

A Origem da Vida e a Química Prebiótica

The Origin of Life and the Prebiotic Chemistry

Dimas Augusto Morozin Zaia¹

Resumo

No presente artigo é dada uma visão histórica desde a hipótese de Oparin-Haldane até o surgimento da Química Prebiótica. Diversos aspectos da Química Prebiótica são discutidos tais como: os ambientes onde poderiam ter ocorrido a síntese abiótica de biomoléculas e biopolímeros, metabolismo e código genético primitivos, seleção de L-aminoácidos e panspermia.

Palavras-chave: Química prebiótica. Síntese abiótica. Oparin-Haldane.

Abstract

In the present paper, a historical view from Oparin-Haldane hypothesis to prebiotic chemistry is discussed. Several aspects of prebiotic chemistry are also discussed such as: environments where the abiotic synthesis of biomolecules and biopolymers could be occurred, primitive metabolism and genetic code, selection of L-amino acids and panspermia.

Key-words: Prebiotic chemistry. Abiotic synthesis. Oparin-Haldane.

Considerações gerais

Quem já não pensou em algumas destas questões: como surgiu a vida em nosso planeta? Será que ela (a vida) foi trazida de outro lugar do universo? Será que a vida surgiu e evoluiu aqui em nosso planeta? Quais são as condições necessárias para o surgimento de vida? Nos últimos 50 anos uma parcela razoável da comunidade científica mundial pertencente às mais diversas áreas do conhecimento (química, física, biologia, etc) vem tentando responder algumas destas questões. Dentro dos vários ramos da ciência que têm contribuindo na tentativa de encontrar algumas respostas para as questões acima formuladas a química prebiótica tem fornecido importantes resultados. Mas afinal de contas: O que é química prebiótica? A Química Prebiótica estuda as reações químicas ou os processos que poderiam ter contribuído para o surgimento do primeiro ser vivo

em nosso planeta, sendo que as condições de estudo dessas reações devem reproduzir ambientes que um dia existiram ou ainda existem em nosso planeta. Assim, os dados geológicos e geoquímicos de composição da Terra, desde a sua formação até o presente momento, são importantes para reproduzir em laboratório os possíveis ambientes (condições de reação) onde as reações químicas e processos vão ocorrer. Neste artigo vamos discutir algumas das mais importantes descobertas desta área (KENYON; STEINMAN, 1969; DE DUVE, 1997; REEVES et al., 1998; ZAIA, 2001; ZAIA, 2003).

A hipótese de Oparin-Haldane

No século XIX, após os experimentos do químico francês Louis Pasteur (1822-1895) que definitivamente derrubaram a teoria da geração

¹ Doutor em Química Analítica pelo Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Docente do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina. E-mail: damzaia@uel.br.

espontânea (formação de um ser vivo a partir de matéria inanimada), a comunidade científica tornou-se cética com relação à possibilidade de se estudar o problema da origem da vida em nosso planeta. Quanto mais conhecimentos os biólogos acumulavam sobre o funcionamento das células mais se davam conta da grande complexidade das mesmas e portanto não vislumbravam uma maneira de estudar o problema. Por outro lado, os geólogos e os astrofísicos começaram a discutir problemas relativos à composição, formação e idade da Terra, do Sistema Solar e das estrelas. Este debate na geologia e na astronomia, principalmente na questão da idade da Terra e do Sistema Solar, os quais eram muito mais antigos do que se imaginava, levou o bioquímico russo Alexander I. Oparin, (1894-1980) em 1924, e, independentemente o geneticista inglês J. B. S. Haldane (1892-1964), em 1929, a proporem um esquema para a origem da vida.

Esta proposta é atualmente conhecida como hipótese de Oparin-Haldane e podemos colocá-la resumidamente da seguinte maneira: primeiramente, a partir de moléculas simples que reagem entre si (por exemplo metano, amônia, hidrogênio), ocorreu a formação e o acúmulo de biomoléculas (aminoácidos, açúcares, lipídios, purinas, etc.), isto provavelmente levou um período de milhões de anos; posteriormente estas biomoléculas começaram a combinar umas com as outras para formar biopolímeros (moléculas gigantes feitas pela repetição de unidades simples, como por exemplo as proteínas, que são sintetizadas a partir das unidades de aminoácidos); mais alguns milhões de anos se passaram e estes biopolímeros começaram a se combinar formando o que Oparin chamou de estruturas coacervadas, que lembram muito as células vivas existentes hoje.

Conforme o tempo passava (milhões de anos), reações cada vez mais complexas começaram a ocorrer dentro dessas estruturas coacervadas até a formação do primeiro ser vivo sobre o nosso planeta.

Portanto, pela primeira vez os cientistas tinham uma maneira de estudar o problema de origem da vida, ou seja, se reproduzirmos em laboratório todas as etapas para a formação de um ser vivo a partir de matéria inanimada poderemos um dia compreender como surgiu a vida em nosso planeta (KENYON; STEINMAN, 1969; DE DUVE, 1997; REEVES et al., 1998; ZAIA, 2003).

Química Prebiótica

Como já dissemos anteriormente a química prebiótica estuda as reações químicas ou os processos que poderiam ter contribuído para o surgimento do primeiro ser vivo em nosso planeta. Podemos dizer que o experimento do químico norte americano Stanley L. Miller (1953) iniciou a química prebiótica, pois a partir de uma mistura de moléculas simples (metano, amônia, hidrogênio) foram sintetizadas moléculas mais complexas (aminoácidos) que são essenciais para todos os seres vivos. Miller (1953) forneceu a primeira prova experimental que a hipótese Oparin-Haldane poderia estar correta. A pergunta que devemos fazer é a seguinte: a hipótese de Oparin-Haldane é correta? Talvez aqui o mais importante seja salientar que está hipótese forneceu aos cientistas uma maneira de como estudar o problema da origem da vida em nosso planeta. Como surgiu a vida nós não sabemos porém temos alguns fatos experimentais que fornecem algumas idéias de como poderia ter ocorrido (MILLER, 1953; KENYON; STEINMAN, 1969; DE DUVE, 1997; REEVES et al., 1998; ZAIA, 2003).

Síntese Abiótica (sem ajuda de um ser vivo) de Biomoléculas e Biopolímeros

Vamos começar estudando uma série de condições de reação que reproduzem os possíveis ambientes existentes na Terra primitiva e como biomoléculas e biopolímeros podem ser sintetizados nestes ambientes.

Reações com misturas gasosas

Reações com misturas gasosas simulam a atmosfera da Terra primitiva. Miller (1953) foi o primeiro a mostrar que uma mistura gasosa pode ser a responsável pela síntese de importantes biomoléculas (aminoácidos). Este experimento foi realizado da seguinte forma: dentro de um balão de 5,0 L foi adicionada uma mistura de gases (metano, amônia, hidrogênio) que simulava a atmosfera primitiva da Terra; este balão estava conectado a um balão menor cheio de água aquecida que simulava o mar; devido à água aquecida os gases circulavam através de dois eletrodos que geravam faíscas elétricas simulando os raios na atmosfera primitiva e que seriam a fonte de energia para as reações químicas. Após algumas semanas, uma análise química da solução aquosa mostrou a existência dos aminoácidos glicina, α -alanina, β -alanina, ácido aspártico e α -aminoácido-n-butírico. No entanto, algumas críticas foram feitas ao experimento de Miller (1953) e a outros similares sendo estas: os aminoácidos formados na atmosfera ao caírem nos oceanos seriam diluídos e o efeito da diluição seria tão grande que dificilmente peptídeos se formariam e, em consequência, a evolução molecular não ocorreria.

Os geólogos questionaram que a atmosfera da Terra jamais foi redutora (metano, amônia e hidrogênio), ao contrário, era oxidante (monóxido de carbono, dióxido de carbono, nitrogênio, hidrogênio), neste tipo de atmosfera o rendimento obtido de aminoácidos seria praticamente nulo. Neste caso atmosfera oxidante significa que as formas de compostos de carbono encontradas contem oxigênio e o nitrogênio não está associado com o hidrogênio. Quanto ao problema da diluição dos aminoácidos na água do mar, foi sugerido que argilas e minerais poderiam adsorver os aminoácidos favorecendo a sua pré-concentração e a catalisando suas reações. Alguns experimentos com atmosferas oxidantes (monóxido de carbono, nitrogênio e água) mostraram que quando irradiadas com partículas de alta energia (simulando raios cósmicos), uma mistura de diversos

aminoácidos foi obtida. Na literatura estão descritos diversos estudos de reações em misturas gasosas de diversas composições com diferentes fontes de energia, sendo que as seguintes moléculas foram identificadas: aminoácidos, imidazol, ácido cianídrico, uréia, formaldeído, ácidos carboxílicos, guanina, uracil, citosina e microestruturas orgânicas (BERNAL, 1951; MILLER, 1953; KENYON; STEINMAN, 1969; ZAIA; VIEIRA; ZAIA, 2002; ZAIA, 2003; ZAIA, 2004).

Reações em estado sólido

Reações em estado sólido simulam ambientes tais como: lava de vulcão terrestre sendo resfriada ou lugares onde ocorreu o impacto de um cometa ou meteoro. Em ambos os casos, o calor é a fonte de energia para as reações químicas. Para a formação da ligação peptídica é necessária a eliminação de uma molécula de água, assim, as reações entre aminoácidos, em estado sólido, que não é em meio aquoso, são propícias para a formação de peptídeos e proteínas. Experimentos simulando tais ambientes mostram que é possível a síntese das seguintes substâncias: aminoácidos, guanidina, hidrocarbonetos, ácidos orgânicos (KENYON; STEINMAN, 1969; HARTMANN; BRAND; DOSE, 1981; ZAIA, 2003, ZAIA, 2004).

Reações em ciclos de hidratação e desidratação

Reações em ciclos de hidratação (parte aquosa do ciclo) e desidratação (parte seca do ciclo) simulam ambientes do seguinte tipo: pelo efeito das chuvas ou marés (hidratação) pequenas lagoas, poças de água ou mesmo lamaçais são formados e pelo efeito do calor do sol (desidratação) a água é evaporada podendo deixar estes lugares totalmente secos; depois de algum tempo, novamente estas lagoas são formadas por chuvas ou marés e novamente pelo efeito do calor do sol são secadas. Peptídeos foram obtidos em ciclos de hidratação e desidratação

quando aminoácidos foram dissolvidos em água com cloreto de sódio (simulando água do mar), argilas e com cobre II, que é um dos mais abundantes metais de transição em água do mar. O fato de cloreto de sódio e cobre II catalisarem a reação de formação de peptídeos é algo muito relevante, pois são substâncias comuns e simples. Além da formação de peptídeos, foram obtidas as seguintes substâncias nestes ambientes: citosina e aminopiridina (PLANKENSTEINER; RIGHI; ROIDE, 2002; ZAIA, 2003).

Reações em solução aquosa

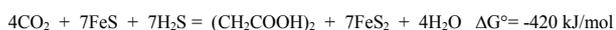
Reações que ocorrem em solução aquosa aquecida a altas temperaturas e pressões simulam o ambiente primitivo devido a vulcões submarinos, onde a lava em contato com água do mar provoca o seu super aquecimento. Este tipo de ambiente é muito estudado em química prebiótica por oferecer diversas vantagens. Há quatro bilhões de anos atrás as moléculas no fundo do mar ficavam protegidas da destruição por radiação ultravioleta do sol que emitia muito mais radiação ultravioleta que nos dias de hoje, além de não existir uma camada de ozônio para filtrar estes raios. A presença de elevada pressão e super aquecimento, aos quais a água ficava submetida no fundo do mar e ficam até hoje, mudam a constante dielétrica, a densidade e a constante de dissociação da água e a mesma passa a se comportar como um solvente orgânico o que facilita em muito as reações de síntese de biomoléculas e biopolímeros.

Conforme a distância do centro do vulcão é aumentada a temperatura da água é diminuída, este gradiente de temperatura fornece ambientes para diferentes reações. Finalmente, silicatos, metais de transição e sais dissolvidos na água do mar podem catalisar as reações de formação de biomoléculas e biopolímeros. No entanto, os críticos deste tipo de ambiente têm levantado uma questão que devemos mencionar: segundo eles, esse gradiente de temperatura praticamente não existia e as altas temperaturas desses ambientes (600°C) não estariam produzindo mas sim destruindo moléculas. Apesar de

toda esta controvérsia, de maneira geral a comunidade científica aceita estes ambientes como prováveis lugares para a síntese de biomoléculas e biopolímeros. Utilizando estes ambientes (água aquecida a altas temperaturas e pressões) ou simplesmente solução aquosa, foi possível obter a síntese de diversas substâncias tais como: aminoácidos, peptídeos, microesferas (estruturas que lembram células), ácidos orgânicos, álcoois, uréia, carboidratos, lipídeos, ATP e ADP, adenina, guanidina, piridinas substituídas, purinas e pirimidinas (YOKOYAMA et al., 2003; ZAIA, 2003).

Metabolismo Primitivo

Metabolismo é a maneira na qual os seres vivos obtêm energia do meio ambiente para garantir a sua sobrevivência. Podemos dividir os seres vivos em dois tipos; os autotróficos e os heterotróficos. Os organismos autotróficos sintetizam todos os seus compostos orgânicos a partir de moléculas de dióxido de carbono (ou outra unidade de C_1), as plantas são um exemplo de tais organismos. Os organismos heterotróficos necessitam de moléculas (proteínas, lipídeos, açúcares, etc.) previamente prontas para serem utilizadas posteriormente para outras sínteses; nós somos um exemplo de organismos heterotróficos. A pergunta que temos a fazer é a seguinte: foi o primeiro organismo autotrófico ou heterotrófico? Um mecanismo de metabolismo autotrófico baseado na formação de pirita foi proposto. A formação da pirita (FeS_2), também conhecida como ouro dos tolos devido sua semelhança com este metal, a partir do FeS e H_2S , ocorre com uma grande liberação de energia podendo ser utilizada para a síntese de moléculas orgânicas, como mostra a reação abaixo:



Como a pirita é carregada positivamente, as moléculas orgânicas formadas (ácidos) adsorvem na sua superfície para então sofrerem outras reações. Ou seja, temos aqui um modelo de um metabolismo de superfície (duas dimensões) autotrófico primitivo (WÄCHTERSCHÄUSER, 1990).

Códigos Genéticos Primitivos

O DNA é o responsável pela síntese de RNA que por, sua vez, é o responsável pela síntese de proteínas onde enzimas catalisam estas sínteses. Este fluxo de informação de DNA para RNA e para proteínas é chamado de dogma central da biologia molecular. Como esta máquina química foi montada, ainda não sabemos, porém existem alguns fatos experimentais ou proposições envolvendo aminoácidos e peptídeos que são dignos de menção. A primeira pergunta que podemos colocar é: quem surgiu primeiro foi o DNA, o RNA ou foram as proteínas? Existe uma grande tendência na comunidade científica (não na totalidade) em aceitar que o RNA é o mais primordial dos três polímeros visto que pode desempenhar as funções de catalisador e armazenador de informação. Contudo, a pergunta que é mais difícil de responder é: qual foi o segundo polímero que surgiu, foi o DNA ou foram as proteínas? Entretanto, não há até o presente momento uma resposta satisfatória para esta pergunta (DARNELL; LODISH; BALTIMORE, 1990).

As argilas também têm sido propostas como códigos genéticos primitivos pois possuem na sua superfície uma distribuição de cargas uniforme e regular e, devido a estas cargas, somente determinadas reações orgânicas ocorrem; essa distribuição de carga contém, portanto, a informação de quais tipos de reações podem ocorrer nessa superfície (CAIRNS-SMITH, 1982).

Aminoácidos Levógiros (L)

Apesar de terem sido encontrados alguns D-aminoácidos nos seres vivos superiores, podemos dizer que a maioria esmagadora de todos os aminoácidos que fazem parte dos seres vivos é de L-aminoácidos. Assim, a pergunta que surge é a seguinte: qual ou quais foram os mecanismos que selecionaram somente os L-aminoácidos para constituírem todos os seres vivos que conhecemos? Existem muitas propostas de mecanismos que poderiam levar ao enriquecimento de um dos

isômeros, porém até o presente momento nenhuma delas é definitiva. O quartzo (dentre outros) foi proposto como um mineral que poderia selecionar um dos enantiômeros visto que o L-quartzo adsorve preferencialmente L-alanina 20% a mais do que D-alanina, porém, até o presente momento não se encontrou na natureza uma maior quantidade de um dos isômeros do quartzo. Outro mineral que adsorve seletivamente um dos isômeros do ácido aspártico é a calcita (CaCO_3). Recentemente alguns cientistas observaram que uma solução saturada de L-tirosina cristaliza mais lentamente que uma solução saturada de D-tirosina, esta diferença na velocidade de cristalização é um mecanismo simples de separação de isômeros, que permite a maior presença em solução dos L-aminoácidos. Porém, mais dados experimentais precisam ser obtidos para melhor serem avaliados estes surpreendentes mecanismos. Portanto, até o presente momento não existe na comunidade científica consenso sobre qual deles poderia ter contribuído mais eficazmente para a seleção dos L-aminoácidos (SHINITZKY et al., 2002; ZAIA, 2003; ZAIA et al., 2004).

Panspermia

Estamos o tempo todo supondo que a vida começou em nosso planeta, mas e se a vida tivesse sido gerada em algum outro planeta e de alguma forma trazida para a Terra? O químico sueco S. Arrhenius (1859-1927) foi um dos que propôs que esporos poderiam ter semeado a vida em nosso planeta quando trazidos para cá por ventos solares. Hoje essa teoria é conhecida como panspermia. Isto é possível? Na verdade não sabemos se isto ocorreu ou não, a única coisa que sabemos é que existem evidências experimentais que mostram que esporos podem sobreviver à radiação e ao vácuo quando protegidos por uma fina camada de silicatos (argilas). A idéia de panspermia na verdade não resolve o problema de como iniciou a vida em nosso planeta, mas simplesmente transfere o problema para outro lugar (DE DUVE, 1997; GERDA et al., 2001).

Conclusão

A hipótese de Oparin-Haldane forneceu aos pesquisadores da área de química prebiótica um método de como estudar o problema da origem da vida em nosso planeta. A química prebiótica estuda as reações químicas ou os processos que poderiam ter contribuído para o surgimento do primeiro ser vivo na Terra. No entanto, as condições de reação devem sempre reproduzir ambientes que existiram na Terra primitiva ou ainda existam nos dias de hoje. Como ocorreu a formação do primeiro ser vivo a partir de matéria inanimada ainda é objeto de muita discussão dentro da comunidade científica. A única certeza que temos é que, biomoléculas e biopolímeros que hoje são importantes para os seres vivos, são facilmente formados em diversos ambientes estudados. Quanto a possibilidade de a vida ter sido trazida a Terra por cometas ou meteoros (panspermia), não resolve o problema de como iniciou a vida em nosso planeta, mas simplesmente transfere o problema para outro lugar.

Referências

BERNAL, J. D. *The physical basis of life. Proceedings of the Physical Society*, London, v.357, p.537-558, 1951.

CAIRNS-SMITH, A. G. *Genetic takeover and the mineral origins of life*. Cambridge: Cambridge University, Press, 1982.

DARNELL, J.; LODISH, H.; BALTIMORE, D. *Molecular cell biology*. New York: Scientific American Books, 1990. p.192-193; 438-439.

DE DUVE, C. *Poeira vital: a vida como imperativo cósmico*. Rio de Janeiro: Editora Campus, 1997.

GERDA, H.; RETTBERG, P.; GÜNTHER, R.; WEHNER, J.; ESCHWEILER, U.; STRAUCH, K.; PANITZ, C.; STARKE, V.; BAUMSTARK-KHAN, C. Protection of bacterial spores in space, a contribution to the discussion on panspermia. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, Dordrecht, v.31, p.527-547, 2001.

HARTMANN, J.; BRAND, M. C.; DOSE K. Formation of specific amino acid sequences during thermal polymerization of amino acids. *BioSystems*, Amsterdam, v.13, p.141-147, 1981.

KENYON, D. H.; STEINMAN, G. D. *Biochemical Predestination*. New York:: McGraw, 1969.

MILLER, S. L. A production of amino acids under possible primitive earth conditions. *Science*, Washington, v.117, p.528-529, 1953.

PLANKENSTEINER, K.; RIGHI, A.; RODE, B. M. Glycine and diglycine as possible catalytic factors in the prebiotic evolution of peptides. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, Dordrecht, v.32, p.225-236, 2002.

REEVES, H.; DE ROSNAY, J.; COPPENS, Y.; SIMONNET, D. *A mais bela história do mundo: os segredos de nossas origens*. Petrópolis: Editora Vozes, 1998. 136p.

SHINITZKY, M.; NUDELMAN, F.; BARDA, Y.; HAIMOVITZ, R.; CHEN, E.; DEAMER, D. W. Unexpected differences between D- and L-tyrosine lead to chiral enhancement in racemic mixtures. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, Dordrecht, v.32, p.285-297, 2002.

YOKOYAMA, S.; KOYAMA, A.; NEMOTO, A.; HONDA, H.; IMAI E. I.; HATORI, K.; MATSUNO, K. Amplification of diverse catalytic properties of evolving molecules in a simulated hydrothermal environment. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, Dordrecht, v.33, p.589-595, 2003.

ZAIA, D. A. M. A busca de vida extraterrestre: uma grande aventura científica. *Ciência Hoje*, São Paulo, v.30, p.20-27, 2001.

ZAIA, D. A. M.; VIEIRA, H. J.; ZAIA, C. T.B. V. Adsorption of L-amino acids on sea sand. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, São Paulo, v.13, n.5, p.679-681, 2002.

ZAIA, D. A. M. Da geração espontânea à química prebiótica. *Química Nova*, São Paulo, v.26, n.2, p.260-264, 2003.

ZAIA, D. A. M. A review on the adsorption of amino acids on minerals: was it important for the origin of life? *Amino acids*, London, v.27, p.113-118, 2004.

ZAIA, D. A. M.; DE SANTANA, H.; TOPPAN, R.; ZAIA, C. T. B. V. Synthesis of guanidine from ammonium thiocyanate in solid state. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, São Paulo, v.15, n.2, p.190-198, 2004.

WÄCHTERSCHÄUSER, G. The case for the chemoautotrophic origin of life un an iron-sulfur world. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, Dordrecht, v.20, p.173-176, 1990.