

IMPLICAÇÕES DA CATÁLISE HETEROGÊNEA NA EVOLUÇÃO QUÍMICA E ORIGEM DA VIDA *

Marcelo Hermes-Lima **

Departamento de Bioquímica, Instituto de Ciências Biomédicas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 21910, Brasil.

Recebido em 07/07/89

ABSTRACT

This article presents a discussion about the possible relevance of heterogeneous catalysis for chemical evolution and origin of life. The catalytic role of mineral surfaces, such as clays and phosphates, in chemical evolution was first postulated by John D. Bernal in 1951. During the next three decades several authors showed experimental evidence for adsorptive and catalytic functions of these minerals. Other processes that may be relevant for the origin of life are the wetting-drying cycles in primitive aqueous environments. These cycles may have promoted the formation of sediments from a variety of soluble salts, such as calcium sulfate, with adsorptive function and catalytic activity.

1. IDÉIAS EM TORNO DO CONCEITO DE EVOLUÇÃO QUÍMICA

A idéia de que o primeiro ser vivo tenha surgido a partir da matéria inanimada é muito antiga. Charles Darwin, na segunda metade do século XIX, foi um dos primeiros a especular a respeito das condições que teriam favorecido a origem da vida com argumentos que se assemelham aos utilizados atualmente. De um trecho retirado de sua correspondência pessoal de 1871, ele relatou que compostos protéicos poderiam ter sido formados em "algum pequeno lago quente, contendo todo tipo de amônia e sais de fosfato, luz, calor, eletricidade, etc.", e que seriam capazes de sofrer ainda outras transformações¹. Entretanto foi somente neste século que se formulou uma hipótese consistente a respeito dos processos químicos que, possivelmente, antecederam a origem da vida. Alexander I. Oparin² postulou que inicialmente havia apenas uma solução de compostos orgânicos, formados a partir de gases da atmosfera primitiva, que gradualmente sofreu aumento de complexidade até sistemas coloidais ("coacervados") que, por sua vez, evoluíram para uma nova organização da matéria - a vida.

A importância das idéias de Oparin deriva de sua concepção de que o fenômeno da vida seria apenas o resultado de uma seqüência de reações encadeadas ao longo do tempo. E este caminho, até a formação do primeiro ser vivo, poderia ser reproduzido em laboratório.

Outra hipótese importante, formulada por Oparin², e revisada posteriormente por Harold Urey³, foi de que a atmosfera do planeta teria sido redutora, i.e., contendo muito pouco oxigênio molecular, e estando composta principalmente por H₂, H₂O, NH₃, N₂ e CH₄ (pouco CO₂ e CO). Uma atmosfera redutora seria fundamental para a formação de compostos orgânicos na Terra primitiva, pois a presença de oxigênio destruiria os compostos orgânicos por oxidação. Entretanto, outros autores têm postulado diferentes composições como, por exemplo, uma mistura contendo oxigênio e ozônio em quantidades significativas, resultante da fotólise da água e do dióxido de carbono⁴.

A observação astronômica tem dado sustentação à hipótese de que a atmosfera da Terra era redutora a partir da identificação de gases como N₂, CH₄, H₂, NH₃ e HCN na atmosfera de muitos dos corpos celestes de nosso sistema solar (Júpiter, Saturno, Titan, Urano e Netuno)^{2,5}. Estas observações são consideradas relevantes em relação à origem da vida porque se acredita, através de dados astrofísicos, que as atmosferas destes corpos celestes tenham tido o mesmo tipo de formação e que estejam no mesmo estágio evolutivo que a hipotética atmosfera primitiva terrestre^{2,5}.

Assim, sustentado nas idéias de Oparin-Urey^{2,3} e posteriormente no resultado da síntese de biomoléculas em condições que se supõe existiram na Terra primitiva e em simulações matemáticas do ambiente pré-biológico, está o conceito de "evolução química"⁶. De acordo com Cyril Ponnamperna⁶, "uma longa evolução química seria necessária para a origem da vida. Três fases químicas distintas deste processo evolucionário podem ser postuladas: inorgânica, orgânica e bioquímica". Este moderno postulado divide em estágios as etapas evolutivas que precederam o aparecimento do primeiro ser vivo⁷:

- (1) a síntese de biomoléculas como os aminoácidos, açúcares, ácidos graxos, bases purínicas e pirimidínicas, nucleosídeos e nucleotídeos em condições ambientais drásticas;
- (2) a formação de biopolímeros, principalmente as proteínas e ácidos nucleicos, em condições moderadas;
- (3) o aparecimento de macromoléculas mais complexas com capacidade auto-replicante e o surgimento da vida. No estudo deste estágio, ao contrário dos outros, predomina a análise em modelos matemáticos de evolução química. Entretanto, a descoberta de atividade hidrolítica autocatalítica em determinados tipos de ácido ribonucleico (ARN) reforçou a idéia de que ácidos nucleicos, ou análogos destes compostos, tenham apresentado atividades auto-replicantes na ausência de proteínas no passado⁸.

* Este manuscrito constitui parte da Tese de Mestrado intitulada "Formação de Pirofosfato a partir de fosfo(enol)piruvato adsorvido em fosfato precipitado: um modelo para a catálise pré-biótica de transfosforilações" apresentada ao Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho (UFRJ) em maio de 1989, sob a orientação do Prof. Adalberto Vieyra (Depto. de Bioquímica, ICB, UFRJ).

** Endereço atual: Departamento de Bioquímica, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 01498, caixa postal 20780, São Paulo, SP, Brasil.

2. SÍNTESE DE BIOMOLÉCULAS EM CONDIÇÕES PRIMITIVAS

Stanley L. Miller^{9,10} foi o primeiro a mostrar a possibilidade de que compostos orgânicos poderiam ser formados a partir de uma mistura de gases componentes da hipotética atmosfera primitiva de Oparin-Urey e de descargas elétricas, postuladas como uma importante fonte energética do passado. Partindo de H₂, H₂O, NH₃ e CH₄. Miller obteve, nestas condições drásticas, aminoácidos e outros compostos como ácidos alifáticos, hidroxiácidos, aldeídos, cianeto e uréia. Deste momento em diante, inúmeras publicações começaram a aparecer sobre a formação de biomoléculas em possíveis condições pré-bióticas, utilizando como fonte energética, além das descargas elétricas, radiação ultravioleta, radiação ionizante, calor e ondas de choque¹¹.

Tem sido enfatizado na literatura^{1,7}, desde os primeiros trabalhos de Oparin², que as sínteses de biomoléculas em condições primitivas sejam realizadas utilizando reagentes que já tenham sido previamente sintetizados em condições possivelmente pré-bióticas. Como exemplo, a síntese de adenosina trifosfato (ATP) a partir de etil-metafosfato e adenosina, realizada por Ponnampertuma *et al.*¹², foi muito criticada por Miller e Parris¹³ por utilizar um composto que presumivelmente não existiu na Terra primitiva: o etil-metafosfato. Este composto é sintetizado em condições muito diferentes daquelas que presumivelmente ocorreram no passado. Outro aspecto importante é que são formados nas sínteses primitivas outros compostos que não são encontrados na biosfera atual, sugerindo que ocorreu seleção durante a evolução química – de maneira análoga à seleção natural biológica¹⁴.

É postulado que os compostos orgânicos formados na Terra primitiva tenham se acumulado nos ambientes aquáticos do passado, dando origem ao que foi denominado em 1929 por Haldane¹ de “sopa primordial” e que posteriormente estes compostos teriam formado polímeros como proteínas e ácidos nucleicos através de reações de condensação⁷.

Outra importante condição dos experimentos de química pré-biótica é a utilização de pHs próximos ao da neutralidade nos meios de incubação. Isto porque se postula que os pHs dos ambientes aquáticos do passado eram em torno de sete⁷, sendo muito próximo do valor existente nos oceanos atuais.

Uma crítica muito severa aos primeiros trabalhos de síntese de compostos orgânicos em condições primitivas foi feita em 1960 por D. E. Hull¹⁵. Ele argumentou que a taxa de decomposição por radiação ultravioleta de compostos como a glicina seria muito superior às pequenas taxas de síntese observadas até então. Portanto estas moléculas não poderiam se acumular em concentrações suficientes para poderem sofrer posteriores transformações como, por exemplo, a oligomerização. Hull afirmou ainda que seria portanto impossível que a evolução química tivesse tomado as direções propostas na literatura. Entretanto, John D. Bernal¹⁵ contra-argumentou as idéias de Hull, sugerindo que os produtos das sínteses primitivas não tivessem permanecido todo o tempo nos locais de síntese, onde estariam sujeitos a danosa ação da radiação ultravioleta. Propôs que estes compostos ficariam protegidos em microambientes especiais, ou seja, adsorvidos na superfície de minerais como as argilas, que possivelmente estariam presentes nos ambientes aquáticos primitivos. Outra vantagem da adsorção seria o aumento da concentração dos compostos, favorecendo portanto as reações de síntese.

As idéias de Bernal^{1,15} estimularam esforços experimentais

para demonstrar a possível relevância dos minerais para a evolução química, incluindo a hipótese de que poderiam apresentar atividade catalítica.

3. A IMPORTÂNCIA DA CATÁLISE HETEROGÊNEA PRIMITIVA

Na catálise heterogênea, da mesma forma que na homogênea, o papel do catalisador é reduzir a barreira energética de ativação e conseqüentemente aumentar a constante de velocidade das reações. Na catálise heterogênea o catalisador forma uma fase distinta na solução e a reação ocorre na interface entre a fase aquosa e a fase sólida, i.e., na superfície do catalisador. Outros tipos de interface também são estudados, como é o caso das interfaces sólido/gás e líquido/líquido. A catálise heterogênea se processa basicamente em quatro etapas distintas¹⁶: 1) adsorção dos reagentes na superfície do catalisador, 2) ativação dos reagentes adsorvidos, 3) reação dos compostos ativados na interface e 4) dessorção dos produtos da reação da superfície do catalisador. A velocidade de algumas destas etapas, como a de adsorção, pode ser muito pequena em relação às outras, tornando-se a etapa limitante do processo. Assim, as equações de velocidade são normalmente muito influenciadas pelas características da adsorção dos reagentes na superfície do catalisador.

Dentro do contexto da evolução química, o estudo da adsorção de biomoléculas em minerais tem servido de modelo para mecanismos primitivos de concentração¹⁷. No caso das argilas, foi calculado um aumento de 38 vezes na concentração de alanina, em pH 7,0, considerando apenas o volume existente nos espaços interlamelares do mineral montmorillonita de sódio. Incluindo a fração de aminoácidos fracamente adsorvidos, ou seja, ligados por forças físicas, o aumento foi de 14 vezes. Foi observado ainda que o aumento da concentração de nucleosídeos (como a adenosina) em montmorillonita de zinco chegava até 3 ordens de grandeza¹⁷.

Em 1964, Stanley L. Miller e Michael Parris¹³ observaram a síntese de pirofosfato a partir de cianato e fosfato, com a formação de um postulado intermediário de alta energia, o carbamila-fosfato. Esta reação apresentou um aumento de rendimento de até duas ordens de grandeza quando o fosfato estava sedimentado na forma de hidroxiapatita ao invés de solúvel (Figura 1). O resultado de Miller e Parris deu partida à investigação experimental sobre o papel de minerais muito antigos e de larga distribuição geográfica na origem da vida. Basicamente a própria hidroxiapatita e as argilas, principalmente a illita, a caulinita e a montmorillonita, têm se constituído em objeto de estudo de suas propriedades adsorptivas e catalíticas, que seriam capazes de favorecer a evolução química¹⁷.

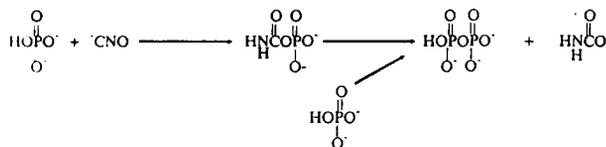


Figura 1

A principal pergunta formulada pelos autores é se ocorre ou não significativo aumento da síntese de biomoléculas a partir de precursores primitivos na presença de minerais, quando comparado com o rendimento na ausência destes. A resposta

positiva tem prevalecido para esta questão, principalmente na formação de biomônmeros¹⁷. Outra questão importante se relaciona com o mecanismo das sínteses primitivas em sistemas heterogêneos.

3.1. Síntese de Biomônmeros

Chittenden e Schwartz¹⁸ observaram a formação de bases nitrogenadas como a uracila a partir de ureia e β-alanina na presença de montmorillonita através de um processo que sintetiza primeiramente dihidrouracila, que é posteriormente desidrogenada pela ação da radiação ultravioleta (Figura 2). A presença de minerais argilosos se mostraram como cruciais para promover esta síntese.

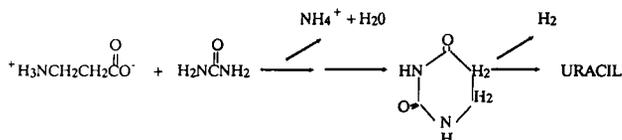


Figura 2

O trabalho de Steinman *et al.*¹⁹ mostrou que a formação de ATP a partir da adenosina difosfato (ADP), fosfato e dicianodiamida e a síntese de pirofosfato partindo de fosfato e dicianodiamida, à temperatura ambiente, também foram mais eficientes na presença de caulim. Da mesma forma houve a formação de 2',3'-AMP cíclico, em montmorillonita, a partir de adenosina monofosfato e derivados de cianeto²⁰. Esta síntese de 2',3'-AMP cíclico é dependente da adsorção do 3'-AMP na superfície mineral.

A síntese de compostos fosforilados como o pirofosfato (PPi) e nucleotídeos tem sido também estudada na presença de fosfatos insolúveis. Neuman *et al.*^{21,22} observaram a fosforilação, por PPi, de adenosina e de 5'-AMP catalisada por hidroxiapatita, em condição experimental apresentando pequeno teor de água (proveniente apenas da umidade do ar).

A formação de pirofosfato tem sido mostrada em reações de fosforólise envolvendo fosfatos da superfície de matriz insolúvel de Pi.Metal e moléculas de alta energia como o ATP e ADP²³, acetil-fosfato²⁴ e fosfoenolpiruvato²⁵ (Figura 3). O mecanismo proposto por Jencks²⁶ para a formação de PPi a partir de ATP e hidroxiapatita envolve a adsorção do composto fosforilado sobre os sítios positivos de cálcio da superfície mineral, seguido de uma ativação da molécula através da aproximação dos grupos fosfato do cristal e do ATP, redução da repulsão eletrostática, e transformação da "porção ADP" do composto em um grupo de saída adequado.

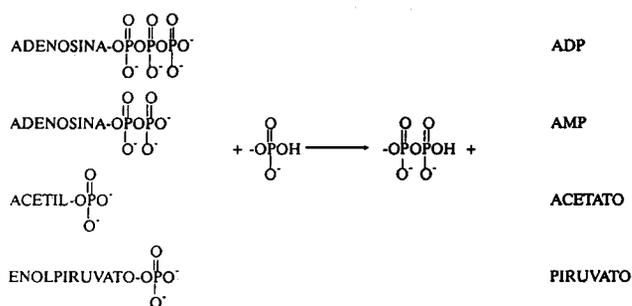


Figura 3

Dentre os trabalhos que estudaram a formação de aminoácidos na presença de minerais, podemos citar a observação

feita pelo grupo de Egami²⁷ de que a síntese desses compostos a partir de paraformaldeído e hidroxilamina era quantitativamente semelhante na presença ou na ausência de caulinita. Observou-se ainda que ocorria redução dos níveis de síntese na presença de caulim ou de montmorillonita. Entretanto, a ligação de metais de transição na caulinita era capaz de ativar a síntese, o que não se observou com a montmorillonita ou com o caulim. Por outro lado, Shimoyama *et al.*²⁸ mostraram que a formação de aminoácidos a partir de CH₄, N₂ e descargas elétricas era afetada quantitativamente, mas não qualitativamente, i.e., no tipo de aminoácidos formados, pela presença de montmorillonita. Observaram que o mineral promovia a metilação de intermediários de reação, resultando em maiores rendimentos de α-alanina, ácido α-aminobutírico e sarcosina quando comparado aos níveis encontrados na ausência da argila.

A formação de monossacarídeos, observada em 1967 por Gabel e Ponnampertuma²⁹ a partir do refluxo de formaldeído na presença de alumina ou caulinita (Figura 4), foi proposta como dependente da estrutura octaédrica da alumina, presente na caulinita. Esta estrutura seria responsável pela formação de um intermediário ativado, por remoção de prótons do formaldeído, necessário na síntese.

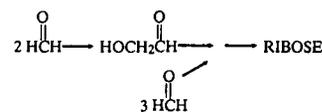


Figura 4

3.2. Formação de Biopolímeros

A formação de biopolímeros mediada por minerais corresponde a outro aspecto possivelmente importante para a evolução química. O papel dos minerais nas reações de oligomerização foi inicialmente proposto, em 1951, por Bernal^{1,6}, e tem sido motivo de muita controvérsia com relação à reprodutibilidade dos resultados experimentais¹⁷.

A formação de peptídeos em solução aquosa foi realizada em 1970 por Paecht-Horowitz *et al.*³⁰ na presença de aminoacil-adenilato (Figura 5) e montmorillonita em suspensão, num modelo análogo ao existente nos seres vivos atuais na síntese proteica. O mecanismo proposto para esta reação envolve primeiramente a adsorção dos substratos na argila e posterior ativação da molécula. Entretanto, apesar de este modelo se apresentar aparentemente pre-biótico, a síntese primitiva do aminoacil-adenilato a partir de ATP, aminoácidos e mistura de montmorillonita e zeolitas mostrada por Paecht-Horowitz e Katchalsky³¹ não foi ainda confirmada²⁰. A síntese primitiva de peptídeos a partir de solução aquosa de aminoácidos, na ausência de agentes condensantes, compostos cuja hidrólise pode ser acoplada com reações de condensação⁷, também não foi obtida ainda mesmo na presença de catalisador heterogêneo¹⁷.

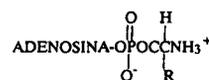


Figura 5

A formação de oligonucleotídeos (no caso, Poli-T) foi observada por Ibanez *et al.*³² na presença de timidina monofosfato (TMP)-, cianamida e montmorillonita em suspensão. Eles

mostraram que a argila favorecia apenas o aparecimento de cadeias longas. Finalmente, a formação de oligonucleotídeos a partir de um monômero ativado e hidroxiapatita, observado por Schwartz e Orgel³³, foi favorecido pela presença de um "molde" de Poli-U ou Poli-C. No entanto, o rendimento da síntese foi o mesmo na presença ou na ausência de hidroxiapatita, ou de hidróxido de ferro.

A atual interpretação dos resultados de síntese de biopolímeros na presença de argilas é que, ao contrário do proposto para a formação de biomonômetros, estes minerais não apresentam atividade catalítica direta – apesar de favorecer a síntese em muitos casos. As argilas proporcionam um microambiente mais favorável às sínteses por: 1) proteger os substratos contra a hidrólise, 2) concentrar os reagentes na superfície do mineral, e 3) conferir ordenamento estrutural a compostos em polimerização¹⁷. A presença de um substrato ativado como os aminoacil-adenilato ou de agentes condensantes é requerida para reduzir a barreira energética das reações de condensação.

Outro tópico importante nas sínteses heterogêneas são os ciclos de desidratação e reidratação que promovem incremento significativo no rendimento das reações, e apresentam grande relevância no contexto da Terra primitiva²⁴.

4. OS CICLOS DE DESIDRATAÇÃO E REIDRATAÇÃO

Tem sido proposto que ciclos naturais de desidratação e reidratação em ambientes aquáticos primitivos, como pequenos lagos e poças d'água, tenham desempenhado um importante papel na evolução química, inclusive no favorecimento de reações de polimerização²⁴. Estes ciclos poderiam ser causados por: 1) variações diárias drásticas na temperatura de ambientes desérticos que influenciariam a unidade de poças, por evaporação e condensação de água³⁵, ou 2) variações sazonais no volume aquoso de pequenos lagos, de ambientes não desérticos, por evaporação e precipitação chuvosa³⁴. Um terceiro tipo poderia se assemelhar aos ciclos de variação de volume existente nas salinas onde ocorre evaporação, e posterior reidratação pela ação das marés.

Atualmente é possível observar-se grandes flutuações diárias na temperatura de ambientes desérticos, sendo uma importante indicação da relevância pré-biótica dos ciclos de evaporação e reidratação, por condensação, em poças d'água^{35,36}. Isto porque se postula que as temperaturas atuais não são muito diferentes das existentes no estágio evolutivo de formação dos biopolímeros³⁵. Foram observadas no deserto de Sonora (Arizona) e no Vale da Morte (Califórnia) temperaturas diurnas de até 65°C e 75°C, respectivamente, seguidas de extremas quedas à noite³⁶. No deserto da Namíbia foi medida uma diferença, num espaço de tempo de 26 horas, de 48°C (de 6 a 54°C)³⁵. Em todos estes locais foram também observados ciclos de desidratação e reidratação em pequenas poças.

A evaporação parcial de lagos primitivos seria capaz de favorecer a adsorção de substratos de reações heterogêneas, e por conseguinte a formação de produtos. Isto aconteceria porque durante a secagem ocorre a concentração de solutos, um aumento na densidade de compostos adsorvidos em minerais por unidade de volume e um decréscimo no pH do meio^{17,34}. Como muitas biomoléculas, como aminoácidos e bases nitrogenadas, se adsorvem nas argilas, preferencialmente em pHs mais ácidos, a diminuição do pH seria relevante em alguns processos de síntese¹⁷.

Outro aspecto importante dos ciclos de desidratação e reidratação está relacionado com a heterogeneidade da superfície das argilas, como a montmorillonita. Este mineral apresenta regiões hidrofílicas (região silicosa), hidrofóbicas (região de alumina), faces e arestas com diferentes propriedades elétricas e eletrostáticas, defeitos reticulares e possíveis substituições isomórficas³⁴. Em 1978, Lahav *et al.*³⁷ observaram a polimerização de glicina na presença de bentonita ou de caulinita, em meio apresentando ciclos de desidratação e reidratação e de temperatura. Nestas condições a quantidade total de glicina oligomerizada e o tamanho das cadeias era significativamente maior que na presença de argila e sob ciclos de temperatura apenas. Mostraram ainda que, na ausência do mineral, somente eram obtidos traços de diglicina. A importância dos ciclos de desidratação e reidratação nestas reações foi atribuída pelo grupo de Lahav a uma possível capacidade de redistribuir a população de moléculas adsorvidas durante a fase de reidratação. Com a heterogeneidade da superfície das argilas seria possível existir vários tipos de sítios onde os aminoácidos poderiam se adsorver e reagir. Assim, de acordo com Lahav, durante a fase de reidratação os compostos adsorvidos em "sítios não efetivos" poderiam ser removidos para "sítios catalíticos". Na próxima etapa de desidratação, a síntese se processaria com maior eficiência.

Lahav e Chang³⁶ propuseram ainda que a evaporação de ambientes aquáticos primitivos seria responsável pela formação de sedimentos com capacidade adsorptiva. Este sistema é similar ao observado nas salinas. Estes sedimentos seriam formados pela precipitação de sais solúveis, como calcita, dolomita e gesso, em função do decréscimo contínuo do volume aquoso que, assim, causaria ultrapassagem dos valores de K_{ps} para os diversos sais. A hipótese do possível papel dos sais solúveis na evolução química teve reforço com a observação de significativa adsorção de nucleotídeos e de oligonucleotídeos na superfície de sais de gesso³⁹.

Assim, partindo-se de dados experimentais, pode-se inferir que os ciclos de desidratação e reidratação foram relevantes, na evolução química: 1) na ausência de minerais, pelo simples aumento da concentração dos reagentes, 2) na presença de superfícies previamente formadas³⁴, ou 3) na formação de sedimentos adsorptivos³⁹. Entretanto, uma forma alternativa de estudar estes ciclos foi proposta por Hermes-Lima e Vieyra em 1989²⁵. Seria através da simulação do estágio de desidratação pela substituição de parte da água do meio (até 80% do volume) por dimetil sulfóxido (DMSO). Este meio constituiu-se ainda num modelo de condição experimental apresentando pequeno teor de água.

A progressiva substituição da água do meio por dimetil sulfóxido foi mostrado como sendo capaz de promover a precipitação de sais solúveis como o fosfato de magnésio²⁴. Como se postula que o DMSO não participaria como intermediário na síntese de pirofosfato a partir de fosfoenolpiruvato e fosfato precipitado²⁵, esta condição seria então competente para simular o efeito da desidratação sobre sais solúveis dos ambientes aquáticos primitivos. Este efeito do DMSO, um solvente dipolar e aprótico, sobre a solubilidade de íons, como os fosfatos, tem sido explicado pela sua capacidade de dessolvatar ânions⁴⁰. O efeito da dessolvatação, em sistemas homogêneos, tem sido também usado para explicar o aumento da velocidade absoluta de reações de substituição nucleofílica de até 10^6 vezes quando a água do meio é substituída por solvente dipolar aprótico⁴⁰.

5. A QUESTÃO DAS ALTAS TEMPERATURAS

Recentemente, Miller e Bada⁴¹ publicaram um trabalho mostrando que as altas temperaturas empregadas em muitos experimentos de síntese primitiva de biomoléculas e biopolímeros seriam desfavoráveis do ponto de vista da evolução química. Em altas temperaturas e estabilidade dos produtos destas sínteses, por longos períodos de tempo, é muito comprometida devido às pronunciadas taxas de decomposição, principalmente por hidrólise. Portanto, estas biomoléculas não poderiam se acumular na postulada "sopa primordial".

Assim, as fontes hidrotermais submarinas que têm sido consideradas como sítios ideais para a evolução química, devido a grande variedade e disponibilidade de solutos inorgânicos, não seria o lugar mais adequado para o aparecimento das primeiras formas de vida devido às altas temperaturas ali presentes (em torno de 250°C, com pressões superiores a 300 atm)⁴¹. Entretanto, seria possível que a presença de determinados minerais nestas fontes hidrotermais, minerais com significativa capacidade adsorptiva para biomoléculas, poderiam proteger os compostos recém sintetizados da ação destrutiva das altas temperaturas? Não seria surpresa que a procura das respostas para esta pergunta coloque em evidência um novo campo de estudos de catálise heterogênea primitiva.

AGRADECIMENTOS

Sou grato aos amigos que contribuíram com importantes sugestões: Prof. Adalberto Vieyra, Tatiana Coelho-Sampaio (UFRJ), Frederico Queirós-Filho (UERJ), Virgínia E. Gilio, Marcelo Christoff e Prof. Etelvino J. H. Bechara (USP). Este trabalho foi financiado pelo FINEP e CNPq (financiamento concedido ao Prof. Adalberto Vieyra) e pela Bolsa de Mestrado do CNPq.

Sou especialmente grato às sugestões e comentários dos dois revisores anônimos da revista.

REFERÊNCIAS

1. Bernal, J. D.; "The origin of life"; Weidenfeld and Nicolson, London (1967).
2. Oparin, A. I.; "The origin of life"; Macmillan; New York (1938).
3. Urey, H. C.; *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* (1952) **38**, 351.
4. Canuto, V. M.; Levine, J. S.; Augustsson, T. R.; Imhoff, C. L.; *Nature* (1982) **296**, 816.
5. Buhl, D.; Ponnampuruma, C.; *Space Life Sci.* (1971) **3**, 157.
6. Ponnampuruma, C.; *Nature* (1964) **201**, 337.
7. Ferris, J. P.; Usher, D. A.; "Origins of life", In: *Biochemistry*; G. Zubay, Ed.; Addison-Wesley; (1983) pp 1190-1241.
8. Joyce, G. F.; *Nature* (1989) **338**, 217.
9. Miller, S. L.; *Science* (1953) **117**, 528.
10. Miller, S. L.; *J. Am. Chem. Soc.* (1955) **77**, 2351.
11. Miller, S. L.; Urey, H. C.; Oró, J.; *J. Mol. Evol.* (1976) **9**, 59.
12. Ponnampuruma, C.; Sagan, C.; Mariner, R.; *Nature* (1963) **199**, 222.
13. Miller, S. L.; Parris, M.; *Nature* (1964) **204**, 1248.
14. Ferreira, R.; *Ciência e Cultura* (1985) **37**, 1745.
15. Hull, D. E.; *Nature* (1960) **186**, 693.
16. Alberty, R. A.; Daniels, F.; "Physical chemistry"; J. Wiley and Sons; Wiley-International Edition (1980).
17. Ponnampuruma, C.; Shimoyama, A.; Friebele, E.; *Origins of Life*, (1982), **12**, 9.
18. Chittenden, G. J. F.; Schwartz, A. W.; *Nature* (1976) **263**, 350.
19. Steinman, G.; Kenyon, D. H.; Calvin, M.; *Nature* (1965) **206**, 707.
20. Ferris, J. P.; Huang, C.-H.; Hagan, W. J.; *Origins of Life* (1988) **18**, 121.
21. Neuman, M. W.; Neuman, W. F.; Kane, K.; *Curr. Mod. Biol.* (1970) **3**, 253.
22. Neuman, M. W.; Neuman, W. F.; Kane, K.; *Curr. Mod. Biol.* (1970) **3**, 277.
23. Krane, S. M.; Glimcher, M. J.; *J. Biol. Chem.* (1962) **237**, 2991.
24. Meyer-Fernandes, J. R.; Vieyra, A.; *Arch. Biochem. Biophys.* (1988) **266**, 132.
25. Hermes-Lima, M.; Vieyra, A.; *Origins of Life* (1989) no prelo.
26. Jencks, W. P.; "Catalysis in chemistry and enzymology". *McGraw-Hill Series in Advanced Chemistry*; McGraw-Hill Book Company (1969) pp. 40-41.
27. Ventilla, M.; Egami, F.; *J. Mol. Evol.* (1977) **9**, 105.
28. Shimoyama, A.; Blair, N.; Ponnampuruma, C.; "Origin of Life"; H. Nada Ed.; Center for Academic Publications Japan / Japan Scientific Societies Press; Tokyo (1978).
29. Gabel, N. W.; Ponnampuruma, C.; *Nature* (1967), **216**, 453.
30. Paecht-Horowitz, M.; Berger, J.; Katchalsky, A.; *Nature* (1970) **288**, 636.
31. Paecht-Horowitz, M.; Katchalsky, A.; *J. Mol. Evol.* (1973) **2**, 91.
32. Ibanez, J. D.; Kimball, A. P.; Oró, J.; *Science* (1971) **173**, 444.
33. Schwartz, A. W.; Orgel, L. E.; *J. Mol. Evol.* (1985) **21**, 299.
34. Lahav, N.; Chang, S.; *J. Mol. Evol.* (1976) **8**, 357.
35. Usher, D. A.; *Science* (1977) **196**, 311.
36. Bishop, M. J.; Lormann, R.; Orgel, L. E.; *Nature* (1972) **237**, 162.
37. Lahav, N.; White, D.; Chang, S.; *Science* (1978) **201**, 67.
38. Lahav, N.; Chang, S.; *J. Mol. Evol.* (1982) **19**, 36.
39. Orenberg, J. B.; Chan, S.; Calderon, C.; Lahav, N.; *Origins of Life* (1985) **15**, 121.
40. Parker, A. J.; *Adv. Phys. Org. Chem.* (1967) **5**, 173.
41. Miller, S. L.; Bada, J. L.; *Nature* (1988) **334**, 609.