme profesionalmente como químico y que también me ha permitido iniciar mi camino como docente.

A la UNAM por ser esa institución de excelencia que desde preparatoria me ha acogido y me ha permitido conocer al amor de mi vida, a mis mejores amigos y a las personas que más admiro.

A los miembros del jurado, que, con su invaluable apoyo y conocimientos, me han ayudado a perfeccionar este trabajo.

# **ÍNDICE**

<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	<b>7</b>
<b>ÍNDICE</b> .....	<b>9</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>11</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>12</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>13</b>
1.1. MARCO TEÓRICO.....	13
1.1.1. EVOLUCIÓN QUÍMICA, QUÍMICA PREBIÓTICA Y ASTROBIOLOGÍA.....	13
1.1.2. PRIMERAS HIPÓTESIS Y EXPERIMENTOS SOBRE EL ORIGEN DE LA VIDA Y EL MUNDO DEL RNA.....	15
1.1.3. BLOQUES DE CONSTRUCCIÓN DE LA VIDA Y MECANISMOS DE PRESERVACIÓN DE BIOMOLÉCULAS .....	17
1.2. ANTECEDENTES .....	24
1.2.1. LA SAPONITA COMO UNA ARCILLA DE INTERÉS PREBIÓTICO.....	24
LA SAPONITA EN UN CONTEXTO COSMOLÓGICO .....	25
1.2.2. LA ADENINA EN LA TIERRA PRIMIGENIA Y SU IMPORTANCIA BIOLÓGICA .....	26
1.2.3. INTERACCIÓN Y MODELOS DE ADSORCIÓN DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS EN ARCILLAS.....	28
1.2.4. IRRADIACIÓN DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS Y SU PROTECCIÓN EN ARCILLAS..	34
<b>2. OBJETIVOS E HIPÓTESIS</b> .....	<b>40</b>
2.1. OBJETIVOS .....	40
2.2. HIPÓTESIS.....	41
<b>3. MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	<b>41</b>
3.1. MATERIALES.....	41
REACTIVOS .....	41
PREPARACIÓN DEL MATERIAL DE CRISTALERÍA PARA IRRADIACIÓN .....	42
IRRADIADOR $\Gamma$ .....	42
ESPECTROSCOPÍA UV-VISIBLE (UV-Vis).....	44
ESPECTROSCOPÍA RAMAN (ER) .....	44
ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA DE REFLECTANCIA TOTAL ATENUADA (IR-ATR)...	45
ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).....	45
CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) .....	45
DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVOS (XRD).....	45
3.2. MÉTODOS.....	46

3.2.1. CURVA DE CALIBRACIÓN DE ADENINA EN DISOLUCIÓN. ....	46
3.2.2. ADSORCIÓN DE ADENINA EN SAPONITA .....	46
PREPARACIÓN GENERAL DE MUESTRA ADENINA-SAPONITA (AS) .....	46
CUANTIFICACIÓN GENERAL MEDIANTE ESPECTROSCOPIA UV-VIS .....	47
PH DE MÁXIMA ADSORCIÓN .....	47
CINÉTICA DE ADSORCIÓN .....	48
ISOTERMAS DE ADSORCIÓN .....	48
IRRADIACIÓN $\Gamma$ .....	48
DESORCIÓN ALCALINA .....	49
ANÁLISIS DE MUESTRAS IRRADIADAS Y DESORBIDAS POR CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS DE ULTRA ALTA EFICIENCIA (UHPLC) .....	50
3.2.3. CARACTERIZACIÓN DE LA SAPONITA Y LA ADENINA ADSORBIDA EN SAPONITA 50	
3.3. DISEÑO EXPERIMENTAL.....	51
<b>4. RESULTADOS .....</b>	<b>52</b>
4.1. CURVA DE CALIBRACIÓN DE A COMO ESTÁNDAR EXTERNO .....	52
4.2. ADSORCIÓN DE A EN S.....	53
4.3. CARACTERIZACIÓN DE S Y A ADSORBIDA EN S .....	56
<b>5. ANÁLISIS DE RESULTADOS .....</b>	<b>64</b>
5.1. CARACTERIZACIÓN DE LA SAPONITA .....	65
5.2. CURVA DE CALIBRACIÓN DE A COMO ESTÁNDAR EXTERNO .....	71
5.3. ADSORCIÓN DE A EN S.....	72
RETENCIÓN DE A EN S EN FUNCIÓN DEL PH.....	72
CINÉTICA DE ADSORCIÓN .....	74
ISOTERMAS DE ADSORCIÓN .....	75
CARACTERIZACIÓN DE A ADSORBIDA EN S .....	77
5.4. IRRADIACIÓN Y DESORCIÓN DE A ADSORBIDA EN S.....	82
DESORCIÓN DE A ADSORBIDA EN S.....	82
IRRADIACIÓN DE A EN SOLUCIÓN ÁCIDA, EN SUSPENSIÓN CON S Y CON S EN SECO. .....	83
ANÁLISIS DE MUESTRAS IRRADIADAS POR HPLC-UV .....	86
IMPLICACIONES EN QUÍMICA PREBIÓTICA .....	88
<b>6. CONCLUSIONES .....</b>	<b>91</b>
<b>7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>93</b>

## **Resumen**

Dentro de los estudios del origen de la vida, se plantea un proceso denominado Evolución Química que reúne a los procesos químicos que pudieron haber formado compuestos de interés biológico en condiciones abióticas. Mediante la química prebiótica, se realizan experimentos de síntesis y preservación de estas moléculas, simulando ambientes primigenios. En este trabajo se estudió el comportamiento fisicoquímico de la adenina en suspensión con una arcilla de interés prebiótico, la saponita, además de estudiar si la adenina adsorbida en saponita se protege contra la radiación ionizante a una dosis máxima de  $\sim 65$  kGy. Se encontró que la adenina se adsorbe en la saponita espontáneamente mediante mecanismos de intercambio iónico. La mayor cuantitatividad de la adsorción se alcanza a un pH con un valor de 3.0, el sistema llega al equilibrio material a los 30 minutos de puesto el sistema en agitación y el comportamiento de la adsorción se modela a través de la isoterma de Langmuir. La desorción de adenina de la saponita es cuantitativa cuando se impone un pH de 12.0. Al irradiar adenina adsorbida en saponita en seco, los porcentajes de supervivencia del compuesto orgánico son superiores al 95%. Cuando se tiene el sistema de adenina en suspensión con la arcilla, el porcentaje de supervivencia es equivalente a cuando no se tiene arcilla. Se observó que la saponita adsorbe con una menor afinidad y cuantitatividad a la adenina en comparación con la montmorillonita, sin embargo, ya que la adenina se desorbe más fácilmente, se puede proponer un escenario hipotético en el que la saponita pudo haber protegido a la molécula contra la radiación ionizante y que la pudo haber desorbido para que pudiese reaccionar con otras moléculas presentes en el medio y formasen moléculas más complejas en un ambiente primitivo hipotético. La saponita protege en mayor proporción a la adenina contra la radiación ionizante

comparándola con la hectorita y la atapulgita. Los análisis térmicos indican que la saponita podría tener el potencial de proteger la adenina contra la degradación térmica. Sin embargo, se requieren análisis más exhaustivos para confirmar esta posibilidad.

## **Abstract**

Within the studies of the origin of life, a process known as Chemical Evolution is proposed, which encompasses the chemical processes that could have formed biologically relevant compounds under abiotic conditions. Prebiotic chemistry involves experiments focused on the synthesis and preservation of these molecules, simulating primordial environments. This work investigates the physicochemical behavior of adenine in suspension with a prebiotically relevant clay called saponite, also, we study whether adenine adsorbed on saponite is protected against ionizing radiation at a maximum dose of 65 kGy. It was found that adenine is spontaneously adsorbed onto saponite through ion exchange mechanisms. The adsorption is the highest at a pH value of 3.0 and the system reaches diffusive equilibrium after 30 minutes of agitation. The adsorption behavior is modeled using the Langmuir isotherm. Adenine desorption from saponite is quantitative when a pH of 12.0 is applied. When irradiating adenine adsorbed on saponite in a dry state, the compound's survival rate is over 95%. When adenine is in suspension with the clay, the survival rate is equivalent to when there is no clay present. It was observed that saponite adsorbs adenine with lower affinity and quantitative capacity compared to montmorillonite. However, since adenine desorbs more easily, a hypothetical scenario can be proposed in which saponite may have protected the molecule against ionizing radiation and facilitated its desorption, allowing it to react with other molecules present in the environment, forming more

complex molecules in a hypothetical primitive setting. Saponite provides a higher level of protection to adenine against ionizing radiation compared to hectorite and attapulgite. Thermal analyses suggest that saponite could potentially shield adenine from thermal degradation. Nevertheless, further analyses are required to confirm this possibility.

## **1. Introducción**

### **1.1. Marco Teórico**

#### **1.1.1. Evolución Química, química prebiótica y astrobiología**

¿De dónde venimos? ¿Cuál es el origen de la vida? Estas incógnitas se han planteado desde el surgimiento de los primeros asentamientos humanos, dando lugar a diversas teorías y discusiones abordadas desde una perspectiva filosófica y religiosa. No fue sino hasta principios del siglo XX que este problema se comenzó a abordar desde un enfoque científico (Negrón-Mendoza et al., 2018). Todas estas preguntas siguen sin tener una respuesta completa hasta nuestros días. Sin embargo, utilizando distintos enfoques y a través de una perspectiva multidisciplinaria, poco a poco se han ido elucidando algunas pistas y comprobado algunas hipótesis que nos acercan a la resolución de este problema.

La Evolución Química consta de todas las contribuciones por parte de la química como ciencia para los estudios que tratan de resolver el problema del origen de la vida. Consiste de una serie de procesos físicos y químicos que explican la formación de compuestos orgánicos de interés biológico en condiciones abióticas, esto es, a partir de compuestos inorgánicos simples y con fuentes naturales de energía (Negrón-Mendoza, 1986).

Con el fin de estudiar los procesos químicos previos al origen de la vida, se plantean escenarios primitivos a través de ciencias como la astronomía y la geología, que nos dan una noción sobre las condiciones atmosféricas, geológicas y ambientales que pudieron estar presentes en la Tierra primitiva, particularmente en el eón Hádico, en donde se estima que fue el eón donde se originó la vida (Santosh et al., 2017). Para estudiar el origen de la vida, se han planteado dos aproximaciones, la denominada *Top Down*, en la cual se reúnen conceptos de biología evolutiva y se retrocede en la línea temporal para dar con el denominado Último Antepasado Común Universal (LUCA). Por su parte, la aproximación *Bottom Up* utiliza lo que se conoce como química prebiótica. Esta se puede entender como la simulación y reproducción de los procesos químicos que ocurrieron antes de que se originara la vida en la Tierra o de la química que dio lugar a la vida en la Tierra y posiblemente, en otros planetas o cuerpos celestes (Cleaves, 2012). Otro enfoque es el análisis químico, mediante el cual se conoce la historia de los eventos que han acontecido a lo largo de la historia terrestre a través de registros fósiles, análisis de sedimentos e información geológica (Negrón-Mendoza, 1986). También se obtiene información química y geológica de cuerpos extraterrestres, ya sea por el análisis directo de cuerpos como meteoritas (Brearley, 1995; Zolensky et al., 2018) o mediante análisis a distancia con el uso de telescopios tales como el telescopio espacial Hubble y el telescopio espacial James Webb (Hall, 2022).

Otra de las herramientas a utilizar para estos estudios es la astrobiología, la cual es un campo francamente joven en cuanto a la creación del término, pero no así para su planteamiento y estudio. La astrobiología es un campo multidisciplinario, ya que reúne conocimientos de la biología, geología, astronomía y química, que

estudia el origen, evolución, distribución y futuro de la vida en el Universo. Se enfoca en estudiar la vida dentro de un contexto cósmico (Cockell, 2020). Cabe mencionar que la química prebiótica y la astrobiología se complementan una a la otra.

Una gran incógnita dentro de la ciencia no ha sido solo investigar cuál es el origen de la vida, sino incluso definir qué es un sistema vivo. Es posible plantear una definición de trabajo que reúna algunas de las características y procesos esenciales de los seres vivos y es la que plantea el científico de la NASA, Gerald Joyce, donde define a un ser vivo como "un sistema químico autosostenible capaz de someterse a evolución Darwiniana" (Cockell, 2020).

### **1.1.2. Primeras hipótesis y experimentos sobre el origen de la vida y el mundo del RNA**

Los estudios de la síntesis abiótica de compuestos orgánicos en ambientes primigenios parten de las hipótesis formuladas por Aleksandr Oparin y John Haldane en la década de 1920. Ambos planteaban que las moléculas orgánicas pudieron haberse sintetizado de materiales abióticos en presencia de fuentes de energía externas, por ejemplo, la radiación ultravioleta, en conjunto con una baja concentración atmosférica de oxígeno ( $O_2$ ), amoníaco ( $NH_3$ ), vapor de agua ( $H_2O$ ) y otros gases. Ambos coincidieron en que las primeras formas de vida probablemente aparecieron en los mares cálidos terrestres y que eran formas de vida heterótrofas, alimentándose de distintos compuestos existentes en la Tierra primitiva o que fueran traídos por cuerpos celestes que ingresaran a la Tierra (Kumar et al., 2020).

Harold Urey y Stanley Miller realizaron experimentos con base en estas hipótesis, ellos lograron sintetizar moléculas orgánicas a partir de

compuestos inorgánicos que se pensaba pudieron haberse necesitado para dar origen a la vida. El experimento de Miller y Urey consta de un sistema que contiene agua caliente con una atmósfera de vapor de agua ( $H_2O$ ), metano ( $CH_4$ ), amoníaco ( $NH_3$ ) e hidrógeno molecular ( $H_2$ ) expuesto a descargas eléctricas simulando relámpagos. Este experimento demostró que es posible formar los denominados *Building Blocks of Life* (Bloques de construcción de la vida) como aminoácidos a partir de materiales abiogénicos (Kumar et al., 2020; Miller, 1953).

A mediados del siglo XX, Alex Rich propuso que el ácido ribonucleico (RNA) puede tener una capacidad dual de transmitir información genética (genotipo) y de tener actividad biocatalítica (fenotipo) (Rich, 1962), mientras que las proteínas tienen una capacidad muy limitada de transmitir información y el ácido desoxirribonucleico (DNA) carece de actividad biocatalítica (Cech, 2012). A partir de ello, muchos investigadores han sugerido que, si el RNA hizo en un inicio la labor genética y catalítica, entonces el problema del origen de la vida puede ser libre de la improbabilidad de múltiples biopolímeros surgiendo simultáneamente, como el DNA y proteínas (Neveu et al., 2013).

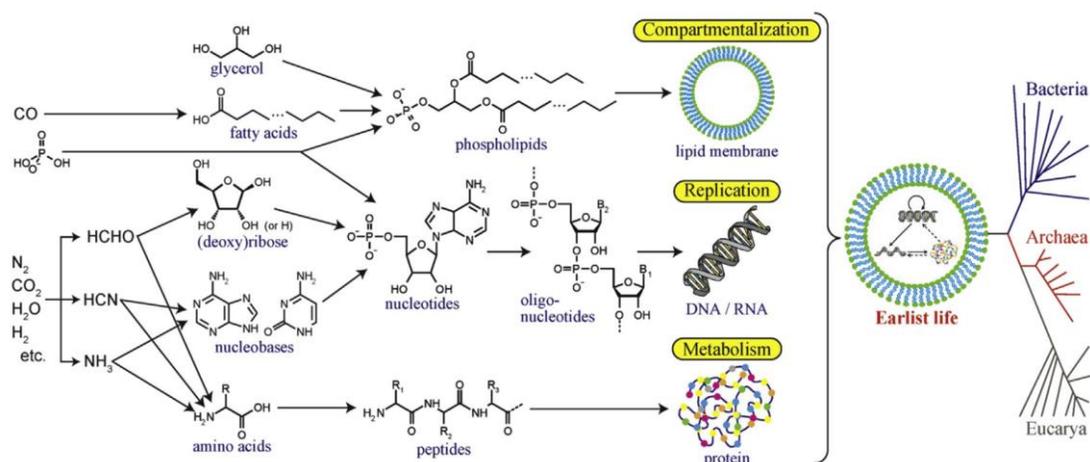
El modelo denominado mundo del RNA plantea que, en un inicio, una mezcla compleja de compuestos orgánicos formó cadenas poliméricas que no podían replicarse y por lo tanto se extinguieron, hasta que surgieron una serie de cadenas que llegaron a ser más estables, pudiendo ensamblar más unidades hasta dar con cadenas más largas que dieron lugar a formas de RNA primigenio. Se piensa que formas simples de RNA atraparon a otros RNA u otras moléculas para formar complejos moleculares que tenían la capacidad de cambiar su función, dando lugar a una primera versión de un ribosoma, el cual pudo haber tenido la capacidad de catalizar la unión entre péptidos y así sintetizar

proteínas del tamaño necesario para que tuvieran una configuración propia y actividad particular. Así, se pudieron haber sintetizado las primeras enzimas que catalizaran la síntesis de desoxirribonucleótidos que dieran origen al DNA. Se plantea entonces que LUCA tendría ya un genoma formado a partir de DNA, además de un sistema biocatalítico formado por enzimas protéicas, un ribosoma primigenio y ribosimas (Cech, 2012).

### **1.1.3. Bloques de construcción de la vida y mecanismos de preservación de biomoléculas**

Si resumimos el cómo se construye la vida tal y como la conocemos, podemos encontrar seis elementos químicos que se encuentran en todos los seres vivos, estos son C (carbono), H (hidrógeno), O (oxígeno), N (nitrógeno), P (fósforo) y S (azufre). Estos comúnmente se llaman CHONPS para su nemotecnia. El C es el responsable de formar las estructuras principales de las moléculas que se encuentran en los seres vivos, el H se enlaza a casi todos los demás elementos y forma parte de la estructura molecular del agua junto con el oxígeno, que se encuentra en compuestos cíclicos y forma alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos y otros grupos funcionales de relevancia biológica. El nitrógeno se encuentra también en anillos junto con el carbono y es un átomo que forma el grupo amino. El fósforo se encuentra en las moléculas responsables de la energética de los seres vivos y de la información genética. Por su parte, el azufre encuentra en algunos aminoácidos. Por supuesto, los seres vivos reúnen otros elementos para algunas funciones específicas, pero podemos pensar que estos utilizan CHONPS para crear sus estructuras más básicas y que estas utilicen otros elementos de la tabla periódica que puedan tener funciones especializadas (Cockell, 2020).

La vida se caracteriza por tener tres funciones principales: (1) compartimentalización: su habilidad de retener sus componentes y distinguirse del entorno, (2) replicación: su habilidad de procesar y transmitir información hereditaria y (3) metabolismo: la habilidad de capturar energía y recursos materiales, manteniéndose alejada del equilibrio termodinámico. Todas estas funciones se realizan por biomacromoléculas como el DNA, RNA, proteínas y fosfolípidos. Los fosfolípidos se construyen a partir de ácidos grasos esterificados con una molécula de glicerol fosfatado. La estructura química del DNA y el RNA se forma a partir de nucleósidos (compuestos de desoxirribosa (DNA) o ribosa (RNA) y bases nitrogenadas, adenina, guanina, citosina, timina (DNA) y uracilo (RNA)), unidos a través de enlaces fosfodiéster. Por su parte, las proteínas están hechas de aminoácidos unidos mediante enlaces peptídicos. Todas estas unidades monoméricas, conocidas como bloques de construcción de la vida, se especula que se sintetizaron de forma abiótica, se concentraron en algún sistema, se unieron formando biomacromoléculas, interactuaron en conjunto y eventualmente dieron forma a un sistema autosostenible en la Tierra primigenia (Kitadai & Maruyama, 2018).



*Figura 1.1. Estructura y rutas de síntesis abiótica de los bloques de construcción de la vida y su posterior síntesis formando biomacromoléculas encargadas de las tres funciones fundamentales de la vida. Tomado de (Kitadai & Maruyama, 2018).*

El presente trabajo tiene un enfoque particular hacia un bloque de construcción de la replicación, la adenina. La síntesis del RNA, del DNA y subsecuentemente, el origen de la vida, requirieron de condiciones específicas, dentro de las cuales se encuentra la disponibilidad de precursores (bases nitrogenadas, nucleósidos y nucleótidos), su posterior unión (polinucleótidos) y la protección contra la degradación por fuentes externas de energía como la radiación UV y la radiación ionizante, o fuentes químicas como la hidrólisis. Existen diversos fenómenos que se han propuesto para explicar la preservación y permanencia de biomoléculas en la Tierra primigenia (Aguilar-Ovando & Negrón-Mendoza, 2010): (1) estabilidad: existen moléculas que tienen una alta estabilidad intrínseca, un ejemplo de ello son las porfirinas ya que se ha encontrado que se han preservado en fósiles de distintos organismos de hace 1,100 millones de años (Tahoun et al., 2021), (2) síntesis continua: un escenario probable es que al haber una gran cantidad de precursores de ciertos bloques de construcción específicos, estos se fueron sintetizando en continuo, estando siempre disponibles y (3) protección en superficie mineral: John D. Bernal y Victor M. Goldschmidt fueron los primeros investigadores en sugerir que los minerales arcillosos pudieron haber sido medios que concentraran distintos precursores de biomacromoléculas mediante mecanismos de adsorción. De igual manera, estos minerales pudieron haber servido de catalizadores para la formación de biomacromoléculas a partir de los monómeros y también que estos pudieran haber servido como sitios de

protección para las moléculas adsorbidas contra fuentes de degradación (Bernal, 1949; Goldschmidt, 1952).

Las arcillas son materiales que se encuentran en la naturaleza, están compuesto principalmente de minerales de grano fino, adquieren un comportamiento plástico al hidratarse y se endurecen cuando se secan o se queman. Aunque usualmente contienen filosilicatos, pueden también contener otros materiales que aumenten o reduzcan su plasticidad o dureza. Los minerales arcillosos son minerales formados por filosilicatos que le aportan propiedades plásticas a una arcilla y que producen que se endurezcan cuando se sequen o quemen (Guggenheim, 1995), para efectos de esta tesis, se referirá a un mineral arcilloso definido previamente como arcilla.

Las arcillas son minerales de filosilicatos que se definen de acuerdo con su composición y estructura química y su tamaño de partícula (Hazen et al., 2013). En la siguiente imagen se ilustran los distintos tipos de arreglos que dan forma a la variedad de arcillas que existen.

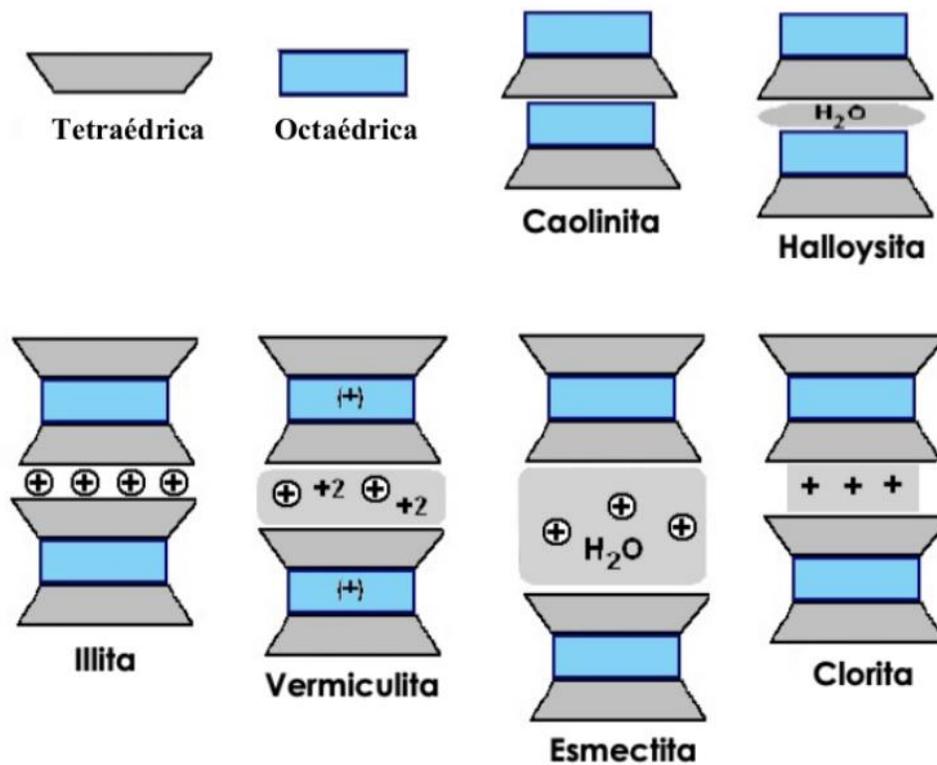


Figura 1.2. Representación de algunas clases de arcillas, en azul se representan las láminas octaédricas de óxidos de  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  y/o otros metales y en gris las tetraédricas de óxidos de  $Si^{4+}$  y/o  $Al^{3+}$ .

En la siguiente tabla se muestran los distintos experimentos de adsorción que se han realizado con arcillas con un enfoque en química prebiótica.

Tabla 1.1. Ejemplos de experimentos de adsorción de moléculas orgánicas en arcillas.

Grupo	Arcilla(s)	Adsorbato(s)	Enfoque	Ref.
Esmectita	Montmorillonita	Adenina, citosina, uracilo,	Cuantitatividad y sitios de adsorción	(Hashizume et al., 2010)

		ribosa y fosfatos		
Esmectita Esmectita Caolinita	Montmorillonita Bentonita Caolinita	Adenina, citosina, uracilo y timina	Cuantitatividad	(Benetoli et al., 2008)
Esmectita	Montmorillonita	Adenina, uracilo y sus respectivos nucleósidos, nucleótidos y polímeros	Cuantitatividad y sitios de adsorción	(Perezgasga et al., 2005)
Esmectita Caolinita	Montmorillonita Caolinita	DNA y RNA	Protección contra radiación UV	(Scappini et al., 2004)
Esmectita	Montmorillonita	Adenina	Protección contra radiación gamma	(Guzmán et al., 2002)
Esmectita	Montmorillonita	Guanina	Protección contra radiación gamma	(Paredes-Arriaga et al., 2021)
Caolinita	Caolinita	Formamida	Síntesis de adenina y citosina	(Saladino, 2001)

Esmectita	Montmorillonita	Adenina y ribosa	Síntesis de adenosina	(Hashizume et al., 2019)
Caolinita	Caolinita			

Como se puede apreciar, se han realizado distintos experimentos en arcillas para evaluar las hipótesis de Bernal y Goldschmidt. No solo se ha comprobado que las bases nitrogenadas se adsorben, sino que se cataliza la síntesis de moléculas más complejas y se comprueba la protección contra distintos tipos de radiación ionizante. Estos experimentos han causado particular interés en las arcillas del grupo de las esmectitas, las cuales son minerales que se componen de dos láminas tetraédricas que encapsulan una lámina octaédrica siguiendo una relación 2:1. Entre cada uno de estos arreglos existen cationes interlaminares y moléculas de agua (Hazen et al., 2013). Dentro de este grupo, la montmorillonita ha llamado particular atención dado a que es una arcilla donde se observa mayor cuantitatividad de adsorción (Benetoli et al., 2008; Hashizume et al., 2019; Scappini et al., 2004) y donde se ha comprobado que otorga protección contra la radiación ionizante (Baú, Villafañe-Barajas, da Costa, et al., 2020; Baú, Villafañe-Barajas, Negrón-Mendoza, et al., 2020; Guzmán et al., 2002; Mosqueira et al., 1996; Paredes-Arriaga et al., 2021; Ramírez-Carreón et al., 2018; Scappini et al., 2004).

Una tendencia que se ha encontrado en todos estos experimentos es que, en montmorillonita, las purinas se adsorben preferentemente sobre las pirimidinas (Benetoli et al., 2008; Ramírez-Carreón et al., 2018), cuando lo que se busca en sí es que una base nitrogenada se adsorba en igualdad de proporciones que su base complementaria, ya que así es como se encuentran en los organismos vivos actuales (Benetoli et al., 2008; Lehninger, 2019) y se considera inviable que se haya originado

un código genético de ácidos nucleicos con un solo tipo de nucleótido (Sowerby et al., 2001). Además, en la naturaleza es muy difícil encontrar minerales de filosilicatos puros, ya que muchos se sintetizan por los mismos mecanismos de intemperismo y se encuentran complejamente intercalados (Hazen & Morrison, 2021). Dado lo anterior, surge el interés de estudiar procesos de interacción de bases nitrogenadas con otras arcillas. En esta tesis se estudiará la interacción de adenina con una arcilla de interés prebiótico, la saponita.

## **1.2. Antecedentes**

### **1.2.1. La saponita como una arcilla de interés prebiótico**

La saponita es un mineral del grupo de las esmectitas, pertenece al subgrupo de las esmectitas trioctaédricas. Está conformada por dos láminas tetraédricas de óxidos de silicio -O-Si-O- que encapsulan una lámina trioctaédrica de óxidos de magnesio -O-Mg-O-, formando un arreglo T-O-T. Las sustituciones isomórficas de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  producen que las caras laminares superiores e inferiores del arreglo estén permanentemente cargadas. Esta carga es compensada con cationes interlaminares intercambiables tales como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$  o  $\text{Mg}^{2+}$ . Se dice que la lámina es trioctaédrica ya que por cada sitio octaédrico, se tendrá un catión divalente (Lainé et al., 2017), por lo tanto, pueden haber sustituciones de cationes en la lámina trioctaédrica, la más común es de  $\text{Fe}^{2+}$ , en lugar de  $\text{Mg}^{2+}$ , aunque también puede sustituirse  $\text{Fe}^{3+}$  o  $\text{Al}^{3+}$ . Dado lo anterior, su fórmula química corresponde a  $\text{M}_{x/z}^{z+}(\text{Mg}_{6-j}\text{Fe}_j)((\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)\text{O}_{20})(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , donde M corresponde a cualquiera de los cationes intercambiables mencionados anteriormente (Madejová et al., 2017; Zhou et al., 2019).

Dentro de un marco conocido como evolución mineral de las arcillas, se plantea que estas no estaban presentes en las etapas iniciales de altas temperaturas en la formación planetaria, sin embargo, hoy en día representan un componente importante del entorno ambiental superficial de la corteza terrestre, de Marte y forman parte del cuerpo principal de meteoritas del tipo condritas carbonáceas (Hazen et al., 2013).

### **La saponita en un contexto cosmológico**

Una condrita es un tipo de meteorita que consiste en agregados de materiales con distintos tipos de mineralogías, tamaños de grano, formas, porosidades y durezas. Las condritas son de interés ya que son un buen registro de la historia, distribución y la actividad del agua durante las primeras etapas del sistema solar. Su composición se basa en esférulas ígneas ferromagnéticas llamadas condros e inclusiones refractantes de calcio y aluminio, embebidas en una matriz rica en silicatos. Las condritas se dividen en tres clases, ordinarias, carbonáceas y de enstatita. Las condritas carbonáceas se caracterizan por ser indicadores de la abundancia de elementos solares, bajo contenido metálico, enriquecimiento de compuestos volátiles (mayor al 5% de agua) y el más alto contenido de carbono entre las condritas, de hasta el 5% en masa (Zolensky et al., 2018).

A medida que el material condrítico se fue acumulando mediante agrupamiento gravitacional en forma de planetésimos, la diferenciación núcleo-manto junto con alteraciones acuosas, térmicas y de choque dieron origen a alrededor de 250 minerales. La alteración acuosa a baja temperatura ( $>100^{\circ}\text{C}$ ), de condensados preexistentes dio origen a las primeras arcillas, que hoy en día se encuentran en diversos meteoritos. Casi todos los tipos de condritas carbonáceas, incluyendo CI, CM, CO,

CV y CR experimentaron esta alteración acuosa que dio origen a las arcillas.

La saponita se encuentra en las condritas carbonáceas del tipo CI, es uno de los componentes principales de la matriz junto con minerales del grupo serpentina (Brearley & Prinz, 1992). Es también un componente común de matrices alteradas en condritas carbonáceas del tipo CV y CR (Hazen et al., 2013; Tomeoka & Buseck, 1990). Se ha identificado también dentro de matrices de condritas carbonáceas tipo CM en casos muy particulares como en la condrita de Bells (Brearley, 1995).

### **1.2.2. La adenina en la Tierra primigenia y su importancia biológica**

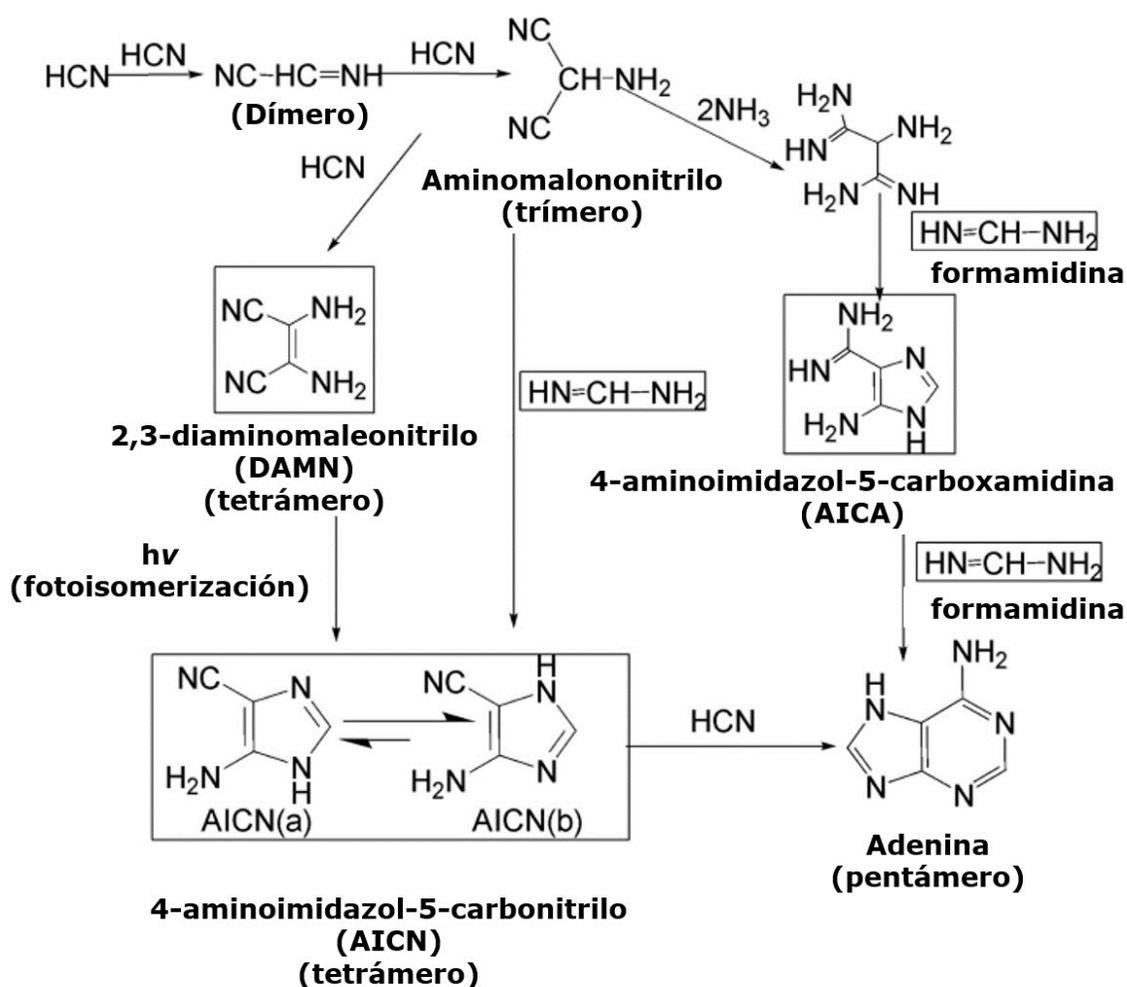
Se establece que la presencia de bloques de construcción de la vida fue un prerrequisito para sintetizar biomacromoléculas que dieran origen a las primeras formas de vida en la Tierra. Pero la síntesis de los monómeros más sencillos queda aún como una incógnita sin resolver.

Se han realizado distintos experimentos para explicar la síntesis abiótica de adenina, el primero de estos lo realizó Oró en la década de 1960 donde logró obtenerla a partir de una disolución de HCN y amoniaco. Esta síntesis logró un rendimiento del 0.5% al calentar a 70°C una disolución acuosa de cianuro de amonio 1.0 mol/L (Oró, 1960). A partir de este experimento se han realizado otros estudios cambiando distintas variables y simulando un ambiente primigenio.

La síntesis abiótica de la adenina consiste en una dimerización del HCN y las adiciones secuenciales de más moléculas de HCN hasta dar con un pentámero que después de una ciclación genere nuestro producto. Todas las adiciones de HCN son procesos espontáneos y la pentamerización de HCN para generar adenina es exotérmica ( $\Delta G^{298} =$

-53.7 kcal/mol). A pesar de la espontaneidad de la reacción, la adenina se forma con un bajo rendimiento y con varios subproductos, haciendo que la elucidación del mecanismo experimental sea difícil. Esto puede deberse a algún impedimento cinético entre la formación de los intermediarios para sintetizar adenina (Roy et al., 2007).

Se ha propuesto una vía de síntesis a partir de cuatro intermediarios clave, detectados en las mezclas de reacción: formamidina, 2,3-diaminomaleonitrilo (DAMN), 4-amino-5-cianoimidazol (AICN) y 4-aminoimidazol-5-carboxiamidina (Roy et al., 2007).



*Figura 1.3. Ruta sintética propuesta para la formación de adenina en una disolución acuosa de cianuro de amonio. Adaptado de (Roy et al., 2007).*

El hecho de que el HCN sea un compuesto que se encuentre en el medio interestelar (Ziurys & Turner, 1986), se produzca en cantidades considerables por distintos mecanismos, como por la acción de descargas eléctricas atmosféricas (Abelson, 1966) y que además forme espontáneamente adenina, nos permite plantear un escenario donde la adenina sea un compuesto orgánico oriundo de la Tierra primitiva y que se encuentre en cuerpos extraterrestres, evidencia de esto, es la adenina detectada en polvo cometario del cometa Halley (Kissel & Krueger, 1987). Se han propuesto otras fuentes de generación de HCN, en donde se necesitó del impacto de objetos con agentes reductores provenientes del gran impacto lunar (Benner et al., 2019).

Cabe mencionar que la adenina forma parte de la energética de los seres vivos ya que se encuentra en la molécula del adenosín trifosfato (ATP) (Lehninger, 2019), además es pieza fundamental de los nucleótidos tanto del DNA como del RNA, por lo que es necesario estudiar la síntesis y preservación de la adenina en la Tierra primitiva si es que se quiere hablar de un mundo del RNA. El hecho de que sea un componente tanto de la bioenergética como de la genética de los seres vivos se ha adjudicado a que es una de las bases nitrogenadas más estables en términos de potencial electrostático (Pullman & Pullman, 1981).

### **1.2.3. Interacción y modelos de adsorción de moléculas orgánicas en arcillas**

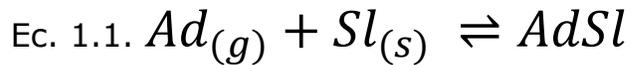
La adsorción de bases nitrogenadas en arcillas ha sido ampliamente estudiada, se han realizado experimentos sobre la cuantitatividad de la adsorción como función del pH, fuerza iónica, en la presencia de otras moléculas (coadsorción), grado de polimerización, entre otras variables (Perezgasga et al., 2005). La interacción entre bases nitrogenadas y esmectitas, especialmente montmorillonita se ha hecho principalmente en medios neutros y ácidos. Se ha estudiado que la interacción se da mediante mecanismos de intercambio iónico y fuerzas electrostáticas entre las bases nitrogenadas protonadas (como adenina y citosina) y la región interlaminar de la arcilla (Benetoli et al., 2008; Sciascia et al., 2011; Yu et al., 2013). Se ha observado, al menos en montmorillonita, que existen más interacciones que se dan en menor medida, como interacciones vía fuerzas de van der Waals entre adenina, citosina y uracilo y la misma región interlaminar de la arcilla. Otro mecanismo estudiado es que se forman enlaces de coordinación entre las bases, moléculas de agua y los cationes  $Mg^{2+}$  del canal interlaminar y de los espacios entre partículas de la montmorillonita (Hashizume et al., 2010).

En la literatura se han aplicado algunas isothermas de adsorción con el fin de modelar la cuantitatividad y la naturaleza de la adsorción de las bases nitrogenadas en arcillas. Los modelos de adsorción más utilizados (Benetoli et al., 2008; Hashizume et al., 2010; Hashizume & Fujii, 2016; Sciascia et al., 2011) son las isothermas de Freundlich y Langmuir.

Irving Langmuir propuso su modelo de isoterma por primera vez en 1916, la deduce comparando la adsorción con un equilibrio de condensación- evaporación de un gas en una superficie sólida. Describe que las moléculas de gas incidentes en un sólido pueden sufrir dos fenómenos, condensarse, que es lo que pasa más comúnmente o que

sufran dispersión elástica. Tras condensarse y pasada una cantidad considerable de tiempo, las moléculas se evaporarán. Este retardo, genera que las moléculas se acumulen en la superficie sólida, generando así, una adsorción (Langmuir, 1916).

El proceso de adsorción de un gas en un sólido es:



Donde Ad es un adsorbato gaseoso y Sl es un lugar desocupado sobre la superficie y AdSl es una molécula de Ad adsorbida u ocupando un sitio Sl.

La rapidez en la que el gas se condensa en la superficie está dada por dos términos,  $\alpha$ , que es una cantidad muy cercana a la unidad mas nunca la excede, y  $\mu$ , que representa el número de moléculas de gas en gramos incidiendo un  $\text{cm}^2$  de la superficie sólida por segundo y se rige por la siguiente ecuación:

$$\text{Ec. 1.2. } \mu = 43.75 * 10^{-6} \frac{p}{\sqrt{MT}}$$

Donde M es la masa molecular del compuesto Ad, T es la temperatura y p es la presión del gas Ad.

En este modelo, Langmuir describe que el cristal solo tiene un número definido de espacios capaces de adsorber el gas, formándose así una monocapa. Si se quisieran adsorber un número de moléculas de gas mayor a la capacidad que tiene el sólido, solo pueden ser adsorbidas si se formaran múltiples capas de moléculas de gas, pero la rapidez de evaporación de estas es mucho mayor que la de la primera capa, por lo

que el número de moléculas de la segunda capa es despreciable (Langmuir, 1916).

Por lo tanto, la rapidez de condensación de un gas en una superficie cristalina es  $\alpha\mu\theta$ , en donde  $\theta$  representa la fracción del sólido que está disponible. De igual manera, la rapidez de evaporación de las moléculas de la superficie está dada por  $v_1\theta_1$ , en donde  $v_1$  es la rapidez de la evaporación de las moléculas si la superficie estuviese totalmente cubierta y  $\theta_1$  es la fracción de la superficie que está cubierta de moléculas adsorbidas. Cuando el gas está en equilibrio con la superficie sólida, ambas rapidezces deben igualarse por lo que se tiene (Langmuir, 1916):

$$\text{Ec. 1.3. } \alpha\theta\mu = v_1\theta_1$$

Considerando que:

$$\text{Ec. 1.4. } \theta + \theta_1 = 1$$

Tenemos entonces:

$$\text{Ec. 1.5. } \theta_1 = \frac{\alpha\mu}{v_1 + \alpha\mu}$$

Por otra parte, de la Ec. 1.1, podemos determinar una constante de equilibrio  $K_L$ , que considerando la Ec. 1.4 se puede reescribir:

$$\text{Ec. 1.6. } K_L = \frac{\theta_1}{\theta p} = \frac{\theta_1}{(1 - \theta_1)p}$$

Combinando y reordenando las Ecuaciones 1.6 y 1.3 queda:

$$\text{Ec. 1.7. } K_L p = \frac{\theta_1}{\theta} = \frac{\alpha \mu}{v_1}$$

Por lo que, si multiplicamos la Ec. 1.5 por un factor de 1 en términos de  $v_1$  obtenemos:

$$\text{Ec. 1.8. } \theta_1 = \frac{\alpha \mu}{v_1 + \alpha \mu} * \frac{v_1}{v_1} = \frac{K_L p}{1 + K_L p}$$

Que es la isoterma de Langmuir, de la cual, si nos referimos a una sustancia de la disolución, la Ec. 1.8 es válida si se sustituye  $p$  por la concentración al equilibrio,  $C_e$ , y la cantidad de adsorbato retenido en el sólido,  $q_e$ , es proporcional a  $\theta_1$ , de manera que,  $q_e = q_m \theta_1$ , donde  $q_m$  es una constante (Castellan, 1989; Langmuir, 1916):

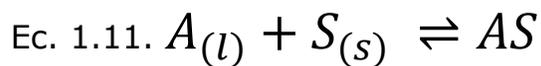
$$\text{Ec. 1.9. } q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

La isoterma de adsorción de Langmuir modela el proceso de adsorción como un bombardeo continuo de moléculas en el medio (adsorbato) sobre una superficie sólida (adsorbente), con esas moléculas desorbiéndose o evaporándose de la superficie, en otras palabras, para alcanzar la condición de equilibrio material, la rapidez de adsorción debe ser la misma que la de desorción, logrando así un equilibrio dinámico. (Ayawei et al., 2017). Existen varias aproximaciones para modelar distintas formas de adsorción de acuerdo con el planteamiento de Langmuir, la clasificación de interés es (Langmuir, 1918) (i): Adsorción de Langmuir de un solo sitio; el adsorbente tiene varios sitios idénticos entre sí en el que cada uno adsorberá una molécula de adsorbato. Es un modelo empírico que asume que el grosor de la capa de adsorbatos adsorbidos es de una molécula de estos, haciendo así una adsorción de

monocapa (Al-Ghouti & Da'ana, 2020). Asume que todos los sitios tienen una afinidad equivalente para todas las moléculas de adsorbato. La ecuación lineal de Langmuir reordenando la Ec. 1.9 es la siguiente:

$$\text{Ec. 1.10. } \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m}$$

Donde  $C_e$  es la concentración del adsorbato al equilibrio (mg/L),  $q_e$  es la cantidad de adsorbato retenida en el adsorbente al equilibrio (mg/g),  $q_m$  es el límite teórico de la adsorción (mg/g) y  $K_L$  es la constante de equilibrio de Langmuir (L/mg) que es la pseudoconstante de adsorción de la siguiente ecuación química (Al-Ghouti & Da'ana, 2020; Ayawei et al., 2017; Castellan, 1989):



Donde el adsorbato, que para efectos de esta tesis sería adenina (A), se adsorbe en el adsorbente, que es saponita (S).

La isoterma de adsorción de Freundlich describe un modelo de adsorción reversible y no ideal. La diferencia principal entre este modelo y el de Langmuir es que la adsorción no está restringida a una monocapa, se plantea que la adsorción por multicapas es posible. La afinidad del adsorbente por el adsorbato puede no ser uniforme. La expresión de este modelo define la heterogeneidad de la superficie, así como la distribución exponencial de los sitios activos y sus energías. Tiene un gran campo de aplicación en sistemas heterogéneos, como la adsorción de moléculas orgánicas en sitios de carbón activado (Al-Ghouti & Da'ana, 2020). El modelo se describe de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{Ec. 1.12. } q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$$

Aplicando log-log, es posible linealizar la ecuación, que queda de la siguiente forma:

$$\text{Ec. 1.13. } \log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

Donde  $K_F$  es la constante de Freundlich (L/mg) y  $1/n$  es un parámetro adimensional que se adjudica a la intensidad de adsorción o que describe la heterogeneidad de la superficie, cuando  $0 < 1/n < 1$  la adsorción es favorable y cuando  $1/n$  es mayor a 1, el proceso de adsorción no es favorable y es reversible cuando  $1/n$  es igual a 1 (Al-Ghouti & Da'ana, 2020).

Ambas ecuaciones se pueden linealizar con parámetros medibles en el laboratorio. Para el modelo de Langmuir, se grafica  $C_e/q_e$  vs  $C_e$  y en el modelo de Freundlich se grafica  $\log q_e$  vs  $\log C_e$ . Como ambos modelos tienen la forma de la ecuación de la recta, es posible encontrar los demás parámetros de ambas ecuaciones mediante la pendiente y la ordenada al origen.

#### **1.2.4. Irradiación de moléculas orgánicas y su protección en arcillas**

La síntesis prebiótica de compuestos orgánicos en la Tierra primitiva se pudo haber llevado a cabo mediante distintas fuentes de energía disponibles, tales como la radiación UV proveniente del Sol, que se estima que produce  $4244.86 \text{ W/m}^2$  por año (Sahan, 2019). En sí, la luz del Sol es muy eficaz para la síntesis de compuestos orgánicos, principalmente porque los componentes atmosféricos de esa época se

podieron haber activado en la región de 120 a 220 nm (Negrón-Mendoza et al., 2016). Otras fuentes de energía también son eficaces para este tipo de síntesis, como el calor generado por ventilas hidrotermales y actividad volcánica, descargas eléctricas producidas en la atmósfera y radiación ionizante. En general, la radiación ionizante se ha considerado como una fuente de energía de menor grado que las demás, sin embargo, las principales características que debería de tener una fuente de energía incluyen no solo su abundancia, sino también su capacidad de penetración y de transferencia energética (Negrón-Mendoza et al., 2016). La gran distribución, sus mecanismos de transferencia energética y la omnipresencia de la radiación ionizante hacen que sea una fuente de energía de interés en la evolución química.

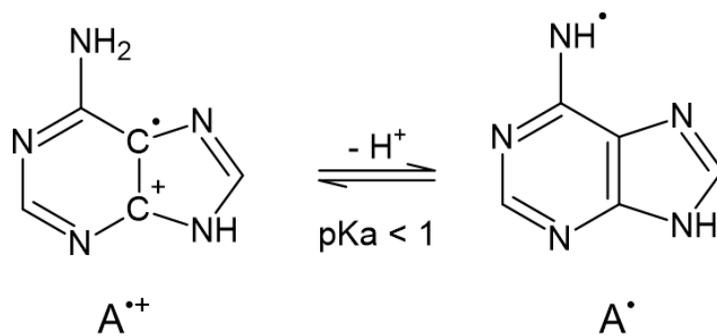
Nuestro planeta desde su origen ha sido susceptible de ser expuesto a radiación ionizante, ya sea de origen terrestre o extraterrestre. Las fuentes de radiación terrestre son por parte de material radiactivo natural, que tiene origen de radioisótopos primitivos. Estos fueron sintetizados en las estrellas mediante nucleosíntesis y fueron incorporados a cuerpos del sistema solar, incluyendo a la Tierra durante su etapa de formación. Estos radioisótopos se encuentran distribuidos en los suelos, rocas, la atmósfera y en la hidrósfera (Draganić et al., 1993). Por otra parte, las fuentes de radiación ionizante extraterrestre ingresan a la Tierra principalmente en forma de rayos cósmicos (Negrón-Mendoza et al., 2016).

En general, los isótopos que se han propuesto que pudieron haber tenido un rol importante como fuente de energía en la evolución química son el potasio-40 ( $^{40}\text{K}$ ), uranio-235 y 238 ( $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ), torio-232, rubidio-87 ( $^{87}\text{Rb}$ ) e indio-115 ( $^{115}\text{In}$ ). Sin embargo, es importante considerar la distribución de radioisótopos, que es determinada por

condiciones geofísicas de acuerdo con las etapas de formación de la Tierra. Uno de los radioisótopos más importantes pudo haber sido el  $^{40}\text{K}$ , ya que en sí el potasio está ampliamente distribuido en la Tierra, tanto en la litosfera como en rocas ígneas ácidas y rocas sedimentarias de aluminosilicatos; así como en la hidrósfera, donde podemos encontrar sales disueltas de potasio. La abundancia del  $^{40}\text{K}$  hoy en día es del 0.0117%, pero se estima que en la Tierra primitiva pudo haber sido 8 veces mayor (Mosqueira et al., 1996). La distribución homogénea de sales de potasio en océanos primitivos, lagos y pozas de marea pudo haber sido una fuente de energía significativa para la transformación de moléculas orgánicas presentes en el medio. Otros radioisótopos como los del uranio y torio, que se encuentran en depósitos minerales, pudieron haber producido microentornos con gran actividad, en donde moléculas sencillas pudieron haber reaccionado y formado moléculas más complejas. Los demás radioisótopos pudieron haber contribuido pero en menor medida (Negrón-Mendoza et al., 2016).

Las reacciones químicas inducidas por radiación ionizante se engloban en un área de la química referida como química de radiaciones. Inicialmente, un fotón de alta energía (del orden de keV o MeV) incide sobre la materia, generando que miles de moléculas formen intermediarios reactivos, que incluyen tanto iones como moléculas excitadas y en una etapa posterior, se produzcan radicales libres. En disolución acuosa, el agua, al ser el componente principal del sistema, recibe gran parte de la radiación incidente. Por lo tanto, los solutos en disolución interaccionan con los productos de la radiólisis del agua, en donde se generan radicales  $e^-_{(ac)}$ ,  $\text{H}\bullet$ ,  $\text{OH}\bullet$  y  $\bullet\text{HO}_2$  o la forma iónica de esos radicales y también se genera  $\text{H}_2\text{O}_2$  como producto molecular (Spinks & Woods, 1990).

La A al ser irradiada forma un intermediario reactivo donde A se encuentra como el catión radicalario  $A^{\bullet+}$ . En esta forma, A y en general los compuestos orgánicos ácidos, adquieren un valor de pKa menor que su forma neutra. En  $A^{\bullet+}$  se da el siguiente equilibrio:



*Figura 1.4. Acidez del catión radicalario  $A^{\bullet+}$ .*

El radical resultante,  $A^{\bullet}$ , tiene un alto potencial de reducción, convirtiéndolo en un fuerte agente oxidante, por lo que no reacciona con otros oxidantes comunes que se generen en una disolución acuosa irradiada, únicamente con  $SO_4^{\bullet-}$  (von Sonntag, 2006).

Los cationes radicalarios son especies altamente oxidantes y esa propiedad se conserva después de la desprotonación, la cual ocurre en el heteroátomo, que en este caso es el nitrógeno de la amina. Por lo tanto, son fácilmente reducidos por donadores de electrones. Dado a que, en general, el catión radicalario  $A^{\bullet+}$  y el radical heteroatómico  $A^{\bullet}$  están en equilibrio dinámico, es posible que estos intermediarios reaccionen con los radicales agua en otro sitio, como en átomos de C, en donde se pueden formar radicales con aductos de  $\bullet OH$  particularmente en el carbono 8 (von Sonntag, 2006).

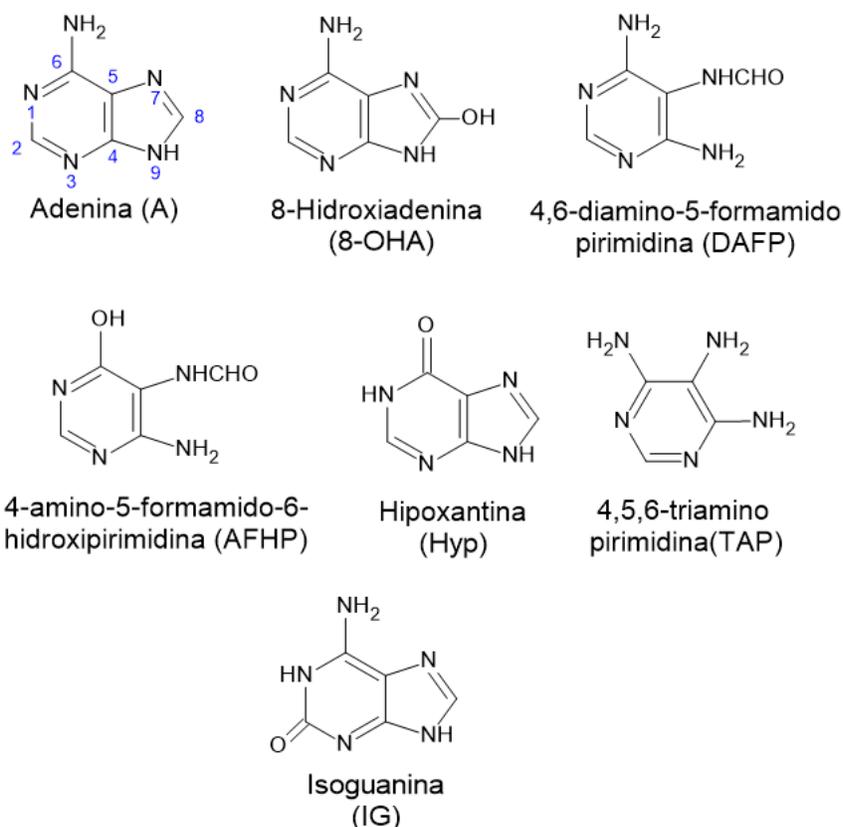
Sin haber intermediarios reactivos de A en disolución, se pueden generar reacciones inducidas por los radicales del agua. En términos

generales, el radical  $\cdot\text{OH}$  se adiciona fácilmente a dobles enlaces. Se han hecho varios estudios sobre los productos formados. Existe un estudio donde se evaluó la posición preferente de adición del radical  $\cdot\text{OH}$  en adenosina en disolución acuosa y se encontró que el 37% de los productos formados lo tenían en la posición 8 y el 50% en la posición 4 y <5% en 5 (von Sonntag, 2006).

Es importante acondicionar los experimentos de irradiación de tal forma que no haya oxígeno presente, ya que, además de que la presión parcial de  $\text{O}_2$  en la atmósfera de la Tierra primitiva era muy pequeña, se pueden dar reacciones de degradación sucesivas a productos de muy baja masa molecular. Al ser irradiada con 100 eV una disolución acuosa de A con oxígeno presente, la degradación ya es considerable y se forman como productos amoníaco, urea, ácido oxálico y cantidades pequeñas de ácido mesoxálico (Holian & Garrison, 1967).

Por otra parte, al irradiar A en disolución acuosa y en ausencia de oxígeno, con una dosis de 20 kGy, A solo presenta adiciones y una ruptura de enlace formando productos como 4,6-diamino-5-formamidopirimidina (DAFP) en mayor proporción, seguido de 8-hidroxiadenina (8-OHA) (ambas en un 60% de la adenina degradada), hipoxantina (Hyp) y 4-amino-5-formamido-6-hidroxipirimidina (AFHP). Se puede observar que posterior a las adiciones del radical  $\cdot\text{OH}$  las rupturas de enlaces de A ocurren entre el C-8 y N-9 para formar la DAFP, mientras que la formación de la AFHP se da en la ruptura de esos mismos enlaces en Hyp, por lo que es posible asegurar que la posición 8 es una de las preferentes para la adición del radical  $\cdot\text{OH}$  (Ponnamperuma et al., 1963). Otros experimentos de irradiación de A en disolución y en ausencia de oxígeno describen como productos de degradación 8-OHA, DAFP, e Hyp en proporciones similares y como

productos de menor rendimiento 4,5,6-triaminopirimidina (TAP) e isoguanina (IG) (van Hemmen & Bleichrodt, 1971). Aunque, en general, todos los productos de degradación se forman en rendimientos muy bajos debido a reacciones de reconstitución para formar de nuevo A (Scholes et al., 1960) y se ha publicado que en realidad el producto principal de la radiólisis de A es la 8-OHA (Meléndez-López et al., 2023; van Hemmen & Bleichrodt, 1971).



*Figura 1.5. Productos de degradación de la adenina debida a la radiación ionizante en disolución acuosa y en ausencia de oxígeno.*

Estas nociones de la radiación ionizante como una fuente de energía en el contexto de la evolución química se han unido con las ideas del rol que pudieron haber tenido los minerales en síntesis prebiótica y en la preservación de moléculas. Se han realizado diversos experimentos en

donde se ha encontrado que las moléculas orgánicas se protegen contra la degradación producida por la radiación ionizante al estar adsorbidas en arcillas (Mosqueira et al., 1996; Paredes-Arriaga et al., 2021; Scappini et al., 2004). En el caso de A, se han realizado experimentos de adsorción e irradiación en montmorillonita donde también se ha encontrado esa protección contra la degradación (Baú et al., 2019; Baú, Villafañe-Barajas, da Costa, et al., 2020; Meléndez-López et al., 2023; Ramírez-Carreón et al., 2018). Estos experimentos no se han publicado en A adsorbida en S.

## **2. Objetivos e hipótesis**

### **2.1. Objetivos**

El objetivo general de este trabajo es determinar el comportamiento fisicoquímico de la adenina en presencia de saponita, así como evaluar su estabilidad al exponerla a la radiación gamma ( $\gamma$ ) en presencia y ausencia de esta arcilla y evaluar así su factibilidad como un sistema prebiótico que pudo haber existido en la Tierra durante el periodo Hádico.

En tanto que los objetivos particulares, derivados del anterior, son los siguientes:

- Establecer si la adenina se adsorbe en la saponita.
- Establecer si la adsorción de adenina en saponita se puede modelar a través de las isotermas de Langmuir y Freundlich.
- Caracterizar la arcilla saponita y estudiar su posible rol dentro del marco de la química prebiótica.

- Comparar la cuantitatividad de la adsorción de adenina en otras arcillas con la de saponita, así como la protección que le confieren otras arcillas contra la radiación  $\gamma$ .
- Evaluar la supervivencia de la adenina expuesta a la radiación  $\gamma$  en tres distintos sistemas, en disolución acuosa, en un sistema acuoso con saponita suspendida y adsorbida en saponita en seco.
- Establecer un método para desorber adenina de saponita que permita cuantificarla *a posteriori* de la exposición a la radiación.
- Identificar a la adenina adsorbida dentro de la saponita mediante técnicas instrumentales como difracción de rayos X de polvos, espectroscopía Raman, espectroscopía infrarroja, análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido.

## **2.2. Hipótesis**

La adenina se adsorberá con una mayor cuantitatividad en pH ácido y su adsorción en saponita se podrá modelar a través de las isoterms de Langmuir y Freundlich.

El mayor porcentaje de supervivencia de la adenina al exponerla a la radiación ionizante se obtendrá en el sistema de saponita en seco, seguida del sistema de saponita en suspensión y del sistema en ausencia de arcilla.

### **3. Materiales y métodos**

#### **3.1. Materiales**

##### **Reactivos**

Se utilizó adenina (A) provista por SIGMA Chemical Co con una pureza mínima del 99%. Para el ajuste del pH de las disoluciones (medido con tiras de papel pH Whatman) se emplearon diluciones utilizando HCl a 37% y NaOH provistos por Merck. Para la desorción se utilizó KOH provisto por Merck.

La saponita (S) se obtuvo como Veegum<sup>®</sup> R de Vanderbilt Minerals, LCC (Nevada, California y Arizona, EUA).

Todas las disoluciones se prepararon con agua Milli-Q, exceptuando aquellas destinadas para irradiar. Para la preparación de estas se utilizó agua pentadestilada, la cual fue preparada a partir del método descrito por Swallow (Swallow & Charlesby, 1960), realizando una mezcla de un gramo de  $\text{KMnO}_4$  y un gramo de NaOH en un litro de agua bidestilada comercial. Posteriormente se destiló en medio ácido a partir de una mezcla de un gramo de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 98.8% por cada litro de agua. Como último paso de la purificación, se destiló el agua en un matraz sin ningún reactivo.

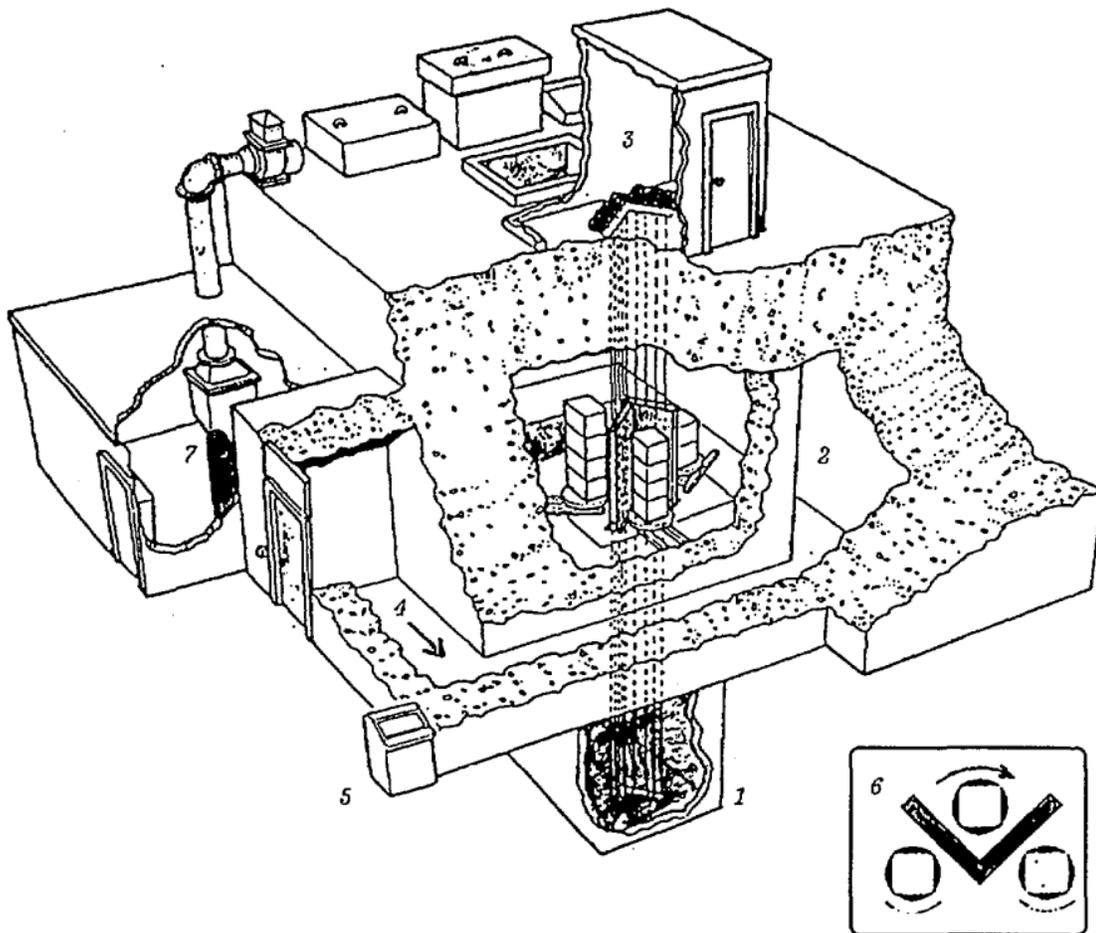
##### **Preparación del material de cristalería para irradiación**

De acuerdo con el método descrito por O'Donnell para limpiar cristalería destinada para experimentos con irradiación (O'Donnell & Sangster, 1970), se sumergieron tubos de vidrio con rosca en una mezcla de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HNO}_3$  en proporción 3:1 durante 6 h en calentamiento constante. Cumplido este tiempo, los tubos se lavaron con agua pentadestilada y se calentaron en una mufla a 250°C durante 12 h.

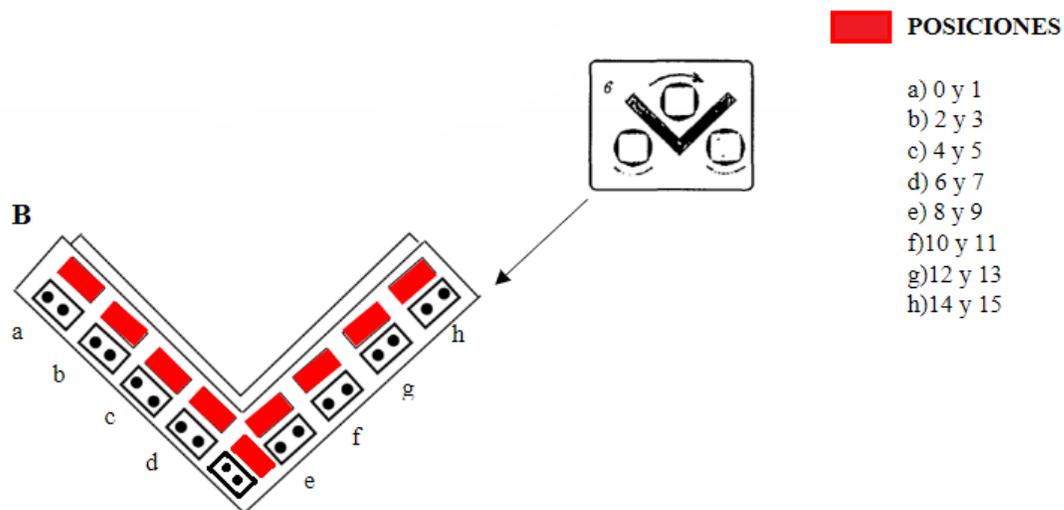
##### **Irradiador y**

Los experimentos de irradiación se llevaron a cabo en un irradiador Gammabeam 651-Pt (Atomic Energy of Canada Limited), equipado con

una fuente de  $^{60}\text{Co}$  emisora de radiación  $\gamma$ . Estas fuentes se encuentran encapsuladas en acero inoxidable y cada una se identifica con un número de serie y una posición definida. El material radiactivo se encuentra almacenado en una piscina de 5.2 m de profundidad rellena de agua como blindaje contra la radiación. Esta piscina está recubierta de concreto y de una camisa de acero inoxidable (Cruz, 1997).



*Figura 3.1. Esquema del irradiador Gammabeam 651 Pt. (1) Alberca de almacenamiento de las fuentes radiactivas. (2) Cámara de irradiación. (3) Mecanismo para el movimiento de fuentes. (4) Laberinto de acceso a la cámara de irradiación. (5) Consola de control. (6) Posición de las fuentes. (7) Cuarto de máquinas. Tomado de (Cruz, 1997).*



*Figura 3.2. Diagrama de las posiciones del irradiador Gammabeam 651  
Pt. Adaptado de (Cruz, 1997).*

Para todos los experimentos de irradiación se utilizó la posición 0, la cual de acuerdo con una dosimetría realizada al 12 de septiembre de 2019 recibe una razón de dosis de 202.24 Gy/min.

### **Espectroscopía UV-Visible (UV-Vis)**

Los análisis espectrofotométricos se realizaron en un espectrofotómetro Cary 100 UV utilizando celdas de cuarzo de 4 mL de 1 cm de longitud de paso óptico. Este y los demás análisis instrumentales se realizaron a temperatura ambiente (20°C) y en un ambiente con humedad controlada (35-40%).

### **Espectroscopía Raman (ER)**

Los análisis de espectroscopía Raman se realizaron en un equipo Optosky ATR3000 con un láser Clase IIIB con una potencia de 400 mW. La fuente del láser se colocó a una distancia de 1 cm aproximadamente de la muestra haciendo lecturas en un intervalo de 3580 a 170  $\text{cm}^{-1}$ .

## **Espectroscopía Infrarroja de Reflectancia Total Atenuada (IR-ATR)**

Estos análisis se realizaron con muestras secas utilizando un espectrofotómetro Perkin-Elmer Spectrum 100 (Norwalk, CT, EUA) con lecturas de 4 escaneos en un intervalo de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ .

## **Análisis Termogravimétrico (TGA)**

Para los análisis se utilizó un equipo TGA-100, utilizando crisoles de cerámica con una atmósfera de aire, iniciando a temperatura ambiente y llegando a 700°C con una tasa de calentamiento de 5°C por minuto.

## **Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

Se utilizó un equipo DSC-100 y las muestras se colocaron en crisoles de cerámica con una atmósfera de aire, iniciando a temperatura ambiente y llegando a 700°C con una tasa de calentamiento de 5°C por minuto.

## **Difracción de rayos X de polvos (XRD)**

El análisis de S que provino directamente del proveedor se realizó en un difractómetro EMPYREAN equipado con filtro de Ni, tubo de cobre de foco fino y detector PIXcel3D. La medición se realizó en el intervalo angular  $2\theta$  de 4° a 80° en escaneo por pasos con un "step scan" de 0.003° (2 Theta) y un tiempo de integración de 40 s por paso. La cuantificación se realizó utilizando el método de Rietveld implementado en el software HIGHScore v4.5 y las bases de datos del ICDD (International Center for Diffraction DATA) y ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

El resto de los análisis de difracción de rayos X de polvos se realizaron en un equipo Siemens Diffraktometer D5000 Kristalloflex equipado con filtro de Ni y lámpara de cobre. La medición se realizó en el intervalo

angular  $2\theta$  de  $4^\circ$  a  $70^\circ$  en escaneo por pasos con un "step scan" de  $0.02^\circ$  (2 Theta) y un tiempo de integración de 15 s por paso. Se utilizó un estándar interno de silicio en polvo (Si), obtenido de Merck, añadido a las muestras en un 4% en masa.

Todas las muestras se homogeneizaron mediante molienda en un mortero de ágata y se analizaron utilizando un portamuestras de aluminio (fracciones no orientadas) de doble carga.

## **3.2. Métodos**

### **3.2.1. Curva de calibración de adenina en disolución.**

Se realizó una curva de calibración utilizando A como estándar externo, preparando una disolución madre de 250 ppm y haciendo diluciones para preparar un total de cinco estándares, de concentraciones nominales de 5, 10, 15, 20 y 25 ppm ( $3.70 \times 10^{-5}$ ,  $7.40 \times 10^{-5}$ ,  $1.11 \times 10^{-5}$ ,  $1.48 \times 10^{-5}$ , y  $1.85 \times 10^{-4}$  mol/L) ajustando el pH a 6.0 con adiciones de gotas de disoluciones de HCl o NaOH. Estos estándares registraron un máximo de absorbancia promedio de 261 nm por lo que esta longitud de onda se fijó para el resto de las cuantificaciones.

### **3.2.2. Adsorción de adenina en saponita**

#### **Preparación general de muestra adenina-saponita (AS)**

Se preparó una disolución acuosa con agua Milli-Q de A con una concentración de 0.01 mol/L, con un pH de 1 utilizando adiciones de HCl, esta disolución fue la misma para todos los demás experimentos exceptuando el de irradiación. Para todos los experimentos, en un tubo de centrifuga se depositaron 5.0 mL de esta disolución y poco a poco se le añadieron aproximadamente 100.0 mg de saponita cruda. Estos sistemas se sometieron a agitación por vórtex por 30 segundos y

después se dejan en agitación constante. A este sistema se le denominará AS.

### **Cuantificación general mediante espectroscopía UV-Vis**

Para cuantificar la adsorción o desorción de A en S después de realizado un experimento, el sistema se centrifugó por 15 min a 15,000 rpm en una centrífuga Beckman Coulter® Allegra 64R. Posteriormente la fase líquida se hizo pasar a través de filtros de celulosa Whatman de 0.22  $\mu\text{m}$ . Se realiza una dilución para su cuantificación en UV-Vis, ajustando el pH a 6.0 con adiciones de gotas de disoluciones de HCl o NaOH y la A adsorbida en S se calcula a partir de las siguientes ecuaciones.

$$\text{Ec. 3.1. } C_{ad} = C_i - C_e$$

Donde  $C_e$  es la concentración interpolada de la curva de calibración de A en la fase líquida al equilibrio,  $C_i$  es la concentración inicial de A y  $C_{ad}$  es la concentración adsorbida, la cual se utilizará en la siguiente ecuación.

$$\text{Ec. 3.2. } q_e = \frac{C_{ad} * V_{dis}}{m_S}$$

Donde  $q_e$  es la masa de A adsorbida,  $V_{dis}$  es el volumen de la fase acuosa y  $m_S$  es la masa de S en el sistema. Todos los experimentos que se describirán a continuación se evaluaron de acuerdo con estas ecuaciones realizando un mínimo de tres repeticiones por bloque, a temperatura ambiente (20°C). Cabe destacar que para cada uno de los siguientes experimentos y para cada bloque se realizaron blancos de método; blancos que contienen todos los componentes de la muestra sin incluir al analito, sometiéndolos a todos los pasos del procedimiento.

### **pH de máxima adsorción**

Se realizaron tres bloques de experimentos donde a cada sistema AS se les ajustó el pH a valores de 1.0, 3.0 y 5.0. Este ajuste se realizó adicionando gotas de disoluciones de HCl y NaOH. Estos experimentos se dejaron en agitación constante por 24 h.

### **Cinética de adsorción**

Se realizaron cuatro bloques de experimentos para evaluar a qué tiempo el sistema alcanzaba el equilibrio material, sometiendo sistemas AS en agitación al pH óptimo de adsorción (obtenido en el experimento anterior) a distintos tiempos: 0.5, 1, 2 y 3 h.

### **Isotermas de adsorción**

Para construir las isotermas de Langmuir y Freundlich, se realizaron cinco bloques de experimentos en donde se cambiaba la cantidad de S añadida al sistema. Estos bloques constaron de 90, 95, 100, 105 y 110 mg de S añadidos, sometiendo los sistemas en agitación al pH óptimo de adsorción por una hora.

### **Irradiación y**

Se prepararon tres diferentes tipos de muestras para irradiación:

1. AL: En los tubos de vidrio con rosca limpiados para irradiación, se colocaron 5.0 mL de una disolución de A en concentración 0.01 mol/L a un valor de pH de 3 en agua pentadestilada. Se le burbujeó argón por 15 minutos para desplazar el aire disuelto y en la fase gaseosa. Finalmente, se taparon y se llevaron a irradiación.
2. SS: Se prepara la disolución anterior, añadiendo 100 mg de S dispersa, llevándose a agitación por vórtex por 30 segundos y dejándose en agitación constante por 1 hora. De igual manera, se

le burbujeó argón por 15 minutos. Finalmente, se taparon y se llevaron a irradiación.

3. SA: Se preparó el sistema SS, retirando el sobrenadante por decantación y se dejaron los tubos secando por liofilización a 4.5 Pa y a -53.0°C aproximadamente, por 24 h. Posteriormente, los tubos se colocaron en una bolsa con atmósfera de argón, agitando el sistema en seco por 15 min. Finalmente, se taparon y se llevaron a irradiación.

Estas muestras se irradiaron a diferentes tiempos y dosis de irradiación:

*Tabla 3.1. Fecha, tiempo y dosis de irradiación de las muestras AL, SS y SA.*

<b>AL</b>			<b>SS</b>			<b>SA</b>		
Fecha (dd-mm-aa)	Tiempo (min)	Dosis (kGy)	Fecha (dd-mm-aa)	Tiempo (min)	Dosis (kGy)	Fecha (dd-mm-aa)	Tiempo (min)	Dosis (kGy)
30/11/22	30	3.98	19/01/23	30	3.90	19/05/23	32	3.98
30/11/22	60	7.95	19/01/23	61	7.93	24/05/23	64	7.96
9/12/22	180	23.77	09/12/22	180	23.77	19/05/23	183	22.80
7/12/22	300	39.67	23/02/23	312	40.10	24/05/23	322	40.04
7/12/22	480	63.47	23/02/22	480	61.68	24/05/23	520	64.66

### **Desorción alcalina**

Para desorber la A de S de un sistema estudiado, el sistema se centrifugó a las condiciones descritas anteriormente, se separó el

sobrenadante, y el sistema sólido se dejó secando por liofilización a 4.5 Pa y a -53.0°C aproximadamente, por 24 h. Posteriormente, el sólido remanente se trituró hasta tener un polvo fino con un mortero de ágata, se midió su masa y se colocó en tubos de centrifuga con 5.0 mL de una disolución 0.1 mol/L de KOH. Este sistema alcanza un pH de 12.0 y se deja en agitación por 1 h. Finalmente, se realiza el mismo procedimiento descrito en la sección "Cuantificación general mediante espectroscopía UV-Vis".

### **Análisis de muestras irradiadas y desorbidas por Cromatografía de Líquidos de Ultra Alta Eficiencia (UHPLC)**

Se realizó el análisis de A en disolución de las muestras de AL y del sobrenadante de SS (SS-SN), así como de la A desorbida tanto de SS (SS-D) y de SA irradiadas a dosis intermedias, esto es, de las muestras irradiadas a 180 min y de las muestras irradiadas a la más alta dosis. Las muestras de SS-SN se diluyeron de tal forma que se tuviera una concentración de A de  $1.0 \times 10^{-5}$ , mientras que el resto de las muestras se diluyeron para obtener una concentración cercana a  $1.2 \times 10^{-4}$ . Los análisis se realizaron en un equipo UHPLC ThermoScientific DIONEX UltiMate 3000 utilizando cromatografía de fase inversa con una fase móvil de metanol y H<sub>2</sub>O en proporción 50:50 con una columna MicroPak C-18 de 15 cm x 4 mm usando un flujo de 0.5 mL/min alcanzando una presión alrededor de 1800 psi. Todas las muestras se inyectaron manualmente utilizando una jeringa de 20 µL, inyectando dicho volumen en el *loop* del mismo volumen. Para confirmar la identidad de A, se realizaron coinyecciones, inyectando 10 µL de cada muestra con µL de un estándar de A preparado a las mismas concentraciones.

### **3.2.3. Caracterización de la saponita y la adenina adsorbida en saponita**

Se realizó la preparación de tres tipos de muestra:

1. La S que viene directo del proveedor sin ningún tratamiento previo, a esta se le referirá como  $S_{(c)}$ .
2. Se preparó un sistema AS, fijando el pH a un valor de 3, realizando agitación continua por 1 hora y utilizando 90 mg de S, recuperando únicamente la fracción sólida. A este sistema se le llamará  $S_{(A)}$ .
3. Se reprodujo el sistema  $S_{(A)}$  con la diferencia de que no se incluye A en la disolución, haciendo así un blanco de método. A esta preparación se le denominará  $S_{(b)}$ .

Estas preparaciones se dejaron en una estufa de calentamiento a 50°C por 48 horas. Terminado el tiempo de secado, el sólido remanente se trituro hasta tener un polvo fino con un mortero de ágata.

Posteriormente se sometieron estas muestras a los análisis descritos anteriormente (ER, IR-ATR, DSC, TGA y XRD).

### **3.3. Diseño experimental**

En la Figura 3.3 se presenta el diseño experimental llevado a cabo para la realización de los objetivos planteados para la presente tesis.

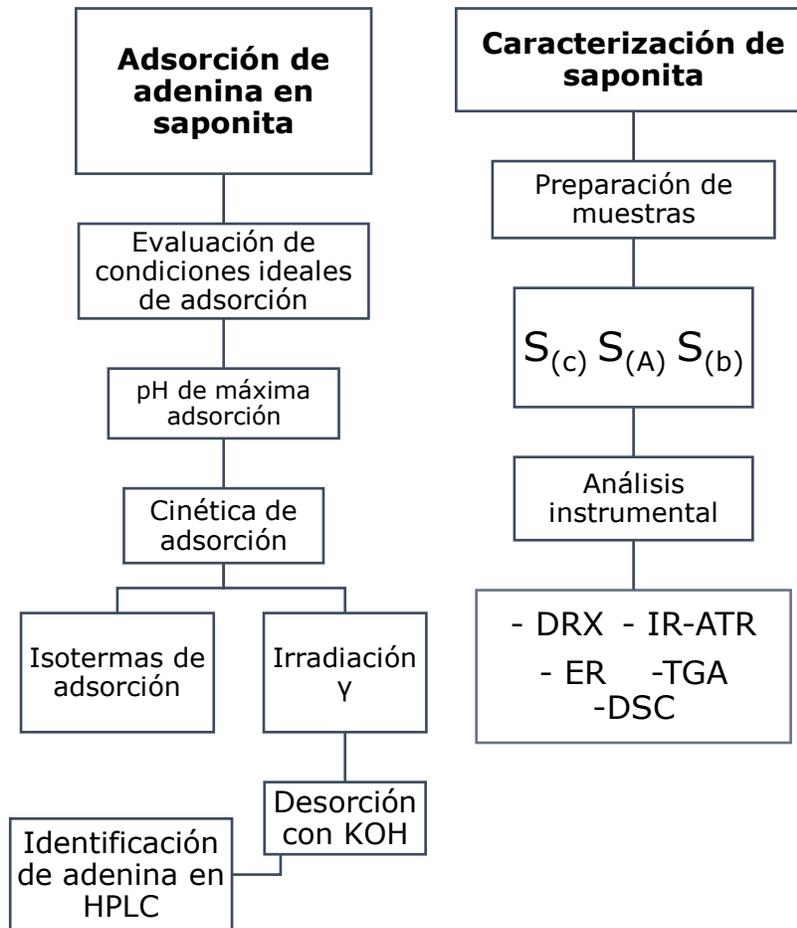


Figura 3.3. Diagrama de diseño experimental.

## 4. Resultados

### 4.1. Curva de calibración de A como estándar externo

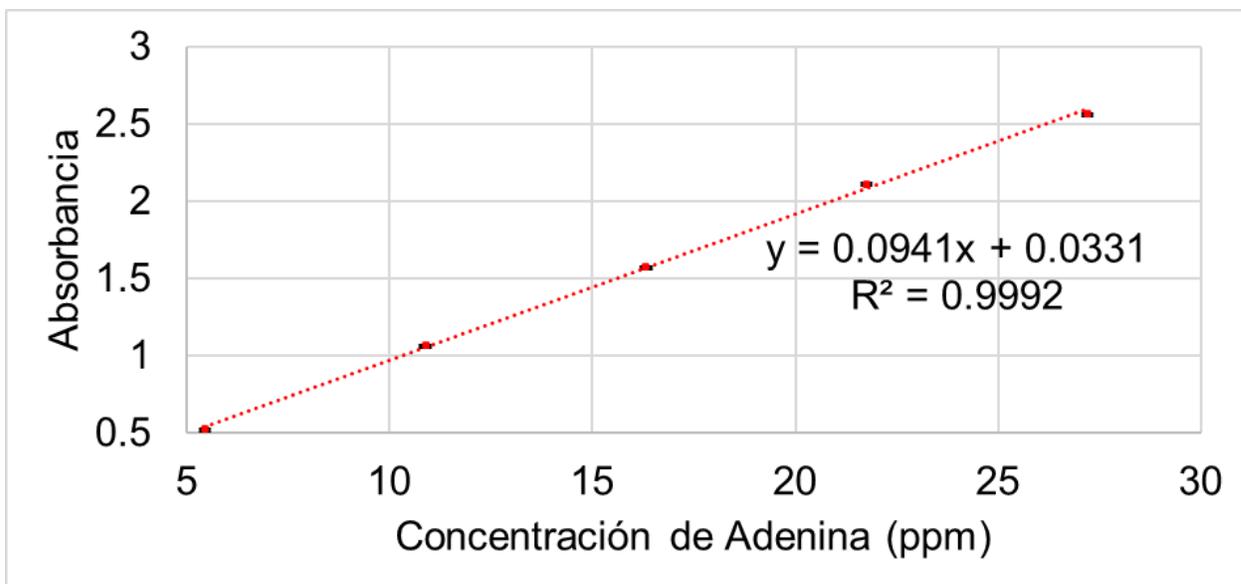


Figura 4.1. Curva de calibración de A como estándar externo en unidades de ppm. Se colocaron barras de error con los valores de desviación estándar, pero son más pequeñas que el marcador.

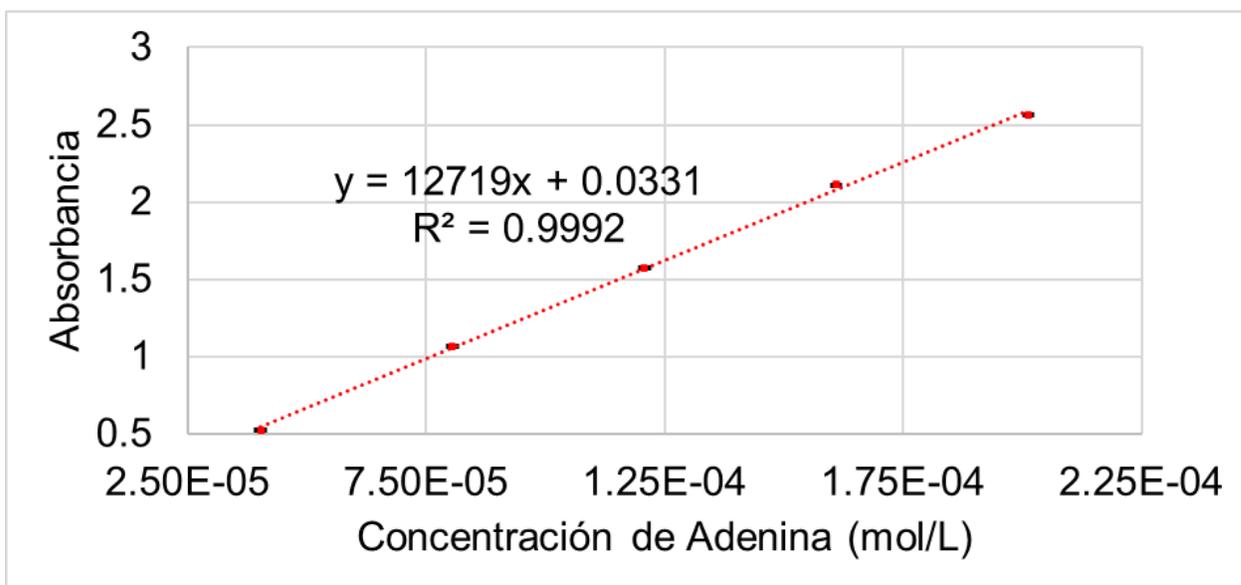


Figura 4.2. Curva de calibración de A como estándar externo en unidades de mol/L. Se colocaron barras de error con los valores de desviación estándar, pero son más pequeñas que el marcador.

### 4.2. Adsorción de A en S

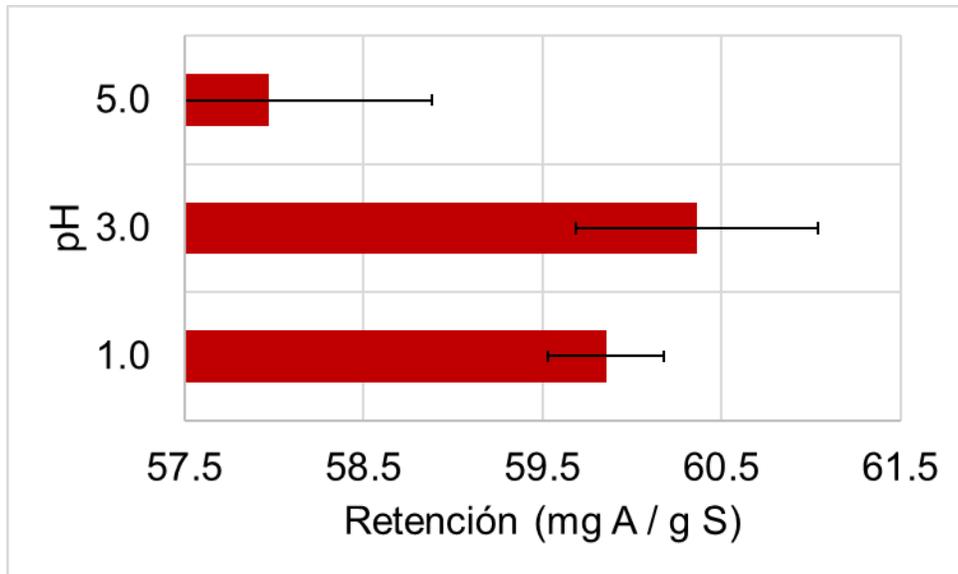


Figura 4.3. Retención de A en S en función del pH. Se colocaron barras de error con los valores de desviación estándar.

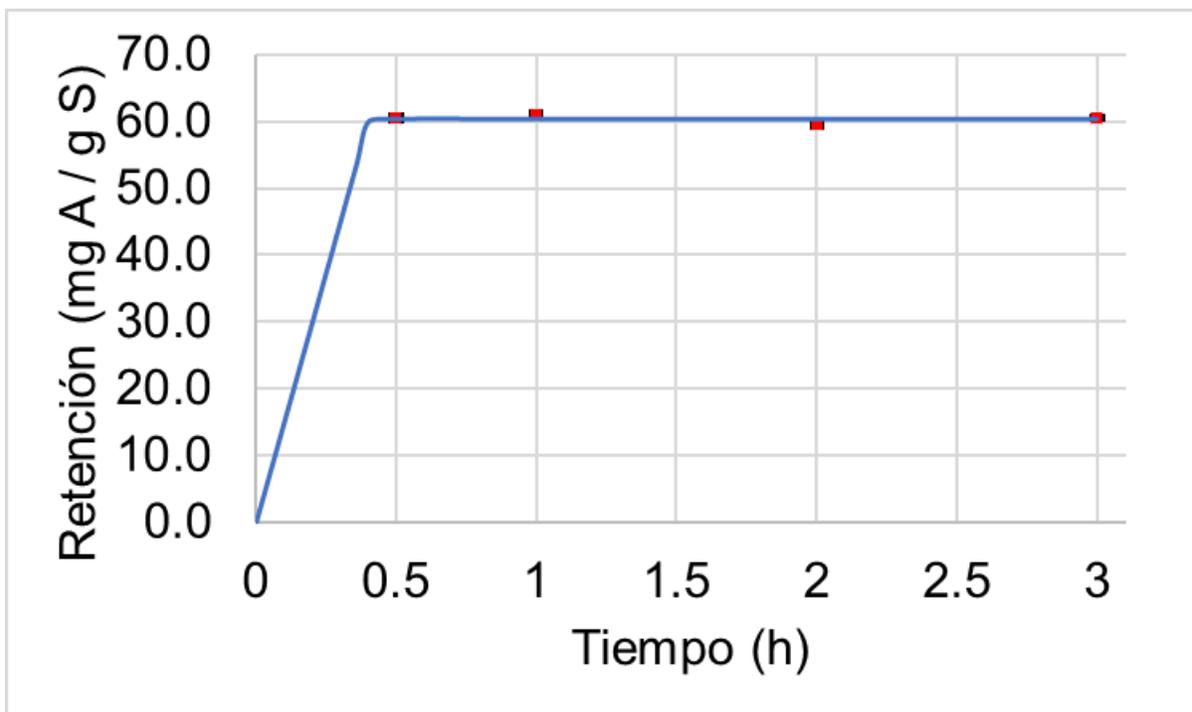


Figura 4.4. Cinética de adsorción de A en S a pH 3. Se colocaron barras de error con los valores de desviación estándar, pero son más pequeñas que el marcador.

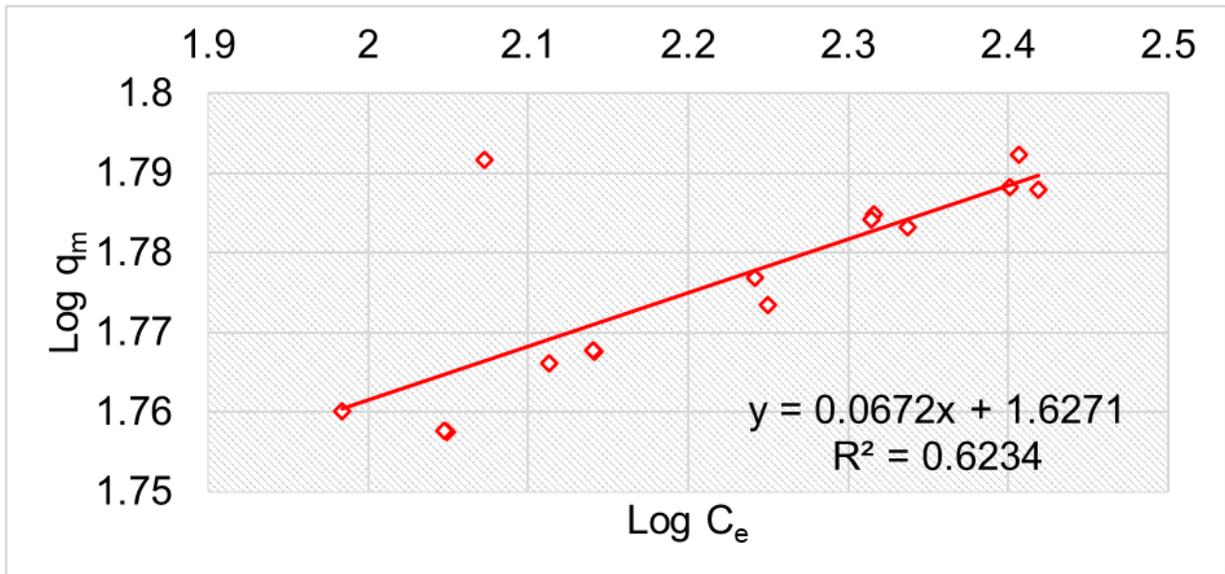


Figura 4.5. Isotherma de adsorción de Freundlich de A en S a pH 3 con un tiempo de agitación de 1 h.

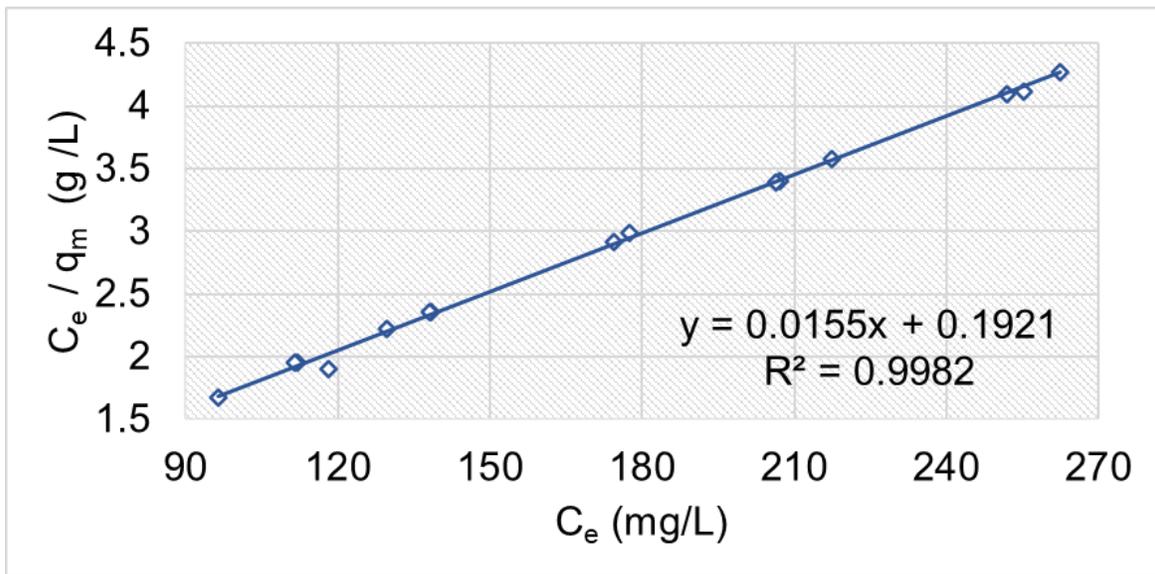


Figura 4.6. Isotherma de adsorción de Langmuir de A en S a pH 3 con un tiempo de agitación de 1 h.

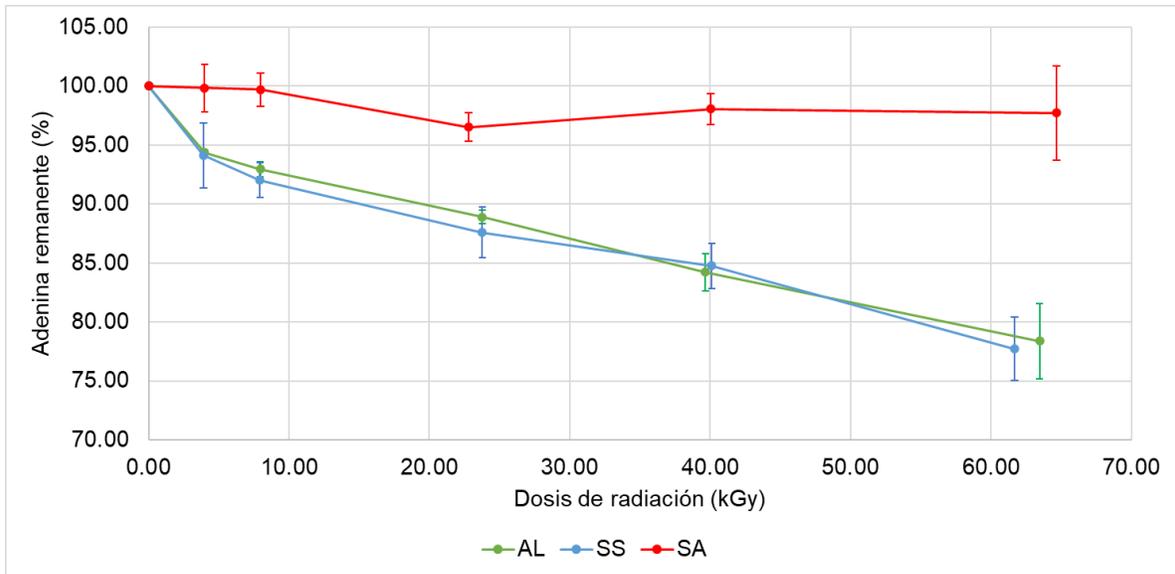


Figura 4.7. Porcentajes de supervivencia de A en función de la dosis de irradiación en los distintos sistemas AL, SS y SA. Las barras de error corresponden a la desviación estándar.

### 4.3. Caracterización de S y A adsorbida en S

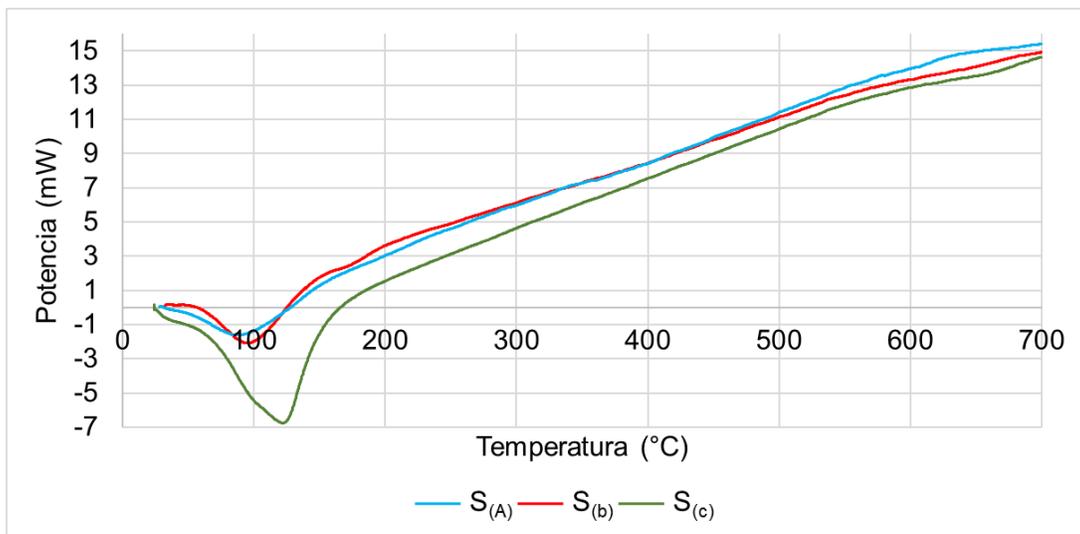


Figura 4.8. Curvas de calorimetría diferencial de barrido de  $S_{(A)}$ ,  $S_{(b)}$  y  $S_{(c)}$ .

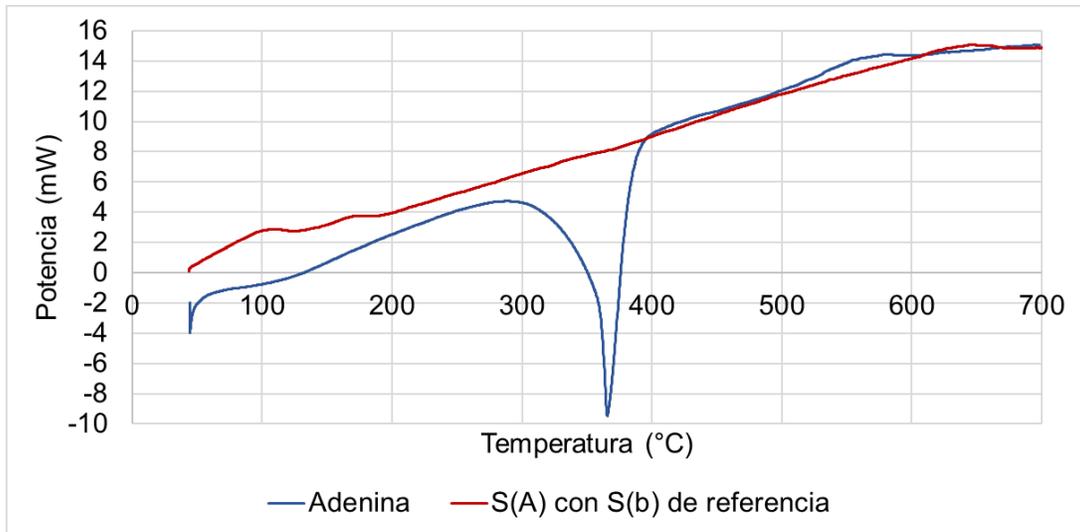


Figura 4.9. Curvas de calorimetría diferencial de barrido de A en sólido y  $S_{(A)}$  colocando  $S_{(B)}$  en el crisol de referencia.

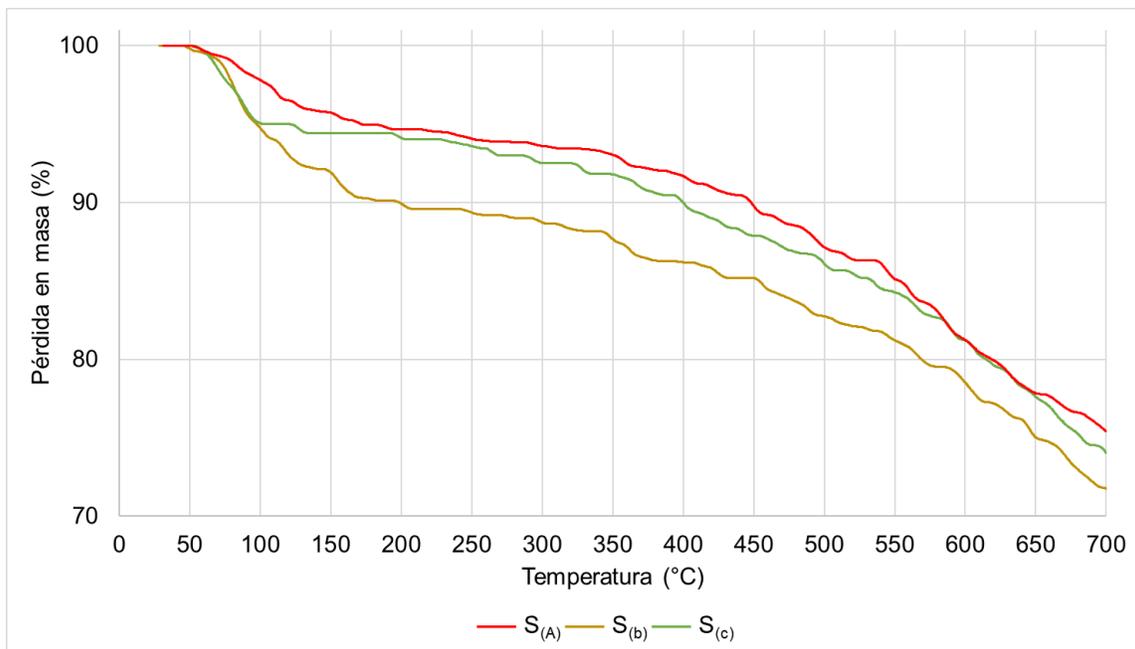


Figura 4.10. Curvas de análisis termogravimétrico de  $S_{(A)}$ ,  $S_{(b)}$  y  $S_{(c)}$ .

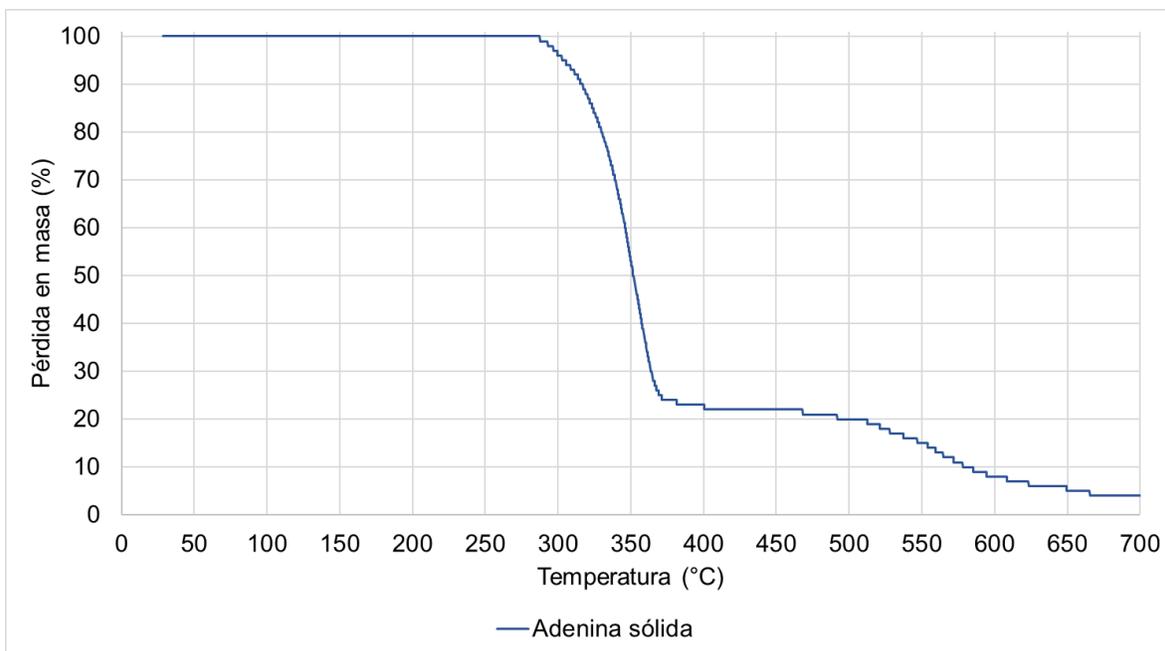


Figura 4.11. Curva de análisis termogravimétrico de A en sólido.

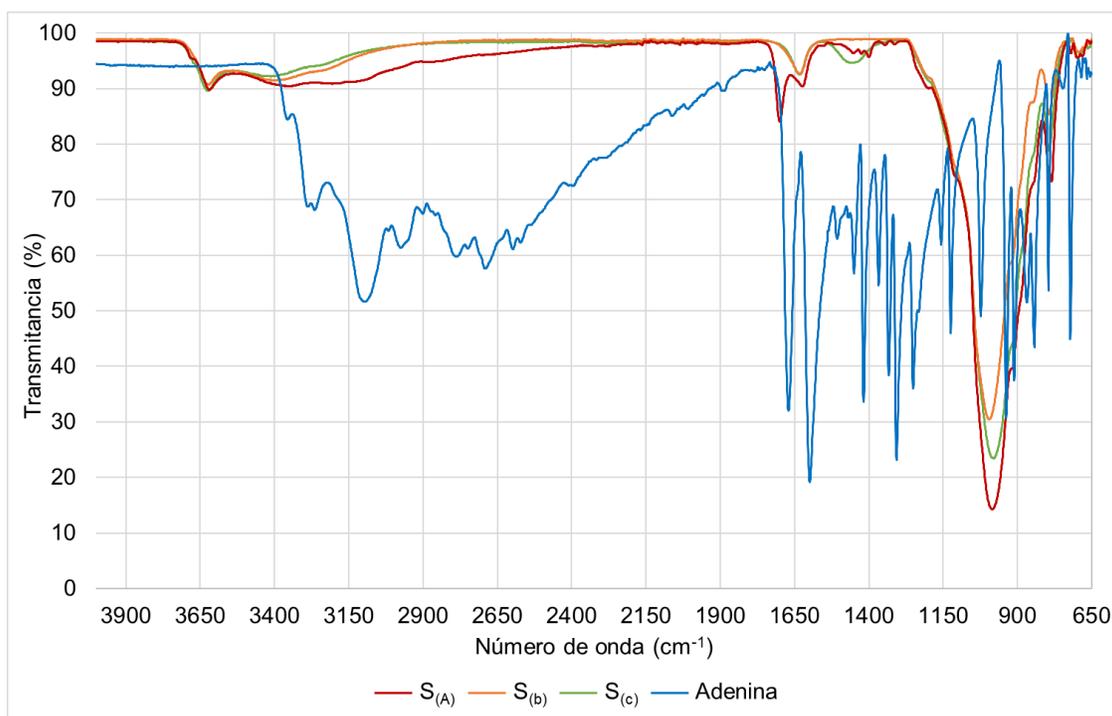


Figura 4.12. Espectros de IR de Adenina en sólido,  $S_{(A)}$ ,  $S_{(b)}$  y  $S_{(c)}$ .

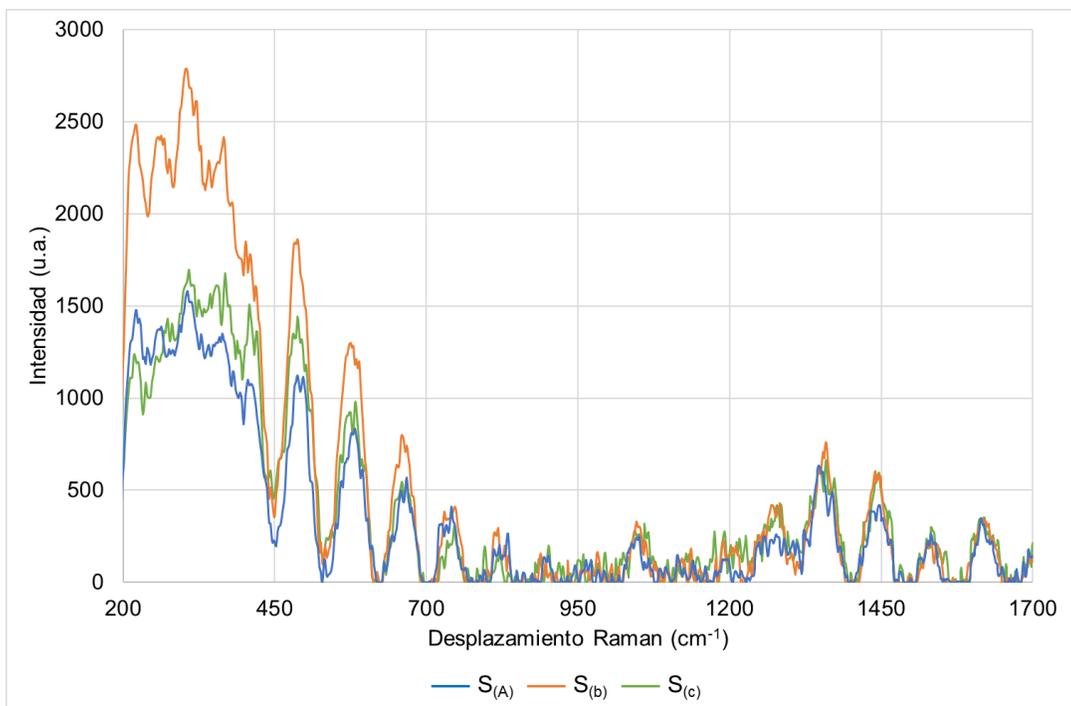


Figura 4.13. Espectros Raman de  $S_{(A)}$ ,  $S_{(b)}$  y  $S_{(c)}$ .

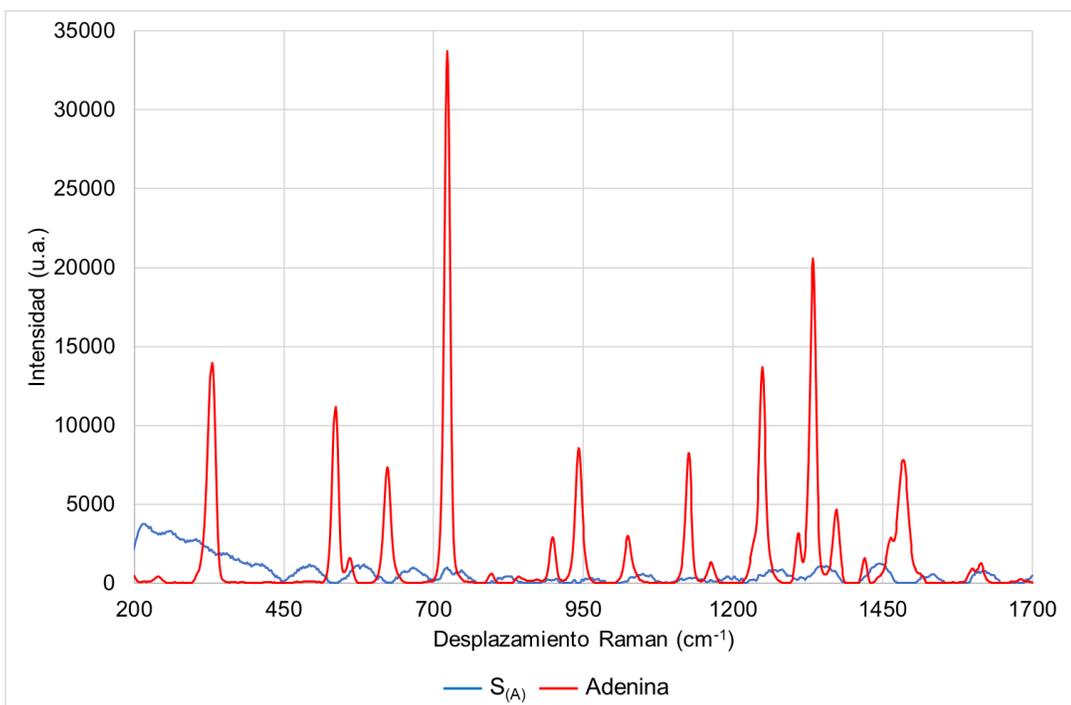


Figura 4.14. Espectros Raman de Adenina en sólido y  $S_{(A)}$ .

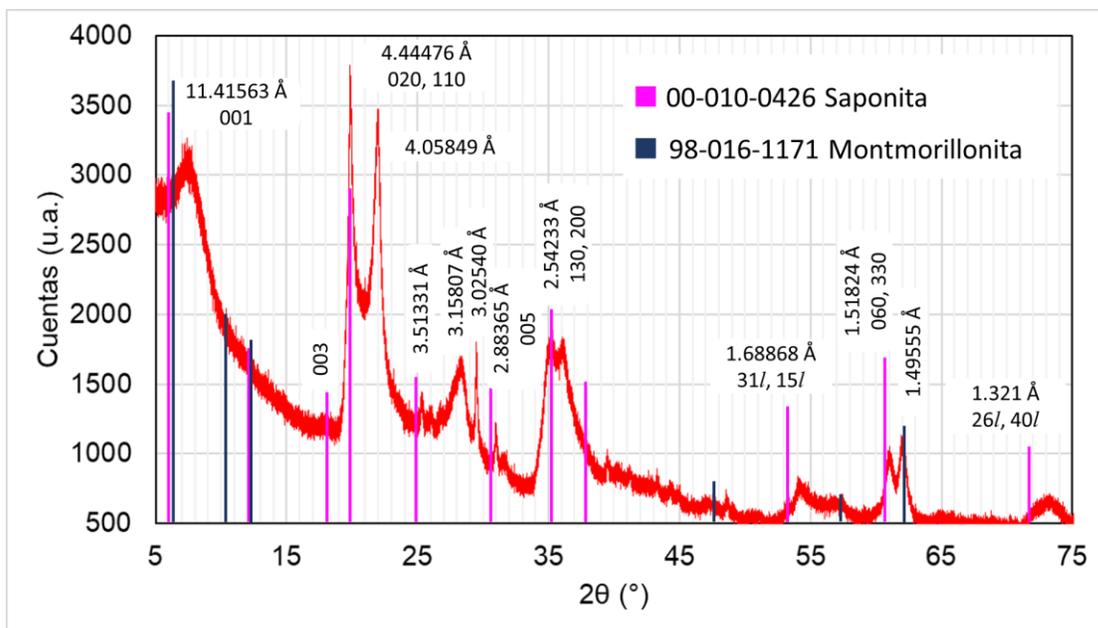


Figura 4.15. Difractograma de Rayos X de la muestra  $S_{(C)}$ . Se muestran las distancias interplanares del centro de masa de cada banda y el plano  $hkl$  asignado para saponita.

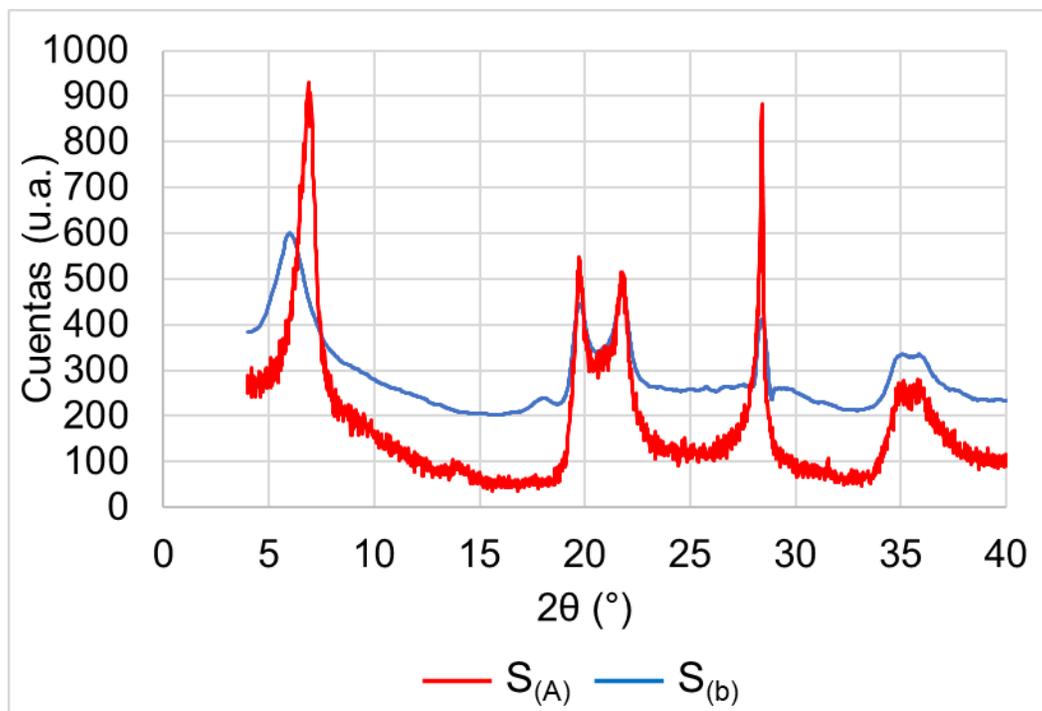
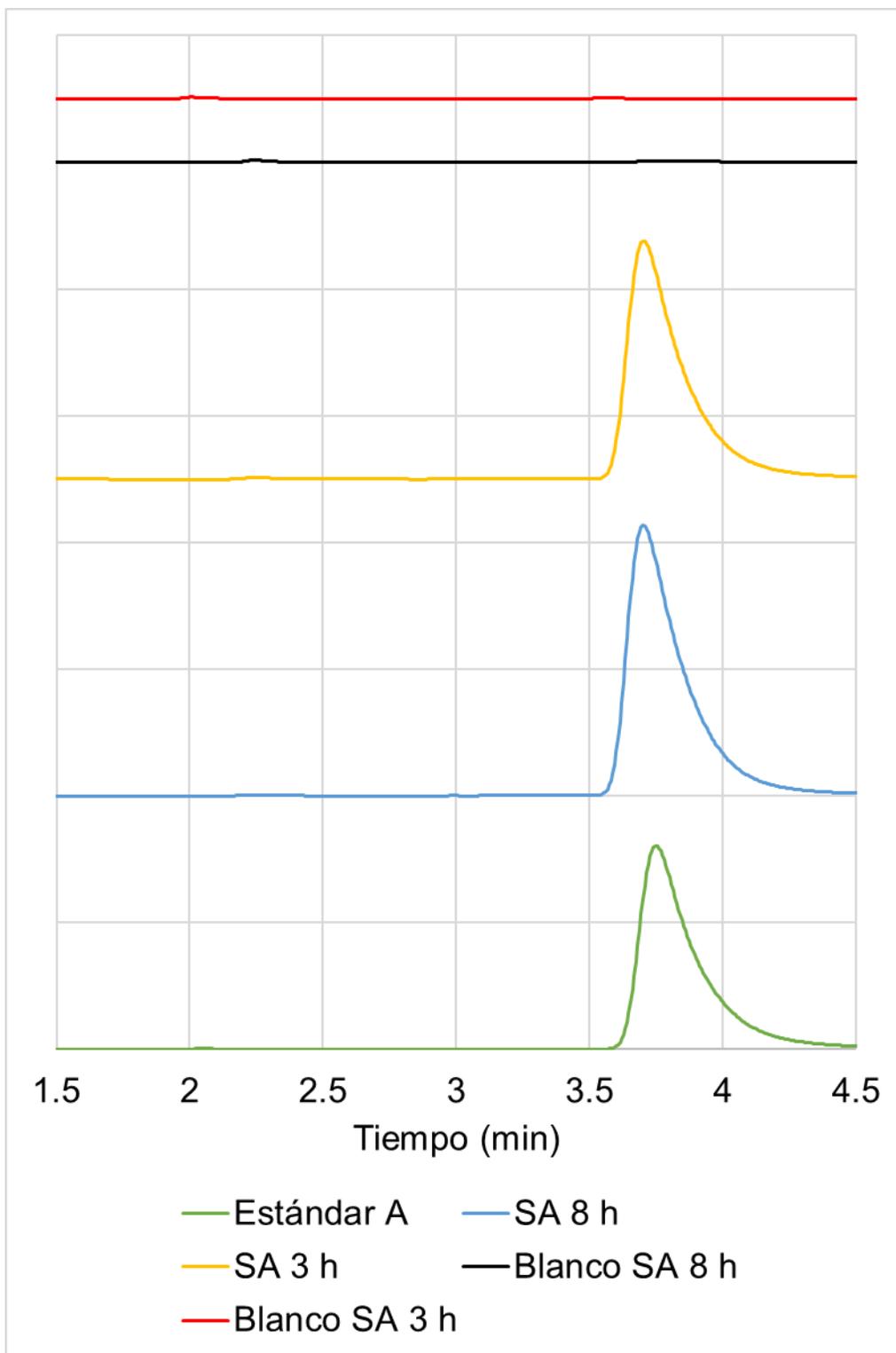


Figura 4.16. Difractogramas de Rayos X de las muestras  $S_{(A)}$  y  $S_{(b)}$ .



*Figura 4.17. Cromatogramas de la desorción de A en S en las muestras irradiadas SA y sus blancos.*

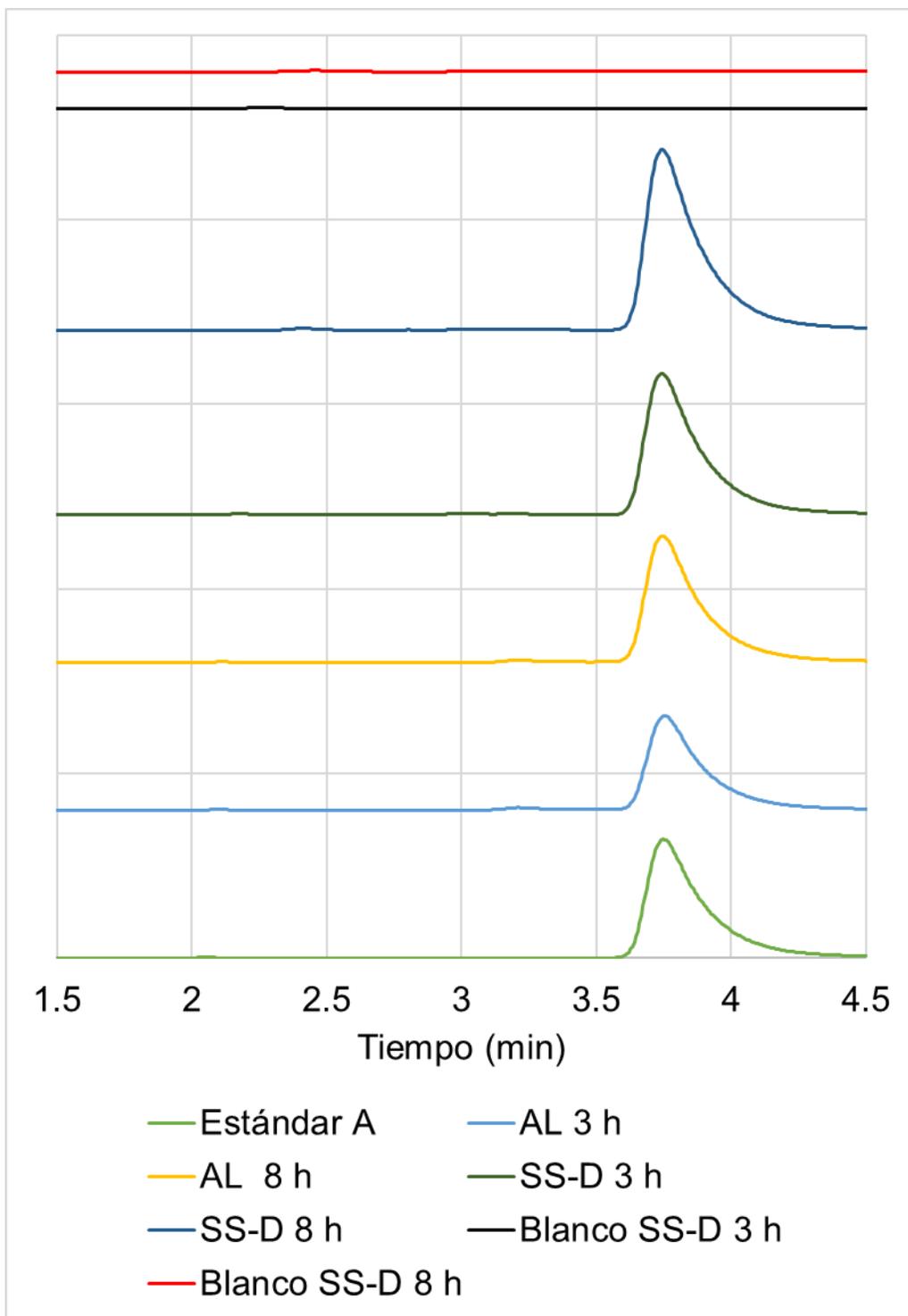


Figura 4.18. Cromatogramas de las muestras AL, SS-D y sus blancos.

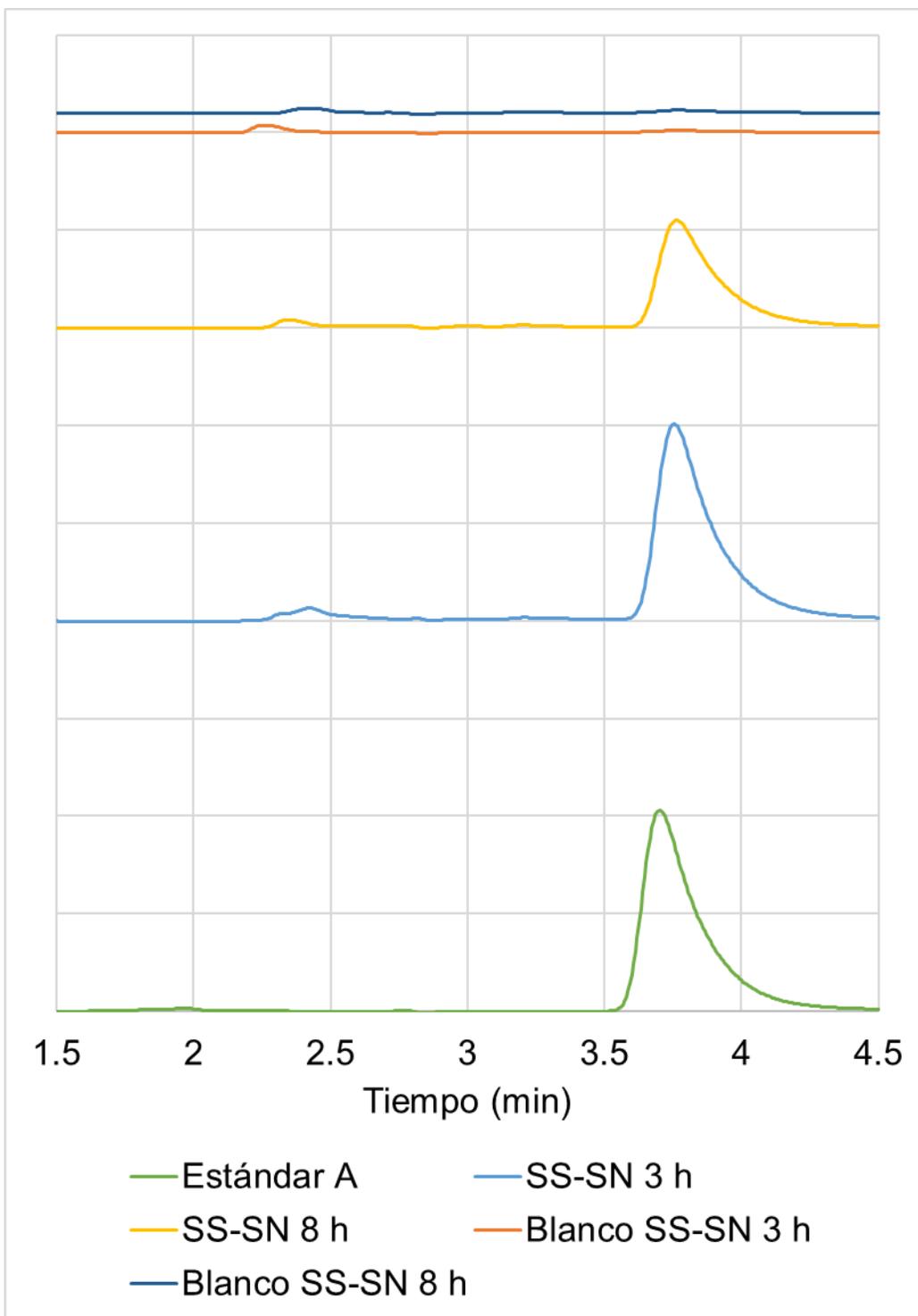
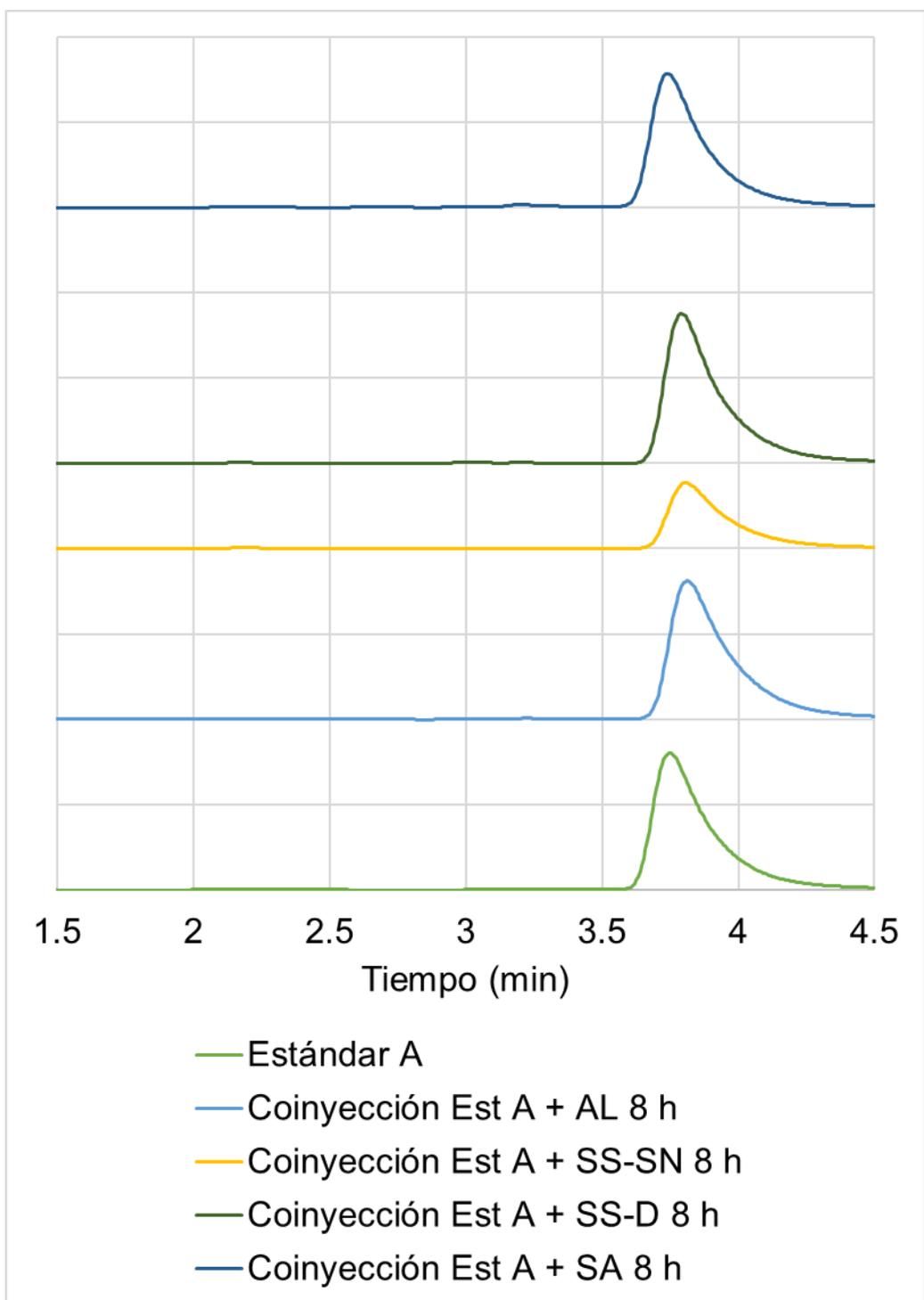


Figura 4.19. Cromatogramas de las muestras SS-SN y sus blancos.



*Figura 4.20. Cromatogramas de las coinyecciones del estándar de A con las muestras de mayor tiempo de irradiación.*

## **5. Análisis de Resultados**

### **5.1. Caracterización de la saponita**

En la Figura 4.15 se muestra el difractograma de la saponita sin ningún tratamiento. Se identificaron dos fases, saponita, la cual está en mayor proporción y montmorillonita. La saponita se identificó con la siguiente fórmula química:  $(Ca,Na)_{0.3}(Mg,Fe)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$ . Es de esperarse que no se tengan fases puras de arcillas, ya que se forman a través de los mismos mecanismos (alteración acuosa) y en general los filosilicatos se encuentran frecuentemente intercalados de manera compleja, generando que no correspondan a una sola especie de mineral (Hazen & Morrison, 2021). A pesar de que la saponita se intercala más comúnmente con minerales del grupo de las serpentinas, es posible generar mezclas sólidas entre saponita y montmorillonita de  $Fe^{3+}$  y/o  $Al^{3+}$ . Estas incluso se han encontrado en condritas carbonáceas, como la condrita Kaba CV3 con un 66% de saponita y componentes de nontrita y montmorillonita (Tomeoka & Buseck, 1990). Dado a que se desconoce de algún método específico para separar ambas fases minerales, se optó por utilizar la materia prima en toda la experimentación sin ningún tratamiento previo.

En cuanto al DSC de la Figura 4.8, se puede observar que la curva de  $S_{(C)}$  tiene una endoterma con un máximo a los 122 °C. El perfil de la curva se asemeja al de varios análisis publicados previamente. En estos análisis y en el de la muestra aparece una endoterma débil y pasando los 110 °C aparece otra de mayor intensidad, dicha endoterma se ha publicado con un máximo a 148 °C (Post, 1984) y a 159 °C (Faust & Murata, 1953), aunque como se muestra en la Figura 5.1, ese máximo en la endoterma puede variar por más de 50 °C por lo que no es de extrañarse que en nuestra muestra el máximo se encuentra en 123 °C. Ambas endotermas se pueden adjudicar a procesos de deshidratación, la

endoterma débil debajo de 110°C corresponde a moléculas de agua libres que se encuentran interaccionando débilmente con la estructura de la arcilla, mientras que la endoterma más intensa que aparece por arriba de 110°C se adjudica a la pérdida de una gran parte de moléculas de agua estructural, que son moléculas de agua que interactúan tanto con los cationes como a la superficie de las láminas de la arcilla. Cabe destacar que es de esperar que se observen estas dos señales ya que la única forma en que la arcilla no tenga moléculas de agua libres sería almacenándola en condiciones de humedad relativa menores al 3% (Lainé et al., 2017).



Figura 5.1. Curvas de análisis térmico diferencial de saponitas (A-D) y vermiculitas (E-F) de distintas ubicaciones. A-Cornwall, Inglaterra; B-

*Groschlattengrün, Alemania; C-Krugersdorp, Transvaal; D-Allt Ribhein, Skye; E-Kenya y F-Pennsylvania, EUA). Tomado de (Mackenzie, 1957).*

En la Figura 5.1 se pueden separar a las saponitas en dos grupos, las que tienen una endoterma a 600 °C y las que no. Inicialmente, ese pico se le atribuía a una reacción de deshidroxilación que forma talco, pero después se corroboró que fue un error experimental y en realidad esa reacción se observa a temperaturas superiores a 800 °C (Mackenzie, 1957) y se ha corroborado en estudios más recientes, donde también se han realizado experimentos a temperaturas más altas. Se ha publicado que a 1050 °C ocurre una transición de fase hacia enstatita (Post, 1984).

El análisis de TGA de  $S_{(c)}$  de la Figura 4.10 tiene el perfil de otros análisis publicados en la literatura, con pérdidas continuas de masa conforme se aumenta la temperatura. Diversos autores adjudican y han cuantificado estas pérdidas de masa con la deshidratación de moléculas de agua estructural remanentes en el canal interlaminar de la estructura de la arcilla (Mackenzie, 1957; Post, 1984).

La arcilla también se caracterizó mediante espectroscopía IR, a continuación, se exponen las frecuencias de absorción experimentales de  $S_{(c)}$  de la Figura 4.12, junto con las publicadas en la literatura y el modo vibracional al que corresponden:

*Tabla 5.1. Posición de las bandas de absorción de infrarrojo de la saponita  $S_{(c)}$ , de Ballarat California y Allt Ribhein, Skye.*

$S_{(c)}$ (cm <sup>-1</sup> )	Ballarat (cm <sup>-1</sup> )	Allt Ribhein (cm <sup>-1</sup> )	Modo
n.o.	3720	3697	(OH) <sup>-1</sup> str.

3623	3670	3670	(OH) <sup>-1</sup> str.
1630	n.o.	n.o.	n.a.
1437	n.o.	n.o.	n.a.
979	1010	1005	Si-Ov3
794	805	809	Al-O
696	695	692	Si-Ov2
663	655	655	Si-Ov4
n.o.	530	534	Mg-Ov6
n.o.	460-455	464-450	Mg-Ov7

n.o.: No observable, n.a.: No asignable.

La primera diferencia que se debe remarcar es que el análisis de la muestra S<sub>(c)</sub> se realizó en un equipo de ATR, mientras que en la literatura los realizan con equipos de FT-IR, pero, aun así, hay varias bandas que corresponden con las publicadas en la literatura. El estiramiento del vOH en 3623 cm<sup>-1</sup> se encuentra levemente desplazado en comparación a los dos análisis de saponitas, cuyas bandas se encuentran alrededor de 3680 cm<sup>-1</sup>, además, los espectros de saponita en la literatura describen una absorción muy débil en 3720 cm<sup>-1</sup>. Esto es producido por la naturaleza del análisis en FT-IR, donde, al calentar S en pastillas de KBr para remover el agua, la carga permanente del canal interlaminar atrae fuertemente iones K<sup>+</sup> del KBr, alterando la orientación de los grupos -OH, generando que aparezca una señal adicional débil a frecuencias más altas (J. D. Russell & Fraser, 1994).

La señal más intensa en S aparece en  $979 \text{ cm}^{-1}$  y está también desplazada a números de onda menores en comparación con la de Ballarat y Alt Ribhein. Esto puede ser un indicio de qué tan sustituido está el Si por Al en las láminas tetraédricas de sílice de los arreglos (Madejová et al., 2017), la masa reducida de Al-O es mayor que la del Si-O y la masa reducida es inversamente proporcional a la frecuencia de vibración de acuerdo con la siguiente ecuación (King, 2009):

$$\text{Ec. 5.1. } \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Donde  $\kappa$  es la constante de enlace (relacionada con la constante de resorte de la Ley de Hooke),  $\nu$  es la frecuencia de vibración del enlace y  $\mu$  es la masa reducida. Por lo tanto, se podría inferir que la proporción de sustituciones isomórficas de Al por Si en nuestra S es mayor que en la de Ballarat y Alt Ribhein.

Por último, se observa que coinciden las dos bandas alrededor de  $690$  y  $660 \text{ cm}^{-1}$ , en donde se manifiesta la vibración perpendicular de Si-O y el *bending* de las vibraciones de  $\text{Mg}_3\text{OH}$  (Madejová et al., 2017).

Respecto a los análisis por Raman nos permite ver principalmente las vibraciones en las láminas tetraédricas de sílice, aunque también es posible ver una vibración del enlace Mg-O, a continuación, se presenta una tabla donde se comparan las señales observadas en la muestra junto con algunas publicadas en la literatura:

*Tabla 5.2. Posición de las bandas del desplazamiento Raman de las muestras  $S_{(c)}$ , Milford (Kloprogge & Frost, 2000) y la Roca AKB (Wang et al., 2015).*

$S_{(c)}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Milford, UT ( $\text{cm}^{-1}$ )	Roca AKB ( $\text{cm}^{-1}$ )	Modo
1061	1082	1138	$\nu_3(f_2)\text{SiO}_4$
669	683	676	$\nu_1(a_1)\text{SiO}_4$
747	779	n.o.	Deformación AlOH
488	464	n.o.	$\nu_4(f_2)\text{SiO}_4$
410	432	n.o.	$\nu_4(f_2)\text{SiO}_4$
370	360	350	$\nu\text{MgO}_4$
280	288	277	$e^1_2\text{SiO}_4$

n.o. : No observable.

Como se puede observar, el espectro Raman de la muestra  $S_{(c)}$  es consistente con las bandas de la muestra de Milford y de la Roca AKB. Una razón por la cual algunas bandas pueden no aparecer en el espectro de la Roca AKB puede ser la intensidad de la fuente del láser, ya que en sí estas bandas son muy débiles en los espectros de  $S_{(c)}$  y Milford, por lo que si se utilizó una intensidad del láser más baja en el análisis de la Roca AKB, estas bandas no se verán. El análisis de Raman también nos puede dar información sobre el contenido de montmorillonita en la muestra, la cual puede ser más baja, ya que en la literatura se describe una señal muy intensa en  $710 \text{ cm}^{-1}$  (Kloprogge, 2017; Ritz et al., 2016; Wang et al., 2015) que no aparece en el espectro de  $S_{(c)}$ .

Sin embargo, existen bandas en el espectro de  $S_{(c)}$  entre  $200$  y  $550 \text{ cm}^{-1}$  que son muy anchas e intensas no aparecen en los espectros de **Milford** y de la **Roca AKB** y que incluso, parece una sola banda muy ancha traslapándose con las demás de la Tabla 5.2 en dicho intervalo. En

general, la espectroscopía Raman se ha utilizado en menor proporción que la de IR en arcillas por la debilidad de las señales generadas por la dispersión Raman y observar bandas es particularmente difícil en esmectitas ya que hay un traslape generado por señales de fluorescencia (Kloprogge, 2017). Esto se ha estudiado con montmorillonita, donde se utilizaron distintas fuentes de láser (532, 780 y 1064 nm) en distintos estándares de montmorillonita y en casi todos los análisis se observó el traslape debido a la fluorescencia en intervalos de 3500 a 2500 y de 2000 a 500 (Ritz et al., 2016), por lo que es de esperarse que también ese traslape de señales se presente en el espectro de  $S_{(c)}$ .

## **5.2. Curva de calibración de A como estándar externo**

Se obtuvo que el máximo de absorbancia para los estándares preparados fue de 261 nm a un pH de 6. La curva de calibración se realizó con cinco estándares, realizando tres lecturas por nivel de concentración. Se obtuvo que el coeficiente de determinación ( $R^2$ ) es de 0.9992, lo cual cumple con el requisito de linealidad de varias guías de validación, como la NOM-177, ICH, Colegio Nacional de Químicos Farmacéuticos Biólogos México A. C. y EMA, por lo que es adecuada para un procedimiento analítico de determinación de concentraciones mediante interpolación.

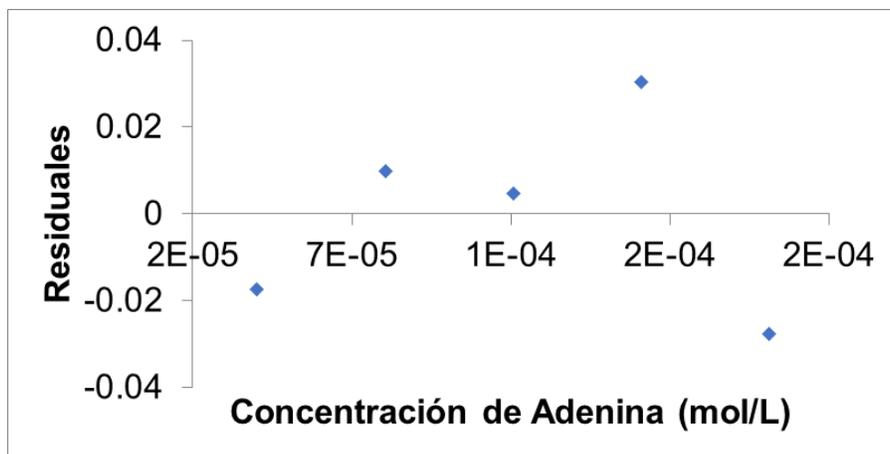


Figura 5.2. Gráfico de residuales de la curva de calibración de A.

Adicionalmente, se observa que en la Figura 5.1, los residuales no tienen una tendencia en específico, esto quiere decir que lo que no se explica con el modelo es totalmente aleatorio, por lo tanto, no hay evidencia de error sistemático.

### 5.3. Adsorción de A en S

#### Retención de A en S en función del pH

De acuerdo con la Figura 4.3, se observa que la retención de A en S es máxima cuando el pH del sistema es 3.0. De acuerdo con la especiación de A en medio acuoso, en este valor de pH, esta molécula se encuentra mayoritariamente especiada en su forma protonada como  $AH_4^+$ , tal como se muestra en la Figura 5.1.

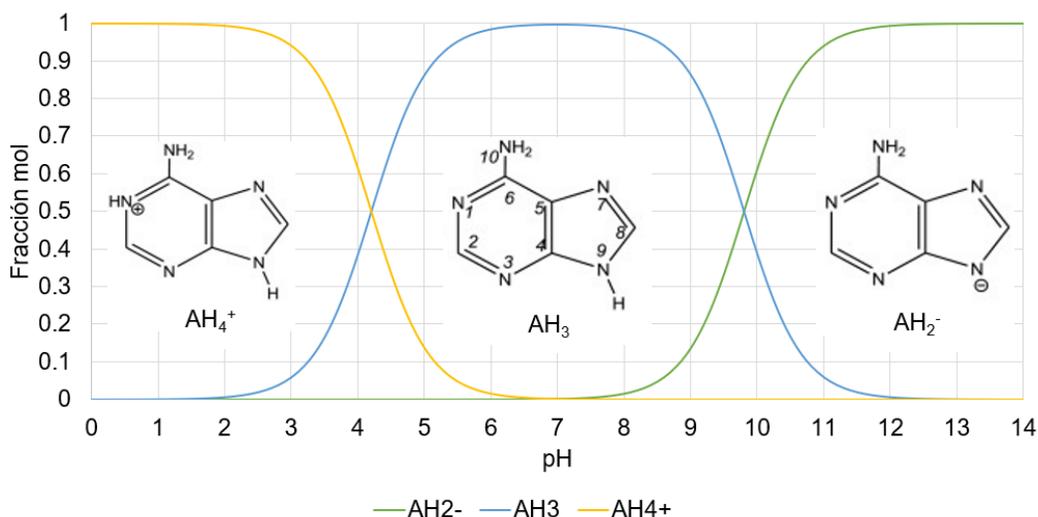


Figura 5.3. Especiación de A en función del pH.

De acuerdo con lo anterior, es posible modelar la interacción entre A y S con el siguiente esquema de reacción, donde el equilibrio principal de estudio se encuentra enmarcado en un recuadro.

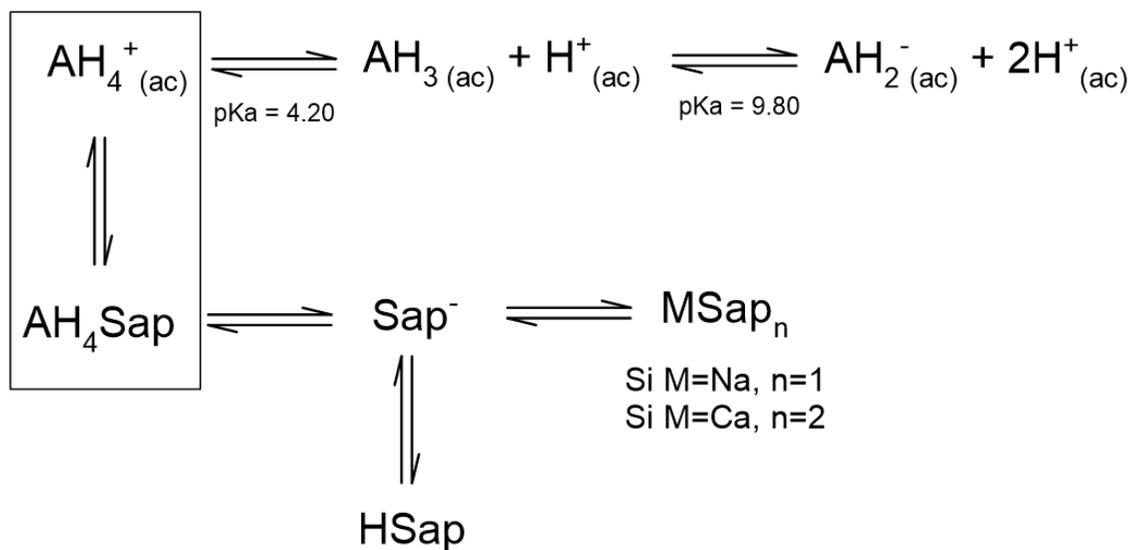


Figura 5.4. Esquema general de reacción del sistema A-S en disolución acuosa.

Así, es posible plantear una interacción entre A y S de naturaleza electrostática, que se puede dar mayoritariamente entre el catión  $AH_4^+$  y la superficie cargada negativamente del espacio interlaminar de S, donde dicho catión puede estar intercambiándose por iones de  $Na^+$  y  $Ca^{2+}$ . La menor retención se da en un valor de pH de 5.0, esto es de esperarse ya que A se encuentra predominantemente especiada en su forma neutra y su intercambio en el canal interlaminar no es tan cuantitativo ni tan afín ya que interaccionarían por fuerzas intermoleculares más débiles, del tipo ion-dipolo. Una cuantitatividad de retención intermedia se observa a valores de pH de 1.0, donde se da dicho intercambio iónico de  $AH_4^+$ , pero hay equilibrios colaterales que compiten por la cuantitatividad de la retención, que se dan por los iones  $H_3O^+$  que están en mayor concentración en el medio. Este fenómeno de saturación por el pH se observa también en las resinas de intercambio catiónico y algunos autores coinciden en que las arcillas pueden modelarse como intercambiadores iónicos (Baeza-Reyes & García-Mendoza, 2021).

### **Cinética de adsorción**

Se observa, de acuerdo con la Figura 4.4, que, a partir de la media hora de agitación del sistema, la retención alcanza una tendencia asintótica, se infiere entonces que a este tiempo mínimo se alcanza el equilibrio material, donde el potencial químico de la A en disolución se iguala con el potencial químico de A adsorbida en S. Generalmente, las esmectitas como la montmorillonita, tienen una cinética de adsorción de A de este orden, donde en pH ácido basta con media hora después de agitar (Perezgasga et al., 2005), o una hora (Hashizume & Fujii, 2016).

Con el objetivo de asegurar que el sistema alcanza el equilibrio material, todos los demás experimentos se dejaron por 1 hora en condiciones de agitación.

### **Isotermas de adsorción**

En las Figuras 4.5 y 4.6 se exponen las isotermas de adsorción de A en S usando el modelo de Freundlich y de Langmuir. Comparando el valor de  $R^2$  para ambos modelos, el que tiene un mejor ajuste para este sistema es el modelo de Langmuir, lo que nos lleva a inferir que la adsorción se da en monocapas. Esto aporta al planteamiento previo de que la adsorción se da mayoritariamente en el espacio interlaminar de la arcilla, donde para cada uno de los espacios entre arreglos, habría una monocapa de la especie  $AH_4^+$ . De la información que se puede sacar a partir de la ecuación de la recta, se determina el valor de  $q_m$  con el inverso de la pendiente, obteniendo una capacidad máxima teórica de adsorción de 64.52 mg/g, esto se puede relacionar con la capacidad de intercambio catiónica de la arcilla, que tendría un valor teórico de 47.75 meq/100 g para este catión de acuerdo con la ecuación de Langmuir (Ec. 1.10). A partir de la ordenada al origen se determina el valor de la  $K_L$  el cual es de  $8.07 \times 10^{-2}$  L/mg. Estos parámetros se pueden comparar con otros experimentos de adsorción de A realizados en otros tipos de arcillas:

*Tabla 5.3. Cuantitatividad de la adsorción de A en arcillas en diferentes condiciones experimentales.*

#	Arcilla	Cantidad adsorbida, $q_m$ (mg/g) y/o $K_L$ (L/mg)	Condiciones	Referencia

1	Saponita	61.98 (máximo punto experimental) $q_m = 64.52$ $K_L = 0.0807$	pH=3.0 Disolución acuosa Temperatura ambiente	Este trabajo
2	Mg <sup>2+</sup> - Montmorillonita	1.62	pH neutro Disolución acuosa Temperatura ambiente	(Hashizume et al., 2010)
3	Montmorillonita K10	283.71	pH=4.0 Disolución acuosa Temperatura ambiente	(Sciascia et al., 2011)
4	Montmorillonita	$q_m = 33.9$ $K_L = 0.0490$	pH=2.17-2.58 Agua de mar Temperatura ambiente	(Benetoli et al., 2008)
5	Caolinita	$q_m = 0.175$ $K_L = 0.0000$	pH=1.93-2.90 Agua de mar Temperatura ambiente	
6	Bentonita	$q_m = 29.5$ $K_L = 0.0238$	pH=2.21-2.41 Agua de mar Temperatura ambiente	
7	Montmorillonita	$q_m = 74.30$ $K_L = 0.1147$	pH=2.5 Disolución acuosa Temperatura ambiente	(Hashizume & Fujii, 2016)

8	Na <sup>+</sup> - Montmorillonita	3.85	pH=2 Disolución acuosa Temperatura ambiente	(Perezgasga et al., 2005)
---	--------------------------------------	------	---	---------------------------

Dado lo anterior, se puede observar que en algunos casos, la S tiene una mayor capacidad de retener A que montmorillonita en condiciones de pH similares, el experimento que se realizó con condiciones más casi idénticas a las nuestras es el de Hashizume & Fujii, 2016. En su experimento, se observa que tanto el modelo de Freundlich como el de Langmuir se ajustan al sistema montmorillonita-adenina y los valores de  $q_m$  y de  $K_L$  son ligeramente superiores a los de nuestra experimentación, por lo que se infiere que la montmorillonita tiene una mayor capacidad de retener A que S en valores de pH de entre 2.5 y 3.0. Aunque, cabe destacar que S tiene una mayor capacidad de retención que otras arcillas de otros grupos, como bentonita y caolinita.

### **Caracterización de A adsorbida en S**

Para comprobar que la A se encuentra dentro de S, adsorbida en la región interlaminar, se realizaron distintos análisis instrumentales. En la Figura 4.16, es posible observar que los picos correspondientes que algunas de las señales correspondientes a los planos de la familia 001 (001, 002, 004 y 005) se encuentran desplazados en el difractograma de  $S_{(A)}$  respecto a los de  $S_{(b)}$  hacia valores más altos de  $2\theta$ .

De acuerdo con la Ley de Bragg, la posición de  $2\theta$  en un difractograma de Rayos X es inversamente proporcional a las distancias interplanares (Callister & Rethwisch, 2010).

$$\text{Ec. 5.2. } n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta_{hkl}$$

En donde  $n$  es una constante del orden de la difracción,  $\lambda$  es la longitud de onda incidente que se va a difractar, en este caso, corresponde a la longitud de onda producida por la radiación  $K\alpha$  del cobre, que tiene un valor de  $1.540598 \text{ \AA}$ ,  $d_{hkl}$  es la distancia entre los planos  $hkl$  de un sistema cristalino y  $\theta$  es el ángulo de Bragg de los mismos planos.

Se observa que la longitud de la región interlaminar de S cuando se adsorbe A disminuye. La muestra  $S_{(b)}$  tiene una longitud del plano 001 de  $14.72 \text{ \AA}$  (Ver Tabla 5.4). Considerando que S tiene como iones intercambiables  $Na^+$  y  $Ca^{2+}$ , y que estos tienen un radio iónico de  $116$  y  $114 \text{ pm}$ , respectivamente, es posible proponer que los cationes  $Na^+$  y  $Ca^{2+}$  tienen una aportación de  $2.8 \text{ \AA}$  en promedio a esta distancia interplanar. Por otra parte, se esperaría que la especie  $AH_4^+$ , ensanchara aún más la región interlaminar, pero de acuerdo con el difractograma, la distancia entre los arreglos T-O-T de S se contrae hasta  $12.84 \text{ \AA}$ , lo que indicaría que la especie  $AH_4^+$ , al ser una molécula plana, se orienta con sus anillos heterocíclicos en paralelo a la superficie de dichos arreglos. Considerando que el radio covalente de un átomo de C con hibridación  $sp^2$  es de  $0.76 \text{ \AA}$  (Cordero et al., 2008), podemos estimar que la molécula de  $AH_4^+$  tiene un espesor de  $1.52 \text{ \AA}$ , por lo tanto, el decremento en la distancia interplanar sería del orden de  $1.28 \text{ \AA}$  y experimentalmente el decremento no es tan distinto, pues este es de  $1.88 \text{ \AA}$ . Este fenómeno en el que la A adsorbida acorta la distancia interplanar de la región interlaminar se ha observado que ocurre también en montmorillonita (Perezgasga et al., 2005) y en general es algo que sucede también con las otras bases nitrogenadas (Hashizume et al., 2010).

Con el estándar interno de Si es posible calcular la incertidumbre (U) del máximo de cada uno de los picos en  $2\theta$ , a continuación, se enlistan los

picos de interés, en su mayoría, a los de la familia de planos 001, junto con su distancia interplanar calculada a partir de la Ley de Bragg.

*Tabla 5.4. Asignación de picos en  $2\theta$  de los planos cristalográficos de interés de las muestras de  $S_{(b)}$  y  $S_{(A)}$  y de un estándar de S, junto con su distancia interplanar de acuerdo con la Ley de Bragg y su incertidumbre.*

Muestra	$2\theta$ (°)	$\pm U_{2\theta}$ (°)	hkl	$d_{hkl}$ (Å)	$\pm U_{d_{hkl}}$ (Å)
$S_{(b)}$	6.00	0.24	001	<b>14.72</b>	0.59
$S_{(b)}$	18.02	0.31	003	4.92	0.08
$S_{(A)}$	6.88	0.25	001	<b>12.84</b>	0.45
$S_{(A)}$	13.70	0.28	002	6.46	0.13
Est S	5.71	0.01	001	<b>15.50</b>	0.01
Est S	11.51	0.01	002	7.73	0.01
Est S	17.56	0.03	003	5.11	0.01
Est S	19.72	0.05	020, 110	4.57	0.01
Est S	23.74	0.07	004	3.83	0.01
Est S	30.15	0.07	005	3.07	0.01

$\pm U_{2\theta}$ : Incertidumbre de  $2\theta$ ,  $\pm U_{d_{hkl}}$ : Incertidumbre de  $d_{hkl}$ , Est S:

Estándar de S.

En general el modelo de la Ley de Bragg es más confiable a mayores valores de  $2\theta$ , de ahí que la incertidumbre de las distancias interplanares vaya decreciendo conforme los valores sean más pequeños. En principio se podrían observar todos los planos de la familia 001, pero hay diversos factores en estos difractogramas que impiden

ver esas señales. La correspondiente al plano 002 de la muestra  $S_{(b)}$  se encuentra traslapada con la señal del plano 001, la cual es muy ancha, esto indica una gran variación de distancias interplanares. La 003 de la muestra  $S_{(A)}$  también se encuentra traslapada, pero con la señal de los planos 020 y 110 que están muy cercanas a valores de  $20^\circ$  en  $2\theta$ . El pico del plano 004 se encuentra traslapado con el que se sospecha es de montmorillonita que aparece en el eje de las abscisas a  $22^\circ$ . Finalmente, el pico del plano 005 de ambas muestras se traslapa con el primer pico de la señal del estándar interno de Si, cuyo máximo se encuentra a  $28.5^\circ$ . Cabe destacar que las distancias interplanares del estándar de S son ligeramente más grandes que los de la muestra  $S_{(b)}$  ya que los análisis de esa muestra se realizaron a una humedad relativa del 60%, incrementando así la cantidad de agua en el canal interlamilar y por consiguiente, la distancia interplanar.

Respecto a los análisis térmicos, las Figuras 4.9 y 4.11 muestran las curvas de DSC y TGA, respectivamente, para la A en sólido. En el DSC se observa una fuerte endoterma con un máximo a  $366^\circ\text{C}$ , esta señal es producida por dos fenómenos, se alcanza la temperatura de fusión de A que es de  $360^\circ\text{C}$  y también su temperatura de descomposición, que es de  $373^\circ\text{C}$  (Abdelaziz et al., 2019). Esto también se observa en el TGA, donde se tiene una gran pérdida en masa ( $\sim 80\%$ ) cuando se alcanzan esas temperaturas y se va perdiendo gradualmente hasta perder casi el 100% cuando se llega a  $700^\circ\text{C}$ . Sin embargo, no se ve que exista una señal de esa intensidad de  $300$  a  $370^\circ\text{C}$  ni en el DSC ni en el TGA, por lo que podríamos considerar la posibilidad de que la S le confiere a la A adsorbida estabilidad térmica que la protege contra la degradación por altas temperaturas, un fenómeno que también se ha observado en tensoactivos catiónicos adsorbidos en S (Bisio et al., 2011).

En la Figura 4.12 es posible comparar el espectro IR de las muestras  $S_{(b)}$ ,  $S_{(A)}$  y de A sólida. Se puede observar que la S cargada de A tiene una banda ancha en la región de 3400 a 2400  $\text{cm}^{-1}$  que no se encuentra en la de  $S_{(b)}$ . Esta señal podría ser generada por las señales de A que se observan en su espectro en sólido, pero dado a que el análisis por ATR es muy superficial, solo detectaría la A adsorbida en arreglos T-O-T expuestos de S, generando que la intensidad de la señal sea más débil. Aunque, considerando la especiación de A en  $\text{AH}_4^+$ , también puede deberse a la señal del estiramiento N-H<sup>+</sup>, que se describe en tablas en un intervalo de 3000 a 2000  $\text{cm}^{-1}$  como una señal de mediana intensidad y muy ancha (Badertscher et al., 2009).

Otras señales de interés en el espectro IR de  $S_{(A)}$  son la de 1700 y 1622  $\text{cm}^{-1}$ . La de 1700  $\text{cm}^{-1}$  aparece solo cuando A esta adsorbida y podría adjudicarse a la de 1671  $\text{cm}^{-1}$  del espectro de A en sólido. En cuanto a la de 1622  $\text{cm}^{-1}$ , puede ser resultado del traslape de dos señales: la señal débil en 1630  $\text{cm}^{-1}$  en  $S_{(b)}$  y el pico más intenso de A sólida que aparece en 1599  $\text{cm}^{-1}$ .

El análisis por espectroscopía Raman, al menos utilizando este equipo, puede no ser de utilidad para la identificación de bases nitrogenadas adsorbidas en arcillas, ya que en el espectro Raman de  $S_{(A)}$  en la Figura 4.14, no se observa alguna señal producida por la A adsorbida considerando el espectro de la A en sólido. Incluso se conserva el mismo perfil que las muestras sin A adsorbida de la Figura 4.13, donde se observa que aparece con el mismo número de picos y con una intensidad parecida. Dado a que la intensidad de las señales en la espectroscopía Raman son directamente proporcionales a la concentración de un analito (Skoog et al., 2008), puede que las señales de A comiencen a aparecer si se preparase un sistema de S y A donde

se saturen por completo los sitios disponibles de la arcilla con la base nitrogenada. Se debería realizar nuevamente el análisis utilizando otros equipos de espectroscopía Raman, para discernir si la técnica realmente no es útil para detectar adenina en saponita, o si únicamente este enunciado aplica para nuestro equipo. Cualquiera que sea el resultado puede ser de gran relevancia para el ámbito de la exploración espacial, pues hay misiones como Mars 2020 de la NASA y ExoMars 2022 de la ESA, en las que participan los *rovers* Perseverance y Rosalind Franklin, respectivamente. Estos *rovers* tienen como objetivo detectar rastros de vida presente o pasada analizando el suelo de Marte con diversas técnicas espectroscópicas, una de ellas la espectroscopía Raman (Rull et al., 2022), por lo que, si estos *rovers* analizaran muestras marcianas con saponita solo con espectroscopía Raman, podrían pasar por alto la presencia de adenina en dichas muestras.

#### **5.4. Irradiación y desorción de A adsorbida en S**

##### **Desorción de A adsorbida en S**

Se realizó un ensayo previo de desorción de un sistema AS sin irradiar por triplicado. Se obtuvo una desorción de A promedio del 95.7%, al ser muy cercana al 100%, se asume que el proceso de desorción es cuantitativo para las desorciones de muestras irradiadas.

Es posible adjudicar dos fenómenos que sean la fuerza motriz de la desorción: (1) La fuerza iónica, al utilizar 5.0 mL de una disolución de **KOH** con una concentración de 0.1 mol/L, el catión **K<sup>+</sup>**, al estar más concentrado que A, puede estar compitiendo por la adsorción en S en los sitios del canal interlamilar y (2) la especiación de A, como se observa en la Figura 5.1, a un pH de 12.0, la A neutra cede un protón al medio y se encuentra predominantemente especiada como la base

conjugada  $AH_2^-$ . Esta especie, al estar negativamente cargada, es incompatible con la carga negativa de las superficies del canal interlaminar de S, generando que la A sea desorbida (Hashizume, 2015).

### **Irradiación de A en solución ácida, en suspensión con S y con S en seco.**

Los distintos porcentajes de A remanente en cada uno de los tres sistemas preparados y a diferentes dosis de radiación se pueden apreciar en la Figura 4.7. Es de esperarse que el sistema AL sea uno en donde la A se pierda en mayor proporción, ya que, como se discutió en la sección 1.2.4, es susceptible de degradarse, ya sea por reacciones sucesivas con los radicales que se forman en disolución acuosa, o por la apertura del anillo de imidazol.

En algunos experimentos realizados con montmorillonita, se ha observado que en general, el sistema donde las bases nitrogenadas adsorbidas en la arcilla se protegen en mayor proporción contra la degradación por la radiación ionizante es en seco, seguido del sistema base nitrogenada-arcilla en suspensión con agua y finalmente, el sistema donde hay una mayor degradación es con las bases nitrogenadas en disolución sin arcilla (Meléndez-López et al., 2023; Paredes-Arriaga et al., 2021; Ramírez-Carreón et al., 2018). Sin embargo, en este experimento, el sistema de A y S en suspensión con agua, SS, tiene la misma tendencia en la degradación de A debida a la radiación que el sistema AL. Para explicar este fenómeno, primero debemos analizar la irradiación de la A adsorbida en S en seco, correspondiente al sistema SA. Los resultados indican que la protección de A contra la radiación ionizante es mayor en este sistema, donde en todas las dosis se encuentra un porcentaje de A remanente mayor al

95%. Prácticamente no existe una tendencia que dicte que, a mayor dosis de radiación, se genere una mayor degradación de A. Este resultado solo se ha visto en montmorillonita, donde se ha publicado que la irradiación de A adsorbida en dicha arcilla en seco tiene una supervivencia mayor al 90% con dosis de hasta 250 kGy (Ramírez-Carreón et al., 2018) y Respecto a otras arcillas, como atapulgita y hectorita, se ha observado que a dosis cercanas a 40 kGy solo se recupera un 40% de A remanente con el sistema en suspensión (Meléndez-López et al., 2023).

El mecanismo de protección que ofrecen en general las arcillas hacia las moléculas orgánicas de interés prebiótico es algo que aún se encuentra en discusión. Una posibilidad es que la protección se rija de acuerdo con la naturaleza de los procesos de transferencia de energía, en los que la radiación gamma se deposita mayoritariamente en la arcilla y no en el compuesto orgánico. La radiación incidente produce intermediarios reactivos en la estructura de la arcilla, generando defectos intersticiales en forma de pares de electrones y huecos ( $e^-/h^+$ ). Estos electrones quedan atrapados en la estructura de la arcilla y dependiendo del contenido de agua, se produce cierta cantidad de  $H_2$ . Este fenómeno se ha observado tanto en S como en montmorillonita utilizando técnicas como Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) (Lainé et al., 2017). Otro mecanismo de protección es que la arcilla capte los radicales  $\bullet OH$  generados en disolución e impida que estos actúen sobre el compuesto orgánico (Ramírez-Carreón et al., 2018). En general las arcillas como la montmorillonita toleran dosis de hasta 2,000 kGy sin que se produzca un cambio significativo en su estructura (Negrón-Mendoza et al., 2002).

Sabiendo que mientras A esté adsorbida en S se protegerá contra la radiación ionizante y que A en disolución se degradará, podemos

comenzar a explicar el fenómeno que acontece en el sistema AS. Al irradiar el sistema, A se va a ir degradando continuamente en el sobrenadante y disminuirá su concentración. El sistema, que se rige por la isoterma de Langmuir, buscará regresar al equilibrio y por principio de Le Châtelier, parte de los "productos" que es la A adsorbida en S (Ec. 1.11), se irán a "reactivos", en otras palabras, parte de la A adsorbida en S se desorberá para estar nuevamente en disolución y así el sistema alcanzará nuevamente el equilibrio material. Una forma de comprobar este fenómeno es a través de interpolaciones y extrapolaciones con la ecuación obtenida de la isoterma de Langmuir, donde a partir de la concentración de A en el sobrenadante, podemos obtener el valor correspondiente de la retención de A en S y compararlo con el valor de retención obtenido mediante la desorción.

$$\text{Ec. 5.3. } q_e = \frac{C_e}{b+m*C_e}$$

*Tabla 5.5. Comparación entre los valores de retención de A en S irradiados obtenidos mediante la desorción y la ecuación de Langmuir.*

Dosis (kGy)	C <sub>ep</sub> (mg/L)	q <sub>eD</sub> (mg/g)	q <sub>eL</sub> (mg/g)	Porcentaje de error (%)
3.90	119.93	57.84	58.47	-1.07
7.94	119.93	56.42	58.47	-3.50
23.77	84.05	54.89	56.23	-2.37
40.11	54.63	54.80	52.59	4.20
61.68	21.04	51.50	40.60	26.84

$C_{ep}$ : Concentración al equilibrio promedio de las 3 repeticiones  $Q_{eD}$ : Retención promedio obtenida de la desorción,  $q_{eL}$ : Retención promedio obtenida de la ecuación de Langmuir, porcentaje de error= $(q_{eD}-q_{eL})/q_{eL}*100$

Los resultados en la Tabla 5.3 nos permiten observar que, dado el valor de concentración de A en el sobrenadante después de irradiar, la retención teórica, a partir de la ecuación de Langmuir, no es muy distinta a la retención experimental, obtenida mediante la desorción. Esto nos permite confirmar que A se desorbe de S para reestablecer el equilibrio. Existe una excepción, donde el porcentaje de error es mayor al 5% en la máxima dosis empleada, esto puede deberse a un factor cinético, en donde al momento en que se determinaron esas concentraciones de sobrenadantes no se haya llegado al equilibrio aún.

La razón por la cual este fenómeno puede no estar ocurriendo en la irradiación de A adsorbida en montmorillonita se puede deber a los valores de  $q_m$  y  $K_L$  descritos en la sección 5.3, donde, de acuerdo con la ecuación de Langmuir, ambos parámetros son directamente proporcionales a la afinidad de A por la arcilla. Ambos valores, al ser más altos en montmorillonita, indicarían una mayor retención por parte de esta arcilla en comparación con S, por lo que A tendría mayor facilidad de desorberse de S. Incluso, es posible que su cinética de desorción sea más rápida, causando que en montmorillonita se requiera más tiempo para llegar al equilibrio cuando A se degrade en disolución y se necesite desorber de la arcilla.

### **Análisis de muestras irradiadas por HPLC-UV**

En las Figuras 4.17, 4.18 y 4.19 se puede apreciar que en todos los análisis aparecen dos picos, el primero a un tiempo de 2.2

aproximadamente, esta señal corresponde al tiempo muerto  $t_0$ , que nos indica que está saliendo un componente que no se retiene con la columna, por lo que se puede adjudicar a una fracción del disolvente de la muestra inyectada (Skoog et al., 2008). El segundo pico, que su máximo sale en 3.75 min, corresponde a la señal de A de acuerdo con el cromatograma del estándar. En los análisis de las muestras es posible observar que hay picos de muy baja absorbancia, incluso aún menor que el pico de  $t_0$ . Hay un pico de muy baja intensidad, pero ancho que aparece en las muestras de AL, SS-D y SS-A, en 3.25 min y se podría asignar a la 8-OHA, que, en principio, es el producto de degradación más abundante y es congruente pensar que eluya antes que A dado a que es una molécula más polar.

Es posible que existan otros productos de degradación que no se vean en el cromatograma por sus concentraciones tan bajas y es que en la literatura existen trabajos donde no se han encontrado productos de degradación de A irradiada en arcillas mediante HPLC-UV (Ramírez-Carreón et al., 2018), o bien, se han analizado cualitativamente utilizando detectores más sensibles (Meléndez-López et al., 2023). Para poder identificar estos productos de degradación, se podrían utilizar detectores más sensibles como de espectrometría de masas (MS) (Skoog et al., 2008), aunque es importante aclarar que la separación, caracterización y cuantificación de los productos de degradación de A en estos sistemas va más allá del alcance de esta tesis.

De la Figura 4.20, al no haber dos picos a distintos tiempos de retención y la absorbancia de las coinyecciones al ser congruente de acuerdo con la Ley de Aditividad de las Absorbancias (Skoog et al., 2008), es posible confirmar que el pico que aparece a los 3.75 min en todos los demás análisis corresponde al analito A. Con lo anterior, es posible asegurar

que, la adsorción en S, su irradiación (de manera parcial) y su desorción, no modifican su identidad química.

### **Implicaciones en química prebiótica**

Los experimentos presentados se llevaron a cabo tratando de simular tanto el mecanismo de concentración y protección contra la radiación ionizante de una molécula orgánica de interés biológico, A, adsorbida en una arcilla de interés prebiótico, S, en condiciones que se piensa eran similares a la Tierra primitiva.

Las condiciones atmosféricas, geológicas, hídricas y ambientales que predominaban en la Tierra primitiva son aún, ampliamente debatidas en la literatura. Dentro de la discusión, se han propuesto ambientes que pudieron haber tenido sistemas acuosos alcalinos, como en manantiales hidrotermales (Kitadai & Maruyama, 2018; M. J. Russell et al., 1994), así como sistemas ligeramente ácidos, como el océano en el período Hadeano. Se piensa que esta acidez se debe a la abundancia de CO<sub>2</sub> en la atmósfera en ese entonces y los equilibrios con el agua del mar para formar ácido carbónico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Con algunos modelos se han propuesto valores de pH entre 5 y 6 (Morse & Mackenzie, 1998), aunque existen experimentos de química prebiótica más recientes, en los que toman en cuenta la contribución de algunos minerales que pudieron haber estado en contacto con el mar, incluyendo a S y se estima que el pH pudo haber adoptado valores en un intervalo de 4.9 a 6.7 (Ueda & Shibuya, 2021).

Estos valores de pH son más altos en comparación al pH en el que se realizaron los experimentos, pero se debe considerar que una de las condiciones de reacción más factibles en la evolución química son los ciclos seco/seco-húmedo (*dry/dry-wet*) que pudieron haberse dado en

playas, lagos, charcos y pozas de marea (Cockell, 2020; Kitadai & Maruyama, 2018). En estos sistemas, se plantea que el agua del cuerpo acuoso pudo haber arrastrado las moléculas de interés biológico, como A, hacia superficies minerales, como S, generando la adsorción. Después, gran parte del agua es susceptible de evaporarse, ya sea por efecto de la temperatura, o por reacciones de formación de ácido carbónico o fórmico (Macleod et al., 1994; Morse & Mackenzie, 1998), por lo tanto, se originarían microentornos que concentren tanto la molécula orgánica como al ion hidronio, generando entonces un pH muy localizado y más ácido, en donde se pudo haber generado un sistema muy parecido estudiado en esta tesis. También se han propuesto otros ambientes ácidos que pudieron haber existido en la Tierra primitiva a inicios del periodo Arqueano, como los sistemas hidrotermales subaéreos, los cuales se pueden asociar con ambientes que existen actualmente, como el sistema geotérmico de Hveradalir, Islandia, en donde los fluidos hidrotermales alcanzan valores de pH de entre 1 y 5 (Fuentes-Carreón et al., 2022).

Respecto a la adsorción en general, es importante destacar que en condiciones parecidas (Hashizume & Fujii, 2016), la montmorillonita, comparándola con la S, adsorbe más cuantitativamente y presenta más afinidad por A. Esto no implica que la montmorillonita sea una mejor candidata como sitio de adsorción en química prebiótica, pues también deben considerar qué tan fácil se puede desorber el compuesto orgánico para que éste participe en otros procesos, como en la producción de nucleótidos (Meléndez-López et al., 2023), por lo que se podría plantear a la S como una mejor candidata ya que permite tanto la adsorción como la desorción si la A en disolución se va consumiendo por algún proceso de síntesis para alguna molécula más compleja, como la adenosina.

En cuanto a la irradiación, S se puede proponer también como una arcilla de interés dentro de la química prebiótica, ya que protege en mayor medida a A en comparación con la hectorita y atapulgita en suspensión (Meléndez-López et al., 2023). Además, la irradiación en seco es equiparable con la de montmorillonita (Ramírez-Carreón et al., 2018). Dado lo anterior, el sistema estudiado en esta tesis puede proponerse como un sistema que pudo haber existido en sistemas con ciclos seco/seco-húmedo y que pudo haber tanto concentrado y otorgado protección contra la radiación ionizante a la A que pudo haber existido en el ambiente.

Un factor por considerar sería la influencia de la fuerza iónica tanto en la adsorción como en la irradiación. A partir de los solutos encontrados en la condrita carbonácea de Tagish Lake (estos son,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{Cl}^-$ ) (Izawa et al., 2010), se han hecho experimentos tanto de irradiación como de adsorción con símiles de agua de mar primigenia (Baú et al., 2019; Baú, Villafañe-Barajas, Negrón-Mendoza, et al., 2020; Benetoli et al., 2008; Zaia, 2012). Lo que se ha visto en estos experimentos y lo que se esperaría de realizarlos con A y S es que, por parte de la adsorción, podría darse una adsorción un poco menos cuantitativa por la competencia de los cationes en disolución por los sitios en S, sin embargo, aun así, se tendría adsorción de A. Por otra parte, respecto a la irradiación, A se protegería en mayor proporción tanto en disolución como en suspensión con arcilla utilizando símiles de agua de mar primigenia que usando agua destilada, ya que, al aumentar la fuerza iónica, disminuye el coeficiente de actividad de los solutos en disolución de acuerdo con la Ley Límite de Debye-Hückel (Baeza-Reyes & García-Mendoza, 2021), por lo que A sería menos susceptible de reaccionar. Además, aniones como  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{Cl}^-$ , al igual que la arcilla, capturan con eficacia a los radicales  $\cdot\text{OH}$  generados en disolución (Baú,

Villafañe-Barajas, Negrón-Mendoza, et al., 2020; Draganić & Draganić, 1971).

Una perspectiva a futuro es evaluar la adsorción y la protección contra la radiación ionizante de otras bases nitrogenadas en S, ya sea que se adsorban por sí mismas o por mecanismos de coadsorción como se ha visto en otros experimentos (Ramírez-Carreón et al., 2018), esto es de interés ya que en general se adsorben preferentemente las purinas sobre las pirimidinas, lo cual es un problema a resolver en la química prebiótica ya que se entra en discusión sobre si es viable construir códigos genéticos con ácidos nucleicos que tengan solo un tipo de nucleótido (Benetoli et al., 2008; Sowerby et al., 2001).

## **6. Conclusiones**

En la presente tesis se estudió el comportamiento fisicoquímico de la adenina en presencia de saponita y su estabilidad al ser expuesta a radiación ionizante, evaluando así la relevancia de este sistema en escenarios propios de la Tierra primitiva, las principales observaciones son las siguientes:

La adenina en disolución acuosa se adsorbe espontáneamente en saponita, alcanzando la máxima cuantitatividad a un pH con un valor de 3.0. Dado a que la adenina se encuentra predominantemente especiada como  $AH_4^+$ , el mecanismo de adsorción es mediante interacciones iónicas con las láminas negativamente cargadas de la saponita.

El sistema alcanza el equilibrio material a los 30 minutos después de que se pone en agitación.

El modelo de adsorción que mejor se ajusta con el sistema es la isoterma de Langmuir, que nos dicta que en cada sitio interlaminar de la saponita existirá una monocapa de  $AH_4^+$ .

Es posible desorber cuantitativamente adenina de saponita utilizando disoluciones de KOH, específicamente a un valor de pH de 12, en el que la adenina se encuentra predominantemente especiada en la forma  $AH_2^-$ .

La adenina se protege contra la radiación ionizante cuando se encuentra adsorbida en saponita en seco, con una supervivencia mayor al 95%. El porcentaje de degradación cuando la saponita se tiene en suspensión es equivalente en un sistema con ausencia de saponita por factores termodinámicos y cinéticos. En los cromatogramas de estos dos sistemas se vio una ligera señal de un producto de degradación que podría adjudicarse a la 8-hidroxiadenina.

Es posible confirmar la presencia de adenina adsorbida en saponita mediante IR-ATR y DRX, en esta última es posible confirmar la existencia de la monocapa además de saber cuál es la configuración espacial de la adenina adsorbida, que se encuentra en paralelo a la superficie de la saponita. Se necesitan realizar más análisis en otros equipos de espectroscopía Raman para considerar o descartar esta técnica en la detección de adenina en saponita.

No se observó una señal que indique ya sea la fusión o la degradación debida a la temperatura de la adenina adsorbida en la saponita en los análisis de DSC y TGA, lo que podría implicar que además de protegerla contra la radiación ionizante, la saponita podría también otorgar estabilidad térmica a la adenina. Se necesita realizar más análisis en otros equipos para confirmar dicho enunciado.

Es posible plantear escenarios de evolución química en los que la saponita haya contribuido como un medio para concentrar moléculas de interés biológico y como un agente protector contra la degradación por radiación ionizante y por altas temperaturas, particularmente en ambientes con ciclos seco/seco-húmedo.

De acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo y comparando la adsorción-desorción de la saponita con otras arcillas, esta es potencialmente una mejor candidata en evolución química, ya que además de retener adenina, esta se desorbe más fácilmente, pudiendo así plantear un escenario prebiótico en el que la adenina se protegiese dentro de la saponita y posteriormente se desorbiera y así, estuviese disponible para la síntesis de adenosina y moléculas más complejas.

## **7. Referencias bibliográficas**

- Abdelaziz, A., Zaitsau, D. H., Kuratieva, N. V., Verevkin, S. P., & Schick, C. (2019). Melting of nucleobases. Getting the cutting edge of "Walden's Rule". *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(24), 12787-12797. <https://doi.org/10.1039/C9CP00716D>
- Abelson, P. H. (1966). Chemical Events on the Primitive Earth. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 55(6), 1365-1372. <https://doi.org/10.1073/pnas.55.6.1365>
- Aguilar-Ovando, E., & Negron-Mendoza, A. (2010). Radiation chemistry approach to the study of sedimentary microenvironments as models for the protection of bio-organic molecules on the early

- earth. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 286(3), 637-642. <https://doi.org/10.1007/s10967-010-0734-y>
- Al-Ghouti, M. A., & Da'ana, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 393, 122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>
- Ayawei, N., Ebelegi, A. N., & Wankasi, D. (2017). Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry*, 2017, 1-11. <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>
- Badertscher, M., Pretsch, E., & Bühlmann, P. (2009). *Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data*. Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-93810-1>
- Baeza-Reyes, J. A., & García-Mendoza, A. de J. (2021). *Química Analítica I-II-III* (1º Edición). Solar, Servicios Editoriales, S.A. de C.V.
- Baú, J. P. T., Valezi, D. F., Villafañe-Barajas, S. A., Colín-García, M., Negrón-Mendoza, A., Di Mauro, E., & Zaia, D. A. M. (2019). Solid adenine and seawater salts exposed to gamma radiation: An FT-IR and EPR spectroscopy analysis for prebiotic chemistry. *Heliyon*, 5(5), e01584. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01584>

- Baú, J. P. T., Villafañe-Barajas, S. A., da Costa, A. C. S., Negrón-Mendoza, A., Colín-García, M., & Zaia, D. A. M. (2020). Adenine Adsorbed onto Montmorillonite Exposed to Ionizing Radiation: Essays on Prebiotic Chemistry. *Astrobiology*, 20(1), 26-38.  
<https://doi.org/10.1089/ast.2018.1909>
- Baú, J. P. T., Villafañe-Barajas, S. A., Negrón-Mendoza, A., Colín-García, M., & Zaia, D. A. M. (2020). Effect of  $\gamma$ -radiation on adenine dissolved in distilled water, saline solutions and artificial seawater resembling that of 4.0 billion years ago. *International Journal of Astrobiology*, 19(3), 224-236.  
<https://doi.org/10.1017/S1473550419000272>
- Benetoli, L. O. de B., de Santana, H., Zaia, C. T. B. V., & Zaia, D. A. M. (2008). Adsorption of nucleic acid bases on clays: An investigation using Langmuir and Freundlich isotherms and FT-IR spectroscopy. *Monatshefte Für Chemie - Chemical Monthly*, 139(7), 753-761.  
<https://doi.org/10.1007/s00706-008-0862-z>
- Benner, S. A., Kim, H.-J., & Biondi, E. (2019). Prebiotic Chemistry that Could Not Not Have Happened. *Life*, 9(4), 84.  
<https://doi.org/10.3390/life9040084>
- Bernal, J. D. (1949). The Physical Basis of Life. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 62(11), 746-746.  
<https://doi.org/10.1088/0370-1298/62/11/512>

- Bisio, C., Carniato, F., Paul, G., Gatti, G., Boccaleri, E., & Marchese, L. (2011). One-Pot Synthesis and Physicochemical Properties of an Organo-Modified Saponite Clay. *Langmuir*, 27(11), 7250-7257. <https://doi.org/10.1021/la200892d>
- Brearely, A. J. (1995). Aqueous alteration and brecciation in Bells, an unusual, saponite-bearing, CM chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(11), 2291-2317. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00107-B](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00107-B)
- Brearely, A. J., & Prinz, martin. (1992). CI chondrite-like clasts in the Nilpena polymict ureilite: Implications for aqueous alteration processes in CI chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(3), 1373-1386. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90068-T](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90068-T)
- Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (2010). *Materials Science and Engineering: An Introduction* (8th ed). John Wiley & Sons.
- Castellan, G. W. (1989). *Fisicoquímica* ([2a ed., en español]). Addison-Wesley Iberoamericana.
- Cech, T. R. (2012). The RNA Worlds in Context. *Cold Spring Harbor Perspectives in Biology*, 4(7), a006742-a006742. <https://doi.org/10.1101/cshperspect.a006742>

- Cleaves, H. J. (2012). Prebiotic Chemistry: What We Know, What We Don't. *Evolution: Education and Outreach*, 5(3), 342-360.  
<https://doi.org/10.1007/s12052-012-0443-9>
- Cockell, C. (2020). *Astrobiology: Understanding life in the Universe* (2nd edition). Wiley-Blackwell.
- Cordero, B., Gómez, V., Platero-Prats, A. E., Revés, M., Echeverría, J., Cremades, E., Barragán, F., & Alvarez, S. (2008). Covalent radii revisited. *Dalton Transactions*, 21, 2832.  
<https://doi.org/10.1039/b801115j>
- Cruz, E. (1997). Rentabilidad de un Irradiador de Co 60 Semi-industrial Tipo Gamma Beam 651 Pt. *Seminario Nacional de Irradiación de Alimentos*, 97-102.
- Draganić, I. G., & Draganić, Z. D. (1971). *The radiation chemistry of water*. Academic Press.
- Draganić, I. G., Draganić, Z. D., & Adloff, J. P. (1993). *Radiation and radioactivity on Earth and beyond* (2nd ed). CRC Press.
- Faust, G. T., & Murata, K. J. (1953). *Stevensite, redefined as a member of the montmorillonite group*. 38(11-12), 973-987.
- Fuentes-Carreón, C. A., Cruz-Castañeda, J. A., Mateo-Martí, E., & Negrón-Mendoza, A. (2022). Stability of DL-Glyceraldehyde under Simulated Hydrothermal Conditions: Synthesis of Sugar-like Compounds in an Iron(III)-Oxide-Hydroxide-Rich Environment

under Acidic Conditions. *Life*, 12(11), 1818.

<https://doi.org/10.3390/life12111818>

Goldschmidt, R. (1952). Chromosomen und Mendelspaltung. En K. v. Frisch, *Die Lehre von der Vererbung* (Vol. 2, pp. 97-108). Springer Berlin Heidelberg. [https://doi.org/10.1007/978-3-662-01260-4\\_6](https://doi.org/10.1007/978-3-662-01260-4_6)

Guggenheim, S. (1995). Definition of Clay and Clay Mineral: Joint Report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees. *Clays and Clay Minerals*, 43(2), 255-256.

<https://doi.org/10.1346/CCMN.1995.0430213>

Guzmán, A., Negrón-Mendoza, A., & Ramos-Bernal, S. (2002). Behavior of adenine in Na-montmorillonite exposed to gamma radiation: Implications to chemical evolution studies. *Cellular and Molecular Biology (Noisy-Le-Grand, France)*, 48(5), 525-528.

Hall, S. (2022). Webb telescope spots CO2 on exoplanet for first time: What it means for finding alien life. *Nature*, 609(7926), 229-230.

<https://doi.org/10.1038/d41586-022-02350-2>

Hashizume, H. (2015). Adsorption of Nucleic Acid Bases, Ribose, and Phosphate by Some Clay Minerals. *Life*, 5(1), 637-650.

<https://doi.org/10.3390/life5010637>

Hashizume, H., & Fujii, K. (2016). *Relationship Between Adsorption And Desorption Of Adenine By Montmorillonite* (2). The Clay Science

Society of Japan.

[https://doi.org/10.11362/jcssjclayscience.20.2\\_21](https://doi.org/10.11362/jcssjclayscience.20.2_21)

Hashizume, H., Theng, B. K. G., van der Gaast, S., & Fujii, K. (2019).

Formation of adenosine from adenine and ribose under conditions of repeated wetting and drying in the presence of clay minerals.

*Geochimica et Cosmochimica Acta*, 265, 495-504.

<https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.06.040>

Hashizume, H., van der Gaast, S., & Theng, B. K. G. (2010). Adsorption

of adenine, cytosine, uracil, ribose, and phosphate by Mg-

exchanged montmorillonite. *Clay Minerals*, 45(4), 469-475.

<https://doi.org/10.1180/claymin.2010.045.4.469>

Hazen, R. M., & Morrison, S. M. (2021). An evolutionary system of

mineralogy, Part V: Aqueous and thermal alteration of

planetesimals (~4565 to 4550 Ma). *American Mineralogist*,

106(9), 1388-1419. <https://doi.org/10.2138/am-2021-7760>

Hazen, R. M., Sverjensky, D. A., Azzolini, D., Bish, D. L., Elmore, S. C.,

Hinnov, L., & Milliken, R. E. (2013). Clay mineral evolution.

*American Mineralogist*, 98(11-12), 2007-2029.

<https://doi.org/10.2138/am.2013.4425>

Holian, J., & Garrison, W. M. (1967). Mechanism and stoichiometry in

the radiolytic oxidation of purines and aminopurines in aqueous

solution. *Chemical Communications (London)*, 14, 676.

<https://doi.org/10.1039/c19670000676>

Izawa, M. R. M., Nesbitt, H. W., MacRae, N. D., & Hoffman, E. L. (2010).

Composition and evolution of the early oceans: Evidence from the Tagish Lake meteorite. *Earth and Planetary Science Letters*,

298(3-4), 443-449. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.08.026>

King, G. C. (2009). *Vibrations and waves*. Wiley.

Kissel, J., & Krueger, F. R. (1987). The organic component in dust from

comet Halley as measured by the PUMA mass spectrometer on board Vega 1. *Nature*, 326(6115), 755-760.

<https://doi.org/10.1038/326755a0>

Kitadai, N., & Maruyama, S. (2018). Origins of building blocks of life: A

review. *Geoscience Frontiers*, 9(4), 1117-1153.

<https://doi.org/10.1016/j.gsf.2017.07.007>

Kloprogge, J. T. (2017). Raman Spectroscopy of Clay Minerals. En

*Developments in Clay Science* (Vol. 8, pp. 150-199). Elsevier.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100355-8.00006-0>

Kloprogge, J. T., & Frost, R. L. (2000). The effect of synthesis

temperature on the FT-Raman and FT-IR spectra of saponites.

*Vibrational Spectroscopy*, 23(1), 119-127.

[https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(00\)00056-4](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(00)00056-4)

- Kumar, D., Steele, E. J., & Wickramasinghe, N. C. (2020). Preface: The origin of life and astrobiology. En *Advances in Genetics* (Vol. 106, pp. xv-xviii). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0065-2660\(20\)30037-7](https://doi.org/10.1016/S0065-2660(20)30037-7)
- Lainé, M., Balan, E., Allard, T., Paineau, E., Jeunesse, P., Mostafavi, M., Robert, J.-L., & Le Caër, S. (2017). Reaction mechanisms in swelling clays under ionizing radiation: Influence of the water amount and of the nature of the clay mineral. *RSC Advances*, 7(1), 526-534. <https://doi.org/10.1039/C6RA24861F>
- Langmuir, I. (1916). THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS. *Journal of the American Chemical Society*, 38(11), 2221-2295. <https://doi.org/10.1021/ja02268a002>
- Langmuir, I. (1918). The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361-1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- Lehninger, A. N. (2019). *Lehninger. Principios de Bioquímica* (Séptima edición). Omega.
- Mackenzie, R. C. (1957). Saponite from Allt Ribhein, Fiskavaig Bay, Skye. *Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society*, 31(239), 672-680. <https://doi.org/10.1180/minmag.1957.31.239.05>

- Macleod, G., McKeown, C., Hall, A. J., & Russell, M. J. (1994). Hydrothermal and oceanic pH conditions of possible relevance to the origin of life. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 24(1), 19-41. <https://doi.org/10.1007/BF01582037>
- Madejová, J., Gates, W. P., & Petit, S. (2017). IR Spectra of Clay Minerals. En *Developments in Clay Science* (Vol. 8, pp. 107-149). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100355-8.00005-9>
- Meléndez-López, A., Cruz-Castañeda, J., Negrón-Mendoza, A., Ramos-Bernal, S., Heredia, A., Castro-Sanpedro, L. G., & Aguilar-Flores, D. (2023). Gamma irradiation of adenine and guanine adsorbed into hectorite and attapulgite. *Heliyon*, 9(5), e16071. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e16071>
- Miller, S. L. (1953). A Production of Amino Acids Under Possible Primitive Earth Conditions. *Science*, 117(3046), 528-529. <https://doi.org/10.1126/science.117.3046.528>
- Morse, J. W., & Mackenzie, F. T. (1998). Hadean Ocean Carbonate Geochemistry. *Aquatic Geochemistry*, 4(3/4), 301-319. <https://doi.org/10.1023/A:1009632230875>
- Mosqueira, F. G., Albarrán, G., & Negrón-Mendoza, A. (1996). A review of conditions affecting the radiolysis due to 40K on nucleic acid bases and their derivatives adsorbed on clay minerals:

- Implications in prebiotic chemistry. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 26(1), 75-94. <https://doi.org/10.1007/BF01808161>
- Negrón-Mendoza, A. (1986). ¿Cómo se originaron las condiciones de la tierra primitiva? Evolución química y síntesis abiótica. *Ciencias*, 001, 4-12.
- Negrón-Mendoza, A., Mosqueira, F. G., & Ramos-Bernal, S. (2018). Evolución química y el origen de la vida. *Educación Química*, 15(4e), 328. <https://doi.org/10.22201/fq.18708404e.2004.4e.66151>
- Negrón-Mendoza, A., Ramos, S., Blumenfeld, A. L., Pacheco, G., & Fripiat, J. J. (2002). On the Structural Stability of Montmorillonite Submitted to Heavy  $\gamma$ -irradiation. *Clays and Clay Minerals*, 50(1), 35-37. <https://doi.org/10.1346/000986002761002649>
- Negrón-Mendoza, A., Ramos-Bernal, S., Colin-Garcia, M., & Heredia, A. (2016). Chemical Evolution: An Approach from Radiation Chemistry. *RAD Association Journal*. <https://doi.org/10.21175/RadJ.2016.03.030>
- Neveu, M., Kim, H.-J., & Benner, S. A. (2013). The "Strong" RNA World Hypothesis: Fifty Years Old. *Astrobiology*, 13(4), 391-403. <https://doi.org/10.1089/ast.2012.0868>
- O'Donnell, J. H., & Sangster, D. F. (1970). *Principles of radiation chemistry*. Edward Arnold.

- Oró, J. (1960). Synthesis of adenine from ammonium cyanide. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 2(6), 407-412. [https://doi.org/10.1016/0006-291X\(60\)90138-8](https://doi.org/10.1016/0006-291X(60)90138-8)
- Paredes-Arriaga, A., Meléndez-López, A., Heredia, A., Cruz-Castañeda, J., Negrón-Mendoza, A., & Ramos-Bernal, S. (2021). Role of Na<sup>+</sup>-montmorillonite in the stability of guanine exposed to high-radiation energy in primitive environments: Heterogeneous models. *Radiation Physics and Chemistry*, 186, 109509. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2021.109509>
- Perezgasga, L., Serrato-Díaz, A., Negrón-Mendoza, A., Gal'N, L. D. P., & Mosqueira, F. G. (2005). Sites of Adsorption of Adenine, Uracil, and Their Corresponding Derivatives on Sodium Montmorillonite. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 35(2), 91-110. <https://doi.org/10.1007/s11084-005-0199-0>
- Ponnamperuma, C., Lemmon, R. M., & Calvin, M. (1963). The Radiation Decomposition of Adenine. *Radiation Research*, 18(4), 540. <https://doi.org/10.2307/3571398>
- Post, J. L. (1984). Saponite from Near Ballarat, California. *Clays and Clay Minerals*, 32(2), 147-153. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1984.0320209>

- Pullman, A., & Pullman, B. (1981). Molecular electrostatic potential of the nucleic acids. *Quarterly Reviews of Biophysics*, *14*(3), 289-380. <https://doi.org/10.1017/S0033583500002341>
- Ramírez-Carreón, J., Ramos-Bernal, S., & Negrón-Mendoza, A. (2018). Radiolysis of adenine and its complementary bases in aqueous solutions and clay suspensions. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, *318*(3), 2435-2442. <https://doi.org/10.1007/s10967-018-6264-8>
- Rich, A. (1962). On the problems of evolution and biochemical information transfer. *Horizons Biochem*, 103-126.
- Ritz, M., Vaculíková, L., Kupková, J., Plevová, E., & Bartoňová, L. (2016). Different level of fluorescence in Raman spectra of montmorillonites. *Vibrational Spectroscopy*, *84*, 7-15. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2016.02.007>
- Roy, D., Najafian, K., & von Ragué Schleyer, P. (2007). Chemical evolution: The mechanism of the formation of adenine under prebiotic conditions. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *104*(44), 17272-17277. <https://doi.org/10.1073/pnas.0708434104>
- Rull, F., Veneranda, M., Manrique-Martinez, J. A., Sanz-Arranz, A., Saiz, J., Medina, J., Moral, A., Perez, C., Seoane, L., Lalla, E., Charro, E., Lopez, J. M., Nieto, L. M., & Lopez-Reyes, G. (2022).

- Spectroscopic study of terrestrial analogues to support rover missions to Mars – A Raman-centred review. *Analytica Chimica Acta*, 1209, 339003. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.339003>
- Russell, J. D., & Fraser, A. R. (1994). Infrared methods. En M. J. Wilson (Ed.), *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods* (pp. 11-67). Springer Netherlands.  
[https://doi.org/10.1007/978-94-011-0727-3\\_2](https://doi.org/10.1007/978-94-011-0727-3_2)
- Russell, M. J., Daniel, R. M., Hall, A. J., & Sherringham, J. A. (1994). A hydrothermally precipitated catalytic iron sulphide membrane as a first step toward life. *Journal of Molecular Evolution*, 39(3), 231-243. <https://doi.org/10.1007/BF00160147>
- Sahan, M. (2019). *The measurements of the global solar radiation and solar ultraviolet radiation during 2018 year*. 030016.  
<https://doi.org/10.1063/1.5135414>
- Saladino, R. (2001). A possible prebiotic synthesis of purine, adenine, cytosine, and 4(3H)-pyrimidinone from formamide implications for the origin of life. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 9(5), 1249-1253. [https://doi.org/10.1016/S0968-0896\(00\)00340-0](https://doi.org/10.1016/S0968-0896(00)00340-0)
- Santosh, M., Arai, T., & Maruyama, S. (2017). Hadean Earth and primordial continents: The cradle of prebiotic life. *Geoscience Frontiers*, 8(2), 309-327.  
<https://doi.org/10.1016/j.gsf.2016.07.005>

- Scappini, F., Casadei, F., Zamboni, R., Franchi, M., Gallori, E., & Monti, S. (2004). Protective effect of clay minerals on adsorbed nucleic acid against UV radiation: Possible role in the origin of life. *International Journal of Astrobiology*, 3(1), 17-19.  
<https://doi.org/10.1017/S147355040400179X>
- Scholes, G., Ward, J. F., & Weiss, J. (1960). Mechanism of the radiation-induced degradation of nucleic acids. *Journal of Molecular Biology*, 2(6), 379-391. [https://doi.org/10.1016/S0022-2836\(60\)80049-6](https://doi.org/10.1016/S0022-2836(60)80049-6)
- Sciascia, L., Turco Liveri, M. L., & Merli, M. (2011). Kinetic and equilibrium studies for the adsorption of acid nucleic bases onto K10 montmorillonite. *Applied Clay Science*, 53(4), 657-668.  
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.05.021>
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2008). *Principios de análisis instrumental* (6° Ed). Cengage Learning Editores S.A. de C.V.
- Sowerby, S. J., Cohn, C. A., Heckl, W. M., & Holm, N. G. (2001). Differential adsorption of nucleic acid bases: Relevance to the origin of life. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 98(3), 820-822. <https://doi.org/10.1073/pnas.98.3.820>
- Spinks, J. W. T., & Woods, R. J. (1990). *An introduction to radiation chemistry* (3rd ed). Wiley.

Swallow, A. J., & Charlesby, A. (1960). *Radiation Chemistry of Organic Compounds: International Series of Monographs on Radiation Effects in Materials*.

Tahoun, M., Gee, C. T., McCoy, V. E., Sander, P. M., & Müller, C. E. (2021). Chemistry of porphyrins in fossil plants and animals. *RSC Advances*, *11*(13), 7552-7563.

<https://doi.org/10.1039/D0RA10688G>

Tomeoka, K., & Buseck, P. R. (1990). Phyllosilicates in the Mokoia CV carbonaceous chondrite: Evidence for aqueous alteration in an oxidizing environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *54*(6), 1745-1754. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90405-A](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90405-A)

Ueda, H., & Shibuya, T. (2021). Composition of the Primordial Ocean Just after Its Formation: Constraints from the Reactions between the Primitive Crust and a Strongly Acidic, CO<sub>2</sub>-Rich Fluid at Elevated Temperatures and Pressures. *Minerals*, *11*(4), 389.

<https://doi.org/10.3390/min11040389>

van Hemmen, J. J., & Bleichrodt, J. F. (1971). The Decomposition of Adenine by Ionizing Radiation. *Radiation Research*, *46*(3), 444.

<https://doi.org/10.2307/3573426>

von Sonntag, C. (2006). Nucleobases, Nucleosides and Nucleotides. En *Free-Radical-Induced DNA Damage and Its Repair* (pp. 211-334).

Springer Berlin Heidelberg. [https://doi.org/10.1007/3-540-30592-0\\_10](https://doi.org/10.1007/3-540-30592-0_10)

- Wang, A., Freeman, J. J., & Jolliff, B. L. (2015). Understanding the Raman spectral features of phyllosilicates: Raman spectral features of phyllosilicates. *Journal of Raman Spectroscopy*, *46*(10), 829-845. <https://doi.org/10.1002/jrs.4680>
- Yu, W. H., Li, N., Tong, D. S., Zhou, C. H., Lin, C. X. (Cynthia), & Xu, C. Y. (2013). Adsorption of proteins and nucleic acids on clay minerals and their interactions: A review. *Applied Clay Science*, *80-81*, 443-452. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.06.003>
- Zaia, D. A. M. (2012). Adsorption of amino acids and nucleic acid bases onto minerals: A few suggestions for prebiotic chemistry experiments. *International Journal of Astrobiology*, *11*(4), 229-234. <https://doi.org/10.1017/S1473550412000195>
- Zhou, C. H., Zhou, Q., Wu, Q. Q., Petit, S., Jiang, X. C., Xia, S. T., Li, C. S., & Yu, W. H. (2019). Modification, hybridization and applications of saponite: An overview. *Applied Clay Science*, *168*, 136-154. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.11.002>
- Ziurys, L. M., & Turner, B. E. (1986). Detection of interstellar vibrationally excited HCN. *The Astrophysical Journal*, *300*, L19. <https://doi.org/10.1086/184595>

Zolensky, M. E., Abreu, N. M., Velbel, M. A., Rubin, A., Chaumard, N.,  
Noguchi, T., & Michikami, T. (2018). Physical, Chemical, and  
Petrological Characteristics of Chondritic Materials and Their  
Relationships to Small Solar System Bodies. En *Primitive  
Meteorites and Asteroids* (pp. 59-204). Elsevier.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813325-5.00002-1>