

ECOPOESE - A CRIAÇÃO DA ECOSFERA.

Raul Antônio Félix de Sousa.

© 1999, 2000, 2001, 2003, 2005 - Raul Antônio Félix de Sousa.

Capa: Mariana Félix

Félix de Sousa, Raul Antônio.

Ecopoese, a criação da ecosfera.

2ª Edição.

A
Leonor Telles de Sousa Cabral,
Afonso Félix de Sousa (*in memoriam*) e
Astrid Cabral Félix de Sousa.

ÍNDICE

PREFÁCIO À SEGUNDA EDIÇÃO.	7
I – PRIMORDIA RERUM.	11
I.1 - A ATMOSFERA REDUTORA.	16
I.2 - A HIPÓTESE HETEROTRÓFICA E A ATMOSFERA REDUTORA.	18
I.3 - A COMPOSIÇÃO ORIGINAL DOS PLANETAS TERRESTRES.	23
I.4 - AS ATMOSFERAS DOS PLANETAS TERRESTRES.	25
I.5 - A ATMOSFERA FRACAMENTE REDUTORA E A ZONA HABITÁVEL.	27
I.6 - A ATMOSFERA OXIDANTE.	31
I.7 - TIPOS ATMOSFÉRICOS.	37
I.8 - ATMOSFERA E ECOPOESE.	40
I.9 - PARTIÇÃO INICIAL DOS ELEMENTOS BIOGÊNICOS.	54
II – MATERIA PRISTINA.	63
II.1 - FORMAÇÃO DO OCEANO PRIMITIVO.	65
II.2 - COMPOSTOS PIONEIROS.	67
II.3 - CARACTERÍSTICAS GERAIS DO OCEANO PRIMITIVO.	75
II.4 - AGENTES REDUTORES.	78
II.5 - A FRONTEIRA OXIDANTE.	84
II.6 - FLUXOS DE ENERGIA NO OCEANO PRIMITIVO.	88
II.7 - O MEIO HIPERCARBÔNICO.	106
II.8 - O MEIO HIPERCARBÔNICO E O CICLO DO CARBONO.	110
II.9 - REAÇÕES FUNDAMENTAIS DO MEIO HIPERCARBÔNICO.	120
II.10 - O METABOLISMO NU.	161
II.11 - QUIRALIDADE NO MEIO HIPERCARBÔNICO.	202

III – ARDOR VITAE.	227
III.1 - A FASE SOLÚVEL E O DINAMISMO DO OCEANO PRIMITIVO.	230
III.2 - A FASE INSOLÚVEL E A ECONOMIA METABÓLICA.	232
III.3 - O HÁBITO FLOCULAR E O CONCERTO DAS ECONOMIAS METABÓLICAS.	235
III.4 - O HÁBITO RETICULAR E O CONTROLE DA ESTRUTURA.	243
III.5 - O HÁBITO CELULAR E O MEIO INTERNO.	245
III.6 - A AURORA AERÓBICA.	249
III.7 - A EVOLUÇÃO DO METABOLISMO.	267
III.8 - A GÊNESE DA INFORMAÇÃO.	282
III.9 - A EVOLUÇÃO DA ECOSFERA.	286
IV – SUMMA.	297
V – PERSPECTIVAS EXPERIMENTAIS.	309
VI – REFERÊNCIAS.	315

PREFÁCIO À SEGUNDA EDIÇÃO.

Conquanto encerre, já descrito em sua inteireza, o modelo para o surgimento da vida e da ecosfera agora trazido ao leitor, a primeira edição pareceu-me, já por ocasião de sua publicação, algo superficial e assistemática. Além disto, faltavam-lhe ainda uma amplitude maior de dados bibliográficos que correlacionassem o modelo a campos conexos e também, a identificação dos desafios e perspectivas experimentais decorrentes desta nova concepção. Tais proposições, que me pareceram acessíveis, poderiam ao meu ver, dar um respaldo substancial ao modelo.

Esta segunda edição busca corrigir estas falhas, expondo de forma mais detalhada e organizada os aspectos essenciais do modelo delineado anteriormente.

Reconhecendo a impossibilidade de explorar todos os desdobramentos de uma hipótese de conseqüências tão vastas, optei por concentrar meus esforços no que me parece claramente ser a

questão central a ser enfrentada por qualquer modelo que tenha a intenção de atacar de forma abrangente a questão da origem da vida, ou seja, a química orgânica do ambiente primitivo e sua conexão com o surgimento dos materiais biológicos, das vias metabólicas e dos fluxos de energia e materiais na biosfera. Deixei, portanto, formulados de maneira mais intuitiva, aspectos importantes que integram o modelo ou com ele se articulam, tais como a dinâmica da acumulação de oxigênio na atmosfera primitiva e sua relação com o resfriamento do planeta, a físico-química do meio aquoso oceânico à luz da concepção hipercarbônica e a evolução dos hábitos organizacionais biológicos.

Também a organização do trabalho foi consideravelmente alterada com objetivo de uma melhor distribuição e exposição dos diversos tópicos. O primeiro capítulo, PRIMORDIA RERUM, visa situar o modelo frente às propostas clássicas e aos conceitos básicos a respeito da formação de nosso planeta e de sua atmosfera. No segundo capítulo, MATERIA PRISTINA, estão descritos os aspectos fundamentais do modelo, as interações reacionais do meio primitivo e os fluxos de energia a elas associados.

O terceiro capítulo, ARDOR VITAE, busca correlacionar as propriedades físico-químicas dos materiais formados naquele ambiente com o desenvolvimento das funções biológicas. Visando permitir uma compreensão aproximada, os estágios desta evolução são arbitrariamente classificados como 'hábitos' protobiológicos. Embora caracterizados por sua morfologia, foi deliberadamente evitada a tentação de classificar as moléculas que os compõem em termos de suas funcionalidades genéticas ou citológicas, e enfatizada quase sempre sua composição e características químicas. Esta descrição tem por finalidade permitir o contato entre o universo dos hábitos flocular e reticular, dirigido pela economia metabólica de base geoquímica proposta pelo modelo, e conceitos já amplamente estudados acerca da evolução primitiva da informação biológica, mormente a partir do descobrimento das ribozimas e da formulação da idéia do 'mundo do ARN'.

O leitor certamente haverá de perdoar-me quando, buscando uma visão de conjunto, adentrei sem cerimônia tópicos complexos, para os quais me falta um preparo específico. As críticas às imprecisões e incorreções aí presentes serão sempre bem recebidas.

O autor deseja expressar seus sinceros agradecimentos a todos aqueles que, ao longo dos últimos anos, com o seu interesse e incentivo continuados tornaram mais ameno o desenvolvimento deste trabalho.

Rio de Janeiro, Junho de 2006.

Raul Antônio Félix de Sousa.

I – PRIMORDIA RERUM.

*Tum tibi terra dedit primum mortalia saecla
multus enim calor atque umor superabat in arvis.
[DE RERUM NATURA, Liber V].*

TITUS LUCRETIUS CARUS (96-55 AC).

Poucas questões mereceram da imaginação humana uma atenção tão grande quanto a do surgimento da vida. Ao longo da história da humanidade as religiões, mitologias e sistemas filosóficos ofereceram um sem-número de respostas às nossas indagações. Estas respostas gravitavam em torno de duas concepções básicas.

As visões religiosas ou mitológicas tendiam a atribuir a origem da vida a fatos pretéritos, de iniciativa de forças sobrenaturais, e que, de modo geral, não incluíam a possibilidade de repetição do processo. Desta forma, teria havido um só momento inicial de criação, a partir do qual a vida só poderia se originar da própria vida.

As doutrinas filosóficas de cunho materialista, por outro lado, tendiam a ver a possibilidade do surgimento da vida como uma propriedade inerente à matéria, acrescentando por vezes a intervenção de uma obscura "força vital". Invocavam o conhecimento prático da possibilidade do aparecimento de vermes e insetos na matéria em decomposição e lembravam uma série de circunstâncias em que a vida parecia surgir do nada. LUCRÉCIO (96-55 AC), por exemplo, empenhado na busca de uma explicação naturalista para a vida, concebeu, num passado relativamente recente, em que a terra teria sido mais fértil, o crescimento de úteros ligados ao solo por meio de raízes, que teriam dado origem aos animais de terra firme, incluindo o homem.

Os primeiros filósofos do cristianismo, ocupados em conciliar a tradição bíblica judaica com a filosofia grega, referiram-se

explicitamente à questão admitindo como válidas ambas as possibilidades.

Mais além, infundir vida à matéria inanimada era tido como fato corriqueiro, que não causava assombro aos cristãos, eis que, para eles, operava a cada missa, no milagre da transubstanciação.

Por conseguinte, o cristianismo oficial abrigou durante toda a Idade Média a idéia da "geração espontânea", que só viria a ser abalada pelos experimentos de Francesco REDI (1626-1697), provando que o aparecimento de larvas de insetos na carne só ocorria quando se permitia que os adultos lá colocassem seus ovos.

Contudo, apesar do empenho de REDI em demonstrar a inconsistência da "geração espontânea", manifesto na concepção exemplar de seus experimentos, o tema permaneceu controvertido, e logo, com a descoberta das formas de vida microscópica, o mundo científico estaria maravilhado com a variedade e riqueza da vida que parecia surgir diante dos olhos dos pesquisadores.

Couberam a Lazzaro SPALLANZANI (1729-1799) as primeiras críticas a esta possibilidade, que só foi, no entanto, sepultada definitivamente pela obra magistral de Louis PASTEUR (1822-1895), que ao atacar sistematicamente todas as possibilidades de erro por contaminação, desenvolveu as técnicas de assepsia que se tornariam ferramenta indispensável a uma série de ramos das ciências médicas e biológicas. Estava agora claro que, nas condições atuais de nosso planeta, a vida poderia se originar somente da própria vida.

Por outro lado o conhecimento da humanidade a respeito da natureza da vida foi progressivamente acrescido de uma noção de mutabilidade. A classificação sistemática dos seres vivos por Carolus LINNAEUS, ou LINEU (1707-1778), a morfologia comparada de Johann Wolfgang GOETHE (1749-1832), a teoria da descendência comum de Jean Baptiste LAMARCK (1744-1829), e o mecanismo da seleção natural de Charles DARWIN (1809-1882) e Alfred Russel WALLACE (1823-1913), foram as etapas que culminaram com a descrição de um caminho lógico e consistente da história da vida na Terra por meio da Teoria da Evolução. A plena compreensão dos

processos aguardaria porém a descoberta dos trabalhos pioneiros de Gregor MENDEL (1822-1884) no campo da genética, que deixavam claros os mecanismos utilizados pela natureza para a preservação e propagação da variabilidade, essencial aos processos evolutivos.

A idéia de que a vida, ainda que plástica, mutável, teria necessariamente de provir da própria vida, trouxe consigo a alternativa de que teria, ou existido sempre, ou surgido num passado distante, em condições especiais.

Na primeira hipótese a vida seria necessariamente anterior ao nosso planeta e, portanto, haveria sido recebida do espaço, já que a Terra nem sempre teve condições de abrigá-la. Esta hipótese, que deu origem à teoria da panspermia, encontra ainda defensores, não obstante a dificuldade em demonstrar a possibilidade de que seres vivos, sementes ou esporos de razoável complexidade possam cruzar o espaço a bordo de meteoritos resistindo ao bombardeio dos raios cósmicos, ultravioleta e ao calor extremo gerado no interior destes corpos durante sua entrada na nossa atmosfera. Ainda assim, teriam que aqui encontrar condições próprias para seu desenvolvimento aliadas a uma ausência de inimigos naturais.

Além de não nos fornecer nenhuma resposta acerca do surgimento da vida, já que apenas transfere o problema, a panspermia nos afasta da possibilidade de qualquer questionamento objetivo a este respeito.

A hipótese de que a vida teria surgido em nosso próprio planeta implica que se defina claramente a respeito de quais teriam sido as condições e eventos necessários para que isto ocorresse. Implica também o reconhecimento de que o surgimento da vida está estreitamente ligado à evolução do ambiente físico que lhe serve de suporte, a ecosfera.

I.1 - A Atmosfera Redutora.

Os conceitos originalmente desenvolvidos por Svante ARRHENIUS (1859-1927) no início do século XX, acerca da composição da atmosfera primitiva de nosso planeta tiveram, durante muito tempo, uma influência central na maneira pela qual o pensamento científico tratava a questão. ARRHENIUS, chamando atenção para o caráter redutor dos componentes da crosta terrestre e sua conseqüente avidez pelo oxigênio, postulou a probabilidade de que o envoltório gasoso original de nosso planeta fosse completamente destituído de oxigênio livre. Numa atmosfera redutora há um excesso de H_2 em relação ao O_2 e por isso os elementos voláteis (ou atmófilos) encontram-se ligados ao H_2 . Uma atmosfera redutora tem como componentes típicos, além de H_2O e H_2 livre, CH_4 , NH_3 e H_2S . Já numa atmosfera oxidante, é o oxigênio livre¹ (O_2) que está em excesso, e teremos, além de H_2O e do O_2 , também CO_2 , N_2 , óxidos de nitrogênio e SO_3 . De acordo com a proposição de ARRHENIUS a atmosfera primitiva da Terra seria, portanto, redutora, ao contrário de nossa atmosfera atual, de caráter oxidante.

Naquele momento o debate acerca da origem da vida estava polarizado. De um lado os defensores da chamada "hipótese autotrófica", para quem os primeiros seres vivos seriam, tal como as plantas atuais, capazes de sintetizar seu próprio alimento, pois, do contrário, não teriam como obtê-lo. Bastaria que a Terra contivesse água, gás carbônico e sais minerais. Do outro, estavam os partidários da "hipótese heterotrófica" argumentando que a alta complexidade dos organismos autotróficos deveria ter sido necessariamente precedida por sistemas mais simples como o metabolismo fermentativo, de

¹ Contrariando a tendência recente de utilizar o termo 'dioxigênio', continuaremos a nos referir, na maioria das vezes, ao O_2 como 'oxigênio molecular' ou 'oxigênio livre'. Do mesmo modo, preferiremos o nome tradicional 'ozônio' para o O_3 em lugar de 'trioxigênio'.

natureza heterotrófica. Esta hipótese implicava que nosso planeta possuísse já, antes do surgimento da vida, um bom suprimento de compostos orgânicos, dos quais os primeiros organismos sobreviveriam.

Na década de 20, A. I. OPARIN (1938), alinhou-se aos defensores da hipótese heterotrófica e, possivelmente influenciado pelas então recentes descobertas da composição química das atmosferas ricas em hidrogênio dos grandes planetas, defendeu a possibilidade de que também a terra teria originalmente tido uma atmosfera semelhante. Este ambiente seria, segundo sua visão, propício à formação e conservação dos compostos orgânicos necessários aos primeiros seres vivos e teria se modificado *pari passu* com a sua evolução.

Suas opiniões foram secundadas e enriquecidas por J.B.S. HALDANE (1928), que propôs um papel relevante para a ação dos raios ultravioleta na síntese dos materiais prebióticos e definiu de forma mais explícita a idéia de uma acumulação inicial de compostos orgânicos nos oceanos primitivos, que formariam uma espécie de ‘sopa primordial’ quente e rala.

Três décadas depois, S. L. MILLER e H. C. UREY (1953, 1959) simularam em laboratório as condições que haviam sido propostas e apresentaram ao mundo resultados que apoiavam esta possibilidade, e que eram, do ponto de vista químico, absolutamente surpreendentes, já que não se esperava reação entre os constituintes da mistura original. Misturar metano, amônia, água e hidrogênio e obter tão prontamente compostos importantes para a vida como os aminoácidos, era como um milagre que parecia confirmar, acima de quaisquer dúvidas, as proposições do acadêmico OPARIN.

Nos anos subseqüentes o experimento foi repetido por inúmeros outros pesquisadores, com variações na composição da mistura de gases e na fonte de energia. Em todas as ocasiões foram obtidos resultados semelhantes àqueles produzidos no procedimento original, desde que observado o caráter redutor das misturas gasosas, ou seja, a ausência de oxigênio livre.

O cenário para a formação da vida em nosso planeta que emergiu destas idéias é bem conhecido e tem vindo estampado, com foros de teoria clássica ou versão oficial para a origem da vida, na quase totalidade dos textos básicos de biologia, o que dá testemunha de sua ampla aceitação no meio científico.

I.2 - A Hipótese Heterotrófica e a Atmosfera Redutora.

As descrições imaginárias usuais do ambiente em que teria iniciado a formação do mundo orgânico falam de um planeta banhado por chuvas torrenciais, entrecortadas de relâmpagos e trovões, e de uma atmosfera sufocante, composta de proporções indeterminadas de gases saturados de hidrogênio (e, portanto, de características redutoras), penetrada de forma inclemente pela radiação solar rica em raios ultravioleta. O calor da lava vulcânica e a ação dos elementos radioativos naturais completam o quadro, que, segundo esta visão, teria propiciado o aparecimento dos primeiros compostos orgânicos, que se acumulariam nos oceanos primitivos formando um caldo nutritivo, a ‘sopa prebiótica’ ou ‘sopa primordial’ postulada por HALDANE.

Ainda segundo esta proposição, a etapa seguinte teria sido o aparecimento de organismos celulares primitivos que, consumindo este caldo, obtinham energia por meio do metabolismo fermentativo heterotrófico, notoriamente bastante mais simples que a respiração aeróbica, e que poderia se processar sem que o planeta contivesse oxigênio livre. Este tipo de metabolismo acabaria exaurindo a disponibilidade de compostos orgânicos, transformando-os em dióxido de carbono, não houvesse neste momento surgido a possibilidade da fotossíntese.

O surgimento da fotossíntese e dos organismos autotróficos, seguido do que é comumente descrito como uma explosão ou superpopulação planetária das cianobactérias, pioneiras da novidade metabólica, teria providencialmente permitido a utilização do dióxido

de carbono e, ao mesmo tempo, provocado a produção de grandes quantidades de oxigênio.

A formação deste gás, que seria simplesmente um subproduto ou refugo do processo, iria bem mais adiante, após um período de muitas centenas de milhões de anos, permitir a transformação da nossa atmosfera num meio oxidante.

Durante todo este tempo, que compreende uma boa fração da história geológica do nosso planeta, o oxigênio produzido pela fotossíntese teria sido seqüestrado pelas quantidades maciças de ferro divalente (Fe^{++}) presentes nos oceanos, que protegeriam os organismos primitivos da sua toxidez. Esta reação, segundo CLOUD (1973), teria dado origem a extensos depósitos de um precipitado oxidado conhecidos como “Formações Ferríferas Bandadas”. Só então, após a exaustão deste sorvedouro, o oxigênio começaria a acumular na atmosfera, tornando possível o surgimento da respiração aeróbica, característica dos organismos superiores.

Alguns autores, cientes de que esta seqüência lógica, que acomoda razoavelmente bem uma suposição interessante acerca da evolução dos primeiros seres vivos, não dá conta da estequiometria dos componentes da biosfera, acrescentam, sem maiores explicações, a necessidade de este processo ser acompanhado de uma contínua perda de hidrogênio para o espaço, já que tem como consequência a paulatina e irreversível oxidação da ecosfera.

Não é este, porém, o único grande erro conceitual a contribuir para o caráter inconsistente desta narrativa.

Um grave equívoco é a suposição de que na ausência de oxigênio estaria garantida a estabilidade dos compostos constituintes do caldo prebiótico. Ainda que desconsiderássemos a ação destrutiva das radiações ultravioleta, que na época ainda eram tidas por muitos como um fator favorável à síntese de produtos importantes, não é possível ignorar o fato de que grande parte dos compostos biologicamente importantes é extremamente instável, o que inviabilizaria o seu acúmulo, não importa quão eficiente fosse sua síntese.

Outro erro importante diz respeito à natureza do metabolismo fermentativo. Embora em algumas raras circunstâncias a fermentação possa ter o hidrogênio como um dos seus produtos, resultando daí um ganho de oxigênio pelo sistema orgânico, de um modo geral o grau médio de oxidação dos produtos é idêntico ao dos compostos orgânicos metabolizados pelos organismos. Isto porque a fermentação faz uso de processos baseados em reações de desproporcionamento, isto é, forma-se um composto mais oxidado às expensas de outro que é reduzido. Como exemplo, na formação de etanol ou ácido láctico a partir de açúcares, estes produtos são mais reduzidos que o nutriente inicial, mas ocorre também a formação de dióxido de carbono, mais oxidado. O metabolismo fermentativo não tem como prover, por si só, um ganho líquido de oxigênio ao meio. É, portanto, totalmente fantasiosa a hipótese de que a ecosfera redutora tenha, por sua causa, ficado rica num produto tão oxidado como o dióxido de carbono.

Há ainda o fato de que o metabolismo fermentativo anaeróbico demanda, devido a seu baixo rendimento energético, uma massa extremamente grande de nutrientes em proporção à biomassa, produzindo uma quantidade igualmente grande de metabólitos. O aproveitamento e reciclagem destes produtos são problemáticos do ponto de vista energético, dada a pequena amplitude dos valores de entalpia para as transformações químicas possíveis em tais ambientes, tornando assim virtualmente inconcebível uma ecosfera anaeróbica.

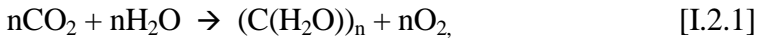
Os organismos que utilizam o metabolismo fermentativo costumam ser bastante seletivos no que diz respeito às suas necessidades nutricionais. O fato de que há uma grande variedade de tipos destes organismos, que derivam sua energia de substratos específicos, parece refletir assim, não uma capacidade primitiva da vida, mas uma aquisição altamente evoluída e especializada.

A idéia de que foram os organismos primitivos os condutores das transformações que tiveram lugar na atmosfera redutora não fornece tampouco uma explicação razoável para o modo de formação do nitrogênio atmosférico a partir da amônia, também dependente de

um processo de oxidação em grande escala, e que é completamente ignorado pelo modelo.

Finalmente, esquivando-se a tais dificuldades teóricas, propõe-se candidamente que o aparecimento do oxigênio na atmosfera teria ocorrido a partir do surgimento do processo biológico da fotossíntese oxigênica.

O processo da fotossíntese, capaz de gerar oxigênio pela bem conhecida equação:



poderia sim, gerar oxigênio, mas somente em uma atmosfera já substancialmente oxidada, isto é, contendo dióxido de carbono e nitrogênio, e nunca metano e amônia. Uma vez que o carbono reduzido (aí representado por $(\text{C}(\text{H}_2\text{O}))_n$) pode, ao permanecer na biosfera, ser novamente oxidado gerando os componentes iniciais, é lógico considerar que só há um ganho líquido de oxigênio quando este carbono é sepultado, sob formas tais como o carvão, o xisto e a turfa. Tal mecanismo não poderia nunca ser utilizado para gerar O_2 numa atmosfera altamente reduzida porque o carbono sepultado seria ainda mais oxidado que os constituintes originais da biomassa.

A oxidação do metano e da amônia só poderia ter sido, portanto, necessariamente, decorrente da ação de agentes físicos (tais como, por exemplo, a fotólise atmosférica destes gases com perda de H_2 para o espaço) e não, como propõe o modelo, uma consequência da evolução orgânica do sistema. Isto concedido, a razoabilidade deste exigiria ainda, no mínimo, que fosse possível imaginar uma situação em que a atmosfera original hidrogenada fosse estável diante dos agentes físicos pelo tempo necessário para suprir o planeta dos compostos orgânicos essenciais durante as primeiras etapas do surgimento da vida, e, então, perdesse esta estabilidade por algum motivo externo.

A análise da fração orgânica do meteorito de Murchison, revelando uma composição extremamente semelhante aos compostos

obtidos no experimento de MILLER e UREY, e os dados obtidos pela espaçonave Voyager sobre a constituição da atmosfera de Titã, satélite de Saturno, mantiveram viva a idéia de que uma atmosfera redutora ou um ambiente semelhante a ela em algum lugar do cosmos tenha sido essencial para a geração dos primeiros compostos orgânicos a conquistar o ambiente terrestre.

Por outro lado, há cada vez maiores evidências de que a geoquímica da crosta terrestre não permitiria a formação de quantidades apreciáveis de gases redutores, e também de que estes compostos, dadas as características físicas de nosso planeta não poderiam tornar-se constituintes estáveis da atmosfera.

A idéia de que a presença de compostos reduzidos na atmosfera primitiva seja um pré-requisito para o surgimento da vida confronta-se assim com o fato de que, ainda que a atmosfera redutora pudesse formar-se, e mesmo sendo de algum modo tornada estável, não poderia nunca vir a se transformar na nossa atual atmosfera por intermédio exclusivo da ação dos seres vivos, tal como proposto pela hipótese heterotrófica.

I.3 - A Composição Original dos Planetas Terrestres².

Está hoje em dia bem estabelecido o fato de que os planetas terrestres foram formados por acréscimo de materiais sólidos condensados a partir da nebulosa solar. Não há indícios da presença de uma primitiva atmosfera capturada neste momento, a julgar pela grande escassez de gases nobres em suas atmosferas, ao compararmos com a sua abundância cósmica (BROWN, 1952).

Os modelos recentes de acréscimo planetário sugerem que o material de que os planetas terrestres se formaram se assemelha aos condritos (GAFFEY, 1997), meteoritos provenientes da agregação de material não-volátil das regiões internas do sistema solar. A composição condrítica é aproximadamente a que seria obtida por resfriamento da massa solar, com a perda de hidrogênio, de hélio, e de outros elementos voláteis. A formação dos planetas seria produto de grandes impactos que resultariam na completa fusão do material planetário.

A partir deste estado fluido inicial o planeta estaria sujeito a uma partição de seus constituintes segundo sua densidade, chamada diferenciação planetária. Esta partição, de natureza gravitacional, comporta três diferentes processos.

O primeiro é a separação dos componentes fixos, ou defasamento, que resulta na formação de um núcleo metálico denso diferenciado de camadas de elementos menos densos, tais como os silicatos e outros óxidos.

² São denominados "planetas terrestres" os quatro planetas rochosos, interiores ao cinturão de asteróides. Os outros quatro, gigantes gasosos, recebem o nome de "planetas jovianos". Além da Terra, interessam-nos aqui apenas nossos vizinhos Marte e Vênus, já que Mercúrio é muito distinto de nós e despido de atmosfera.

O segundo é a eliminação de produtos voláteis gerados no interior do planeta, ou degasamento, e que seria responsável pela formação das atmosferas atuais. O vulcanismo é a manifestação mais conspícua e atual deste processo.

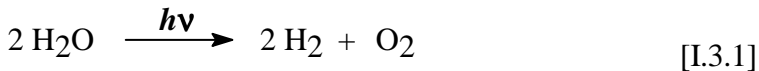
O terceiro é o escape de atmosferas, processo pelo qual os planetas, de acordo com o seu poder de atração gravitacional, perdem os constituintes mais leves de sua atmosfera. Este escape pode ocorrer por intermédio de dois mecanismos.

Um deles é o escape térmico, ou escape de JEANS (STONE, 1900; JEANS, 1916), em que, além da atração gravitacional, a temperatura e a massa atômica têm influência.

O outro mecanismo, proposto mais recentemente para explicar a proporção relativamente baixa de gases pesados como o xenônio em nossa atmosfera, é o do escape hidrodinâmico (HUNTEN, 1973), em que os gases pesados são arrastados por uma massa muito maior de gases leves (sobretudo hidrogênio). A temperatura não tem influência direta sobre este processo e a influência das massas é linear e não exponencial.

A perda de hidrogênio nos planetas terrestres tem um significado especial, tendo sido um dos principais determinantes das composições atuais de suas atmosferas (HUNTEN et al., 1989).

Embora as reações geradoras de hidrogênio nos planetas primitivos não tenham qualquer seletividade, no que diz respeito à composição isotópica do produto, a fotólise (ou fotodissociação) atmosférica da água, processo pelo qual a água, sob ação dos raios ultravioleta, decompõe-se em hidrogênio e oxigênio, segundo a equação:



é inferida pela perda preferencial do isótopo leve do hidrogênio, o prótio, em relação ao deutério, devida ao escape diferencial.

Este enriquecimento de deutério, expresso pela chamada razão D/H, ocorre em todos os planetas terrestres, e é considerado um indicador importante da história pregressa das atmosferas, embora, dada a complexidade dos fatores envolvidos, não seja geralmente possível uma avaliação precisa do seu significado do ponto de vista quantitativo.

I.4 - As Atmosferas dos Planetas Terrestres.

Tendo em vista os mecanismos propostos para o acréscimo dos planetas interiores, é de se esperar que seu conteúdo de elementos voláteis, bem como a composição inicial de suas atmosferas apresente uma grande semelhança. No que diz respeito a Mercúrio e à Lua, não há, dada sua reduzida capacidade de retenção gravitacional, qualquer vestígio de uma atmosfera estável. No tocante aos planetas maiores há semelhanças notáveis, que ficam evidentes quando, aos elementos voláteis presentes na atmosfera, são acrescentados os que se encontram retidos na crosta ou na hidrosfera.

Tabela I.4.I - Composição das atmosferas planetárias

	Vênus	Terra	Marte
Massa	0,81	1	0,11
P (bar)	92	1,013	0,006
CO₂ (%)	96,5	0,033	95,3
N₂ (%)	3,5	78	2,7
H₂O	30-200ppm	3 %	100ppm
D/H	$2,2 \times 10^{-2}$	$1,5 \times 10^{-4}$	$9,0 \times 10^{-4}$
D/H (enriquecimento)	1500	10	60

Adaptado de HUNTEN (1993)-op. cit.

Admite-se que, em Vênus, devido à alta temperatura, os elementos voláteis estão, na sua quase totalidade, contidos na atmosfera. Quanto à Terra devem-se somar a estes valores o equivalente a 270 bar de H₂O contidos na hidrosfera e pelo menos 53 bar de CO₂ ou C contidos na coluna sedimentar. No caso de Marte os números são incertos, mas consideram-se razoáveis os valores de 30 bar de H₂O e 20 bar de CO₂ para os voláteis abrigados em sua crosta (HUNTEN, 1993).

A diferença mais saliente no que diz respeito à provisão total dos elementos voláteis parece ser a quase completa perda da água por Vênus, que se reflete no enriquecimento do teor de deutério. Esta perda teria sido devida ao estabelecimento, desde os primórdios de sua história planetária, de uma atmosfera contendo, dada a alta temperatura, um grande teor de vapor d'água. Nestas condições é criada uma situação de "estufa úmida", em que a água é facilmente dissociada por fotólise e perdida. Este quadro teria, naquele planeta, perdurado até a completa evaporação dos oceanos, se é que estes chegaram algum dia a existir na forma líquida, tendo constituído então a condição que foi apelidada "estufa de fuga" (INGERSOLL, 1969).

Também a Terra e Marte apresentam um enriquecimento expressivo no teor de deutério em relação à abundância cósmica, porém o valor terrestre já se aproxima dos valores da água condrítica.

I.5 - A Atmosfera Fracamente Redutora e a Zona Habitável.

As primeiras críticas à noção de uma atmosfera primitiva hidrogenada análoga à dos grandes planetas foram elaboradas e sumarizadas por RUBEY (1955), que defendeu que a Terra tivesse sido originalmente envolta predominantemente por gases neutros como o CO₂ e o N₂, contendo, no máximo, pequenas quantidades de gases reduzidos.

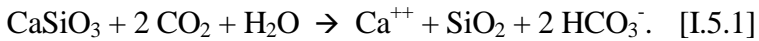
Partindo destas idéias, a evolução das atmosferas dos planetas terrestres vem sendo estudada nas últimas décadas à luz do conceito da Zona Habitável.

Desenvolvido originalmente por HUANG (1959), fundamenta-se na proposta definir os limites de habitabilidade dos planetas, demarcando uma região em torno das estrelas onde, dadas a intensidade de radiação proveniente da estrela e as características físicas do planeta, estabelecer-se-ia um regime de água líquida. Em nosso sistema Solar, tanto Vênus, muito quente, quanto Marte, frio demais, estão atualmente fora deste regime.

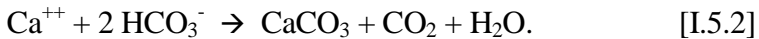
No que diz respeito à Terra a distância é claramente apropriada a este regime tendo em vista os atuais valores de luminosidade solar. No entanto, os modelos evolutivos estelares indicam inequivocamente que o Sol era aproximadamente 30% menos brilhante no início da história de nosso planeta (NEWMANN e ROOD, 1977), o que deixaria os oceanos abaixo do seu ponto de fusão por pelo menos 2 Ga (giga-anos ou 10⁹ anos). Esta possibilidade está em completo desacordo com todas as evidências geológicas que demonstram claramente a existência de água líquida 3,5 Ga atrás. Uma solução bastante aceita para este "Paradoxo do Sol pálido", proposta por OWEN et al. (1979) é a de admitir que a paleoatmosfera contivesse gases capazes de provocar efeito estufa, em especial o CO₂, em concentrações bem superiores às atuais.

Esta solução foi defendida por WALKER et al. (1981) ao salientarem que a função reguladora do ciclo carbonato-silicato tornava tais concentrações previsíveis, já que a temperatura da Terra, mantida neste período no regime de água líquida, tinha sua estabilidade garantida pelo teor de CO₂, mantido alto graças aos mecanismos de controle antagônico do ciclo.

O ciclo geoquímico do silicato-carbonato (UREY, 1951 e 1952, - ver ilustração na seção II.2), que controla os níveis de CO₂ ao longo de períodos extensos da história geológica do planeta, baseia-se na interação do CO₂ atmosférico, após sua dissolução na água, com minerais de silicato no solo. Utilizando o sal de cálcio como exemplo



Os íons solúveis fluem para os oceanos onde podem se combinar formando carbonato de cálcio



De acordo com a teoria da tectônica de placas, quando estes sedimentos oceânicos atingem as margens dos continentes e, penetrando no manto (subducção), são submetidos a condições de alta pressão e temperatura, os minerais de silicato são reformados e ocorre a liberação de CO₂ gasoso segundo a equação:



A este processo, que fornece CO₂ à atmosfera através das emanções vulcânicas, se denomina metamorfismo dos carbonatos ou reconstituição dos silicatos.

É importante notar que a etapa de ação do CO₂ sobre os silicatos, também chamada meteorização³ dos silicatos, depende fortemente da temperatura e também da precipitação e lixiviação que são favorecidos pelo aumento da mesma. Por outro lado, um aumento da concentração de CO₂ propicia um aumento na temperatura devido ao efeito estufa. Esta ação antagonica tem um efeito de equilíbrio sobre a temperatura da Terra, pois se, por exemplo, ocorre um desequilíbrio e a concentração de CO₂ aumenta muito, a temperatura aumentará, provocando um aumento na meteorização e na deposição de carbonatos, reduzindo assim a concentração de CO₂ e a temperatura. Na situação inversa, concentrações muito baixas de CO₂ fariam baixar a temperatura e conseqüentemente a taxa de meteorização dos silicatos, permitindo um aumento na concentração do CO₂ gerado pelo vulcanismo, que provocaria, por sua vez, um aumento de temperatura via efeito estufa.

Uma atmosfera sujeita a esta regulação térmica seria mantida a uma temperatura média não muito superior ao ponto de fusão da água. Nestas condições a concentração de vapor d'água estratosférico seria insuficiente para que houvesse, por fotólise, uma produção de oxigênio capaz de compensar o consumo deste gás pela oxidação dos gases vulcânicos e dos elementos reduzidos da crosta.

Os pormenores e características quantitativas deste modelo de estabilização climática foram extensivamente trabalhados por KASTING (KASTING e TOON, 1989; KASTING, 1993; e KASTING, 1997), ao desenvolver conceitos ligados à extensão e propriedades da zona habitável.

A verificação recente de que os níveis de CO₂ propostos são incompatíveis, na faixa de temperaturas propiciadas pelos modelos de

³ Os geólogos brasileiros costumam referir-se a este fenômeno, que designa os processos de desintegração das rochas e dos minerais por meio da ação dos agentes químicos e físicos do ambiente como 'intemperismo'. Preferimos aqui o termo 'meteorização', mais de acordo com o vocabulário geológico dos demais países de língua ibérica.

estabilização climática, com a ausência de siderita (FeCO_3) reprecipitada em perfis de meteorização fósseis conhecidos como paleossóis, levou a que se propusesse a necessidade da existência de outros gases estufa como componentes da atmosfera primitiva, com destaque para o metano (RYE et al., 1995).

Para OHMOTO (1999, 2004), entretanto, a ausência de siderita refletiria, não uma baixa concentração de dióxido de carbono em equilíbrio com minerais ferrosos, mas antes a fácil lixiviação do carbonato pelas águas pluviais ricas em CO_2 .

Também SHELDON et al. (2001) questionaram a validade do uso deste paleobarômetro de CO_2 , baseado no equilíbrio entre a siderita e o silicato de ferro em paleossóis. Os resultados obtidos decorreriam, em sua opinião, da produtividade do solo mais que de condições atmosféricas.

Por outro lado, em consonância com o citado trabalho de RYE, a sugestão da presença do metano como estabilizador da temperatura na atmosfera primitiva foi retomada por SAGAN e CHYBA (1997) que defenderam a possibilidade de que uma atmosfera contendo este hidrocarboneto pudesse ser estabilizada por uma névoa orgânica, proveniente da sua oxidação (ou desidrogenação) fotoquímica parcial. Esta névoa seria capaz de proteger os compostos orgânicos ou a vida nascente dos efeitos nocivos da radiação ultravioleta.

Este modelo foi estendido por PAVLOV et al. (2000) e por CATLING et al. (2001) para incluir a idéia de que esta oxidação do metano acarretaria, em longo prazo, a própria transformação da atmosfera num ambiente oxidante, pois este processo ocorreria com perda de hidrogênio para o espaço.

A descoberta do fracionamento independente de massa dos isótopos do enxofre (FARQUHAR et al., 2000), foi também aventada recentemente como evidência em favor de condições não-oxidantes para a atmosfera primitiva, porque somente poderia se dar a partir de reações ocorridas no meio atmosférico e com o concurso de compostos de enxofre em diferentes graus de oxidação.

A natureza das reações responsáveis por este fracionamento aguarda ainda comprovação experimental e a expectativa de que o seu sinal, expresso na alteração entre as proporções entre os vários isótopos do enxofre, seria perdido por sua homogeneização numa atmosfera oxidante, é desmentida pela existência do mesmo sinal em rochas recentes. Além disto, a ausência do fracionamento independente de massa, que também é observada em rochas arqueanas, indicaria, ou a oscilação entre condições atmosféricas oxidantes e anóxicas, ou a inadequação do método como indicativo do grau de oxidação da atmosfera (WATANABE et al., 2005).

Comparando os três grandes planetas terrestres à luz do conceito de Zona Habitável teríamos por conseguinte que, para um planeta como Vênus, com temperatura acima do regime de água líquida haveria algum excesso de oxigênio na atmosfera devido à fotólise do vapor d'água presente. Em Marte a fotólise é muito baixa, mas a atmosfera ainda é ligeiramente oxidante, graças ao pouco consumo de oxigênio pelos elementos reduzidos da crosta tendo em vista fatores tais como a ausência de vulcanismo e de água em estado líquido. A Terra primitiva, em que estes fatores teriam um papel fundamental, teria, ao contrário, mantido, segundo esta visão, uma atmosfera fracamente redutora, que seria composta de nitrogênio, dióxido de carbono, gases nobres e pequenas quantidades de vapor d'água, e gases redutores como o hidrogênio ou o monóxido de carbono.

I.6 - A Atmosfera Oxidante.

Foi o próprio ARRHENIUS, proponente do conceito da atmosfera redutora quem, em 1910, alertou para a possibilidade de que a geração abiótica de oxigênio molecular tenha precedido, na história de nosso planeta, a produção fotossintética, graças aos mecanismos gravitacionais de perda de hidrogênio.

Mais adiante, TAMMANN (1924), retomou esta idéia, sugerindo que este oxigênio se originaria graças à dissociação térmica do vapor d'água.

GOLDSCHMIDT (1933) aceitou a possibilidade, criticando entretanto o mecanismo proposto e defendendo, em seu lugar, que o processo correto teria sido a fotodissociação da água nos estratos mais elevados da atmosfera, tal como já imaginado por ARRHENIUS. Os fundamentos matemáticos desta visão foram lançados por HARTECK e JENSEN (1948), e em seguida, reavaliados com mais rigor por KUIPER (1952).

Mais adiante, BERKNER e MARSHALL (1965) e BRINKMANN (1969) desenvolveram alguns aspectos quantitativos da idéia, tendo este último defendido a tese de que a produção fotolítica de oxigênio ao longo da história da Terra seria suficiente para explicar não somente a composição de nossa atmosfera como também o grau de oxidação da crosta. Seus cálculos foram mais tarde contestados por WALKER (1977), com base nos trabalhos de HUNTEN (1973) que introduziam novos conceitos à compreensão dos processos de perda de hidrogênio na atmosfera.

Esta posição, que é atualmente defendida pelos partidários da atmosfera fracamente redutora foi, entretanto, duramente criticada por CARVER (1981), que considerou improvável que a paleoatmosfera tivesse exibido a peculiar combinação de perfis de temperatura e padrões de circulação que produz a estratosfera extremamente seca da atmosfera atual.

Do ponto de vista da biologia, já em 1953, o entomologista J.W.S. PRINGLE havia sugerido, embora sem se referir à atmosfera, que a presença de oxigênio livre no ambiente primordial poderia ter sido um pré-requisito para a própria origem da vida por permitir o surgimento de uma 'atividade química dinâmica'.

Algum tempo depois, em 1960, Melvin CALVIN foi mais além, defendendo explicitamente a atmosfera oxigênica. Assinalou, como evidência, o fato de que a biossíntese das clorofilas constituía claramente um ramo derivado na seqüência sintética que conduz às

hemes (estruturas presentes na hemoglobina e citocromos), o que sugeria que a evolução do aparato fotossintético dependia do desenvolvimento prévio das estruturas catalíticas do tipo porfirínico que são associadas à catálise oxidativa.

Lembrando também a importância da camada de ozônio, chamou atenção para o fato de que, se podíamos conceber o desenvolvimento de uma vida heterotrófica protegida dos raios ultravioleta, no abrigo das águas profundas, a possibilidade de utilização da luz visível para permitir o desenvolvimento das conversões fotoenergéticas primitivas que levariam ao desenvolvimento da fotossíntese estaria grandemente prejudicada pela necessidade de exposição dos organismos ao UV.

A concepção de uma atmosfera primordial redutora encontrou igualmente entre os geólogos uma minoritária porém tenaz oposição. Neste sentido, vale mencionar, sem a preocupação de arrolar exaustivamente, os trabalhos de DAVIDSON (1963, 1964, 1965), DIMROTH e KIMBERLEY (1976) e DIMROTH e LICHTBLAU (1978), MCLENNAN e TAYLOR (1980), GRANDSTAFF (1980), GAY e GRANDSTAFF (1980), CLEMMY e BADHAM (1982), CANUTO et al. (1982, 1983), WINDLEY (1984), PHILLIPS et al. (1987), PALMER et al. (1987, 1989), PHILLIPS e DONG (1994), ZHOU et al. (1995), BARNICOAT et al. (1997), PHILLIPS e LAW (1997, 2000), PHILLIPS et al. (2001) e LAW et al. (2002), em que as evidências geológicas de condições oxidantes no Arqueano são amplamente discutidas, questionando a certeza costumeira e dogmática da maioria.

Esta corrente de pensamento tem recebido mais recentemente, com especial referência aos trabalhos de DIMROTH e KIMBERLEY, a contribuição vigorosa das investigações de Hiroshi OHMOTO e seus colaboradores (1996, 1997; WATANABE, 1997; 1999, 2001; YAMAGUCHI, 2001; BEUKES et al., 2002; 2004, 2005), que apontam de forma inequívoca para uma história atmosférica marcada por níveis consistentemente altos de oxigênio.

Estes trabalhos reúnem uma massa expressiva de evidências e considerações teóricas a atestar, não somente a ação de oxigênio

livre como também a presença precoce de ciclos geoquímicos idênticos àqueles que atuaram na formação dos terrenos fanerozóicos. Abstem-se, contudo, de indicar, ou mesmo sugerir, a origem do oxigênio na atmosfera arqueana.

O fato é que muitas vezes os sinais da existência de ambientes oxidantes na ecosfera primitiva são interpretados como representativos de oásis oxigênicos subaquáticos (FISCHER, 1965; CHAPMAN e SCHOPF, 1983; KASTING, 1993), chegando mesmo a sugerir uma gênese extremamente precoce da fotossíntese oxigênica (ROSING e FREI, 2004).

É imperioso, por conseguinte, para que estes dados impliquem uma formulação distinta da evolução da ecosfera e não simplesmente uma mudança de cronograma, que a idéia de uma origem fotolítica e, portanto, abiótica, do oxigênio desta atmosfera primitiva seja enfatizada.

Este é também o entendimento de Kenneth M. TOWE (1978, 1981, 1983, 1985, 1987, 1990, 1991, 1994, 1996, 2000, 2001, 2002), a quem coube explorar de maneira ampla o significado de uma provável existência de oxigênio livre já muito cedo na história da Terra, bem como sua anterioridade com relação à evolução da fotossíntese oxigênica, sob a perspectiva das suas implicações nas etapas iniciais do surgimento do mundo orgânico.

Levantando algumas das objeções mais contundentes aos pontos-de-vista tradicionais, que precluem a presença do oxigênio molecular em concentrações significativas, desafiou a ciência a reconsiderar as teorias clássicas acerca das condições determinantes da origem e da evolução primitiva da vida.

Uma das conseqüências mais importantes do oxigênio livre na atmosfera seria o de propiciar a formação da camada de ozônio, cuja inexistência criaria sérios obstáculos ao desenvolvimento de moléculas prebióticas complexas (proteínas e ácidos nucléicos), pois os ambientes interestaduais de desidratação e evaporação, que são tradicionalmente considerados próprios a sua síntese, seriam também aqueles mais expostos à ação danosa dos raios ultravioleta.

Segundo TOWE, a possibilidade de formação de polipeptídeos estaria assim grandemente comprometida, pois as ligações peptídicas formadas durante a exposição evaporativa estariam aí expostas também à destruição pelo ultravioleta, e, quando em proteção subaquática, estariam sujeitas à hidrólise espontânea, dificultando o alongamento sustentado de cadeia

Partindo já dos primeiros registros geológicos, TOWE levanta, com grande detalhe, evidências inequívocas da presença de oxigênio livre em nossa atmosfera, com especial ênfase para as formações ferríferas bandadas, que são tradicionalmente tomadas como evidência da transição, a partir da atmosfera redutora, para nossas condições atuais.

De acordo com as visões clássicas do ambiente arqueano, o oxigênio de origem fotossintética produzido pelas cianobactérias é consumido pelo ferro reduzido (Fe^{++}) dissolvido nos oceanos e precipitado sob forma de óxido férrico, enquanto a atmosfera é mantida anóxica. O estudo pormenorizado das características destes depósitos revela, entretanto, que não há nada, seja em sua composição química, seja em sua distribuição geográfica ou temporal, que autorize esta interpretação.

Para TOWE, a semelhança das razões entre o carbono reduzido e o ferro oxidado nos sedimentos arqueanos e aquelas encontradas em depósitos recentes sugere, para o período, um papel relevante para a reciclagem aeróbica do carbono da biomassa para a atmosfera.

A reavaliação do papel do oxigênio livre na atmosfera primitiva levou TOWE a elaborar um modelo, chamado "atmosfera úmida - oceano tardio" coordenando os fatos por ele levantados.

De acordo com este modelo, o efeito estufa, com potencial de fuga, é proporcionado pela presença de água e CO_2 na atmosfera. O CO_2 é removido pelas reações de meteorização da superfície. A água é fotolisada fornecendo O_2 para a oxidação do ferro e do enxofre e permitindo o escape de hidrogênio. Este escape estaria expresso na diferença atualmente verificada entre a composição isotópica média da água oceânica e da água juvenil, proveniente do interior do planeta.

A análise do teor de deutério em águas procedentes destes dois reservatórios planetários demonstrou que o hidrogênio da água do manto contém 15 % a menos do isótopo pesado em relação à água dos mares (KOKUBU et al., 1961).

A composição isotópica da água juvenil foi determinada em sua origem condrítica na formação do planeta (ANDERS e OWEN, 1977). Como não é concebível um mecanismo que tenha como resultado a perda preferencial de deutério ou o enriquecimento em prótio das águas do manto, parece claro que a mudança ocorreu na água dos oceanos. O mecanismo mais provável para este fracionamento seria o escape preferencial do prótio após a fotodissociação da água na alta atmosfera.

Está implícito neste modelo que a Terra teria perdido uma quantidade de água correspondente a uma proporção substancial de seus oceanos e teria, desta forma, mantido uma atmosfera com teor significativo de oxigênio livre, antes que este elemento viesse a ser produzido pela via fotossintética.

I.7 - Tipos Atmosféricos.

O avanço do conhecimento científico acerca da composição da atmosfera primitiva da Terra depende da harmonização das evidências geológicas e físicas a respeito das características deste ambiente com a possibilidade concreta de ter aí surgido e evoluído o mundo orgânico.

A questão básica do grau de oxidação dos elementos atmosféricos tem mantido bioquímicos e geólogos em trincheiras opostas há várias décadas. Os primeiros, rejeitando enfaticamente a possibilidade da presença do oxigênio livre na atmosfera, os segundos, admitindo e propondo discussões de caráter quantitativo (CANUTO et al., 1982, 1983). De acordo com TOWE, a visão da Terra primitiva coberta por uma "sopa primordial" oceânica sob uma atmosfera mais ou menos redutora, era, já em 1983, cada vez menos certa. Evitando o confronto, porém, após apresentar as evidências geológicas da presença de oxigênio livre na atmosfera, ressalva de seus efeitos a "oxidação de componentes atmosféricos tais como o CH_4 e NH_3 ".

Deve-se esta divergência ao fato de que a eficiência de síntese de compostos orgânicos por processos abióticos, a partir de possíveis componentes atmosféricos, depende criticamente de seu grau de redução (WHITTET, 1997).

As crescentes evidências em favor de uma atmosfera não-redutora têm trazido à baila a apreciação de outras possíveis fontes de compostos orgânicos, tais como cometas, micrometeoritos e grãos de poeira, que seriam capazes de fornecer quantidades consideráveis de compostos de carbono (ORÓ, 1961 e LAZCANO ARAUJO et al., 1981). A maioria dos compostos trazidos, entretanto, é de difícil aproveitamento, mesmo por organismos já evoluídos e com ampla capacidade bioquímica.

Tabela I.7.I - Características dos tipos atmosféricos.

<i>Tipo Atmosférico</i>	<i>Composição</i>	<i>Fixação dos Elementos</i>		<i>Camada de Ozônio</i>	<i>Estabilidade</i>
		<i>C</i>	<i>N</i>		
Altamente Redutor	CH₄, NH₃, H₂O, H₂	+++	+++	-	-
Fracamente Redutor	CO₂, N₂, H₂O, H₂, CO	+	+	-	+++
Oxidante	CO₂, N₂, H₂O, O₂	+++ (subaquática)	+++	+++	+++

O modelo clássico de atmosfera altamente redutora tem a seu favor a grande disponibilidade dos elementos atmosféricos para a síntese prebiótica. É, também, compatível com a antigüidade e continuidade do regime de água líquida devido à acentuada retenção de calor por efeito estufa propiciada por seus componentes.

Sua possibilidade de existência em nosso planeta é, no entanto, altamente questionável devido à fácil destruição de seus componentes por fotólise (KUHN et al., 1979, KASTING, 1982). Outra dificuldade importante é a instabilidade dos próprios compostos orgânicos sintetizados dada a impossibilidade de formação da camada de ozônio. A plausibilidade da transição para uma atmosfera oxidante é também, como vimos, bastante problemática.

A proposta da atmosfera fracamente redutora tem a seu favor, além da estabilidade de seus componentes, mecanismos eficientes de preservar o planeta num regime estável de temperatura acima do ponto de congelamento da água, fator essencial para a continuidade do mundo biológico.

Seu caráter pouco reduzido é próprio à preservação da matéria orgânica frente à possibilidade de oxidação destrutiva, e não é impeditivo da posterior transição a nossas condições oxidantes atuais.

É duvidoso, porém, que houvesse a possibilidade da formação de camada de ozônio. Quanto à fixação de componentes atmosféricos, pode-se dizer que são restritas as possibilidades oferecidas por este modelo permitindo a incorporação do carbono oriundo do CO₂ atmosférico. Neste sentido, uma rara proposta interessante é a da síntese fotoquímica do formaldeído (PINTO et al., 1980).

Também no caso do N₂ as possibilidades de fixação são muito pequenas e só recentemente foi proposto um processo plausível (NAVARRO-GONZÁLEZ et al., 1998).

A idéia de uma atmosfera primitiva oxidante tem como méritos a estabilidade de seus componentes e o fato de propiciar, desde logo, a existência da camada de ozônio. O regime de água líquida é inerente à proposta, que pressupõe temperaturas bastante altas.

A fixação atmosférica do carbono esbarra em limitações semelhantes ou maiores que a atmosfera fracamente redutora, acentuadas talvez, dependendo do teor de oxigênio livre, pela facilidade de oxidação de quaisquer produtos que viessem a ter aí um tempo de permanência muito grande.

A fixação subaquática, por outro lado, que poderia envolver a redução do íon HCO₃⁻ no meio aquoso ou a adição de dióxido de carbono a moléculas já existentes, com subsequente redução, seria favorecida pelas temperaturas mais altas e também por uma elevada concentração de CO₂.

A elucidação pormenorizada destes processos constituiria assim um dos fundamentos de uma química protobiológica⁴ compatível com este modelo de ambiente primitivo.

⁴ A opção pelo termo "protobiológico" ao invés do comezinho "prebiótico", de etimologia híbrida, deve-se à noção de que, ao preferir uma referência à vida primitiva, expressa no prefixo "proto-", no lugar de uma alusão à anterioridade em relação à vida, subentendida pela anteposição de "pré-", evita-se uma definição explícita de um momento mais ou menos preciso para o início da vida, que seria, forçosamente, arbitrária.

A fixação do nitrogênio pode ocorrer sem problemas, devido à relativa facilidade de formação de óxidos de nitrogênio por combinação direta dos elementos na atmosfera, tal como ocorre hoje em dia. Este processo oxidativo de fixação de nitrogênio não excluiria a possibilidade de uma fixação redutiva subaquática, precursora dos processos biológicos de assimilação deste elemento, fornecendo diretamente o íon amônio ao meio.

Os materiais necessários à constituição dos primeiros sistemas protobiológicos estariam a salvo, pois mesmo sob uma atmosfera oxidante, o meio aquoso, rico em íons redutores, pode proporcionar proteção adequada da matéria orgânica frente à possibilidade de oxidação destrutiva.

A evolução da atmosfera teria se dado de forma bastante simples, já que não teria havido uma transição de tipo atmosférico, mas apenas um aumento gradual da proporção de oxigênio de origem fotossintética com relação ao gerado por fotólise.

I.8 - Atmosfera e Ecopoesse.

Os modelos de estabilização climática, que servem de base à proposição de uma atmosfera fracamente redutora para a Terra primitiva, constituem inegavelmente uma síntese bastante abrangente dos mecanismos geológicos responsáveis pela continuidade do regime de água líquida em nosso planeta.

Fornecem-nos, por exemplo, sem detrimento da eventual participação de outros fatores, uma base racional para compreender a reversão das glaciações proterozóicas.

É significativo pois, que, em sua quase totalidade, os pesquisadores devotados ao estudo da história da vida em nosso planeta estejam divididos entre aqueles que defendem de forma irrestrita a atmosfera fracamente redutora e os que, influenciados pelos modelos clássicos, gostariam apenas de vê-la um pouco mais redutora.

Observe-se, entretanto, que a simples existência de alguns dos mecanismos geológicos envolvidos nestes modelos não implica necessariamente a presença de uma atmosfera redutora. Significa tão somente que, mesmo recebendo do Sol uma quantidade menor de energia, a Terra ainda poderia manter, graças ao acúmulo de CO₂ na atmosfera, temperaturas médias um pouco superiores ao ponto de fusão da água. Estas temperaturas, como já visto, permitiriam somente uma escassa produção de oxigênio de origem fotolítica.

A utilização dos modelos de estabilização climática para a formulação tentativa de uma atmosfera arqueana ou mesmo priscoana, é certamente bem menos promissora.

Em primeiro lugar, a própria idéia de que o "Paradoxo do Sol pálido" deva necessariamente ter uma solução fundamentada na composição atmosférica tem sido criticada (GRAEDEL, 1991). Além disto, modelos recentes de evolução estelar sugerem a possibilidade de que o "Sol pálido" jamais tenha existido (WUCHTERL e KLESSEN, 2001; SCHILLING, 2001).

Mais grave, entretanto, é que não se pode deixar de questionar até que ponto os mecanismos geológicos que compõem os modelos de estabilização climática são contemporâneos dos períodos em que deveriam estar mais atuantes. Isto porque tais mecanismos presumem tanto para a litosfera quanto para a atmosfera uma configuração morfológica e dinâmica muito próxima da atual.

O pleno funcionamento do ciclo de UREY, por exemplo, depende da existência de superfícies emersas relativamente extensas para os processos de meteorização, e de mecanismos eficientes de subducção característicos de uma distribuição litosférica do tipo 'continental'.

As variantes destes modelos que incluem o metano como gás estufa costumam inclusive recorrer a uma origem biogênica para este composto, dada a total improbabilidade de uma produção abiótica de grandeza expressiva. Isto as torna logicamente inúteis para a compreensão do período anterior ao surgimento dos organismos metanogênicos.

Torna-se assim muito mais relevante buscarmos, para compreender o surgimento dos processos característicos da vida, a descrição de um ambiente primitivo, tanto atmosférico como litosférico e hidrosférico, que se articule com a própria história do nosso planeta.

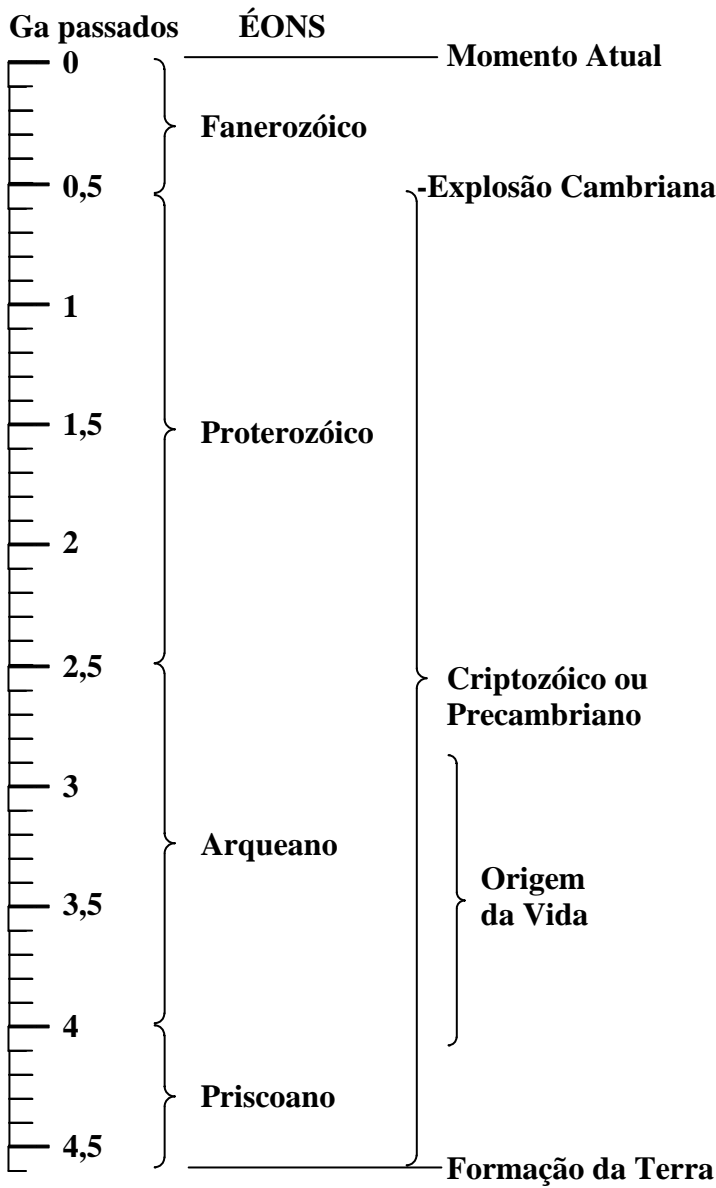
Muito embora algumas evidências paleontológicas e geoquímicas amplamente reconhecidas que situavam os primórdios da vida na Terra no início do período arqueano (SCHOPF, 1993; MOJZSIS et al., 1996) tenham sido recentemente questionadas (BRASIER et al., 2002; ZUILEN et al., 2002, GARCÍA-RUIZ et al., 2002, 2003, BRASIER et al., 2004), há bastante consenso para o fato de que já em meados deste mesmo período os principais ramos do mundo vivo já se encontravam estabelecidos, indicando que as condições necessárias ao seu surgimento devem remontar ao início do Arqueano, ou mesmo ao Priscoano.

As concepções formuladas a respeito da origem da vida, raramente tentaram atribuir os fenômenos envolvidos a um momento preciso, e muito menos procuraram situá-lo cronologicamente. Dada a indeterminação que caracteriza não somente as condições como até mesmo o próprio conceito de vida, parece prudente posicionar a origem da vida num período amplo, entre o final do éon priscoano, a partir do início do regime de água líquida na Terra, e os primeiros dois terços do éon arqueano.

Seja como for, é necessário recuar mais ainda, ao processo de formação da Terra, para compreendermos os possíveis fatores que determinaram o advento destas condições.

Neste sentido, é útil apresentar uma escala de tempo geológico, que incluirá apenas dois dos principais eventos que a marcaram após sua formação: a 'Origem da Vida', também inferida pelo fracionamento isotópico do carbono indicativo de processos biológicos (SCHIDLOWSKI, 1988, 2001); e a 'Explosão Cambriana', que trouxe consigo o registro fossilífero abundante da vida complexa, multicelular.

ESCALA DE TEMPO GEOLÓGICO EM GIGA-ANOS (Ga)



Está bem estabelecido teoricamente que a Terra formou-se por um processo de acreção, em que vários protoplanetas foram formados pela sucessiva agregação de planetesimais situados na região dos planetas terrestres. Esta fase teria culminado com um grande impacto, dando origem ao sistema Terra-Lua, e teria sido acompanhada da formação de uma proto-atmosfera originada dos componentes voláteis presentes nestes corpos ou trazidos posteriormente por impactadores mais tardios.

Esta proto-atmosfera seria constituída basicamente de vapor d'água e teria uma pressão de aproximadamente 100 bar (MATSUI et al., 1986). Outra consequência destes impactos seria o aquecimento do planeta acima do ponto de fusão dos silicatos, que formariam então um oceano de magma cobrindo todo o planeta. Nesta proto-atmosfera teria ocorrido o grande episódio de escape hidrodinâmico que deu origem à atual composição de nossa provisão de gases nobres.

Findo o período principal de acreção dos planetesimais, e encontrando-se nosso planeta em estado de fusão, o intenso degasamento de seu interior constituir-se-ia basicamente de vapor d'água, hidrogênio, dióxido de carbono e, em menor quantidade, nitrogênio. Com perda gravitacional do hidrogênio e a condensação do vapor d'água, o dióxido de carbono e o nitrogênio tornar-se-iam, daí em diante, os constituintes dominantes na composição gasosa da atmosfera.

É razoável imaginar que, logo antes de a Terra estar suficientemente fria para inaugurar-se o regime de água líquida, evento cuja ocorrência é estimada a 4,4 giga-anos passados (WILDE, 2001), uma proporção significativa do carbono do planeta estivesse em sua atmosfera sob forma de CO_2 , formando uma densa atmosfera com grande capacidade de retenção de calor. Esta suposição se baseia na impossibilidade de qualquer quantidade apreciável de carbono retornar à litosfera sob forma de carbonatos, em face da instabilidade térmica destes compostos e também porque a formação dos mesmos é característica do regime de água líquida.

O carbono restante, não-atmosférico, estaria ainda no magma e na recém-formada litosfera em suas formas reduzidas, constituindo principalmente carbeto⁵, e seria um remanescente, ainda não oxidado pelo vapor d'água, da provisão original de carbono do planeta, somado ao carbono constituinte do material condritico de aporte recente.

A proposição de uma densa atmosfera pós-acrecional composta predominantemente de dióxido de carbono é coerente com a composição bruta dos elementos voláteis em nosso planeta e com a história comparada da formação dos planetas terrestres.

As possíveis propriedades desta atmosfera "venusiana" foram discutidas por vários autores. Os modelos teorizados por KASTING (KASTING e ACKERMANN, 1986, 1987; KASTING, 1988 e 1995) rechaçam, entretanto, fatores que permitiriam o desenvolvimento de características oxidantes em nosso planeta, acentuando que o aumento da temperatura determinado pela maior retenção do calor solar não é suficiente para que o teor de vapor d'água estratosférico permita a geração de uma quantidade de oxigênio que compense o seu consumo pelos sumidouros litosférico e vulcânico.

Cálculos menos conservadores, mas ainda assim implicando baixos níveis de oxigênio foram elaborados por ROSENQVIST e CHASSEFIÈRE (1995) e SELSIS et al. (2002), em estudos focalizando o significado de uma possível detecção de sinais de componentes atmosféricos em planetas extra-solares e sua relação com a existência de vida nos mesmos.

A elaboração de um modelo teórico apresentando as semelhanças entre a perda praticamente total da água por fotólise ocorrido em Vênus e um processo bem mais brando, mas da mesma

⁵ Os compostos binários do carbono com metais já foram chamados 'carburetos', designação há muito repudiada no meio científico, mas ainda corrente no comércio. Os termos 'carbeto' e 'carboneto' têm sido utilizados como equivalentes. Aqui preferimos 'carbeto' para evitar qualquer confusão com os 'carbonatos', a que também nos referiremos com frequência.

natureza, sofrido pela Terra, poderia harmonizar a evolução histórica das atmosferas dos planetas terrestres e as evidências de uma atmosfera oxidante ao longo de todo o nosso passado geológico.

No que nos interessa em especial, viria ao encontro da necessidade imperiosa da presença do oxigênio livre no ambiente primitivo para o surgimento dos processos metabólicos e do mundo biológico - tema de que nos ocuparemos com mais detalhe ao longo deste livro.

Neste sentido, o estabelecimento de uma atmosfera oxigênica poderia ser favorecido por três tipos de fatores.

Em primeiro lugar pelo incremento da produção abiótica de oxigênio, decorrente de uma história planetária de temperaturas elevadas. Mesmo deixando de lado a possibilidade de o “Sol pálido” jamais ter existido, o processo de resfriamento da Terra pode ter sido bem mais lento que o comumente admitido, e a atmosfera arqueana teria tido como componente importante o vapor d'água, que estaria assim mais exposto à fotólise.

Em segundo lugar, por uma produção modesta de gases redutores no degasamento dos magmas priscoano e arqueano.

E em terceiro, pela existência de processos eficientes capazes de evitar o acesso dos gases redutores de origem magmática ao meio atmosférico, seja ao inativá-los pela oxidação, seja por sua captura pelo meio aquoso.

No que diz respeito à história térmica de nosso planeta, que poderia explicar uma produção precoce importante de oxigênio fotolítico, há uma tendência a separar de forma muito rigorosa um período inicial, em que a atmosfera terrestre teria sido basicamente aquecida "por baixo", isto é, pelo calor emanado pela Terra, e um período posterior, em que as condições atmosféricas seriam determinadas exclusivamente pela radiação solar, quando vários fatores poderiam contribuir para a sobreposição destes períodos.

Um fator que tem recebido grande atenção é o de que, durante todo o Priscoano, nosso planeta teria sido alvo de grandes impactos de corpos extraterrestres que teriam causado a evaporação total ou parcial

dos oceanos primitivos. Esta suposição está fundamentada na natureza e na idade das crateras lunares, que sugerem fortemente que também a Terra tenha recebido tais impactos, e em muito maior intensidade, dado o enfocamento gravitacional. Uma nova interpretação da cronologia destes eventos já sugere entretanto, efeitos bem menos drásticos que os que tem sido admitidos (RYDER, 2003)

Não há, de qualquer maneira, porque supor que os resultados dos impactos sobre os dois astros fossem idênticos, porque para a Terra, dispondo de uma crosta ainda muito tênue, que cederia ante os grandes impactos, e de uma densa atmosfera, que amorteceria os pequenos, seria razoável supor que o resultado deste bombardeamento tivesse um caráter menos local, distribuindo-se pelas camadas superiores do manto, e causando um retardo no processo de resfriamento.

Mesmo os efeitos sobre a hidrosfera seriam mitigados pelo fato de que, sob a densa atmosfera, a evaporação seria limitada pelo próprio incremento de pressão que dela decorreria.

A idéia de que o período de impactos tenha uma importância fundamental na história térmica do planeta não implica assim necessariamente que o estabelecimento do regime de água líquida tenha sido precedido por muitas idas e vindas ou que significativas parcelas dos oceanos tenham momentaneamente sido vaporizadas.

Outro aspecto importante é o fato de que a maior proximidade da Lua pode ter contribuído significativamente para a manutenção de uma temperatura alta devido ao aquecimento causado pela dissipação da energia proveniente da fricção das marés (TURCOTTE et al., 1977).

Além disto, a fragilidade da crosta oceânica teria permitido o surgimento freqüente de áreas extensas de contacto com o magma com ampla condução do calor geotérmico para a hidrosfera.

Todos estes fatores contribuiriam para que o fluxo de calor do interior da Terra influenciasse de forma efetiva a composição atmosférica durante um intervalo de tempo bem maior que o que é geralmente admitido.

A ligação entre o estado de oxidação dos gases emanados na atmosfera e do magma de onde provêm é de reconhecida importância.

No passado, com bases puramente teóricas, propunha-se que o núcleo de nosso planeta teria se formado tardiamente já que o processo de acreção teria se dado de modo não violento e que a fusão dos componentes planetários só teria ocorrido mais adiante, quando o interior da Terra teria sido fundido pelo decaimento radioativo. Por conseguinte, a fugacidade de oxigênio do manto arqueano, que expressa o seu grau de oxidação, estaria próxima à do tampão ferrowustita, onde estão em equilíbrio o óxido de ferro (II), FeO, e o ferro metálico, Fe (HOLLAND, 1962). Seu caráter redutor determinaria a formação de gases redutores a partir dos elementos atmófilos.

Corroborando, entretanto, a idéia de uma gênese precoce do núcleo terrestre (STEVENSON, 1983), decorrente do modelo de formação de nosso planeta por meio de um período de grandes impactos, as evidências geoquímicas indicam, de forma cada vez mais conclusiva, que não há qualquer razão para supor que os compostos voláteis degasados neste período contivessem um teor significativo de gases redutores (CANIL, 1997 e 1999, e DELANO, 2001).

Além disto, o estudo comparativo de amostras do magma proveniente de vários ambientes tectônicos, desde o Arqueano até o presente (CANIL, 2002) sugere que o manto terrestre já se encontrava (desde pelo menos aproximadamente 3,5 Ga atrás) no mesmo grau de oxidação da atualidade, condições já antevistas por KASTING et al. (1993) como evidências de uma atmosfera oxidante.

A fluidez e o alto conteúdo de água no magma seriam talvez fatores adicionais desfavoráveis à produção de gases redutores, pois o próprio vapor d'água pode agir, àquelas temperaturas, como oxidante em suas reações com compostos atmosféricos e litosféricos.

Devemos, é claro, admitir o fato de que o volume total de gases emanados pelo manto arqueano seria significativamente mais importante que o atual, determinando talvez, apesar da concentração modesta, uma produção total expressiva de gases redutores. Isto

difícilmente alteraria, entretanto, as características gerais do meio atmosférico.

Em primeiro lugar, dada a conformação física do planeta, destituído de massas continentais, muito provavelmente com uma superfície oceânica envolvendo-o quase inteiro (ARNDT, 1999) e com um vulcanismo disperso e amplamente disseminado, boa parte dos gases vulcânicos seria descarregado diretamente na hidrosfera.

Ainda quando emitidos por vulcões terrestres, os gases vulcânicos solúveis tais como o H_2S e o SO_2 teriam um baixo tempo de residência na atmosfera por consequência do alto teor de umidade, e seriam rapidamente levados à hidrosfera pelas chuvas.

A existência de um mecanismo análogo de depleção do oxigênio atmosférico pela chuva após sua transformação em H_2O_2 ou outras espécies superoxidadas (KASTING, 1984), é altamente improvável nestas condições, em função da baixa estabilidade térmica das mesmas.

Isto limitaria os gases redutores presentes na atmosfera apenas ao hidrogênio H_2 - perdido para o espaço, o monóxido de carbono (CO), e, possivelmente, o metano (CH_4).

A possível coexistência de uma pequena proporção de CO e, talvez mesmo, de algum CH_4 , com uma atmosfera oxigênica primitiva não deve ser considerada de forma nenhuma um fato anômalo. A presença destes gases redutores não obstará ao caráter marcadamente oxidante da atmosfera dada sua reatividade relativamente baixa, sobretudo quando comparada à do oxigênio. Os gases redutores permaneceriam, neste caso, numa situação de equilíbrio estacionário ditado pela concentração de oxigênio produzido fotoliticamente, a sua própria produção litosférica e a cinética da reação entre eles.

Com a perspectiva da detecção de sinais biológicos no espaço sideral, o caráter 'fora-de-equilíbrio' deste tipo de composição atmosférica tem sido considerado, de forma um tanto dogmática, uma indicação segura da existência de vida num determinado planeta. Esta suposição, enunciada por LEDERBERG (1965) com base na composição de nossa atual atmosfera e na origem biogênica da maior

parte de seus componentes redutores e oxidantes, poderia, porém, com muito mais propriedade, referir-se, não à existência da vida, mas a sim a de seus pré-requisitos.

A presença de diferenças de potencial eletroquímico é fundamental para movimentar os engenhos metabólicos dos organismos, e a coexistência de gases redutores com o oxigênio na atmosfera seria assim simplesmente uma consequência, não obrigatória, da existência destes potenciais num determinado planeta, manifestada na composição atmosférica.

Como apenas os gases vulcânicos redutores insolúveis, como o CO, poderiam ceder elétrons para compensar a perda na fotólise atmosférica da água, haveria um acúmulo de oxigênio, que viria assim a atingir uma pressão parcial bastante elevada, imprescindível para que a oxidação da litosfera e hidrosfera pudesse fornecer ao compartimento atmosférico o fluxo de elétrons determinado pelas taxas de fotólise.

A oxidação direta da litosfera seria de pequena importância devido à pouca superfície de contacto com as escassas terras emersas.

Nos mares priscoanos e arqueanos, a baixíssima solubilidade do oxigênio em água a temperaturas altas, além de tornar necessária uma concentração maior deste gás na atmosfera, implicaria inicialmente uma fronteira de potencial eletroquímico razoavelmente nítida entre o domínio oxidante da atmosfera e o domínio redutor da hidrosfera. Estes limites só se tornariam mais difusos de forma gradativa, acompanhando a lenta queda da temperatura dos oceanos, e evoluindo, ainda no Arqueano, no sentido de um oceano superficialmente oxidante contendo grandes bacias anóxicas. Estes bolsões redutores, ricos em sulfeto de hidrogênio, seriam alimentados sobretudo pelo influxo de íons procedentes da litosfera, e muito provavelmente recobriam ainda uma boa extensão dos soalhos oceânicos até fins do éon proterozóico (CANFIELD, 1998, ANBAR e KNOLL, 2002).

Além de tornar plausível a geração de oxigênio por fotólise, a existência de uma atmosfera densa, composta basicamente de dióxido

de carbono, é relevante sob o aspecto térmico, por afastar completamente qualquer possibilidade de glaciação planetária no período e permitir a vigência permanente do regime de água líquida na superfície da Terra.

A retenção de calor decorrente da constituição desta atmosfera poderia também justificar a evolução primitiva dos organismos com características termofílicas, tais como muitos dos que ocupam a base da árvore filogenética do mundo biológico, e que hoje estão confinados a ambientes muito específicos, como as fontes termais.

Com esta perspectiva SLEEP et al. (2001) investigaram os fatores determinantes do clima na Terra primitiva buscando avaliar a possível duração das condições de temperatura em que vivem estes organismos, isto é, em torno de 100 °C.

Seus cálculos, baseados no balanço entre os processos em que o CO₂ é liberado na superfície ou na atmosfera, considerados fontes, e aqueles em que o CO₂ é incorporado ao oceano de magma ou ao manto, ou sorvedouros, apontam para um período bastante curto na escala geológica, atingindo no máximo os 20 Ma.

O sorvedouro importante seria a formação dos carbonatos por alteração (ou carbonatação) da crosta oceânica consolidada. Haveria além disto no ambiente um excesso de dióxido de carbono com relação ao necessário para converter a crosta, e ocorreria a seguir a pronta subducção da crosta carbonatada. Do dióxido de carbono contido nesta crosta, uma fração seria incorporada ao manto e outra retornaria à superfície. Da diferença entre estas frações resultaria, ao longo do tempo, uma queda no tamanho do reservatório superficial e um acréscimo ao reservatório magmático de CO₂. Para SLEEP et al. a queda seria num primeiro momento, ou seja, quando a temperatura estivesse ainda muito alta (i. e. $T > 230$ °C), bastante lenta. Esta fase poderia ter durado dezenas ou mesmo centenas de milhões de anos terminando somente quando o manto superior já se encontrava suficientemente frio para que a subducção se tornasse eficiente. No período correspondente à faixa de temperaturas dos organismos termofílicos (60 °C – 110 °C), por contraste, a subducção poderia

ter causado a eliminação completa do CO₂ contido no reservatório superficial em menos de 1 Ma (mega-ano ou 10⁶ anos).

Há, porém, uma grande controvérsia a respeito dos mecanismos geológicos reinantes no ambiente arqueano já que muitas observações indicam que os desenvolvimentos tectônico e magmático no período seriam inteiramente distintos dos processos modernos (HAMILTON, 1998). Além disto, considerações teóricas sugerem fortemente que dado à temperatura mais elevada, resultariam uma menor viscosidade do magma e a menor coerência mecânica da crosta oceânica originando um regime tectônico bastante peculiar, onde apenas o manto subjacente seria sujeito à subducção (HOFFMAN e RANALLI, 1988). O fato é que não há qualquer certeza a respeito da antigüidade dos processos modernos de subducção, e as evidências de já estarem minimamente operantes, mesmo no Arqueano tardio ou no Proterozóico, são muito escassas.

Diante do grau de incerteza que caracteriza o conhecimento atual da geologia arqueana, parece muito difícil querer limitar a um período geologicamente tão curto a vigência das condições em que vivem os organismos termofílicos e por conseguinte estabelecer que seu habitat atual não se relaciona de alguma maneira com sua história evolutiva. É, mais ainda, pouco concebível que um resfriamento da ordem de 100 °C a 150 °C na superfície terrestre pudesse ocorrer como consequência de uma súbita transição entre os mecanismos não-eficientes e outros, totalmente-eficientes, de subducção da crosta oceânica.

Além disto, SLEEP et al. partem da idéia de que houve um momento inicial em que todo o CO₂ estava na atmosfera, desprezando a possibilidade de um processo mais dinâmico, com fontes de carbono juvenil atuantes, seguidas mais tarde pela regeneração do dióxido de carbono, reciclado pelo ciclo de UREY, agindo paralelamente ao progresso da ação dos sorvedouros oceânicos.

Outro aspecto importante é que ainda que pudéssemos ter indícios da existência de mecanismos eficientes para a subducção da crosta oceânica no início do Arqueano, é altamente improvável que

esta crosta, gerada sob uma atmosfera contendo um grande excesso de CO₂ viesse a conter quantidades apreciáveis de carbonatos. Isto porque os carbonatos precipitados devido à ação deste oceano “carbônico” sobre a crosta tenderiam a ser ressolubilizados pelas condições ácidas determinadas, em parte, por este mesmo excesso. Por conseguinte, as superfícies subduzidas seriam muito provavelmente bastante pobres destes compostos.

A ressolubilização dos carbonatos alcalino-terrosos, acarretada pelo caráter ácido do oceano primitivo, contraria a idéia de que uma atmosfera rica em CO₂ daria necessariamente origem a extensos depósitos de carbonatos e conseqüentemente a um oceano empobrecido em Ca⁺⁺, que é, juntamente com os já citados estudos de paleossóis (I.5 – RYE et al., 1995), a principal base para a preferência atual pelo metano (CH₄) como gás-estufa pelos modelos de estabilização climática.

Não há, deste modo, qualquer contradição entre uma concentração alta de dióxido de carbono na atmosfera e a presença relativamente abundante de gesso evaporítico observada nos sedimentos arqueanos (BUICK e DUNLOP, 1990), que pressupõe uma concentração elevada de cálcio nos oceanos. Nem tampouco se deve esperar obrigatoriamente a carbonatização dos soalhos oceânicos (SLEEP e ZAHNLE, 2001), ou qualquer acúmulo exorbitante de carbonatos alcalino-terrosos em rochas da mesma época, malgrado a presença, em grande concentração na hidrosfera, dos íons necessários à sua formação.

Outro dado que se opõe à idéia de um resfriamento rápido no início do Arqueano é a estimativa de temperatura na superfície dos oceanos por meio do termômetro de ¹⁸O em depósitos de sílex (KNAUTH, 1992; KNAUTH e LOWE, 2003) que indica um resfriamento gradativo de ~90 °C a ~10 °C na temperatura média da superfície terrestre ao longo dos últimos 4 bilhões de anos. Foi verificado além disto que este decréscimo gradual apresentava uma notável correspondência com o surgimento das ramificações filogenéticas que correspondem à origem dos organismos

hipertérmofilos, termófilos e mesófilos, deduzidas a partir do seqüenciamento do ARNr 16s, o que permitiu inclusive a elaboração de um termômetro filogenético para a história de nosso planeta (SCHWARTZMAN e LINEWEAVER, 2003, 2004).

I.9 - Partição inicial dos elementos biogênicos.

São denominados elementos biogênicos, além do hidrogênio e do oxigênio que compõem a água, o carbono, o nitrogênio, o enxofre e o fósforo, devido a sua importância fundamental na composição dos organismos vivos.

Durante o processo de acreção, a fusão e vaporização dos componentes do material condrítico que constituía o grande número de planetesimais situados na região terrestre teria determinado a partição inicial dos elementos biogênicos, ou seja, a distribuição destes elementos entre uma fase fluida compacta, o “oceano de magma”, que daria origem à atual litosfera, e o envoltório gasoso que daria origem às atuais atmosfera e hidrosfera.

Lembrando que, dada a alta temperatura, superior ao ponto crítico da água, esta partição precede o estabelecimento do regime de água líquida na Terra, e cada um dos elementos poderia apresentar, de acordo com suas propriedades físicas e sua reatividade, formas litosféricas e formas atmosféricas.

As formas litosféricas são oriundas da fusão do material condrítico e são constituídas de compostos binários formados pela associação dos elementos biogênicos, de características eletronegativas, com elementos metálicos, com propriedades eletropositivas.

Este tipo de associação explica a retenção parcial do carbono e do nitrogênio na fase densa, comparativamente à dos gases nobres, facilmente perdidos por degasamento seguido do escape hidrodinâmico, conforme descrito por PEPIN (1989).

As combinações possíveis para estes elementos, que teriam evitado esta perda, seriam, para o nitrogênio, os nitretos iônicos ou

intersticiais, e para o carbono, o carbono elementar e os carbeto metálicos, também iônicos ou intersticiais.

Não-metais como o carbono e o nitrogênio costumam reagir com elementos eletropositivos formando compostos iônicos, que podem ser tidos como a combinação de uma porção aniônica e uma porção catiônica bem definidas. Entretanto, estes não-metais muitas vezes são suficientemente pequenos para ocupar os interstícios da estrutura cristalina do elemento eletropositivo. Estarão assim formando compostos intersticiais, distribuídos aleatoriamente nos espaços disponíveis da trama metálica, como uma solução sólida. Constituem, entretanto, combinações bem caracterizadas, de proporções definidas, com o metal que os abriga (como em Fe_3C).

Tabela I.9.1 - Compostos Binários dos Elementos Biogênicos

Elemento	Composto Binário Iônico	Nome	Exemplos	Produtos da ação do vapor d'água	Produtos de oxidação ulterior
O	M_2O	Óxido	FeO , Na_2O , K_2O , CaO , MgO	-	-
S	M_2S	Sulfeto	FeS	SO_2	SO_3 , H_2SO_4
N	M_3N	Nitreto	Fe_3N_2	N_2	NO , NO_2
P	M_3P	Fosfeto	Fe_3P_2	H_3PO_4 (s)	
C	M_4C , M_2C_2	Carbeto	Fe_3C , CaC_2	CO_2 , CO	CO_2 (de CO)

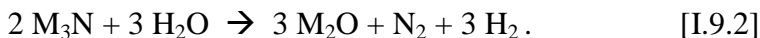
Obs: os hidretos não são termicamente estáveis à temperatura do magma.

A simplicidade destes compostos contrasta com a riqueza de combinações familiares aos conhecedores da mineralogia. Ocorre que, em temperaturas mais elevadas, as associações estáveis, a que se pode atribuir o caráter de composto quimicamente definido, tendem a se resumir àquelas formadas por transformações de maior energia, como as que unem elementos eletronegativos e eletropositivos de forma simples. Tal como nos compostos binários ora descritos.

Os modelos teóricos de formação do planeta sugerem ainda que a elevada pressão do vapor d'água atmosférico levaria secundariamente a sua solubilização nos silicatos líquidos do magma a partir de onde esta água sofreria degasamento durante todo o restante da história do planeta.

O degasamento dos elementos a partir de componentes litosféricos é responsável pela sua importância na constituição atmosférica, e é produto da ação oxidante da água sobre os mesmos. Atinge basicamente o carbono e o nitrogênio, mas ocorre também com o enxofre.

A ação da água sobre os nitretos e carbeto daria então origem ao CO_2 e N_2 acumulados na atmosfera segundo as equações-exemplo:



Um aspecto interessante é que, tal como hoje, o CO_2 é um dos principais produtos do degasamento. Atualmente porém, origina-se, provavelmente em sua maior parte, da metamorfização dos carbonatos sedimentares.

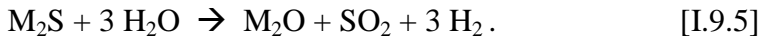
A oxidação do carbono elementar pelo vapor d'água forneceria igualmente dióxido de carbono:



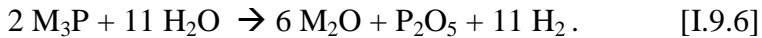
A formação de monóxido de carbono por intermédio das mesmas reações é também concebível.



Também os sulfetos poderiam contribuir com a composição atmosférica:



A ação da água sobre os compostos binários do fósforo daria origem ao anidrido ou ao ácido fosfórico, compostos não-gasosos.



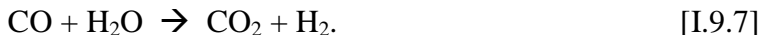
Estas reações determinariam a formação gradativa de uma atmosfera tendo como componentes predominantes, além da água, o CO_2 e o N_2 , com uma menor proporção de SO_2 e CO .

O hidrogênio produzido nestas reações seria facilmente perdido por escape gravitacional. Compostos hidrogenados tais como os hidrocarbonetos provenientes de fontes extraterrestres seriam decompostos e oxidados. A ação conjunta de fatores térmicos e fotoquímicos daria origem a um ambiente claramente oxidante.

O próprio vapor d'água, mais estável que a maioria dos compostos de hidrogênio, seria decomposto por fotólise, fornecendo oxigênio.



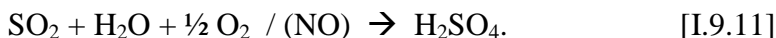
É também concebível uma oxidação ulterior de alguns dos componentes atmosféricos. O monóxido de carbono poderia ser oxidado mesmo pela água.



Os óxidos de nitrogênio NO e NO₂ podem surgir por combinação direta dos elementos que os constituem, presentes na atmosfera:



A oxidação do dióxido de enxofre fornece facilmente trióxido de enxofre que se associa fortemente ao vapor d'água formando ácido sulfúrico em reação catalisada por NO.

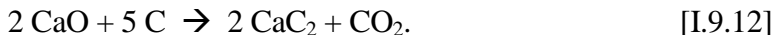


O progressivo resfriamento tem como conseqüência a gradual solidificação da crosta, que contribui com a preservação parcial dos compostos binários, inclusive os carbetos, contra a ação oxidante da água do magma.

A reserva de carbono reduzido pode inclusive ter recebido uma contribuição importante pelo aporte do material condrítico de planetesimais tardios.

Entretanto, a possibilidade de preservação de compostos orgânicos anteriormente existentes nos planetesimais deve ser descartada, porque as condições físicas reinantes provocariam a sua fácil decomposição.

O carbono, porém, tanto na forma elementar quanto como componente de hidrocarbonetos de alto peso molecular, pode deslocar o oxigênio de muitos óxidos metálicos, como, por exemplo, o cálcio, formando também carbetos.



Os carbetos podem interagir com o nitrogênio atmosférico formando cianetos e cianamidas, como nos exemplos seguintes:

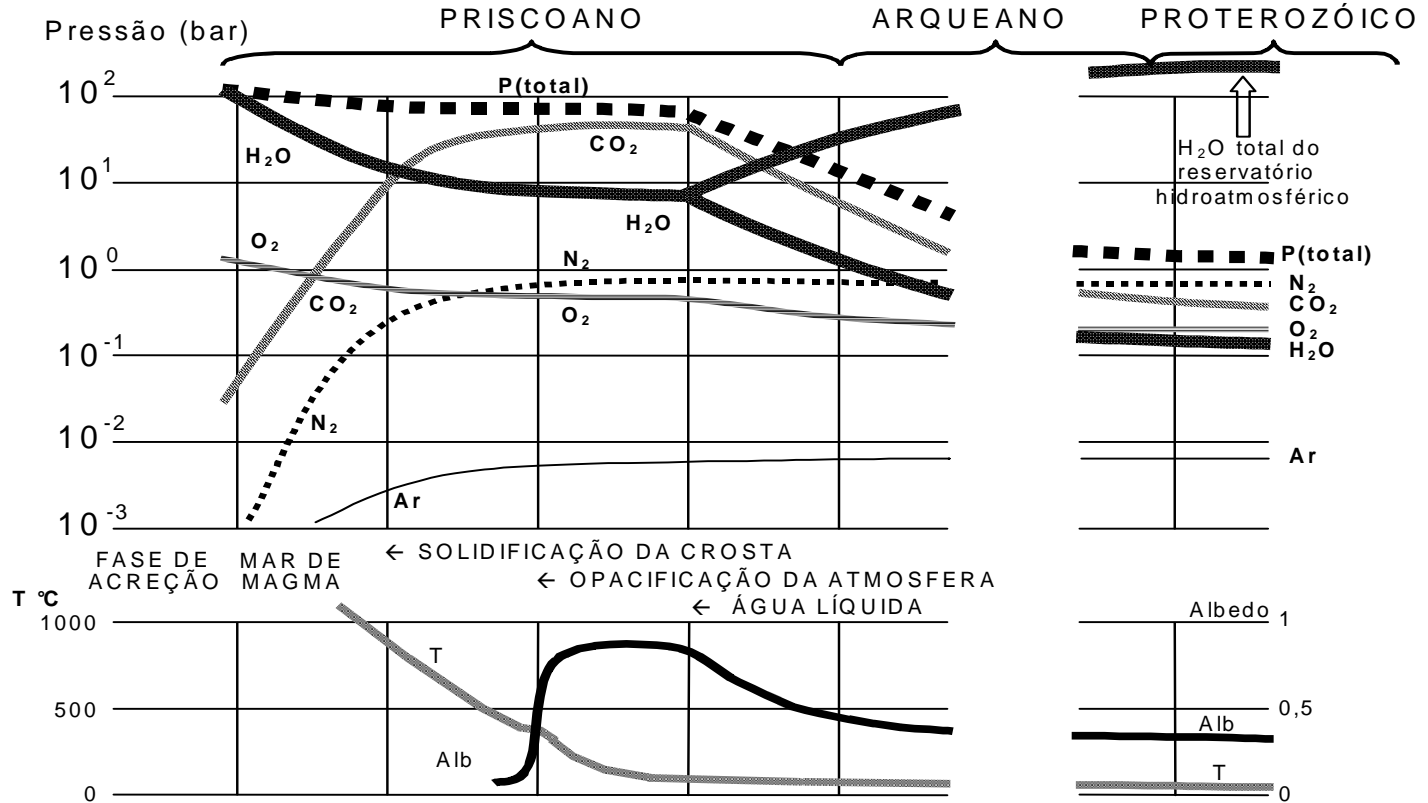


Numa etapa posterior ocorre a opacificação da atmosfera, devida à formação de H_2SO_4 e ao resfriamento abaixo do ponto crítico da água. A Terra passa assim a refletir para o espaço a maior parte da energia recebida do sol. Aumenta a albedo do planeta que com isto resfria-se mais rapidamente. Logo, o vapor d'água gerado pelo vulcanismo passa a também se condensar e se acumular na atmosfera e nosso planeta torna-se densamente encoberto por nuvens, refletindo ainda mais a energia solar. A pressão de CO_2 atinge neste momento seus valores máximos podendo ter suplantado os 60 bar. O período será encerrado pelo estabelecimento definitivo do regime de água líquida em nosso planeta, com o que se iniciará a acumulação de água no reservatório hidro-atmosférico e também o surgimento da divergência dos valores da razão D/H em relação ao reservatório litosférico.

O início da precipitação da água determinará o resfriamento da superfície até o ponto que permita o seu acúmulo em massas líquidas permanentes. A água precipitada, carregada de gases ácidos (sulfúrico, nítrico-nitroso e carbônico), começará a agir sobre os componentes da crosta.

EVOLUÇÃO DA ATMOSFERA PRIMITIVA DA TERRA

(Esboço Ilustrativo)



Com o início do regime de água líquida em nosso planeta, tem lugar a formação da massa oceânica. A composição deste oceano primitivo é determinada pela ação da água, enriquecida dos compostos atmosféricos solúveis, sobre a litosfera.

A precipitação intensa evita o acúmulo de gases como os óxidos de enxofre e o cloreto de hidrogênio, de procedência vulcânica, e os óxidos de nitrogênio, formados na própria atmosfera. Apenas o dióxido de carbono, por estar em grande excesso com relação a sua solubilidade em água, e os gases insolúveis como o nitrogênio e o oxigênio são agora componentes atmosféricos permanentes. A litosfera é pouco acidentada e tênue, composta predominantemente pela rocha basáltica, máfica ou ultramáfica (isto é, contendo proporções relativamente baixas de SiO_2), entrecortada por um vulcanismo intenso e disseminado.

A segregação da rocha félsica (com proporções elevadas de SiO_2), mais leve e menos fluida, que hoje compõe as placas continentais, só se faria mais tarde, e muito lentamente, durante o período arqueano. A rocha máfica em contacto com o oceano seria lixiviada, ou meteorizada, fornecendo ao oceano os seus componentes solúveis. Esta meteorização contribuiria também para um consumo parcial do dióxido de carbono atmosférico, provocando, ao longo de todo o período arqueano, uma expressiva queda na pressão atmosférica total.

II – MATERIA PRISTINA.

*Todas as forças vivas da matéria
Murmuravam diálogos gigantes...
[O MELRO, (1879)].*

ABÍLIO GUERRA JUNQUEIRO (1850-1923).

É de especial interesse o estudo das prováveis condições em que ocorreu a evolução dos compostos orgânicos na Terra primitiva.

Ao admitir um meio atmosférico contendo oxigênio livre, que é claramente impróprio à formação e à estabilidade de quaisquer compostos orgânicos, devemos igualmente excluir a possibilidade de tê-los recebido em quantidade significativa de fora da Terra, quer trazidos por bólidos, meteoritos, cometas, ou poeira cósmica. É aceitável, entretanto, que estes corpos tenham contribuído com um aporte em termos de carbono elementar.

O advento do regime de água líquida, entretanto, propicia o surgimento de um ambiente capaz de formar e abrigar os compostos orgânicos, não protegidos de uma forma absoluta frente à possibilidade de oxidação, mas dentro de um equilíbrio dinâmico em que o pólo oposto é constituído pelo poder redutor litosférico. Eis aí a importância de tentarmos conhecer a composição e a dinâmica de formação da hidrosfera nascente.

II.1 - Formação do oceano primitivo.

Vimos já que, graças aos processos de separação gravitacional dos elementos, a primitiva atmosfera terrestre acumularia uma grande concentração de elementos voláteis. A história da ação destes elementos sobre os elementos da litosfera determinará o curso da formação da hidrosfera e sua composição.

A pressão atmosférica elevada traz como consequência um aumento no ponto de ebulição da água, o que sugere que os mares primordiais tenham se formado a uma temperatura consideravelmente superior aos 100 °C. Somando-se à presença de outros componentes ácidos, a alta pressão de CO₂ provocaria, dado o aumento da sua solubilidade em água, o aporte para o oceano de uma grande concentração de íons oriundos da meteorização da crosta. Como principais constituintes da solução resultante teríamos, entre os cátions, o ferro ferroso (Fe⁺⁺), o cálcio, o sódio, o magnésio e o potássio. Entre os ânions, haveria uma muito clara preponderância dos

íons bicarbonato, originado pela própria dissolução do dióxido de carbono, e cloreto, seguidos de longe pelos íons fosfato ácido (H_2PO_4^-) e o sulfeto ácido (HS^-), todos de origem litosférica.

A tabela II.1.I sumariza a composição bruta da litosfera destacando o comportamento de cada um dos elementos mais abundantes frente à meteorização por uma hidro-atmosfera contendo um alto teor de CO_2 .

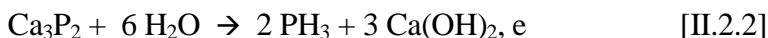
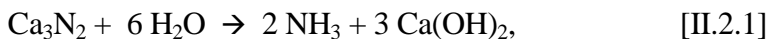
Tabela II.1.I – Ocorrência dos elementos mais abundantes na litosfera e seu comportamento frente a hidrosfera primitiva.

Elemento	Porcentagem	Comportamento
Oxigênio	O 46,60	Volátil *
Silício	Si 27,72	Insolúvel
Alumínio	Al 8,13	Insolúvel
Ferro	Fe 5,00	Solúvel
Cálcio	Ca 3,63	Solúvel
Sódio	Na 2,83	Solúvel
Potássio	K 2,59	Solúvel
Magnésio	Mg 2,09	Solúvel
Titânio	Ti 0,44	Insolúvel
Hidrogênio	H 0,14	Volátil
Fósforo	P 0,12	Solúvel
Manganês	Mn 0,10	Solúvel
Enxofre	S 0,05	Solúvel/Volátil
Carbono	C 0,03	Volátil
Total		99,47

Obs: As porcentagens, conforme MASON (1952), excluem os componentes da atual hidro-atmosfera. O oxigênio litosférico () está ligado a outros elementos formando óxidos, que exibem o comportamento descrito na tabela.*

II.2 - Compostos pioneiros.

A forma pela qual os elementos biogênicos - o carbono, o nitrogênio, o enxofre e o fósforo, têm ingresso na hidrosfera primitiva de nosso planeta é de especial relevância. Denominaremos 'aporte litosférico primário' o surgimento de compostos formados a partir destes elementos como decorrência da ação pioneira da água líquida sobre suas combinações minerais. A estas combinações chamaremos 'compostos pioneiros'. São compostos reduzidos, em oposição às formas oxidadas destes mesmos elementos que estariam presentes na atmosfera (salvo o fósforo, cujos óxidos não são voláteis). Por este processo são formados a amônia, a fosfina e o sulfeto de hidrogênio a partir dos nitretos iônicos, fosfetos e sulfetos respectivamente.



Os nitretos, cuja presença é presumida pela maior retenção do nitrogênio em nosso planeta com relação aos gases nobres, causada pela sua grande eletronegatividade, seriam decompostos pela água oceânica de acordo com a equação [II.2.1], enquanto no magma teria lugar a decomposição oxidativa [I.9.1.2]. O aporte do nitrogênio reduzido pode ter tido proporções modestas e não é ativo na hidrosfera atual, pois as rochas ígneas encontram-se virtualmente isentas deste elemento.

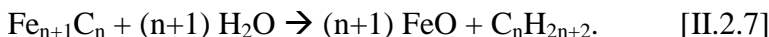
A hidrólise dos fosfetos [II.2.2] gera fosfina que é entretanto facilmente decomposta por oxidação formando o íon fosfato. A decomposição dos sulfetos [II.2.3] é o único destes processos que pode ocorrer no ambiente presente, apesar de exigir condições atualmente pouco comuns de acidez.

Entre os compostos de carbono produzidos por esta ação o principal é o acetileno, mas é também concebível a geração do cianeto de hidrogênio e a cianamida, que crescem também ao aporte de nitrogênio, dependendo da eficácia da formação prévia das combinações que lhes dão origem.



Os compostos de elementos biogênicos gerados pelo aporte litosférico primário descritos até aqui, todos eles gasosos com a exceção da cianamida (H_2NCN), são imediatamente incorporados à hidrosfera, e não à atmosfera, devido a sua grande solubilidade em água.

A ação do meio aquoso ácido sobre os carbetos intersticiais pode dar ainda origem a misturas de hidrocarbonetos de alto peso molecular, insolúveis, que se dispersariam na hidrosfera, formados de acordo com a equação:



A formação de hidrocarbonetos por hidrólise dos carbetos foi estudada com algum detalhe por BERTHELOT (1866) e por MENDELEIEV (1877) que atribuíram a reações deste tipo os processos geológicos de gênese do petróleo, sendo apoiados por vários de seus contemporâneos, notadamente MOISSAN e SABATIER (cf. KROPOTKIN, 1960).

A decomposição dos carbetos por hidrólise foi também, entre os primeiros pesquisadores a especular sobre a origem da vida, uma das fontes mais citadas para os compostos orgânicos primordiais. Curiosamente esquecida, em favor de possíveis fontes

atmosféricas ou extraterrestres, foi excepcionalmente revisitada num trabalho recente de CATALDO (2003).

Embora os geólogos inclinem-se atualmente, em sua grande maioria, pela idéia de que os grandes depósitos de hidrocarbonetos minerais provêm da decomposição de matéria orgânica de origem biológica, admitem de modo geral o fato de que há circunstâncias em que compostos reduzidos de carbono podem formar-se em nosso planeta sem a intervenção de seres vivos.

Os carbetos intersticiais podem originar-se tanto da dissolução imediata do carbono elementar ou de compostos reduzidos de carbono no ferro elementar contido no magma [II.2.8], como do carbono obtido pela redução do dióxido de carbono [II.2.9].



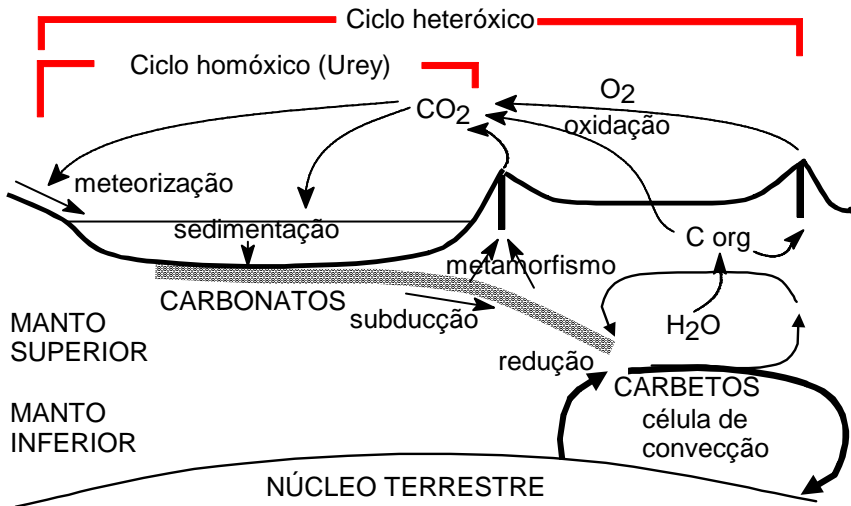
Estes processos seriam ainda ativos na atualidade, já que os carbonatos sedimentares em processo de subducção poderiam, além de ser metamorfizados nas regiões menos redutoras do manto, fornecendo dióxido de carbono à atmosfera de acordo com o ciclo de UREY, atingir regiões mais profundas onde predominam as formas menos oxidadas do ferro.

Os carbetos aí formados retornariam ao núcleo terrestre, juntamente com a grande massa de ferro reduzido, ou trazidos de volta às camadas superiores do manto, ricas em água, onde dariam origem, por simples hidrólise, a hidrocarbonetos, por oxidação parcial, ao monóxido de carbono, e por oxidação total, ao dióxido de carbono.

Como os compostos de carbono reduzidos assim formados poderiam, ao retornar à atmosfera, ser novamente oxidados a dióxido de carbono pelo oxigênio do ar, este grande ciclo do carbono que se constituiria seria intermediado, ao contrário do ciclo

de UREY, por compostos de carbono em diferentes estados de oxidação, podendo ser portanto designado como ‘heteróxico’.

CICLOS ABIÓTICOS DO CARBONO



Segundo o ciclo de UREY, a que denominaremos 'homóxico', a meteorização dos silicatos ocorre de acordo com o já enunciado anteriormente na equação [I.5.1]. A sedimentação é consequência da geração dos carbonatos insolúveis, em conformidade com a equação [I.5.2]. O metamorfismo dos carbonatos ocorre tal como mostrado na equação [I.5.3].

No ciclo heteróxico os carbonatos sofrem um metamorfismo redutivo, ou melhor, o dióxido de carbono que deles procede, é submetido a uma redução, conforme exposto na equação [II.2.9].

A ação não-oxidante da água sobre os carbetos, ou simples hidrólise, corresponde à equação [II.2.7] e o ataque oxidativo da água aos carbetos é descrito na equação [I.9.1].

A redução do dióxido de carbono procedente dos carbonatos sedimentares subduzidos, com a formação de carbetos intersticiais,

poderia também explicar o enriquecimento do núcleo planetário da Terra em carbono.

A presença do carbono como elemento mais leve em combinação com o ferro já foi proposta (WOOD, 1993) para justificar a densidade relativamente baixa do interior do nosso planeta, bem como o fato de que, comparadas a Vênus, ou ao material condrítico, as camadas superficiais da Terra apresentam-se bastante empobrecidas de carbono. Esta transferência de carbono para o núcleo terrestre dependeria atualmente de uma subducção relativamente profunda da crosta oceânica contendo carbonatos, mas poderia ter se processado já em eras geológicas primitivas mais superficialmente, devido à menor profundidade das composições minerais capazes de promover a redução do carbono.

Ao contrário dos carbetos intersticiais, a formação dos carbetos iônicos, cuja decomposição pode dar origem ao acetileno, deve ser considerada um processo exclusivo do planeta primitivo. Isto porque poderia ocorrer somente na presença de excessos localizados de carbono (provenientes, seja do aporte extraterrestre, seja do afloramento de hidrocarbonetos originados da decomposição dos carbetos intersticiais) em contacto com excessos dos óxidos leves dos metais alcalino-terrosos em temperatura suficientemente alta. Estas condições poderiam ser satisfeitas facilmente no período inicial da formação da crosta de nosso planeta.

Na Terra atual, por contraste, as condições de temperatura propícias à formação de carbetos só podem ocorrer a profundidades bem maiores onde não é possível a formação de excessos localizados seja de carbono, seja de metais alcalino-terrosos. Como o ferro é, de longe, o elemento metálico predominante nestas regiões, somente a síntese dos carbetos intersticiais é possível, e nunca a dos carbetos iônicos.

Os compostos pioneiros, oriundos da ação da água sobre as combinações minerais em que estavam associados os elementos biogênicos, constituirão assim algumas das principais espécies reativas do oceano primitivo.

Tabela II.2.I - Principais Espécies Reativas do Oceano Primitivo.

<i>Elemento</i>	<i>Nox</i>	<i>Origem Atmosférica</i>	<i>Origem Litosférica</i>	<i>Produtos na Hidrosfera</i>	<i>Formas Iônicas Alternativas</i>
Enxofre	+6	SO₃		H ₂ SO ₄	SO₄²⁻ , HSO ₄ ⁻
	+4	SO₂(+O₂→SO₃)		H ₂ SO ₃	SO ₃ ²⁻ , HSO ₃ ⁻
	+3,+2				S ₂ O ₄ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻
	0		S	S	
	-2		M₂S, MS	H₂S	S²⁻, HS⁻
Nitrogênio	+5			HNO ₃	NO₃⁻
	+4	NO₂			
	+3			HNO ₂	NO₂⁻
	+2	NO(+O₂→NO₂)			
	0	N₂(+O₂→NO)			
-3		M ₃ N, M ₃ N ₂	NH ₃	NH₄⁺	
Fósforo	+5			H ₃ PO ₄	H₂PO₄⁻ , HPO ₄ ²⁻
	+3			H ₃ PO ₃	H ₂ PO ₃ ⁻ , HPO ₃ ²⁻
	-3		M ₃ P, M ₃ P ₂	PH ₃	
Carbono	+4	CO₂		H₂CO₃	HCO₃⁻ , CO ₃ ²⁻
	(+4)		MNCN	H ₂ NCN	
	(+1)		MCN	HCN	CN ⁻
	(-1)		MC ₂	C ₂ H ₂	
Outros Elementos Litosféricos	+6		MO₃	HMoO ₄ ⁻	
	+5		M₂O₅	HVO ₃	
	+4		MO₂	Ce ⁺⁺⁺⁺	
	+3		M₂O₃	Fe⁺⁺⁺ , H ₃ BO ₃	
	+2		MO	Mg⁺⁺ , Mn⁺⁺ , Zn ⁺⁺ , Cu ⁺⁺ ,...	
Litoféricos	+1		M₂O	Na⁺ , K⁺ ,...	
	0		M₁(Fe,Cu)		
	0		X	Br ₂ , I ₂	
	-1		MX	F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻	

Obs: Em negrito as espécies de maior importância no ambiente Primitivo.

A tabela II.2.I apresenta, de forma panorâmica, as espécies moleculares presentes nesta concepção do oceano primitivo, destacando suas origens, espécies derivadas e formas iônicas alternativas, sendo algumas de ocorrência excepcional.

A decomposição dos compostos minerais instáveis diante da água, como os carbetos e os cianetos, teria, desta forma, constituído a fonte primária inicial de compostos orgânicos na hidrosfera primitiva.

A decomposição dos carbetos iônicos gerando acetileno [II.2.4] é, sem dúvida, a reação de maior importância. Alguns carbetos iônicos, formados em circunstâncias muito excepcionais, geram também outros produtos como metano, etano e alileno. A solubilidade do acetileno em água e suas propriedades reativas promoveriam a pronta hidratação deste hidrocarboneto, facilitada pelo pH ácido e pela presença de íons divalentes em solução, dando origem inicialmente ao acetaldeído. Em condições oxidantes, o acetileno poderia também sofrer uma oxidação parcial, fornecendo compostos tais como o ácido fórmico, o formaldeído ou o glioxal.

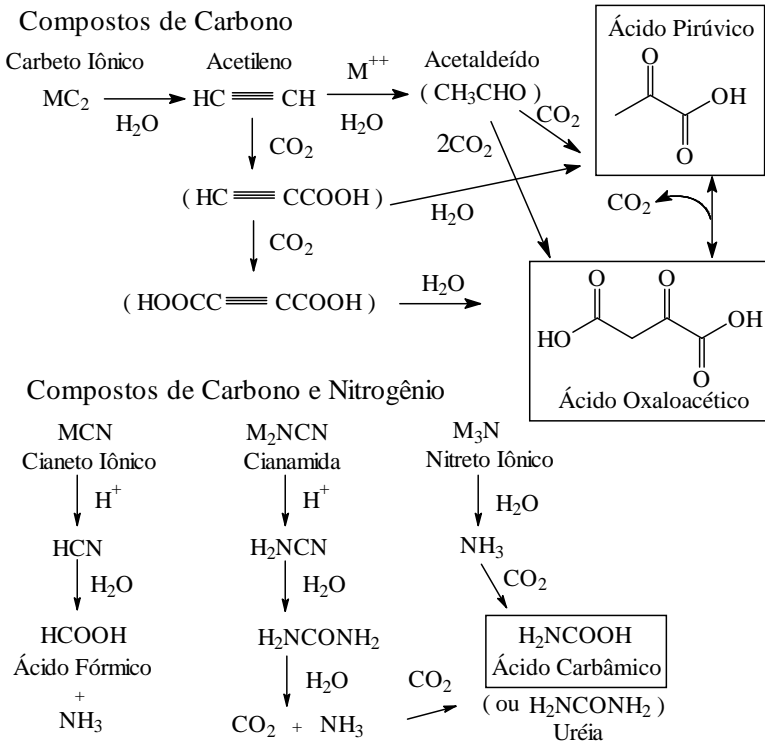
A hidratação catalítica do acetileno, mediada pela adição deste hidrocarboneto a sais de mercúrio, foi descrita originalmente por KUTSCHEROFF (1881), tendo se tornado subseqüentemente em processo industrial de grande importância. A utilização de outros metais divalentes como catalisadores foi pouco explorada, dado que o próprio KUTSCHEROFF (1909) obteve rendimentos baixos com cádmio e zinco. Com o magnésio a formação de aldeído foi apenas detectável após aquecimento a 100 °C por várias horas em tubo selado. Alguns experimentos realizados a temperatura e pressão mais altas lhe sugeriram entretanto a possibilidade de um aumento significativo na velocidade de reação.

A obtenção do acetaldeído é relevante já que, por suas propriedades químicas, pode ser tido como estrutura básica, ao menos hipotética, da incorporação primária de carbono reduzido na síntese protobiológica. Submetido em seguida ao processo de carboxilação (adição de CO₂), que é favorecido pela alta pressão de CO₂, forneceria diretamente os ácidos pirúvico e oxaloacético.

É também concebível que a carboxilação do acetileno preceda a hidratação, fornecendo os ácidos propinóico (ou propargílico, ou acetilenocarboxílico, $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{COOH}$) e butinodióico (ou acetilenodicarboxílico, $\text{HOOC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$), que por hidratação forneceriam os mesmos compostos.

Os ácidos pirúvico e oxaloacético ocupam uma posição central nas principais vias do metabolismo primário de todos os seres vivos. Partem destes compostos as vias de síntese de lipídeos, glicídeos e aminoácidos, além dos processos de decomposição aeróbica da matéria orgânica.

ESPÉCIES SIMPLES PROTOBIOLÓGICAS DO OCEANO PRIMITIVO



A formação de hidrocarbonetos de alto peso molecular pela decomposição dos carbetos intersticiais [II.2.7], poderá ter dotado a ecosfera, desde o início da evolução orgânica, de uma fase hidrofóbica, própria à acumulação de compostos complexos e de peso molecular mais alto e capaz de reter compostos anfífilos, tais como os fosfolípidos.

A decomposição dos compostos nitrogenados litosféricos (cianamidas [II.2.6], cianetos [II.2.5] e nitretos [II.2.1]), pode ter tido um papel bem menos importante do ponto de vista quantitativo, mas neste caso seria facilmente complementada pela fixação de nitrogênio de origem atmosférica.

II.3 - Características gerais do oceano primitivo.

O curso geral da evolução histórica composição da hidrosfera tem sido, nas últimas décadas, objeto de grande controvérsia (KEMPE e DEGENS, 1985; GROTZINGER e KASTING, 1993; MORSE e MACKENZIE, 1998), desafiando uma noção sustentada há muito tempo de que a proporção entre os íons componentes do meio marinho se manteve aproximadamente constante durante a história de nosso planeta (RUBEY, 1951).

O éon arqueano é inevitavelmente o menos conhecido. Isto porque a interpretação dos registros geológicos disponíveis, os evaporitos arqueanos, raros e altamente fragmentários, presta-se a formulações teóricas variadas.

Para o Proterozóico, surge a formulação de uma verdadeira 'idade-média' dos oceanos (CANFIELD, 1998), cuja existência era até então insuspeitada.

Mesmo durante o bem documentado período fanerozóico, ou seja, os últimos 540 milhões de anos, há fartas evidências de variações significativas na composição da água dos mares (LOWENSTEIN, 2000).

Inútil portanto opinar aqui sobre as características precisas de um hipotético 'oceano arqueano', que fatalmente teriam que

descrever a evolução de um ambiente complexo durante um gigantesco lapso de tempo.

Uma reconstituição útil de sua composição, em linhas gerais, entretanto, é possível. Com base na partição inicial dos elementos, podemos supor que o expressivo degasamento ocorrido durante a formação de nosso planeta precederia por certo a formação do oceano e teria fornecido à hidrosfera uma quantidade de componentes aniônicos que se manteria, ainda por muito tempo, dado que alimentada pelas emanções magmáticas, estequiometricamente superior aos cátions procedentes da crosta.

A composição inicial da hidrosfera decorreria da ação solvente da água, condensada a partir de uma atmosfera contendo uma concentração expressiva de componentes ácidos, e que teriam dado origem às espécies aniônicas (cloreto, bicarbonato, sulfeto ou sulfato), ao agir sobre o magma recém-consolidado, cuja composição elementar bruta seria semelhante à de nossa litosfera atual.

A solução resultante conteria os cátions determinados pela dissolução dos elementos solúveis da litosfera (tal como apresentados na tabela II.1.I), em proporções semelhantes a sua abundância.

Suporemos também que somente operaram a longo termo os processos que findariam por empobrecê-lo em metais alcalino-terrosos, transformados em carbonatos insolúveis, em ferro, depositado como óxido e em potássio, adsorvido pelas argilas, e, muito mais tarde, pela vegetação terrestre.

Num primeiro momento, a ampla solubilidade dos cátions divalentes propiciada pelo baixo pH, permitia a existência de quantidades expressivas dos íons ferro (II), cálcio e magnésio na hidrosfera e a concentração de potássio rivalizava com a de sódio, acompanhando suas concentrações litosféricas.

Embora inicialmente a concentração de íon cloreto tomado isoladamente pudesse superar a de todos os cátions somados, o alto grau de acidez assim determinado causaria a rápida extração dos

elementos catiônicos a partir dos silicatos depositados no soalho oceânico.

Este oceano ‘clorídrico’, embora concebível no período imediatamente posterior à sua formação, seria logo substituído por uma composição em que o carbono, geoquimicamente bem mais abundante que o cloro, seria o responsável pelo excesso aniônico.

As propriedades químicas do oceano seriam assim determinadas, durante a maior parte da história de nosso planeta, pela concentração relativamente alta de CO_2 e do íon bicarbonato, que, somados a outras espécies aniônicas, excederiam em muito a concentração de cátions.

A descrição deste ambiente em termos de pH é limitada pelo fato de que tal conceito está ligado ao produto de ionização da água à temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C}$. Podemos, entretanto supor que o comportamento dos íons neste sistema seria bastante semelhante ao que é exibido em valores de pH em torno, ou um pouco abaixo, do pK_a do ácido carbônico (6,37), tendendo para valores mais altos, próximos a 7,0, ou mesmo 7,5 nas áreas de maior contacto com a litosfera, onde haveria uma maior concentração de cátions.

Teríamos também a formação de um solvente de força iônica razoavelmente elevada. Tais características perdurariam durante boa parte da história geológica de nosso planeta, pois, enquanto houvesse um alto teor de CO_2 atmosférico, a deposição dos íons divalentes sob forma de carbonatos tais como o calcário e a dolomita, seria dificultada, devido à relativa solubilidade dos bicarbonatos correspondentes, e o efeito da diluição pela expansão do volume da massa líquida dos oceanos seria compensado pelo aporte contínuo de cátions eluídos da crosta. Estas condições garantiriam a presença simultânea em solução de espécies inorgânicas essenciais aos sistemas protobiológicos.

O fosfato, por exemplo, poderia coexistir em solução com altas concentrações de cátions polivalentes tais como o cálcio. Igualmente importante, seria a possibilidade da existência simultânea do ferro divalente e do íon sulfeto, o que garantiria um

aproveitamento eficaz do poder redutor da litosfera. O pK_a mais baixo do ácido carbônico em relação ao do ácido sulfídrico evitaria o empobrecimento acentuado no conteúdo do íon sulfeto em solução que poderia resultar da precipitação da pirrotita (FeS), e, aliado à alta concentração de ferro ferroso, de uma formação excessiva de pirita (FeS₂). Também neste sentido as atividades tectônica e vulcânica teriam um papel fundamental durante todo o período arqueano ao expor os elementos reduzidos do magma à dissolução no ambiente hidrosférico, mantendo-o rico em íons redutores.

II.4 - Agentes redutores.

O estudo do comportamento do ferro divalente, ou ferroso, e do sulfeto de hidrogênio em função da temperatura e do pH é de grande utilidade para a compreensão das propriedades redutoras do oceano primitivo. As demais espécies reduzidas da litosfera, além de estar presentes em quantidade diminuta, dificilmente teriam alguma função própria específica, no que diz respeito à capacidade de doar elétrons.

A equação de NERNST permite avaliar a variação dos potenciais de oxirredução em função de diferentes valores de concentração e temperatura.

Em sua forma mais simples é descrita com a seguinte expressão:

$$E_h = E_0 - (RT / z F) \ln ([RED] / [OX])$$

Onde E_h é o potencial de eletrodo real de um sistema e E_0 o potencial nas condições padrão. R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta, z é o número de moles de elétrons na equação e F a constante de FARADAY. $[RED]$ e $[OX]$ representam respectivamente as concentrações das espécies reduzida e oxidada participantes da reação.

Para estudarmos os valores numéricos que escrevem o comportamento dos íons a várias temperaturas é necessário substituir os termos **R** (= **8,316**) e **F** (= **96500**), e transformarmos os logaritmos naturais em logaritmos decimais (multiplicando por **2,3026**).

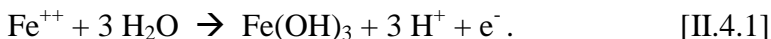
Temos assim que as concentrações e coeficientes das equações químicas serão multiplicados por um valor de:

$$(8,316 \times 2,3026 / 96\ 500) \times T = 1,9842924 \times 10^{-4} \times T,$$

que, por conveniência, designaremos como **GT**, onde **T** é a temperatura absoluta (**K**).

Os valores obtidos exprimem o desvio do valor real de **Eh** com relação aos potenciais padrão nas várias temperaturas.

A oxidação do Ferro divalente procede de acordo com a equação:



O potencial padrão **E₀** para esta equação é de + 1,06 V.
Por aplicação da equação de NERNST obteremos:

$$\text{Eh} = \text{E}_0 + \text{GT} \log [\text{H}^+]^3 / [\text{Fe}^{++}]$$

Como o **pH** = - log [H+]

$$\text{Eh} = \text{E}_0 - \text{GT} \log [\text{Fe}^{++}] - 3 \text{GT} \times \text{pH}$$

A oxidação do sulfeto de hidrogênio pode ter mais de um curso dependendo do produto que é formado. A utilização do poder redutor é mais completa na oxidação a sulfato, que se dá conforme a equação:



O potencial padrão E_0 para esta equação é de + 0,303 V.
Por aplicação da equação de NERNST obteremos:

$$E_h = E_0 - 10/8 GT \times \text{pH} \quad (+ GT [\text{SO}_4^{--}] / [\text{H}_2\text{S}] = 0)$$

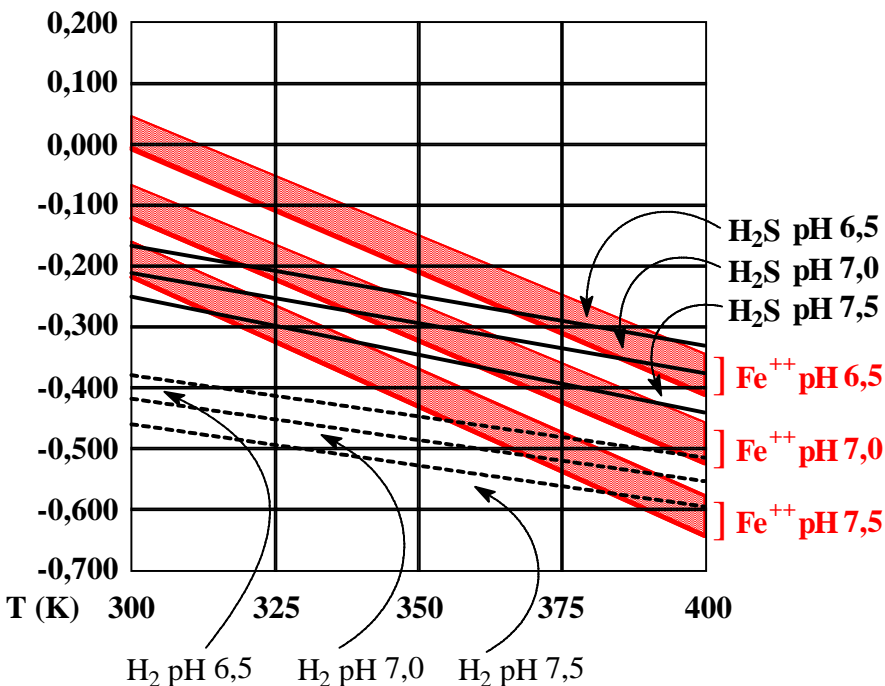
É interessante observar que o potencial de eletrodo do ferro varia conforme a sua concentração. No gráfico a seguir os potenciais de redução do ferro são representados por uma área hachurada, delimitada, para cada valor de pH, por uma linha superior representando a concentração de 0,01 M e uma inferior para os 0,1 M. São cifras indubitavelmente altas comparadas às concentrações médias dos oceanos, mas perfeitamente possíveis nas áreas de maior contacto com a rocha basáltica e, portanto, de maior atividade redutora e sintética. O potencial do enxofre não varia com a concentração devido ao fato de que a razão entre as espécies iônicas que contêm este elemento é unitária.

Embora ambas as espécies tornem-se mais redutoras com o aumento de temperatura o incremento é mais acentuado para o ferro divalente, de tal modo que para um valor de pH abaixo da neutralidade o ferro só será melhor redutor que o sulfeto a uma temperatura relativamente elevada. Entretanto, o período arqueano se caracteriza por temperaturas bastante altas, e mesmo nos períodos subseqüentes a precedência do ferro seria garantida pelos valores progressivamente mais altos de pH nos oceanos, que já nesta época poderiam, excepcionalmente, até ultrapassar os 7,5 (não ilustrado).

Podemos verificar também que, em condições extremas, a reta que descreve o potencial redutor do ferro chega mesmo a interceptar a do hidrogênio. Isto significa que em tais condições, e na ausência de sobrevoltagem, o íon ferroso poderia até mesmo reduzir a água a hidrogênio elementar. Desprezando, entretanto, estas possibilidades extraordinárias, consideraremos o potencial do hidrogênio como valor mínimo dos potenciais de oxirredução do meio protobiológico.

POTENCIAIS DE OXIDAÇÃO DO FERRO E DO ENXOFRE

Eh (V)



Embora esta visualização gráfica não corresponda a uma descrição precisa de caráter experimental do comportamento das duas espécies nas condições propostas, os efeitos de uma maior concentração ou temperatura evidenciam o fato de que o Ferro, muito mais abundante na litosfera por um fator de 100, teria sido o principal responsável pela manutenção das características redutoras do ambiente primitivo.

Uma evidência adicional seria fornecida pela natureza da fotossíntese não-oxigênica, em que o potencial redutor do enxofre, sob forma do íon bissulfeto (HS^-) ou de sulfeto de hidrogênio, é

suplementado por reações fotoquímicas, o que faz supor a sua derivação de um sistema quimiossintético movido por transições eletrônicas com potencial redutor maior.

Cumprir lembrar também que, provavelmente em razão de sua abundância, é ponto pacífico a importância primária do Ferro divalente como doador de elétrons no ambiente primitivo. Este confronto, aliás bastante simplificado, com as propriedades redutoras do sulfeto de hidrogênio, não visa contestar esta primazia, que parece mesmo fundamental ao estabelecimento de um sistema baseado na economia do poder redutor, mas sim estabelecer o papel de cada um dos íons neste sistema e delinear evidências a respeito das condições necessárias para que estes papéis diferenciados se estabelecessem.

A hipótese de o sulfeto de hidrogênio ser o principal agente redutor do oceano primitivo, como ocorreria provavelmente em temperaturas mais baixas, dificultaria em muito a possibilidade do estabelecimento dos sistemas de fixação de carbono e os limitaria quantitativamente.

Além disto, implicaria um consumo tendente a empobrecer o meio de um elemento essencial, já que oxidação do sulfeto de hidrogênio resultaria, em geral (na hipótese de oxidação mais eficiente, ou seja, de maior transferência de elétrons), na geração do íon sulfato, que, na presença de um excesso de cálcio, precipitar-se-ia sob forma de sulfato de cálcio. A existência de um redutor mais forte que o sulfeto, que impedisse sua oxidação em grande escala a sulfato, é consistente com a escassez ou ausência de gipsita verificada até 1,7-1,6 Ga atrás nos evaporitos precambrianos (GROTZINGER, 1989). Coaduna-se igualmente com a idéia de uma origem não biogênica (ou inorgânica) para os sulfetos sedimentares arqueanos (CANFIELD et al., 2000), inferida com base nos valores muito baixos de fracionamento de isótopos do enxofre que os integra.

A uma temperatura mais alta, o íon ferroso, gerado pela dissolução de minerais contendo ferro, elemento muitíssimo mais

abundante na crosta terrestre, seria o redutor mais forte, e geraria por oxidação o $\text{Fe}(\text{OH})_3$ insolúvel, que seria precipitado. A concentração de Ferro ferroso em solução seria mantida alta devido ao contato do material magmático aflorado nos soalhos oceânicos.

Relegado a um papel secundário, o sulfeto estaria sempre disponível para as inúmeras reações orgânicas que fazem uso do enxofre. Mesmo a oxidação total, que gera sulfato de cálcio pouco solúvel, não provocaria necessariamente uma depleção tão expressiva deste elemento num meio de alta força iônica e temperatura, o que afastaria a possibilidade de que viesse a assumir um caráter limitante.

O reconhecimento da importância das formas reduzidas do ferro e do enxofre como agentes redutores primários do meio protobiológico é justificado, além das evidências geoquímicas, pela observação da função exercida por compostos com ligações Fe-S formando estruturas cristalinas envolvidas em inúmeras reações de oxirredução no meio celular.

Agregados moleculares deste tipo estão presentes na totalidade dos organismos, e estão ligados às regiões ativas de moléculas importantes, tais como as ferredoxinas.

Estas observações deram credibilidade à idéia de que a oxidação de compostos de ferro e enxofre tendo como resultado a sua combinação mais oxidada, a pirita (FeS_2), pudessem dar origem a um metabolismo primitivo (WÄCHTERSCHÄUSER, 1988, 1990, 1994). Com efeito, o potencial redutor de uma interação específica proposta por este modelo, a do sulfeto de hidrogênio (H_2S) com a pirrotita (FeS), revelou-se suficiente para a promoção de uma grande variedade de reações semelhantes aos processos anabólicos dos organismos atuais (BLÖCHEL et al., 1992).

Porém, estes resultados experimentais evidenciam apenas que a síntese de compostos bioquimicamente relevantes pode ter ocorrido no meio aquoso. Dificilmente poderiam explicar a evolução de engenhos metabólicos, uma vez que o produto mais oxidado destes processos, que teriam ocorrido em condições

anaeróbicas, a pirita (FeS_2) , é incapaz de oxidar os compostos orgânicos formados.

A viabilidade de um sistema orgânico deste tipo, onde a síntese de compostos seria baseada no ciclo de Krebs reverso (que será discutido mais adiante com maior detalhe), fica assim seriamente comprometida pelo fato de que a energia auferida pelas reações características de um metabolismo anaeróbico é muito inferior à energia despendida nos processos sintéticos do ciclo.

Além do ferro divalente e do sulfeto, encontrávamos na hidrosfera ou em contato com ela, outros agentes redutores em quantidade relativamente pequena: o ferro elementar (Fe^0), contribuindo com o incremento da quantidade de ferro divalente, e o manganês (Mn^{++}), possivelmente com propriedades catalíticas específicas, como sugere sua ação em reações enzimáticas atuais.

Somam-se os compostos de nitrogênio (íons amônio e nitrito, além dos compostos orgânicos aminados), cujas funções como agentes redutores, ainda mais que as do enxofre, são de importância secundária.

Gases vulcânicos trazidos pelas chuvas tais como o H_2S , outros metais em estado reduzido, e hidretos tais como a fosfina, a arsina, o seleneto e o telureto de hidrogênio, podem também, embora em quantidades muito pequenas, ter tido aí alguma função como redutores.

II.5 - A fronteira oxidante.

A superfície oceânica, área de contacto entre a hidrosfera e a atmosfera, constituiu indubitavelmente, já desde o início do regime de água líquida na Terra, uma parcela bastante significativa da superfície total do planeta.

Um aspecto do oceano primitivo que sempre recebeu uma grande atenção é o da possibilidade de existência de importantes ambientes evaporativos nas regiões de contacto entre a superfície oceânica e a litosfera emersa.

A área interestual, a rocha exposta e os pequenos acúmulos clásticos, favoreceriam reações de desidratação e condensação a cada ciclo estual. Estes ambientes reuniriam condições ideais para abrigar reações de crescimento de cadeias. A natureza cíclica das marés reforça a suspeita de seu papel nos processos de síntese dos primeiros biopolímeros.

Também a gênese de compostos de alta energia e de sistemas cíclicos condensados tem sido aventada. A diferença menor de temperatura entre o oceano e o ponto de ebulição da água teria duplo efeito, de um lado favorecendo a evaporação, de outro evitando o ressecamento prolongado devido ao aumento da pluviosidade.

É verdade que este cenário, inicialmente proposto por BERNAL (1951), e que muitos consideram absolutamente necessário para dotar o mundo protobiológico destas possibilidades sintéticas, tem recebido críticas, já que muitos geólogos concebem, durante a maior parte do período arqueano, um planeta quase que inteiramente coberto pelos mares (ARNDT, 1999).

Estas objeções sugerem uma certa cautela ao atribuir às superfícies entre marés o papel central no sentido de contrabalançar a diluição da matéria orgânica no oceano primitivo, sendo mais razoável postular, no máximo, uma função subsidiária.

Qualquer que seja a cronologia do surgimento das terras emersas, é imperioso admitir que, sob uma atmosfera oxigênica, a área interestual seria sobretudo, uma grande superfície de exposição da matéria orgânica ao oxigênio atmosférico, por sua textura e pela turbulência que introduz na massa aquática.

A quase-insolubilidade do oxigênio em água a temperaturas mais altas reforçaria a importância deste papel, pois obstaria a que tanto a oxidação da matéria orgânica como a oxidação direta do ferro ferroso ou do sulfeto de hidrogênio ocorresse diretamente, no seio do ambiente aquoso oceânico.

A mobilidade desta massa oceânica, ditada pelo ciclo das marés, propiciaria a exposição de toda a variedade orgânica à

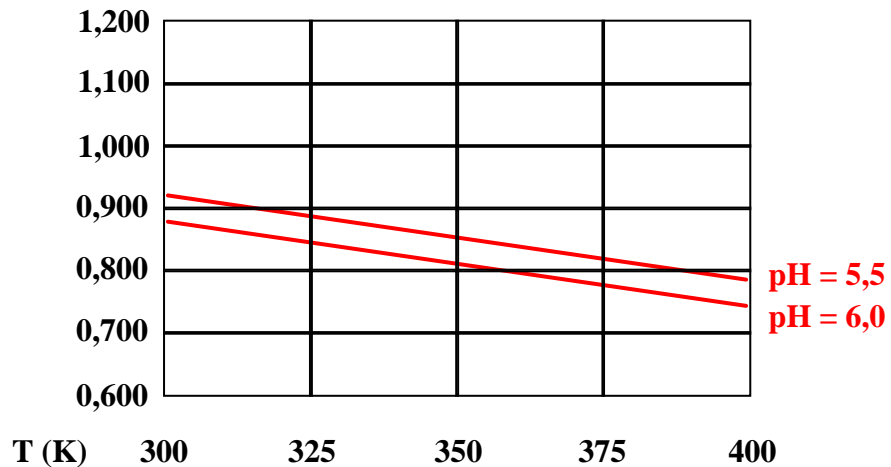
alternância entre o extremo oxidante representado pela atmosfera e o redutor fornecido pela crosta, favorecendo assim, muito antes da possibilidade de submeter estas vias a um controle genético e a uma pressão seletiva, o desenvolvimento dos processos de acúmulo e transferência de energia que caracterizarão os organismos vivos.

Se entre os ambientes que caracterizam a ecosfera primitiva o extremo redutor é, como vimos, determinado pelos potenciais do ferro ferroso, ou alternativamente, do enxofre, o extremo oxidante será estabelecido pelo potencial do oxigênio molecular em contacto com a hidrosfera.

É necessário, entretanto, considerar a possibilidade de que, tal como acontece no meio ambiente atual, os valores máximos de Eh sejam um pouco mais baixos que os calculados, devido a reações secundárias envolvendo o O₂ (SATO, 1960).

POTENCIAIS DE OXIDAÇÃO DO OXIGÊNIO

Eh (V)



Tendo em vista a equação que define as condições necessárias à oxidação da água



o valor extremo de potencial oxidante num ambiente aquoso é descrito pela equação:

$$E_h = E_0 + GT (\log [\text{O}_2])^{1/2} - pH, \quad \text{onde } E_0 = 1,23.$$

Como o valor de $GT (\log [\text{O}_2])^{1/2}$ é extremamente pequeno para qualquer valor verossímil de T ou qualquer valor de $[\text{O}_2]$ compatível com a concepção de uma atmosfera oxidante, podemos considerar que a concentração exata de oxigênio na atmosfera primitiva, tal como inferida por uma possível estequiometria global dos vários constituintes da ecosfera primitiva, é relativamente pouco importante, dado que a simples existência de oxigênio livre, mesmo em concentrações bastante pequenas na atmosfera, é suficiente para que se viabilizem as transformações inerentes ao metabolismo oxidativo.

Uma atmosfera contendo uma concentração elevada de oxigênio, por outro lado, não se tornará excessivamente oxidante, e garantirá o caráter permanente destas condições, que se estenderiam então amplamente ao ambiente hidrosférico superficial, atingindo de forma eficaz o mundo orgânico.

Além do oxigênio molecular, outros agentes oxidantes a participar do meio protobiológico são os óxidos de nitrogênio e enxofre provenientes da atmosfera, que podem ter tido funções específicas antes de um maior desenvolvimento da catálise oxidativa.

Vale lembrar que embora o SO_2 seja considerado um sorvedouro de oxigênio no ambiente atmosférico, e portanto, um composto redutor, o comportamento das espécies que dele derivam por dissolução no meio aquoso frente os componentes da hidrosfera costuma ser claramente oxidante. Isto porque na atmosfera este gás será facilmente oxidado a trióxido de enxofre (SO_3), enquanto os

íons sulfito (SO_3^{--}), bissulfito (HSO_3^-) e o ácido sulfuroso (H_2SO_3), gerados por sua dissolução na água poderão ser reduzidos a bissulfeto (HS^-), sulfeto de hidrogênio (H_2S), ou combinações mais complexas contendo enxofre divalente, ao interagir com a matéria orgânica ou outros compostos redutores do oceano.

Em condições excepcionais de acidez ou participando de estruturas complexas, também o ferro férrico e o dióxido de manganês poderiam agir como oxidantes.

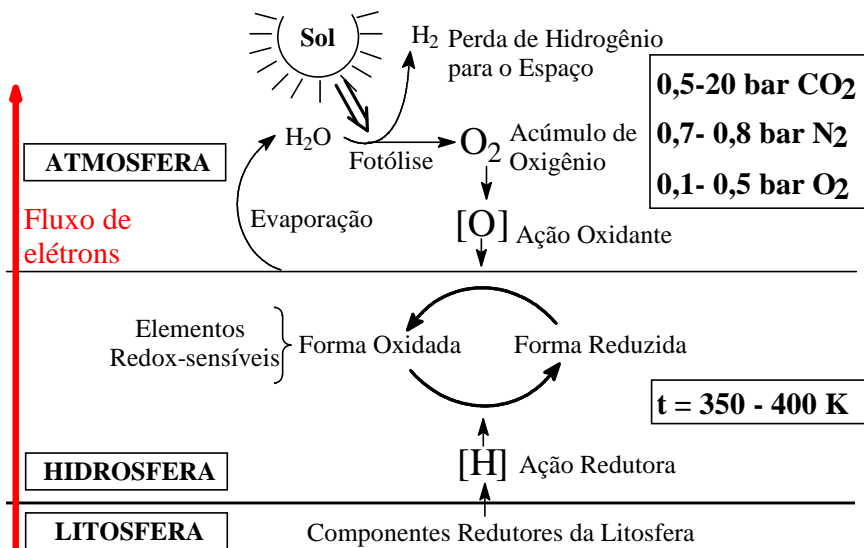
No entanto, a hipótese bastante difundida de o ferro trivalente ter um papel destacado como oxidante no oceano primitivo é muito dificilmente conciliável com a postulação do par eletroquímico ferroso-férrico como agente redutor fundamental do mundo protobiológico.

II.6 - Fluxos de energia no oceano primitivo.

A presença de um pólo planetário acceptor de elétrons, representado pela atmosfera oxidante e de um pólo doador constituído por uma litosfera rica em elementos em baixo estado de oxidação faz gerar um fluxo de elétrons, que partindo destes elementos, atravessam a hidrosfera e vêm a combinar-se com o oxigênio atmosférico.

O oxigênio é então reduzido, formando água. Nas camadas mais altas da atmosfera, entretanto, a água é dissociada em seus elementos pelo processo da fotólise, formando hidrogênio, que é perdido para o espaço devido à sua menor massa, e oxigênio, que permanece na atmosfera.

DIRETRIZES DO FLUXO PLANETÁRIO DE ENERGIA NO ARQUEANO



O fluxo planetário de energia pode ser mediado por uma cascata de transformações envolvendo elementos capazes de serem reduzidos ou oxidados, ou seja, que possam existir em diferentes números de oxidação no ambiente.

Estes elementos, também denominados 'sensíveis' às condições redutoras ou oxidantes do meio, ou simplesmente 'redox-sensíveis', podem formar espécies químicas ou compostos diferentes ao terem alterados seus números de oxidação.

Estas transições têm um custo energético determinado, e, para que um composto possa receber elétrons de outro, deve ser mais oxidante que ele. Inversamente, para que possa doar elétrons deve ser mais redutor.

Numa atmosfera oxidante, o oxigênio é o mais forte aceptor de elétrons estável, ou o mais forte agente oxidante.

Entre os componentes usuais da litosfera, o ferro divalente é, de longe, o mais abundante doador de elétrons, o agente redutor

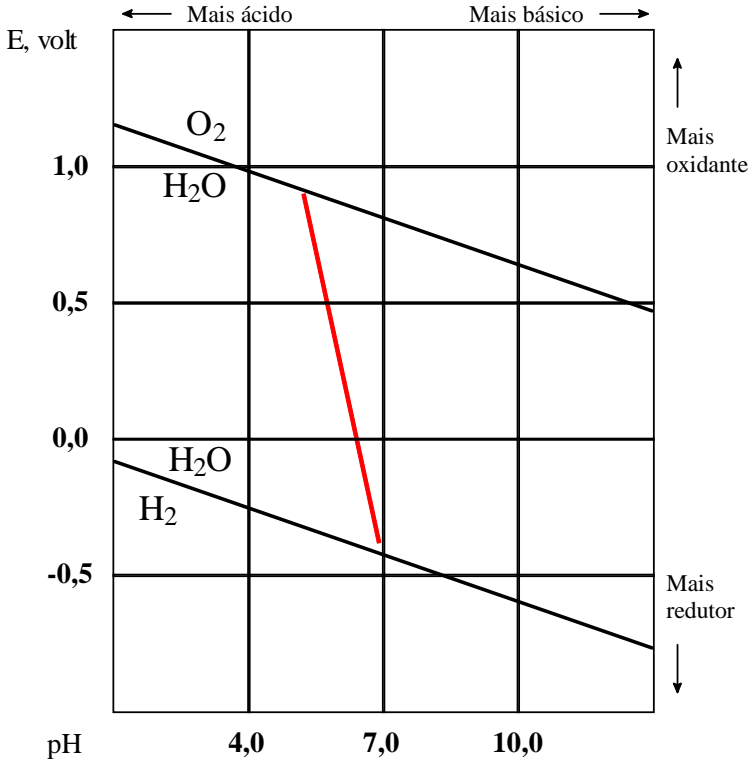
mais comum e, a temperaturas suficientemente elevadas, também o melhor doador de elétrons ou o agente redutor mais forte.

Esta propensão a doar ou receber elétrons de uma dada transição eletrônica é quantificada pelos valores de seus potenciais eletroquímicos. Estes valores, tal como os valores extremos de potencial do ambiente, variam em função do pH e da temperatura. Uma boa forma de visualizarmos as transições possíveis entre vários estados de oxidação de um elemento e as espécies por eles determinadas é utilizando os diagramas de POURBAIX (ou diagramas Eh-pH).

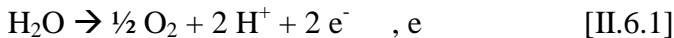
O valor do potencial eletroquímico de uma determinada transformação em função do pH traduz-se numa reta cortando o diagrama. As retas que cortam o diagrama de POURBAIX delimitam os domínios de estabilidade de uma determinada espécie.

Estes diagramas podem também descrever as variações possíveis num determinado sistema complexo ilustrando suas condições típicas e seus pontos extremos. Estas variações se traduzem freqüentemente num mapa de contorno. Como não há aqui a necessidade de fazer a descrição de um sistema real e mensurável, mas simplesmente determinar a possibilidade da ocorrência de certas transformações no grau de oxidação dos elementos básicos da matéria viva, é suficiente visualizar uma reta ligando os extremos plausíveis do mundo protobiológico, sem contudo excluir a possibilidade de condições situadas ao seu redor. Por este mesmo motivo, não se tentou recalculer os diagramas dos elementos para condições protobiológicas exatas, pois isto envolveria um grande número de suposições que não acrescentariam dados significativos para a compreensão do funcionamento dos ciclos geoquímicos primitivos.

LIMITES EXTREMOS DE pH E Eh NO OCEANO PRIMITIVO

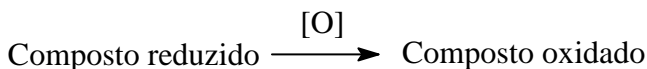
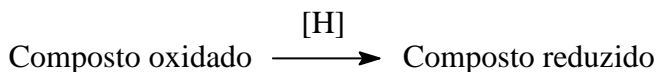


Tendo em vista o fato de que estes diagramas visam o estudo do comportamento destas espécies no meio aquoso, é usual incluir nos mesmos, além das coordenadas dos valores de Eh e pH, duas retas oblíquas que delimitam o campo de estabilidade da água, e que correspondem às equações:



As espécies cuja área de estabilidade está situada acima da linha determinada pela primeira equação são mais oxidantes que o próprio oxigênio, sendo por isso capazes de oxidar a água, decompondo-se em contacto com ela, e provocando a libertação do oxigênio. Da mesma forma, as espécies situadas abaixo da reta oblíqua inferior podem combinar-se com a água provocando a sua decomposição com libertação de hidrogênio.

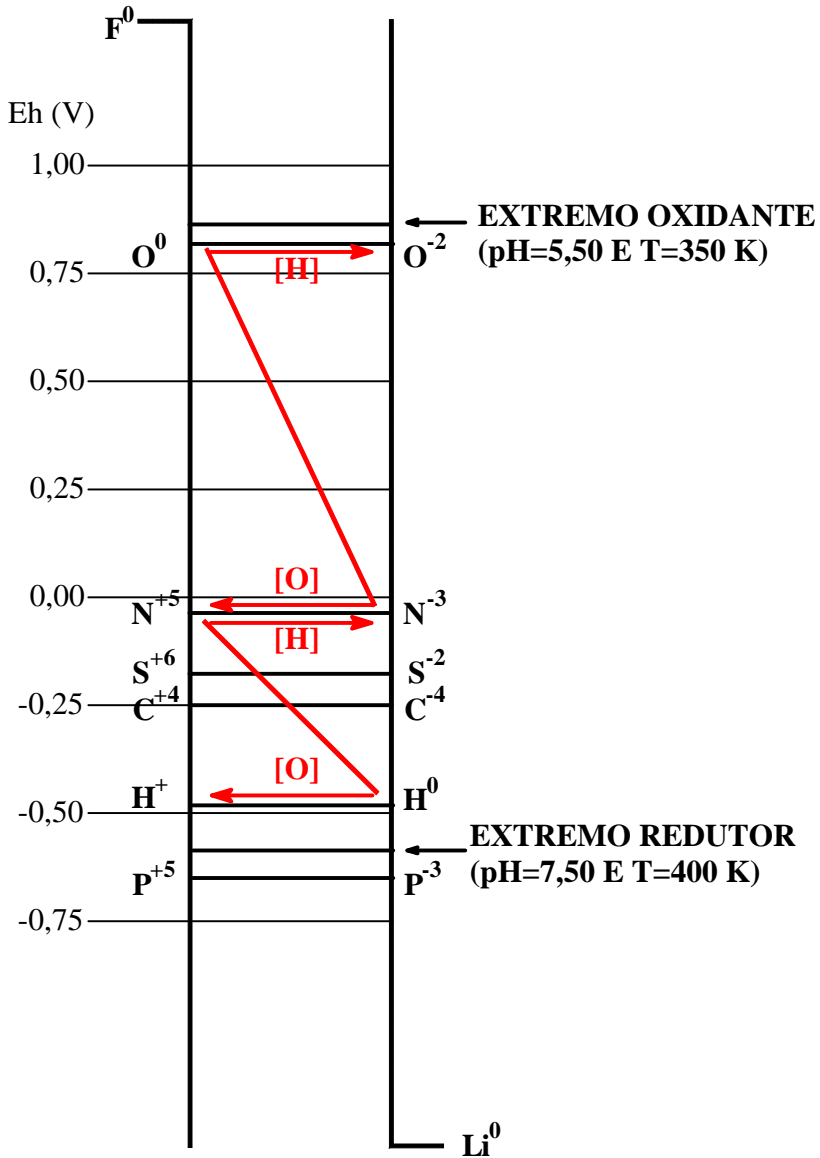
As oxidações e reduções que ocorrem no meio aquoso envolvem a adição ou subtração dos elementos da água, razão pela qual a redução, que é frequentemente acompanhada da adição de hidrogênio, ou da perda de oxigênio, pode ser representada por [H]. Inversamente, nas reações de oxidação, representadas por [O], há comumente uma perda de hidrogênio ou adição de oxigênio.



Na representação gráfica a seguir estão expostos os potenciais de oxidação (Eh) dos elementos biogênicos (conforme constantes na tabela II.2.I) nas condições determinadas pela concepção hipercarbônica do oceano primitivo. Os elementos estão nela dispostos aos pares correspondentes às transições entre as suas formas oxidada e reduzida. As reações de redução e oxidação (ou redox) associam o ganho de elétrons dos agentes oxidantes (coluna esquerda) à perda de elétrons do redutor (coluna direita). A variação de entalpia na reação é tão mais alta quanto maior for a diferença entre os potenciais eletroquímicos entre os pares envolvidos.

As linhas vermelhas ilustram uma associação destas reações de forma a que a reação de redução em um par corresponda à reação de oxidação em outro.

**POTENCIAL DE OXIRREDUÇÃO DOS ELEMENTOS
 BIOGÊNICOS NO OCEANO PRIMITIVO (pH=6,00 E T=350 K)**



Um par que esteja localizado em um nível intermediário pode tanto ser oxidado pelo par que está acima dele como ser reduzido pelo par que está abaixo. No exemplo acima, estão assinaladas, no alto, a associação entre a redução do oxigênio molecular formando água ($O^0 \rightarrow O^{-2}$) e a oxidação do nitrogênio ($N^{-3} \rightarrow N^{+5}$), e abaixo, a redução do nitrogênio ($N^{+5} \rightarrow N^{-3}$) ligada à oxidação do hidrogênio ($H^0 \rightarrow H^+$), que também gera água. O nitrogênio exibirá, ao mediar a transferência de elétrons entre o hidrogênio e o oxigênio, uma alternância entre as suas formas oxidada e reduzida. Deste modo as transições possíveis entre os estados de oxidação de um determinado elemento ou composto dependem da possibilidade de este composto ser oxidado ou reduzido num dado ambiente.

Os ciclos geoquímicos primitivos decorrem da possibilidade de que alguns destes elementos do tipo volátil e solúvel (e, portanto, constituintes da hidrosfera) poderem se interpor aos extremos redutor e oxidante da ecosfera primitiva, formando os pares eletroquímicos por intermédio dos quais se processa o fluxo de elétrons da litosfera à atmosfera.

A utilização eficiente dos pares termodinamicamente favoráveis de reações constitui o meio de obtenção de energia dos diferentes tipos de organismos atuais, cujos metabolismos são caracterizados por combinações específicas entre agentes redutores e oxidantes. A continuidade destes ciclos depende sempre da reposição destes pares, que são consumidos pela atividade biológica ou pelas reações abióticas tais como as que compõem os próprios ciclos geoquímicos.

Em nosso ambiente atual, os organismos fotossintéticos são capazes de fornecer, às expensas da energia solar, compostos que ocupam os extremos oxidante e redutor da biosfera. No ambiente primitivo, como vimos, estes extremos seriam determinados pela atividade geológica planetária, necessária para a reposição permanente do oxigênio atmosférico e dos íons redutores na hidrosfera.

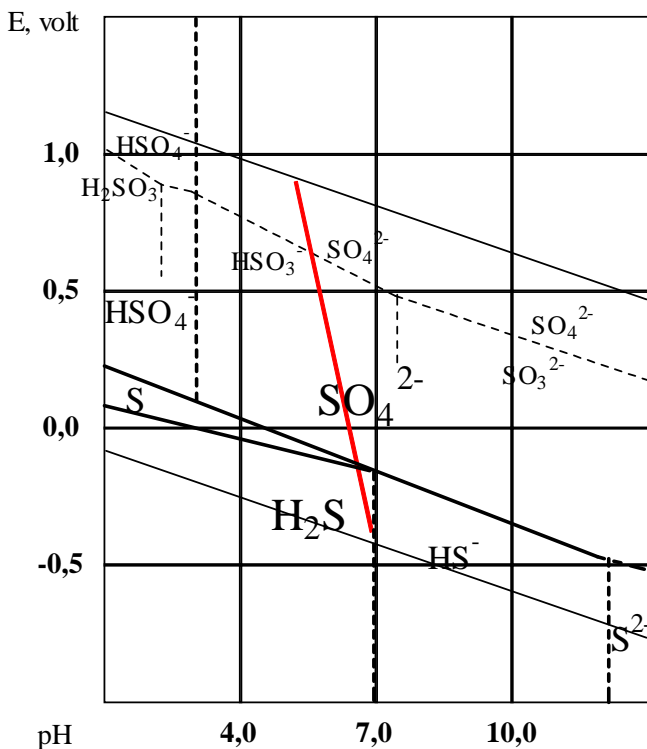
Como alguns elementos biogênicos - o enxofre, o nitrogênio e o carbono - constituem, sob o ponto de vista estequiométrico, a maioria esmagadora das espécies redox-sensíveis (apresentando potenciais redox situados entre o oxigênio molecular e o ferro divalente) presentes na hidrosfera, pode-se dizer que o fluxo de elétrons que a atravessa é grandemente canalizado pelas transformações que os envolvem.

Será útil neste momento lembrarmos a escassez de terras emersas e a baixíssima solubilidade do oxigênio em água nas temperaturas então vigentes para vislumbrarmos a magnitude desta canalização do fluxo planetário de elétrons pelas transições eletrônicas dos elementos biogênicos.

Entre os compostos de enxofre, as espécies estáveis termodinamicamente são, nas condições propostas, os íons bissulfato (HSO_4^-) e sulfato (SO_4^{2-}), em que o enxofre tem número de oxidação +6 (mais seis), o enxofre elementar (S), com número de oxidação de 0 (zero) e sulfeto de hidrogênio (H_2S) ou o íon bissulfeto (HS^-), ambos com número de oxidação de -2 (menos dois). Os polissulfetos, derivados de H_2S_x , podem ser tidos como produtos de adição do enxofre elementar ao sulfeto de hidrogênio. Entre estes, focalizaremos oportunamente o mais simples, o dissulfeto de hidrogênio (H_2S_2), por sua provável conexão com os primitivos métodos protobiológicos de oxidação. Sua posição no ciclo geoquímico do enxofre ilustrado abaixo é idêntica à do enxofre elementar, e sua área de estabilidade também bastante semelhante.

A estas se somam espécies metaestáveis, os íons bissulfito (HSO_3^-) e sulfito (SO_3^{2-}), de número de oxidação +4 (mais quatro) para o átomo de enxofre, que podem ter importância devido a proceder da dissolução do dióxido de enxofre emanado pelos vulcões. Todas as transições entre estas espécies são interceptadas pela reta que une os extremos de potencial oxidante da hidrosfera primitiva.

TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS DO ENXOFRE

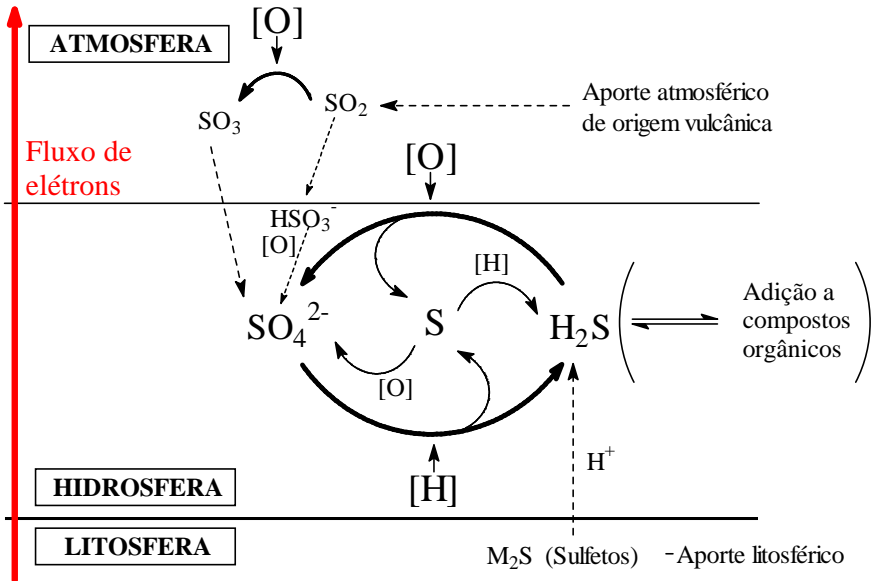


O fato de que as transições entre os estados de oxidação do enxofre se situam entre os limites extremos indica que, em contacto com os compostos que os determinam, poderão ser alternadamente reduzidos ou oxidados, favorecendo o fluxo direcionado de elétrons na hidrosfera.

No meio protobiológico, o gráfico de transições eletrônicas do enxofre terá certamente sido complicado pela interação com o ferro, determinando a existência de uma área de estabilidade para a pirita que, dependendo das condições de temperatura e acidez do

meio, pode se sobrepôr ou ultrapassar a área correspondente ao enxofre elementar.

CICLO GEOQUÍMICO DO ENXOFRE

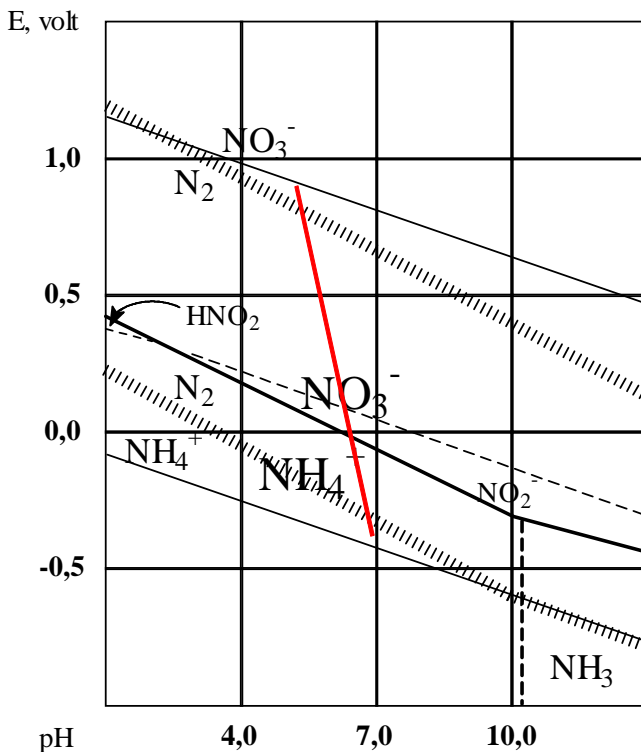


Entre os compostos de nitrogênio, a forma mais oxidada, em que este elemento tem o número de oxidação +5 (mais cinco) é o íon nitrato (NO_3^-). A forma mais reduzida, com um número de oxidação de -3 (menos três) para o nitrogênio, é o íon amônio (NH_4^+). No meio aquoso estas formas podem ser interconvertidas diretamente, e é esta a transição mais importante sob a perspectiva da dinâmica energética do oceano primitivo.

Sobreposto a estas formas está situado o domínio metaestável dos nitritos (NO_2^-) e do ácido nitroso (HNO_2), onde o nitrogênio tem o número de oxidação +3 (mais três), gerados pela dissolução de óxidos de nitrogênio formados no ambiente atmosférico.

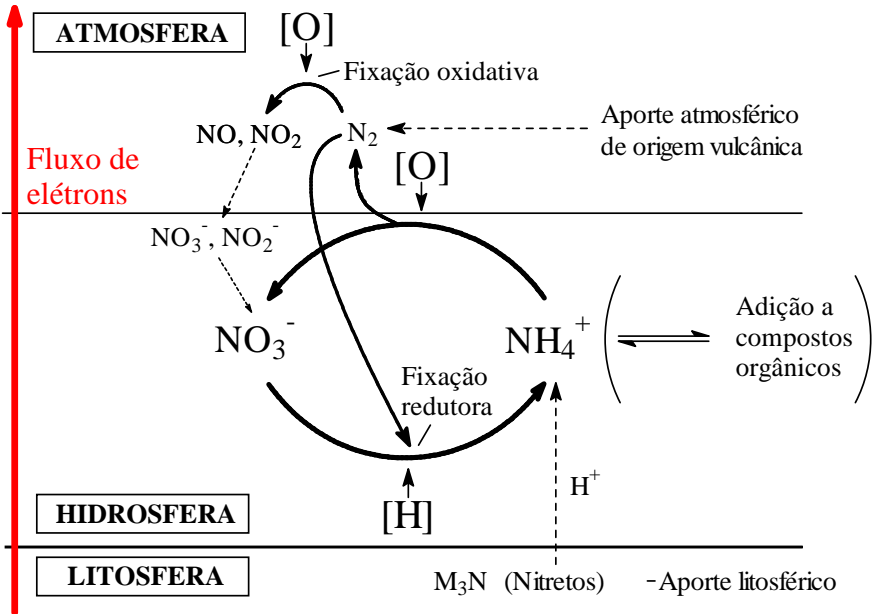
Há porém, uma forma termodinamicamente mais estável, com número de oxidação intermediário, que é o próprio nitrogênio elementar (N_2), ou dinitrogênio, com número de oxidação zero. Dado seu caráter inerte, tem pouca significação nas transformações que ocorrem no meio aquoso. Seu domínio é limitado, no gráfico abaixo, pelas duas linhas pontilhadas.

TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS DO NITROGÊNIO



As transições associadas aos estados de oxidação do nitrogênio também determinam sua intermediação no fluxo de elétrons planetário sob forma de um grande ciclo geoquímico.

CICLO GEOQUÍMICO DO NITROGÊNIO



A maior estabilidade termodinâmica do nitrogênio elementar (N_2 , ou dinitrogênio) com relação a seus compostos, verificada na maior parte dos ambientes geoquímicos possíveis, determina que nas transições oxirredutoras entre os compostos deste elemento haja uma possibilidade razoavelmente alta de formação da forma mais estável, particularmente na oxidação do nitrogênio reduzido.

Isto provoca uma perda deste elemento pelo meio aquoso que deve ser contrabalançada pelos processos de fixação, ou de assimilação do nitrogênio.

O processo mais simples, a fixação oxidativa, é puramente abiótico e dá-se pela combinação direta do nitrogênio com o oxigênio no meio atmosférico, exigindo naturalmente, uma atmosfera oxidante (ver equações [I.9.8] e [I.9.9]). É um processo importante de fixação de nitrogênio na biosfera atual.

A fixação redutora, por outro lado, é um processo importante no mundo biológico, realizado por uma ampla gama de organismos por meio de uma enzima, a nitrogenase. Esta enzima possui em seu sítio ativo um grupamento prostético formado por um agregado ferro-enxofre que em geral contém também um átomo de molibdênio (BURGESS e LOWE, 1996) ou, mais raramente, vanádio (EADY, 1996). A distribuição filogenética destes organismos e as propriedades específicas desta enzima apontam para uma origem primordial para este processo, que integraria assim o maquinário bioquímico do ancestral comum de todos os seres vivos.

O fato de que o funcionamento da nitrogenase exige condições redutoras tem sido arrolado como evidência em favor da atmosfera redutora primitiva, de acordo com o proposto por BRODA e PESCHEK (1983). Com efeito, o oxigênio é capaz de inativar permanentemente esta enzima.

TOWE (2002) salienta entretanto que, num hipotético mundo arqueano globalmente anaeróbico, não haveria oxigênio disponível para a oxidação do nitrogênio reduzido, nem por conseguinte, perdas deste elemento pela biosfera, tornando difícil imaginar uma pressão seletiva que fizesse evoluir a enzima energeticamente cara necessária para contrapor-se a esta reação.

Os defensores de que o mecanismo de ação da nitrogenase é evidência em favor da atmosfera redutora, sugerem que esta enzima poderia, no ambiente anóxico arqueano, ter permitido que o nitrogênio elementar servisse como aceptor de elétrons em algum processo respiratório primitivo.

Outra hipótese aventada é de que, dada sua afinidade inespecífica por combinações contendo ligações triplas, tivesse servido como uma detoxicase, inativando compostos como o cianeto de hidrogênio ($\text{H-C}\equiv\text{N}$) e o acetileno ($\text{HC}\equiv\text{CH}$), presentes naquele ambiente redutor.

São idéias difíceis de sustentar, já que a utilização da nitrogenase como enzima respiratória não encontra atualmente

nenhum organismo como representante, embora haja uma profusão de habitats em que seria teoricamente possível. Já no caso da inativação de compostos tóxicos, exigiria, para todos os compostos onde pudesse ser utilizada, um processo excessivamente complexo e caro para realizar transformações que podem ser feitas de modo muito mais simples.

A peculiar reatividade da nitrogenase e do complexo enzimático de que participa deve ser entendida sob o prisma das características químicas necessárias à redução de uma molécula pouco reativa como a do (di)nitrogênio.

A principal particularidade da estrutura desta molécula, capaz de permitir a sua identificação pelo sítio ativo de uma enzima, é precisamente a ligação tripla, partilhada com aquelas outras moléculas, que seriam hipoteticamente detoxicadas.

Além disto, o potencial redutor necessário para a transformação do nitrogênio elementar em nitrogênio reduzido (íon amônio) exige naturalmente a exclusão de oxidantes fortes, como o oxigênio livre.

Não há dúvida, portanto, de que a fixação redutiva do nitrogênio só poderia se originar num ambiente anóxico. Evidentemente, o acesso dos organismos diazotróficos, isto é, com a capacidade de assimilar nitrogênio, aos nichos aeróbicos estaria condicionada ao desenvolvimento evolutivo de mecanismos de proteção do complexo enzimático da nitrogenase.

De acordo com TOWE (2002), a própria existência destes mecanismos testemunha em favor do fato de que os diazotrófos teriam sido expostos a encontros, ao menos temporários, com o oxigênio livre.

O surgimento dos processos biológicos de fixação de nitrogênio estaria assim vinculado a sua origem num meio já dotado de uma ciclagem biogeoquímica completa deste elemento, incluindo etapas de assimilação (fixação oxidante ou redutora) e de perda do elemento, tal como a nitrificação e desnitrificação que ocorrem no meio oxidante.

Todas as etapas individuais desta ciclagem correspondem a reações abióticas bem conhecidas, e energética e geoquimicamente plausíveis. A redução de nitritos e nitratos a amônia pelo FeS foi detalhadamente estudada por SUMMERS (2005), evidenciando que o suprimento de compostos de nitrogênio reduzido ao meio primitivo dispensa a premissa da atmosfera redutora.

Também no caso da fixação redutora, investigações recentes têm estabelecido, de forma empírica, a probabilidade de sua ocorrência como processo eficaz em condições situadas nas vizinhanças do extremo redutor da ecosfera primitiva (BRANDES et al., 1998; SCHOONEN e XU, 2001; DÖRR et al., 2003).

É interessante observar, a propósito, que no diagrama de POURBAIX referente às transições eletrônicas das espécies nitrogenadas, os limites extremos de Eh e pH do ambiente primitivo ultrapassam a área de estabilidade do nitrogênio elementar, tanto no lado oxidante quanto no lado redutor, respaldando a possibilidade de assimilação por ambos os modos.

Outro aspecto que depõe em favor de uma atmosfera oxidante é a própria natureza do grupamento ativo da nitrogenase. A formação de agregados ferro-enxofre é característica das bacias anóxicas onde os elementos formadores são responsáveis pelas propriedades redutoras e se encontram em equilíbrio com espécies iônicas solúveis.

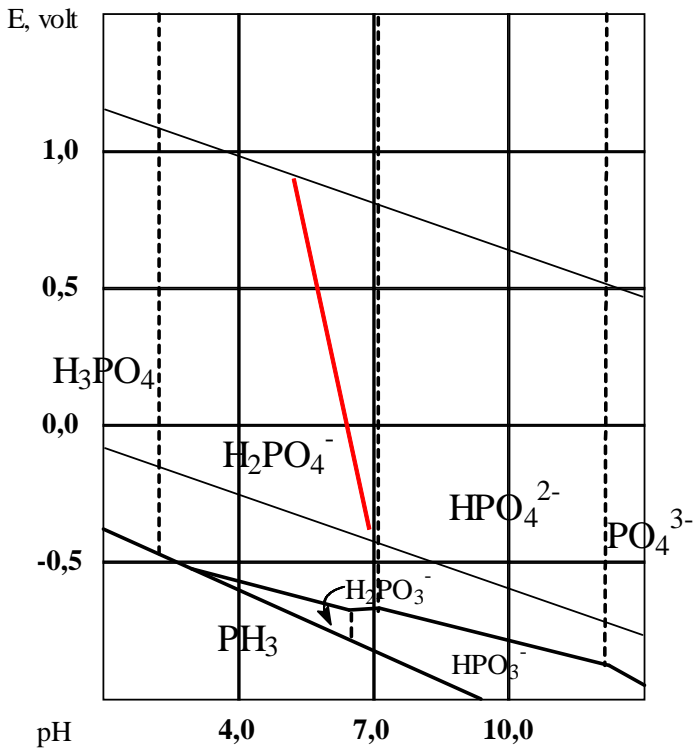
O molibdênio e o vanádio, por outro lado, não formam íons solúveis estáveis em soluções redutoras. Somente suas formas oxidadas, os molibdatos (MoO_4)⁻² e os vanadatos (VO_4)⁻³ podem estar ordinariamente presentes em soluções aquosas. Sua presença no oceano primitivo dependeria assim da meteorização de rochas litosféricas sob condições oxidantes, num processo igual ao que ocorre atualmente e faz com que estes elementos sejam os metais de transição mais abundantes do meio oceânico.

Com efeito, as correlações entre os conteúdos de molibdênio, carbono orgânico e enxofre em folhelhos negros do Arqueano indicam que o ciclo geoquímico do molibdênio seria

essencialmente idêntico ao dos oceanos hodiernos, implicando o transporte deste elemento sob forma oxidada solúvel e sua fixação em ambientes euxínicos (YAMAGUCHI, 2002).

A formação dos agregados mistos essenciais para a atividade catalítica que caracteriza as nitrogenases dependeria portanto da admistão de águas superficiais expostas à ação do oxigênio (e por conseguinte ricas em ânions oxidados contendo vanádio e molibdênio) nas águas redutoras das bacias anóxicas.

TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS DO FÓSFORO



Dentre os elementos que compõem a matéria viva, tal como expostos na tabela II.2.I, além dos compostos de nitrogênio e de enxofre, devemos fazer referência aos de fósforo e ao carbono.

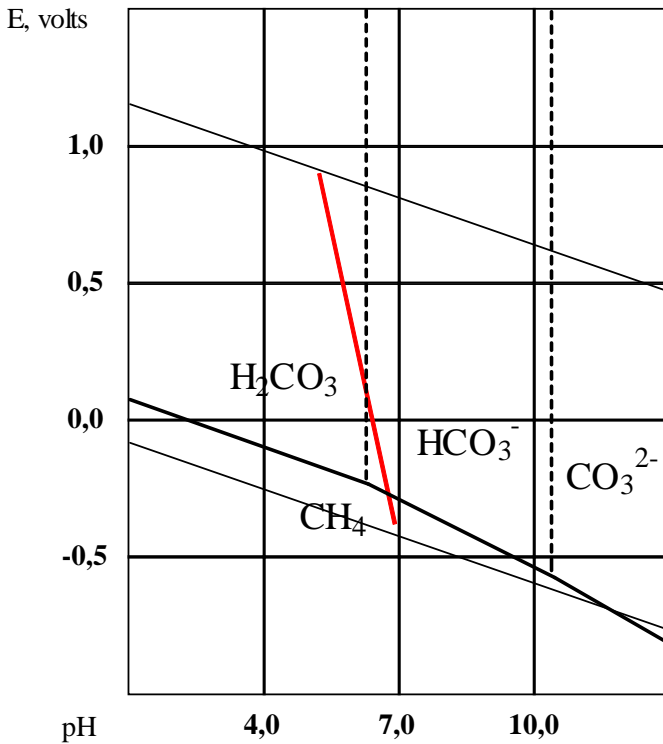
Muito embora os compostos de fósforo tenham um papel central na dinâmica energética dos seres vivos, esta função está ligada ao equilíbrio de hidratação e desidratação dos ésteres e anidridos fosfóricos, e não tem qualquer relação com a mudança de estado de oxidação do elemento.

As transições eletrônicas associadas à variação dos estados de oxidação do fósforo estão, de um modo geral, fora da gama de potenciais normalmente associada ao funcionamento do mundo biológico, razão pela qual não encontramos compostos reduzidos de fósforo a participar de transformações metabólicas ou ciclos biogeoquímicos.

Já o carbono está representado por uma infinidade de combinações complexas onde seu grau de oxidação varia desde o seu composto mais reduzido, o metano (CH_4), até o mais oxidado, o dióxido de carbono (CO_2). Somente estes dois estados de oxidação extremos estão representados no diagrama a seguir, mas as inúmeras transições associadas aos compostos de carbono poderiam também estar aí representadas. O grau de oxidação deste elemento passaria então por todos os valores intermediários, inclusive fracionários, permitidos pela estrutura destas combinações. Estes diferentes estágios de oxidação do carbono podem ser alterados por um grande número de transformações metabólicas e são sempre acessíveis ao mundo biológico, embora não necessariamente a todos os organismos.

Os potenciais envolvidos nestas transformações encontram-se também geralmente incluídos na faixa de potenciais permitidos por uma ecosfera que tem como limites a ação oxidante do O_2 atmosférico e a ação redutora do ferro divalente.

TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS DO CARBONO



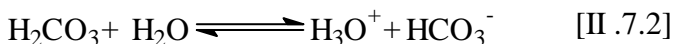
A descrição detalhada das características do ciclo do carbono, que tem papel central no funcionamento da biosfera, será precedida de uma discussão a respeito das condições que teriam permitido seu estabelecimento nos oceanos primitivos.

II.7 - O meio hipercarbônico.

A temperatura elevada, a força iônica do solvente, e, sobretudo, as concentrações relativamente altas de dióxido de carbono, resultariam no estabelecimento de características químicas especiais, aqui denominadas “hipercarbônicas”.

Uma das características do meio hipercarbônico é a tendência a favorecer reações de condensação e desidratação, devida à maior força iônica e à presença de uma quantidade expressiva de CO₂, constituindo uma reserva de anidrido, ou seja, de ácido não hidratado.

Nestas condições, torna-se desnecessário que se evoquem os ambientes evaporativos como os únicos sítios próprios à síntese de biopolímeros, quais sejam polipeptídeos ou polinucleotídeos, e também produtos tais como os ésteres fosfóricos, fosfolipídeos, os polifosfatos (inclusive o pirofosfato), e os tioácidos. Como a hidratação do CO₂ e a ionização do H₂CO₃ formado consomem água segundo as equações:



e o meio aquático continha um excedente de CO₂ dissolvido, a síntese de muitos compostos tidos como de baixa ou média energia no meio aquoso poderia ser favorecida por alterações significativas na posição de equilíbrio de sua formação .

Esta reserva de CO₂ não constitui, nem de longe, obviamente, um excesso estequiométrico com relação à água, que só poderia ser atingido sob valores excessivamente altos deste gás na atmosfera.

A ação desidratante e condensante do sistema deve-se ao fato de que mesmo a uma alta temperatura (que favorece a

dissociação), e em concentrações relativamente baixas de CO_2 em solução, uma proporção significativa deste gás permanece sob forma não hidratada.

Uma avaliação precisa da tensão desidratante do meio hipercarbônico, com vistas a situar a probabilidade de síntese de um determinado composto de alta energia, deve necessariamente levar em consideração uma multiplicidade de fatores.

Tendem a deslocar o duplo equilíbrio da hidratação do CO_2 e da ionização do ácido carbônico para a direita, favorecendo o consumo de água e a formação de compostos de alta energia - a alta pressão de CO_2 , a força iônica do meio, a solvatação dos íons e a temperatura - e, no sentido contrário, o efeito do íon comum.

A utilização de conceitos que traduzam a concentração ativa ou termodinâmica da água, tais como a osmolalidade, a fugacidade ou a atividade de água (A_w), pode mostrar-se eficaz para a descrição destas características de natureza condensante.

Uma prévia abordagem empírica da questão parece, portanto, essencial, já que, além de todas as variáveis inerentes à composição do oceano primitivo, esta descrição pode tornar-se ainda mais complexa se considerarmos que há ainda outros fatores em jogo, oriundos de interações específicas entre os íons em solução. A interação entre os íons magnésio e os íons fosfato, favorecendo a formação de polifosfatos, que poderiam constituir uma reserva adicional de anidrido, é um possível exemplo.

As propriedades condensantes do meio hipercarbônico seriam de um modo geral, contudo, apenas complementares a fatores mecânicos e físico-químicos inerentes ao mundo protobiológico a serem discutidos oportunamente.

A expressão “hipercarbônico”, aqui utilizada para descrever a reatividade da hidrosfera primitiva, inclui, além das propriedades condensantes, causadas pela capacidade de promover reações onde ocorre perda de água, também as propriedades carboxilantes que advêm da possibilidade de adicionar CO_2 a átomos de carbono

ativados e de nitrogênio nas moléculas orgânicas do meio protobiológico.

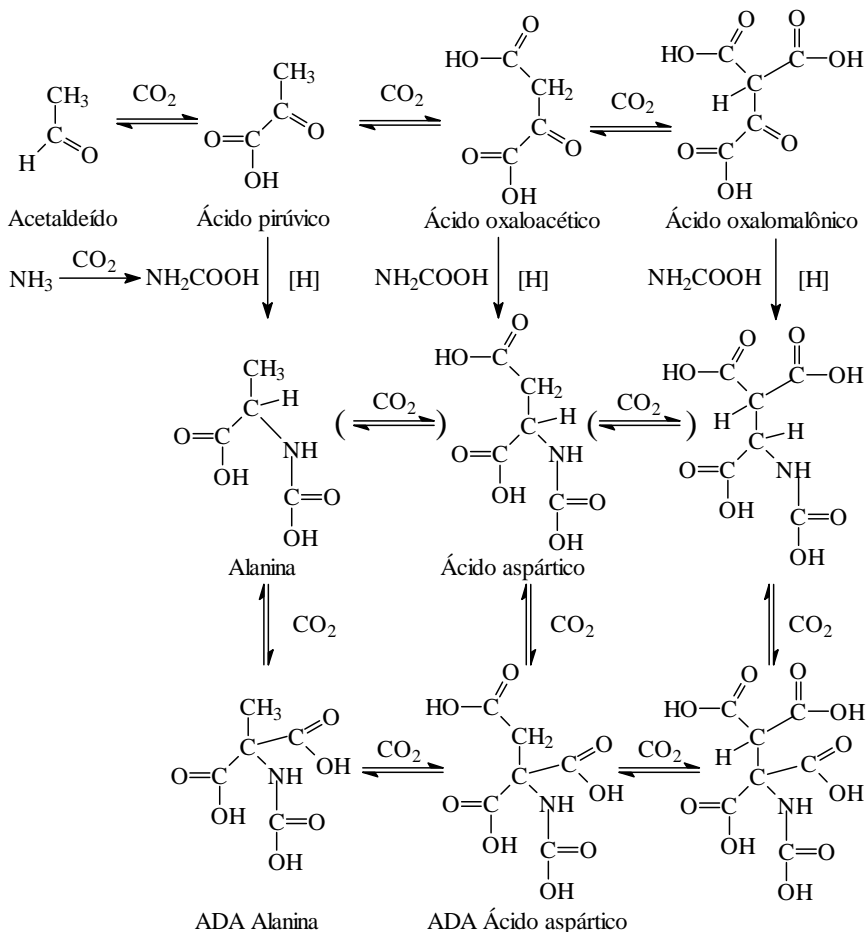
Decorrente das características físico-químicas do oceano primitivo, esta química hipercarbônica postula um estágio em que numerosos compostos orgânicos poderiam existir, de acordo com as suas propriedades reativas específicas, em formas designadas como “hipercarboxiladas”, determinadas pela adição (ou inversamente, pela subtração) de uma ou mais moléculas de CO_2 , ou num equilíbrio entre várias destas formas.

Os compostos que correspondem a estas formas podem ser denominados análogos hipercarbônicos das variantes mais ou menos carboxiladas.

Na ilustração seguinte estão apresentados alguns compostos orgânicos em diferentes graus de carboxilação, formando séries analógicas hipotéticas.

O grau exato de carboxilação de cada composto ou grupamento dependerá de suas propriedades específicas ou das condições a que estes estiverem submetidos. Os aminoácidos estão aqui apresentados em suas formas N-carboxiladas. Em alguns exemplos de reações metabólicas primitivas a serem descritas, poderão ser utilizadas apenas as carboxilas essenciais à compreensão do resultado dos processos.

TRANSFORMAÇÕES NO MEIO HIPERCARBÔNICO



Voltaremos oportunamente às reações de carboxilação e descarboxilação investigando os possíveis mecanismos, os seus substratos e sua importância na constituição das vias metabólicas protobiológicas.

II.8 - O meio hipercarbônico e o ciclo do carbono.

A formulação teórica de uma química protobiológica hipercarbônica está lastreada não somente pela sua probabilidade sob o ponto de vista da história geológica de nosso planeta, como também pela possibilidade de ter dado origem a um sistema extraordinariamente complexo de interações químicas. Mais ainda, um sistema que já traz consigo toda a dinâmica do mundo vivo, quer sob o aspecto químico, quer sob o aspecto energético. Este sistema viria a propiciar o surgimento de um verdadeiro metabolismo nu, ou seja, ainda destituído da roupagem enzimática que a evolução gradualmente lhe acrescentaria.

O pressuposto geológico é o da proposição, para nosso planeta, de uma história atmosférica em que um período de degasamento intenso do manto leva ao acúmulo de uma elevada pressão de dióxido de carbono, que é, a partir do início do regime de água líquida, só muito lentamente remineralizado pela meteorização dos silicatos, possivelmente em grande parte em função de uma escassez de terras emersas, onde este processo pudesse ocorrer.

Além disto, as condições climáticas assim determinadas propiciam um teor elevado de vapor d'água no ambiente atmosférico que resultará numa grande produção de oxigênio livre por fotólise.

Durante todo este tempo, que se estende por mais da metade da história da Terra, a hidrosfera constituiria um ambiente de características peculiares, condicionado pela ação conjunta de uma série de fatores reativos originados pela ação da água, do dióxido de carbono, do oxigênio atmosférico e dos íons, redutores ou não, dissolvidos no oceano.

Estes fatores determinam a formação de três pares antagônicos de reações aos quais os compostos orgânicos estão sujeitos na hidrosfera primitiva. A adição de água corresponde à reação de hidratação ou hidrólise, enquanto sua subtração ocorre nas reações de desidratação ou condensação. O ganho ou perda de CO_2 tem lugar nas reações de carboxilação e descarboxilação respectivamente. A perda e

ganho de elétrons caracterizam, como já vimos, as reações de oxidação e de redução.

Parece bastante significativo o fato de que é precisamente sobre estes mesmos fatores que se estruturam, não somente os grandes ciclos biogeoquímicos, particularmente o ciclo do carbono – que ocupa uma posição central na química da vida, como também os ciclos metabólicos dos diferentes organismos.

Tabela II.8.I – Fatores Reativos Fundamentais do Oceano Primitivo.

Reatividade	Representação	Agentes Principais
Hidratação	+ H ₂ O	H ₂ O.
Desidratação	- H ₂ O	
Oxidação	[O]	O ₂ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ⁻ , Fe ⁺⁺⁺ , MnO ₂ .
Redução	[H]	Fe ⁺⁺ , H ₂ S, Fe ⁰ , Mn ⁺⁺ .
Carboxilação	+ CO ₂	CO ₂ .
Descarboxilação	- CO ₂	

A diretriz energética que orienta inicialmente estes ciclos é o fluxo de elétrons que, bombeado pela fotólise atmosférica da água, atravessa o oceano primitivo. A hidrosfera mantém-se assim predominantemente redutora, mas o contato com a atmosfera oxidante e, portanto, acceptora de elétrons, gera uma região de condições variáveis adjacente à fronteira de fase.

A suposição de que a confluência dinâmica em escala planetária entre estes fatores reativos, que determinam o substrato material e as trocas de energia possibilitadas, tenha precedido e condicionado o surgimento da vida organismal é fundamental às proposições teóricas deste livro.

É também oposta às concepções clássicas, em que o mundo vivo tem sua origem na exploração dos fenômenos energeticamente marginais em que está baseado o metabolismo de alguns organismos considerados mais simples, tais como o aproveitamento pequenos desequilíbrios geoquímicos localizados ou a energia oriunda de reações de desproporcionamento.

O conhecimento que vem se acumulando nas últimas décadas tem sistematicamente desmentido a alegada simplicidade dos seres vivos nos quais buscávamos respostas a respeito de nossas origens. Ao contrário, a semelhança entre os vários organismos e sua complexidade não pode mascarar as evidências da longa história que compartilham. Mais ainda, sua constituição deixa clara uma identidade comum que se reflete tanto em sua constituição material como nas suas diretivas energéticas.

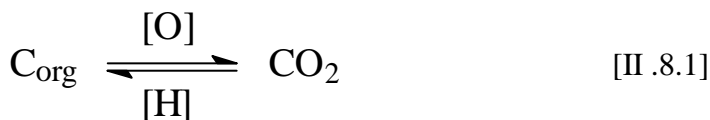
Este surgimento da vida a partir de seu eixo biogeoquímico central, ou seja, completamente aeróbica e fixadora de carbono, contraria também a antiga noção de que a vida teria conquistado e transformado o ambiente terrestre em seu benefício. Sem detrimento de reconhecer a influência que os organismos exercem na manutenção de várias características físicas e químicas da ecosfera, é bastante razoável propor que esta atuação decorra originariamente da estruturação das características funcionais da biota em função de trocas de energia e materiais favoráveis preexistentes.

Esta visão, conquanto grandiosa, da aurora do mundo vivo, não pode subsistir apenas por uma pretensão de engenhosidade teórica. Necessita, portanto, ser substanciada pela exploração pormenorizada das interações reacionais que a tornam possível. Uma investigação deste gênero nos oferecerá tanto mais evidências da ação dos fatores reativos na hidrosfera primitiva, quanto mais os pudermos

correlacionar com o funcionamento do metabolismo dos organismos que conhecemos, mostrando pontos de congruência e delineando uma rota plausível de evolução.

Neste sentido, é necessária inicialmente uma perspectiva panorâmica do ciclo do carbono colocando em destaque a sua articulação com os processos metabólicos nos organismos, mediada pelos fatores reativos do oceano primitivo.

O ciclo do carbono tem como fundamento o processo reversível de oxidação e redução deste elemento:



Na forma simplificada [II.8.1] o C_{org} à esquerda representa genericamente as formas reduzidas do carbono nas quais ele se apresenta na matéria orgânica. Através do processo de oxidação [O] é transformado em dióxido de carbono, ou CO_2 , sua forma mais oxidada. A redução [H] pode transformá-lo novamente em suas múltiplas formas reduzidas.

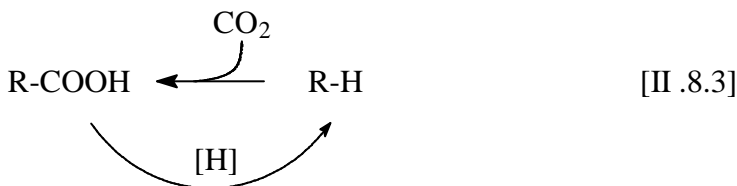
O que torna o ciclo do carbono singular quando comparado aos ciclos do enxofre e do nitrogênio é o fato de que a sua forma oxidada, o dióxido de carbono, só pode ser reduzido diretamente em condições drásticas, incompatíveis com o meio aquoso protobiológico.

Esta redução é, contudo, possível quando ocorre de forma indireta, precedida pela adição do CO_2 a um composto orgânico pré-formado, R-H, através do processo de carboxilação.

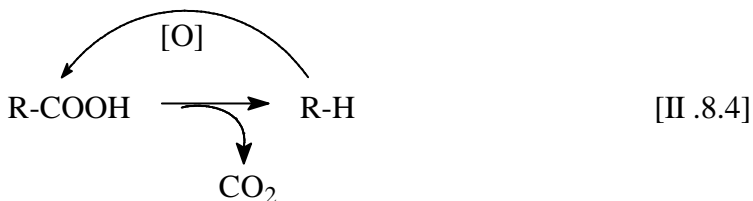


O dióxido de carbono é adicionado à molécula de R-H em um sítio a que esteja ligado um átomo de hidrogênio, formando um ácido carboxílico R-COOH. Apenas uma pequena proporção dos átomos de hidrogênio contidos nas moléculas orgânicas poderá sofrer esta transformação, pois é necessária a vizinhança de grupamentos ativadores para que esta reação seja possível (Uma descrição mais precisa desta reação será objeto do tópico II.9.b).

Além disto, o ácido carboxílico formado deverá ser capaz de sofrer reações subseqüentes, muitas vezes envolvendo rearranjos, governadas pelas possibilidades combinatórias da química do carbono, de forma a permitir a redução do composto. A espécie reduzida assim formada deverá conter novos sítios suscetíveis de carboxilação. A adição de moléculas de dióxido de carbono atmosférico, seguida da redução dos compostos formados corresponde a uma assimilação de carbono pelo mundo orgânico e pode ocorrer sucessivas vezes com um mesmo composto. Este composto pode sofrer cisão fornecendo outros compostos capazes de assimilar dióxido de carbono, dependendo da disponibilidade do CO₂ e do poder redutor.



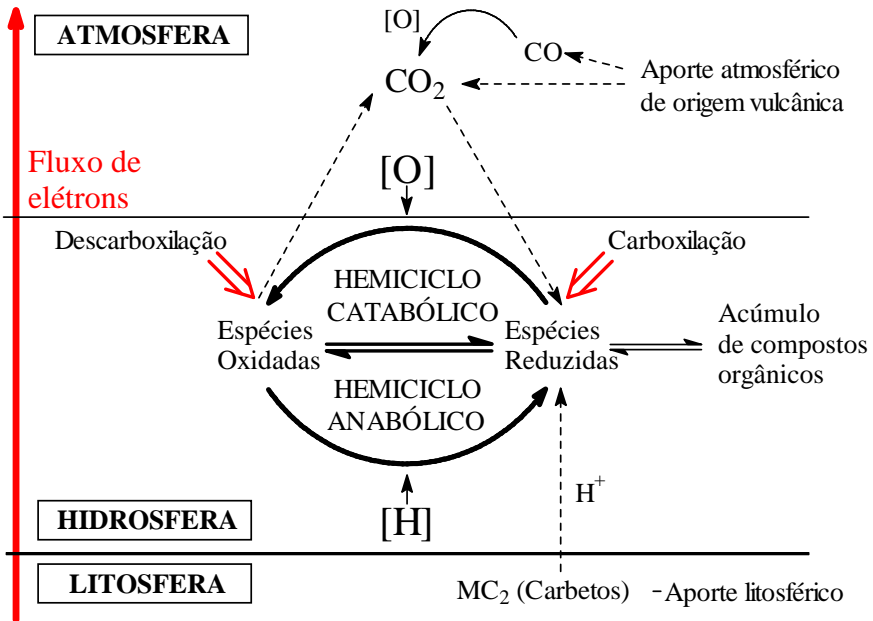
O processo inverso, a oxidação, é seguido da perda de dióxido de carbono e também pode ocorrer em vezes sucessivas correspondendo assim a uma decomposição carbono a carbono do composto orgânico a cada perda de CO₂. (Os processos de descarboxilação serão igualmente focalizados com mais detalhe no tópico II.9.b).



De um modo geral pode-se então dizer que, sobretudo entre os compostos orgânicos de baixo peso molecular, há uma afinidade diferenciada em relação ao CO_2 de espécies mais oxidadas, muitas das quais são facilmente descarboxiladas, e das mais reduzidas, que freqüentemente contêm sítios suscetíveis de carboxilação.

Ao contrário do que ocorre com os compostos inorgânicos dos ciclos do nitrogênio e do enxofre, onde a oxidação ou a redução voltam a fornecer os compostos da reação contrária, a adição ou perda de CO_2 permite que os processos de oxidação e redução (e de hidratação e desidratação), ao se repetir várias vezes com os mesmos compostos, forneçam novas espécies com maior ou menor número de átomos de carbono. A ilustração esquemática da inter-relação entre estes processos, compondo o fluxo de materiais que caracteriza o ciclo geoquímico do carbono, seria:

CICLO GEOQUÍMICO DO CARBONO

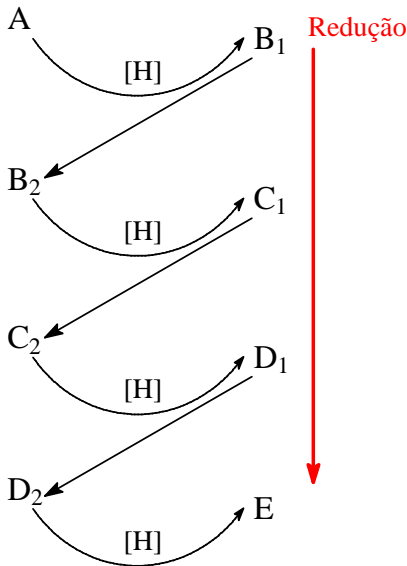


A seta dupla que liga as espécies reduzidas e oxidadas expressa a possibilidade de os compostos participantes do ciclo poderem ser novamente oxidados ou reduzidos, de acordo com as condições predominantes no meio.

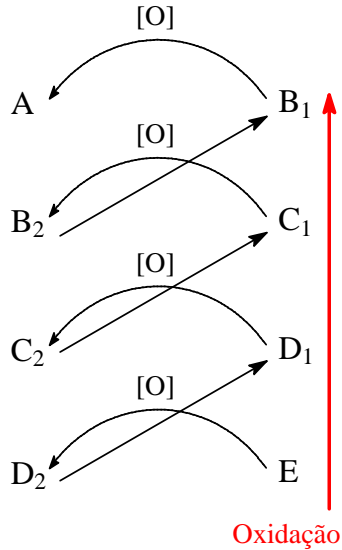
Um determinado composto pode assim ser reduzido uma ou mais vezes seguidas até que seja formada uma posição suscetível de sofrer carboxilação ou oxidado uma ou mais vezes até que se forme uma carboxila que possa ser perdida por descarboxilação.

Nos processos a seguir, cada par B_1 - B_2 , C_1 - C_2 e D_1 - D_2 refere-se, seja a um mesmo composto, seja a dois compostos distintos capazes de ser interconvertidos por reações que não envolvem oxidação ou redução (isomerizações, adições, etc.).

PROCESSO REDUTOR COM MÚLTIPLAS ITERAÇÕES



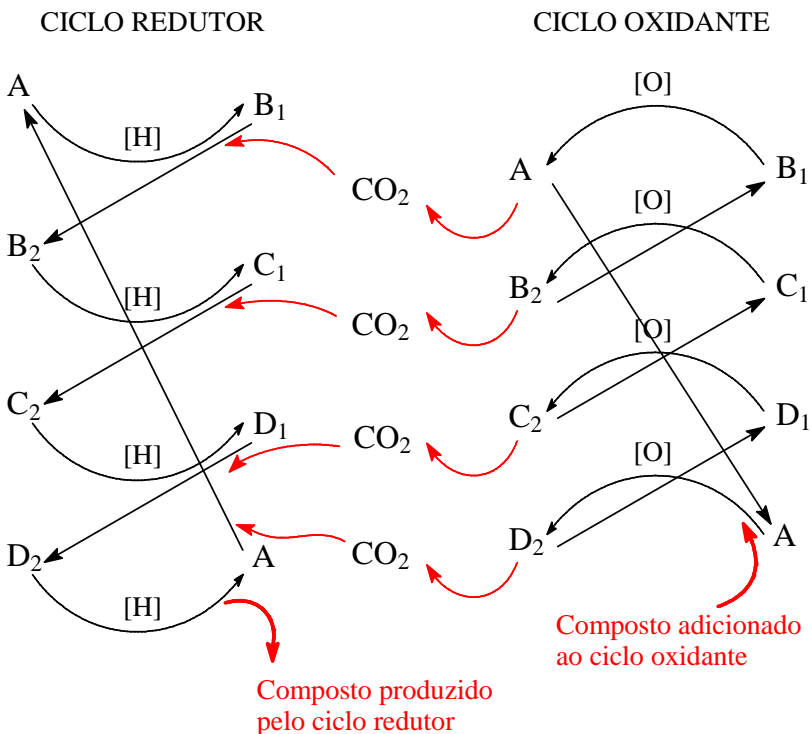
PROCESSO OXIDANTE COM MÚLTIPLAS ITERAÇÕES



Este modo dual de circulação, característico do ciclo geoquímico do carbono, divide-o em dois hemisíclios, um deles redutor ou anabólico, o outro oxidante, ou catabólico, correspondendo aos processos que neles ocorrem.

Estes processos podem se estruturar de forma cíclica quando a eliminação de um produto reduzido num processo redutor ou a eliminação de um produto oxidado num processo oxidante restaura os compostos originais.

Quando todos os compostos obtidos por oxidação são capazes de serem reconvertidos por redução aos compostos originais o ciclo torna-se reversível, sendo então guiado pelo caráter oxidante ou redutor do meio.



Havendo, no caso do ciclo do carbono, um excesso de agentes redutores [H] os processos redutores predominariam, ocasionando um acúmulo de compostos orgânicos reduzidos e um consumo de dióxido de carbono. Inversamente, os agentes oxidantes provocariam o dispêndio dos compostos reduzidos e a sua transformação em CO₂. Os pontos de entrada e saída de CO₂ nos ciclos, marcados por setas no gráfico acima correspondem a possíveis etapas de carboxilação ou descarboxilação.

Este equilíbrio entre os processos anabólicos e catabólicos caracteriza o que denominaremos 'economia do poder redutor'.

Conduzido pela economia do poder redutor, o balanço entre a carboxilação e a descarboxilação, decorrente das características hipercarbônicas do meio, torna-se elemento central da dinâmica do

mundo orgânico, uma vez que expressa a participação dos compostos de carbono no fluxo de energia da ecosfera primitiva.

Isto porque, como vimos, no meio aquoso protobiológico, o estabelecimento de um grande ciclo geoquímico fundamentado na possibilidade de variação do estado de oxidação do carbono depende, obrigatoriamente, das reações de carboxilação e descarboxilação.

A natureza exata dos compostos que participam dos processos oxidantes e redutores na ecosfera primitiva pode ser buscada, tentativamente, pela congruência com os processos conservados nos organismos atuais, tais como o ciclo do ácido cítrico ou ciclo de Krebs, conforme veremos mais adiante.

Não há dúvida de que devemos ter a precaução de considerar que as vias metabólicas atuais representam provavelmente apenas algumas das possibilidades de oxidação e redução do carbono, selecionadas a partir de processos erráticos. Poderiam assim estar excluídos dos organismos atuais alguns processos primitivos menos adequados a sistemas vitais organizados ou, apenas, energeticamente menos vantajosos.

Outro aspecto importante é que o acúmulo de compostos orgânicos devido aos processos anabólicos corresponde também a uma fixação ou assimilação do carbono pelo mundo protobiológico.

Estes processos protobiológicos de fixação teriam especial relevância ao compensar a diluição da massa oceânica e teriam permitido o desenvolvimento do mundo orgânico mesmo no caso de um suprimento litosférico modesto de carbono reduzido (carbetos e cianetos), o que tornaria mesmo possível questionar o grau de importância do aporte primário.

Os processos de fixação devem assim, necessariamente, ser de grande eficiência, pois, se a biogênese é condicionada, não pelo simples acúmulo de compostos orgânicos em condições de equilíbrio, conforme as concepções tradicionais, mas, ao contrário, pela sua ciclagem dinâmica ocasionada por um desequilíbrio planetário, então a síntese de compostos orgânicos deve ocorrer de forma, no mínimo, tão eficiente quanto a sua degradação.

II.9 - Reações fundamentais do meio hipercarbônico.

As interações reacionais que descrevem o fluxo e a variedade da matéria orgânica no meio hipercarbônico estão ligadas, direta ou indiretamente, às propriedades determinadas pela ação dos fatores reativos do oceano primitivo.

A descrição destas reações, visando a concepção teórica de um sistema pré-enzimático, pode ser auxiliada pela consideração dos mecanismos enzimáticos utilizados pelos organismos atuais para estas mesmas reações, bem como dos mecanismos de reações não-enzimáticas assemelhadas.

Em sua maior parte, estes mecanismos são bem conhecidos e sua formulação geral é suficientemente bem descrita nos textos básicos de química orgânica, cabendo-nos apenas uma exposição sucinta acrescida de uma ou outra observação relacionada com as particularidades de sua ocorrência no meio reacional proposto.

Excetua-se aí as reações de descarboxilação e principalmente, de carboxilação, cuja compreensão mais pormenorizada é essencial para a formulação das propriedades do metabolismo nu e de sua evolução subsequente.

II.9.a - Propriedades ligadas ao equilíbrio de hidratação e desidratação.

A água é o constituinte predominante dos sistemas biológicos. Isto faz com que todos os componentes destes sistemas estejam permanentemente expostos a reações de hidratação ou hidrólise. A síntese e estabilidade dos biopolímeros dependem, em grande parte, da reversão desta possibilidade de hidrólise, conseqüente da tendência ao equilíbrio termodinâmico em face da grande concentração de água. Esta ação condensante, oposta à hidratação, tem papel fundamental na economia energética dos organismos.

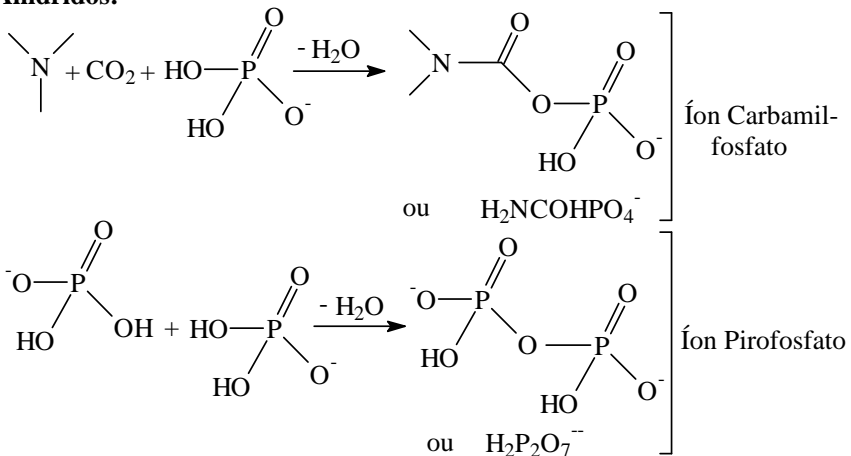
No meio protobiológico, os processos de condensação seriam favorecidos pela baixa atividade de água do meio hipercarbônico, e também possivelmente, pela existência de superfícies evaporativas.

Haveria outros fatores, porém, cujo aproveitamento e eficácia se desenvolveriam gradativamente, vinculados à evolução de sistemas moleculares organizados. Originados de forma secundária, e com caráter localizado, seriam igualmente capazes de promover reações de desidratação. São eles a exclusão de água das micelas, a concentração de carga na superfície da micela fosfolipídica, e principalmente, os processos de fosforilação oxidativa. Voltaremos a estes fatores em momento oportuno.

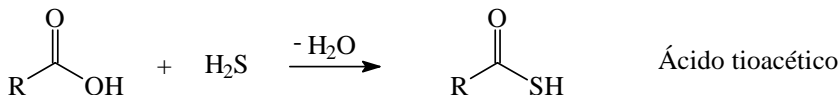
As reações de eliminação de água [II.9.a-1] nos sistemas bioquímicos atuais, determinam a formação de compostos que são classificados, de acordo com a maior ou menor quantidade de energia que libertam ao se reidratar, em: compostos de alta energia, tais como os anidridos e tioácidos; média energia, como os ésteres e; baixa energia, como as amidas.

COMPOSTOS DE ALTA ENERGIA

Anidridos:



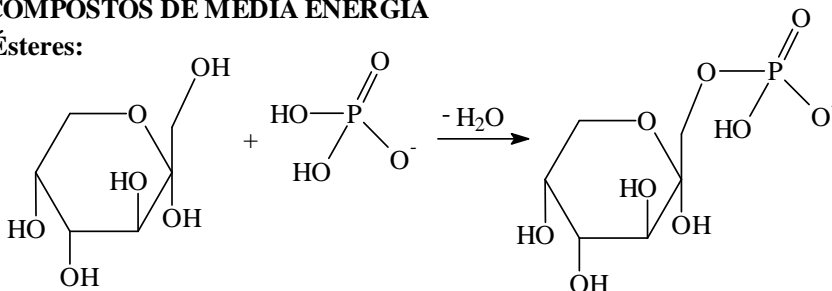
Tioácidos:



Nos organismos atuais, a utilização de energia está baseada na formação e na ruptura do mesmo tipo de ligações presentes nestes compostos simples, constituintes prováveis de sistemas protobiológicos. Estas ligações estão hoje, porém, compondo substâncias mais complexas, como o ATP e os ésteres graxos da Coenzima A, que contêm grupamentos que as permitem ser identificadas e utilizadas pelas estruturas enzimáticas.

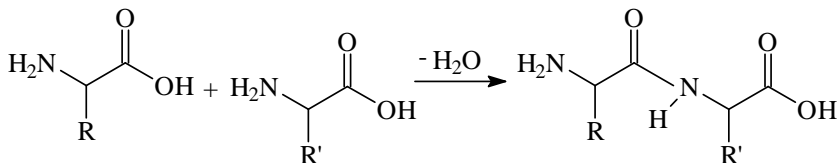
COMPOSTOS DE MÉDIA ENERGIA

Ésteres:



COMPOSTOS DE BAIXA ENERGIA

Amidas:



Entre os compostos de baixa e média energia constituintes do meio hipercarbônico têm especial importância os ésteres formados pela adição do ácido fosfórico a compostos hidroxilados, como os

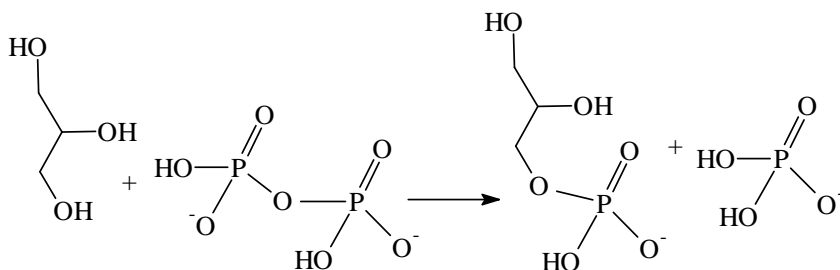
açúcares fosfatados e os fosfolipídeos. Nos compostos polihidroxílicos, em geral, só excepcionalmente mais de uma hidroxila estará fosforilada. As ligações amida, entre as quais se incluem as ligações peptídicas, de baixa energia, têm também um papel fundamental no mundo vivo.

Alguns dos valores típicos de energia livre de hidrólise, que distinguem estes grupos de compostos constam da tabela II.9.a.I, extraída dos dados compilados por JENKINS (1968).

Tabela II.9.a.I – Energia livre de hidrólise de alguns compostos de importância biológica (pH=7, 25 °C).

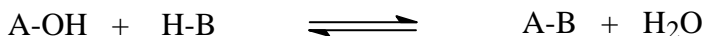
Composto	$-\Delta G^0$, (cal/mol)
COMPOSTOS DE ALTA ENERGIA	
-ANIDRIDOS FOSFÓRICOS [II.9.a-1(OP)]	
Fosfoenolpiruvato	14 800
Carbamilfosfato	12 300
Acetilfosfato	10 300
Pirofosfato	8 000
Adenosinatrifosfato (ATP)	7 700
-COMP. TIOCARBONÍLICOS [II.9.a-1(S)]	
Acetil Coenzima A	7 520
S-Acetilmercaptopropanol	7 460
COMPOSTOS DE MÉDIA ENERGIA	
-ÉSTERES FOSFÓRICOS [II.9.a-1(OP)]	
Glicose-1-fosfato	5 000
Glicose-6-fosfato	3 300
COMPOSTOS DE BAIXA ENERGIA	
Peptídeos [II.9.a-1(N)]	~500

Os compostos de alta energia podem também mediar a síntese de compostos de energia mais baixa substituindo as propriedades condensantes do meio [II.9.a-2].

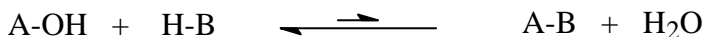


A rigor, em se tratando do meio hipercarbônico, estas designações quanto ao nível energético dos compostos devem ser utilizadas com reservas, pois sendo muitos deles de síntese cineticamente favorecida no mesmo, devem ser, na realidade, considerados de baixa energia, ou pelo menos de energia inferior à do meio.

A formação dos compostos que se originam de processos de condensação é governada por um equilíbrio:



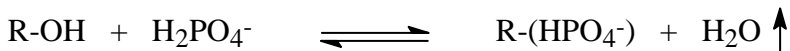
Na presença de grande quantidade de água este equilíbrio desloca-se fortemente para a esquerda, isto é, no sentido da hidrólise, ou decomposição, destes produtos.



A idéia básica que tem justificado a proposição dos ambientes evaporativos como local para a síntese de materiais de alta energia é a de que este equilíbrio possa ser parcialmente deslocado para a direita pela remoção de água por volatilização.

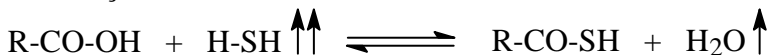
Este processo poderia favorecer a síntese de ésteres e anidridos derivados do ácido fosfórico [II.9.a-1(OP)].

Formação de éster ou anidrido fosfórico



A formação dos tioácidos [II.9.a-1(S)], por outro lado, jamais poderia ocorrer desta forma porque o sulfeto de hidrogênio (H_2S) é ainda mais volátil que a água.

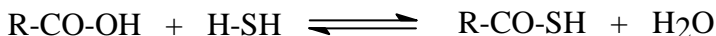
Formação de tioácido



Já no ambiente hipercarbônico, apesar da fácil solubilidade dos fosfatos e da possibilidade de sua interação com cátions polivalentes, a formação de ésteres e anidridos fosfóricos é prejudicada pela pequena abundância litosférica do fósforo que resultaria necessariamente numa concentração muito baixa de fosfato, deslocando acentuadamente o equilíbrio para a esquerda.

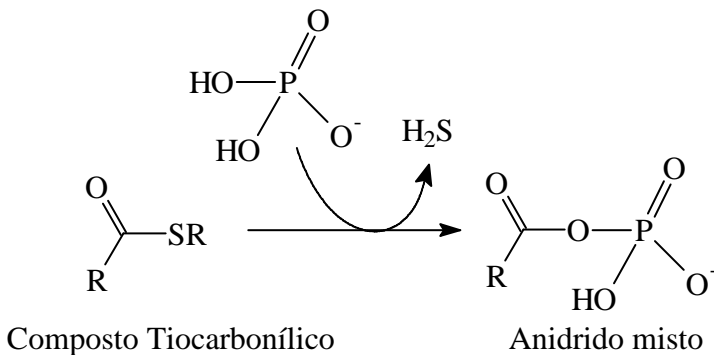
A síntese de tioácidos, por outro lado, pode ocorrer sem dificuldade já que, além da demanda de H_2O pela equação de hidratação do CO_2 característica do meio hipercarbônico (equações [II.7.1] e [II.7.2]), podemos presumir a existência, ou mesmo a prevalência, de ambientes protobiológicos com concentrações expressivas de H_2S .

Nestas circunstâncias qualquer ácido carboxílico presente no metabolismo primitivo estaria sempre em equilíbrio com o tioácido correspondente [II.9.a-1(S)].

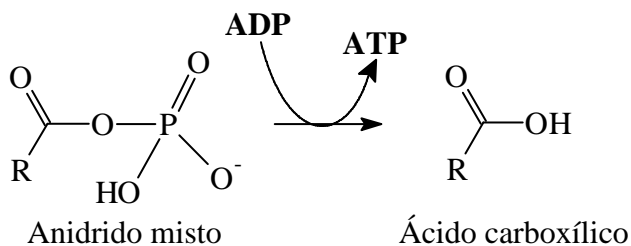


O metabolismo dos seres vivos atuais teria conservado a utilização de compostos tiocarbonílicos (ou seja, contendo a ligação (S-CO)) apenas onde esta conversão, alterando a reatividade do composto formado, conduziisse à formação de outros compostos de importância metabólica.

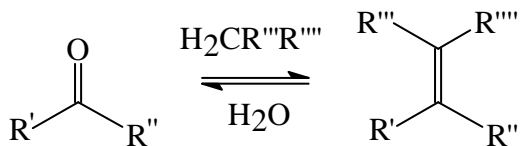
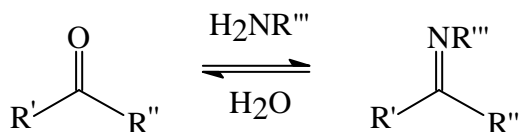
Embora os compostos fosforilados sejam hoje a moeda de troca energética universal, a primazia dos compostos tiocarbonílicos no metabolismo primitivo parece fácil estabelecer, pois os compostos de alta energia que participam diretamente das etapas centrais do metabolismo atual, onde estas reações são mediadas pela coenzima A ou pela proteína carreadora de acila (ACP), são invariavelmente tiocarbonílicos, e sua conversão a compostos fosforilados como o ATP ocorre de maneira secundária. Em geral o composto tiocarbonílico é inicialmente convertido num anidrido misto fosfórico-carboxílico [II.9.a-3(S-P)].



A segunda etapa é a conversão no composto fosforilado utilizado pelo metabolismo [II.9.a-3(P-P)].

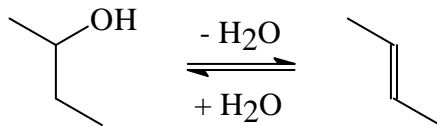


Muitas das reações dirigidas ou influenciadas pelo equilíbrio de hidratação e desidratação do meio primitivo são mais importantes sob a perspectiva da síntese de materiais essenciais aos sistemas protobiológicos, amiúde eclipsando sua relevância energética. É o caso das reações que levam à gênese de estruturas insaturadas [II.9.a-1(=N)] e [II.9.a-1(=C)].



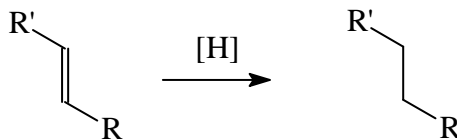
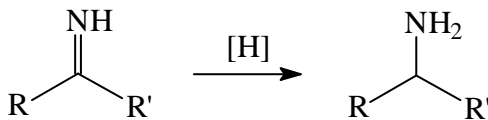
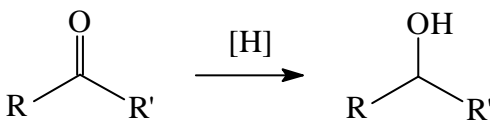
Algumas destas condensações, que dependem da reatividade dos vários grupamentos R ligados a sua estrutura, são particularmente favorecidas na formação de sistemas anelares.

Muitas vezes a perda e ganho de água pode ocorrer sem que uma reação de condensação esteja envolvida. Nas desidratações intramoleculares, por exemplo, é também comum a formação de ligações insaturadas [II.9.a-1(=)].

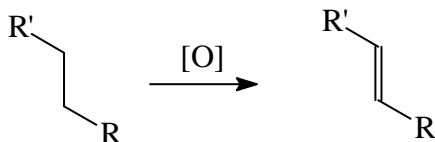
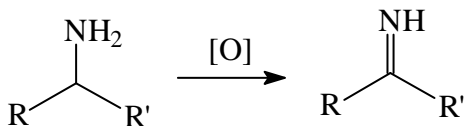
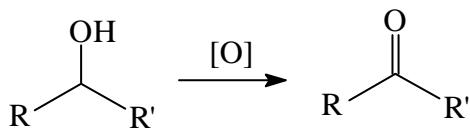


II.9.b - Reações de Oxidação e Redução

As reações de redução [II.9.b-1], que são favorecidas pela ação dos elementos redutores oriundos da litosfera, particularmente o ferro divalente, tornam possível a formação de vários grupos funcionais.



As reações de oxidação [II.9.b-2], dependentes direta ou indiretamente da ação do oxigênio atmosférico têm o efeito inverso.



Algumas reações de oxidação e redução têm importância especial, e são acompanhadas de outras modificações. Destacam-se a aminaçãõ redutora e a formação de tioácidos que serão tratadas com mais detalhe em tópicos específicos.

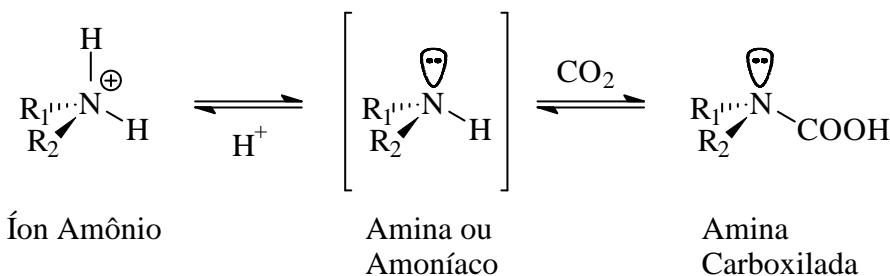
II.9.c - Propriedades ligadas ao equilíbrio de carboxilação e descarboxilação.

Para a constituição do grande ciclo geoquímico protobiológico orgânico, análogo ao existente na ecosfera atual, é fundamental que o meio hipercarbônico favoreça o estabelecimento de vias robustas de assimilação de carbono através das reações de carboxilação.

Valendo-nos da idéia de que as vias reacionais protobiológicas seguiriam, em princípio, padrões congruentes com os que observamos no mundo biológico, onde dominam as séries de reações reversíveis acopladas, podemos inferir, como extensão máxima hipotética do fenômeno da carboxilação, a possibilidade da reação inversa.

Desta forma, os compostos sujeitos à carboxilação, ou seja, aqueles que apresentariam formas hipercarboxiladas, seriam, em princípio, derivados dos compostos contendo grupamentos carboxila que pudessem ser perdidos pela reação de descarboxilação. E não só isto, os sítios suscetíveis de carboxilação seriam também os mesmos obtidos pela descarboxilação.

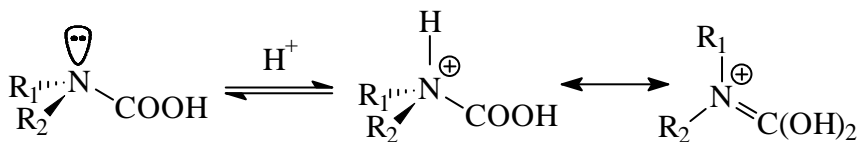
O processo mais simples de adição de dióxido de carbono é a carboxilação do nitrogênio ou N-carboxilação. Estão sujeitas à N-carboxilação no meio hipercarbônico as formas reduzidas (trivalentes) do nitrogênio, a amônia (NH₃) e as aminas (RNH₂, R₂NH) formando aminas carboxiladas (ácidos carbâmicos).



Em condições usuais, no meio aquoso, as aminas estão quase sempre protonadas formando íons amônio (ou alquil-amônio). Excetuam-se as aminas ligadas a grupamentos aceptores de elétrons que podem estar sob forma não ionizada, já que estes grupamentos tornam os elétrons menos disponíveis para os prótons em solução.

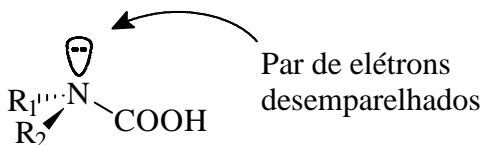
No meio hipercarbônico, por outro lado, as aminas estarão normalmente carboxiladas. Isto não exclui a possibilidade de um equilíbrio com as formas protonadas, favorecidas seja por um pH mais baixo transitório, seja pelas propriedades doadoras de elétrons dos grupamentos (R) ligados ao átomo de nitrogênio. A natureza destes substituintes pode influir na posição do equilíbrio entre as duas formas. A reação é facilmente revertida e a reação contrária é naturalmente denominada N-descarboxilação. É também razoável

supor que estejam envolvidas no equilíbrio formas ao mesmo tempo carboxiladas e protonadas. Neste caso as espécies obtidas poderão apresentar formas tautômeras.



A consequência mais importante da carboxilação do nitrogênio das aminas é a preservação da possibilidade de estes compostos comportarem-se como nucleófilos em meio neutro a medianamente ácido.

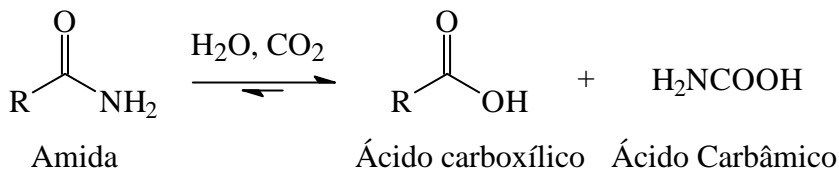
Isto se deve ao fato de que as aminas N-carboxiladas podem conservar, tal como as aminas simples, o par de elétrons desemparelhados característicos das formas neutras do nitrogênio trivalente em hibridização sp^3 .



A presença da carboxila elétron-atraente entre os substituintes ligados ao nitrogênio, pode diminuir um pouco seu caráter nucleofílico, mas diminuindo também sua basicidade evitará o predomínio absoluto das espécies protonadas, isentas de propriedades nucleofílicas.

A formação de amidas, derivadas da interação das formas reduzidas do nitrogênio com ácidos carboxílicos, faz também parte do equilíbrio do nitrogênio no meio hipercarbônico. Sendo porém esta uma reação reversível, e estando a água e o dióxido de carbono presentes em concentrações incomparavelmente superiores a estes

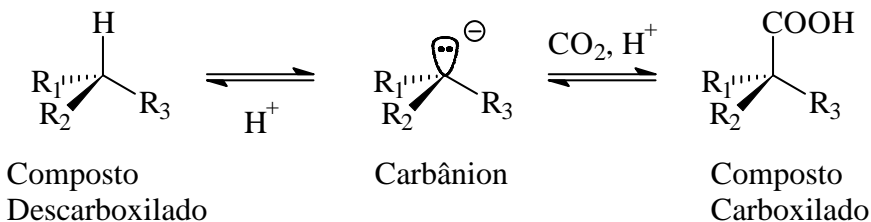
ácidos, podemos considerar que a formação de amidas [II.9.a-1(N)] só tem importância quando de alguma forma o nitrogênio vem a ser incorporado numa estrutura molecular mais estável à hidrólise, como no caso da formação de polipeptídeos.



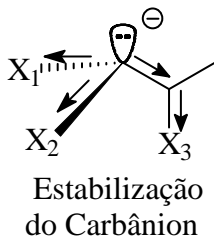
Esta situação de equilíbrio é análoga à que ocorre com os tioácidos. A menor abundância do nitrogênio com relação ao enxofre é compensada pela maior afinidade da carbonila pelo nitrogênio, que se reflete na menor energia de ligação da ligação amida com relação à ligação tiocarbonila.

A carboxilação do nitrogênio, embora essencial às propriedades reativas dos grupamentos contendo este elemento no meio protobiológico, tem uma importância menor que a adição de dióxido de carbono a átomos de carbono, dado que o CO₂ adicionado às aminas não é normalmente incorporado de forma definitiva à matéria orgânica.

Entre os compostos em que a carboxila se adiciona diretamente a um átomo de carbono, tanto a carboxilação quanto a descarboxilação dependem da possibilidade de formação de um carbânion intermediário.

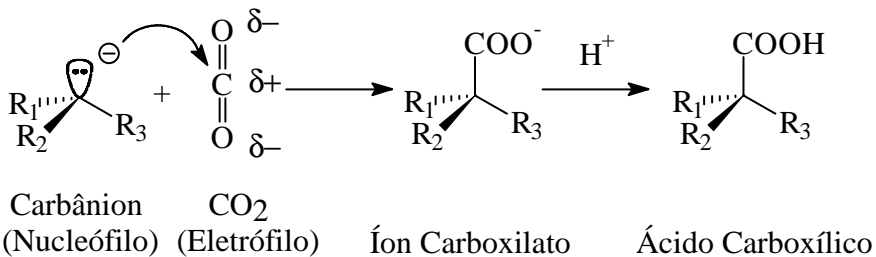


A geração do carbânion exige sua estabilização pela vizinhança de um ou mais grupamentos capazes de atrair elétrons.



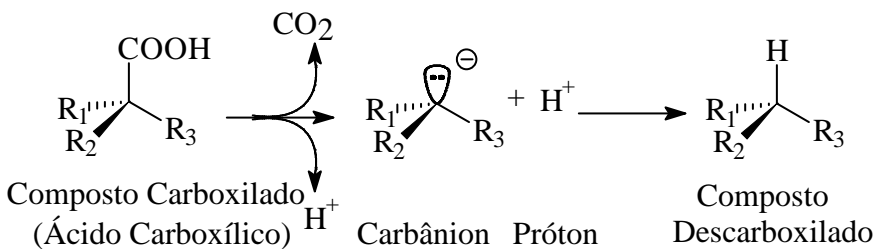
A estabilização ocorre quando um átomo de carbono está ligado a átomos de elementos eletronegativos (X), tais como o nitrogênio e o oxigênio, capazes de atrair elétrons. Estes átomos podem também exercer este efeito indiretamente, isto é, ligados a átomos de carbono vizinhos. Esta atração faz diminuir a densidade eletrônica das ligações de que o átomo de carbono participa, permitindo em alguns casos a sua ruptura, com a dissociação dos grupamentos a ele ligados.

Na reação de carboxilação, o carbânion, de carga negativa, é o nucleófilo. O dióxido de carbono, embora não portando carga, é composto por um átomo de carbono ao centro, ladeado por dois átomos, bem mais eletronegativos, de oxigênio. Isto faz surgir uma carga parcial positiva no carbono (δ^+), que confere à molécula de CO_2 suas propriedades eletrofílicas.



A adição do carbânion ao dióxido de carbono gera assim um íon intermediário de carga negativa (carboxilato) que poderá combinar-se com um próton (e certamente o fará, em meio suficientemente ácido), gerando um ácido carboxílico.

Na descarboxilação, a ligação entre o grupamento carboxila e o resto da molécula é rompido, gerando o carbânion, de carga negativa, que recombina-se com o próton, de carga positiva.



Outro aspecto importante diz respeito à cinética. A descarboxilação é uma reação de primeira ordem, isto é, sua velocidade é regulada pela concentração de apenas um composto. Já na carboxilação, que é de segunda ordem, as concentrações do carbânion e do CO_2 são igualmente importantes.

Além dos requisitos estruturais e mecanísticos, o estudo das reações enzimáticas de carboxilação e descarboxilação pode fornecer subsídios valiosos à compreensão dos processos protobiológicos que as poderiam ter precedido.

O maquinário enzimático envolvido nas carboxilações tem como primeira função a de concentrar e ativar o dióxido de carbono.

As reações de carboxilação que ocorrem nos organismos heterotróficos e aquelas que, nos autotróficos, não constituem processos de fixação do dióxido de carbono do ambiente, fazem uso do CO_2 produzido no catabolismo. Como a maioria dos ambientes atuais é bastante pobre em dióxido de carbono, os organismos

autotróficos são às vezes obrigados a fazer uma concentração prévia antes de sua assimilação.

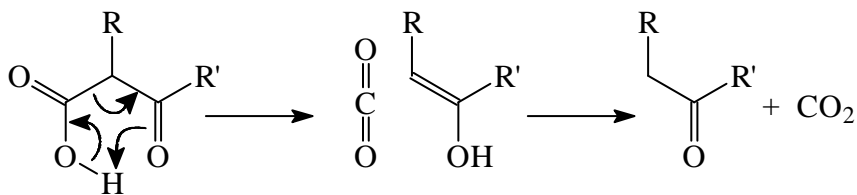
Uma vez assimilado, o maior obstáculo à reação, na maioria dos organismos, é o fato de que em valores fisiológicos de pH, o CO_2 está quase que inteiramente sob a forma do íon bicarbonato (HCO_3^-), espécie destituída de propriedades eletrofílicas. Boa parte das reações enzimáticas de carboxilação está baseada na ativação deste íon, seja pela sua fosforilação, seja pela sua reconversão a CO_2 por desidratação, reações feitas às expensas do consumo do poder condensante (ATP, por exemplo) e carreadores de carboxilas, como a biotina.

No meio hipercarbônico, obviamente, nem a concentração, nem a ativação são necessárias, uma vez que a presença de CO_2 em concentração alta é sua característica fundamental. Isto nos permite dirigir a atenção à segunda função das enzimas carboxilantes, que é partilhada com as enzimas descarboxilantes, a de promover a estabilização ou a geração dos carbânions (ou de formas enólicas a eles assemelhadas).

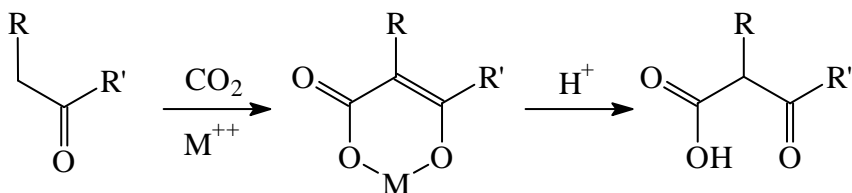
Integram as vias metabólicas duas formas fundamentais de processos de adição e perda de carbono, que se distinguem pela natureza do composto mais carboxilado que deles participa, que pode ser quer um β -cetoácido, quer um α -cetoácido.

Em ambos os casos o grupamento elétron-atraente que estabiliza o carbânion permitindo a adição ou a perda de dióxido de carbono é, basicamente, o grupamento carbonila, mas a diferença entre as posições onde ocorrem estas reações corresponde a mecanismos de reação inteiramente distintos.

Nos β -cetoácidos, a descarboxilação pode dar-se facilmente, tal como nos processos não-enzimáticos, através de um intermediário enólico, consistindo da simples perda de CO_2 .

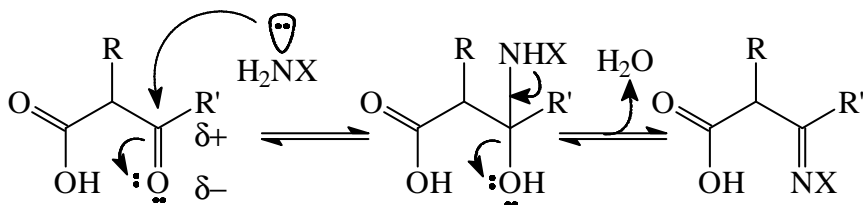


A carboxilação correspondente depende, na maioria das vezes, da geração de um enolato ligado a um cátion polivalente (comumente o magnésio) capaz de ligar-se também ao dióxido de carbono, com a formação de um intermediário hexagonal.



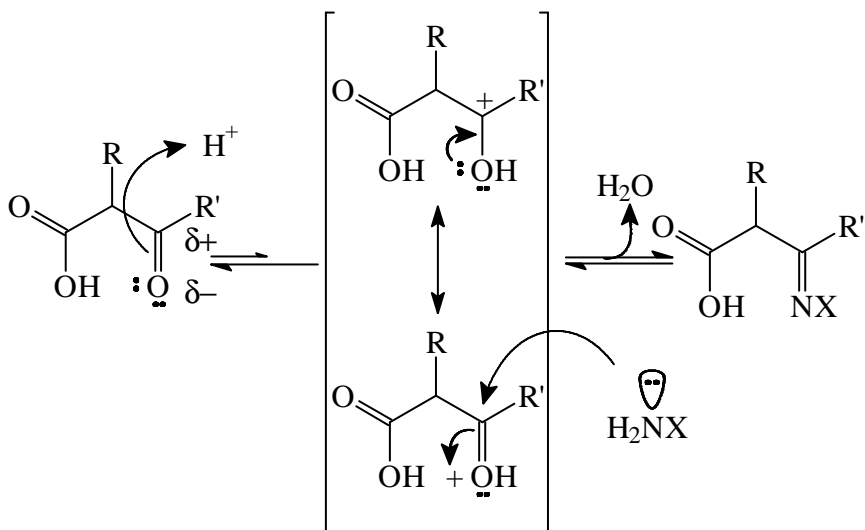
Ainda entre os β -cetoácidos, a descarboxilação pode ser, tal como em mecanismos enzimáticos modernos, facilitada pela conversão prévia do grupamento carbonila em imina⁶.

A formação da imina depende de um ataque nucleofílico de um átomo de nitrogênio ao grupamento carbonila.



⁶ Como, por exemplo, na ação da acetoacetato decarboxilase.
136

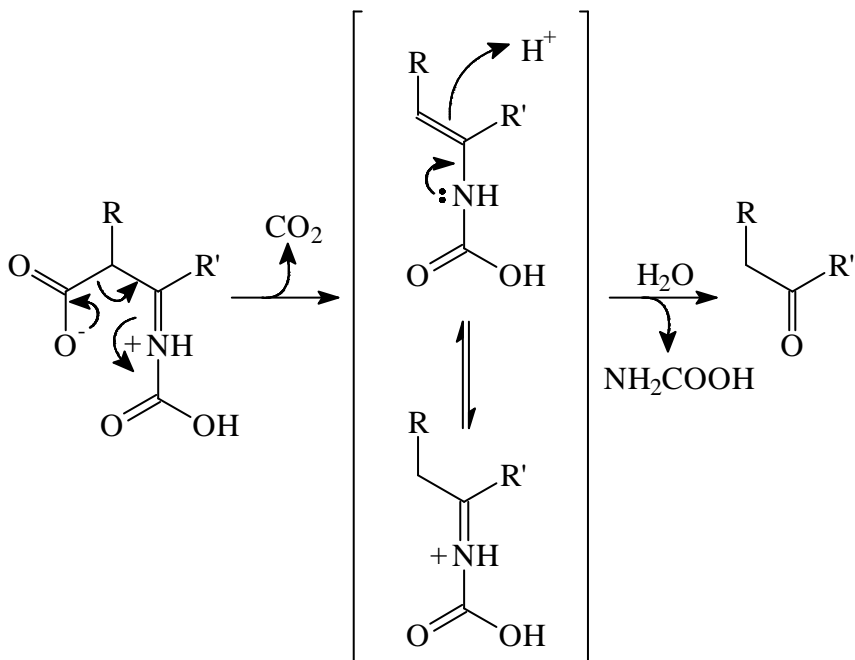
Em meio ácido, o ataque nucleofílico pode ocorrer após a protonação do oxigênio da carbonila, devida à polarização da ligação carbono-oxigênio, com geração de cargas parciais e a presença de pares de elétrons não-compartilhados no oxigênio. Apesar de o oxigênio carbonílico ser muito fracamente básico, a pequena proporção do composto que se encontra protonada reage de forma eficaz com o nucleófilo, garantindo assim que o equilíbrio promova a adição.



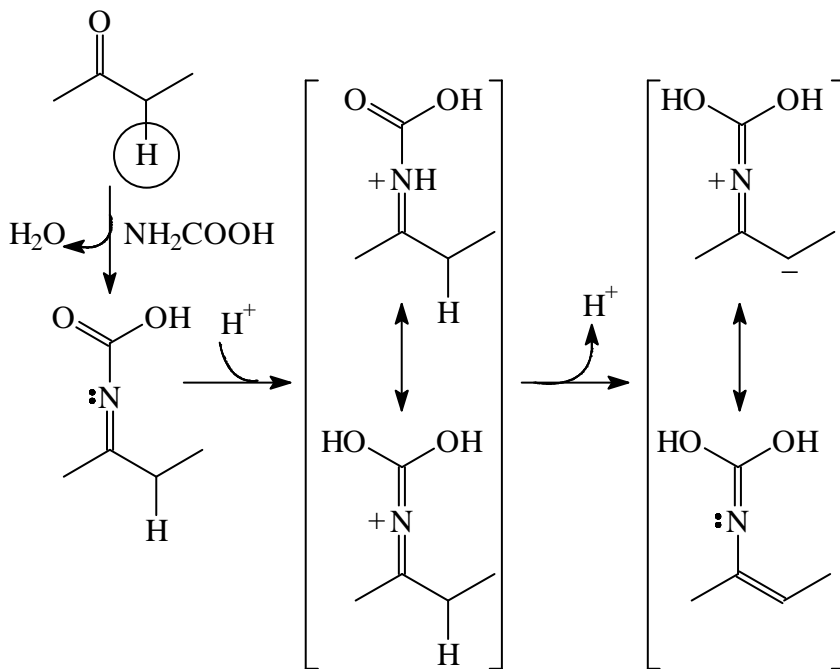
No meio hipercarbônico esta reação é ainda favorecida pela já vista preservação do caráter nucleofílico das aminas devido à N-carboxilação. Para não nos estendermos desnecessariamente, não serão doravante ilustrados, nos processos em que ocorrem ataques nucleofílicos à carbonila, os mecanismos possíveis envolvendo sua prévia protonação.

Nos β -cetoácidos, a adição da amina facilitará a descarboxilação, devido ao fato de o nitrogênio do grupamento imino formado ser protonado muito mais facilmente que o oxigênio,

tornando-se um melhor aceptor do elétron que migra quando ocorre a descarboxilação.



Também a carboxilação poderia ocorrer pela inversão deste processo. Neste caso, tal como no processo anterior, em que há lugar uma adição do dióxido de carbono coordenado por cátions polivalentes, haveria a possibilidade de um mecanismo intramolecular, desde que a ativação do carbono beta se fizesse com a intermediação de formas protonadas e também N-carboxiladas.

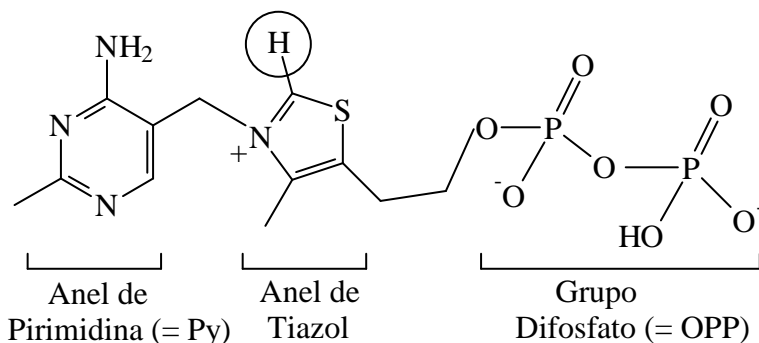


A formação de iminas N-carboxiladas a partir de compostos carbonílicos se traduziria assim na estabilização do carbânion e num aumento da acidez dos átomos de hidrogênio em posição beta, favorecendo as reações características destes compostos.

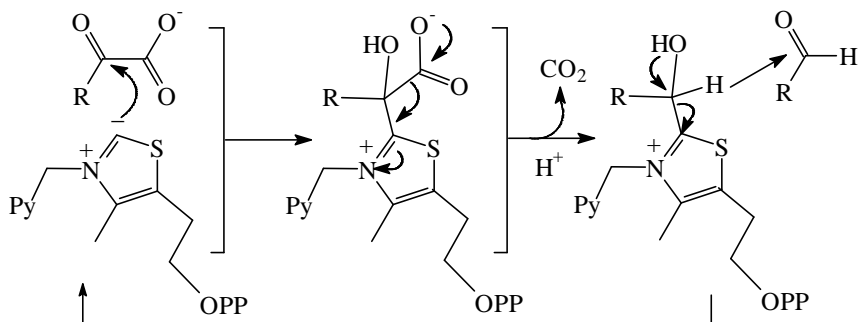
Nos α -cetoácidos, as interações com o dióxido de carbono se processam de modo diverso. A descarboxilação e a carboxilação exigem a estabilização do carbânion no próprio carbono do grupamento carbonila. Nos organismos atuais esta etapa é tornada possível pela ação da tiamina, co-fator universal de todas as várias reações metabólicas que demandam este tipo de ação.

Ao adicionar-se ao grupo carbonila a tiamina provoca a ruptura da ligação dupla carbono-oxigênio. A diminuição da densidade eletrônica neste átomo de carbono, agora ladeado por mais um grupamento elétron-atraente, permite a geração do carbânion ali.

TIAMINADIFOSFATO



A porção da molécula de tiamina responsável por esta atividade é o anel de tiazol, e particularmente, o átomo de carbono solitário situado entre o de nitrogênio e o de enxofre. Está normalmente também ligado a um átomo de hidrogênio (representado na fórmula acima) que, ao ser deslocado, permite a geração de uma espécie reativa pela qual a molécula se associa ao grupamento carbonila de um α -cetoácido.

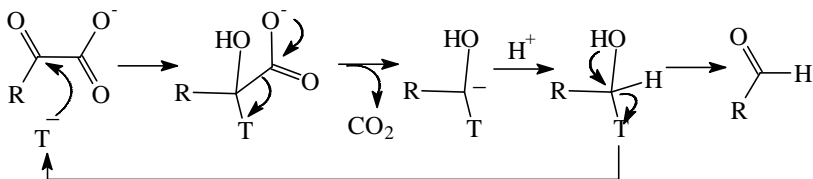


A α -descarboxilação está quase sempre associada a processos de oxidação, da mesma forma que o processo inverso, a

α -carboxilação é quase sempre acompanhada da redução da matéria orgânica.

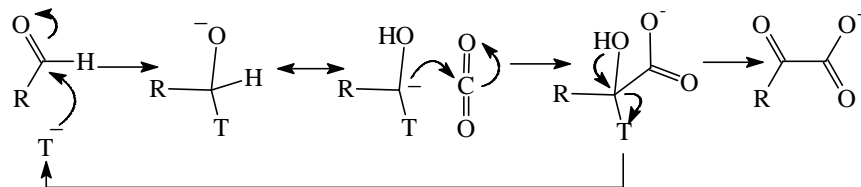
Utilizando uma notação mais sucinta, em que a tiamina é representada por T, podemos comparar esta forma de descarboxilação, dita oxidativa, com a mesma descarboxilação simples ilustrada acima, bem como as carboxilações que a elas correspondem, observando que nas seqüências abaixo podem estar, para maior clareza, apresentados intermediários omitidos na seqüência anterior.

Descarboxilação Simples



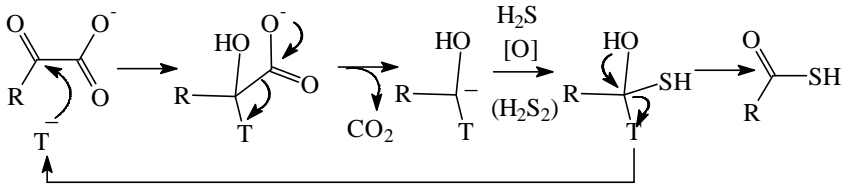
A este mecanismo que permite a descarboxilação dos α -cetoácidos, corresponde, no sentido inverso, uma carboxilação.

Carboxilação Simples



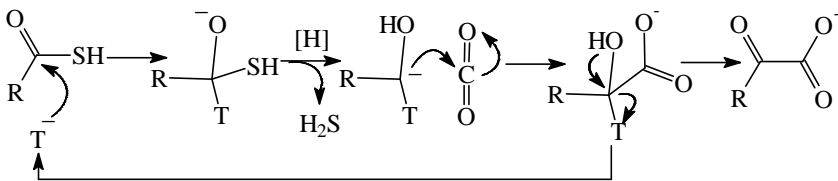
Nos processos que envolvem etapas de oxidação ou redução, a participação de compostos de enxofre é obrigatória. Tais processos, algo mais complexos, mas utilizando os mesmos mecanismos, têm uma importância bioquímica incomparavelmente maior. A descarboxilação oxidativa tem alcance universal no mundo vivo.

Descarboxilação Oxidativa



A carboxilação redutora é importante apenas para aqueles organismos que realizam a assimilação do carbono utilizando o ciclo de Krebs reverso.

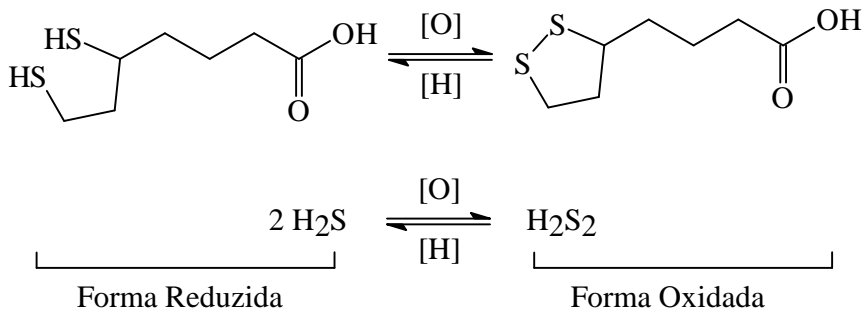
Carboxilação Redutora



Os compostos gerados pelas descarboxilações oxidativas têm como particularidade a presença da ligação tiocarbonílica (S-CO) cuja importância na dinâmica energética dos organismos exploraremos oportunamente.

Estas descarboxilações utilizam-se modernamente de um composto de enxofre contendo uma ligação dissulfeto (S-S) como agente oxidante direto, o ácido lipóico. No meio protobiológico as propriedades reativas deste composto e de sua forma reduzida, o ácido diidrolipóico, teriam sido antecedidas pelas do dissulfeto de hidrogênio (forma oxidada) e do sulfeto de hidrogênio (forma reduzida), submetidos à ação dos agentes redutores e oxidantes do meio.

ÁCIDO LIPÓICO



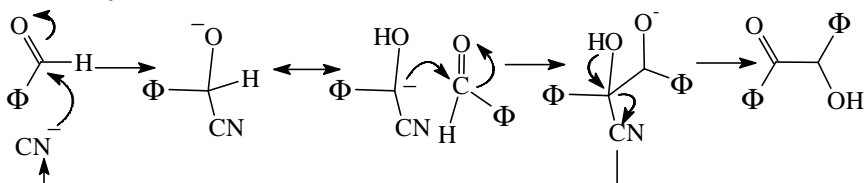
Este paralelismo entre a ação dos compostos e fatores ambientais do meio hipercarbônico e os co-fatores dos sistemas enzimáticos é um dos aspectos essenciais do caráter congruente pelo qual teria se processado a evolução do metabolismo. Investigaremos esta evolução de forma mais abrangente e pormenorizada ao nos debruçarmos sobre a história da catálise enzimática.

Por ora, é suficiente afirmar que, dentre todos estes co-fatores, a tiamina é o único que, embora absolutamente essencial ao funcionamento das vias metabólicas, não pode ser correlacionada de forma inequívoca a qualquer componente do meio hipercarbônico. É necessário portanto cotejar, entre vários compostos plausíveis, aquele que seria mais provavelmente o responsável pelo “efeito tiamínico” do sistema.

A complexidade da estrutura da molécula de tiamina, e também de sua parte ativa, o anel de tiazol, preclui qualquer possibilidade de uma fonte abiótica de compostos assemelhados. Tal fato é evidenciado pelos intrincados processos biossintéticos pelos quais são produzidos.

É bem conhecido o fato de que o íon cianeto (CN^-) é capaz de ser adicionado a um grupamento carbonila permitindo a geração de um carbânion. Esta semelhança com a ação do cianeto, evidente na condensação benzoínica, já fora apontada por BRESLOW (1958, 1962) ao elucidar o mecanismo de ação da tiamina.

Condensação Benzoínica



É difícil entretanto defender a probabilidade de o íon cianeto ter desempenhado este papel no meio protobiológico, pois, apesar da sua possível ocorrência como produto do aporte primário, sua ação nucleofílica estaria fortemente inibida. Tendo um pK_a de 9,40, encontrar-se-ia substancialmente protonado pelo pH do meio hipercarbônico (5,50-7,00). Acrescente-se a isto a sua pouca estabilidade frente à hidrólise e a inexistência de fontes permanentes.

A busca dos possíveis análogos protobiológicos da tiamina pode assim ser orientada no sentido de se verificar os produtos protobiológicos plausíveis dotados de ação nucleofílica que os permitisse atacar os grupamentos carbonila de tioácidos e α -cetoácidos e que, de preferência, apresentem semelhança estrutural com a porção ativa da molécula da tiamina.

O requisito da reatividade nos guia imediatamente para as aminas N-carboxiladas, ou ácidos carbâmicos, cujo caráter nucleofílico já destacamos. As aminas ligadas diretamente a grupamentos carbonila de ácidos carboxílicos (amidas) partilhariam igualmente destas propriedades. Já a procura da semelhança estrutural, sugere compostos contendo a seqüência N-C-S, presente no anel de tiazol.

Podemos cotejar desta forma um número bastante restrito de compostos chamando atenção para o fato de que, sendo alguns de seus átomos de hidrogênio substituíveis por vários tipos de radicais sem afetar sua reatividade, alguns destes compostos representam, na verdade, classes de compostos.

Tabela II.9.c.I - Possíveis análogos protobiológicos da tiamina.

Fórmula	Nome	Posição Reativa
HSCN	Ácido Tiociânico	S ou N
H ₂ N-CSOH (= H ₂ N-COSH)	Ácido Tiocarbâmico	N
H ₂ N-COOH	Ácido Carbâmico	N
H ₂ N-CHS	Tioformamida	N ou C

A estrutura poderia sugerir o ácido tiociânico, HSCN. Sendo um ácido bem mais forte que o ácido cianídrico, o ácido tiociânico estaria sempre ionizado no meio hipercarbônico. Não se tem notícia, entretanto, de reações em que o íon tiocianato seja adicionado à carbonila, o que torna impossível qualquer analogia com a reatividade do íon cianeto. Por outro lado é, tal como o cianeto, facilmente decomposto pela água, e faltam processos plausíveis para a sua síntese no meio protobiológico.

Já o ácido tiocarbâmico poderia facilmente formar-se no meio hipercarbônico por condensação, pois se presume que a atividade de água deste meio seja baixa o suficiente para permitir a formação de espécies como o carbamilsulfato ou os ácidos tiocarboxílicos, compostos que costumam ser classificados como de alta energia. Além disto, tanto o ácido carbâmico quanto o sulfeto de hidrogênio são constituintes essenciais do meio hipercarbônico.

É mesmo possível que, dada a abundância bem maior de enxofre que de nitrogênio, que se refletiria necessariamente numa maior concentração de sulfeto de hidrogênio que de ácido carbâmico, tivéssemos quase sempre, no meio protobiológico, concentrações mais altas do ácido tiocarbâmico que do próprio ácido carbâmico.

Entretanto, é conveniente que, tal como os demais ácidos carboxílicos, o ácido carbâmico, ou melhor ainda, os ácidos carbâmicos ou aminas N-carboxiladas, sejam tidos como compostos fundamentais em lugar dos ácidos tiocarbâmicos com que estão em

equilíbrio, salvo se a substituição do átomo de oxigênio pelo de enxofre tiver como consequência uma modificação significativa em suas propriedades reativas.

Desta forma, a busca do análogo protobiológico da tiamina nos conduz a duas alternativas cujas características examinaremos com mais vagar, o ácido carbâmico (ou seus derivados) e a tioformamida (ou seus derivados).

A distinção fundamental entre a ação destes dois grupos de compostos está no átomo que se liga à carbonila que é carboxilada ou descarboxilada na reação. Os compostos semelhantes ao ácido carbâmico atacam o grupamento carbonila por meio do par de elétrons desemparelhados do nitrogênio, e serão por isso designados como pertencentes ao ‘tipo N’.

Já nos compostos assemelhados à tioformamida, a espécie nucleófila é gerada pela dissociação de um próton ligado ao átomo de carbono que atacará a carbonila, sendo por conseguinte designados como ‘tipo C’.

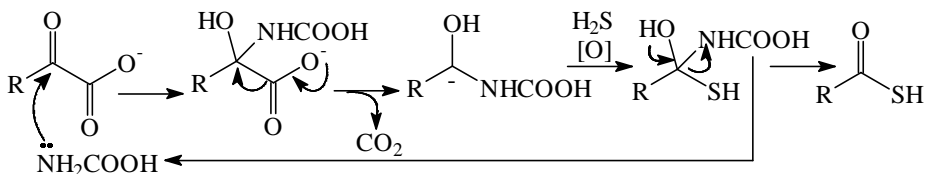
Os compostos do tipo ‘N’ são integrantes do ambiente protobiológico, já que o nitrogênio reduzido presente está em grande parte sob a forma de substâncias com as propriedades reativas e estruturais necessárias. Podemos considerá-los assim um componente ambiental, limitado apenas pela disponibilidade de nitrogênio no meio.

Embora estruturalmente pouco relacionados com a tiamina, é concebível que tenham tido um papel, pelo menos acessório, no equilíbrio das reações de carboxilação e descarboxilação no ambiente primitivo. As descarboxilações enzimáticas catalisadas pelo piridoxalfosfato, que forma uma imina (base de Schiff) ao reagir com os compostos aminados, tal como os nucleófilos de tipo ‘N’ ao reagir com os α -cetoácidos, parecem testemunhar em prol desta possibilidade.

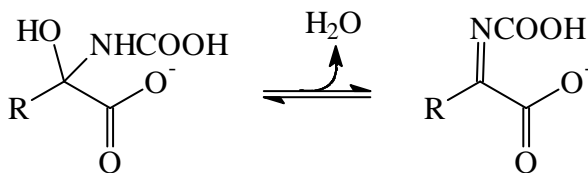
A descarboxilação oxidativa catalisada por um nucleófilo do tipo ‘N’, por exemplo, procederia facilmente. Naturalmente, podemos

postular, no lugar do ácido carbâmico, a utilização do ácido tiocarbâmico, produto, como já vimos, de sua condensação com o H_2S . Esta condensação, que poderia também ocorrer depois da adição do nucleófilo de tipo 'N' à carbonila do α -cetoácido, estabilizaria o carbânion formado, facilitando tanto a descarboxilação como a carboxilação. Isto porque a carbonila proveniente do próprio agente nucleófilo teria aumentada a sua capacidade de atrair elétrons.

Descarboxilação Oxidativa

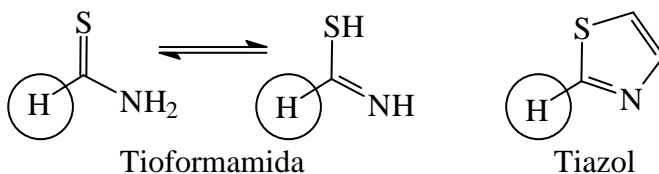


Os produtos gerados pelo ataque nucleofílico fornecem, por desidratação, as iminas correspondentes, com que estão sempre em equilíbrio. Será utilizada uma ou a outra forma, conforme a conveniência, para ilustrar a ação dos nucleófilos do tipo 'N' sobre os compostos carbonílicos.

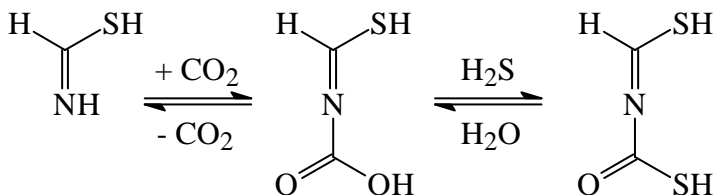


Não há dúvida, porém, de que são os compostos do tipo 'C', como a tioformamida, que apresentam semelhanças com o modo de ação da tiamina, devido à identidade estrutural com o segmento ativo do anel de tiazol, e que poderiam, tal como a tiamina, catalisar as reações de carboxilação e descarboxilação por intermédio da geração uma espécie iônica capaz de estabelecer uma ligação carbono-

carbono, após a perda do próton ligado ao seu átomo de carbono isolado.



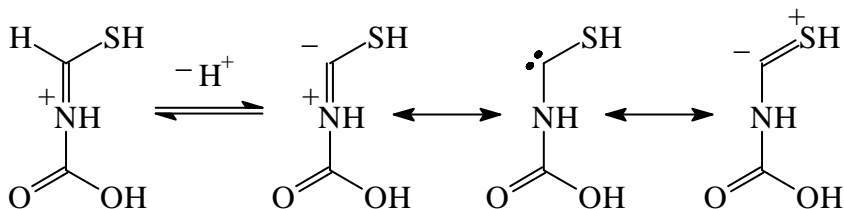
Levando-se em consideração, porém, o pK_a do átomo dissociável de hidrogênio da tiamina (14-20) e admitindo valores semelhantes para a tioformamida, parece duvidoso que o meio hipercarbônico pudesse permitir a formação do intermediário ativo, salvo se a densidade eletrônica da ligação carbono-hidrogênio for substancialmente alterada pela adição de substituintes aos outros átomos que compõem a molécula. Uma possibilidade óbvia é a carboxilação, com a formação da N-carboxitioformamida (NCTF), que admite ainda a forma de equilíbrio com o tioácido correspondente a N-tiocarboxitioformamida.



Tioformamida N-Carboxitioformamida N-Tiocarboxitioformamida

Tal como a tiamina, a N-carboxitioformamida comporta fórmulas tautômeras onde há geração de um carbânion e deslocalização de cargas. Como exemplo apresentamos as três fórmulas canônicas análogas às que são atribuídas à tiamina como resultado, respectivamente, de uma interação eletrostática, da

deslocalização e da sobreposição dos orbitais d-p com o átomo de enxofre.



Comparando-se com a molécula da tiamina, as interações com o grupamento carboxila adicionado podem estabilizar mais ainda o carbânion por provocar a diminuição de sua densidade eletrônica e por admitir outras fórmulas de ressonância.

O átomo de carbono que compõe a molécula da tioformamida, e que permite, tanto nela quanto no anel de tiazol, a formação do carbânion, é dito de caráter isolado, por não estar ligado a outros átomos idênticos. Esta característica sugere o vínculo das vias de geração e utilização dos nucleófilos do tipo 'C' com a origem dos processos biossintéticos denominados de 'um-carbono'. Estes processos, bem como as possíveis vias de síntese protobiológica da tioformamida serão enfocados com mais detalhe ao examinarmos as propriedades do metabolismo não-enzimático primitivo.

As reações de carboxilação, por estarem presentes em inúmeras etapas das vias metabólicas e, sobretudo, por constituírem a porta de entrada do carbono inorgânico no mundo vivo, estão entre os processos mais importantes no funcionamento do maquinário químico dos organismos. É, por conseguinte, curioso verificar que têm recebido, ao longo da história da química, muito pouca atenção fora do âmbito próprio das reações enzimáticas.

As carboxilações não enzimáticas descritas na literatura partem sempre de um composto capaz de gerar um nucleófilo muito forte, em geral um organometálico, como os reagentes de GRIGNARD

ou os compostos do tipo organolítio. Outra carboxilação deste mesmo tipo, empregando também condições vigorosas, é a reação de KOLBE-SCHMITT, utilizada industrialmente na produção do ácido salicílico. Em todas as circunstâncias, estas reações exigem a completa exclusão da água dado que, na sua presença, a base utilizada para gerar o nucleófilo destruiria o caráter eletrófilo do dióxido de carbono, convertendo-o no íon carbonato. Tais reações têm muito pouca analogia com as carboxilações brandas dos processos biológicos.

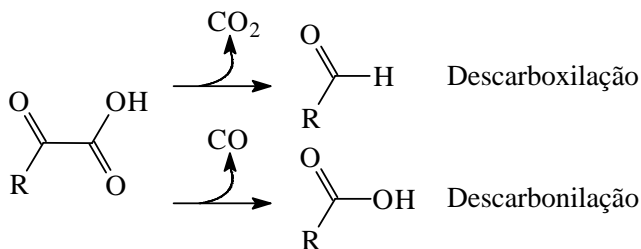
Os poucos estudos dirigidos a carboxilações com características próximas às que ocorrem mediadas por enzimas nos seres vivos, datam dos anos 50 e 60, e limitam-se a se referir de forma relativamente breve ao interesse bioquímico das carboxilações em geral.

Os trabalhos de STILES e FINKBEINER (STILES e FINKBEINER, 1959; STILES, 1959; STILES, 1960; FINKBEINER e STILES, 1963 e FINKBEINER e WAGNER, 1963) têm como foco a importância da quelação pelo átomo de magnésio na carboxilação e descarboxilação de compostos orgânicos contendo átomos de hidrogênio ativados pela vizinhança de grupamentos capazes de atrair elétrons fortemente, tais como os grupos nitro ($-\text{NO}_2$) ou carbonila ($=\text{C}=\text{O}$). Esta quelação permite a formação de um intermediário hexagonal, contendo magnésio, essencial ao sucesso da reação. A grande maioria dos experimentos descritos refere-se à ação carboxilante do metilcarbonato de magnésio sobre nitroalcanos, à alquilação dos intermediários e à descarboxilação dos produtos. Posteriormente, FINKBEINER (1964, 1965) estendeu a aplicação do processo, realizando a carboxilação de hidantoínas e oxazolidinodionas, evidenciando a possibilidade de sua utilização em compostos aminados.

É curioso também observar que, apesar da evidente utilidade sintética, tão bem demonstrada pelos autores, do procedimento simples e dos bons rendimentos proporcionados, são relativamente escassas as referências à sua utilização em publicações posteriores.

As reações descritas por STILES e FINKBEINER contêm pontos de identidade com as carboxilações enzimáticas de β -cetoácidos. A coordenação do dióxido de carbono por um cátion divalente é comum aos dois processos, e a geração do enolato (que tem caráter carbaniónico mas exige um meio básico) se assemelha aos métodos enzimáticos de estabilização do carbânion.

Já as carboxilações redutoras que correspondem o inverso das descarboxilações oxidativas dos α -cetoácidos e que permitem, por exemplo, a reversão do ciclo de Krebs, não têm paralelo em nenhum modelo abiótico descrito. A descarboxilação simples destas substâncias, por outro lado, é bem conhecida, e pode ocorrer quando são decompostas termicamente ou por catálise em meio básico. Exige condições mais drásticas que os β -cetoácidos e é frequentemente acompanhada da formação de subprodutos. Isto porque o processo de perda de dióxido de carbono sofre a competição de outras reações, notadamente a descarbonilação.



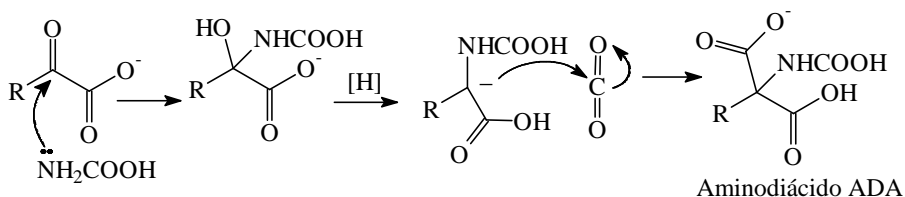
A ação de vários compostos aminados capazes de adicionar à carbonila, tais como a anilina, favorecendo uma descarboxilação branda e isenta de subprodutos, foi observada originalmente por BOUVEAULT (1896, 1897) e, desde então, tem sido utilizada ocasionalmente como método sintético para este propósito. Esta ação é idêntica à descarboxilação dos α -cetoácidos favorecida por um nucleófilo do tipo 'N'.

II.9.d – Outras reações

Além das reações mediadas diretamente pelos fatores reativos do meio hipercarbônico, há reações que dependem em grande parte da reatividade dos compostos nele formados, tais como isomerizações, eliminações, adições. Merecem especial destaque as aminações redutoras [II.9.d-1] e as condensações aldólicas [II.9.d-2] constituem processos ligados à natureza própria do ambiente primitivo, amplamente preservadas no mundo vivo.

As aminações redutoras dependem da ação dos nucleófilos de tipo 'N' sobre os α -cetoácidos. A etapa de redução subsequente ao ataque do reagente torna a reação irreversível no meio redutor e pode conduzir, no meio hipercarbônico, à formação dos aminodiácidos (ADA), análogos hipercarbônicos dos aminoácidos.

Aminação Redutora

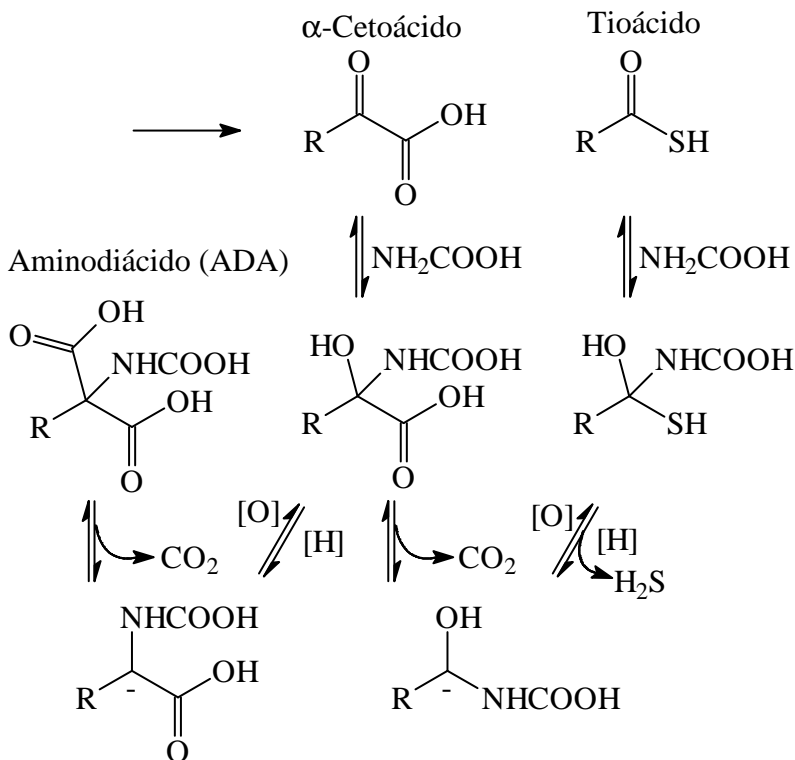


A reatividade dos nucleófilos de tipo 'N' permite imaginar a sua utilização como ativadores versáteis dos α -cetoácidos, conforme ilustrado a seguir, eis que capazes de levar à geração de mais de um produto, um aminodiácido ou um tioácido, em função do caráter redutor ou oxidante do meio.

Por este tipo de ação catalítica, os nucleófilos de tipo 'N' atuariam de forma concorrente ou complementar com relação aos de tipo 'C', tanto nas reações de descarboxilação oxidativa dos α -cetoácidos quanto nas de carboxilação redutiva dos tioácidos correspondentes. Esta ação seria particularmente importante neste

último caso, haja vista a impossibilidade de formação de nucleófilos do tipo 'C' a partir do próprio substrato.

CONVERSÕES UTILIZANDO NUCLEÓFILOS DO TIPO 'N'

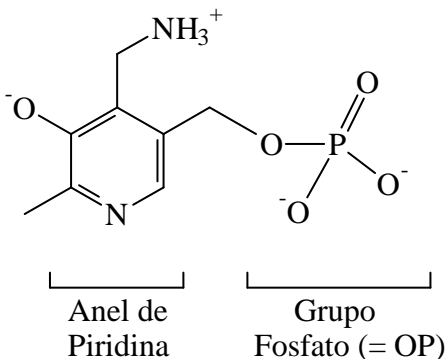


Para aminação redutora, conducente aos aminodiácidos e polipeptídeos, o tipo 'N' é logicamente obrigatório, já que a redução subsequente faz com que o nitrogênio do nucleófilo se incorpore à estrutura da molécula formada.

Nos sistemas biológicos hodiernos, em que não ocorre a carboxilação final, a aminação e a redução são levadas a efeito por um

mesmo co-fator, a piridoxamina, que pode assim ser tida como um sucessor aperfeiçoado dos nucleófilos de tipo 'N'. A ação da piridoxamina contrapõe-se à de seu análogo oxidado e desaminado, o piridoxal, que é mais comumente tido, por motivos práticos, como o composto principal do par.

PIRIDOXAMINA-5-FOSFATO



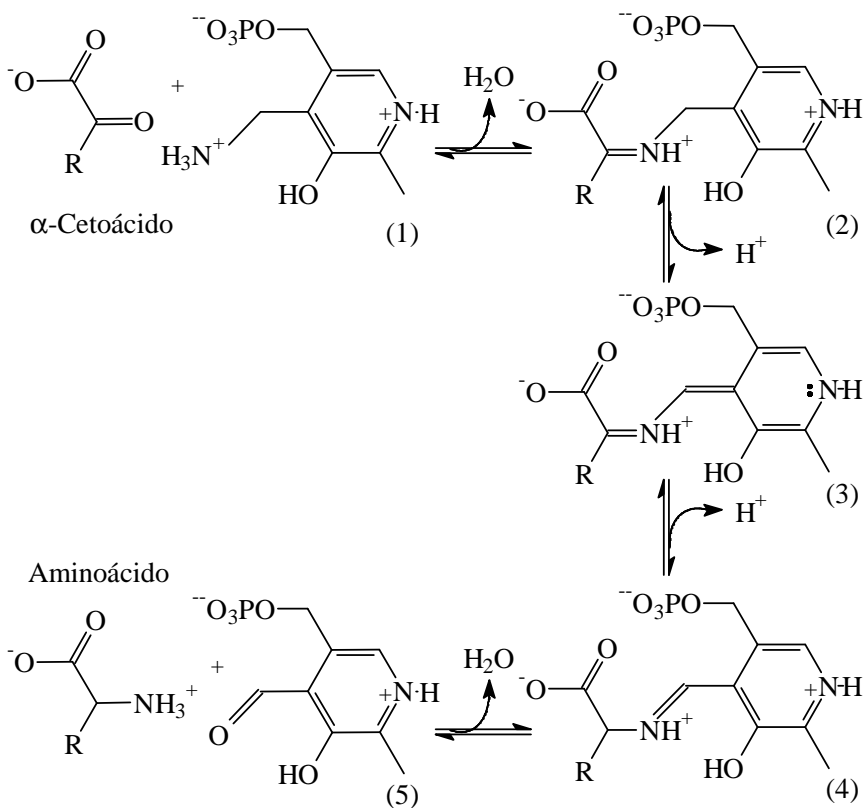
Na ilustração a seguir, a adição enzimática da piridoxamina (1) aos grupamentos carbonila de um alfa-cetoácido resulta na formação de uma imina (2) tal como outros nucleófilos do tipo 'N'. Esta imina, graças à estabilidade do intermediário quinonóide (3), isomeriza-se formando um composto (4) onde a porção da molécula proveniente do cetoácido é reduzida e a piridoxamina é oxidada. A cisão deste composto fornece um composto aminado e reduzido, e o piridoxal (5), aldeído proveniente da oxidação da piridoxamina.

Este processo é utilizado de forma reversível nos organismos atuais de modo que a aminaçãõ reductora, dependente da piridoxamina, corresponde uma desaminaçãõ oxidativa, efetuada graças ao piridoxal.

Este modo de formaçãõ de iminas, tanto a partir de compostos carbonílicos quanto de aminas, é utilizado em vários outros processos que dependem da reatividade destes intermediários e cuja origem poderia assim ser traçada à açãõ dos nucleófilos de tipo 'N'.

É inquestionável, entretanto, que, do ponto de vista sintético, a formação dos aminoácidos e suas transformações constituem os principais processos dependentes da piridoxamina, da mesma forma que, no meio protobiológico, os nucleófilos de tipo 'N' seriam utilizados predominantemente na síntese dos aminodiácidos.

CONVERSÕES USANDO O PAR PIRIDOXAMINA-PIRIDOXAL

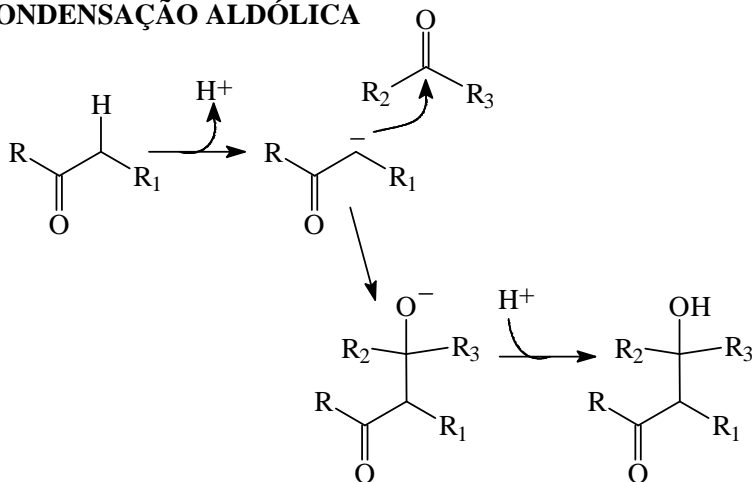


A condensação aldólica, também reação característica dos compostos carbonilados, como os aldeídos, alfa-cetoácidos, cetonas, tioácidos e tioésteres, é um mecanismo de importância fundamental

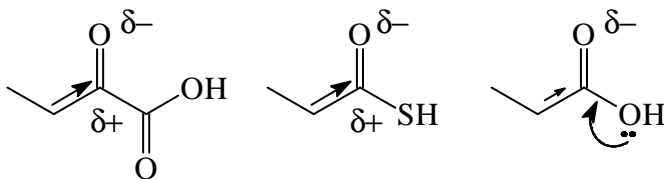
na formação de cadeias homogêneas de carbono no mundo vivo. Dependem deste mecanismo, entre outros, os processos de alongamento das cadeias de lipídeos e o próprio ciclo do ácido cítrico.

A condensação aldólica decorre do ataque nucleofílico de um carbânion gerado na vizinhança de um grupamento carbonila sobre outro grupamento do mesmo tipo.

CONDENSAÇÃO ALDÓLICA

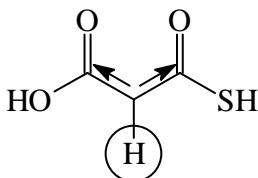


A primeira etapa, a formação do carbânion, é tanto mais fácil quanto mais a carbonila vizinha for elétron-atraente. Neste sentido são mais eficazes as carbonilas de alfa-cetoácidos e tioácidos (ou tio-ésteres) com relação às de ácidos carboxílicos.



Isto porque a tendência do oxigênio em ceder elétrons à carbonila vizinha impede uma maior localização da carga parcial positiva sobre o carbono carbonílico.

A ação conjunta de quaisquer dois destes grupamentos ligados a um mesmo átomo de carbono é ainda mais eficiente. É por seu intermédio que é contornada, no meio fisiológico, a necessidade de geração de bases fortes para que o átomo de hidrogênio seja dissociado da molécula. Um dos compostos mais importantes sujeitos à condensação aldólica, o ácido tiomalônico (ou seu correspondente moderno, a malonil-S-Coenzima A) apresenta estas características estruturais.

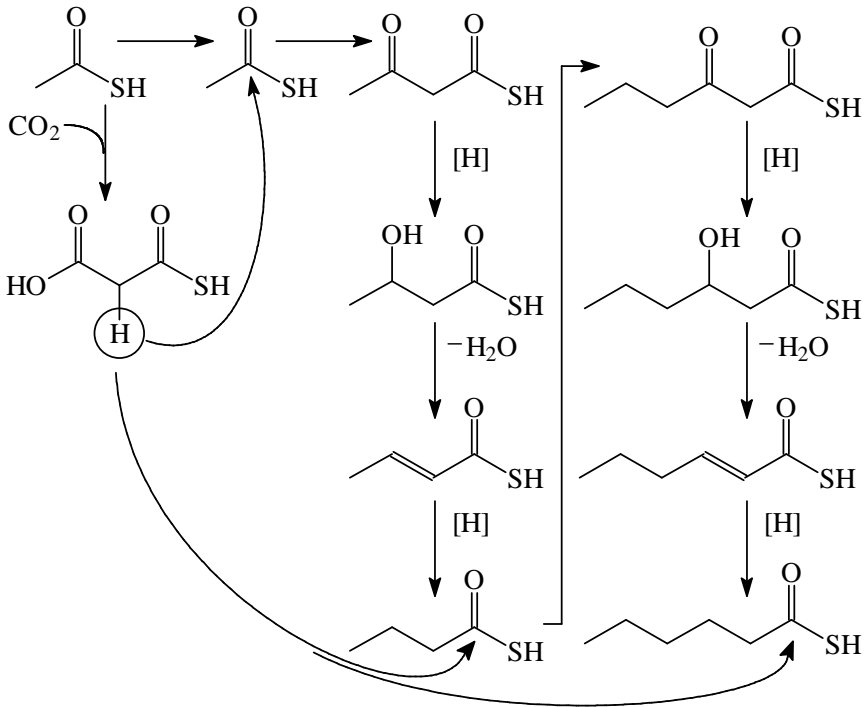


Ácido Tiomalônico

Esta maior atividade é obtida através de uma prévia β -carboxilação, tal como na síntese de ácidos graxos. O mecanismo fundamental deste processo sintético, ilustrado a seguir na sua forma mais simples, despida de cofatores, é o alongamento de uma cadeia de hidrocarboneto por unidades de dois carbonos derivadas do ácido tioacético. Para permitir a adição, este ácido é previamente carboxilado transformando-se no ácido tiomalônico, que pode gerar um carbânion capaz de atacar o grupamento carbonila do tioácido em processo de alongamento. Além do crescimento da cadeia, o ataque resulta na perda da própria carboxila adicionada na etapa anterior. Estão ilustradas aqui apenas o primeiro ataque e as duas repetições subseqüentes deste processo, que é repetido comumente

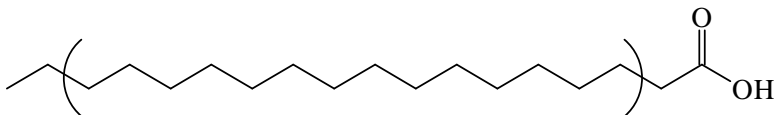
entre várias vezes para a síntese dos ácidos graxos que compõem os lipídeos mais usuais.

ALONGAMENTO DE CADEIA NOS ÁCIDOS GRAXOS POR CONDENSAÇÃO ALDÓLICA



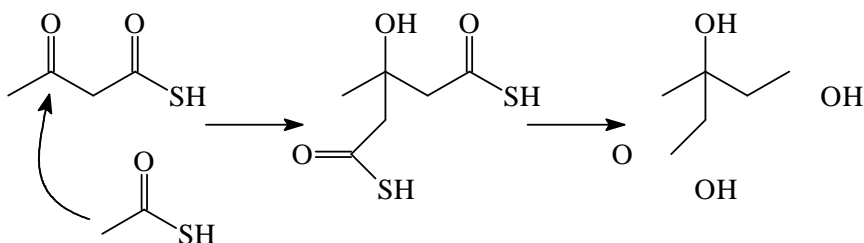
Tipicamente, o produto destas reações é um ácido graxo de cadeia linear, com número par de carbonos, obtido após sete a dez iterações do processo.

ÁCIDO GRAXO LINEAR



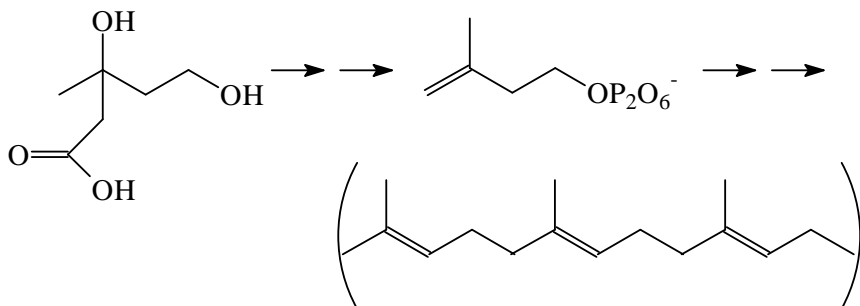
As vias de síntese de lipídeos constituem o principal processo pelo qual os organismos acumulam o poder redutor, utilizando como matéria prima o ácido tioacético gerado pelos processos anabólicos. Um processo de acúmulo um pouco diferente, envolvendo também condensações aldólicas, tem como intermediário o ácido mevalônico.

FORMAÇÃO DO ÁCIDO MEVALÔNICO POR CONDENSAÇÃO ALDÓLICA



Neste caso o ácido tioacético proveniente das vias anabólicas é transformado, não em cadeias lineares, mas em cadeias ramificadas, formando os compostos ditos isoprenóides.

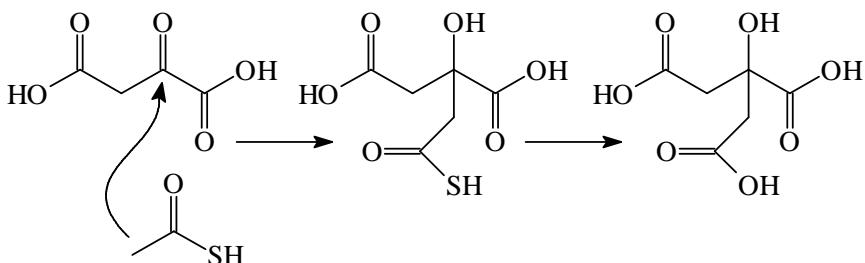
ACÚMULO DE CARBONO REDUZIDO A PARTIR DO ÁCIDO MEVALÔNICO



Naturalmente não é de se esperar que os processos de acúmulo de poder redutor no meio protobiológico fornecessem originalmente produtos tão ordenados quanto nos organismos do presente. Não há dúvida, porém, de que as propriedades físico-químicas mais genéricas da massa lipídica acumulada pelo anabolismo e pelas condensações aldólicas seriam semelhantes aos dos lipídeos atuais.

No ciclo de Krebs a condensação aldólica ocorre quando se processa a degradação do carbono, isto é, no sentido oxidativo. Constitui precisamente a etapa em que se dá a entrada do carbono reduzido, que será em seguida convertido em dióxido de carbono.

FORMAÇÃO DO ÁCIDO CÍTRICO POR CONDENSAÇÃO ALDÓLICA



Não há evidência da participação, com formação de ligações covalentes, de compostos aminados na ativação de carbonilas envolvidas em condensações aldólicas nos processos modernos.

II.10 - O metabolismo nu.

II.10.a – O princípio da congruência.

Até o momento, a noção de uma congruência entre os processos protobiológicos e as vias metabólicas atuais foi tratada, em várias ocasiões, de forma puramente intuitiva. Uma definição mais precisa dos aspectos que a caracterizam é importante ao cotejar o tipo de similaridade que se espera, e que constituiria assim uma espécie de hipótese de trabalho, entre estas duas etapas da história da vida.

Uma primeira enunciação explícita deste princípio foi a proposição de GRANICK (1950) de que "a biossíntese recapitula a biogênese". Esta frase, calcada no famoso aforismo de HAECKEL que postula que "a ontogênese recapitula a filogênese", deve, tal como a fórmula original, ser utilizada com reservas. É claramente adequada ao tipo de pesquisa então desenvolvida pelo seu mentor, que estudava a evolução da biossíntese das porfirinas, e julgou sensato supor que os compostos de maior complexidade teriam sido precedidos por compostos mais simples. Este conceito é também, inegavelmente, um bom guia para entender o desenvolvimento de muitas outras vias metabólicas que procedem do metabolismo intermediário. Pode ser, entretanto, enganador quando utilizado de forma não apropriada, o que tem ocorrido em apreciações tradicionais sobre o próprio núcleo central do metabolismo.

Pode, por exemplo, sugerir que a via glicolítica deva ser anterior ao ciclo de Krebs, apenas porque os açúcares passam em primeiro lugar pela glicólise - o que parece corroborar a idéia tradicional de que os primeiros seres vivos tinham como fonte de energia a fermentação anaeróbica de açúcares. Ou ainda a idéia de que a própria vida teria uma natureza intrinsecamente anaeróbica, e de que o metabolismo oxidativo teria surgido como um mal-resolvido acréscimo posterior, exigindo dos organismos o ônus de uma adaptação tardia.

Esta concepção fundamental é enganosa porque o metabolismo intermediário, ao contrario das vias que dele radiam, não tem um caráter seqüencial. Tem sim, áreas centrais, como incontestavelmente o ciclo de Krebs, e áreas mais ou menos periféricas. O que é razoável, com efeito, é supor que as áreas centrais precedem às periféricas.

A proposição de que a vida emergente teria inventado o verdadeiro metabolismo desde o início, e de que, de um modo geral, os compostos protobiológicos seriam sintetizados por processos semelhantes aos utilizados pelos organismos hodiernos é o ponto fundamental do princípio da congruência. Esta linha de pensamento foi enunciada de modo pormenorizado e defendida por DE DUVE (1990), não obstante a importância paradoxalmente atribuída em sua obra aos hipotéticos produtos de sínteses abióticas (ou prebióticas) atmosféricas ou extraterrestres.

A congruência pode manifestar-se sob cinco aspectos principais:

- 1) A analogia, semelhança ou identidade entre os compostos que participam dos processos bioquímicos.
- 2) A analogia, semelhança ou identidade entre os processos pelos quais são obtidos estes compostos.
- 3) A analogia, semelhança ou identidade entre as próprias vias metabólicas atuais e primitivas.
- 4) A semelhança do modo de funcionamento de todos estes processos, estruturados em séries de reações reversíveis controladas pela concentração de seus componentes.
- 5) A identidade entre os fatores reativos ambientais que controlam o fluxo da matéria orgânica.

Já na preferência do termo 'protobiológico' em detrimento de 'prebiótico', está implícita a idéia de continuidade que caracteriza o princípio da congruência. A obtenção de um aminoácido por exposição de uma mistura de gases a um agente

físico – tal como no experimento de MILLER e UREY – é assim, claramente, um processo prebiótico, que pode fornecer um composto importante para a vida, mas ocorre de maneira estranha a ela, e em evento anterior a sua origem. Por outro lado, a síntese protobiológica correspondente parte da idéia de que, na vida primitiva, a geração de um aminoácido ocorreria por aminação redutora de um α -cetoácido, de modo idêntico às sínteses enzimáticas hodiernas, embora utilizando agentes quimicamente mais simples.

Por ora, consideraremos que o princípio da congruência tem caráter meramente heurístico e está fundamentado na idéia de podermos nos orientar pela busca de analogias entre a vida atual e a vida primitiva, levando sempre em consideração a grande diferença entre seus graus de complexidade, e a possível modificação destes processos ao longo da evolução.

Desta forma podemos justificar, por exemplo, a preferência pelo ciclo de Krebs reverso como via primitiva de fixação do carbono, em detrimento do ciclo de Calvin-Benson, processo predominante na biosfera de nossos dias.

Mais adiante, ao tratarmos da evolução do metabolismo, discutiremos a importância da congruência como eixo condutor do desenvolvimento da vestimenta enzimática dos processos metabólicos.

Um sistema capaz de abrigar os processos onde se possa verificar esta congruência com o metabolismo atual deve, fundamentalmente, atender a dois requisitos básicos. O primeiro diz respeito à dinâmica energética do sistema protobiológico, o outro, à sua composição material.

Energeticamente, os organismos atuais todos têm seu metabolismo balizado pela economia do poder redutor, que conduz o acúmulo e dispêndio de compostos reduzidos. Estes compostos integram sua estrutura e são sua fonte de energia. Para que forneçam esta energia é imperioso que estes sejam, de alguma

forma, oxidados. Da mesma forma, também um sistema protobiológico deve constar de processos de síntese, de acumulação e de dispêndio de compostos reduzidos.

Do ponto de vista de sua composição química presume-se uma identidade material em que estejam presentes, ainda que de forma simplificada e pouco funcional, os principais grupos de componentes da matéria viva. Polipeptídeos, lipídeos, glicídeos e ácidos nucléicos devem ser produtos acessíveis de forma consistente por este metabolismo.

II.10.b – O fluxo metabólico.

A proposição de processos metabólicos protobiológicos compatíveis com o princípio da congruência tem como ponto de partida a concepção de sistemas de reações químicas similares às atuais vias metabólicas, que dispensem a participação de catalisadores complexos, como as enzimas.

O fluxo metabólico protobiológico consistiria assim das seqüências de reações a que estaria sujeita a matéria orgânica, guiadas exclusivamente pela ação de fatores ambientais.

Alguns destes fatores agindo sobre a matéria orgânica teriam um caráter ubíquo e permanente. Além de estarem sujeitos a transformações inerentes a sua própria composição, tais como isomerizações e cisões, os compostos orgânicos no meio primitivo estariam sempre expostos a eles. É o caso dos equilíbrios hidratação-desidratação e carboxilação-descarboxilação.

Outros fatores agiriam de forma eventual, dependendo da disponibilidade de compostos de nitrogênio, de fósforo, de enxofre e sobretudo, do poder redutor. A presença destes fatores é certamente essencial à formação das estruturas e dos sistemas químicos protobiológicos. Poderiam estar entretanto sujeitos a situações ocasionais de carência. De acordo com o princípio da congruência, a ação dos fatores ambientais permanentes e dos fatores ambientais eventuais corresponde, nos organismos

hodiernos, à ação de agentes reativos auxiliares da ação das enzimas (coenzimas), em conformidade com as reações fundamentais propostas para o meio hipercarbônico. Estas correspondências vêm sumarizadas nas tabelas seguintes:

Tabela II.10.1- Fatores reativos ambientais permanentes e reativos metabólicos correspondentes.

Fator ambiental e reação contrária	Reativos metabólicos correspondentes	Origem
+ H ₂ O	(espontâneo)	Hidroatmosfera
- H ₂ O	ATP, GTP, etc.	
+ CO ₂	Biotina	Hidroatmosfera
- CO ₂	(espontâneo)	

Tabela II.10.2- Fatores reativos ambientais eventuais primários e reativos metabólicos correspondentes.

Fator ambiental e reação contrária	Reativos metabólicos correspondentes	Origem
[H]	TH - Transportadores Reduzidos (NADH, FADH ₂ , etc.)	Poder Redutor Litosférico
[O]	T - Transportadores Oxidados (NAD ⁺ , FAD, etc.)	Oxigênio Atmosférico

+ H ₂ S	CoenzimaA-SH	Hidroatmosfera (Ciclo do S)
- H ₂ S (+H ₂ O)	(espontâneo)	
+ NH ₃ (NH ₂ COOH)	Compostos aminados	Hidroatmosfera (Ciclo do N)
- NH ₃ (+H ₂ O)	(espontâneo)	
+ H ₂ PO ₄ ⁻	ATP, GTP, etc.	Hidroatmosfera
- H ₂ PO ₄ ⁻ (+H ₂ O)	(espontâneo)	

É precisamente o fato de cada uma destas reações, que resulta na incorporação de elementos à matéria orgânica, corresponder a uma reação contrária de degradação que fará surgir uma economia de materiais tendente a dirigir o seu equilíbrio.

Partem daí as economias do fósforo, do nitrogênio e do poder redutor, contrapondo-se à possibilidade de decomposição por hidrólise ou por oxidação.

O enxofre, em que pese sua importância na química protobiológica, não determina a formação de uma economia própria devido ao fato de que não há material estrutural, componente dos seres vivos, baseado neste elemento, e também porque é geologicamente superabundante com relação aos demais elementos biogênicos.

A ação combinada de alguns destes fatores ambientais e sua interação com a matéria orgânica dará também origem a um pequeno rol de fatores ambientais eventuais a que denominaremos secundários, apesar de essenciais ao funcionamento dos processos metabólicos do mundo protobiológico.

Tabela II.10.2- Fatores reativos ambientais eventuais secundários e reativos metabólicos correspondentes.

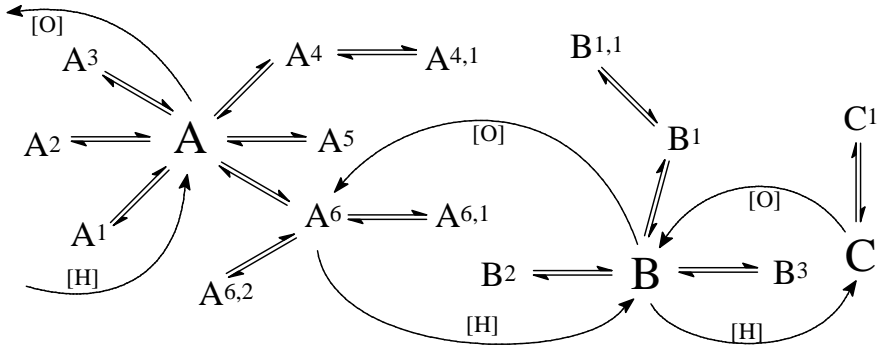
Fator ambiental	Reativo metabólico correspondente	Origem
H ₂ S ₂	Ácido Lipóico	H ₂ S / [O]
NH ₂ COOH / [H] (NH ₂ COSH / [H]) Nucleófilo tipo 'N'	Piridoxamina	NH ₂ COOH / [H]
HCOOH	Ácido Fólico	(Ver texto – II.10.e)
HCSNHCOOH (NCTF) Nucleófilo tipo 'C'	Tiamina	HCOOH

O estudo mais detalhado das vias metabólicas protobiológicas que empreenderemos mais adiante evidenciará a versatilidade dos fatores ambientais arrolados nestas tabelas e a sua absoluta suficiência para a constituição de um sofisticado metabolismo não-enzimático congruente.

A economia do poder redutor, que se manifesta por meio do acúmulo e do dispêndio de carbono, hidrogênio e outros elementos em forma reduzida, tem um papel central sob o aspecto energético

porque as reações de redução e oxidação, por meio das quais ocorre respectivamente este acúmulo e este dispêndio, são as de mais alta entalpia no meio protobiológico.

Agindo de forma sucessiva sobre os compostos orgânicos protobiológicos, estas reações determinariam que o caráter redutor ou oxidante do meio guiasse todo o fluxo metabólico, tornando as etapas individuais virtualmente irreversíveis.



No emaranhado de reações representado acima o composto A está em equilíbrio com os compostos A₁ a A₆ que podem estar em equilíbrio com outros compostos como A_{4,1}, A_{6,1}, A_{6,2}. Da mesma forma B também forma a sua rede de equilíbrio. B é formado pela redução de A₆ e inversamente A₆ é formado pela oxidação de B, conforme representado pelas setas curvas. A reação reversível A - A₆, embora por si própria independente da natureza redox do meio, toma o sentido determinado pelas demais reações, fluindo de A₆ para A em condições oxidantes e no sentido inverso no meio redutor. As redes de equilíbrio formadas pelas reações reversíveis em torno de cada composto correspondem a patamares de energia, separados entre si pelas reações de oxirredução, de mais alta entalpia, que conduzem todo o fluxo metabólico.

A antecedência do fluxo metabólico protobiológico com relação aos organismos cria a necessidade de redefinir ou situar

alguns conceitos que estão normalmente associados aos hábitos metabólicos dos seres vivos.

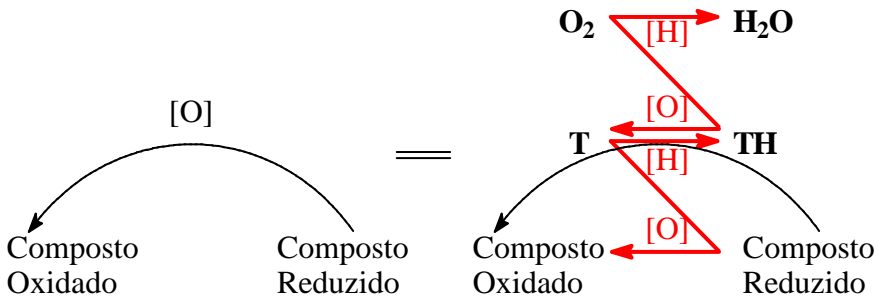
A visão ecológica (ou microbiológica), que enfoca as necessidades metabólicas dos organismos e ambientes por elas determinados, será aqui portanto substituída por uma perspectiva bioquímica dos processos que caracterizam este fluxo.

As denominações ‘autotrófico’ e ‘heterotrófico’, por exemplo, perdem completamente o sentido já que sua serventia é a de distinguir se os compostos orgânicos utilizados pelos organismos provêm do seu exterior ou se são fabricados internamente.

O fato de que o fluxo metabólico protobiológico pressupõe a fixação de carbono (e nitrogênio) utilizando o poder redutor litosférico pode sugerir para o sistema a designação de (lito)autotrófico. Por outro lado, como a formação dos elementos estruturais neste meio poderia depender da utilização de compostos sintetizados de forma independente ou remota, é também possível argumentar que isto representaria um aparecimento precoce dos métodos heterotróficos.

No que diz respeito à forma de consumo dos compostos orgânicos, é a natureza dos agentes oxidantes envolvidos nas oxidações protobiológicas que definirá o caráter aeróbico do meio primitivo. Embora o oxigênio não esteja necessariamente envolvido de forma direta na maioria das transformações, os agentes oxidantes participantes destas reações só podem surgir num ambiente onde a matéria orgânica tenha acesso a produtos da sua ação.

Visto de uma perspectiva organismal, a aerobiose é definida como a capacidade de utilização do oxigênio como aceptor final dos elétrons gerados pela degradação da matéria orgânica. As etapas individuais da degradação aeróbica, no entanto, dependem quase sempre de outros agentes oxidantes, também denominados transportadores. O modo de ação dos transportadores, compostos sujeitos a oxidação e redução reversíveis, representados por T na sua forma oxidada e TH em sua forma reduzida, na oxidação de um composto orgânico pode ser visualizado a seguir:



O processo de oxidação pode exigir a participação de vários transportadores em seqüência ligando o composto orgânico, doador de elétrons, ao oxigênio, acceptor final.

Num sistema não organismal o caráter aeróbico se manifestará igualmente pela utilização do oxigênio como acceptor final e pela possibilidade de oxidação total do carbono a CO_2 .

O que pode causar uma certa imprecisão na conceituação da aerobiose é o fato de que há organismos capazes de degradar aerobicamente a matéria orgânica, isto é, convertendo-a em CO_2 , utilizando porém outros aceptores de elétrons, como o íon sulfato ou o íon nitrato, e que são designados como anaeróbicos, por não dependerem diretamente do oxigênio livre. A presença destes íons nos ambientes em que vivem estes organismos deve-se entretanto à existência de uma atmosfera oxigenada.

Ao enfocarmos o meio protobiológico a partir dos fluxos metabólicos, teremos que, nos sistemas não organismais, a etapa onde ocorre a redução do oxigênio poderá não estar ligada fisicamente ao sistema biológico, e este ainda assim será designado como aeróbico, se a matéria orgânica nele for degradada aerobicamente.

É incontestável a necessidade da existência de aceptores de elétrons para impulsionar qualquer tipo de metabolismo. Ao examinarmos com mais pormenor os possíveis processos oxidativos

protobiológicos da matéria viva, ficará cada vez mais evidente que os aceptores de elétrons propostos nas concepções não-oxidantes da atmosfera são completamente incapazes de promover, direta ou indiretamente, qualquer uma das reações de oxidação inerentes a um metabolismo nu.

A analogia com organismos atuais, onde redutores fortes podem ser acoplados a oxidantes relativamente débeis, é errônea. Se o dióxido de carbono pode ser utilizado como aceptor de elétrons nos metanógenos, transmudando-se em metano, assim como em certos grupos de bactérias o ferro trivalente pode servir para oxidar a matéria orgânica, não se pode depreender que estes agentes sejam capazes de promover tais oxidações fora do complexo sistema respiratório destes organismos.

Isto porque num sistema celular o que importa é a amplitude total da diferença de potencial entre os extremos redutor e oxidante que o organismo utiliza, enquanto nas reações pré-celulares os agentes oxidantes teriam necessariamente de ser mais oxidantes que os produtos oxidados obtidos em cada etapa.

Dentro desta perspectiva, mesmo alguns oxidantes mais fortes como o nitrato e o sulfato, cuja existência num ambiente anóxico seria apenas possível, parecem ainda muito pouco eficazes para promover a maior parte destas reações.

O fluxo metabólico protobiológico é assim constituído por uma circulação de espécies químicas situadas em patamares de equilíbrio, articulada e dirigida por reações de redução e oxidação, de alta entalpia. As reações de redução são movidas por um poder redutor suficientemente forte para permitir a fixação de carbono e nitrogênio. As reações de oxidação são movidas direta ou indiretamente pelo oxigênio, o que permite a oxidação completa da matéria orgânica a CO_2 , e define o sistema como aeróbico.

O modo de funcionamento e as diretrizes do fluxo metabólico protobiológico estão assim de acordo com os aspectos mais genéricos do princípio da congruência, isto é, o quarto e o quinto, enunciados em nossa lista.

Além disto a ação e a natureza dos fatores ambientais estão em conformidade com o primeiro aspecto, e o satisfazem no que toca os catalisadores enzimáticos do metabolismo atual.

Os demais aspectos, que se referem a pontos mais específicos da química protobiológica, serão enfocados em conjunto, tendo em mente a necessidade de constituir o metabolismo mínimo exigido por este princípio.

II.10.c – A economia do poder redutor e o ciclo de Krebs.

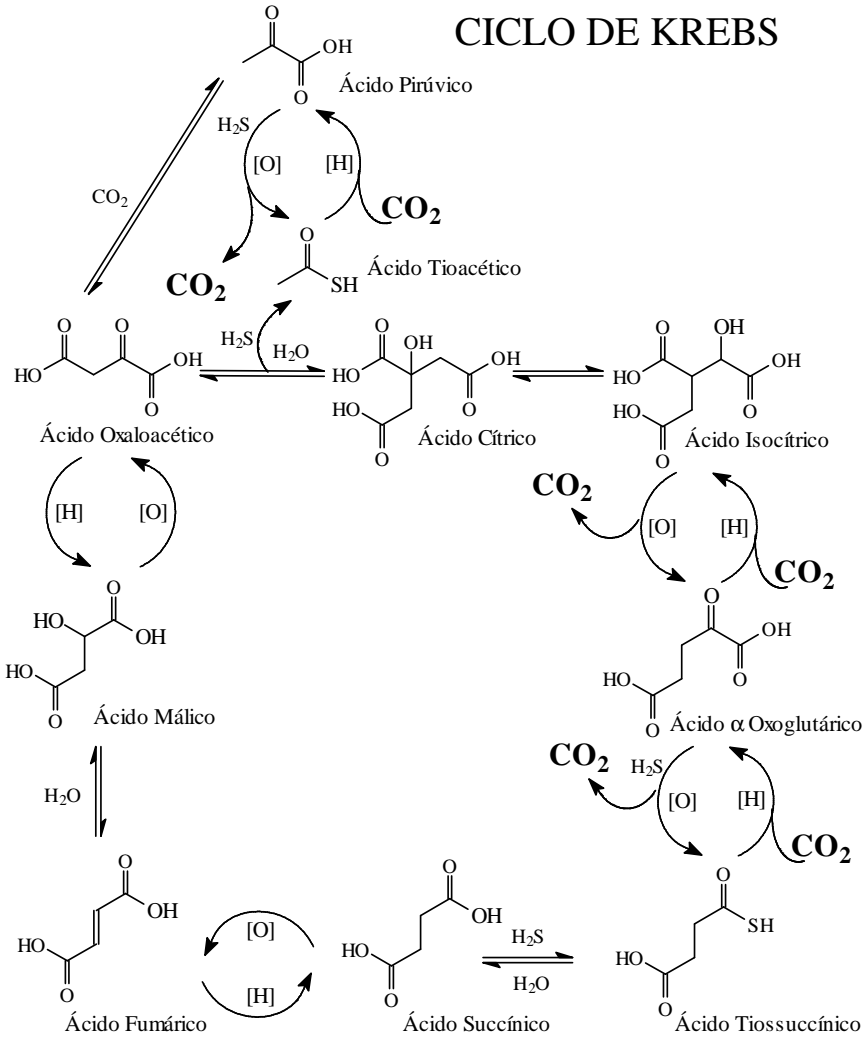
A economia do poder redutor decorre da circulação de materiais nos hemiciclos anabólico e catabólico do ciclo do carbono. Esta circulação pode expressar-se por um número restrito de processos, dentro das possibilidades oferecidas pela química do carbono.

Os processos redutores, através dos quais é feita a chamada fixação ou assimilação do carbono, incluem o ciclo de Calvin-Benson, processo utilizado pelos vegetais e provavelmente de origem mais recente (conforme PERETÓ et al., 1999), a via de Ljungdahl-Wood (WOOD e LJUNGDAHL, 1991) e o ciclo de Arnon, ou ciclo de Krebs reverso (BUCHANAN e ARNON, 1990).

A oxidação do carbono por meio do ciclo do ácido cítrico, ou ciclo de Krebs, é certamente o processo oxidante de maior importância na biosfera. Outro processo oxidante de grande significado na biosfera é a metilotrofia.

A posição central que o ciclo de Krebs ocupa no mapa metabólico dos organismos não pode, entretanto, ser ofuscada pela importância quantitativa de outras formas de assimilação e degradação do carbono no mundo orgânico. Isto porque dele partem e para ele convergem todos os processos sintéticos do metabolismo. Mesmo os organismos anaeróbicos, incapazes de obter energia por seu intermédio, são obrigados a recorrer a várias de suas etapas para a biossíntese de compostos imprescindíveis.

CICLO DE KREBS



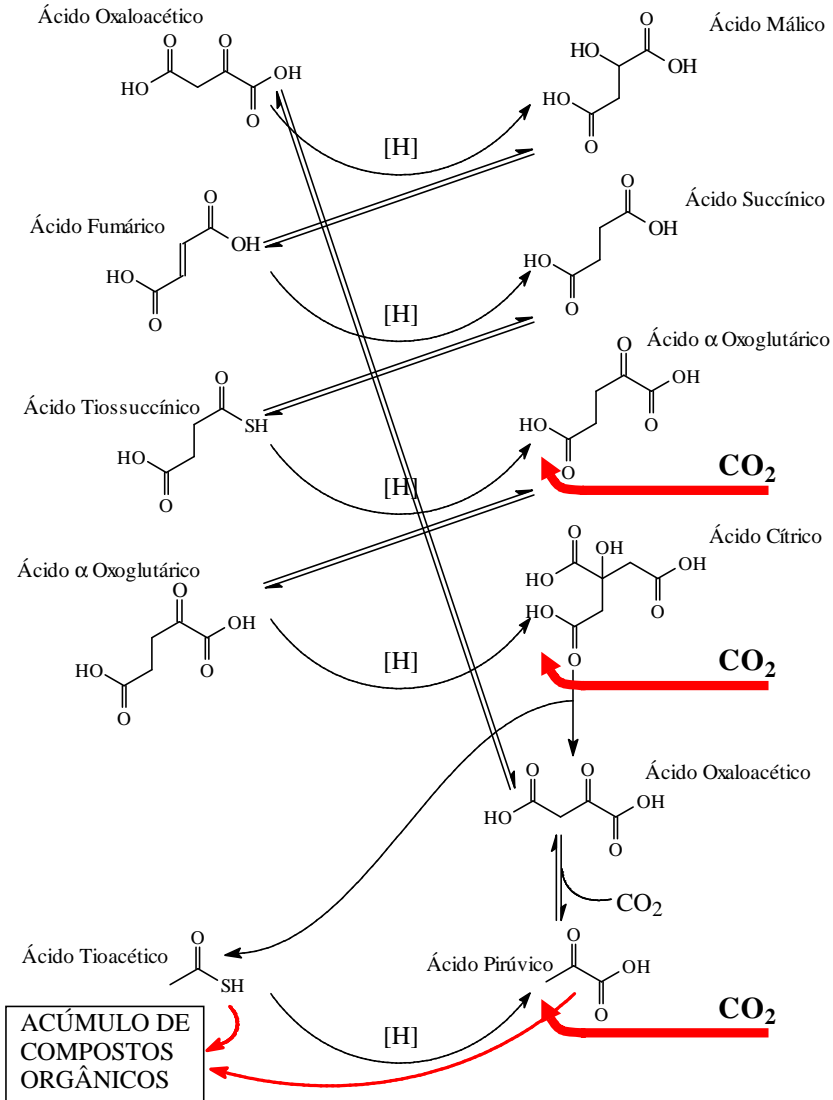
Aqui ilustrado e tomado como modelo, nas suas modalidades direta e reversa, o ciclo de Krebs, permite visualizar como, diante dos fatores reativos da ecosfera, funcionariam estes processos de oxidação e redução.

Num ambiente oxidante, as reações do ciclo de Krebs em que há maior variação de energia livre são precisamente as de oxidação, que correspondem, no gráfico, a uma circulação dos compostos no sentido horário. Isto significa que são, neste meio, virtualmente irreversíveis. Nestas condições os compostos orgânicos poderão ser submetidos a sucessivas oxidações que resultam em reações de descarboxilação. Estes processos guiam o fluxo de materiais no sentido único de sua degradação.

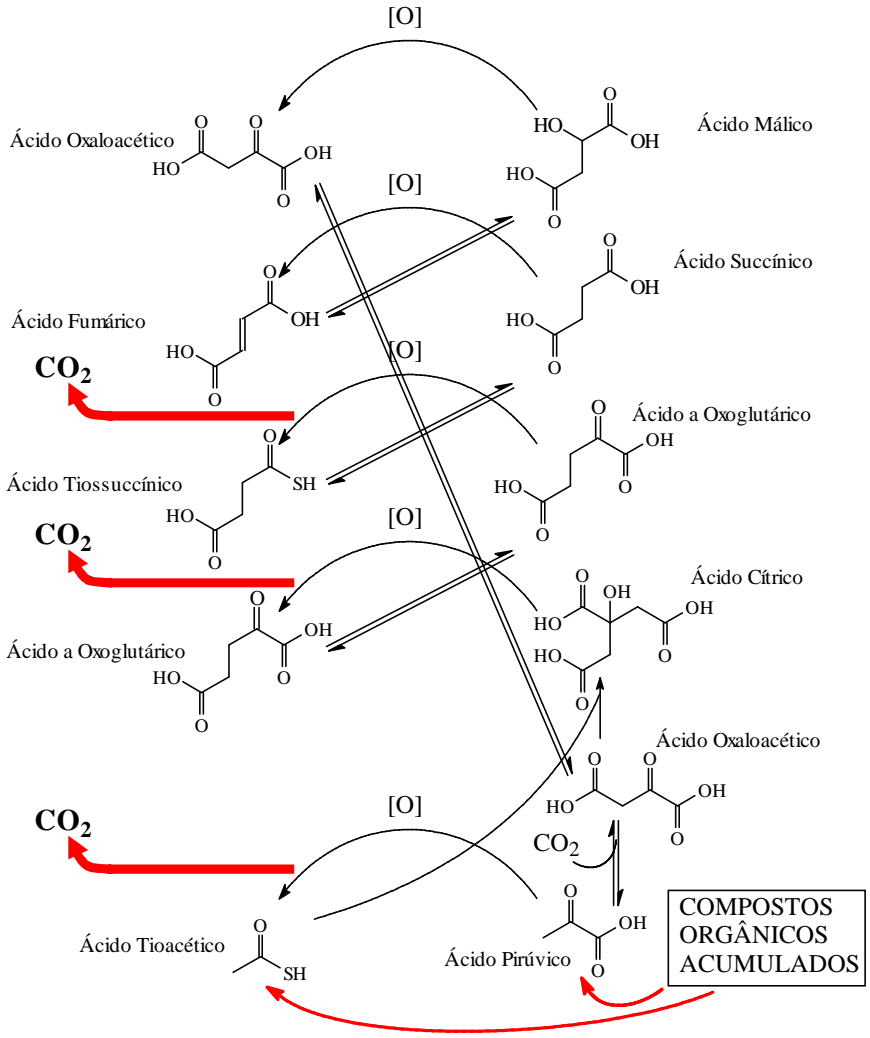
Em sua versão oxidativa, o ciclo inicia-se por uma adição do ácido tioacético, análogo nu da atual acetil-coenzima A, e que provém, nos organismos atuais, seja da degradação dos lipídeos, seja do ácido pirúvico, originado principalmente dos carboidratos. Esta reação, que acrescenta dois carbonos ao ácido oxaloacético, com a formação de ácido cítrico, representa a porta de entrada do carbono reduzido, que será, de acordo com a seqüência ilustrada, e seguindo o sentido dos ponteiros do relógio, degradado com a formação de duas moléculas de CO_2 . Em seguida será regenerado o ácido oxaloacético, que poderá novamente reagir com o ácido tioacético, se este estiver disponível. As reações marcadas com setas curvas são as de maior entalpia, e constituem os processos oxidativos do ciclo. Na forma direta, oxidativa, são, nas condições em que vivem os organismos, exotérmicas, e são por isso mesmo utilizadas pelos mesmos para a produção de energia. Na forma reversa, quando o ciclo funciona em sentido anti-horário, são ordinariamente endotérmicas. O funcionamento do ciclo é, assim, uma forma aquosa de combustão. O carbono reduzido que nele ingressa é oxidado produzindo energia e CO_2 , inversamente, porém, o CO_2 pode ser reduzido, com o consumo de energia.

A circulação dos materiais em condições redutoras (de síntese) e oxidantes (de combustão) por intermédio do ciclo de Krebs, com seus efeitos na acumulação de compostos orgânicos pode ser também representada em consonância com os hemiciclos que regem o ciclo geoquímico protobiológico do carbono, como vemos a seguir:

SÍNTESE DE COMPOSTOS ORGÂNICOS PELO CICLO DE KREBS



COMBUSTÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS PELO CICLO DE KREBS



As condições necessárias a esta reversibilidade podem ser deduzidas intuitivamente a partir da regra prática conhecida como princípio de LE CHÂTELIER. De acordo com ela, o equilíbrio de um sistema se desloca de modo a compensar uma ação sobre ele exercida. Este princípio é válido não somente no sentido de provocar o consumo de um reagente adicionado, que assim se torna menos concentrado, como quando um gás é consumido pelo sistema reacional, com subsequente queda da pressão. É também válido no sentido em que a elevação da temperatura desloca o equilíbrio no sentido da reação endotérmica, e inversamente, o seu abaixamento o desloca no sentido da reação exotérmica.

Desta forma, a reversibilidade das reações do ciclo de Krebs em condições não-enzimáticas depende, no caso das reações oxidativas e exotérmicas, de uma temperatura suficientemente elevada, e no caso das reações em que há perda de dióxido de carbono, de uma concentração alta o bastante deste composto no meio, que estaria vinculada a sua presença em uma pressão parcial também elevada no ambiente.

Um terceiro requisito é a possibilidade de ocorrência de reações de condensação, de acordo com o equilíbrio enunciado em [II.9.a-1(S)], com compostos reduzidos de enxofre sugerindo, além das propriedades condensantes inerentes ao meio hipercarbônico, a obrigatoriedade da presença de uma concentração alta de sulfeto de hidrogênio (H_2S) nos ambientes de síntese de compostos orgânicos.

Atendidos estes requisitos, o ciclo funcionaria de modo reversível, guiado apenas pelo caráter redutor ou oxidante do meio. Na prática, nos sistemas enzimáticos dos organismos atuais onde o ciclo é utilizado no sentido oxidante, as reações em que ocorre a perda de CO_2 são precisamente as etapas irreversíveis, que dirigem o ciclo. As demais podem ser revertidas pela própria ação dos compostos reduzidos, os transportadores de prótons como o NADH e $FADH_2$, formados às suas expensas, e utilizando compostos com enxofre reduzido, como a Coenzima A (CoASH) no lugar do sulfeto de hidrogênio (H_2S).

Há outros aspectos interessantes a ligar o modo de funcionamento do ciclo de Krebs com a circulação do carbono num meio hipercarbônico protobiológico. Por exemplo, sendo o ácido oxaloacético análogo hipercarbônico do próprio ácido pirúvico (lembrando que estes ácidos constituem o aspecto mais relevante do aporte primário de carbono reduzido), o ciclo poderá iniciar-se mesmo que não estejam disponíveis quaisquer dos outros intermediários. Esta importante possibilidade foi conservada, nos organismos atuais, por uma via anaplerótica, isto é, de reabastecimento do ciclo. Tendo em consideração o papel central que o ciclo do ácido cítrico ocupa no metabolismo de todos os seres vivos, não somente pelo aspecto energético, mas também pelas inúmeras vias de síntese de compostos essenciais que dele radiam, parece extremamente significativo o fato de que o meio hipercarbônico é capaz de fazê-lo "arrancar" espontaneamente.

Fascinado pela singularidade deste ciclo e sugerindo com muita propriedade o possível caráter obrigatório de sua existência em qualquer forma concebível de vida, MOROWITZ, grande defensor e pesquisador das possíveis analogias entre o metabolismo atual e a bioquímica primitiva (MOROWITZ et al., 2000; SMITH e MOROWITZ, 2004), fez outra observação de fundamental importância. A cinética das reações envolvidas é compatível com baixas concentrações de substratos, pois em sua forma redutora, todas as reações do ciclo são monomoleculares, ou então dependem da interação com fatores ambientais, que guiam seu fluxo.

Cético com relação à possibilidade de um ciclo de Krebs redutivo não-enzimático, ORGEL (2000) salienta que as interações não covalentes entre moléculas pequenas em solução aquosa são geralmente fracas demais para permitir acelerações catalíticas vultosas e regioespecíficas.

No meio hipercarbônico, entretanto, os efeitos catalíticos, necessários somente às etapas de carboxilação, são de caráter genérico - isto é, não envolvem mais do que o reconhecimento do grupo funcional sobre o qual são exercidos - e dependem da

participação de compostos que podem estar presentes em concentrações significativas.

Além de poder demonstrar a completa congruência entre o metabolismo dos seres vivos com a atuação dos fatores reativos do oceano primitivo, o funcionamento do ciclo do ácido cítrico representaria o fácil estabelecimento de vias de assimilação do carbono atmosférico com a utilização do poder redutor da crosta.

II.10.d – O acúmulo do poder redutor

Vimos que o acúmulo do poder redutor decorre da produção de compostos reduzidos na circulação do carbono pelo hem ciclo anabólico. O ciclo de Krebs não-enzimático tem como produtos o ácido tioacético e o ácido pirúvico, que, embora interconvertíveis no meio hipercarbônico, dão origem a duas famílias distintas de compostos.

Os derivados do ácido tioacético, os lipídeos, são, como já visto, produzidos por processos de condensação. Caracterizam-se pela sua insolubilidade em água que é, porém, freqüentemente alterada pela adição de substituintes hidrofílicos.

A síntese e a degradação dos lipídeos constituem um ramo do metabolismo a que denominaremos 'lipossíntese-lipólise', cujas etapas essenciais foram expostas quando tratamos das condensações aldólicas ([II.9.d-2]).

Os derivados do ácido pirúvico formam um ramo mais interessante do ponto de vista sintético, dado que inúmeros compostos importantes do metabolismo dele derivam.

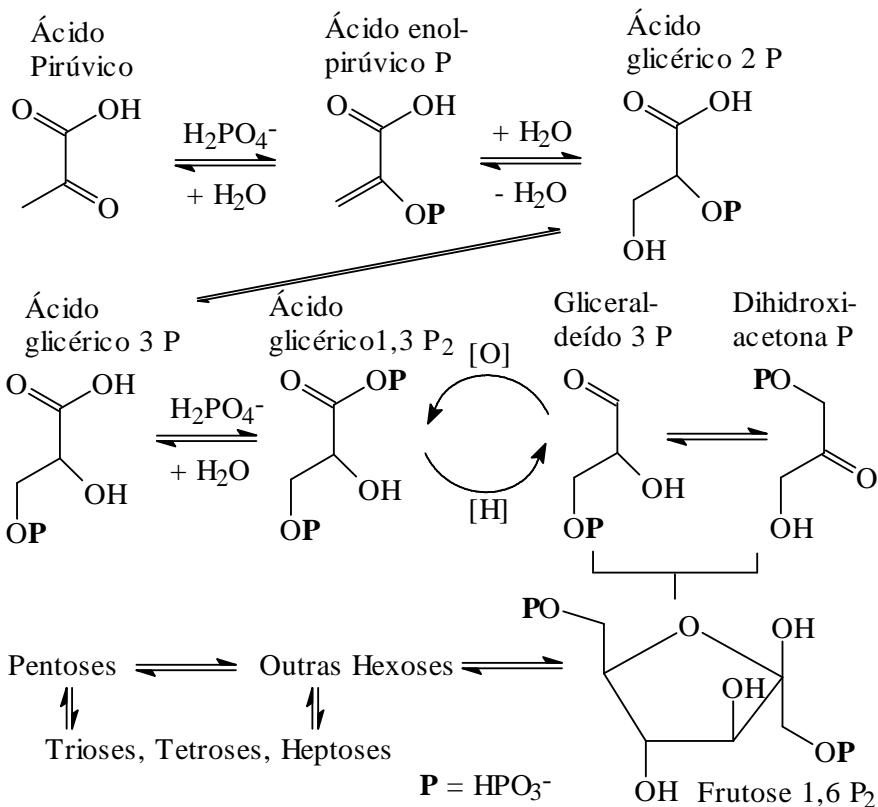
As vias de síntese e degradação de glicídeos ou 'glicosíntese-glicólise', fornecem primariamente compostos hidrossolúveis. Muitos dos intermediários destas vias servem de matéria-prima para a produção de aminoácidos e nucleotídeos.

Ao contrário da lipossíntese-lipólise, onde ocorre a condensação de um número relativamente grande de unidades formando cadeias, os glicídeos são constituídos basicamente por

estruturas cíclicas originadas da reunião de duas moléculas de um composto de três carbonos derivado do ácido pirúvico.

As moléculas de seis carbonos que resultam desta reação (hexoses) podem sofrer isomerização, transformando-se em outras hexoses, ou degradações e rearranjos transformando-se em pentoses, tetroses, trioses e heptoses, assim denominadas de acordo com o número de carbonos que contêm.

VIAS DE SÍNTESE E DEGRADAÇÃO DE GLICÍDEOS

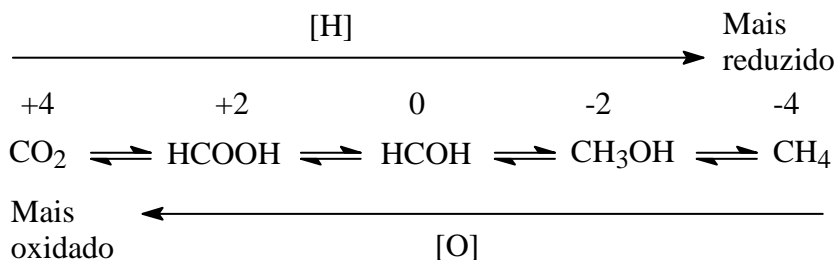


II.10.e – A química de ‘um-carbono’

Muitas atividades essenciais dos organismos vivos estão ligadas à existência ou à transferência de um átomo de carbono isolado, ou seja, não ligado a outro átomo do mesmo elemento, em estado de oxidação inferior ao do CO_2 .

Como exemplos, além da atividade catalítica tiamínica, originada pela ação do nucleófilo de tipo ‘C’, as formilações e metilações que permitem a síntese de compostos importantes como as purinas (constituintes essenciais dos ácidos nucléicos), a histidina e a timina (constituente do ADN).

Os compostos contendo átomos de carbono isolados, também ditos de ‘um-carbono’ podem ser vistos como derivados de compostos de carbono em vários graus de oxidação. O mais oxidado destes compostos é o CO_2 com número de oxidação (+4), seguido do ácido fórmico ou HCOOH (+2), do formaldeído ou HCOH (0), do metanol ou CH_3OH (-2) e do metano ou CH_4 (-4).



A conversão direta de compostos de ‘um-carbono’ entre estes vários graus de oxidação no meio aquoso é relativamente fácil, excetuadas a redução do CO_2 (objeto de processos especializados nos organismos que o utilizam como acceptor de elétrons, os metanógenos) e a oxidação do metano.

A inexistência de uma via direta de redução do dióxido de carbono já foi apontada ao discutirmos as características peculiares do

ciclo do carbono. Impõe-se, entretanto, uma fonte protobiológica para os compostos de ‘um-carbono’, e particularmente para a constituição do nucleófilo de tipo ‘C’, o fator tiamínico, essencial a toda atividade anabólica.

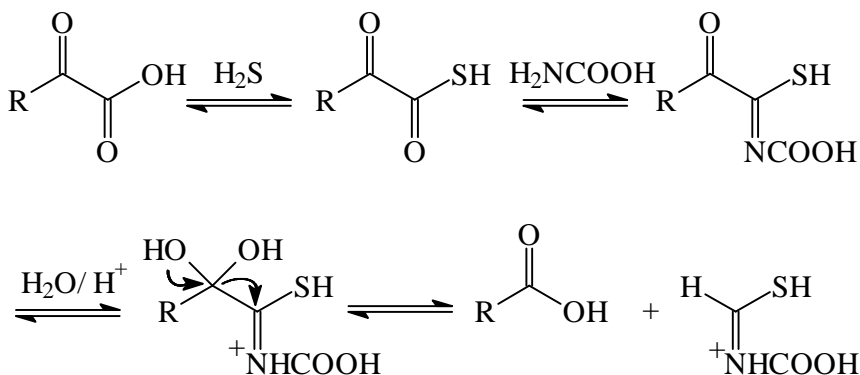
Uma fonte apenas possível, e que dificilmente assumiria grande relevância no mundo protobiológico é a hidrólise do HCN de origem primária (reação [II.2.5]).

Um segundo processo, bastante viável quimicamente e integrado de modo perfeito na idéia de um ciclo de Krebs protobiológico, é a cisão dos α -cetoácidos, análoga à já mencionada descarbonilação de BOUVEAULT.

Neste caso, a quebra da molécula ocorrerá de forma diferente de uma descarboxilação simples, onde os produtos são o CO_2 e um grupamento aldeído. São gerados simultaneamente, um ácido carboxílico (mais oxidado que o aldeído), e o ácido fórmico ou um derivado seu (mais reduzidos que o CO_2). Este processo tem analogia com as fermentações que geram ácido fórmico ou formiatos.

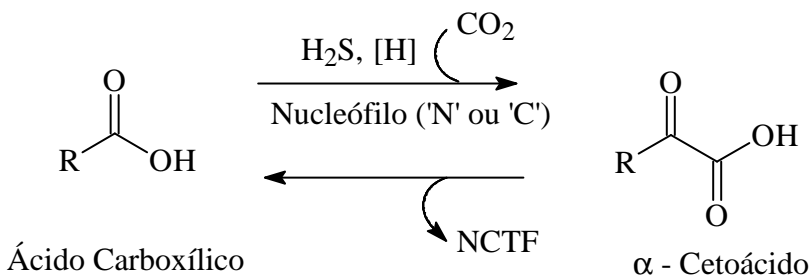
O fator tiamínico protobiológico seria assim gerado precisamente onde é requerido.

GERAÇÃO DO FATOR TIAMÍNICO PROTOBIOLÓGICO N-CARBOXITIOFORMAMIDA POR DESCARBONILAÇÃO



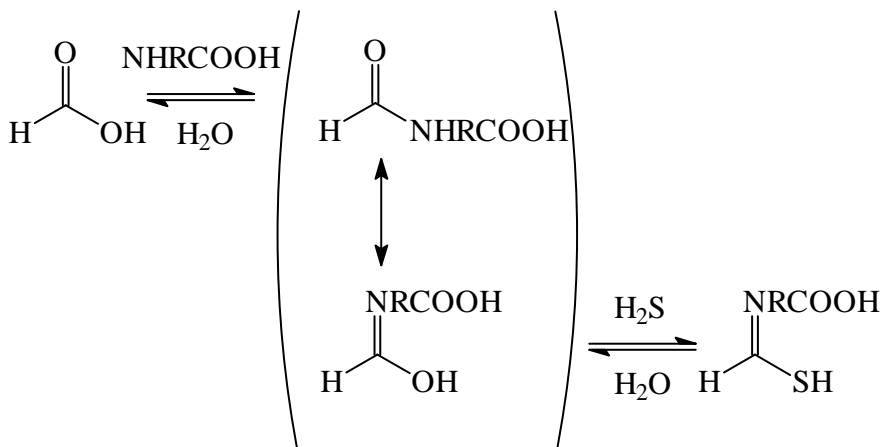
A atividade da piridoxamina no metabolismo atual sugere que os α -cetoácidos também poderiam ser gerados por carboxilação redutiva dos ácidos carboxílicos, catalisada pelo nucleófilo de tipo 'N'. O nucleófilo de tipo 'C', mais eficiente, seria formado na conversão inversa.

Embora as vias de 'um-carbono' tenham pouca conexão com os grandes processos de acumulação de matéria orgânica, este modo de geração do NCTF pode ser também visto como uma forma de assimilação do carbono.



Outro aspecto importante é que a NCTF pode fornecer, por hidrólise com perda de sulfeto de hidrogênio e ácido carbâmico, o próprio ácido fórmico, que pode ser reconvertido em NCTF na presença destes reagentes, de acordo com as condições de equilíbrio que determinam a formação de amidas [II.9.a-1(N)] e tioácidos [II.9.a-1-(S)] no meio protobiológico. Esta conversibilidade pode integrar a síntese de compostos de 'um-carbono' com a degradação de α -cetoácidos no ciclo de Krebs.

INTERCONVERSIBILIDADE ENTRE O ÁCIDO FÓRMICO E A N-CARBOXITIOFORMAMIDA



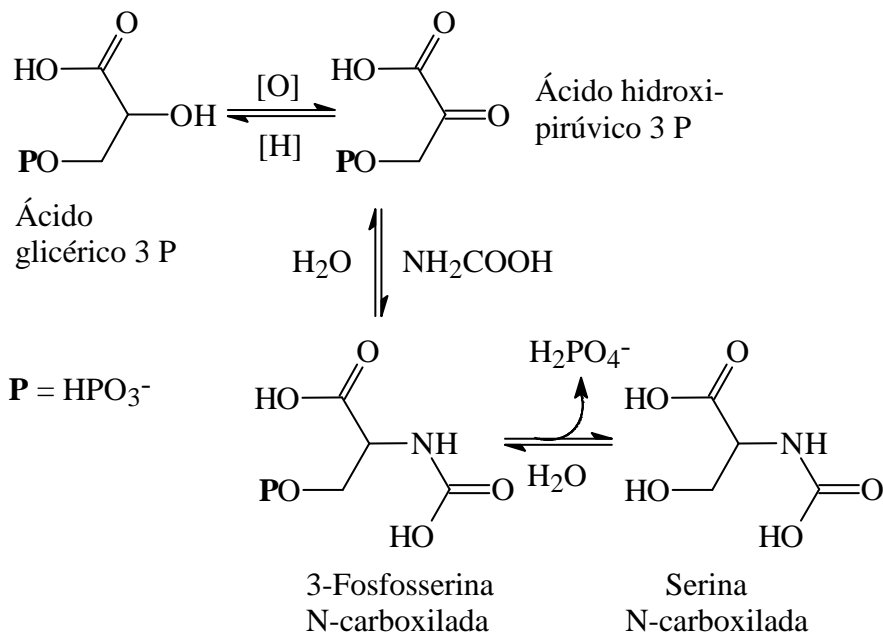
Como o sulfeto de hidrogênio é superabundante nas bacias anóxicas do oceano primitivo, a presença de compostos aminados, capazes de serem ligados ao ácido fórmico é o fator limitante para a atividade catalítica do tipo tiamínico.

Apesar de todas estas evidências favoráveis, este modo de síntese não é o sugerido pelo princípio da congruência, isto é, não corresponde aos métodos hoje utilizados pelos organismos para a síntese de compostos de 'um-carbono'.

Outro processo que poderia responder pela formação de compostos de 'um-carbono' no meio protobiológico é o que corresponde à conversão da serina em glicina, utilizado por todos os organismos atuais.

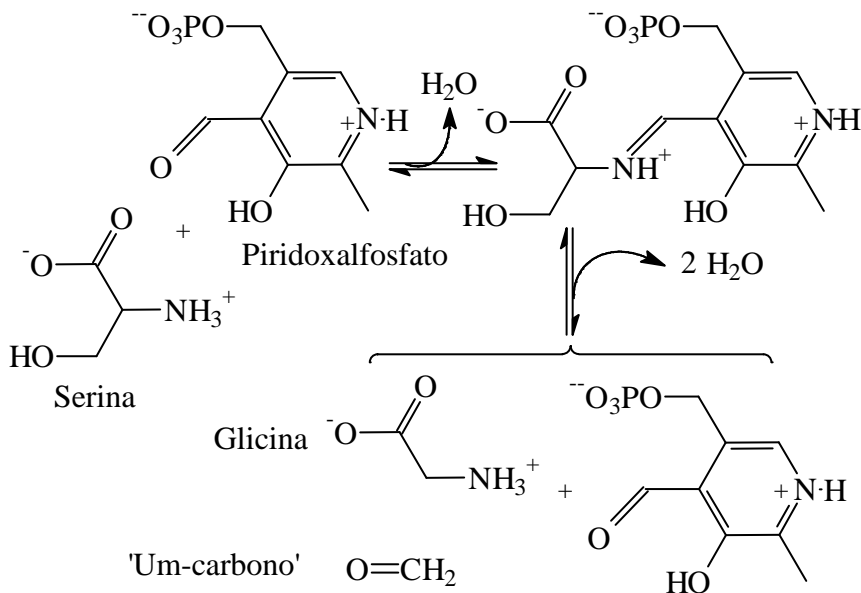
Estes aminoácidos derivam do ácido 3-fosfoglicérico, composto intermediário da glicossíntese-glicólise por oxidação, com formação de um α -cetoácido que sofre subsequente uma aminação redutora.

FORMAÇÃO DA SERINA NO MEIO HIPERCARBÔNICO



A formação de compostos de 'um-carbono' poderia ocorrer a partir da serina ou de seu análogo hipercarbônico por um mecanismo semelhante ao que ocorre nos organismos atuais, onde o piridoxalfosfato conjuga-se ao nitrogênio do aminoácido tornando lábil a ligação entre os átomos de carbono não carboxílicos, graças às características elétron-atraentes do anel de piridina que compõe o co-fator. O resultado é a ruptura da ligação com a produção de um átomo isolado de carbono em grau de oxidação equivalente ao do formaldeído, que é prontamente incorporado ao ácido fólico, mediador obrigatório de todos os processos metabólicos envolvendo compostos de 'um-carbono', excetuadas as metilações.

FORMAÇÃO DE 'UM-CARBONO' POR CISÃO DA SERINA



No meio hipercarbônico o átomo de nitrogênio da serina já estaria ligado a um grupamento carboxila e, dado o estado de equilíbrio entre ácidos carboxílicos e os tioácidos correspondentes, a carbonila exibiria efeito elétron-atraente, permitindo a quebra da ligação entre os átomos de carbono. O fragmento de 'um-carbono' gerado não teria um acceptor específico, mas poderia ligar-se facilmente a qualquer grupamento amino primário. Teria igualmente o estado de oxidação do formaldeído, mas poderia ser facilmente oxidado, fornecendo compostos com o grau de oxidação do ácido fórmico, tais como o nucleófilo de 'tipo C'.

A comparação entre estas reações evidencia a atuação dos fatores protobiológicos que teriam antecedido o par piridoxamina-piridoxalfosfato. Conquanto o nucleófilo de 'tipo N', o ácido carbâmico, seria análogo à piridoxamina como doador de nitrogênio (mas não como agente redutor), a carboxila já adicionada ao

nitrogênio poderia, ao ser transformada em tiocarboxila, permitir reações inerentes ao caráter elétron-atraente conferido pelo piridoxalfosfato. A evolução do sistema enzimático no sentido da utilização de um co-fator contendo grupamento aldeído teria permitido vencer a progressiva protonação dos nitrogênios, devida ao caráter zwitteriônico adquirido pelos aminoácidos fora das condições hipercarbônicas.

Há ainda uma possibilidade adicional de geração de 'um-carbono' por descarboxilação da própria glicina, por método utilizado secundariamente nos organismos atuais, igualmente mediado pelo piridoxalfosfato. Este é também um processo congruente no que se refere à biossíntese da tiamina, pois é por seu intermédio que é incorporado, em inúmeros organismos, o carbono ativo do anel de tiazol.

Tanto a descarboxilação dos α -cetoácidos como a quebra da serina ou a descarboxilação da glicina são concebíveis do ponto de vista químico como métodos para a obtenção de compostos de 'um-carbono' no meio hipercarbônico.

É importante observar porém que, em qualquer destes processos, a geração do nucleófilo de tipo 'C' depende da prévia existência do nucleófilo de tipo 'N'.

Além da congruência, o contraste entre estas possibilidades, visando discernir qual dos processos teria sido eficiente no meio protobiológico, deve levar em conta a maior independência dos processos congruentes com relação ao eixo central do metabolismo e a obrigatoriedade de ultrapassar a barreira representada pela síntese do ácido fosfoenolpirúvico, composto de alta energia. Por outro lado, há que se considerar a sua interligação com a produção de glicina para a síntese de peptídeos e de grupos de compostos importantes tais como as purinas e as porfirinas.

II.10.f – A economia do nitrogênio.

Os polipeptídeos constituem a principal forma de acúmulo de compostos de nitrogênio na matéria viva. São cadeias compostas pela condensação de aminoácidos, suas unidades básicas, ligados uns aos outros por ligações peptídicas.

Os vários aminoácidos distinguem-se pela natureza de suas cadeias laterais, que não participam das ligações peptídicas. A ordem em que estão dispostos é fundamental para as características físico-químicas dos polipeptídeos. No meio protobiológico, porém, esta ordem seria completamente aleatória, determinando a formação de uma fração peptídica de propriedades muito genéricas.

Somente os polipeptídeos ordenados, sintetizados nos organismos modernos de acordo com a informação prescritiva contida no genoma podem ser denominados ‘proteínas’.

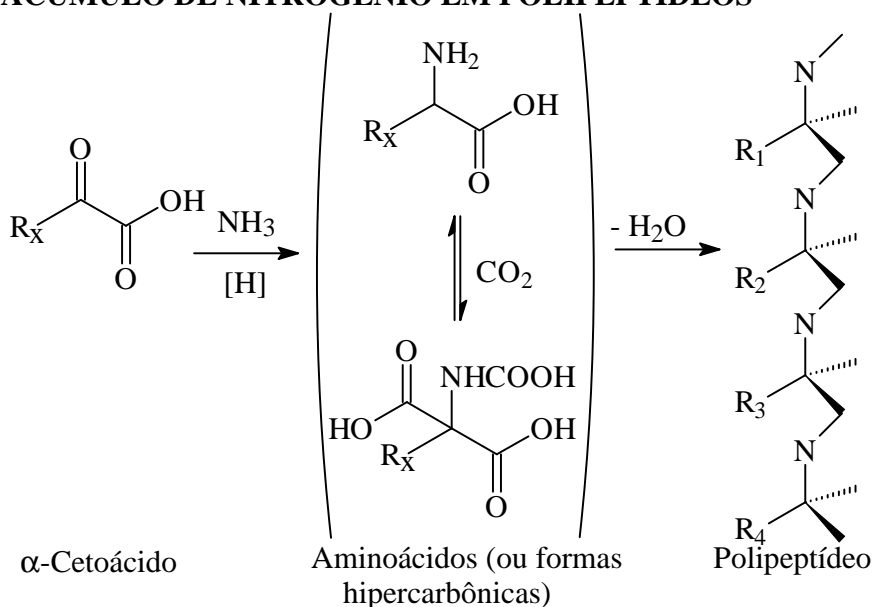
Os variados aminoácidos que são ligados em cadeia para constituir os polipeptídeos provêm da aminação redutora dos α -cetoácidos correspondentes ([II.9.d-1]).

O modo de formação destes polipeptídeos, e em especial as suas características estereoquímicas, serão discutidos em detalhe no capítulo seguinte, dedicado à quiralidade.

Embora milhares de aminoácidos sejam conhecidos e muitos mais sejam possíveis de existência, apenas umas poucas centenas já foram encontradas nos organismos vivos, e um número ainda mais restrito, pouco acima de vinte⁷, compõe de forma regular o mundo biológico.

⁷ A rigor, vinte são os aminoácidos geneticamente codificados na maioria esmagadora dos organismos. Foram descobertos alguns microorganismos que codificam dois aminoácidos adicionais (a selenocisteína e a pirrolisina). Além disto, um grande número de organismos utiliza de forma regular quantidades expressivas de hidroxiprolina e hidroxilisina, não codificados mas obtidos por oxidação da prolina e da lisina após sua incorporação às proteínas.

ACÚMULO DE NITROGÊNIO EM POLIPEPTÍDEOS

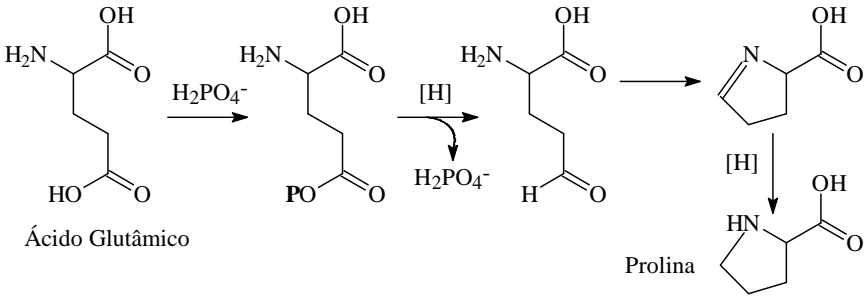


Alguns destes aminoácidos podem ser derivados diretamente, por aminação redutora, do ciclo de Krebs, como o ácido aspártico a partir do ácido oxaloacético, o ácido glutâmico do ácido oxoglutárico, e a alanina do ácido pirúvico.

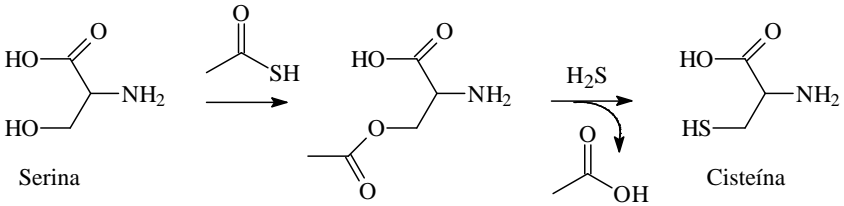
Do ácido glutâmico e do ácido aspártico formam-se a glutamina e a asparagina respectivamente, pela transformação do grupamento carboxila distal em amida, de acordo com a reação [II.9.a-1(N)].

Vimos já que a serina e a glicina formam-se de um ramo da via que conduz aos glicídeos. Nas ilustrações em seguida estão representadas as sínteses protobiológicas de alguns aminoácidos. Não há aqui a preocupação de arrolar exaustivamente, dado que a coleção atualmente utilizada pelos organismos somente pode se ter fixado num estágio muito posterior.

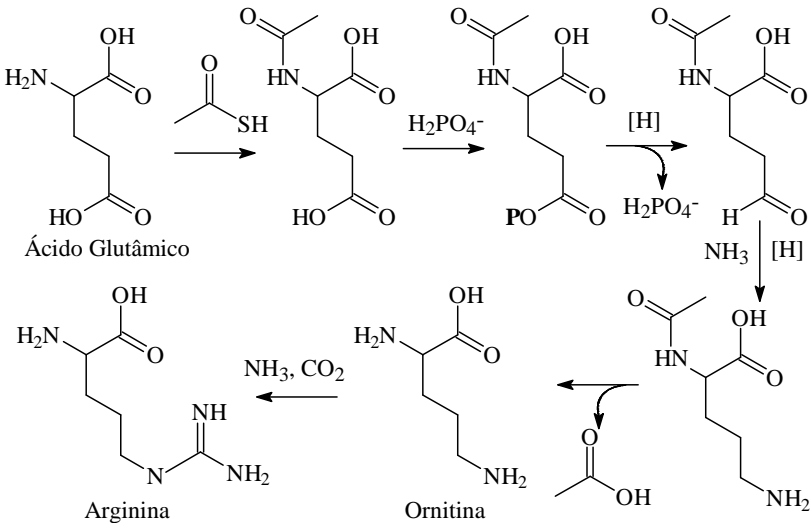
SÍNTESE DA PROLINA



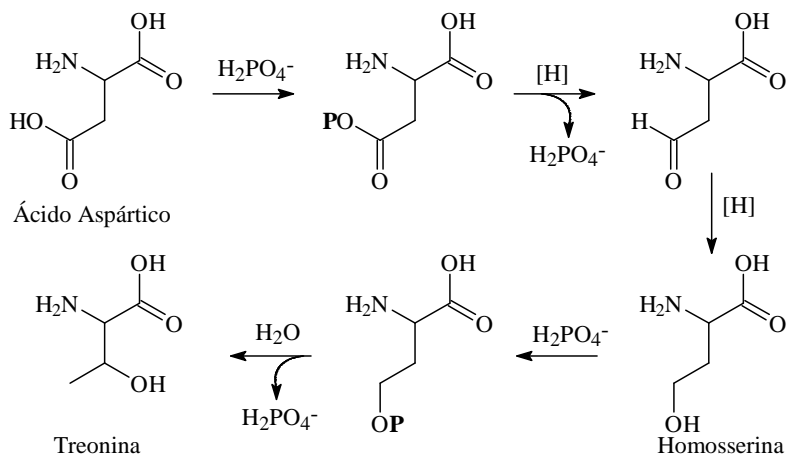
SÍNTESE DA CISTEÍNA



SÍNTESE DA ORNITINA E DA ARGININA



SÍNTESE DA TREONINA E DA HOMOSSERINA

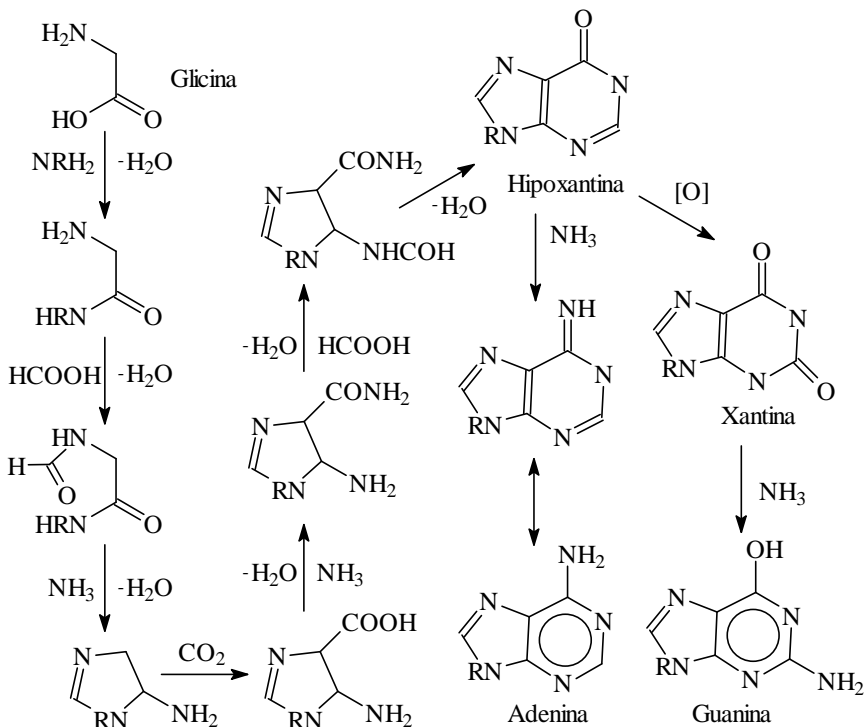


Os modos de formação dos aminoácidos (aqui apresentados em formas não-carboxiladas) no meio protobiológico evidenciam as inúmeras possibilidades sintéticas surgidas pela interação dos fatores ambientais com os intermediários dos processos de redução e oxidação no ciclo do carbono.

As bases nitrogenadas -purinas e pirimidinas-, constituem uma segunda vertente da economia do nitrogênio. São constituintes essenciais da estrutura dos ácidos nucleicos atuais e certamente os integraram também em suas formas primitivas.

São estruturas cíclicas, em geral um pouco mais complexas que os aminoácidos, mas também fáceis de derivar dos compostos pertinentes ao meio protobiológico hipercarbônico.

SÍNTESE PROTOBIOLÓGICA DAS PURINAS

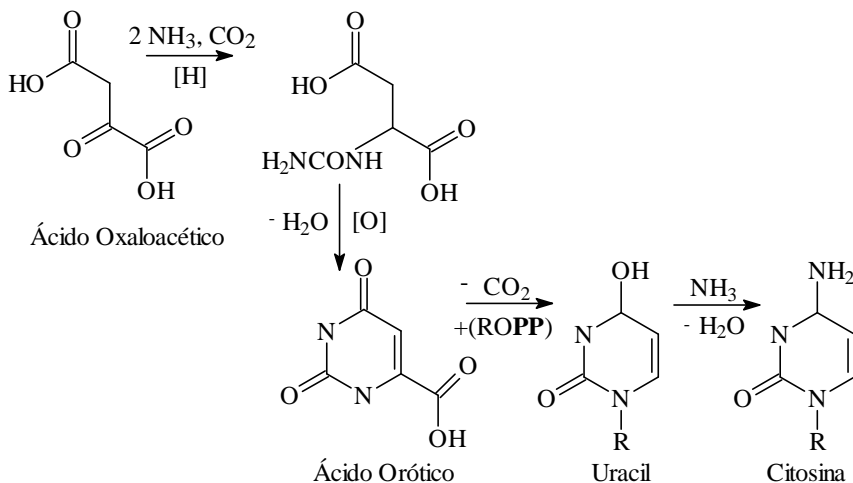


As bases nitrogenadas estão via de regra associadas a compostos glicídicos, especialmente a ribose, (genericamente representados nas ilustrações como R), integrando os nucleosídeos. Esterificados com o ácido fosfórico, transformam-se em nucleotídeos, unidades estruturais básicas dos ácidos nucleicos, onde a economia do nitrogênio se associa à economia do fósforo.

A coleção de bases nitrogenadas comumente utilizada pelos organismos atuais é ainda mais restrita que a de aminoácidos. Apenas três pirimidinas - o uracil, a citosina e a timina-, e duas purinas - a adenina e a guanina-, são componentes usuais dos ácidos nucleicos com função codificante. Algumas bases 'exóticas' podem,

entretanto, ser encontradas em frações de ácidos nucleicos que guardam funções enzimáticas havidas como ancestrais, tal como o ARN transportador, sugerindo que a vida primitiva poderia ter utilizado uma coleção mais extensa.

SÍNTESE PROTOBIOLÓGICA DAS PIRIMIDINAS

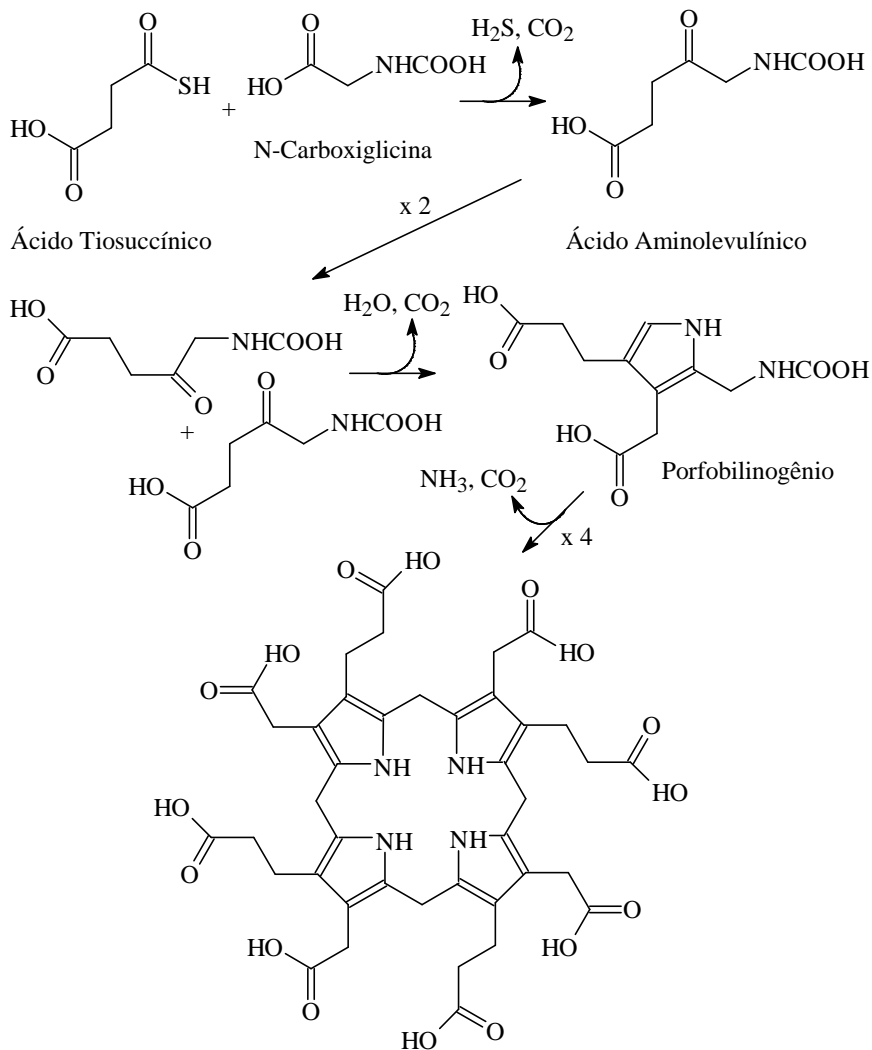


Outro importante grupo de compostos nitrogenados é o das porfirinas, ou tetrapirróis, que são grandes estruturas condensadas tendo como particularidade a fácil associação a núcleos metálicos. Íons de vários elementos, com destaque para os metais de transição, são capazes de se encaixar entre os quatro átomos centrais de nitrogênio da estrutura.

Tais associações são dotadas de importantes capacidades sintéticas, utilizadas extensivamente pelos organismos hodiernos. Embora nenhuma destas capacidades seja rigorosamente indispensável ao metabolismo mínimo aqui proposto, sua ampla distribuição filogenética e a importância de sua participação em

inúmeros processos vitais sugerem que as porfirinas participaram dos sistemas protobiológicos desde seus primórdios.

SÍNTESE DO NÚCLEO PORFIRÍNICO



A aparente complexidade dos sistemas porfirínicos não pode ocultar o fato, posto em evidência pelas vias biossintéticas atuais, de que são compostos plenamente acessíveis no meio protobiológico hipercarbônico.

II.10.g – A economia do fósforo.

No mundo vivo, os compostos de fósforo são todos derivados do estado de oxidação mais alto deste elemento e onde os seus átomos estão sempre ligados apenas a átomos de oxigênio.

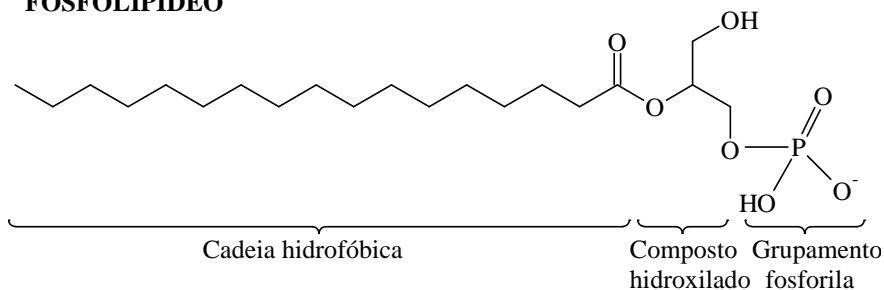
Formam-se invariavelmente pelo ataque do ácido fosfórico, ou das formas aniônicas que dele derivam, a um grupamento hidroxila. Esta reação ocorre com perda de água e é denominada fosforilação.

As hidroxilas pertencentes a grupamentos carboxila, ou fosforila, apresentam originalmente características ácidas, e o composto formado pelo ataque do ácido fosfórico, um anidrido, será muito facilmente decomposto, atacado pela água.

As hidroxilas pertencentes às cadeias de carbono dos compostos obtidos pela glicossíntese são muitíssimo menos ácidas e os compostos formados, os ésteres fosfóricos, são bastante mais estáveis. Exemplos de anidridos e ésteres fosfóricos estão ilustrados na seção II.9.a. O acúmulo de fósforo nos organismos depende basicamente da formação dos ésteres fosfóricos.

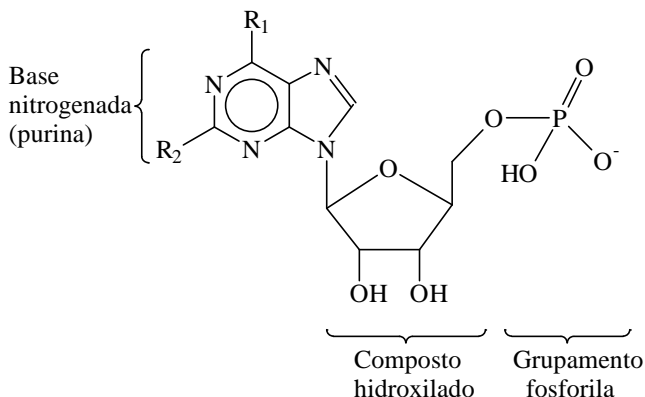
Outra propriedade importante dos compostos de fósforo é o fato de que, devido a seu caráter iônico, tendem a ter maior afinidade pela água. Isto equivale a dizer que os compostos de menor peso molecular são todos muito solúveis. Para que seja possível a sua acumulação devem, portanto, estar ligados a grupamentos hidrofóbicos ou cadeias poliméricas, como ocorre respectivamente, nos fosfolipídeos e nos polinucleotídeos.

FOSFOLIPÍDEO

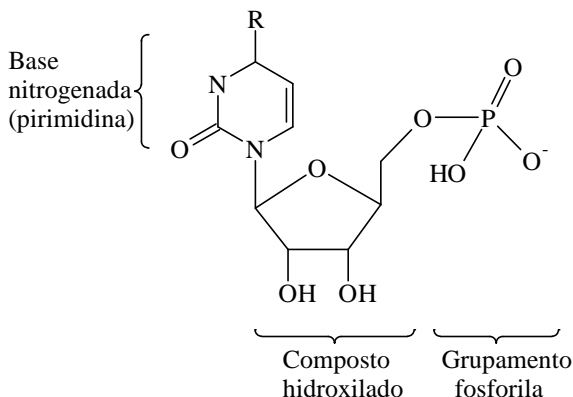


A acumulação de fosfolipídeos ocorre por meio da formação de agregados, chamados 'micelas', em que as cadeias hidrofóbicas se associam, deixando a porção polar da molécula, constituída pelo composto (poli)hidroxilado e o grupamento fosforila, exposta ao meio aquoso externo. Os compostos que apresentam este comportamento ambivalente, associando-se simultaneamente a compostos polares e apolares, são denominados anfílicos. São constituintes necessários de elementos estruturais dos organismos, notadamente as membranas.

NUCLEOTÍDEO PURÍNICO



NUCLEOTÍDEO PIRIMIDÍNICO

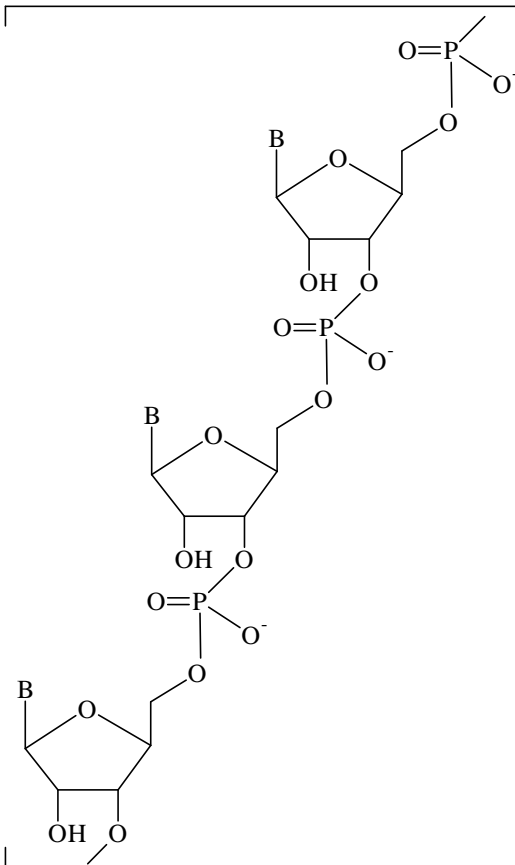


Os nucleotídeos são constituídos por um composto polar fosforilado ligado a uma base nitrogenada, capaz de interações específicas dado a sua capacidade de ligar-se a outros compostos semelhantes por pontes de hidrogênio.

Ao contrário dos fosfolipídeos, que se associam de maneira fluida, não-covalente, os nucleotídeos tendem a formar estruturas poliméricas, encadeadas, onde o grupamento fosforila está ligado ao composto hidroxilado do nucleotídeo anterior por meio de outra ligação do tipo éster. Esta propriedade permite agrupar os polinucleotídeos assim formados numa denominação mais genérica, a de polímeros fosfodiéster (PFDE), abrangendo a possível participação de compostos assemelhados aos nucleotídeos antes que suas características estruturais houvessem assumido a forma atual.

As cadeias de polinucleotídeos tendem a formar-se aos pares, onde as bases nitrogenadas estão associadas duas a duas por meio de pontes de hidrogênio, deixando a porção polar da molécula a interagir com os componentes do meio aquoso.

POLÍMERO FOSFODIÉSTER
(Cadeia Simples)



B = Base nitrogenada

A instabilidade dos anidridos fosfóricos, peça chave das trocas de energia nos organismos e o caráter hidrofílico dos ésteres fosfóricos, essencial à estabilidade das estruturas orgânicas, são os aspectos que impulsionam e motivam inicialmente a economia metabólica do fósforo, que adquirirá mais importância com o advento dos organismos, à medida que os polinucleotídeos, ou

polímeros fosfodiéster, passarem a influenciar e então, a controlar as atividades dos demais componentes destas estruturas.

II.10.h – Panorama do metabolismo nu.

Tomado como um conjunto, o metabolismo nu - ou protometabolismo, consiste na mediação, por compostos de carbono, do fluxo de elétrons que atravessa a hidrosfera.

Esta mediação se dá de forma direta quando alguns compostos de carbono, tais como os intermediários do ciclo de Krebs, utilizam-se de reações de inerentes aos equilíbrios de oxidação e redução ou de carboxilação e descarboxilação para gerar compostos reduzidos de carbono ou dióxido de carbono. Este eixo central das vias metabólicas permite a circulação do carbono entre todos os seus graus de oxidação, estando necessariamente posicionado entre pólos oxidante e redutor separados por uma grande diferença de potencial eletroquímico.

Além disto, a natureza própria das reações de oxidação exige a presença de agentes oxidantes fortes, cuja geração é concebível somente sob uma atmosfera contendo oxigênio molecular, estabelecendo assim o caráter aeróbico desta circulação.

Os compostos situados nestes vários graus de oxidação podem, ao interagir com vários componentes do meio, denominados fatores reativos ambientais, dar origem a outros compostos, formando redes de reações reversíveis, onde a concentração dos produtos é controlada pela concentração dos reagentes e pelo consumo de componentes destas redes pelas reações de oxidação e redução.

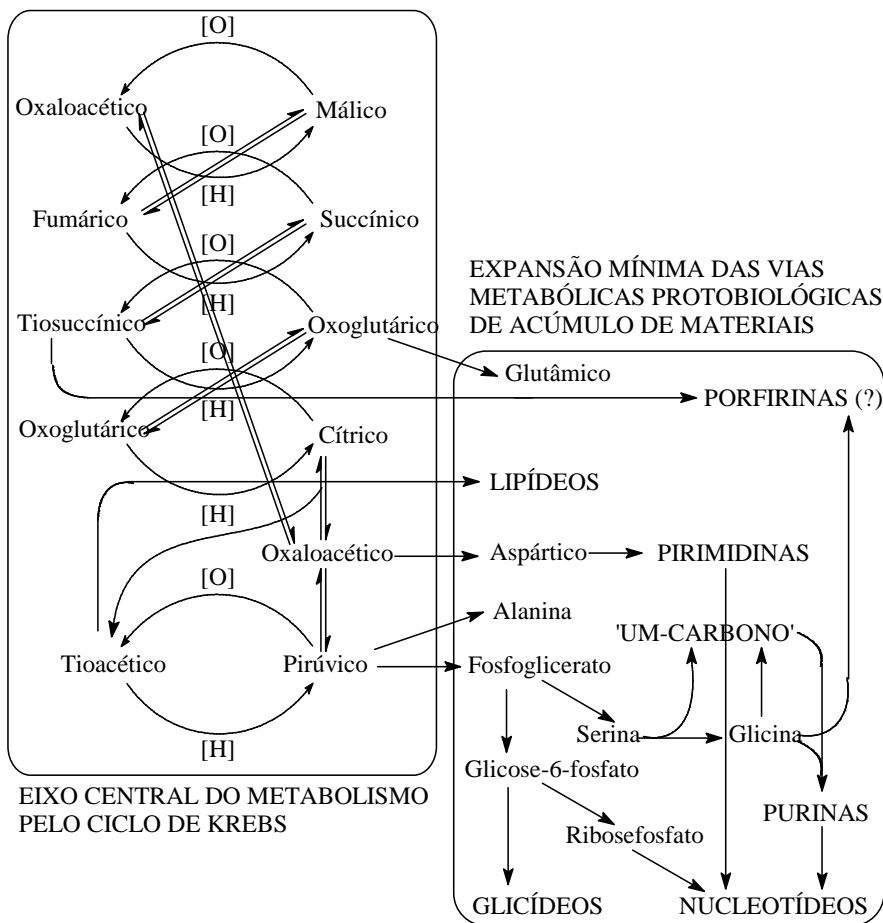
Os únicos fatores reativos invocados que podem ser incluídos na qualidade de catalisadores são os nucleófilos de tipo 'C' e de tipo 'N'. São, entretanto, catalisadores inespecíficos, isto é, atuam sobre qualquer molécula contendo os grupamentos funcionais com os quais reagem.

Devido a estas redes de equilíbrio, o metabolismo expande-se lateralmente ao eixo redutor-oxidante, produzindo materiais cujas propriedades físicas e interações reativas permitirão uma progressiva participação nos processos energéticos. Esta expansão do metabolismo depende do acúmulo de compostos orgânicos por meio da economia do poder redutor e das economias de materiais contendo nitrogênio e fósforo.

Até aqui focalizamos somente os processos que caracterizam estas economias, dando pouca atenção ao seu significado em termos da viabilidade funcional de seus produtos nos organismos. Mais adiante veremos com mais detalhe como as características físico-químicas destes produtos influenciam ou condicionam a organização das estruturas biológicas.

Antes de investigarmos o advento dos sistemas enzimáticos de controle dos fluxos reacionais e da disponibilidade de materiais e energia que integram os organismos hodiernos, nossa excursão em busca de um metabolismo protobiológico congruente já deixou clara a maneira como os fatores ambientais determinados pelas condições hipercarbônicas podem fornecer um repertório reacional que supre completamente as suas necessidades mínimas, igualmente no seu eixo central e em seus prolongamentos expansivos, tanto sob o aspecto energético como em sua constituição material.

METABOLISMO MÍNIMO NO MEIO HIPERCARBÔNICO

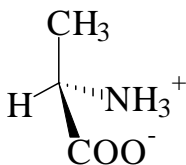


As propriedades condensantes e carboxilantes do meio hipercarbônico favorecem a ocorrência de reações análogas às que são promovidas por enzimas nos sistemas bioquímicos dos seres vivos atuais. Aqui representadas as de maior importância sob o aspecto da congruência metabólica, destacando o acesso sintético às classes essenciais de compostos. Estão excluídas as variantes em grau de carboxilação e as interações com o dióxido de carbono.

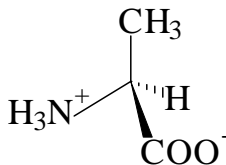
II.11 - Quiralidade no meio hipercarbônico.

A hipercarboxilação pode também nos proporcionar uma nova compreensão do problema da origem da quiralidade. Nos organismos vivos os aminoácidos e açúcares encontram-se sempre em apenas uma de duas formas possíveis. Estas duas formas, também chamadas isômeros ópticos ou enantiômeros, têm idêntica composição química, mas diferem em sua disposição espacial, sendo uma a imagem especular da outra, como as mãos esquerda e direita. Têm como característica física identificadora o fato de girarem o plano de vibração da luz polarizada seja para a direita (dextrógiros), seja para a esquerda (levógiros).

ISÔMEROS ÓPTICOS



R-Alanina



S-Alanina

A síntese de compostos opticamente ativos é justamente considerada a propriedade mais peculiar e distintiva da química do mundo biológico. Nos processos químicos abióticos, estes compostos, ditos quirais, sempre se obtêm em misturas, chamadas racêmicas, contendo iguais quantidades dos dois isômeros. Sempre que precisamos sintetizar isoladamente ou separar isômeros ópticos, é necessário, em algum momento, lançar mão de produtos de origem biológica.

Inúmeras hipóteses já foram levantadas a respeito da origem desta característica essencial da matéria viva. A maior parte se concentra nas possíveis forças assimétricas da natureza. O campo magnético ou a rotação da Terra, as fontes estelares de luz polarizada ou as interações nucleares, estiveram todos a seu turno cogitados como responsáveis. Interações com argilas e a cristalização enantiosseletiva estiveram também, sem sucesso, na mira da ciência. Há ainda os que preferem contornar o problema sugerindo que originalmente os polipeptídeos seriam extremamente curtos tendo por conseguinte um número relativamente pequeno de isômeros. Para que se tenha uma idéia de como esta proposição é limitante, basta dizer que mesmo um pequeníssimo polipeptídeo de apenas trinta aminoácidos teria que ser selecionado entre 2^{30} , isto é, mais de um bilhão de isômeros.

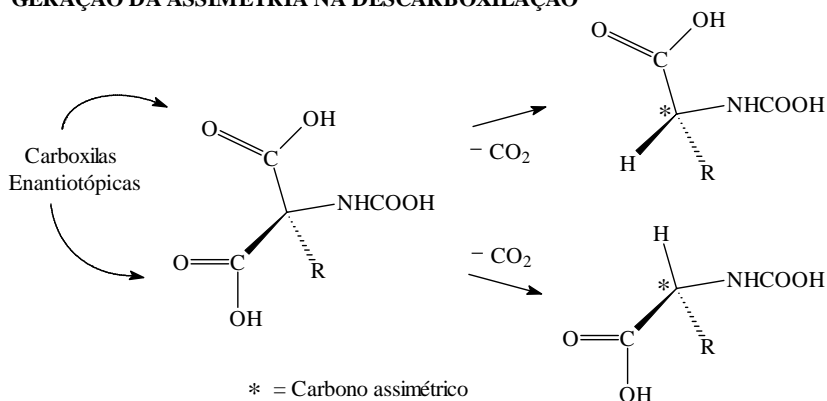
A chamada síntese assimétrica absoluta, em que se busca a preparação de compostos opticamente ativos substituindo o uso de materiais biológicos por agentes físicos, tais como a luz circularmente polarizada, fornece quase sempre aquelas mesmas misturas racêmicas, por vezes ligeiramente enriquecidas de um ou outro isômero.

No mundo vivo, em contraste, o maquinário enzimático das células é completamente seletivo. Como a conformação espacial dos aminoácidos é absolutamente essencial à composição da estrutura tridimensional das proteínas, e esta estrutura é decisiva para a sua funcionalidade, é inconcebível para os seres vivos a síntese destas proteínas a partir de aminoácidos escolhidos das duas séries ao acaso. Chamamos homoquiral ao polipeptídeo de composição uniforme no tocante à conformação dos aminoácidos.

De acordo com a concepção do meio hipercarbônico, os aminoácidos no oceano primitivo poderiam coexistir em equilíbrio com seus análogos hipercarboxilados, os aminodiácidos (ADA) N-carboxilados que, ao contrário deles, não apresentam isomeria óptica, ou seja, são aquirais. Quando descarboxilados, entretanto, podem fornecer os dois enantiômeros. Na formação dos

polipeptídeos, a orientação desta quiralidade poderia ser estabelecida antes mesmo da descarboxilação, quando uma das carboxilas enantiotópicas se liga à cadeia polimérica, determinando que a carboxila eliminada será a outra. Compostos aquirais deste tipo, que por conter dois grupos idênticos em posições distintas e poder, por conseguinte, converter-se facilmente em compostos quirais, são freqüentemente denominados proquirais.

GERAÇÃO DA ASSIMETRIA NA DESCARBOXILAÇÃO

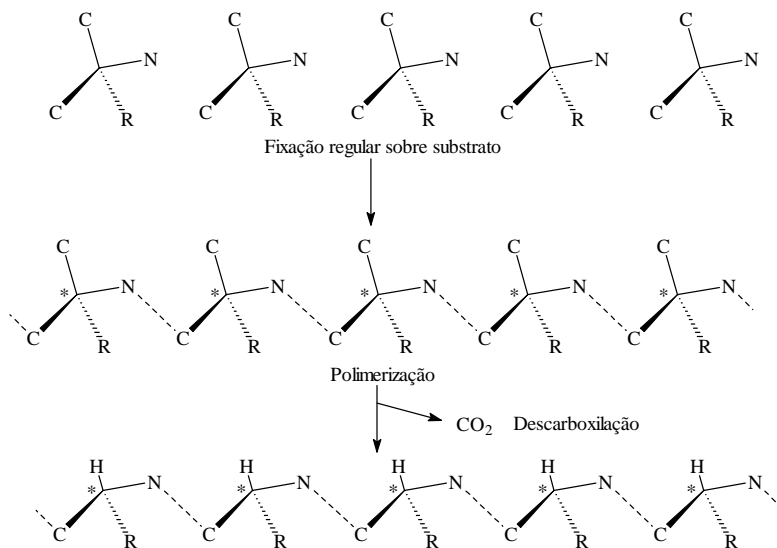


Os aminodiácidos N-carboxilados constituem o extremo superior da série de análogos hipercabônicos das aminas (e dos aminoácidos). Dos três grupamentos carboxila, dois são ligados a um mesmo átomo de carbono. A perda assimétrica destes pode determinar a formação de qualquer dos dois isômeros a partir do composto aquiral de origem. Embora idênticas, estas carboxilas têm uma perspectiva diferente da molécula, sendo por isto chamadas enantiotópicas. A carboxila ligada ao nitrogênio tem, como veremos, uma importância fundamental em conferir ao composto as propriedades reacionais necessárias à formação de moléculas quirais. Estas carboxilas podem ser também, de acordo com sua reatividade, substituídas por tiocarboxilas, tendo em vista a equivalência entre os ácidos carboxílicos e os tioácidos correspondentes.

O caráter proquiral dos ADAs é de grande utilidade para compreendermos a geometria dos processos de formação de polímeros homóquiais, conforme exemplificaremos a seguir. Mais adiante veremos, entretanto, que a formação de ADAs não é, de forma nenhuma, obrigatória para a polimerização quiralmente homogênea no meio hipercarbônico.

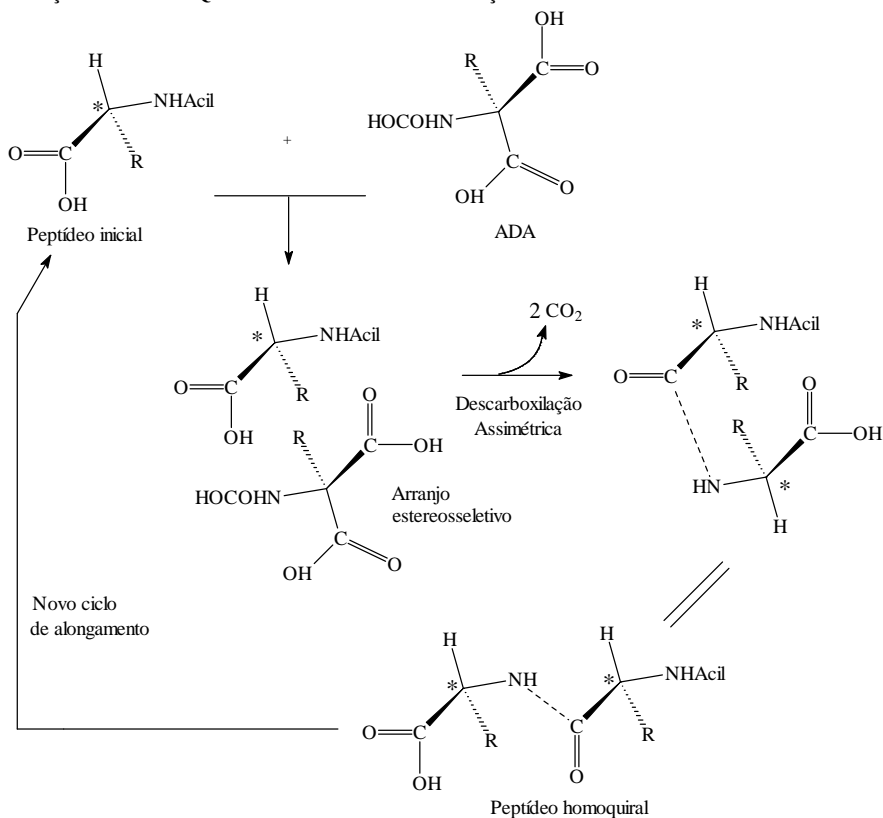
A geração de polipeptídeos homóquiais a partir dos aminodiácidos é mais facilmente visualizada se imaginarmos a sua síntese ocorrendo após fixação sobre um substrato cristalino. A polimerização destes aminodiácidos em arranjo regular seria então seguida de descarboxilação. Neste processo, que se adapta bem à proposição dos ambientes evaporativos, a matriz cristalina serviria como molde, fornecendo polipeptídeos homogêneos no que tange a quiralidade de seus componentes e, portanto, já possivelmente dotados de funcionalidades essenciais à evolução primitiva da vida, dada a constância de sua estrutura tridimensional.

GERAÇÃO DA HOMOQUIRALIDADE POR MOLDAGEM



Na polimerização em ambiente não- evaporativo, possível graças às propriedades condensantes do meio hipercarbônico, a quiralidade dos primeiros polipeptídeos teria como causa a propagação. Numa concepção mais simples, esta propagação poderia ocorrer com a adição dos aminodiácidos subsequentes ao peptídeo inicial, sendo feita de tal forma que o posicionamento das carboxilas enantiotópicas dos aminodiácidos adicionados fosse orientado pela ligação peptídica anterior, já formada, constituindo assim um arranjo estereosseletivo, anterior à adição.

GERAÇÃO DA HOMOQUIRALIDADE POR PROPAGAÇÃO



A utilização de aminodiácidos na síntese dos primeiros polipeptídeos permite vislumbrar vários mecanismos e processos de geração da quiralidade, e é compatível com a possibilidade de alongamento em qualquer das direções da cadeia, bem como diferentes momentos para a descarboxilação do produto polimérico. Tanto por meio da moldagem como da propagação, que só diferem essencialmente pela origem interna ou externa da assimetria, estaria garantido assim o caráter homogêneo da orientação óptica dos primeiros polipeptídeos, independentemente da existência de sistemas enzimáticos.

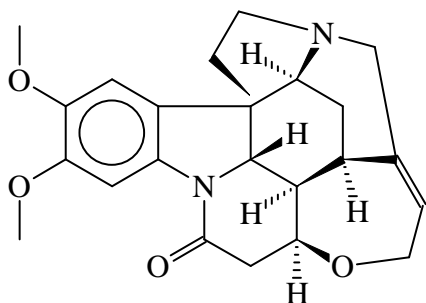
A formação de polipeptídeos por propagação assumirá, entretanto, um papel central na química do mundo protobiológico se admitirmos, como aqui fazemos, que as propriedades condensantes dos ambientes evaporativos têm caráter, na melhor hipótese, apenas subsidiário.

A observação do processo de síntese utilizado atualmente pelos organismos sugere também que, nesta síntese por propagação, a acilação do grupo amino do primeiro aminodiácido poderia ser seguida de sua descarboxilação, estabelecendo-se assim a quiralidade inicial. O acil-aminoácido opticamente ativo formado seria então utilizado para acilar o aminodiácido subsequente, e neste caso, a nova descarboxilação seria orientada pelo peptídeo já formado.

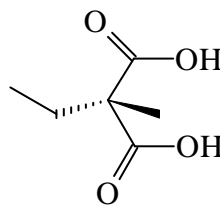
Esta descrição dos possíveis processos protobiológicos de propagação dos polipeptídeos, bem como de seu curso evolutivo, requer, entretanto, além do reconhecimento da possibilidade geométrica da geração de polipeptídeos homoquirais a partir de material aquiral, uma compreensão mais detalhada dos mecanismos que governam a formação das ligações peptídicas e, especialmente, a descarboxilação assimétrica.

A reação de descarboxilação assimétrica foi observada, pela primeira vez por MARCKWALD, em 1904. Utilizando-se da brucina, alcalóide opticamente ativo extraído da noz-vômica, *Strychnos nux vomica*, freqüentemente empregado para a separação de isômeros

ópticos de ácidos carboxílicos, pois se combina com eles formando sais de propriedades distintas, efetuou a decomposição térmica do hemi-sal do ácido etilmetilmalônico, um diácido aquiral (e também proquiral).

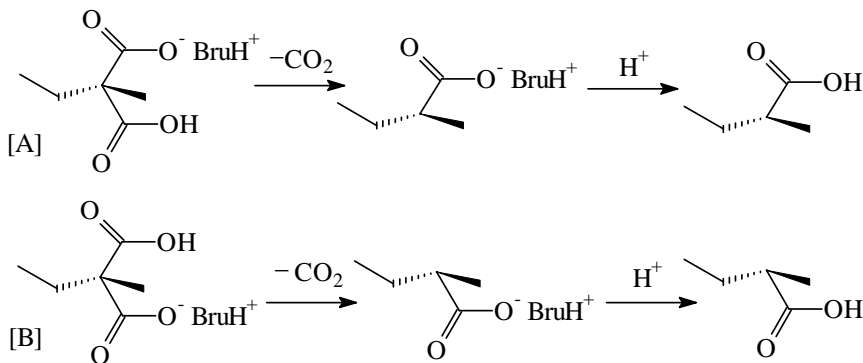


Brucina [Bru]

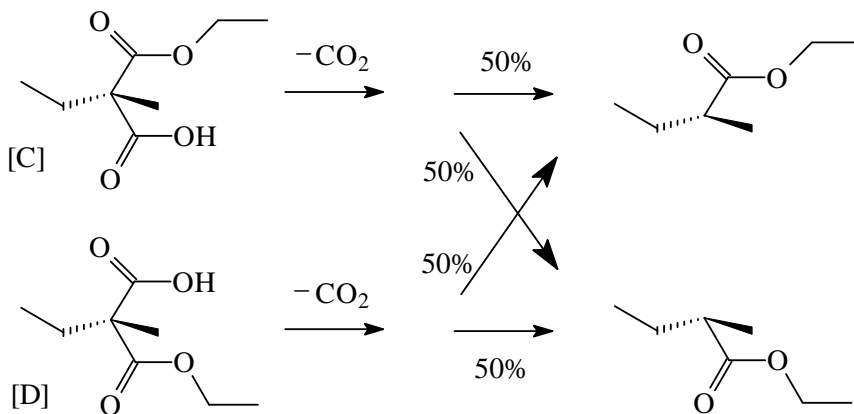


Ácido
Etilmetilmalônico

Para sua surpresa, MARCKWALD obteve um produto contendo um excesso de 10% do isômero levógiro. O fato foi interpretado em seguida de várias formas, umas propondo que durante a evaporação da solução do hemi-sal, um dos isômeros [A] ou [B] seria formado preferencialmente, e outras, que o processo de descarboxilação ocorreria no grupo carboxila livre, ou seja, não ligado à brucina.

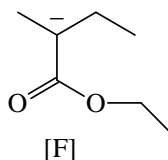
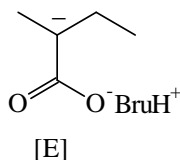


Em 1951, KENYON e ROSS retomaram esta questão, demonstrando que estas explicações eram insatisfatórias. Em primeiro lugar, demonstraram que a descarboxilação dos hemiésteres etílicos opticamente ativos [C] e [D] do ácido etilmetilmalônico e de outros diácidos análogos forneciam produtos invariavelmente destituídos de atividade óptica. Provaram também que a racemização ocorre durante a própria reação de descarboxilação, visto que os hemiésteres não apresentavam a menor perda da atividade óptica mesmo após aquecimento prolongado. Além disto, os sais formados por combinação dos hemiésteres com inúmeros alcalóides davam sempre origem a produtos opticamente inativos quando descarboxilados.



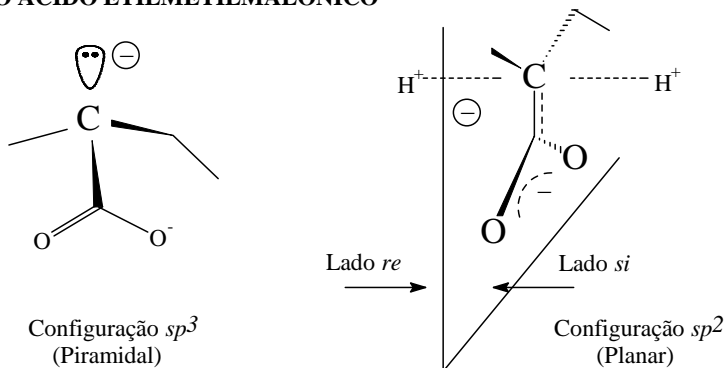
Estes fatos os levaram a sugerir que na descarboxilação assimétrica de MARCKWALD o carbânion [E] formado pela descarboxilação de [A] ou [B] se recombinaria com um próton, após a descarboxilação, com uma orientação preferencial, posto que está ligado à brucina opticamente ativa, ao contrário do carbânion formado pela descarboxilação de [C] ou [D]. O carbânion [F] formado pela descarboxilação do hemiéster não contém qualquer assimetria, combinando-se com o próton de forma não seletiva e

forneendo portanto uma mistura de partes iguais dos dois isômeros. De acordo com esta proposição, a descarboxilação do sal de di-brucina (ou seja, contendo uma molécula de brucina ligada a cada carboxila) do ácido etilmetilmalônico forneceria também um produto opticamente ativo, como confirmado experimentalmente.



Note-se que esta explicação sugere uma estereoquímica planar para o carbânion, quando hoje tudo indica que tais espécies exibem uma configuração piramidal, análoga à das aminas, baseada na hibridização sp^3 . Entretanto o comportamento de carbânions estabilizados por híbridos de ressonância é compatível com a configuração planar característica da forma sp^2 . Nestas circunstâncias a grandeza do excesso enantiomérico dependerá das velocidades relativas de recombinação com o próton em cada um dos lados (designados como *re*- e *si*-) do plano de simetria.

ESTRUTURA DO CARBÂNION DERIVADO DA DESCARBOXILAÇÃO DO ÁCIDO ETILMETILMALÔNICO

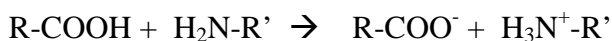


Outro aspecto essencial à compreensão do processo de síntese de polipeptídeos no meio hipercarbônico é o da formação da própria ligação peptídica.

Embora a ligação peptídica seja considerada de baixa energia, a formação de amidas é dificultada por algumas especificidades das combinações que dela participam. Teoricamente, são compostas pela adição de um ácido carboxílico a uma amina com eliminação de água.



Na prática, porém, esta reação realiza-se somente em condições vigorosas, que parecem contraditórias com a baixa energia desta ligação. Isto se deve ao fato de que, sendo as aminas tanto básicas como nucleofílicas, na combinação direta entre as partes, a reação ácido-base tem precedência com relação ao ataque nucleofílico. Deste modo, o nitrogênio do grupamento amina é protonado pelo hidrogênio do grupamento carboxila, o que destrói o caráter nucleofílico do primeiro, e diminui em muito as propriedades eletrofílicas do segundo, dificultando ou impedindo a reação.



No meio hipercarbônico o nitrogênio a ser incorporado na nova ligação, que é parte de um ADA, estará carboxilado, o que evitará que seja protonado, preservando assim seu caráter nucleofílico.

O ataque a um grupamento carboxila poderá ocorrer quando este estiver protonado, conservando desta forma sua eletrofiliidade, circunstância favorecida pela acidez do meio hipercarbônico e pelas características próprias dos aminodiácidos.

Os aminodiácidos, tal como os demais ácidos dicarboxílicos, têm como particularidade o fato de apresentarem dois valores de pK_a

distintos para as duas carboxilas, mesmo quando estas são quimicamente idênticas. Isto porque a ionização do primeiro destes grupamentos torna mais difícil a ionização do segundo. Este efeito é especialmente pronunciado quando os grupamentos estão ligados um ao outro ou espaçados por um ou até dois átomos de carbono.

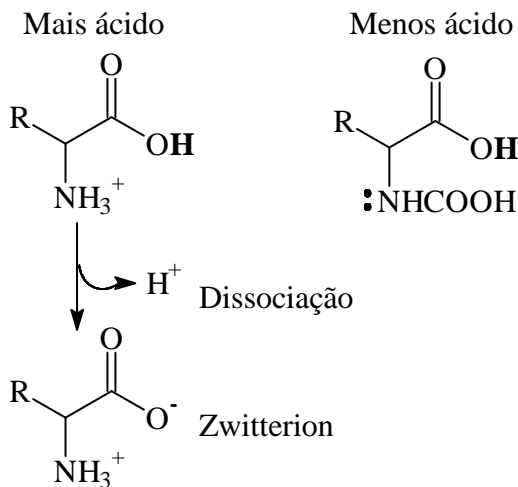
Tabela II.11.I – Pk_a s de Ácidos Mono- e Dicarboxílicos.

Nome	Fórmula	Pk_1	Pk_2
Fórmico	H COOH	3,77	
Acético	CH ₃ COOH	4,76	
Oxálico	(COOH) ₂	1,23	4,19
Malônico	CH ₂ (COOH) ₂	2,83	5,69
Succínico	CH ₂ CH ₂ (COOH) ₂	4,19	5,48
Glutárico	CH ₂ CH ₂ CH ₂ (COOH) ₂	4,34	5,42
Adípico	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ (COOH) ₂	4,42	5,41
Pimélico	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ (COOH) ₂	4,48	5,42

Os valores de pK_a expressam o valor de pH de um meio aquoso onde metade dos grupamentos estará ionizada (COO⁻) e a outra metade estará protonada (COOH).

Comparando o ácido acético com o ácido malônico (que resulta de sua carboxilação teórica), verificamos que o acréscimo de um novo grupamento carboxila faz surgir um sistema que acentua as propriedades ácidas de um dos grupos, com o aparecimento de um segundo grupo que pode ser protonado muito mais facilmente, em valores bem mais altos de pH.

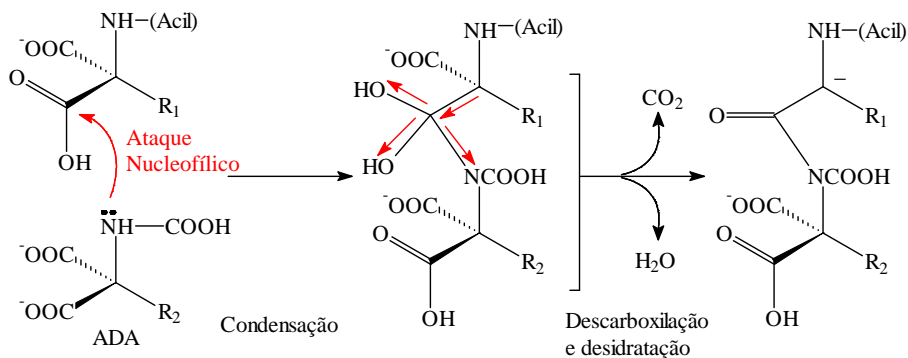
Também a carboxilação do nitrogênio seria fator altamente favorável ao aumento do pK_a , seja de aminoácidos, seja de aminodiácidos. Isto se deve ao fato de que os grupamentos amino protonados são fortes aceptores de elétrons, reduzindo a densidade eletrônica da carboxila em anexo, em contraste com os grupamentos amino carboxilados, ricos em elétrons.



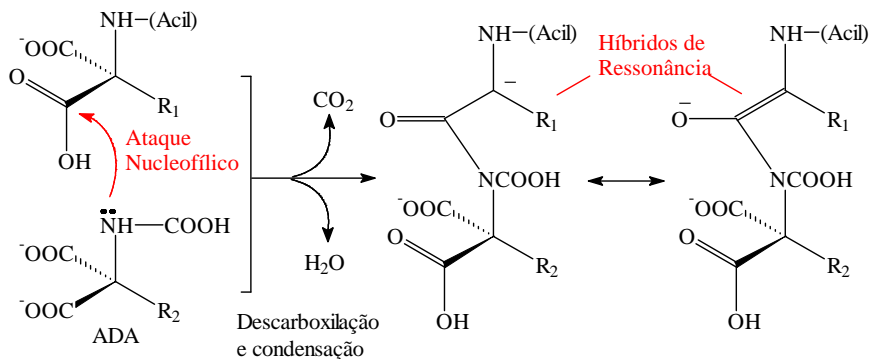
A protonação do grupamento amino promove assim a dissociação do próton da carboxila e portanto o aminoácido será mais ácido, podendo apresentar-se sob forma de zwitterion em meio neutro ou fracamente ácido.

Teríamos assim duas formas de aumentar a reatividade dos elementos peptídicos a serem adicionados à cadeia, pois tanto os aminodiácidos como os aminoácidos N-carboxilados teriam seus grupamentos carboxila protonados com muito mais facilidade que os aminoácidos correspondentes, bastando para isto a acidez do meio hipercarbônico.

Para a formação da ligação peptídica, a carboxila protonada do aminodiácido inicial (composto de iniciação) sofreria um ataque nucleofílico de outro ADA. O ataque faz surgir um intermediário em que o átomo de carbono pertencente originalmente à carboxila está cercado por três grupamentos aceptores de elétrons. Esta configuração provoca a diminuição da densidade eletrônica do carbono adjacente, ligado à outra carboxila, promovendo a estabilização do carbânion e a descarboxilação.



O carbânion formado por este ataque é estabilizado por ressonância, resultando numa configuração planar:



Esta reação acarreta igualmente a perda de água decorrente da formação da ligação amida (condensação) e, mais adiante, a perda do CO_2 ligado ao nitrogênio correspondente (N-descarboxilação).

A recombinação estereoespecífica do carbânion com o próton será orientada pelo grupamento acilante ligado ao ADA que sofreu o ataque. Se no composto de iniciação este grupamento for

aquiral (tal como formil ou acetil, por exemplo), esta recombinação se dará ao acaso e determinará a orientação quiral de todos os átomos de carbono adicionados subsequentemente na cadeia, formando apenas os dois tipos possíveis de polímeros quiralmente homogêneos.

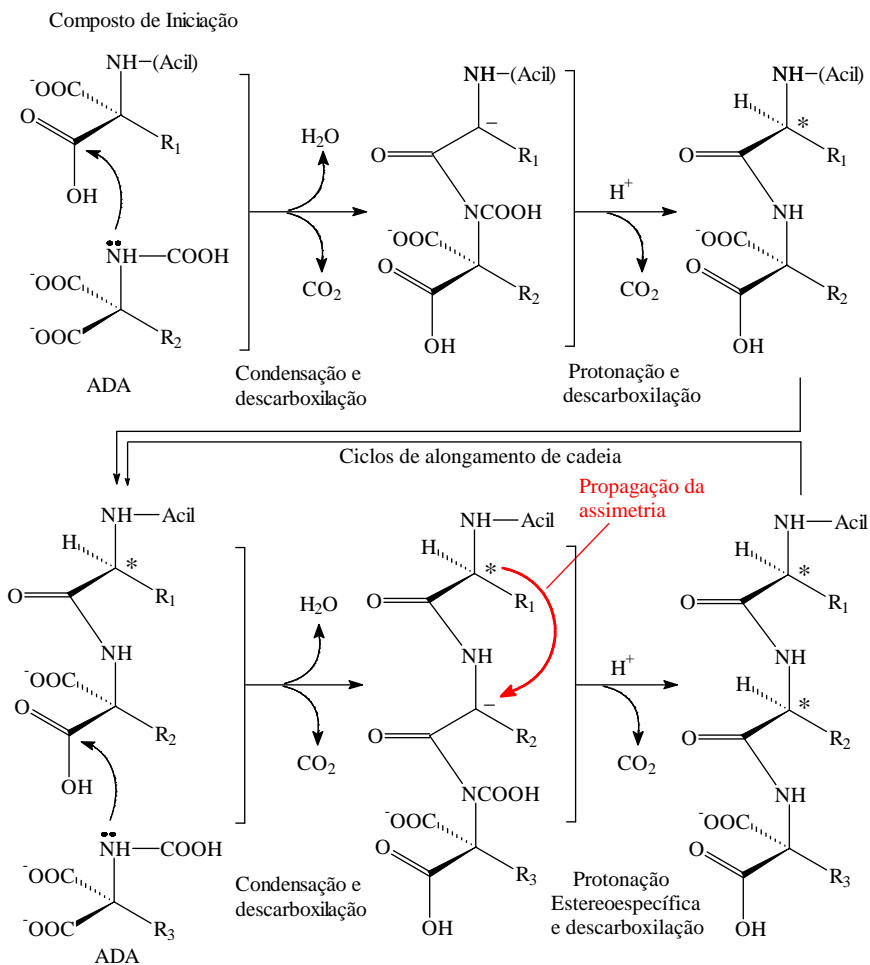
Outro aspecto sintético importante é o fato de que o pK_a dos aminodiácidos já ligados à cadeia deve ser significativamente maior que o pK_a dos ADAs em solução, permitindo que esta se prolongue, em detrimento da reação com ADAs livres. Este comportamento é sugerido pela comparação entre os pK_a s dos aminoácidos com os pK_a s dos peptídeos por eles formados.

Tabela II.11.II- Pk_a s de Peptídeos (Poli-alaninas).

Nome	Fórmula	pK_a
Alanina (L)	$H_2N(CH_3)CHCOOH$	2,35
Alanil-alanina (2L)	$H[HN(CH_3)CHCO]_2OH$	3,30
Tri-alanina (3L)	$H[HN(CH_3)CHCO]_3OH$	3,39
Tetra-alanina (4L)	$H[HN(CH_3)CHCO]_4OH$	3,42

A propagação da homoquiralidade na formação de polipeptídeos no meio hipercarbônico tem assim, em princípio, como elementos fundamentais: a utilização de monômeros proquirais (os ADAs), o ataque nucleofílico preferencial destes monômeros à cadeia em fase de alongamento e a formação, por descarboxilação, de um carbânion planar que é protonado estereoespecificamente.

**PROPAGAÇÃO DA HOMOQUIRALIDADE POR ATAQUE NUCLEOFÍLICO
DO NITRÔGENO DO AMINODIÁCIDO**



Embora a geração da assimetria nesta reação seja idêntica à que ocorre na descarboxilação assimétrica descrita por MARCKWALD, o pequeno excesso enantiomérico de 10% obtido com os sais de Brucina contrasta com a precisão absoluta necessária

à síntese homoquiral dos polipeptídeos. É preciso lembrar, no entanto, que somente nas últimas décadas vêm sendo encetados esforços sistemáticos na utilização prática da síntese de MARCKWALD com o sentido de otimizar o rendimento do isômero desejado. Destacam-se aí os recentes trabalhos de BRUNNER e SCHMIDT (2000) sobre a preparação do agente anti-reumático Naproxeno, onde são relatados excessos enantioméricos da ordem de 70%.

A síntese de polipeptídeos a partir dos aminodiácidos pode perfeitamente ultrapassar estes valores e atingir os 100% de excesso enantiomérico, pois neste caso o próprio carbânion formado na descarboxilação é assimétrico, já que os centros de assimetria a ele estão ligados covalentemente. Haverá portanto, neste caso, uma assimetria interna e próxima, ao contrário dos sais de MARCKWALD (ou os de BRUNNER e SCHMIDT) onde a assimetria é externa, supramolecular. A recombinação com o próton ocorrerá assim em uma das faces diastereotópicas (*re* ou *si*) de uma molécula que já é quiral originalmente, e um alto grau de estereosseletividade costuma ser a regra neste tipo de reações.

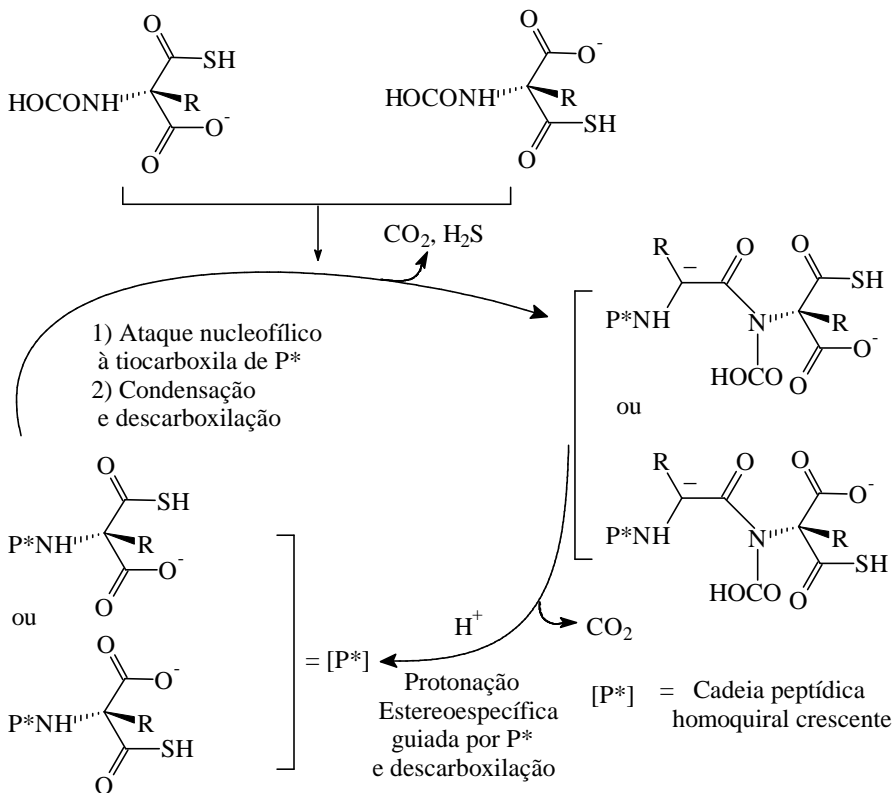
Enfatizamos até aqui, para evitar uma complexidade desnecessária, a importância da protonação dos grupamentos carboxila. É a forma mais simples de manter as propriedades eletrofílicas dos grupamentos carboxila, e os seus distintos graus de afinidade por prótons são bem descritos por seus valores de pK_a . Não se pode excluir entretanto que, dadas as propriedades quelantes dos ADAs, estas reações pudessem envolver formas queladas com os cátions do meio hipercarbônico em lugar das formas protonadas, desde que a eletrofilicidade fosse aí preservada.

Uma outra possibilidade seria a de que o caráter eletrofílico fosse determinado pela condensação preferencial de uma das carboxilas com o sulfeto de hidrogênio, com a formação de um grupamento tiocarboxila, que tem propriedades eletrofílicas ainda bem mais pronunciadas que as do grupo carboxila protonado. O tioácido racêmico assim formado geraria, após a descarboxilação,

um mesmo carbânion, que seria então estereoespecificamente protonado, de forma análoga ao que é proposto para os hemiésteres do ARN transportador primitivo.

Tendo em vista o equilíbrio entre os ácidos carboxílicos e os tioácidos correspondentes no meio protobiológico, esta alternativa parece muito atraente sob o prisma da reatividade. Não há, entretanto, nos mecanismos atuais, qualquer evidência de que a formação de polipeptídeos possa ter ocorrido desta forma.

FORMAÇÃO DE PEPTÍDEOS HOMOQUIRAIS COM TIOAMINODIÁCIDOS RACÊMICOS.



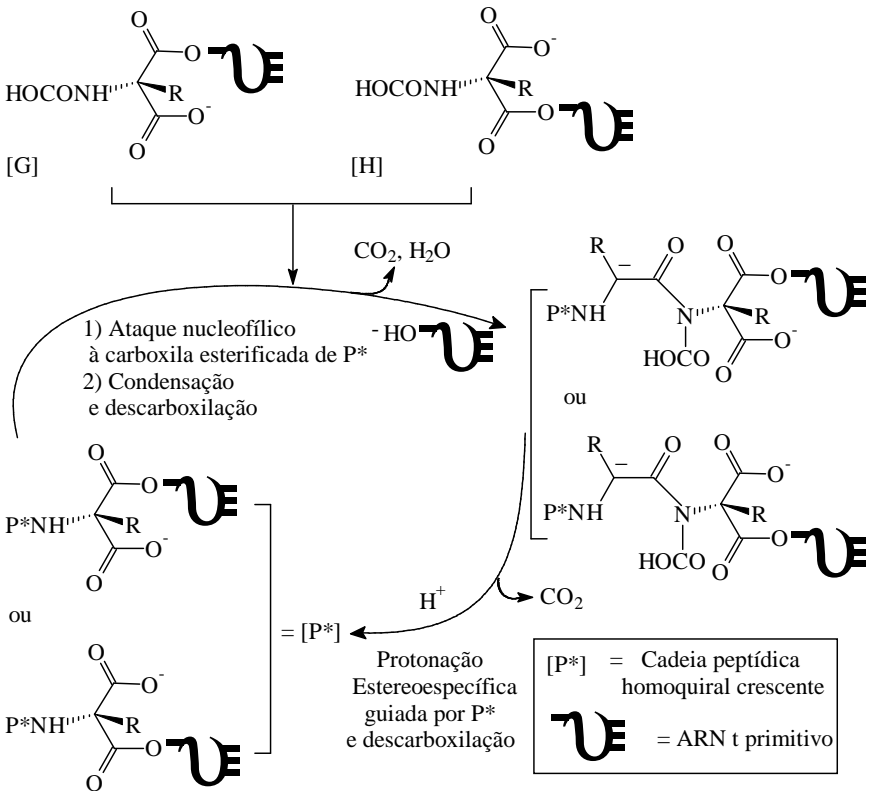
Em que pese a simplicidade destes processos quando comparados à síntese ribossomal de polipeptídeos, é interessante observar como esta descrição mecanística é congruente com algumas de suas características mais essenciais, como a direção de alongamento da cadeia ($N \rightarrow C$) e a possível acilação do peptídeo inicial como ocorre na síntese protéica bacteriana.

Além disto, a transição para formas mais sofisticadas de síntese, já codificadas, torna-se facilmente explicável. Na síntese ribossomal, as carboxilas dos aminoácidos são ligadas a grupamentos hidroxila do ARN transportador formando um éster. Este ARN transportador contém, além desta ligação, um grupo de três bases nitrogenadas, o códon, que o identifica no material genético do organismo.

Este processo, chamado tradução, através do qual a mensagem contida nos ácidos nucleicos é decodificada resultando na formação das proteínas pode surgir, ainda rudimentar, neste estágio. No meio hipercarbônico, os pequenos fragmentos de ARN, antecessores do ARN transportador, se ligariam aleatoriamente a uma das duas carboxilas dos aminodiácidos formando um hemiéster racêmico (50% de [G] e 50% de [H]). Esta esterificação permitiria preservar o caráter eletrofílico de um dos grupamentos carboxílicos, independentemente da concentração de prótons ($[H^+]$).

Após a adição ao polipeptídeo, no momento da condensação do aminodiácido subsequente, a carboxila livre seria perdida, tal como no hemiéster de KENYON e ROSS, formando, a partir de qualquer dos isômeros, um mesmo carbânion, que seria então protonado estereoespecificamente, orientado pela quiralidade do aminoácido anterior do polipeptídeo crescente [P^*].

FORMAÇÃO DE PEPTÍDEOS HOMOQUIRAIS COM AMINODIÁCIDOS LIGADOS AO ARN t



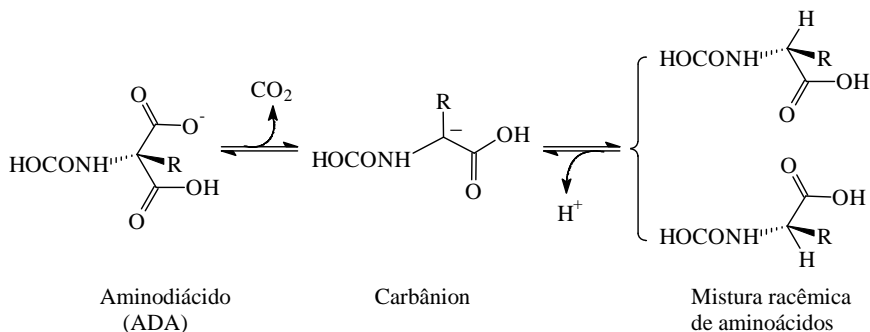
Antes mesmo que o surgimento do processo de tradução viesse fornecer ao mundo vivo todas as vantagens funcionais oriundas da codificação, a síntese de polipeptídeos por meio de sua esterificação com o ARN já despontaria como processo seletivamente favorecido, uma vez que tornava independente das condições de acidez do meio o organismo que dele fazia emprego, e estava plenamente integrado na lógica geral dos processos bioquímicos de condensação.

Outro aspecto importante, é que, havendo um grupo eletrófilo, tal como uma carboxila protonada, esterificada ou transformada em tiocarboxila, o ataque nucleofílico é sempre possível. Por conseguinte, a formação do carbânion sujeito à recombinação assimétrica não decorre necessariamente de uma descarboxilação.

Isto significa que a formação de polipeptídeos homoquirais também não exige sempre a existência de ADAs ou seus derivados e pode proceder igualmente a partir de derivados de aminoácidos racêmicos, desde que a formação da ligação peptídica se dê através do ataque nucleofílico do grupo amino sobre uma carbonila suficientemente eletrófila.

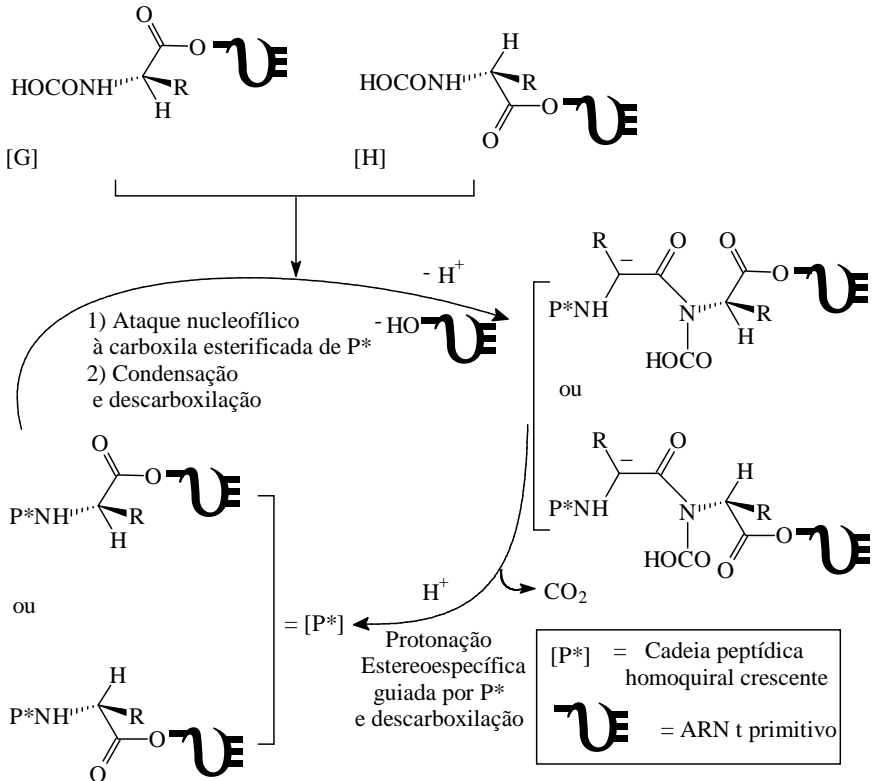
A dicarboxilação do carbono alfa dos ADAs, por elevar o pK_a da segunda carboxila tornando-a passível de ser protonada no meio hipercarbônico, é assim apenas uma das formas possíveis de favorecer o cumprimento deste requisito conformacional. Embora não obrigatória, a participação dos ADAs ou de seus derivados na síntese de polipeptídeos é ilustrativa de mecanismos já bem conhecidos, pelos quais poderia proceder a propagação da quiralidade.

A equivalência entre os ADAs, os carbânions gerados por sua descarboxilação e os aminoácidos racêmicos, está de acordo com os princípios que guiam os fluxos metabólicos e com as séries analógicas hipercarbônicas.



Os processos primitivos de formação de peptídeos homôquiais, por exemplo, podem ter surgido utilizando aminoácidos racêmicos, cujos grupamentos carbonila mantinham propriedades eletrofílicas, conforme vemos a seguir, esterificados com o ARNt primitivo.

FORMAÇÃO DE PEPTÍDEOS HOMOQUIRAIS COM AMINOÁCIDOS RACÊMICOS LIGADOS AO ARN t



Este tipo de mecanismo pode igualmente explicar a surpreendente abundância de oligômeros homoquirais em oligopeptídeos gerados pela polimerização de N-carboxianidrido-aminoácidos racêmicos descrita por HITZ e LUISI (2004). Neste caso, ainda mais indicativa da ação de mecanismos de geração da quiralidade, ou quirogênicos, é a sua observação de uma amplificação quiral na polimerização destes derivados de aminoácidos quando são utilizadas proporções desiguais dos enantiômeros.

Todas as variantes do processo de síntese de peptídeos no meio hipercarbônico gerariam, em princípio, duas populações iguais de polipeptídeos homogêneos, uma vez que a primeira descarboxilação assimétrica, orientada ao acaso, determinaria a orientação de todas as subseqüentes numa mesma cadeia polimérica.

Não é impossível imaginar mecanismos que permitam a violação da paridade já na primeira descarboxilação, resultando na produção de quantidades desiguais dos isômeros. Parece, entretanto, mais sensato supor que não é deste modo, nem ainda neste momento, provavelmente, que se define qual a série, esquerda ou direita, de isômeros de aminoácidos, e muito menos de açúcares, que virá a dominar a matéria viva. A síntese homoquiral é, porém, etapa essencial para o posterior desenvolvimento de máquinas enzimáticas que poderão fazer estas escolhas.

Cabe, por derradeiro, chamar atenção para o caráter genérico que têm estes processos de geração da homoquiralidade, aplicáveis a outros tipos de polímeros, formados a partir de monômeros aquirais, e notadamente a semelhança com o modo de formação dos polímeros isotáticos.

Nos polímeros formados a partir de certos compostos aquirais, como o propileno e o estireno, foram observadas propriedades oriundas de uma disposição regular dos substituintes em relação à cadeia principal do polímero.

Nestes polímeros o caráter quiral dos átomos de carbono individuais, ligados a quatro substituintes distintos, os dois grupamentos pequenos que distinguem a natureza química do polímero e os dois braços (quase) sempre diferentes da cadeia principal, manifesta-se nas suas propriedades gerais. A tacticidade destes produtos é reflexo de um ordenamento dos seus átomos de carbono, que pode ser regular (isotático), regularmente alternado (sindiotático) ou irregular (atático).

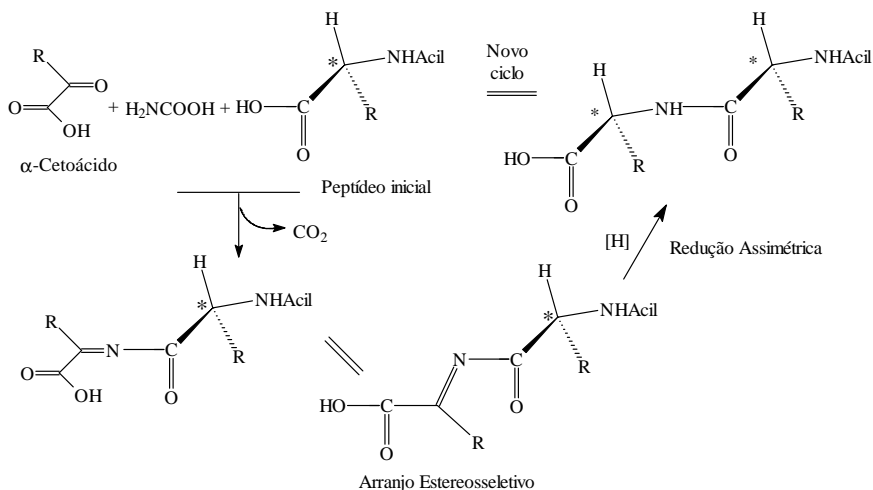
A quiralidade dos átomos de carbono não determina, nestes casos, muitos dos efeitos que lhe estão normalmente associados. A atividade óptica, por exemplo, não se manifesta de um modo geral porque o polímero é formado por subunidades idênticas, que são, portanto, imagens especulares umas das outras quando contadas a partir das extremidades, ou do centro da cadeia polimérica. Nestas condições, os efeitos individuais dos átomos assimétricos tendem a se cancelar.

Tampouco existe a possibilidade de recuperar compostos quirais da decomposição destes materiais, posto que, por sua própria configuração estrutural, não é possível romper o seu esqueleto sem destruir os centros de assimetria. Estas propriedades levam alguns autores a referirem-se a uma pseudo-quiralidade ao descrever estes polímeros.

Estes processos de polimerização com a criação de um arranjo regular de elementos assimétricos, que guardam também analogia com o próprio ordenamento molecular conducente à formação dos cristais, podem ser agrupados de forma geral sob o título de polimerizações quirogênicas.

No próprio meio hipercarbônico, podemos imaginar, ao menos hipoteticamente, outras formas de síntese quirogênica de polipeptídeos por propagação, tal como exemplificado a seguir.

PROPAGAÇÃO QUIRAL NA ADIÇÃO DE α -CETOÁCIDOS



Este processo, aparentemente atrativo por levar à produção de polímeros homóquiais utilizando diretamente alfa-cetoácidos no lugar dos aminodiácidos (ADAs) que deles derivam é, entretanto, muito menos compatível com uma economia dinâmica do nitrogênio no meio hipercarbônico. O fato de exigir, além de uma adição, possivelmente de três componentes, e uma redução subsequente articuladas, comparada à simples adição do aminodiácido, e sobretudo, a irreversibilidade prática do processo, o tornam pouco viável como método usual de síntese protobiológica de polipeptídeos. Tampouco é respaldado pelo princípio da congruência. Seu interesse, puramente teórico, é o fato de poder ser visto como um exemplo distinto da proquiralidade, onde o requisito de estar o átomo central ligado a dois grupamentos idênticos (além de dois diferentes), é substituído pela sua ligação dupla a um mesmo átomo.

O principal reflexo desta concepção do surgimento da quiralidade para a questão mais geral da origem do mundo vivo é o fato de os polímeros homóquiais, e todas as funcionalidades que

lhes são próprias, precederem o surgimento dos aminoácidos livres opticamente ativos como partícipes das reações do metabolismo primitivo.

Enquanto perdurarem as condições hipercarbônicas, a homoquiralidade dos polipeptídeos, em geral insolúveis ou ligados à fase insolúvel do meio protobiológico, conviverá em equilíbrio reversível com uma fase solúvel, contendo seja aminodiácidos aquirais, seja aminoácidos racêmicos ou seus derivados. Qualquer destas espécies deverá entretanto, para se polimerizar, fazer uso de intermediários carbaniônicos idênticos àqueles que são gerados pela descarboxilação dos ADAs.

A quiralidade dos glicídeos pode ter uma história muito mais simples. Para a grande maioria das possíveis reações protobiológicas envolvendo os açúcares, a utilização de qualquer dos isômeros é completamente indiferente. Excetuam-se apenas os polímeros fosfodiéster - ancestrais dos ácidos nucleicos, onde a escolha da D-ribose em detrimento da L-ribose não é distinta da escolha deste açúcar em detrimento de seus outros diastereômeros, ou em detrimento das hexoses e de outros polióis, conforme descrita por ESCHENMOSER (1999). Nem difere dos processos em que se firmaram como constituintes destes polímeros as bases nitrogenadas que até hoje os integram. Obedeceu simplesmente à evolução destes polímeros rumo a um ARN padronizado e funcional, não estando assim implicado qualquer processo senão o eficiente pareamento das cadeias replicantes. Mais tarde, com o surgimento dos sistemas de síntese de caráter enzimático, esta padronização estende-se naturalmente aos demais glicídeos constituintes das vias metabólicas, guiada pelo próprio caráter quiral das enzimas.

Na prática, esta padronização é ainda favorecida pelo fato de que na glicossíntese há apenas uma única etapa de geração da quiralidade. Trata-se da transformação do ácido fosfo-enolpirúvico, que é aquiral, no ácido 2-fosfo-glicérico quiral. A partir desta transformação, todos os compostos seguintes na glicossíntese herdarão a conformação estereoquímica aí obtida.

III – ARDOR VITAE.

A vida só é possível, reinventada.
[VAGA MÚSICA, (1942)].

CECÍLIA MEIRELLES (1901-1964).

A adoção do hábito celular é geralmente tida por marco fundamental na constituição da vida em organismos, já que, por significar a conquista de um espaço delimitado para a segregação de seus componentes, assegura aos indivíduos a imparidade de suas identidades genética e funcional, permitindo-os evoluir de acordo com os princípios darwinianos. Como a teoria da seleção natural tem sido aplicada, com sucesso, à compreensão de toda a história evolutiva dos seres vivos, é bastante natural que se queira vê-la em atuação já muito cedo na história da vida, trazendo subsídios ao conhecimento do modo de evolução dos processos vitais básicos. Por conseguinte, os modelos tradicionais de biopoesse, a começar pelos clássicos coacervados de OPARIN, e passando por outras propostas tais como as protocélulas, as microsferas, as esférulas e os lipossomas, têm sempre antecipado este evento em relação à origem dos processos metabólicos, e atribuído o seu surgimento a fatores físicos, tais como a mudança da concentração de sais nos oceanos, ou uma tendência inata dos materiais lipídicos a formar vesículas e bicamadas semelhantes a membranas.

Sem detrimento de reconhecer a importância do caráter de sistema independente na evolução dos organismos, parece mais razoável propor que a celularidade só apareça posteriormente à aquisição de um bom número de funcionalidades vitais, necessárias a sua sobrevivência, pois o espaço metabólico interno, protegido, só pode existir se a membrana que o envolve for muito mais que uma simples película. Como alternativa, é possível postular o surgimento prévio de um sistema acelular, movido pelos grandes ciclos de materiais e de energia da ecosfera primitiva, e determinado pelas propriedades físico-químicas de seus constituintes.

III.1 - A fase solúvel e o dinamismo do oceano primitivo.

O meio hipercarbônico, dada sua capacidade de abrigar reações análogas às que compõem as vias metabólicas, pode ter propiciado o surgimento de um sistema protobiológico aberto, planetário, oposto à concepção de uma vida celular.

A tensão desidratante gerada pelo consumo de água na reação de hidratação do dióxido de carbono, responsável pelas propriedades condensantes do meio, favoreceria a coexistência, em equilíbrio, de espécies solúveis, de baixo peso molecular e das espécies insolúveis, que incluem os compostos poliméricos, e se caracterizam por um peso molecular mais elevado.

Mediada tanto pelas espécies solúveis quanto pelas insolúveis, seria estabelecida a comunicação entre os limites oxidante-atmosférico e redutor-litosférico do oceano primitivo. Estas condições se traduziriam no fluxo contínuo de elétrons atravessando a hidrosfera, que, por ser um compartimento de dimensões quase ilimitadas, constituiria um verdadeiro citoplasma planetário, ou holoplasma. Participariam desta organização dinâmica, entre outras, vias de oxidação e de fixação do carbono, correspondendo a um maquinário aeróbico bastante completo, onde já se definiam os principais eixos da economia metabólica dos seres vivos atuais.

A possibilidade de um alvorecer aeróbico para a vida, propiciado pela existência de oxigênio livre no ambiente primordial, tem esbarrado entretanto com algumas objeções importantes. É provável que uma das mais pertinentes seja a toxidez deste elemento em relação a inúmeras formas de vida tradicionalmente tidas como primitivas. Mesmo os autores francamente favoráveis à idéia de uma atmosfera oxidante têm, com base nisto, proposto níveis máximos bastante modestos de oxigênio livre, compondo uma fração da ordem de 0,01 a 0,02 do nível atmosférico atual ou 0,2-0,4% de O₂.

Sob uma perspectiva geoquímica, porém, modelos baseados na interação dos ciclos do ferro, do oxigênio, do carbono e do enxofre

sugerem uma faixa de estabilidade num nível mais elevado, e bastante ampla para as concentrações de oxigênio, situada entre 0,6 e 2,0 do nível atmosférico atual (LASAGA e OHMOTO, 2002).

Estes valores parecem corroborar o parecer de VAN VALEN (1971) para quem a hipótese de níveis baixos de oxigênio na atmosfera primitiva envolveria fatores de grande complexidade, e que faltaria, no mínimo, divisar um mecanismo que pudesse assegurar a manutenção de sua estabilidade por períodos prolongados.

As limitações de cunho biológico propostas ao teor máximo de oxigênio parecem desprezar o caráter heterogêneo da ecosfera, que permite que mesmo sob uma porcentagem alta de O₂ atmosférico possamos ter, tal como hoje, ambientes predominantemente anóxicos amplamente difundidos.

Em tais ambientes, os organismos de metabolismo anaeróbico poderiam estar, embora expostos aos compostos solúveis participantes das reações de redução e oxidação na hidrosfera, bastante bem protegidos de uma ação direta permanente do oxigênio livre, suscetível de provocar a oxidação desordenada de seus componentes, não importando a concentração deste elemento na atmosfera.

Nestas circunstâncias, o grande número de formas de vida anaeróbicas entre estes organismos aparentemente mais simples, que hoje em dia ocupam invariavelmente nichos saprobióticos ou parasitários, dever-se-ia basicamente à maior simplicidade de seus mecanismos de controle, podendo ter um caráter secundário, regressivo, e não constituindo assim evidência de qualquer impedimento absoluto de natureza ambiental ao surgimento dos organismos aeróbicos.

Ainda que a pouca solubilidade do oxigênio em água a temperaturas mais altas pudesse constituir uma restrição adicional ao desenvolvimento precoce da aerobiose nos organismos, não poderia impedir que as formas de vida então existentes viessem a participar, em maior ou menor grau, de processos de natureza aeróbica na ecosfera primitiva.

III.2 - A fase insolúvel e a economia metabólica.

O estabelecimento de um oceano primitivo com características coloidais deve-se às propriedades físico-químicas dos compostos de peso molecular mais alto produzidos no meio hipercarbônico.

A formação destes compostos, caracterizados pela sua baixa solubilidade, partindo de compostos de baixo peso molecular, sempre solúveis, dá-se por processos diversos de agregamento, condensação ou polimerização.

O equilíbrio responsável pela manutenção de uma fase insolúvel, coloidal, por intermédio destes processos é a base da economia metabólica dos organismos.

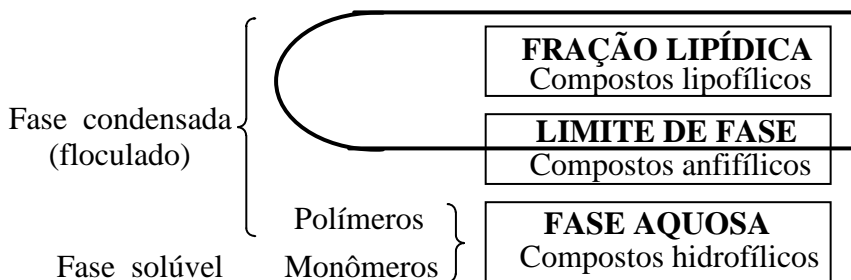
O meio aquoso oceânico se caracterizaria pelo alto grau de polarização de seus componentes, espécies iônicas associadas por interações entre suas cargas. A existência ou geração de compostos incapazes de gerar cargas, e com isto participar de tais interações, determina a formação de agregados destes compostos de características distintas.

Os compostos associados por interações de cargas são denominados hidrofílicos devido a sua afinidade pela água, um solvente caracterizado por sua elevada constante dielétrica, que permite a estabilização destas cargas.

Os compostos não-carregados e, portanto incapazes de associar-se à água são chamados hidrofóbicos - repelentes à água - ou lipofílicos - afins ao óleo-, porque o sistema heterogêneo formado pela coexistência destes dois tipos de compostos é designado como um sistema óleo-água.

A interação entre os compostos hidrofóbicos, ou entre os segmentos hidrofóbicos das moléculas, é de muito menor energia que aquela que existe entre as espécies hidrofílicas. No entanto, estão sempre fortemente associados já que, quando agrupados, minimiza-se a separação de cargas na fase aquosa polar.

COMPONENTES DO MEIO OCEÂNICO PROTOBIOLÓGICO



A distribuição dos compostos de alto peso molecular entre as fases de um sistema óleo-água é bastante rígida. Os compostos hidrofílicos são sempre externos à micela lipídica, constituída apenas de compostos lipofílicos, que de modo geral têm solubilidade desprezível em água. O caso limítrofe é representado pelos compostos anfifílicos que tendem a ocupar sempre a superfície de limite entre as fases.

Entre os compostos de baixo peso molecular, por outro lado, a distribuição nem sempre é tão rígida, sendo freqüentemente controlada por uma razão fixa (presumindo-se condições idênticas) entre as porções dissolvidas em cada fase, denominada 'coeficiente de partição'.

O acúmulo em solução aquosa de compostos com propriedades anfifílicas, tais como os fosfolipídeos, é seguido, depois de ultrapassada uma determinada concentração, pela formação de agregados destes compostos. Estes agregados, ou micelas, contrastam com o meio solvente homogêneo em que se formam. A concentração, chamada "Concentração Micelar Crítica" (CMC), é dependente das propriedades específicas de solvente, soluto e temperatura. É tipicamente muito baixa nos materiais fosfolipídicos dos sistemas vivos. A dipalmitoil-fosfatidilcolina, por exemplo, começa a agregar-se, à temperatura ambiente, a uma concentração de $8,4 \times 10^{-12}$ M. No oceano primitivo, a maior temperatura favoreceria valores mais baixos

de CMC, enquanto a força iônica teria efeito contrário. O fator de maior importância, portanto, seria a própria natureza dos compostos formados que permitiria facilmente, não importando as propriedades físico-químicas do oceano, o estabelecimento de um meio descontínuo no que se refere à concentração de seus componentes.

Num meio aquoso, estes agregados de compostos anfifílicos, assim chamados por serem constituídos de dois segmentos, um hidrofílico – com afinidade pela água e outro hidrofóbico – repelente à água, orientam-se de forma que as extremidades hidrofílicas fiquem voltadas para o meio externo.

As micelas formadas por uma agregação de fosfolipídeos seriam compostas, em seu interior, das cadeias hidrofóbicas pertencentes a estas moléculas, e incorporariam os compostos hidrofóbicos formados no meio protobiológico, podendo conter inclusive materiais tais como os hidrocarbonetos provenientes da decomposição dos carbetos intersticiais. Já a superfície externa seria caracterizada pela alta densidade de carga, causada pela aproximação dos grupos fosfato.

A concentração de cargas na superfície externa da micela é responsável pela estabilidade das soluções coloidais, uma vez que evita, devido à repulsão, a coalescência, ou seja, o crescimento da micela por agregamento, que pode provocar a desestabilização do colóide com a conseqüente separação da fase dispersa.

Nas superfícies carregadas as propriedades condensantes do meio hipercarbônico poderiam ser exacerbadas, devido à maior concentração de íons, favorecendo a formação de polímeros hidrofílicos, tais como os polipeptídeos e os polinucleotídeos.

A associação destes polímeros com o material fosfolipídico resultaria no estabelecimento do hábito flocular.

A floculação, em seu conceito mais simples, que adotaremos, é tão-somente a aglomeração ou adesão mútua de partículas sólidas ou gotículas de líquido (OSIPOW, 1962).

Muitos autores, por outro lado, incluem, como inerentes à floculação, a precipitação e a quebra do estado coloidal. Esta

imprecisão faz com que alguns outros autores rejeitem totalmente o uso deste termo na descrição rigorosa dos processos físico-químicos de associação coloidal (VOYUTSKY, 1975), julgando-o meramente descritivo.

A história da evolução do hábito flocular, que constituía simplesmente a fase insolúvel do sistema, juntamente com o holoplasma, ou fase solúvel, é também a história do processo de incorporação das trocas de energia e materiais do meio hipercarbônico em sistemas organizados, ou seja, do surgimento da economia metabólica. Como é essencial evitar toda tentação de ver aí um sistema pré-celular, lembremos que o flóculo não possui inicialmente uma estrutura rigidamente definida e não contém um meio interior funcional, sendo um simples agregado de materiais hidrofóbicos, como os lipídeos; anfífilicos, como os fosfolipídeos; e polímeros simples, predominantemente hidrofílicos.

III.3 - O hábito flocular e o concerto das economias metabólicas.

A manutenção da integridade física do flóculo e sua permanência em suspensão coloidal estão ligadas aos processos de trocas de materiais com o holoplasma. Estes processos, interligados de forma dinâmica, têm como origem as economias vitais do metabolismo protobiológico.

As economias do nitrogênio e do fósforo apresentam inicialmente um caráter de simples acúmulo de materiais, que passarão gradativamente a adquirir importância funcional.

A economia do poder redutor, por outro lado, apresenta, além do aspecto estrutural, uma relevância energética e se desdobrará em dois aspectos que podem ser conceituados como uma economia de materiais reduzidos, e uma economia de compostos de alta energia, para a qual compostos de fósforo e de enxofre serão também cooptados.

Como há freqüentemente nestes processos a transformação de compostos solúveis em materiais insolúveis, e vice versa, pode-se

dizer que estas economias descrevem a partição dos elementos vitais (ou biogênicos) - o carbono, o hidrogênio, o nitrogênio e o fósforo - entre as fases do sistema. Quando sob a forma condensada, são constituintes obrigatórios da fase insolúvel e se acumulam no flóculo. Há uma forma intermediária em que os elementos estão associados formando compostos facilmente assimiláveis ao flóculo, embora solúveis. E há uma forma livre que é a maneira como estes elementos estão dispersos no holoplasma.

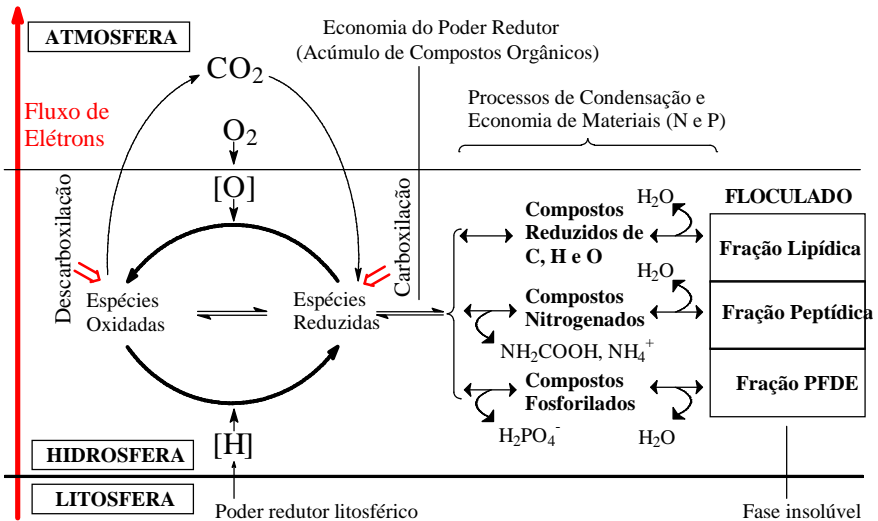
Tabela III.3.I - Espécies Principais da Economia Metabólica no Oceano Primitivo.

<i>Forma</i>	<i>Função</i>	<i>Economia do poder redutor</i>	<i>Economia de Material - N</i>	<i>Economia de Material - P</i>
Livre (solúvel)	Ambiente	Fe ⁺⁺ , H ₂ S, NH ₄ ⁺	NH ₄ ⁺ , NH ₂ COOH	H ₂ PO ₄ ⁻ , H ₂ P ₂ O ₇ ²⁻
Intermediária (solúvel)	Troca	Compostos Orgânicos Simples, Açúcares, Osídeos.	Aminoácidos ou Aminodiácidos, Bases nitrogenadas.	Nucleotídeos, Ésteres fosfóricos, NTP.
Condensada (floculado insolúvel)	Acúmulo	Fração Lipídica Lipídeos, Sacarídeos.	Fração Peptídica Polipeptídeos, Polímeros Fosforilados.	Fração PFDE Polímeros Fosforilados, Fosfolipídeos.

Obs: As bases nitrogenadas e os polímeros fosforilados (especialmente polinucleotídeos) têm importância secundária na economia do nitrogênio. Polipeptídeos e aminoácidos têm importância secundária na economia do poder redutor. Os compostos de alta energia virão a compor mais tarde uma categoria especial entre as formas de troca da economia do poder redutor.

A tabela III.3.I expõe o papel de cada um dos tipos de compostos protobiológicos no surgimento da economia metabólica. A circulação destes compostos na ecosfera primitiva está esquematizada a seguir:

A ECONOMIA METABÓLICA DO OCEANO PRIMITIVO.



A economia do nitrogênio depende fundamentalmente da capacidade de formação de polímeros dos seus compostos. Um polipeptídeo estará mais protegido da possibilidade de hidrólise se estiver associado à micela fosfolipídica. Da mesma forma, a micela ganha estabilidade, se associada a um esqueleto polipeptídico que a proteja do fracionamento físico, ou fissão. Esta proteção é importante, pois, sendo reversíveis as reações de síntese dos constituintes da micela, um aumento da razão superfície / volume, facilitaria a digestão do flóculo. Inversamente, um volume excessivo limitaria a

capacidade de aproveitamento de excesso temporário de nutrientes (materiais reduzidos lipofílicos) devido à menor superfície relativa.

A economia do poder redutor tem um curso mais complexo. Inicia-se como uma economia de materiais, substanciada no acúmulo de compostos reduzidos, tais como os lipídeos e, possivelmente, os polissacarídeos. Além de constituintes básicos do flóculo, os lipídeos dão proteção aos polímeros nitrogenados frente à hidrólise. Como parte integrante dos fosfolipídeos, dão suporte aos grupamentos carregados contendo ésteres fosfóricos. Esta é também a economia mais dinâmica, dada a oscilação na disponibilidade das espécies reductoras e oxidantes e a grande variação de entalpia nas transições a elas associadas.

Este dinamismo viabilizará mais adiante o desenvolvimento de processos de interconversão, permitindo utilizar a energia proveniente da oxidação destes materiais para a síntese dos compostos ditos 'de alta energia'. Tais compostos têm como característica a capacidade de fornecer energia de uso imediato, promovendo condensações análogas às propiciadas pelo meio hipercarbônico. A solubilidade destes compostos sugere que este aspecto da economia do poder redutor se tenha tornado fator importante no sentido de minimizar a exposição das frações hidrofílicas ao holoplasma, à medida que a economia energética do flóculo viabiliza a sua síntese.

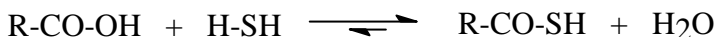
A economia do fósforo está também ligada à estabilidade do flóculo, e, de alguma forma, também a suas dimensões físicas. A presença de compostos anfifílicos, tais como os fosfolipídeos, é essencial à manutenção do flóculo em suspensão. A agregação do floculado é impedida pela presença das extremidades carregadas destes compostos garantindo a sua permanência no estado coloidal.

Um mecanismo que poderia explicar a gênese destes fosfolipídeos, essenciais que são à estabilidade flocular, é a exclusão de água da micela.

As propriedades condensantes do meio hipercarbônico podem ser insuficientes para promover a formação de ligações do tipo éster, consideradas de média energia. Por outro lado, a

disponibilidade de compostos de alta energia, passíveis de serem transformados nos de média energia (conforme a equação [II.9.a-2]), é ainda bastante limitada no hábito flocular.

A exclusão de água da micela ocorreria devido à solubilidade do H₂S na fase lipídica e a insolubilidade da água. A difusão do H₂S resultaria numa formação de uma elevada concentração de tioácidos no interior do flóculo em detrimento dos ácidos carboxílicos de alto peso molecular correspondentes.



A água gerada, insolúvel, tenderia a ser eliminada do flóculo, possivelmente após agregar-se em gotículas. Esta concentração alta de tioácidos seria, em princípio, equilibrada pela reação contrária, de hidrólise, em sua superfície.

Na presença de compostos orgânicos hidroxilados e de ácido fosfórico no meio aquoso, estes tioácidos, de alta energia, poderiam também dar origem a fosfolipídeos.

A perda de energia que impulsionaria a formação (ou, mais precisamente, a entalpia de formação negativa) destes compostos, de média energia, no processo, corresponderia ao ganho de energia devido à estabilização da micela no meio aquoso, causada por sua menor tensão superficial, com a formação das espécies anfifílicas.

A formação dos primeiros polímeros fosforilados, ou mais precisamente polímeros fosfodiéster - PFDE, tais como os ácidos nucléicos, pode ter sido etapa importante nesta evolução do floculado em direção a uma maior estabilidade. Não é difícil ver, nos ácidos nucléicos, estruturas otimizadas no sentido de armazenar fósforo, já que constituem um tipo de polímero estabilizado pela interação supramolecular das bases nitrogenadas, em que o fósforo está duplamente ligado. São por isso mais estáveis em face da hidrólise que os fosfolipídeos, que são mais hidrofílicos e ligados por uma única ligação covalente à fração orgânica da molécula.

São também críticas as interações entre a economia do fósforo e a economia do poder redutor. A proporção entre a quantidade de lipídeos contida no flóculo e a quantidade de fosfolipídeos em sua superfície pode resultar em variações estruturais de grande importância. Um excesso de fosfolipídeos pode, por exemplo, forçar o flóculo a uma conformação indesejável, com mais interação com o meio aquoso que o necessário, tornando-o mais frágil diante da oxidação da fração lipídica e também diante da hidrólise dos polipeptídeos a ele agregados. Há, entretanto, uma grande vantagem no acúmulo de fósforo, porém sob formas distintas dos fosfolipídeos, dado que, em condições redutoras haveria um aumento no volume da micela. Ao atingir um volume crítico o flóculo tenderia à divisão, ou fissão. Na ausência de uma reserva de fósforo o aumento de superfície decorrente desta fissão geraria flóculos pouco estáveis, devido à diminuição da concentração de fosfolipídeos superficiais. Deste modo esta reserva de fósforo estaria intimamente vinculada à conformação espacial e ao tamanho médio devido à possibilidade de fusão ou fissão da micela.

Se a manutenção do flóculo em suspensão é essencial a sua interação com o meio e, conseqüentemente, sua participação na economia metabólica, as variações nas disponibilidades dos fatores que a constituem geram pressões que se traduzem numa busca dinâmica de estabilidade do sistema.

Até este momento a evolução do hábito flocular é essencialmente um processo de maturação, em que os constituintes da fase dispersa insolúvel, destituídos de individualidade, seriam expostos aos agentes químicos da fase solúvel, notadamente aqueles envolvidos no equilíbrio de oxirredução.

Poderia ser definida como uma evolução dinâmica não replicativa, em que a oscilação de características do floculado devida à variação do ambiente holoplasmático tenderia a favorecer um tipo padrão. A seleção baseada na aptidão, característica dos

organismos com identidade genética, teria assim sido precedida por processos de seleção devidos à estabilidade.

Condicionada pelas propriedades da economia do fósforo, a história do hábito flocular registrará em seguida a transição no sentido de um processo evolutivo bem mais sofisticado.

A simples presença, na superfície do flóculo, de polímeros fosforilados (PFDE) formados aleatoriamente, será capaz de conferir a este flóculo uma individualidade. Mais ainda, num meio contendo os monômeros destes compostos, esta identidade terá propriedades replicativas. Estes fatos se devem às características estruturais destes polímeros, possivelmente ainda neste momento constituídos por polinucleotídeos imperfeitos, antecessores dos ácidos nucléicos, mas já capazes, não somente de conter informação, sob forma de uma alternância variada, como também de gerar cópias mais ou menos perfeitas de si mesmos.

Os requisitos estruturais que orientam o ganho de estabilidade no processo de replicação foram detalhadamente investigados por ESCHENMOSER (1992, 1999), que demonstrou a superioridade dos polinucleotídeos contendo as mesmas pentoses e bases nitrogenadas existentes nos organismos atuais.

Suas pesquisas vêm ao encontro da proposição de um ‘mundo do ARN’ onde os processos vitais seriam baseados na ação dos polirribonucleotídeos, isto é, dos polinucleotídeos contendo ribose, semelhantes ao ARN atual.

A hipótese deste primitivo ‘mundo do ARN’, dispensando o controle de um genoma de ADN, bem como a ferramentaria enzimática moderna, de natureza protéica, surgiu a partir do descobrimento da atividade enzimática de fragmentos de ARN, denominados ribozimas, por CECH et al. (1981, 1986).

De acordo com esta idéia os polirribonucleotídeos teriam originalmente uma dupla função, constituindo o genoma e desempenhando funções catalíticas, até que os surgimentos dos processos de transcrição e tradução viessem a atribuir funções especializadas para as diferentes classes de polímeros biológicos,

dando origem ao fluxo de informação que é denominado dogma central da biologia molecular, ou seja: ADN → ARN → proteína. Mais adiante discutiremos com mais pormenor as idéias a respeito da gênese da informação prescritiva contida no genoma.

A idéia de que as funcionalidades do ‘mundo do ARN’ podem ter surgido enquanto perdurava morfologicamente uma constituição orgânica correspondendo ao hábito flocular, mantendo-se operantes daí para frente, parece inteiramente plausível e requer apenas umas poucas considerações.

Não há obviamente, sob o aspecto bioquímico, nenhuma razão para que houvesse qualquer produção ou acúmulo de ADN ou de desoxirribonucleotídeos antes que estes compostos viessem a tornar-se informacionalmente funcionais. A qualquer momento entretanto, em que passassem a ser produzidos integrariam naturalmente, por suas características reativas, a fração PFDE.

As proteínas, por outro lado, estariam desde o início representadas pela fração peptídica, ainda não codificada e de uma funcionalidade ainda inespecífica. Esta fração seria constituída a partir das mesmas subunidades que as proteínas, os aminoácidos, partícipes obrigatórios de qualquer formulação do mundo biológico primitivo.

Além disto, devido à presença de porções hidrofóbicas na fração peptídica, a associação com os constituintes da fração lipídica se tornaria possível.

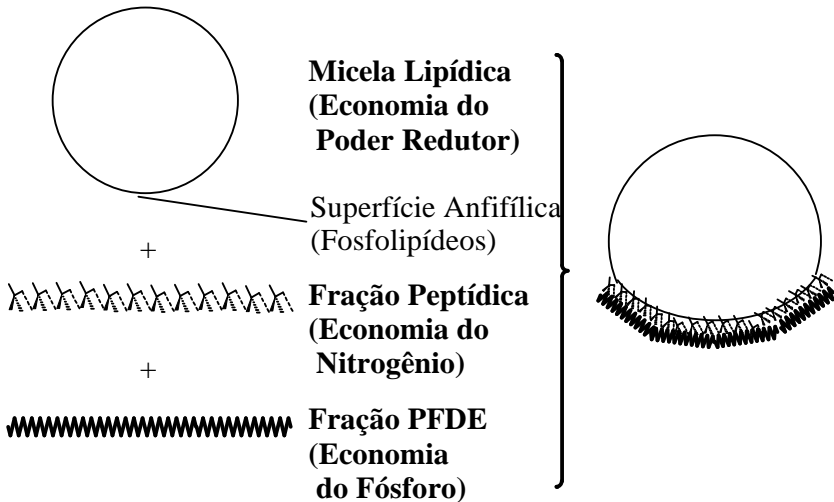
Sob um ponto de vista morfológico, é difícil imaginar como ribozimas livres, ou encapsuladas em membranas, pudessem ser expostas de forma coerente aos compostos que constituem as vias metabólicas e que são o objeto de sua ação catalítica.

A participação destes catalisadores nos processos metabólicos exige sua organização, constituindo unidades estruturais-metabólicas com identidade própria.

Podem assim ser considerados os primeiros organismos estes agrupamentos abertos e mutuamente cooperativos de elementos catalíticos constituídos de PFDE (ou, mais especificamente, ARN),

aninhados em uma fração peptídica, associada por sua vez à fração lipídica, que correspondem à passagem para o hábito reticular.

O HÁBITO FLOCULAR



III.4 - O hábito reticular e o controle da estrutura.

O advento da identidade permitirá a superação do hábito flocular, onde não há características individuais, e a conquista de um progressivo controle da estrutura. Este controle, traço determinante do hábito reticular, se traduz no aperfeiçoamento das vias de replicação dos polinucleotídeos, síntese e degradação de polipeptídeos e da síntese e degradação de lipídeos. Embora ainda dependente da pressão das economias metabólicas do holoplasma, é estabelecido um domínio sobre a mediação entre o solúvel e o insolúvel, isto é, entre os compostos da forma condensada e os da forma intermediária.

É precisamente a importância da mediação entre o solúvel e o insolúvel que teria provocado o início do desenvolvimento da

economia dos compostos de alta energia e sua vinculação à economia do poder reductor. Se o poder condensante do meio hipercarbônico parece essencial ao surgimento de muitos componentes do mundo flocular, a viabilidade do indivíduo reticular está intimamente ligada à facilidade de síntese de polímeros fosforilados, pois estes constituem o material de mais alta energia, ou seja, formados por ligações de mais alta energia.

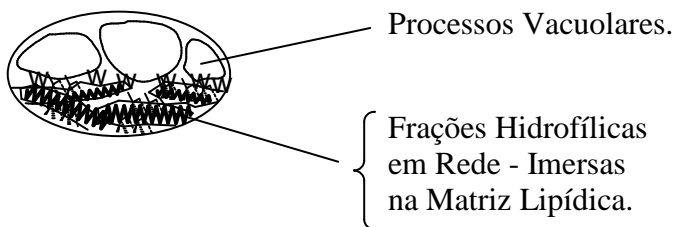
De todos os aspectos das economias metabólicas do meio protobiológico nenhum pode ter efeito mais abrangente que a economia dos compostos de alta energia, por ter influência direta nos demais processos, ao governar o acúmulo de materiais na fase insolúvel. A possibilidade de estabelecer uma concentração mais elevada destes compostos em torno dos polímeros fosforilados, bem como de utilizá-los mais eficientemente, pode ter sido um dos primeiros traços adquiridos por seleção natural. A extensiva (e quase exclusiva) utilização de nucleotídeos trifosforilados (NTP), tais como o ATP (adenosinatrifosfato) e o GTP (guanosinatrifosfato), que contêm exatamente as estruturas de que são feitos estes polímeros, nas trocas de energia do mundo biológico, parece testemunhar esta antiga aquisição.

Também nesta etapa, o primeiro surgimento de uma máquina catalítica de síntese de polipeptídeos, ou algum melhoramento decisivo, podem ter determinado, ao acaso, a orientação quiral do mundo vivo.

O hábito reticular assim estabelecido caracteriza-se pela conquista de uma identidade funcional e replicativa, com pleno controle da estrutura. O grande número de inovações surgidas no hábito reticular terá sido favorecido pela fácil interação (de natureza pré-simbiótica) e recombinação da identidade genética, devida à ausência da barreira representada pela celularidade. Estas associações, ocorridas no seio do holoplasma, permitirão aos indivíduos floculares ou reticulares, que só mais adiante poderão ser conceituados como organismos, o acúmulo de informações essencial aos seus desenvolvimentos subseqüentes.

Morfologicamente, o hábito reticular é caracterizado pela progressiva interiorização das frações hidrofílicas, isto é, da fração peptídica e da fração PFDE, mais sujeitas à decomposição por hidrólise, no seio da fração lipídica, formando uma rede de aparência caótica. Terá provavelmente incluído também experiências de mecanismos vacuolares ou semi-vacuolares, ligados à síntese e ao reparo de compostos poliméricos e destinados a evitar a diluição dos monômeros. O desenvolvimento de algum tipo de controle sobre o tipo de compostos admitidos nestes recessos pré-citoplasmáticos é também concebível.

O HÁBITO RETICULAR



III.5 - O hábito celular e o meio interno.

Não há dúvida de que a invenção do citoplasma, permitindo o uso dos compostos do tipo intermediário sob forma cativa, tal como os compostos de forma condensada, é uma etapa decisiva para o estabelecimento dos atributos básicos que caracterizarão os organismos. Este encapsulamento, entretanto, só será possível a partir do momento em que surjam mecanismos eficientes para a manutenção da concentração de compostos de alta energia no meio interno superior a do meio externo.

No meio hipercarbônico primitivo o poder condensante agiria de modo inespecífico. A possível presença dos íons pirofosfato e carbamilsfosfato dispersos no holoplasma só teria

algum significado quando estes íons viessem a participar de alguma interação particular com a matéria orgânica, o que é improvável, antes do advento da catálise enzimática. No caso dos tioácidos, entretanto, o poder condensante estaria, desde o início, intimamente ligado ao acúmulo de compostos orgânicos, mesmo porque sua formação pressupõe a presença dos ácidos carboxílicos correspondentes.

A transferência da energia química dos tioácidos para compostos fosforilados, mais estáveis frente à hidrólise e mais hidrofílicos, e portanto mais adequados a intermediar as trocas de energia num meio aquoso, fará com que alguns poucos destes compostos tornem-se moeda universal do metabolismo energético.

Presumindo-se que, ao inaugurar-se o hábito celular, encontramos já estabelecida, ao menos parcialmente, a utilização dos nucleosídeos trifosforilados (NTP), como materiais de alta energia, e lembrando que estes são também parte do mundo solúvel, parece bem razoável excluir os processos fermentativos como a sua fonte, já que, por demandarem quantidades muito grandes de compostos orgânicos, ocasionariam a fácil diluição dos NTP necessários aos processos celulares, ou exigiriam mecanismos especializados de seletividade através de sua membrana e concentrações inverossímeis de compostos orgânicos como matéria-prima.

É, portanto, muito razoável supor que o surgimento de um citoplasma independente do meio externo só se tenha tornado possível a partir do momento em que a economia do poder redutor tenha adquirido seu aspecto mais importante, a interconvertibilidade entre o poder redutor propriamente dito (ou seja, a economia de materiais reduzidos) e a economia do poder condensante ou dos compostos de alta energia. O processo responsável por esta conquista do mundo vivo é chamado usualmente fosforilação oxidativa, ou, mais simplesmente, respiração.

O fato de os organismos de hábitos não-respiratórios não se utilizarem deste mecanismo não pode ser tido como evidência de sua maior antiguidade. Embora organismos celulares vivendo em condições anóxicas possam vir a prescindir dos mecanismos respiratórios, é muito difícil conceber a lógica que justificaria o encapsulamento de um metabolismo fermentativo anaeróbico. O metabolismo dos anaeróbios é claramente estruturado sobre os mecanismos ligados à economia do poder reductor. Tal como os aeróbios, acumulam compostos reduzidos para constituir sua estrutura, utilizam-se de compostos de alta energia para promover esta acumulação, e produzem compostos de alta energia a partir de compostos reduzidos. Estes organismos são, além disto, completamente dependentes, do ponto de vista ecológico, dos organismos respiratórios ou dos seus produtos.

Mais ainda, o estudo da filogenia das proteínas ligadas aos processos respiratórios tem desmentido a antiga idéia de que anaeróbios ancestrais teriam dado origem a vários ramos evolutivos onde a respiração aeróbica teria se desenvolvido de modo independente. Ao contrário, a clara semelhança entre estas proteínas aponta para uma origem única do metabolismo aeróbico, implicando que os hábitos anaeróbicos tenham surgido por processos regressivos em inúmeros ramos dos domínios Archeae e Bacteria, (CASTRESANA e SARASTE, 1995).

A interiorização do metabolismo permitirá mais tarde os cursos evolutivos distintos que resultarão nos hábitos anaeróbicos, respiratórios ou plenamente aeróbicos dos diferentes organismos. A natureza aeróbica do holoplasma, caracterizada por permitir a plena oxidação dos compostos de carbono, estaria neles representada por subconjuntos de habilidades metabólicas, ligadas à conquista de nichos específicos.

As estruturas e processos desenvolvidos pelo hábito reticular, ligados à mediação entre o mundo solúvel e o insolúvel e sujeitos a um controle geneticamente determinado, terão permitido a transição para o hábito celular com o surgimento de uma membrana

citoplasmática de razoável complexidade. Este fato poderá ocorrer já a partir do momento em que os indivíduos sejam capazes de produzir os agentes condensantes necessários às suas atividades metabólicas, quando então a simples fusão do recesso hidrofílico com vacúolos de finalidades específicas será suficiente para proporcionar uma célula viável.

Deste modo será tornada viável a segregação e concentração, num ambiente interno protegido, dos compostos solúveis mais ricos em energia e dos materiais essenciais, demandados para a manutenção da estabilidade dos biopolímeros.

Daí em diante toda a vida metabólica da célula poderá ocorrer em seu interior, pois a celularidade permitirá também o desenvolvimento de vias catalíticas que utilizem mediadores solúveis, quer sejam estes catalisadores ou co-fatores. Com a conquista deste domínio sobre o metabolismo solúvel, a célula estará então livre da dependência das propriedades condensantes do ambiente hipercarbônico, graças ao pleno aproveitamento da economia dos compostos de alta energia. A diminuição das propriedades carboxilantes ensejará o surgimento de vias de síntese e utilização de aminoácidos opticamente ativos em lugar de aminoácidos racêmicos ou dos aminodiácidos do meio hipercarbônico.

A postulação da existência de um período na história dos seres vivos em que formas celulares puderam conviver com formas não-celulares reforça o questionamento a respeito da posição dos vírus na escala evolutiva.

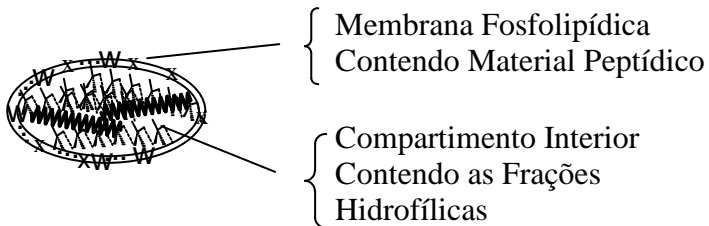
Tradicionalmente tidos por produto de uma evolução regressiva do hábito procarionte por força do pressuposto de obrigatoriedade do hábito celular, não apresentam entretanto quaisquer sinais que evidenciem esta descendência.

Para MAIZELS e WEINER (1994), por exemplo, a extraordinária diversidade genômica dos vírus modernos refletiria a variedade de estratégias de replicação disponíveis antes que os grandes genomas de ADN houvessem se tornado o padrão celular, e seu estudo poderia

levar a uma melhor compreensão da evolução primitiva dos organismos.

A admissão dos vírus como integrantes plenos do mundo vivo tornaria também obrigatória a constituição e outorga de todo um império taxonômico, composto por organismos não-celulares, ou ácidos (Acyta), e o agrupamento dos táxons celulares num segundo império, o dos êucitos (Eucyta).

O HÁBITO CELULAR

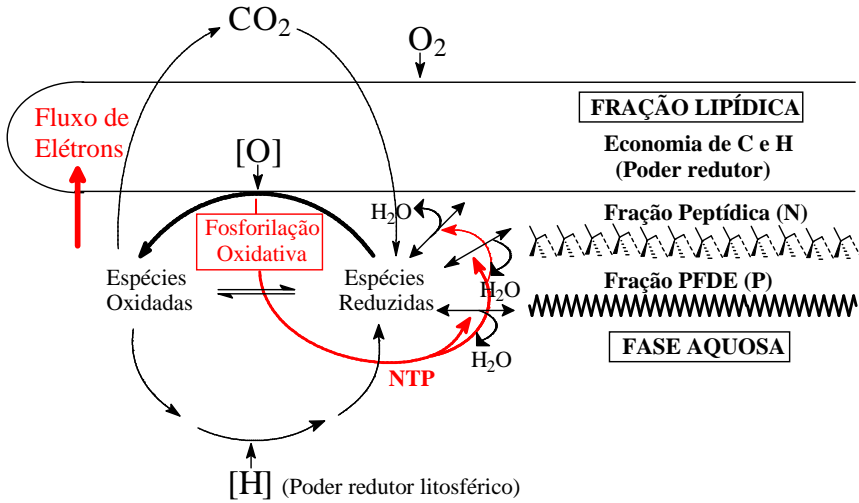


III.6 - A aurora aeróbica.

A proposição de que o encapsulamento tenha como pré-requisito o surgimento anterior da fosforilação oxidativa é bastante defensável sob um ponto de vista do funcionamento do metabolismo celular, dado o papel central que a economia do poder condensante desempenha no metabolismo celular.

Além disto, é fácil compreender a vantagem seletiva de uma economia metabólica baseada na conversão do poder redutor em poder condensante, orientada no sentido de favorecer o acúmulo de material polimérico no floculado. Esta economia seria especialmente relevante no estágio reticular, em que o domínio das reações de condensação se estabelece, e que requer, entretanto, o acesso aos recursos de um holoplasma aberto.

O efeito do surgimento da fosforilação oxidativa na economia metabólica do floculado pode ser visto a seguir:



Nesta concepção portanto, antes mesmo do encapsulamento, que inaugurará o hábito celular, já estaria a vida dotada de inúmeras características inerentes à aerobiose. A livre circulação do carbono da biomassa em todos os seus graus de oxidação, a fosforilação oxidativa e a presença do pólo planetário de acepção de elétrons, constituído pela atmosfera oxidante, são fatores determinantes fundamentais deste estágio do desenvolvimento da vida.

Haveria, ainda, aspectos estruturais de especial importância a permitir que o oxigênio tivesse uma ação direta no metabolismo do flóculo. Tendo o flóculo como constituinte uma fase lipídica, de densidade menor que a da água, sua distribuição na massa oceânica tenderia a ser superficial, próxima à fronteira da fase gasosa atmosférica, tornando-o portanto, ao menos periodicamente exposto à ação do oxigênio livre. Além disto, a dispersão do oxigênio molecular no floculado seria possibilitada pela maior solubilidade deste elemento na fração lipídica com relação ao meio aquoso. Este comportamento pode ser facilmente inferido a partir dos valores de

solubilidade do oxigênio em água e em vários solventes não-iônicos, conforme a tabela seguinte, elaborada a partir de valores compilados por SEIDELL (1940; LINKE, 1965):

Tabela III.6.I – Solubilidade (g/l) do oxigênio puro em vários solventes.

Solvente	H ₂ O	CCl ₄	C ₆ H ₅ Cl	C ₆ H ₆	(CH ₃) ₂ CO
T (°C)					
0	0,0694	0,4091	0,2496	-	0,3641
10	0,0537	0,4032	0,2486	0,2881	0,3650
20	0,0434	0,3988	0,2480	0,2903	0,3642
30	0,0359	0,3933	0,2465	0,2936	0,3663
40	0,0308	0,3892	0,2460	0,2954	0,3681
50	0,0266	0,3858	0,2451	0,2997	-
60	0,0227	0,3801	0,2452	0,3016	-
70	0,0186	-	0,2459	-	-
80	0,0138	-	0,2446	-	-

Obs: Os valores de solubilidade estão expressos em gramas de O₂ por litro de solvente sob uma pressão de 760 mm de Hg. Os números relativos aos solventes não-iônicos foram calculados a partir de valores originalmente determinados por HORIUTI (1931) em termos da expressão "L" de Ostwald, que é a razão entre os volumes do gás dissolvido e do solvente, medidos na temperatura de saturação.

Os dados de solubilidade apresentados na tabela demonstram que a noção, freqüentemente apresentada como regra geral, de que os gases são sempre mais solúveis a frio, é equivocada (MYSELS, 1955), embora as soluções aquosas raramente deixem de

apresentar este comportamento. Nos solventes não-iônicos é comum observar-se a tendência contrária.

No caso específico do oxigênio, verificamos que sua solubilidade tende a manter-se relativamente estável, podendo diminuir ou aumentar levemente com a temperatura num grande número de solventes não-iônicos. Vemos também que os valores absolutos de solubilidade nestes solventes são significativa e uniformemente mais elevados que na água.

Embora a solubilidade do oxigênio não tenha sido determinada em materiais lipídicos em função de um caráter potencialmente protobiológico, os dados obtidos por BATTINO et al. (1968, 1983) para o azeite de oliva podem nos fornecer, de forma bastante razoável, uma sugestão deste comportamento.

Tabela III.6.II – Solubilidade do oxigênio em azeite de oliva.

T (°C)	Coef. L de Ostwald	Solubilidade (g/l)
25	0,1269	0,1616
35	0,1326	0,1642
45	0,1383	0,1667
55	0,1441	0,1693

Ainda que não fosse verificado um aumento desta magnitude nos valores absolutos de solubilidade, a razão entre a concentração de oxigênio na fração lipídica (não-iônica) e a fase aquosa tenderia certamente a aumentar com a temperatura.

Outro aspecto importante é que a elevada concentração de íons no meio oceânico protobiológico torna a solubilidade do oxigênio ainda mais baixa, devido à relargagem. Para que se tenha uma idéia da grandeza deste efeito, basta dizer que os valores típicos de salinidade dos mares atuais, bem menores que os aqui propostos para o oceano primitivo, já são suficientes para diminuir a

solubilidade do oxigênio em aproximadamente um quinto de seu valor em água pura.

O elevado coeficiente de partição assim determinado significaria, sob um aspecto planetário, que o fluxo de elétrons a cruzar a hidrosfera, além de ser canalizado pelas transições eletrônicas dos elementos biogênicos, seria também, em proporção significativa, canalizado através da matéria orgânica disposta em torno de uma fase lipídica.

Traria além disto a certeza de que cada flóculo pudesse ter sua reserva de oxigênio, aumentando assim individualmente, pela possibilidade de geração de compostos de "alta energia" por fosforilação oxidativa, sua capacidade de agregar monômeros à fase insolúvel. Os próprios veículos da catálise oxidativa, como as metalo-porfirinas e as quinonas lipossolúveis, teriam origem em compostos que, passando a integrar a fração lipídica, exibiriam valor adaptativo, por aumentar a disponibilidade de oxigênio, ou melhor, a capacidade de acepção de elétrons.

Do mesmo modo, a formação de agregados ferro-enxofre, propiciada pela presença de aminoácidos contendo grupamentos HS- na fração hidrofílica, permitiria um acúmulo local de elétrons para uso imediato nas reações anabólicas.

Cada flóculo teria assim uma diretriz energética própria, com pólos redutor e oxidante, condicionando sua participação nos processos holoplasmáticos.

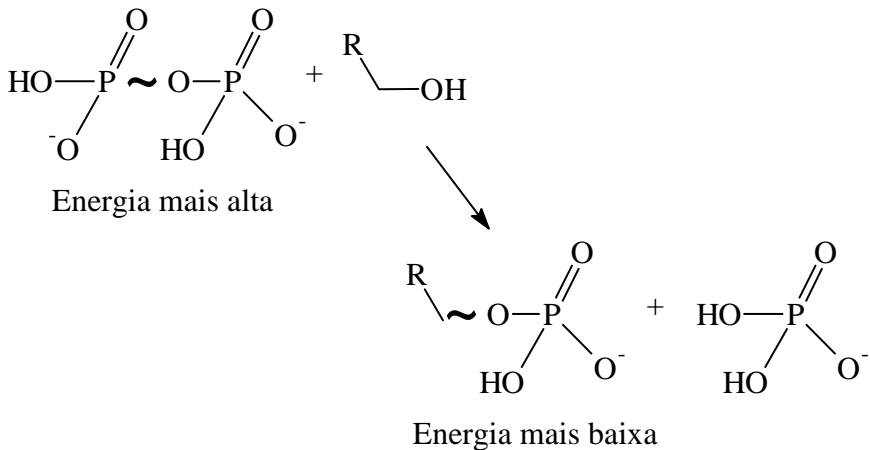
A anterioridade do processo que se conceitua habitualmente como fosforilação oxidativa com relação ao encapsulamento encontra-se, no entanto, em aparente dissonância com a sua forma de funcionamento, tal como a observamos nos organismos atuais, que pressupõe, corroborando a hipótese quimiosmótica de MITCHELL, a existência de um compartimento fechado, delimitado por membranas.

A variação de entalpia nas etapas oxidativas dos ciclos de degradação dos compostos orgânicos é, por outro lado, mais do que suficiente para gerar compostos de "alta energia", como os NTPs,

quando estas reações são, de alguma forma, acopladas a reações de fosforilação.

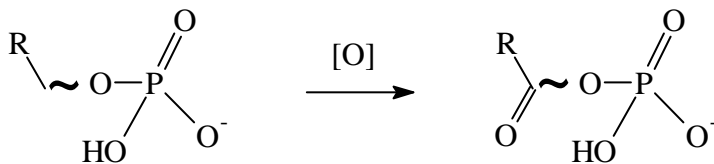
O ganho de energia dos compostos fosforilados por meio da oxidação é o fundamento dos processos de fosforilação oxidativa que são descritos nos exemplos a seguir.

A ligação de alta energia dos ésteres e anidridos fosfóricos é usualmente representada por um til (~). A classificação bioquímica de um composto como sendo de alta ou de baixa energia é feita com base na energia liberada pela hidrólise desta ligação. As reações de fosforilação são reações de transferência de grupo que ocorrem no sentido espontâneo de produzir compostos contendo ligações de energia mais baixa a partir dos de energia mais alta.



Esta reação é a mesma descrita em [II.9.a-2].

A oxidação permite transformar os compostos de baixa energia em compostos de alta energia.



Energia mais baixa

Energia mais alta

Isto se deve ao fato de que o acréscimo de átomos eletronegativos torna as moléculas formadas mais suscetíveis à hidrólise, pois o rompimento destas ligações é mais vantajoso devido à repulsão de cargas, tornando mais exotérmicas as reações.

As equações que descrevem estas reações ilustram a forma como a oxidação dos compostos reduzidos pode ser utilizada para gerar o poder condensante.

Nos organismos atuais este processo puramente químico de fosforilação oxidativa está representado por uma variante em que a oxidação precede a fosforilação. O composto reduzido, um alfa-cetoácido (análogo hipercarbônico dos aldeídos) sofre oxidação juntamente com a adição de um composto de enxofre, formando uma ligação tio-carbonila (S-CO), de alta energia, que é intercambiada com o ácido fosfórico (esta reação é a mesma descrita como [II.9.a-3(S-P)]). Desta reação resulta um anidrido misto fosfórico-carboxílico, também de alta energia, que é utilizado para a produção dos NTPs, veículos do poder condensante (esta segunda etapa é igual a [II.9.a-3(P-P)]).

Este processo é geralmente denominado pelos bioquímicos ‘fosforilação ao nível do substrato’, uma designação que é irrelevante em nossa discussão. Optamos por isso chamá-lo de fosforilação oxidativa em meio homogêneo, ou mais simplesmente, fosforilação homogênea, devido ao fato de que sua ocorrência prescinde da existência de fronteiras físicas de fase.

Na prática isto significa que todos os compostos que participam do processo podem ser hidrossolúveis, não havendo a necessidade da utilização de estruturas físicas ou compartimentos.

No floculado, contudo, este processo estará amiúde associado à fronteira de fase entre o meio aquoso do holoplasma e o meio hidrofóbico da fração lipídica, devido à disponibilidade de agentes oxidantes nesta última. Isto não impedirá que o processo ocorra em qualquer ponto do holoplasma, onde houver a presença de agentes oxidantes.

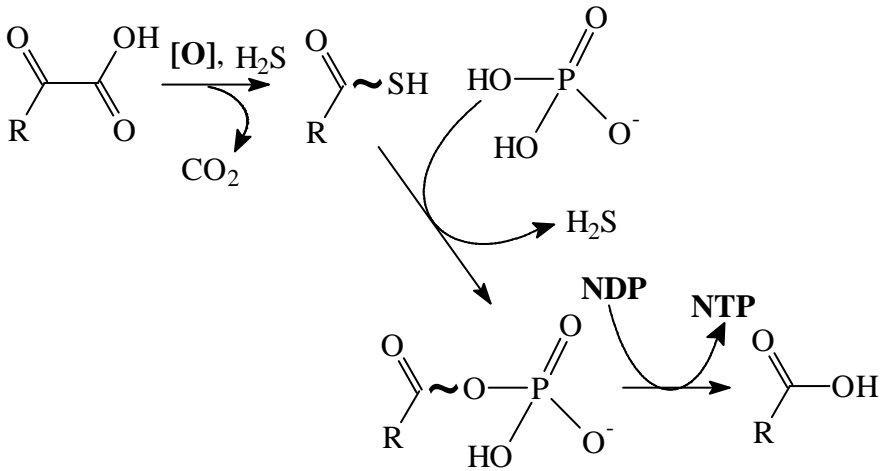
A produção do poder condensante no meio protobiológico por fosforilação homogênea é, porém, um processo secundário, pois a geração de compostos reduzidos, capazes de fornecer compostos condensantes por oxidação, depende da ocorrência de reações de condensação propiciadas pela baixa atividade de água do meio hipercarbônico, pelo acesso da matéria orgânica a ambientes de alta concentração de sulfeto de hidrogênio, ou mesmo por desidratações em ambientes evaporativos.

Isto porque a síntese de compostos contendo as ligações tio-carbonila ou de seus precursores demanda, como no ciclo de Krebs inverso, condições redutoras e desidratantes, que são revertidas na oxidação destes compostos, com a produção concomitante dos agentes condensantes.

Assim, a utilização eficaz da fosforilação homogênea no meio primitivo estaria necessariamente ligada à existência de condições oxidantes localizadas.

A fosforilação homogênea é encontrada hoje em todos os organismos, e é o único processo de geração de energia presente nos anaeróbios. É essencial lembrar, no entanto, que mesmo aí, as etapas de geração de energia são também, necessariamente, oxidativas. O que ocorre neste caso é simplesmente que o aceptor de elétrons na reação, ou seja o agente oxidante, é um composto orgânico, que é reduzido, decorrendo daí o desproporcionamento inerente ao metabolismo fermentativo anaeróbico.

FOSFORILAÇÃO OXIDATIVA EM MEIO HOMOGÊNEO



Antes de imaginarmos que a utilização exclusiva deste processo para a produção do poder condensante tenha como resultado uma circulação de materiais análoga ao que ocorreria numa ecosfera anaeróbica imaginária, cuja impossibilidade já ressaltamos, é importante lembrar que o meio em que estas reações ocorrem é o holoplasma aeróbico.

A circulação geoquímica dos compostos orgânicos no meio hipercarbônico obedece às linhas gerais do metabolismo intermediário dos seres vivos atuais, utilizando extensivamente as vias oxidativas do ciclo de Krebs.

A deficiência mais significativa deste processo seria portanto a utilização do poder redutor de forma ainda bastante incompleta e ineficaz, posto que, apesar de ocorrer em condições que permitem a plena oxidação da matéria orgânica, apenas umas poucas oxidações seriam passíveis de aproveitamento no sentido da geração do poder condensante.

Mais especificamente, num ambiente aeróbico, a fosforilação homogênea seria capaz de fornecer os agentes condensantes que são obtidos em processos exteriores ao ciclo de Krebs, tal como a via glicolítica, mas dependeria sobretudo dos que são obtidos no próprio ciclo, na conversão ácido tiosuccínico em ácido succínico.

Mesmo no metabolismo de açúcares, o rendimento energético obtido seria já bastante superior ao que é auferido pelos organismos anaeróbicos, pois o carbono original é integralmente convertido em ácido pirúvico, não sendo desperdiçado como acceptor de elétrons com a formação de metabólitos reduzidos.

O ácido pirúvico assim formado, juntamente com o ácido tioacético proveniente da degradação dos lipídeos, poderiam assim ser integralmente oxidados no ciclo de Krebs, embora com apenas uma etapa de geração do poder condensante.

A fosforilação homogênea, embora ainda incapaz de propiciar um aproveitamento total do poder redutor dos compostos orgânicos, teria assim, como já mencionado, favorecido o desenvolvimento da capacidade oxidativa da fração lipídica, que se seguiu à incorporação de compostos tais como quinonas e metaloporfirinas.

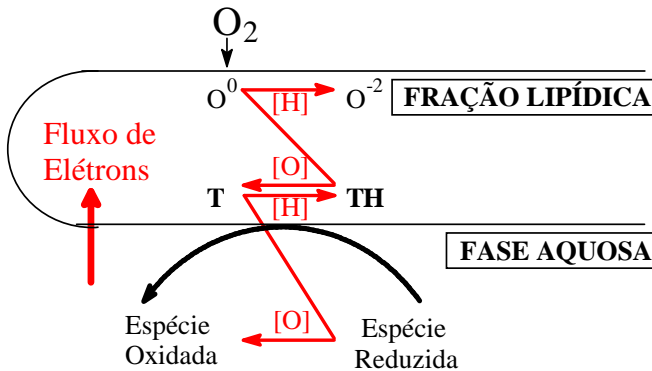
A capacidade oxidativa destes compostos é devida ao fato de eles poderem ser oxidados pelo oxigênio, tornando-se então aceptores de elétrons, capazes de oxidar compostos orgânicos em seguida. Este processo reversível faz com que, além de reserva oxidante, estes compostos acabem atuando como transportadores de elétrons, imersos na fase lipídica e interagindo com os compostos do meio aquoso.

Ressalte-se que a pressão seletiva no sentido da progressiva incorporação destes transportadores ocorre, não somente nas etapas energeticamente produtivas por si mesmas como também naquelas em que a oxidação é essencial para a obtenção de intermediários dos ciclos oxidativos.

Em outras palavras, ao acumular o máximo possível de agentes oxidantes, a fase lipídica estará garantindo que todas as etapas da degradação aeróbica da matéria orgânica ocorram próximas a ela, adjacentes ao flóculo.

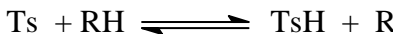
Este acúmulo contribuirá por conseguinte para a presença de uma maior concentração dos compostos que participam, na fase aquosa, das etapas oxidativas. Resulta, desta forma, na geração dos agentes condensantes necessários à agregação de monômeros à fração peptídica e à fração PFDE.

TRANSPORTE DE ELÉTRONS NO HÁBITO FLOCULAR



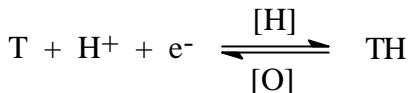
A presença destes transportadores de elétrons será a base do desenvolvimento de um processo mais sofisticado de produção de NTPs a partir do poder redutor.

Nas reações de oxirredução que ocorrem em meio homogêneo, os produtos e reagentes, estando no mesmo compartimento, reagem entre si quando a reação se dá na direção oposta.



onde Ts é o transportador solúvel e RH o composto orgânico reduzido que cede elétrons a Ts.

Já num meio heterogêneo uma melhor representação desta reação, no que diz respeito a T, seria



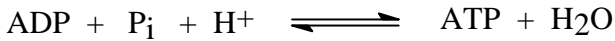
onde o transportador insolúvel T é uma molécula capaz de ser reduzida (formando TH), e então novamente oxidada (regenerando T e fornecendo um elétron ao agente oxidante e um próton).

Isto porque num meio heterogêneo, é possível a separação dos pares redutor e oxidante quando a oxidação ocorre em condições distintas da redução, e T poderá assim servir como o transportador do elétron. Enquanto na primeira equação ocorre uma interação efetiva de TH com o agente oxidante R, resultando na troca de elétrons e prótons entre os dois compostos, na segunda o sentido da reação é determinado apenas pela transferência do elétron. A cada uma das reações parciais, no sentido redutor [H] ou oxidante [O] damos o nome de semipilha.

No caso dos transportadores de elétrons protobiológicos, como a reação de redução ocorre obrigatoriamente na superfície da fração lipídica, pois os processos de dispêndio do poder redutor pertencem ao mundo solúvel, e a oxidação ocorre em qualquer ponto da fração lipídica devido ao caráter lipofílico dos transportadores que nela estão imersos, resulta espontaneamente um transporte líquido de H^+ , a partir do ponto em que ocorre a reação para o interior da fração lipídica.

Dada a tendência à hidratação de H^+ , obrigatoriamente formando H_3O^+ , e em seguida solvatando-se com mais água, haveria a probabilidade da formação de uma nova fase aquosa, interna à fração lipídica, constituída de vacúolos ácidos, ou protônicos.

O consumo dos NTPs (e muito provavelmente já do ATP, em primeiro lugar) já faz, neste momento, parte do metabolismo flocular, dependendo necessariamente de uma enzima ancorada na fração lipídica capaz de catalisar a reação reversível



Não causa espanto imaginar que esta enzima viesse logo a utilizar a alta concentração de H^+ dos vacúolos protônicos para a reação inversa ao consumo, ou seja, síntese de ATP. Este acoplamento constitui o aspecto mais essencial do processo de fosforilação oxidativa em meio heterogêneo, ou fosforilação heterogênea.

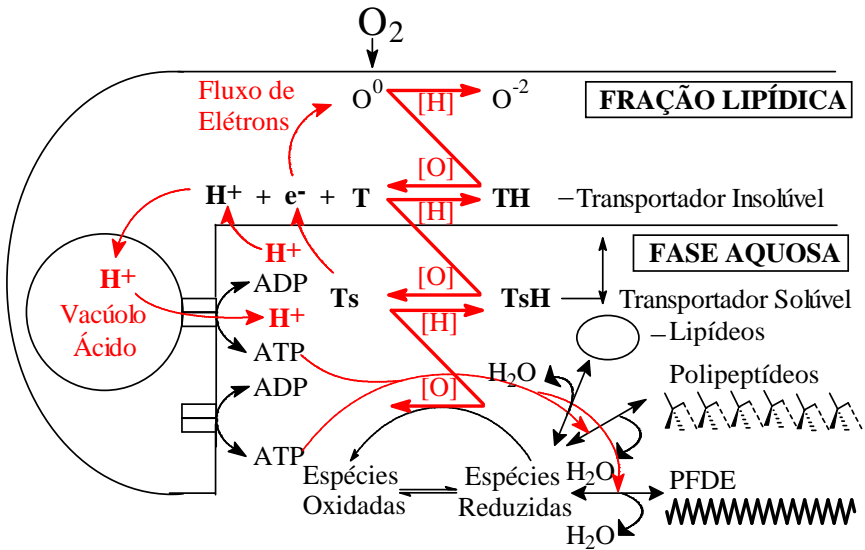
O funcionamento geral deste processo é caracterizado pelo bombeamento dos elétrons a partir do doador inicial, isto é, o composto orgânico reduzido que sofre oxidação, através de uma série de transportadores, até o seu aceptor final, o oxigênio molecular ou outro oxidante forte, que é deste modo reduzido. Esta série de transportadores de elétrons, situada em meio não-aquoso, efetua também um transporte líquido de prótons em direção a outro compartimento aquoso, criando assim uma diferença de potencial. A utilização desta diferença de potencial, efetuada por um sistema enzimático que interliga os dois compartimentos envolvidos, é a base da síntese do ATP a partir do ADP.

Esta fosforilação heterogênea, que assim denominamos por exigir a presença de elementos estruturais como compartimentos e membranas, é de modo geral chamado simplesmente de fosforilação oxidativa. Esta designação é, porém, imprecisa, pois, como já vimos, o ganho de energia livre na fosforilação homogênea também é de natureza oxidativa, ainda que possa ocorrer na ausência de oxigênio ou outro agente oxidante forte. É comum denominá-la também simplesmente respiração, o que tem o inconveniente de confundir-se com o processo fisiológico de mesmo nome. Note-se,

entretanto, que já tivemos ocasião de utilizar informalmente alguns destes nomes imprecisos onde sua definição mais rigorosa era ainda inoportuna.

Uma denominação bioquímica não tão usual, a de ‘fosforilação oxidativa ao nível do transportador’, parece ser um pouco mais correta, mas é também pouco significativa em nossa discussão.

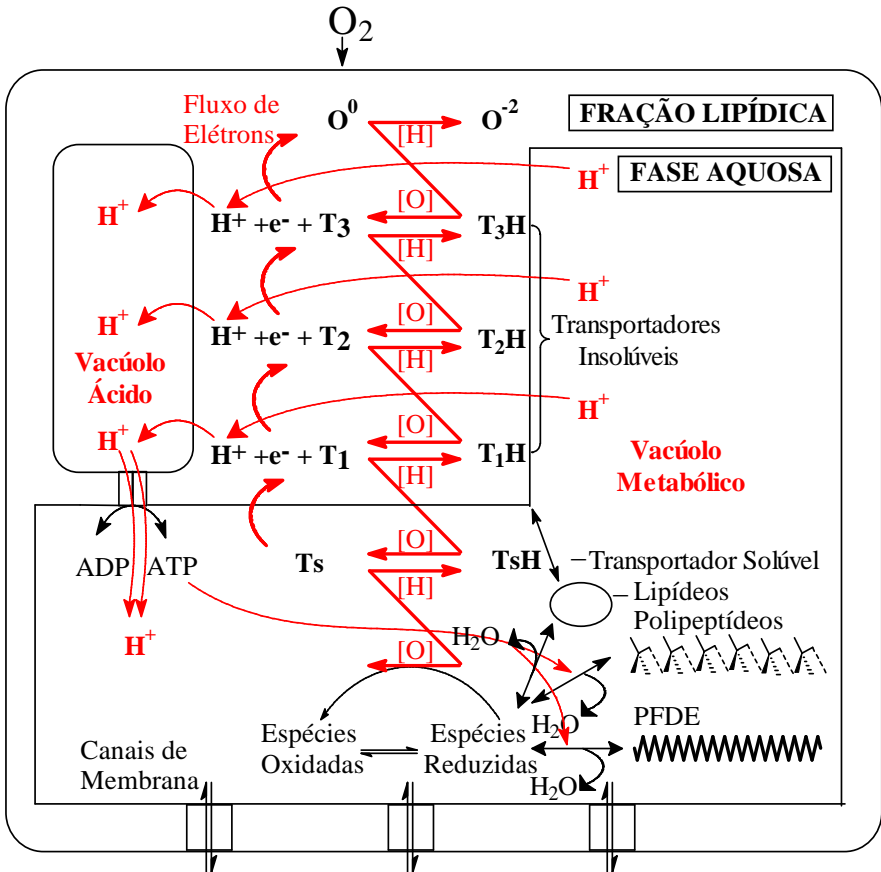
SURGIMENTO DA FOSFORILAÇÃO OXIDATIVA HETEROGÊNEA NO HÁBITO RETICULAR



Este método de síntese de ATP permitiria uma progressiva independência do recesso reticular, de tal forma que o hábito reticular teria como configuração transitória para a celularidade, além da formação de um grande vacúolo ácido, a fusão das estruturas reticulares formando um grande vacúolo metabólico, ancestral do citoplasma.

Do ponto de vista bioquímico o desenvolvimento deste processo se daria pela agregação de transportadores solúveis no meio aquoso (NADH e FADH₂) e a utilização, em cascata, de múltiplos transportadores insolúveis em água, imersos na fração lipídica, permitindo um maior aproveitamento dos distintos potenciais de oxirredução das várias reações.

FOSFORILAÇÃO OXIDATIVA HETEROGÊNEA NO HÁBITO RETICULAR (FASE PRÉ-CELULAR)



Uma variante possível deste modelo vacuolar para o surgimento da fosforilação heterogênea, seria um modelo de hábito reticular com celularidade intermitente. Neste modelo o vacúolo é dispensado e o organismo alterna períodos em que o recesso reticular é aberto ao holoplasma para admitir compostos reduzidos, com outros em que o organismo se fecha efetuando a oxidação do material admitido, com bombeamento de íons H^+ para o exterior pelos transportadores, readmissão destes íons através da membrana, com síntese enzimática de ATP e reações de condensação e polimerização.

É também válido conjecturar a respeito da maior ou menor rapidez na evolução dos processos de fosforilação oxidativa, mas é preciso reconhecer que a independência metabólica, que atinge seu ponto máximo na adoção do hábito celular, só é conquistada à medida que o organismo vai se tornando energeticamente autônomo, isto é, capaz de utilizar ativamente os recursos do meio ambiente em prol de seu desenvolvimento. O puro e simples fechamento por uma película de uma coleção de compostos orgânicos qualquer não pode, de forma nenhuma, explicar a produção de uma célula viável.

Em qualquer estágio do desenvolvimento dos organismos é essencial que sua estrutura e funcionamento estejam orientados por uma diretriz energética que garanta sua manutenção num estado de equilíbrio dinâmico. Esta diretriz deve conduzir os processos de trocas com meio ambiente, o acúmulo de materiais e a sua organização interna.

A natureza dos compostos e processos que constituem a matéria viva evidencia o papel da economia do poder redutor como eixo central do metabolismo, cujo sentido decorre do fluxo de elétrons originado pela interação com os agentes oxidantes. Utilizando-se da possibilidade de geração dos compostos de 'alta energia' através da eficiência dos processos de fosforilação oxidativa, o poder redutor atua decisivamente sobre o acúmulo dos materiais necessários ao funcionamento e reprodução do organismo.

O desenvolvimento dos mecanismos de fosforilação oxidativa constituiria deste modo a força motora da evolução em direção à maior autonomia metabólica dos organismos primitivos que adviria do processo de invaginação das frações hidrofílicas na fração lipídica.

A história vacuolar da fosforilação heterogênea e dos hábitos protobiológicos, estruturada a partir das características físico-químicas dos compostos protobiológicos, das interações admitidas entre eles e das trocas de energia possíveis no sistema, articula-se com o modelo de evolução da celularidade proposto por BLOBEL (1980).

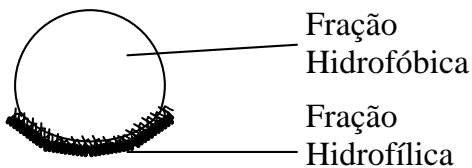
Enfocando as propriedades estruturais das proteínas sob o aspecto de sua distribuição e organização nos compartimentos celulares e membranas, BLOBEL elaborou de forma pioneira uma proposta de evolução dos organismos que inclui um período pré-celular.

A concepção aeróbica da gênese da celularidade difere apenas em seu estágio inicial do modelo de BLOBEL, que propõe, como ponto de partida, uma vesícula formada ao acaso, graças às propriedades físico-químicas de seus componentes, contendo um vacúolo sem função. Uma micela lipídica homogênea parece preferível, por ser esta a forma mais usual de organização de uma fração hidrofóbica dispersa sob forma coloidal em baixa concentração. Além disto, a dispersão aleatória das frações hidrofílicas na superfície anfifílica da vesícula parece menos conducente a uma organização estrutural que a formação por estas frações de um aglomerado mais ou menos coeso, embora permeável, responsável pela estabilidade mecânica do flóculo.

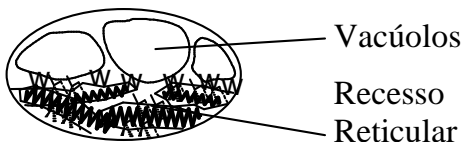
Excetuados estas pequenas características morfológicas iniciais, e o fato, especialmente importante, de o modelo aeróbico vincular de maneira mais clara a interiorização e a formação de compartimentos ao próprio desenvolvimento dos processos metabólicos, as duas concepções postulam uma evolução análoga, que resulta na conquista de uma plena celularidade.

EVOLUÇÃO DA MORFOLOGIA DOS HÁBITOS PROTOBIOLÓGICOS

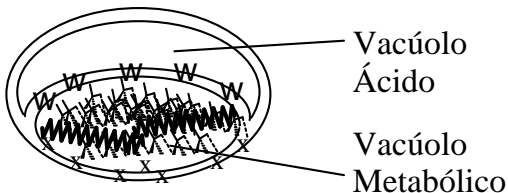
Hábito Flocular



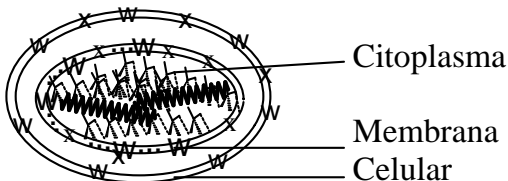
Hábito Reticular



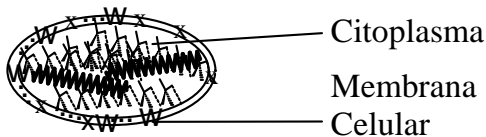
**Hábito Reticular
(Pré-Celular)**



Hábito Celular I



Hábito Celular II



III.7 - A evolução do metabolismo.

A atividade das enzimas é devida a sua capacidade de diminuir a energia de ativação necessária à conclusão da reação química. A catálise enzimática tem como característica essencial o fato de que os reagentes são orientados e aproximados de forma precisa e específica, permitindo que a reação ocorra eficientemente mesmo em condições desfavoráveis, diante do obstáculo representado pela barreira de energia livre.

Os polímeros biológicos como os polipeptídeos e os polinucleotídeos prestam-se particularmente bem para esta função pois, sendo constituídos de seqüências de subunidades de vários tipos, podem incluir segmentos capazes de associar-se com moléculas variadas, além de adotar uma conformação espacial favorecendo a aproximação destas moléculas.

Como estes polímeros, ou enzimas, se apresentam nos organismos formando arranjos ordenados, controlados pelos seus genes, é fácil concluir que a perfeição destes arranjos tem conseqüência direta sobre a eficiência catalítica e representa um fator de vantagem seletiva para os genes que os codificam.

As moléculas participantes de reações metabólicas sobre as quais atuam estas enzimas, ou substratos, são capazes de interagir com elas de forma mais ou menos perfeita, resultando numa ação catalítica mais ou menos exclusiva. Ao grau de exclusividade desta ação denominamos especificidade.

Outra conseqüência de um bom ajuste entre catalisadores e substratos é a aceleração da taxa de reação, que atinge muito amiúde valores da ordem de 10^{10} - 10^{14} .

Não há, entretanto, alteração no equilíbrio final de uma reação reversível. O efeito da catálise enzimática é tão somente o de acelerar o alcance do equilíbrio, mas não as concentrações relativas de substratos e produtos.

Do ponto de vista evolutivo, a história de uma reação enzimática comportaria um momento inicial, a que denominaremos

‘apossamento’, quando um polímero biológico produzido ao acaso, por conter subunidades distintas interagindo com moléculas diferentes, torna-as mais disponíveis uma para a outra. Embora certamente muito pequena, esta atividade catalítica inicial reflete-se imediatamente na sobrevivência das moléculas informacionais que a codificam. O apossamento envolve assim o ‘metabolismo nu’ com suas primeiras vestes enzimáticas primitivas.

A partir do apossamento, o papel da seleção natural será o de aprimorar a taxa de reação e o seu grau de especificidade tornando estas interações mais precisas.

A perfeição destas interações e a conseqüente possibilidade de uma ação catalítica mais específica dependem, por seu turno, das propriedades associativas das subunidades poliméricas.

Entre as duas classes citadas de polímeros biológicos, os polinucleotídeos têm um repertório bem mais limitado de propriedades associativas, que se resumem à interação iônica com os grupamentos fosfóricos negativamente carregados da ligação fosfodiéster e a ligação por pontes de hidrogênio com as bases nitrogenadas que os integram. Adicionalmente, é concebível que a interação entre os grupamentos fosfóricos e cátions polivalentes lhes fornecessem mais algumas funções. As ribozimas assim constituídas podem, entretanto, organizar-se espacialmente em arranjos variados, além de ligar-se, covalentemente ou não, a moléculas auxiliares.

Estas moléculas, ou co-fatores, têm, como já visto, propriedades reativas análogas a compostos de baixo peso molecular que estariam presentes no ambiente primordial. Sua imobilização em estruturas macromoleculares e insolúveis seria portanto uma forma de torná-las sempre disponíveis nos agregados floculares e reticulares, favorecendo localmente as reações do metabolismo no ‘mundo do ARN’.

A semelhança estrutural dos co-fatores fosforilados e ribofosforilados com as unidades monoméricas dos polinucleotídeos e particularmente do ARN, foi destacada por WHITE (1982), ao

sugerir que as coenzimas nucleotídicas podiam ser tidas como fósseis de um estado metabólico anterior.

Tabela III.7.I – Classes de co-fatores enzimáticos.

Classe	Co-fator
Fosforilado	Tiamina
Fosforilado	Piridoxamina
Ribofosforilado	NAD(P)H / NAD(P) ⁺
Ribofosforilado	FADH ₂ / FAD
Ribofosforilado	ATP, GTP
Ribofosforilado	CoASH
Não-fosforilado	S-Adenosilmetionina
Não-fosforilado	Cobalamina
Não-fosforilado	Biotina
Não-fosforilado	Ácido lipóico
Não-fosforilado	Ácido fólico

Além disto a possibilidade de interação entre estes co-fatores e os PFDE, tanto por meio de ligações covalentes como utilizando interações supramoleculares de alta afinidade está lastreada por abundante evidência empírica.

O que parece mais significativo, entretanto, é que a comparação entre as várias classes de estruturas das coenzimas sugere que as primeiras conquistas do arsenal catalítico dos organismos tenham sido precisamente a tiamina, a piridoxamina - nucleófilos do tipo 'C' e 'N' (fosforilados), e os agentes da economia do poder redutor - os transportadores de elétrons como NAD(P)H / NAD(P)⁺ e FADH₂ / FAD e os compostos de alta energia como a CoASH e os NTP (ribofosforilados).

A possível anterioridade destes co-fatores com relação aos demais corrobora a idéia de que o domínio da aerobiose pode ter sido, desde o início, o aspecto mais essencial dos primitivos engenhos metabólicos.

Também as estruturas da S-adenosilmetionina e da cobalamina apresentam analogias com os nucleotídeos, que não refletem necessariamente entretanto a antigüidade destas coenzimas no arsenal metabólico dos organismos, mas simplesmente o fato de que são estruturas ativadas pela formação de ligações de alta energia utilizando o ATP e incorporando sua parte não fosfórica.

A pouca semelhança estrutural dos nucleotídeos com relação a co-fatores como o ácido lipóico e a biotina reflete, por outro lado, um apossamento enzimático tardio das reações em que participam devido à superabundância ou à disponibilidade local dos fatores ambientais protobiológicos a eles correspondentes.

O desempenho catalítico das ribozimas é limitado pelos tipos de interações possíveis, bem como pela menor flexibilidade conformacional comparada à das enzimas polipeptídicas.

A capacidade de identificação de moléculas pequenas (ou, substratos de baixo peso molecular) resultaria assim muito prejudicada e as ribozimas não poderiam promover reações em graus mais elevados de especificidade.

Em contraste, estariam as enzimas polipeptídicas, ou protéicas, com estrutura bem mais flexível e compacta, e constituídas de cadeias de aminoácidos de propriedades variadas.

Os aminoácidos possuem cadeias laterais contendo, entre outros, grupamentos ionizáveis passíveis de estarem carregados positiva ou negativamente em função de seus variados valores de pK_a , grupamentos hidrofóbicos ou hidrofílicos, anéis aromáticos capazes de interações específicas por intermédio de suas nuvens de elétrons π deslocalizados e grupamentos sulfidríla capazes de ligar-se a outros semelhantes.

NARLIKAR e HERSCHLAG (1997) destacam, com intuito de comparação, e sob o prisma da teoria do estado de transição, a

habilidade das proteínas em posicionar os grupamentos funcionais num sítio ativo e de manipular e controlar a natureza eletrostática local deste sítio.

A riqueza de interações permitida pelas cadeias peptídicas se traduziria rapidamente numa maior especificidade na ação catalítica e num poderoso fator seletivo a impulsionar tanto a substituição do maquinário ribozimático como a própria eficiência e precisão do processo de tradução, imprescindível para que fosse superado o estágio do ‘mundo do ARN’.

A versatilidade reacional dos novos catalisadores, as enzimas de natureza polipeptídica (ou protéica), permitirá assim o gradativo desenvolvimento de um sistema integrado de reações, utilizando moléculas de alta energia, transportadores de elétrons, carreadores de grupamentos funcionais e fatores de controle, todos reconhecidos por sítios de atividade específica.

Estes aperfeiçoamentos vêm a aumentar eficiência das vias metabólicas, seqüências de transformações por que passam os intermediários químicos, ou substratos, para fornecer aos organismos os materiais necessários à sua constituição e funcionamento.

É obvio que, mesmo considerando o ‘mundo do ARN’, o caráter seqüencial inerente às vias metabólicas é parte necessária das transformações em qualquer estágio de evolução dos sistemas primitivos. É concebível entretanto que, por conta da limitada capacidade de reconhecimento do substrato micromolecular, o papel das ribozimas fosse inicialmente apenas o de imobilizar os co-fatores, tornando-os mais facilmente disponíveis.

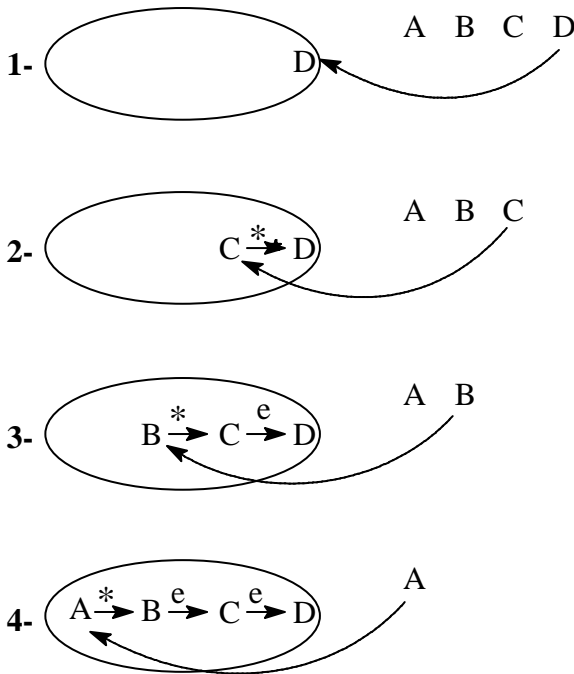
O modo de surgimento das vias metabólicas tem sido objeto de inúmeras hipóteses, entre as quais destacamos as mais significativas sob o aspecto bioquímico.

O primeiro esquema teórico elaborado para explicar o surgimento das vias metabólicas data de 1945, quando HOROWITZ (1945, 1965) propôs que as seqüências de reações teriam se estruturado do fim para o começo, etapa por etapa.

A hipótese de HOROWITZ ou hipótese retrógrada partia do princípio que o meio onde surgiram estas seqüências de reações era um rico caldo orgânico contendo originalmente todos os compostos intermediários.

Nesta concepção, o consumo de um composto metabolicamente útil 'D' pelos organismos levaria a sua exaustão no meio, o que tornaria muito vantajoso seletivamente o organismo que aprendesse a fazer 'D' a partir de 'C'. A conseqüente depleção do composto 'C', tornaria em seguida vantajoso o domínio da rota de 'B' para 'C', e assim por diante levando a organização de uma longa via metabólica.

SURGIMENTO DAS VIAS METABÓLICAS HIPÓTESE DE HOROWITZ



Nesta ilustração e nas que vêm a seguir, descrevendo as várias hipóteses para o surgimento das vias metabólicas, as etapas representadas com um asterisco (*) representam o estágio de apossamento da reação e aquelas marcadas com a letra 'e', são as que já se encontram em pleno domínio do maquinário enzimático dos organismos e de seus controles genéticos.

Em 1950, GRANICK (1950, 1957, 1960), analisando a evolução da complexidade estrutural das porfirinas, propôs que os compostos de maior complexidade teriam sido precedidos evolutivamente por compostos mais simples, e que conseqüentemente as vias metabólicas teriam um caráter expansivo. Neste caso um determinado composto 'A', que poderia ser endógeno ou fornecido pelo meio, sofreria uma transformação ao acaso, fornecendo 'B'. Se 'B' trouxesse para o organismo alguma vantagem, a reação seria fixada, ou seja, a molécula informacional que a codifica seria mantida e aperfeiçoada por seleção natural. A disponibilidade de 'B' permitiria ao organismo experimentar outras transformações, em 'C', e daí em 'D', e assim por diante levando a formação de uma via metabólica longa.

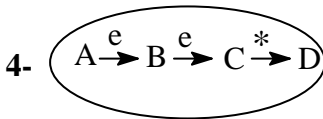
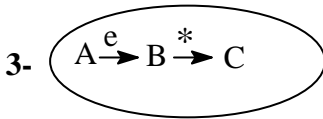
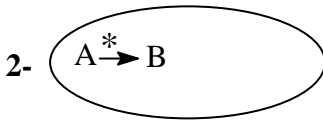
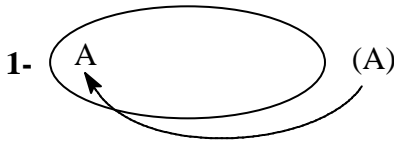
A observação dos processos sintéticos do metabolismo secundário e de seus produtos parece testemunhar este método expansivo de construção das vias metabólicas. Como exemplo, é fácil verificar a diversidade de terpenos ou alcalóides estreitamente aparentados que ocorrem em proporções variadas dentro de várias famílias, gêneros ou espécies do mundo vegetal.

A hipótese de GRANICK é por vezes criticada com base na idéia de que, para que se construísse uma via metabólica qualquer, cada composto na seqüência teria que conferir vantagens evolutivas ao indivíduo.

Admitindo entretanto que este apossamento expansivo das vias metabólicas é realizado com enzimas de baixa especificidade, abrindo uma pluralidade de caminhos ramificados, como demonstrado pela variedade de metabólitos, pode-se imaginar que a criação de uma rota de alta especificidade só se daria no momento que um produto

determinado se mostrasse amplamente vantajoso sob o ponto de vista evolutivo, tornando necessário evitar o desperdício de seus precursores na síntese de subprodutos.

SURGIMENTO DAS VIAS METABÓLICAS HIPÓTESE DE GRANICK



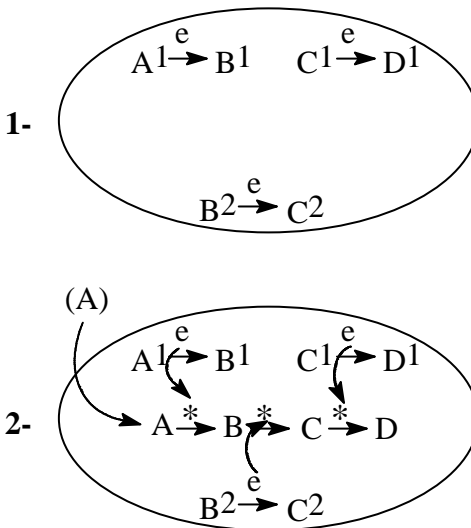
Uma terceira proposição foi elaborada por YCAS (1974) e JENSEN (1976), sugerindo que enzimas que apresentassem ambigüidade de substrato pudessem ser cooptadas para organizar novas vias metabólicas.

Enzimas com menor grau de especificidade estão presentes e atuantes em organismos contemporâneos, e devem certamente ter integrado o genoma mais simples dos organismos primitivos.

Este modo de formação das vias metabólicas, em que é feita uma montagem a partir de enzimas procedentes de outras vias, é também conhecido como teoria do recrutamento ou da 'colcha de retalhos'.

O estudo da evolução de vias de detoxicação de compostos sintéticos novos, inexistentes na natureza (ou xenobióticos), tem dado amplo respaldo ao recrutamento. (Ex. ANANDARAJAH et al., 2000; COPLEY, 2000).

SURGIMENTO DAS VIAS METABÓLICAS HIPÓTESE DE YCAS E JENSEN



Note-se que o método proposto por MEHTA (1986) e DE DUVE (1987,1988) para o surgimento das vias metabólicas é, em seus aspectos mais relevantes, uma síntese das idéias de GRANICK com as de YCAS e JENSEN. A proposição de que os catalisadores guiaram o metabolismo expressa a forma mais evoluída de desenvolvimento das

vias expansivas em que o apossamento faz uso de enzimas de menor especificidade pertencentes a outras vias.

As diferentes hipóteses para o desenvolvimento das vias metabólicas foram desenvolvidas em resposta a problemas distintos e não podem ser consideradas mutuamente exclusivas.

Como elegemos o princípio da congruência como guia para a compreensão do desenvolvimento do metabolismo, cabe-nos verificar de que forma este princípio se coaduna com as várias hipóteses, com suas conseqüências lógicas e com os resultados empíricos que as suportam.

Os métodos de GRANICK e de YCAS e JENSEN são intrinsecamente congruentes, uma vez que o desenvolvimento das vias metabólicas se dá pelo apossamento e pelo aperfeiçoamento do controle do genoma sobre reações preexistentes, embora obviamente, muitas destas reações só se tornem possíveis devido à existência de produtos de outras reações, ou de enzimas que catalisem outros processos.

No esquema proposto por HOROWITZ, a dependência do consumo heterotrófico dos intermediários é o que impulsiona o desenvolvimento das vias metabólicas.

É, por conseguinte, o preferido pelos defensores da hipótese heterotrófica, que prevê uma etapa inicial de acúmulo de compostos orgânicos sintetizados por vias abióticas (ou prebióticas), não congruentes (LAZCANO e MILLER, 1999). Embora reconhecendo as evidências experimentais que apontam para os processos congruentes de evolução do metabolismo nos organismos atuais, sugerem que a evolução retrógrada tenha tido um papel relevante no desenvolvimento inicial das vias metabólicas, com base na idéia de que as vias primitivas, de um suposto mundo prebiótico, seriam completamente diferentes das atuais.

A hipótese de que o meio primitivo conteria um grande número de compostos complexos, quimicamente assemelhados, passíveis de serem transformados uns nos outros em apenas uma etapa

reacional congruente e, entretanto, sintetizados por processos diversos, não-congruentes, parece extremamente difícil de sustentar.

Isto porque as etapas que compõem os processos congruentes são quase sempre as mais viáveis quimicamente e também as mais favoráveis do ponto de vista energético.

Além disto, a grande maioria das vias metabólicas contém compostos instáveis, que não poderiam ser acumulados de maneira nenhuma no ambiente.

Entretanto, a evolução retrógrada não viola necessariamente e sempre o princípio da congruência.

É verdade que a simples exaustão de um recurso nutritivo não é estímulo suficiente para a seleção de linhagens capazes de sintetizá-lo, salvo quando estas linhagens já existem previamente. Embora seja teoricamente possível, é pura coincidência que uma determinada transformação metabólica surja no exato momento em que se torna necessária, uma vez que a escassez do produto desejado não fornece nenhuma informação especificada ao sistema.

Para contornar este problema DEGANI e HALMANN (1967) sugeriram que as vias de degradação destes compostos poderiam, no caso de sua carência, ser revertidas, gerando uma nova via de síntese.

É inteiramente plausível que tal método tenha sido utilizado pelos organismos em inúmeras ocasiões. São fortes candidatos para se adequarem a esta explicação todos os compostos bioquimicamente importantes gerados por vias distintas nos diversos táxons, tais como a tiamina – biossintetizada por processos diferentes em bactérias e vegetais, e a lisina – cuja biossíntese, nos fungos, ocorre por método exclusivo deste grupo.

Evidentemente, o surgimento de uma via retrógrada sugerirá sempre uma fase de dependência heterotrófica do organismo em relação a um determinado composto.

Há, entretanto, limitações à possibilidade de surgimento destas vias, que são devidas essencialmente à necessidade da existência de metabólitos acessíveis ao organismo na via de degradação.

Idealmente, para que uma via de degradação seja revertida, o metabólito acessível deve estar a pouca distância em número de etapas do composto desejado, as transformações devem ser de baixa entalpia e o maquinário enzimático responsável por elas deve apresentar um razoável grau de especificidade.

Por tudo isto, a reversão de uma via degradativa deve ser tida de modo geral como a explicação menos parcimoniosa para a biossíntese de um composto determinado, o que torna pouco provável o surgimento de vias extensas baseadas no jejum sucessivo de intermediários.

Além disto, como estes processos de degradação são preexistentes, sua transformação em via de síntese é inteiramente congruente e sua utilização não implica, ou sequer sugere, uma origem abiótica para os compostos em questão.

O princípio da congruência, ao orientar uma reconstrução histórica do surgimento do metabolismo deve, contudo, ser complementado pelo conhecimento da estrutura genética dos organismos. Isto porque muitas vezes, conforme exemplificado por BENNER et al. (1989), as vias metabólicas podem comportar traços mais recentes, ou derivados, que se sobrepõem a características de estados metabólicos anteriores.

Outro aspecto importante a considerar ao tratarmos da evolução do metabolismo, é o de que os seus processos centrais, o ciclo de Krebs, e muito provavelmente a glicossíntese-glicólise e a lipossíntese-lipólise, não puderam contar, a princípio, com catalisadores macromoleculares geneticamente codificados.

Nesta etapa inicial, isto é, antes do surgimento das ribozimas e das enzimas, apenas a congruência pode nos guiar na tarefa de reconstituir os passos iniciais da atividade catalítica.

Vimos já que os únicos compostos com atividade catalítica estritamente necessários ao funcionamento destes processos são os nucleófilos de tipo 'C' e 'N'. Neste caso há um efeito catalítico que deriva das propriedades reativas de determinados grupamentos específicos.

É possível, entretanto, atribuir efeitos catalíticos estruturais a interações inerentes ao hábito flocular, que favorecerão o posterior apossamento das vias metabólicas pelos catalisadores geneticamente codificados.

O principal destes efeitos deve-se à adsorção dos intermediários do ciclo de Krebs e da glicossíntese-glicólise pelas frações peptídica e PFDE. Sendo todos estes compostos, de baixo peso molecular, providos de grupamentos suficientemente acídicos para estarem dissociados no meio hipercarbônico, teriam tendência a se associar frouxamente às matrizes poliméricas das frações hidrofílicas.

As cargas negativas, provenientes da ionização dos grupamentos carboxila ou fosforila, poderiam assim participar de interações não-covalentes com grupamentos positivamente carregados na fração peptídica, ou por intermédio de cátions polivalentes, com os grupamentos negativamente carregados das duas frações hidrofílicas.

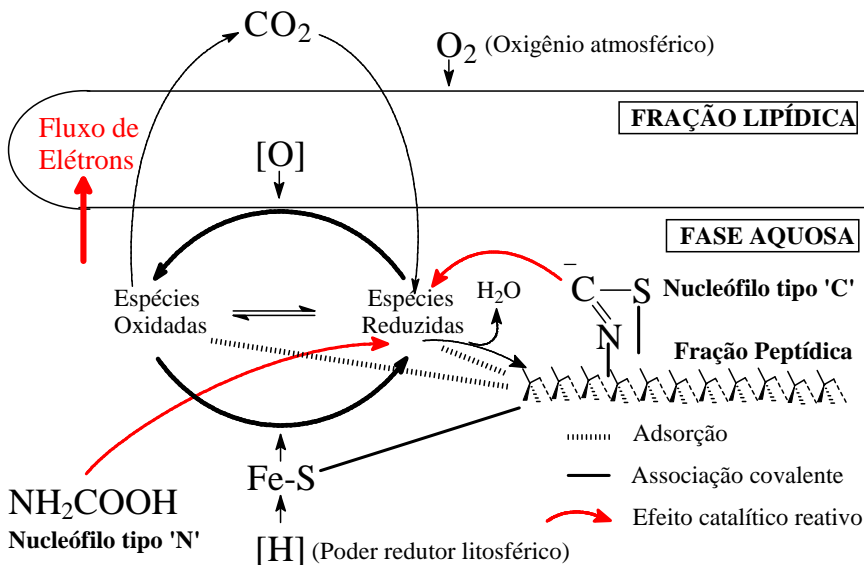
Vimos já que o flóculo é capaz de acumular aceptores de elétrons, graças principalmente à solubilidade do oxigênio na fração lipídica. Na fração peptídica por outro lado, aminoácidos contendo o grupamento -SH podem fixar núcleos do tipo FeS, capazes de serem reduzidos pelas espécies redutoras no holoplasma e de servirem como doadores de elétrons nos processos floculares.

Na presença destes mesmos aminoácidos, ou de uma concentração elevada de H₂S, o nucleófilo de tipo 'C' seria facilmente obtido pela formilação de grupamentos amino na fração peptídica. O nucleófilo de tipo 'N', por outro lado, tem sua ação catalítica quase sempre ligada à incorporação do nitrogênio pelo sistema, e sua concentração dependeria da disponibilidade deste elemento no meio, sob forma de ácido carbâmico ou tiocarbâmico, que adicionariam facilmente aos α -cetoácidos constituintes das vias metabólicas.

Além destes efeitos, ligados ao eixo central do metabolismo, outro efeito estrutural importante, já mencionado alhures, e ligado sobretudo às vias expansivas e às vias de acumulação de materiais, é o

incremento das propriedades condensantes do meio na superfície micelar, devido à densidade de cargas das extremidades polares das moléculas anfífilas.

CATÁLISE ESTRUTURAL NO HÁBITO FLOCULAR



A evolução do metabolismo teria assim necessariamente, como ponto de partida, uma fase pré-enzimática (e também pré-ribozimática) com atividade catalítica inespecífica, isto é, dirigida a grupos funcionais, e não a substratos.

O surgimento de moléculas poliméricas com propriedades replicativas (os PFDE) ensejaria, mais adiante, o apossamento destas reações, ou seja, a vinculação da atividade catalítica com o conteúdo informacional destas moléculas.

O apossamento permitiria que a seleção natural passasse a agir, balizada pela competição entre os organismos - agora portadores de uma identidade genética - pelos recursos, e também pelas mudanças nas propriedades físico-químicas do meio.

Na competição pelos nutrientes, uma menor disponibilidade de nitrogênio e fósforo correspondeu a um aumento da capacidade de síntese e acúmulo de proteínas e ácidos nucléicos. A escassez progressiva de compostos reduzidos em solução, foi acompanhada pelo crescente domínio dos organismos sobre o poder redutor, através do controle das vias metabólicas.

Na aquisição de todos estes aperfeiçoamentos evolutivos, o efeito do jejum de recursos é invariavelmente o de favorecer as linhagens mais eficientes em sua captação e utilização.

Além da disponibilidade de matérias-primas, uma forte e constante pressão seletiva sobre o desenvolvimento das vias enzimáticas partiria da lenta alteração das propriedades físicas e químicas dos oceanos, especialmente de sua temperatura. O aumento das barreiras de energia livre de reação determinaria a formação de sucessivos gargalos nos processos metabólicos, evolutivamente solucionados pelo melhoramento da ação catalítica.

A transição tecnológica representada pela substituição das ribozimas do 'mundo do ARN' pelas enzimas protéicas, emprestando maior especificidade, maior atividade catalítica e a possibilidade de controles mais sofisticados, e culminando na própria superação de um padrão de funcionamento e no estabelecimento de uma nova forma de organização para os seres vivos, é a grande conquista da história da evolução do metabolismo.

Ao longo desta história, os sistemas enzimáticos foram sendo construídos por meio de aperfeiçoamentos gradativos, condicionados por seleção natural, que se sobrepuseram a um metabolismo nu, de origem telúrica, com o desenvolvimento de processos enzimáticos, estruturados ao longo de rotas preexistentes.

Se imaginarmos que este metabolismo se construiu a partir do fluxo de energia e da circulação de materiais na ecosfera, poderemos, tomando por base os processos conservados no metabolismo dos seres vivos atuais, e utilizando o princípio da congruência, aspirar conhecê-lo pormenorizadamente.

III.8 - A gênese da informação.

A natureza complexa da informação prescritiva contida no genoma, bem como a atenção dedicada nos últimos anos à sua catalogação e decodificação, têm sugerido freqüentemente que, também ao nos debruçarmos sobre o estudo das nossas origens, devemos enfocar primordialmente o problema da gênese da informação. A analogia usual é a de que o conteúdo de um livro interessa bem mais que o substrato físico onde esta informação é registrada.

Entretanto, esta analogia é apenas aparente, já que ao contrário do livro, o vínculo entre a informação e o seu suporte constitui o próprio cerne da existência biológica, pois comporta uma procedência recíproca e um referenciamento indissociável.

Além disto, o crescimento ulterior desta complexidade por meio da genética, da evolução e da seleção natural é bastante bem compreendido pela ciência.

Portanto, a questão da gênese da informação deve ser equacionada em termos da concepção de um sistema mínimo com as propriedades funcionais essenciais que o permitam evoluir de forma darwiniana. O argumento usual é a de que tais sistemas devem para isto, por sua vez, dominar desde o início um complexo metabolismo e a capacidade de reprodução.

Ao antecipar o advento dos fenômenos metabólicos em relação ao surgimento dos organismos, e incluindo entre estes fenômenos a polimerização com pareamento de bases nos PFDE, processo antecessor da reprodução, esta visão se inverte.

Deste modo, se um metabolismo geoquímico planetário precede os organismos, fornecendo-lhes os compostos necessários à sua constituição e funcionamento, e inclui os processos pelos quais estes compostos podem ser obtidos, basta-nos entender como a mensagem contida na fração PFDE, antecessora dos ácidos nucléicos, passa interagir com este metabolismo. Numa etapa posterior, os PFDE viriam a influenciar, e em seguida controlar, a

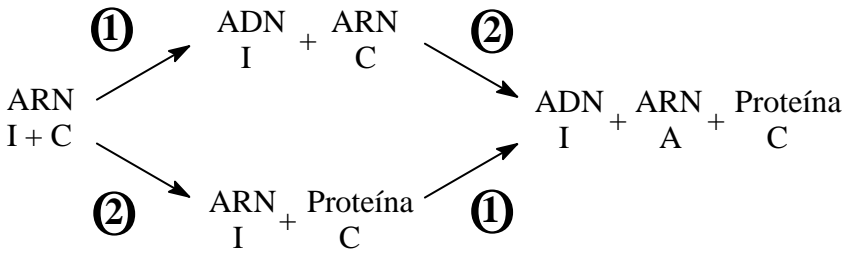
composição da fração peptídica, aperfeiçoando suas propriedades estruturais e cooptando-a para a regulação das vias metabólicas.

Como fatores precedentes e condicionantes do surgimento destes vínculos, é razoável postular, no hábito flocular, após uma fase de evolução não-darwiniana, orientada no sentido do aumento da estabilidade do flóculo, um período de evolução de tipo darwiniano para a fração PFDE aninhada em uma fração peptídica não-codificada implantada por sua vez na fração lipídica. Este segundo processo seria idêntico à evolução *in vitro* do ARN nu, descrita originalmente por SPIEGELMANN (1967) e já tendo sido objeto de extensos trabalhos subseqüentes.

A simulação de um processo evolutivo em nível molecular foi um dos fundamentos, juntamente com o descobrimento da atividade enzimática de fragmentos de ARN, as ribozimas, por CECH et al. (1981, 1986), para a proposição do 'mundo do ARN' (GILBERT, 1986).

O possível curso evolutivo seguido por este 'mundo do ARN', bem como as evidências em seu favor, foram discutidos detalhadamente por DWORKIN et al. (2003). A possibilidade, também aventada e considerada bastante improvável, de um mundo do ADN ainda anterior ao 'mundo do ARN', torna-se ainda mais inverossímil à luz de qualquer concepção congruente do metabolismo primitivo, entre outros motivos, porque os desoxirribonucleotídeos, matéria prima do ADN, são sempre sintetizados nos organismos a partir dos ribonucleotídeos, tijolos da estrutura do ARN.

Excluída esta possibilidade, as alternativas conducentes desde o 'mundo do ARN' ao moderno mundo ADN/ARN/proteína (onde o ADN armazena a informação, o ARN desempenha funções auxiliares e as proteínas atuam nos processos catalíticos) se apresentariam conforme ilustrado abaixo.



Esquema baseado em DWORKIN et al. (op. cit.) mostrando as rotas de evolução propostas a partir do 'mundo do ARN' para o mundo ARN/ADN/Proteína. As funções desempenhadas pelos polímeros são representadas pelas letras: I - Informacional, C - Catalítica e A - Auxiliar. As transições entre os esquemas metabólicos determinados pela aquisição de novos processos estão representadas por números contidos em círculos. O número 1 representa a capacidade de transcrição e o número 2 a de tradução.

O esquema presume transições súbitas, representadas por setas, em que ocorreria o apossamento das funções por um tipo distinto de material polimérico. Se o surgimento de uma cópia de segurança, ou duplicata, do genoma ARN sob forma de ADN pode ter ocorrido de forma relativamente rápida, é difícil dizer o mesmo com relação ao apossamento das funções catalíticas por parte das proteínas.

Isto porque a transcrição é um processo simples e pode ter se estabelecido como padrão em tempo comparativamente curto. A tradução, por outro lado, representa provavelmente o desfecho de uma longa história evolutiva da interação entre a fração PFDE (ou mais precisamente, o ARN) e a fração peptídica (cujos componentes, a rigor, só podem ser designados como proteínas após o completo desenvolvimento deste processo).

Uma primeira interação direta entre estas duas frações poderia ser, por exemplo, conforme sugerido por SZATHMÁRY (1993), a cooptação de aminoácidos ou pequenos fragmentos

peptídicos contendo funções ausentes nas ribozimas, para servirem como coenzimas.

É também importante lembrar que, além das funções catalíticas, os polipeptídeos (não-codificados) são capazes dos mesmos tipos de associações moleculares que conferem às proteínas sua função estrutural. Particularmente importante é a capacidade de juntar-se aos materiais lipídicos, graças aos aminoácidos que contêm cadeias laterais hidrofóbicas. A impossibilidade deste tipo de ligação com os PFDE faz com que a existência de uma fração peptídica intermediária, unindo as duas outras frações, seja virtualmente obrigatória.

Pode-se portanto propor que, ainda no hábito flocular, a fração PFDE, então já substancialmente semelhante ao ARN moderno, tenha evoluído no sentido de adotar estruturas que promovessem uma disposição da fração peptídica favorável à estabilidade do flóculo.

Neste caso, a primeira interação entre as frações teria como base a instrução para que os polipeptídeos sintetizados no flóculo contivessem, por exemplo, seqüências mais ou menos regularmente alternadas de aminoácidos com radicais polares e apolares, de forma a garantir uma aderência maior dos PFDE ao flóculo. Desde então a seleção natural poderia agir no sentido de conferir maior viabilidade ao sistema em que esta característica fosse reproduzida mais fielmente. A partir deste ancestral funcional das histonas, com o tempo, esta interação se tornaria mais e mais estreita. Mais adiante, o hábito reticular veria então o desenvolvimento de um completo domínio do genoma sobre a estrutura.

Esta etapa, que corresponde ao desenvolvimento da maquinaria do processo de tradução, teria sua evolução guiada inicialmente pelo aperfeiçoamento da morfologia das frações hidrofílicas e da configuração estrutural dos organismos.

A seleção natural começaria, assim, agindo diretamente sobre os PFDE (ou o ARN), em seguida sobre a fração peptídica

que lhe é imediatamente anexa, seja estruturalmente, seja funcionalmente.

Embora um detalhamento preciso destas etapas exija necessariamente a posse de conhecimentos empíricos a respeito da estrutura e da filogenia dos biopolímeros de características mais primitivas, a hipótese de que estes processos e estruturas surgiram da interação com uma ecosfera dinâmica, fundamentada nas interações reacionais do meio hipercarbônico, pode nos fornecer um novo enfoque, capaz de permitir a compreensão pormenorizada da emergência do controle do metabolismo e da reprodução.

A história da evolução do floculado, desde o hábito flocular até o hábito celular, é assim compatível com a idéia de que a ação da seleção natural nos primeiros estágios da vida corresponde a um apossamento da informação contida neste metabolismo geoquímico planetário, pelo ARN primitivo.

Esta informação viria então a constituir o cerne do genoma e teria permitido perpetuar nos seres vivos as transformações químicas e energéticas que caracterizavam a ecosfera primitiva.

III.9 - A evolução da ecosfera.

A história geológica da Terra, vista sob a perspectiva da biologia, compreende basicamente dois grandes intervalos de tempo, nitidamente diferenciados. O mais recente deles, o éon fanerozóico (do grego, 'vida aparente'), que compreende apenas um oitavo da extensão total de tempo decorrido desde a formação de nosso planeta, é aquele que permite ao paleontólogo acompanhar com grande detalhe a evolução morfológica dos organismos, ao longo das suas inúmeras subdivisões.

A primeira destas subdivisões é o período cambriano (540-500 mega-anos (Ma) atrás), caracterizado pelo súbito aparecimento de um riquíssimo registro fossilífero, contendo já todos os principais filos de metazoários existentes na atualidade. A presteza aparente com que

teria ocorrido esta chamada ‘explosão cambriana’ já foi bastante relativizada com a descoberta, a partir dos anos 1950, da fauna de Ediacara (575 Ma atrás), significativamente mais simples.

Mais recentemente fósseis de organismos datados de até 600 Ma atrás vêm sendo descritos (p.ex.; LI et al., 1998; XIAO e KNOLL, 2000). Estes achados estão de acordo com os dados obtidos pela filogenia molecular, situando o surgimento dos metazoários em torno de 1000 Ma atrás e a divergência de filos modernos como os artrópodes, equinodermas e moluscos entre 600 e 800 Ma atrás (BENTON e AYALA, 2003).

A estes descobrimentos recentes juntam-se aqueles já mencionados anteriormente, de épocas ainda mais remotas, sobre os quais recaem agora dúvidas quando à origem biológica. E também os estromatólitos, tradicionalmente considerados estruturas fósseis provenientes de formas de vida comunitária e igualmente questionados a este respeito (GROTZINGER e ROTHMAN, 1996).

A pouca certeza atinente a quase todas estas estruturas evidencia a extrema pobreza do registro fóssil do tempo anterior à ‘explosão cambriana’. O chamado ‘Pré-cambriano’ ou Criptozóico (do grego, ‘vida oculta’), que engloba os éons proterozóico, arqueano e priscoano, abarca também os primeiros sete oitavos do tempo geológico total.

Bem mais que as estruturas de possíveis microfósseis ou de suas formas comunitárias, o que tem fornecido à ciência os dados mais importantes sobre a vida pré-cambriana são os chamados fósseis moleculares, ou biomarcadores.

Dois tipos de produtos podem ser considerados fósseis moleculares; de um lado, compostos orgânicos que integraram a estrutura dos organismos primitivos, de outro, compostos orgânicos ou inorgânicos cuja composição isotópica foi influenciada pela ação daqueles seres vivos.

Dentre os tipos de materiais que compõem o mundo vivo, os únicos capazes de preservar por tanto tempo características inequívocas de sua natureza biológica são os lipídeos.

Embora submetidos a inúmeras transformações, seus esqueletos de carbono podem fornecer dados valiosos a respeito da evolução dos organismos. Particularmente informativo é o fato de que os três domínios taxonômicos: Eubacteria, Archaea e Eukarya, têm lipídeos de membrana com características próprias, passíveis de serem preservadas após sua transformação em hidrocarbonetos.

Entre os estudos de biomarcadores, sobressaem os de SUMMONS et al. (1999) e de BROCKS et al. (1999, 2003), pela sua atualidade, e também pela antiguidade das rochas onde se originaram, que excede em mais de um bilhão de anos a idade dos achados mais antigos até então conhecidos.

A descoberta, na piçarra do crato de Pilbara no oeste australiano, datada de 2,7 Ga atrás, de biomarcadores contendo 2 α -metil-hopanóides sugeriu de pronto a presença, naquele momento, de cianobactérias, e por conseguinte, da fotossíntese oxigênica, dado que a estrutura destas moléculas ocorre exclusivamente em organismos do grupo. Da mesma forma a presença do colestano e de outros esteranos presentes nos eucariotos fez supor que este grupo poderia surgido entre 500 milhões e 1 bilhão de anos antes do que é indicado pelo registro fóssil da linhagem.

Não existe, porém, uma relação necessária entre a produção dos precursores dos 2 α -metil-hopanóides e os maquinismos do processo de fotossíntese, e a formação destes compostos pode certamente preceder, na linhagem que conduziu às cianobactérias, a aquisição do fotoautotrofismo.

Do mesmo modo, nada impede que a produção de esteranos tenha surgido muito antes da consolidação do hábito eucarionte e do ancestral comum dos eucariotos, ainda que não tenha sobrevivido em muitas outras linhagens.

O que parece mais significativo, por outro lado, é que a síntese destes compostos, em todos os organismos, depende da oxidação do esqualeno pelo oxigênio molecular, o que está em conflito com a cronologia proposta nas idéias clássicas de atmosfera redutora ou

neutra, onde a oxigenação da atmosfera só poderia ter ocorrido aproximadamente 400 milhões de anos depois da formação das rochas de onde provêm.

A outra assinatura que os organismos podem deixar no ambiente, como testemunho de sua ação metabólica, é o fracionamento de isótopos.

A preferência pelo isótopo ^{12}C , comparativamente ao isótopo ^{13}C , que é característica exclusiva da atividade dos seres vivos, é também sinal inequívoco do mesmo tipo de reações que resultam na fixação de carbono nos materiais biológicos. O registro geológico evidencia sem margem de dúvida a atuação destes processos a partir de 3,8 Ga atrás, data de formação dos sedimentos mais antigos encontrados na Terra (SCHIDLowski, 1988, 2001).

Embora o conceito de um início não-celular torne impreciso designar estes métodos de assimilação do carbono como autotróficos, os isótopos de carbono avalizam, como marcadores biogeoquímicos, a idéia de que a biosfera pôde sempre contar com o carbono obtido por métodos congruentes, isto é, fixado por reações de carboxilação semelhantes às que operam nos organismos hodiernos. Da mesma forma exclui uma participação quantitativamente expressiva de compostos de carbono obtidos de fontes ‘prebióticas’, não-congruentes, conforme proposto pela hipótese heterotrófica.

A proposição de um advento tardio para a celularidade implica também que os fracionamentos isotópicos inerentes a processos de natureza respiratória, tais como a metanogênese e a redução bacteriana de sulfato, lhe sejam contemporâneos ou posteriores, já que a utilização generalizada de aceptores de elétrons mais fracos que o dióxigênio é uma conquista do hábito celular.

Com efeito, é somente a partir de 2,35 Ga atrás, que são detectados os fracionamentos em grande escala de isótopos do enxofre, passíveis de serem atribuídos com segurança à redução bacteriana de sulfato (CAMERON, 1982, 1987; HATTORI et al., 1983, 1985). Dentro desta perspectiva é um pouco mais complexo estabelecer uma datação para o surgimento da metanogênese, pois

seu registro confunde-se com os originados pelos múltiplos processos de fixação do carbono.

As primeiras etapas da evolução dos organismos foram condicionadas por um ambiente físico que passou, durante toda a era arqueana, por grandes transformações. O consumo progressivo do dióxido de carbono atmosférico pelos íons divalentes da litosfera, ocasionaria um aligeiramento da atmosfera e um decréscimo gradual da temperatura, além de um abrandamento das condições hipercarbônicas, que seriam seguidos posteriormente da extensiva formação de depósitos sedimentares de carbonatos. Este aparecimento tardio dos calcários e dolomitas está de acordo com a frequência relativamente pequena de registros geológicos arqueanos destes minerais, que se tornam entretanto mais abundantes nos períodos subseqüentes.

O fato de serem muito freqüentemente constituídos de estruturas de origem claramente biológica deu origem à crença de que o surgimento dos depósitos carbonados decorreria primariamente da atuação dos seres vivos. Aqui, também, parece óbvio que os organismos, longe de serem os responsáveis por uma transformação de tão grande vulto na composição da atmosfera e da litosfera, simplesmente se beneficiaram de uma reação tornada próxima ao equilíbrio para extraírem material estrutural agora barato - o que pode ter tido um papel extremamente relevante em sua evolução.

A partir do éon proterozóico o teor de dióxido de carbono torna-se suficientemente baixo para permitir alguns interlúdios glaciais, provavelmente revertidos pelos mecanismos de estabilização climática ligados ao ciclo do carbono, já descritos e mencionados em seções anteriores.

Inevitavelmente, a história do consumo de uma atmosfera rica em dióxido de carbono pela meteorização de íons nas superfícies continentais, e subseqüente formação de sedimentos carbonados, passíveis de reciclagem por metamorfismo, é também a história de uma grande 'titulação' em escala planetária, onde a quantidade de reagentes adicionados está sujeita a variações episódicas.

Mesmo a explosão cambriana, freqüentemente atribuída a uma modificação brusca nos níveis ambientais de oxigênio, poderia ter, como elemento fundamental, a vigência de um destes grandes ciclos.

O curso da neutralização dos cátions litosféricos pelo dióxido de carbono teria duas conseqüências: em primeiro lugar, a fácil geração de "partes duras" na composição estrutural dos organismos (esqueletogênese) e só mais tarde, a possibilidade de preservação destas estruturas, ocasionadas pela proximidade do ponto de equilíbrio em que os carbonatos alcalino-terrosos, insolúveis, tornam-se mais estáveis que os bicarbonatos, solúveis, no meio oceânico.

Mais importante, entretanto, é a evolução redox dos oceanos, destacando especialmente o balanço e a procedência dos agentes redutores e oxidantes ao longo da história da ecosfera.

Já discutimos a idéia de que, mesmo sob uma atmosfera rica em oxigênio, os oceanos seriam, em seu início, predominantemente redutores. Para isto contribuiriam o aporte de material litosférico e a baixa solubilidade do oxigênio.

As evidências de materiais oxidados procedentes do Arqueano e do estabelecimento precoce dos ciclos geoquímicos dos elementos redox-sensíveis demonstram, porém, que uma camada superficial de águas mais ricas em oxigênio e em compostos oxidados não tardou a se constituir.

Um oceano de natureza estratificada, comportando águas superficiais oxidadas e iluminadas, profundezas ricas em materiais redutores, limitadas por uma faixa intermediária de condições mistas, o quimióclino, deve assim ter marcado grande parte da história da vida em nosso planeta.

As provas incontestáveis da presença de ambientes euxínicos amplamente disseminados ainda durante o Proterozóico (SHEN et al., 2002, 2003), demonstram que o desenvolvimento dos oceanos ricos em oxigênio em toda sua profundidade como os que predominam atualmente foi, ao contrário do que se pensava, um processo lento e gradual.

Este período de retração dos ambientes redutores seria marcado por uma concentração excepcionalmente elevada de sulfetos nas águas profundas, segundo a proposição de CANFIELD (1998), para quem o Proterozóico teria constituído uma 'idade-média' na composição oceânica.

O início deste período seria marcado pela transição, ocorrida aproximadamente 1,8 Ga atrás, na natureza do precipitado subaquático oxidado, quando as formações ferríferas bandadas são substituídas pelo folhelho pirítico.

Em comum, os dois tipos de sedimentos oceânicos dependem, para sua formação, do aporte de ferro divalente, solúvel, e de sua oxidação e subsequente precipitação. Para a formação do folhelho pirítico, adicionalmente, é indispensável a presença do íon sulfeto no ambiente.

É até razoável a idéia, central ao modelo de CANFIELD, de que a meteorização oxidativa das piritas terrestres (seja pelo aumento dos níveis de O_2 , seja pela exposição de superfícies a sua ação) tenha, conforme proposto, em algum momento significado um incremento no aporte de sulfatos aos mares, onde seriam reduzidos a sulfetos. Parece difícil, porém, atribuir a isto uma modificação tão radical na natureza dos precipitados ferríferos oceânicos.

Em primeiro lugar, porque tal processo daria mais provavelmente origem a precipitados mistos, progressivamente enriquecidos em sulfetos ao longo da transição. Em segundo, porque é geoquimicamente pouco plausível que o oceano arqueano não contivesse já, desde o início, qualquer que fosse a composição da atmosfera, concentrações bastante expressivas de sulfetos.

As alterações na constituição do precipitado oceânico não refletem necessariamente modificações na composição química bruta dos oceanos. Por exemplo, uma mudança geral, mesmo de pequena monta, nas condições de temperatura ou de acidez da massa oceânica pode significar uma transição relativamente rápida e completa na natureza do precipitado, devido à alteração das áreas de estabilidade dos compostos solúveis e insolúveis do ferro. Temperaturas mais

baixas e menor acidez poderiam tornar impossível, por exemplo, a redissolução oxidativa da pirita e impediriam assim a conversão do ferro e do enxofre a seus estados de maior oxidação.

O oceano proterozóico de CANFIELD, representaria certamente uma transição, mas sem ruptura, com relação às condições vigentes no Arqueano.

A tendência constante em todo curso da evolução dos oceanos foi a da diminuição gradativa na disponibilidade, nas águas menos profundas, do poder redutor proveniente da crosta. Esta escassez progressiva, causada pelo arrefecimento das atividades vulcânica e tectônica, pela pavimentação dos oceanos com sedimento oxidado, e pela crescente solubilidade do oxigênio na água, teria sido acompanhada, em primeiro lugar, pela evolução da fotossíntese não-oxigênica, que garantia o melhor aproveitamento dos recursos mínguantes de poder redutor, graças ao auxílio da energia luminosa.

O processo de exaustão destes recursos acabará levando, por seleção natural, ao desenvolvimento da fotossíntese oxigênica, que depende de um doador de elétrons praticamente inesgotável: a água.

O poder redutor gerado pela fotossíntese logo substituirá o de origem litosférica em importância, tornando-se a principal fonte energética da biosfera.

Além disto, o resfriamento gradual dos mares terá como consequência a progressiva diminuição do teor de umidade atmosférica, reduzindo a produção do oxigênio de origem fotolítica. Após o surgimento da fotossíntese oxigênica, a importância quantitativa da geração do oxigênio de origem biológica aumentará paulatinamente.

Já examinamos o fato de que, em nossa ecosfera atual, são os organismos fotossintéticos que fornecem, às expensas da energia luminosa, o grosso dos compostos que ocupam as posições extremas da tabela de potenciais eletroquímicos. Vimos também que todos os organismos sobrevivem da energia auferida ao equilibrar pares de compostos situados nas várias posições desta tabela.

As proporções relativamente modestas do aporte abiótico de oxidantes e redutores na atualidade têm ofuscado sua provável importância no passado.

Sem que se negue a importância da fotossíntese na reposição do oxigênio molecular em nossa atmosfera atual, a hipótese de uma origem biológica primária viola o fato de que a produção simultânea de compostos redutores tornaria a crosta terrestre mais redutora que o manto subjacente, de onde ela procede. Isto porque a formação da atmosfera oxigênica e dos depósitos crustais de minerais oxidados, por intermédio da fotossíntese, exigiria a deposição de uma quantidade estequiometricamente equivalente de compostos reduzidos de carbono.

As rochas sedimentares, onde reside a maior parte deste carbono, apresentam-se entretanto, de um modo geral, bem mais oxidadas que as rochas ígneas e metamórficas de onde provêm.

O conteúdo total de carbono na biomassa, somado aos grandes depósitos concentrados de compostos reduzidos dos chamados 'combustíveis fósseis', corresponde apenas a pequenas frações do oxigênio contido na atmosfera.

VAN VALEN (1971) estimou que a combustão destes dois reservatórios de carbono reduzido consumiria apenas 0,1% e 1% do oxigênio atmosférico, respectivamente, como valores máximos.

Já BOLIN (1983) oferecendo-nos embora cifras mais elevadas, próximas a 1% e 2%, reforça igualmente a idéia de que a biosfera apresenta um desbalanço no sentido oxidante ainda mais acentuado que a crosta terrestre, e que esta, por sua vez, se encontra, de um modo geral, bastante mais oxidada que o manto.

O processo irreversível de oxidação que sofreu a crosta terrestre durante sua história é assim testemunha inquestionável de uma concomitante perda fotolítica de hidrogênio.

Note-se que o próprio manto, embora menos oxidado que a crosta, já é produto de um processo de oxidação ocorrido durante os primeiros 400 milhões de anos da história terrestre (DELANO, 2001). Embora a natureza exata dos mecanismos envolvidos seja objeto de

debate, a parece claro que a perda hidrodinâmica de hidrogênio no período, possivelmente favorecida por uma maior atividade solar na região do ultravioleta, tenha um papel preponderante, conforme evidenciado também pelo teor de gases nobres em nossa atmosfera.

Parece sensato que a oxidação da crosta tenha ocorrido graças à continuidade deste processo, capitaneada necessariamente pelo estabelecimento de uma atmosfera oxidante, já que o hidrogênio perdido nos períodos subsequentes seria, também necessariamente, procedente da fotólise do vapor d'água atmosférico. Houve esforços, porém, no sentido de provar que esta perda teria acontecido sem violar a premissa de atmosfera redutora.

Assim, para BRATERMAN et al. (1983), a foto-oxidação do íon ferroso nos oceanos responderia pelas formações ferríferas bandadas. Já para CATLING et al. (2001), o processo decorreria de uma ativa biosfera, rica em metanógenos. A perda de hidrogênio seria, neste caso, produto da fotólise atmosférica do metano biogênico.

Estas explicações são claramente menos parcimoniosas que a fotólise da água, e implicam um processo apenas transitório, fora do qual tampouco haveria uma oxidação da crosta. Além disto desembocam inelutavelmente numa atmosfera rica em oxigênio pelo consumo dos seus sorvedouros.

Têm contudo o mérito de reconhecer, ainda que de modo pouco explícito e sem exclusividade, o imperativo de um registro de perda de hidrogênio em grandes proporções, na justificação das condições oxidantes vigentes em nosso planeta.

A natureza das interações dos seres vivos entre si, e com relação a seu ambiente, pode também oferecer subsídios para uma melhor compreensão da história da oxidação irreversível das camadas superficiais da litosfera.

O estabelecimento e manutenção de uma ecosfera viável, fornecedora de todos os pré-requisitos materiais e energéticos necessários à evolução da vida organismal, é dependente da

ciclagem dos elementos biogênicos e das reações energeticamente favoráveis que a distinguem.

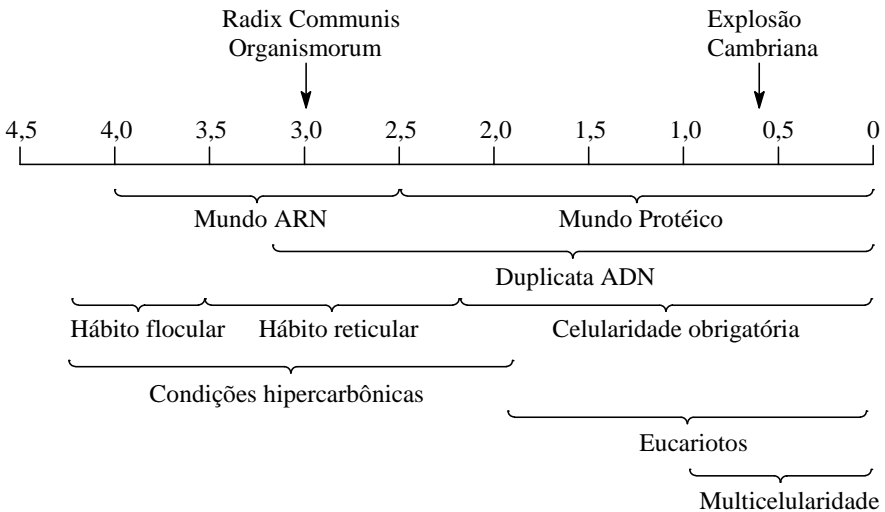
O menor grau de sofisticação dos sistemas biológicos primitivos, inevitavelmente, demandaria a possibilidade de utilização de reações de alta entalpia, que só podem ocorrer com a presença constante de fortes agentes oxidantes no meio.

E é somente sob uma atmosfera continuamente rica em oxigênio molecular que estes agentes oxidantes podem ter sido fornecidos, de modo confiável, aos processos vitais, permitindo a evolução das vias metabólicas.

Pela sua ampla e permanente disponibilidade, a formação de oxigênio por meio da fotólise atmosférica da água parece claramente ser o processo responsável, em caráter exclusivo, pelo grau de oxidação da crosta e da atmosfera terrestres.

E ainda mais do que isto, o único mecanismo capaz de gerar as condições indispensáveis para o surgimento e a evolução dos processos químicos que caracterizam a vida em nosso planeta.

EVENTOS CAPITAIS NA HISTORIA DA VIDA



IV – SUMMA.

*Every great advance in natural knowledge
has involved the absolute rejection of authority.*

THOMAS H. HUXLEY (1825-1895).

A elaboração de modelos que articulem o maior número possível de informações acerca da gênese da composição química e da estrutura funcional da ecosfera tem sido uma preocupação constante no questionamento científico da origem da vida.

A necessária utilidade de coordenar tais informações, não pode, no entanto, engessar a ciência em visões doutrinárias ou dogmáticas. Neste sentido, a quase-unanimidade de que desfrutaram a hipótese heterotrófica e o caráter redutor da atmosfera primitiva deve ser questionada.

O modelo aqui exposto constrói-se a partir do propósito de demonstrar que uma atmosfera redutora ou neutra não é, de forma nenhuma, pré-condição para o aparecimento do mundo orgânico.

A existência de oxigênio livre na atmosfera primitiva é completamente coerente com a nossa história planetária e está lastreada por robustas evidências geológicas. É também, sem qualquer dúvida, possível do ponto de vista químico, não constituindo obstáculo algum ao surgimento dos primeiros compostos orgânicos, podendo mesmo ser encarada como fator essencial ao desenvolvimento da riqueza e complexidade do mundo protobiológico.

É no aspecto bioquímico, porém, que sua importância se avulta. Ao lado da relevância de propiciar a formação da barreira de ozônio, protegendo a vida nascente da ação danosa dos raios ultravioleta, o oxigênio livre atmosférico pôde prover a biosfera, desde seu início, de um grande eixo funcional.

Longe de ser uma sopa amorfa de compostos orgânicos, já estaria portanto o oceano primitivo dotado de um dinamismo capaz de antecipar e possibilitar a evolução dos principais ciclos biogeoquímicos.

O fluxo de elétrons que parte da litosfera e atravessa os compartimentos hidrosférico e atmosférico, bombeado pela perda fotolítica de hidrogênio na alta atmosfera, é o fator central deste dinamismo, e faculta à química da vida uma amplitude qualitativa e espacial incomparavelmente maior que a permitida pela exploração de pequenos desequilíbrios geoquímicos de caráter local.

A concepção clássica, que preconiza um ambiente anóxico devido à instabilidade dos compostos orgânicos frente à oxidação, deveria assim ser substituída pela noção de que é precisamente em função desta instabilidade que são estruturados os processos energéticos que caracterizam o mundo vivo.

Com esta perspectiva, parece mesmo absurdo imaginar que um fenômeno como a vida tenha se desenvolvido sem estar associado a eficientes trocas de energia, que lhe são tão essenciais quanto sua própria constituição química.

E é dificilmente concebível, em nosso planeta, que estas trocas possam ter se viabilizado de forma diversa, pois somente a presença de oxigênio livre na atmosfera poderia, por sua capacidade de oxidar a matéria orgânica, prover a ecosfera primitiva de um grande pólo oxidativo, um aceptor universal de elétrons.

O fato de que podemos seguramente presumir, nos organismos primitivos, a existência de processos bem menos eficientes de utilização da energia sugere, de modo ainda mais certo, a necessidade um ambiente primordial dotado de amplas diferenças de potencial eletroquímico. Este entendimento, fundamentado no conceito darwiniano de que os sistemas biológicos tendem a tornar-se mais eficientes ao longo do tempo como resultado das mutações e da seleção natural, foi recentemente destacado por KIRSCHVINK e WEISS (2002) ao comentarem as considerações de GAIDOS et al. (1999) concernentes à importância

fundamental das trocas de energia como requisitos planetários para a existência da vida.

A perspectiva de uma ecosfera primordial balizada por fatores dinâmicos nos remete às idéias formuladas por VERNADSKI (1940), que se opôs à concepção "heterotrófica" defendida por OPARIN, julgando-a fundamentada numa falsa questão: a dúvida acerca da natureza dos primeiros seres vivos. Para VERNADSKI, não era concebível, do ponto de vista geoquímico, a existência de tipos metabólicos específicos isoladamente, já que nenhum deles poderia suprir todas as funções inerentes à vida. As funções básicas da biosfera deveriam, portanto, ser anteriores aos organismos.

Dentro de sua visão, por exemplo, as primeiras sínteses fotoquímicas abióticas já constituiriam um fotoautotrofismo incipiente. Do mesmo modo, quando a energia destas reações era utilizada para novas sínteses haveria aí um heterotrofismo incipiente.

Seguindo uma trilha semelhante, YCAS (1955), sugeriu que o advento dos organismos tivesse sido precedido pelo surgimento de ciclos não-organismais, com propriedades análogas aos ciclos metabólicos.

Tais opiniões, embora de caráter extremamente genérico, apontavam já de forma clara para a idéia de que a história da vida em nosso planeta não pode ser vista simplesmente como uma história dos organismos, mas sim a da evolução de um sistema integrado de trocas de energia e materiais.

Com relação aos materiais, sempre foi reconhecido que, sob o ponto de vista de sua composição química, toda a vida na Terra é essencialmente idêntica, ou seja: proteínas, ácidos nucléicos, lipídeos e glicídeos desempenham basicamente as mesmas funções em todos os organismos.

Já no que diz respeito às trocas de energia, as diferenças funcionais entre os hábitos metabólicos têm sido enfatizadas em detrimento do conceito de que os processos fundamentais do mundo biológico, sejam eles a respiração aeróbica ou anaeróbica, a

fermentação, ou os vários tipos de quimiossíntese e fotossíntese, estão todos vinculados a um princípio único, o da economia do poder redutor, ou seja, a valorização dos compostos reduzidos como recurso energético passível de acúmulo e dispêndio.

E é precisamente a ampla e permanente possibilidade de oxidação destes compostos, em dimensões planetárias, que pode ter dado sentido a esta economia e justificado a evolução concertada destes processos.

A utilidade e abrangência destes conceitos ficam evidentes ao questionarmos, por exemplo, o surgimento das reações da fase luminosa da fotossíntese, que demandam um nível de organização que parece ser, sobretudo no caso da fotossíntese oxigênica, inerente à constituição dos organismos.

Relembrando as concepções clássicas do ambiente oceânico durante o período arqueano, onde se postula que uma superpopulação de cianobactérias teria dado origem ao nosso ambiente oxidante, é difícil aceitar que num meio redutor aquoso, que é, por definição, aquele que contém doadores de elétrons melhores que a água, pudesse ter surgido uma pressão seletiva resultando num processo em que se exigisse a utilização da água como doador de elétrons.

Como podemos entender o desenvolvimento e a persistência, por muitas centenas de milhões de anos, de uma complexa maquinaria cuja única finalidade seria então a de “pagar caro” pelo que era barato? Acrescente-se a isto o imenso desperdício energético em que consistiria a fotossíntese oxigênica se os organismos que a utilizavam não pudessem consumir aerobicamente o carbono reduzido que estavam a produzir.

O escasseamento da disponibilidade de poder redutor na zona fótica parece ser a única explicação plausível sob um ponto de vista energético para justificar o desenvolvimento das fases luminodependentes dos processos fotossintéticos, e só pode ser explicado pela preexistência de uma atmosfera contendo oxigênio livre, e preferivelmente em grande concentração, se tivermos que

contrabalançar o influxo de íons redutores para a hidrosfera arqueana proveniente da litosfera, seja pela meteorização da crosta, seja pelo contacto direto com o magma.

A concepção de um modelo em que a vida é produto da circulação de materiais e de energia na ecosfera e que estes ciclos geoquímicos precedem a vida organismal é frontalmente contrária às noções clássicas.

Tradicionalmente, a criação da vida, ou biopoesse, tem sido vista como fato indistinguível da criação dos organismos e anterior ao desenvolvimento das vias metabólicas, que são tidas por consequência de uma evolução darwiniana.

Ainda nestas visões, os grandes ciclos biogeoquímicos só vêm a se instalar, como consequência da ação dos organismos sobre a biosfera, após o surgimento dos tipos metabólicos que deles participam.

Na hipótese heterotrófica – paradigma fundador das concepções clássicas de biopoesse –, por exemplo, os primeiros seres vivos, ao consumir os componentes orgânicos da “sopa” primordial, inventam o metabolismo fermentativo, que logo tornará a ecosfera rica no CO_2 que produzem como refugio. A seguir, pressionados pela exaustão dos recursos nutritivos abioticamente produzidos, inventam a fotossíntese, que teria enriquecido o grau de oxidação do meio ambiente, consumindo o CO_2 e produzindo, novamente como refugio, o O_2 . O oxigênio molecular começaria por oxidar o excesso de ferro divalente presente na hidrosfera e, só mais adiante, após o consumo deste sorvedouro, viria a se tornar um componente atmosférico importante. A partir deste fato torna-se possível a invenção da respiração aeróbica, que, consumindo o refugio da etapa anterior, permitirá uma radiação explosiva da vida, mormente a partir da criação do hábito eucarionte.

Embora muitos pontos desta seqüência tenham, à luz de novos conhecimentos, se tornado insustentáveis, esta lógica básica, propondo a emergência inicial de uma vida compartimentada, celular, que vai conquistando e modificando seu ambiente, tem

permeado até os nossos dias todo o questionamento a respeito da origem da vida.

Ao postular a atmosfera primitiva rica em oxigênio de origem fotolítica, e também em CO₂ de origem vulcânica, é tornada viável a concepção de uma ecosfera dinâmica, tangida por amplas diferenças de potencial eletroquímico, a anteceder e condicionar o aparecimento de uma circulação aeróbica planetária de materiais e energia.

Sob o aspecto termodinâmico, uma analogia simples com sistemas físicos bem conhecidos pode ilustrar a diferença fundamental entre as duas concepções. Quando uma massa d'água é aquecida por baixo, a diferença entre as temperaturas das porções inferior e superior resulta no estabelecimento de uma célula de convecção, um sistema organizado que favorece a condução mais eficiente do calor e a supressão do gradiente de temperatura.

Na natureza, o surgimento de sistemas organizados está sempre ligado à criação de estruturas capazes de dissipar energia (ou aumentar a entropia) de forma mais eficiente. É portanto difícil sustentar que a vida, um sistema organizado, definido de forma ampla por CHAISSON (2001) como uma "estrutura aberta e coerente mantida distante do equilíbrio por um fluxo de energia", tenha sido capaz de constituir-se antes dos fluxos de energia que a mantêm, e de criar diferenças de potencial eletroquímico antes de utilizá-las eficientemente.

A antecedência de ciclos geoquímicos baseados nas reações reversíveis de redução e oxidação dos elementos biogênicos, comparativamente ao aparecimento dos organismos representa por isto mesmo uma nova formulação para os primeiros capítulos da história do ambiente terrestre, compatível com os princípios gerais que determinam a criação de ordem na natureza.

Embora não decorra desta formulação uma seqüência rigorosamente determinista, os conceitos que a balizam permitem vislumbrar de modo lógico e progressivo a geração de ordem em

cada estágio da criação da ecosfera, demandando ao acaso uma contribuição bem modesta.

A criação da ecosfera, ou **ECOPOESE**, inclui e envolve o surgimento das principais vias metabólicas (TROFOPOESE). Este metabolismo de escala planetária precederá a emergência da vida organismal (ONTOPOESE), fornecendo seu substrato material e informando suas diretivas energéticas.

A proposição de uma aurora metabólica e aeróbica para a vida, traçada na reconstituição da trajetória do “não-vivo” em direção ao que podemos conceituar como “vida”, não ficará completa se não mencionarmos, ainda que brevemente, alguns ângulos adicionais, a partir dos quais a questão das nossas origens biológicas pode ser enfocada. Nestes campos, a extensa e variada quantidade de dados fornecida pelos avanços técnicos da biologia tem provocado um vigoroso questionamento ou mesmo a revisão de conceitos tradicionais sedimentados no saber científico.

Em primeiro lugar, a biologia celular, onde um melhor conhecimento da estrutura, organização e funcionalidade da célula levou DE DUVE (1990) a defender a idéia, inspirada nas proposições originais de BLOBEL (1980), de que o encapsulamento, isto é, a criação de um meio interno distinto de seu ambiente, devesse ser necessariamente precedido de habilidades metabólicas de uma razoável complexidade.

Assinalando o fato de que quaisquer vesículas formadas espontaneamente, como os lipossomas, estariam fadadas à morte imediata por inanição pela falta de contacto com o meio externo, DE DUVE propôs que somente um metabolismo protobiológico surgido num meio aberto, por ele chamado protocitosol, e já vinculado a controles genéticos, estaria pronto para este encapsulamento tardio e seria capaz de dar origem a uma célula com os seus requisitos mínimos de funcionamento.

Expôs também a importância de que este metabolismo, ou protometabolismo, apresentasse padrões congruentes com as vias

metabólicas atuais, condicionando o desenvolvimento do maquinário enzimático dos primeiros organismos.

O outro grande ângulo é o da biologia molecular e da genômica, onde a possibilidade de seqüenciamento dos genes e proteínas que compõem os organismos, tornou possível vislumbrar com maior precisão a árvore da vida, já implícita nas obras de LAMARCK e DARWIN, que sugeriam a existência de uma única espécie original, ou, no máximo, um pequeno número delas.

Esta idéia foi retomada mais detalhadamente por HAECKEL (1866), que, chamando atenção para a variedade crescente que as espécies adquirem no curso do processo evolutivo, e para a semelhança essencial que caracteriza o mundo vivo, sugeriu que a busca de nossas origens deveria direcionar-se ao conhecimento teórico do ancestral comum, por ele designado como *radix communis organismorum*, do qual toda a vida na Terra procederia.

O estudo comparado das seqüências gênicas de organismos pertencentes aos três domínios taxonômicos fundamentais do mundo biológico, tendo por base os mecanismos gerais de transferência de genes que determinariam as homologias existentes e sua distribuição entre os grupos, tem apresentado indícios crescentes de que a sua origem comum deve preceder a vida celular (WOESE, 1998, 2000, 2002; DOOLITTLE, 1999, 2000). Os dados recolhidos nestes estudos vêm progressivamente minando a idéia de que se poderia atribuir a um único organismo, geneticamente individualizado, a qualidade de ancestral comum universal.

A tese da conquista tardia do hábito celular é ainda reforçada pela probabilidade de um desenvolvimento independente dos componentes das membranas celulares em Archaea e Eubacteria, evidenciado pela conformação estereoquímica oposta dos esqueletos de glicerofosfato dos fosfolipídeos que as compõem (KOGA et al., 1998).

Além disto, no que diz respeito ao metabolismo energético, as recentes investigações das semelhanças entre os processos metabólicos nos vários organismos, e das homologias entre as

proteínas neles envolvidas, têm trazido fortes evidências da antiguidade dos processos aeróbicos e de sua anterioridade em relação aos processos fotossintéticos (CASTRESANA et al., 1994; CASTRESANA et al., 1995; CASTRESANA e SARASTE, 1995; SCHÄFER et al. 1996; WAGNER et al., 1998; CASTRESANA e MOREIRA, 1999, CASTRESANA, 2001).

Mais ainda, a árvore filogenética das linhagens bacterianas, elaborada com base no seu seqüenciamento genômico integral, evidencia que as cianobactérias foram uma das últimas linhagens a se ramificar a partir do tronco comum bacteriano, tornando inverossímil a idéia de que o oxigênio gerado por elas tenha sido responsável pela precipitação das formações ferríferas bandadas (BLANK, 2002, 2004).

Outra proposição do presente modelo é chamar atenção para a importância da contribuição da litosfera ao surgimento do mundo orgânico, tanto como fator ativo na manutenção das características físico-químicas globais da ecosfera primitiva como no papel de fonte de alguns dos compostos fundamentais para o funcionamento do maquinário de sínteses protobiológicas.

A partir do momento em que os olhos da ciência se voltaram para os compostos supostamente sintetizados no meio atmosférico, este aporte passou a ser sistematicamente negligenciado, restando à crosta terrestre até hoje somente as funções de servir de suporte nas sínteses de cadeias poliméricas ou de fornecer sítios catalíticos ou ambientes oportunos para explicar esta ou aquela transformação prebiótica.

No passado, porém, a contribuição litosférica teve apreciação bem mais ampla, tendo, por exemplo, o próprio VERNADSKI (1931) defendido a possibilidade de que a reação dos carbetos com a água tivesse tido um papel fundamental na formação do mundo orgânico, apoiado nos estudos de BERTHELOT (1866) e MENDELEIEV (1877).

Estas idéias, entretanto, acabaram servindo de base para que OPARIN argumentasse, equivocadamente, em defesa da presença de hidrocarbonetos abiogênicos como constituintes importantes da

atmosfera primitiva. As crescentes evidências contrárias a esta tese têm provocado uma busca exaustiva de fontes alternativas de materiais orgânicos que, curiosamente, parece ainda não ter contemplado a fonte litosférica com a devida atenção.

Finalmente, a maneira pela qual os fatores ambientais determinados por este modelo podem ter condicionado a formação da complexidade química do mundo protobiológico permitindo as primeiras etapas da evolução dos organismos vivos, é objeto de um estudo sistemático, embora forçosamente superficial e em alguns aspectos talvez, bastante especulativo.

São enfocados os ciclos de materiais e de energia na biosfera, assim como as características físico-químicas dos componentes do ambiente primitivo, que se articulam com propostas originais acerca da origem da quiralidade, da fosforilação oxidativa e da catálise enzimática. Uma melhor compreensão destes tópicos pode apontar novas diretrizes de investigação na questão básica de como as funcionalidades inerentes à vida - as vias metabólicas, economia de materiais e de energia redutora, e a replicação - surgem e são incorporadas de modo progressivo à realidade estrutural dos organismos.

V – PERSPECTIVAS EXPERIMENTAIS.

...nous pouvons, dis-je, prétendre à former de nouveau toutes les matières qui se sont développées depuis l'origine des choses, à les former dans les mêmes conditions, en vertu des mêmes lois, par les mêmes forces que la nature fait concourir à leur formation.

[LA SYNTHÈSE CHIMIQUE, Alcan, Paris, p. 277 (1887)].

MARCELIN BERTHELOT (1826-1907).

Os conhecimentos obtidos nos últimos duzentos anos a respeito da constituição química da matéria viva constituem, sem a menor dúvida, um dos maiores triunfos da história da ciência. Basicamente, este progresso deveu-se ao desenvolvimento de métodos experimentais - sintéticos e analíticos - permitindo, não somente a descrição físico-química de seus componentes, como também a natureza da sua interação com tecidos e organismos vivos.

Um primeiro passo significativo nesta marcha foi a síntese da uréia a partir do cianato de amônio, em 1828 por WÖHLER (1800-1882), que deitou por terra a idéia de que os materiais que compõem os organismos só poderiam ser sintetizados com a intermediação de uma 'força vital'. Um a um, estes compostos foram sendo sintetizados, alguns facilmente, outros somente após muitas décadas de tentativas, e também muitos milhares de outros a eles relacionados. A química orgânica assim surgida, passa a definir-se, já em meados do século XIX, não mais por sua conexão histórica com o estudo da matéria viva, mas por sua característica estrutural mais relevante: a utilização do carbono como seu elemento essencial.

Outro passo da maior importância foram os estudos de BÜCHNER (1860 -1917) evidenciando que os processos pelos quais os organismos realizavam as suas transformações químicas não dependiam tampouco de sua integridade física. Os catalisadores de origem biológica que guiavam estes processos - as enzimas - poderiam ser isolados, purificados, e sua ação podia ser estudada fora do sistema vivo de onde procediam.

A grande complexidade estrutural destas moléculas não impediu que, durante o século XX, os bioquímicos se entregassem à tarefa de desvendar a complexa interação entre elas e seus substratos, e assim lograssem elucidar o intrincado funcionamento do metabolismo.

Mais recentemente, porém, o estudo mecanístico dos sistemas enzimáticos evidenciou que, apesar do seu grande grau de especificidade e de sua suscetibilidade a controles externos, as reações por eles catalisadas são essencialmente idênticas a reações orgânicas já há muito conhecidas, em que se utilizam reagentes bem mais simples.

Embora o desenvolvimento do grau de sofisticação destes sistemas enzimáticos possa ser facilmente compreendido no contexto das leis que regem a evolução dos organismos, as condições em que surgiram inicialmente não são, de maneira nenhuma, óbvias.

A idéia de que o metabolismo evoluiu seguindo um padrão congruente pode, entretanto, constituir um bom guia na abordagem experimental das vias metabólicas primordiais.

De um ponto de vista puramente químico, as questões fundamentais a que se deve dirigir esta experimentação, são três, a serem discutidas a seguir, recapitulando muito brevemente e referenciando a concepção hipercarbônica do meio primitivo proposta no texto principal:

- 1) Qual a origem do material orgânico primitivo?
- 2) Quais são os mecanismos responsáveis pela condensação e agregação deste material, contrariando a tendência entrópica à diluição e à hidrólise ?
- 3) A que se deve a exclusividade enantiomérica das moléculas quirais contidas na matéria viva?

É essencial a uma concepção congruente da ecosfera primitiva a existência da possibilidade de fixação do carbono. A redução direta do dióxido de carbono está fora dos domínios da química aquosa. A formação de compostos orgânicos a partir do dióxido de carbono dependeria da adição deste composto a material orgânico pré-existente (carboxilação), e subsequente redução, como ocorre nos organismos modernos.

Poucos materiais orgânicos são passíveis de serem gerados de fontes inorgânicas nas condições de alta temperatura vigentes nos primeiros milhões de anos desde a formação da Terra. Este aporte primário estaria restrito a uns poucos compostos, principalmente hidrocarbonetos, procedentes da hidrólise de compostos minerais contendo carbono. A possibilidade mais interessante neste sentido é o acetileno que, submetido à hidratação e à carboxilação poderia fornecer os ácidos pirúvico e oxalacético, materiais que ocupam uma posição central nas vias metabólicas (Cap. II.2).

A hidratação procederia, talvez, de acordo com a reação de KUTSCHEROFF. Dada a baixíssima atividade catalítica dos sais de magnésio nesta reação, pode-se imaginar a ação de outros íons metálicos divalentes. Por outro lado, a participação de um centro ativo contendo sulfeto de tungstênio em enzimas que utilizam o acetileno como substrato (ROSNER e SCHINK, 1995), bem como a atividade frente a ele demonstrada pelas nitrogenases, que contêm núcleos com sulfetos de ferro, vanádio e molibdênio, sugerem a ação dos sulfetos de metais de transição nesta etapa.

A etapa de carboxilação procederia segundo os mecanismos de α - e β - carboxilação que foram discutidos (Cap. II.9).

A fixação do carbono sobre os materiais procedentes do aporte primário dependeria de condições carboxilantes e redutoras. Os requisitos catalíticos necessários ao estabelecimento de uma via de fixação utilizando o ciclo de KREBS reverso foram também analisados anteriormente, dada a importância deste processo, que permitiria o pronto acesso a todos os compostos pertencentes ao núcleo central do metabolismo (Cap. II.10).

A agregação da matéria orgânica e a formação de compostos condensados num meio aquoso diluído, que poderia ter coberto a quase totalidade da superfície terrestre, pode ser atribuída a uma série de fatores, todos eles compatíveis com esta concepção do ambiente primitivo e do material biológico primordial, mas cuja

importância relativa só poderia ser determinada por meio de extensiva experimentação.

Em primeiro lugar, o fator mais genérico, seria a alteração da atividade de água do meio oceânico, devida à maior concentração atmosférica de dióxido de carbono, e as alterações em sua composição que disto decorreriam (Caps. II.3 e II.7).

Provavelmente mais importantes são os fatores ligados à formação dos agregados coloidais, onde a menor entropia é compensada pela diminuição da energia causada pela separação de cargas no meio polar aquoso. Do mesmo modo, a energia necessária à formação de compostos anfifílicos em sua superfície, pode proceder da estabilidade adicional que estes emprestam à micela. Um mecanismo plausível para isto, a exclusão micelar de água, mediada pela formação de tioácidos graxos, está descrito com mais detalhe no texto (Cap. III.3).

Outro fator ligado ao estado coloidal, e decorrente de sua estabilização pela presença de compostos anfifílicos na superfície micelar, é a possibilidade de uma ação catalítica devida à concentração local de cargas.

Há ainda fatores cinéticos, como a formação de tioácidos graças à maior concentração de sulfeto de hidrogênio nas regiões mais redutoras da hidrosfera, e fatores mecanísticos a afetar grupos específicos de compostos tais como os polipeptídeos, que poderiam ser facilmente gerados devido à N-carboxilação dos aminoácidos (ou aminodiácidos) de que procederiam (Cap. II.11).

Por fim, origem da exclusividade enantiomérica das moléculas que compõem os organismos modernos é aqui atribuída, não à natureza quiral do material orgânico primitivo, mas à utilização de um processo quirogênico de formação dos polipeptídeos (Cap. II.11). Bastaria assim um iniciador quiral, tal como um N-acilaminoácido opticamente ativo, para dar origem a um polipeptídeo homoquiral num meio contendo aminoácidos racêmicos ou aminodiácidos, em condições tais que os seus grupamentos amino pudessem estar carboxilados.

VI – REFERÊNCIAS.

- Ahrens, T.J., O'Keefe, J.D., Lange, M.A., (1989). Formation of atmospheres during accretion of the terrestrial planets. In: S.K. Atreya, J.B.Pollack & M.S.Matthews (eds.), Origin and evolution of planetary and satellite atmospheres. University of Arizona Press, Tucson, Arizona, p. 328-385.
- Anandarajah, K., Kiefer, P.M., Donohoe, B.S., Copley, S.D., (2000). Recruitment of a double bond isomerase to serve as a reductive dehalogenase during biodegradation of pentachlorophenol. *Biochemistry*, V39 (N18) : 5303-5311.
- Anbar, A.D., Knoll, A.H., (2002). Proterozoic ocean chemistry and evolution: a bioinorganic bridge? *Science*, 297 : 1137-1142.

- Anders, E., Owen, T., (1977). Mars and Earth: Origin and abundance of volatiles. *Science*, 198 (4316) : 453-465.
- Arndt, N.T., (1999). Why was flood volcanism on submerged continental platforms so common in the Precambrian? *Precambrian Research*, 97 : 155-164.
- Arrhenius, S., (1910). Die Atmosphären der Planeten. *Ann. d. Naturphil.*, vol. 9. Citado em: Kuiper, G.P. (op. cit.).
- Barnicoat, A.C., Henderson, I.H.C., Knipe, R.J., Yardley, B.W.D., Napier, R.W., Fox, N.P.C., Kenyon, A.K., Muntingh, D.J., Strydom, D., Winkler, K.S., Lawrence, S.R., Cornford, C., (1997). Hydrothermal gold mineralization in the Witwatersrand basin. *Nature*, 386 : 820-824.
- Battino, R., Rettich, T.R., Tominaga, T., (1983). The solubility of Oxygen and Ozone in liquids. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 12 (2) : 163-178.
- Battino, R., Evans, F.D., Danforth, W.F., (1968). The solubilities of seven gases in olive oil with reference to theories of transport through cell membranes. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 45 : 830-833.
- Benner, S.A., Ellington, A.D., Tauer, A., (1989). Modern metabolism as a palimpsest of the RNA world. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 86 : 7054-7058.
- Benton, M.J., Ayala, F.J., (2003). Dating the tree of life. *Science*, 300(5626) : 1698-1700.
- Berkner, L.V., Marshall, L.C., (1965). On the origin and rise of oxygen concentration in the Earth's atmosphere. *J. Atmos. Sci.*, 22 : 225-261.
- Bernal, J.D., (1951). *The Physical Basis of Life*. Routledge and Kegan Paul, Londres.
- Berthelot, M., (1866). Sur l'origine des carbures et des combustibles minéraux. *Ann. Chim. et Phys.*, 4e série, 9 : 481-483.
- Beukes, N.J., Dorland, H., Gutzmer, J., Nedachi, M., Ohmoto, H., (2002). Tropical laterites, life on land, and the history of atmospheric oxygen in the Paleoproterozoic. *Geology*, 30 : 491-494.

- Blank, C., (2002). Could cyanobacteria have provided the source of oxidants for banded iron formation? Apresentação à reunião anual da Geological Society of America. Sessão 169 N° 8. Denver. Colorado. http://gsa.confex.com/gsa/2002AM/finalprogram/abstract_46069.htm
- Blank, C.E., (2004). Evolutionary timing of the origins of mesophilic sulphate reduction and oxygenic photosynthesis: a phylogenomic dating approach. *Geobiology*, 2 (1) : 1-20.
- Blobel, G., (1980). Intracellular protein topogenesis. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 77 : 1496-1500.
- Blöchel, E., Keller, M., Wächtershäuser, G., Stetter, K.O., (1992). Reactions depending on iron sulfide and linking geochemistry with biochemistry. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 89 : 8117-8120.
- Bolin, B. (1983). The carbon cycle. In: *Scope 21, The major biogeochemical cycles and their interactions*. Eds. B. Bolin, R.B. Cook, p. 41-45.
- Bouveault, L., (1896). Sur un procédé de synthèse d'aldehydes et d'acides aromatiques au moyen du chlorure d'aluminium. *Bull. Soc. Chim. Paris (III)*, 15 : 1014-1021.
- Bouveault, L., (1897). Sur les acides glyoxyliques de la série aromatique. *Bull. Soc. Chim. Paris (III)*, 17 : 363-372.
- Brandes, J.A., Boctor, N.Z., Cody, G.D., Cooper, B.A., Hazen, R.M., Yoder Jr., H.S., (1998). Abiotic nitrogen reduction on the early Earth. *Nature*, 395 : 365-367.
- Brasier, M.D., Green, O.R., Jephcoat, A.P., Kleppe, A.K., Van Kranendonk, M.J., Lindsay, J., Steele, A., Grassineau, N.V., (2002). Questioning the evidence for the Earth's oldest fossils. *Nature*, 416 : 76-81.
- Brasier, M., Green, O., Lindsay, J., Steele, A., (2004). Earth's oldest (~ 3.5 Ga) fossils and the 'Early Eden hypothesis': Questioning the evidence. *Origins of life and evolution of the biosphere*, 34 : 257-269.

- Braterman, P.S., Cairns-Smith, A.G., Sloper, R.W., (1983). Photo-oxidation of hydrated Fe^{2+} - significance for banded iron formations. *Nature*, 303 : 163-164.
- Breslow, R., (1958). On the mechanism of Thiamine action. IV. Evidence from studies on model systems. *J. Am. Chem. Soc.*, 80 : 3719-3726.
- Breslow, R., (1962). The mechanism of Thiamine action. Predictions from model experiments. *Ann. New York Acad. Sci.*, 98 : 445-452.
- Brinkmann, R.T., (1969). Dissociation of water vapor and evolution of oxygen in the terrestrial atmosphere. *J. Geophys. Res.*, Vol. 74 (23) : 5355-5368.
- Brocks, J.J., Logan, G.A., Buick, R., Summons, R.E., (1999). Archean molecular fossils and the early rise of eukaryotes. *Science*, 285 : 1033-1036.
- Brocks, J.J., Buick, R., Summons, R.E., Logan, G.A., (2003). A reconstruction of archean biological diversity based on molecular fossils from the 2.78 to 2.45 billion-year-old Mount Bruce Supergroup, Hamersley Basin, Western Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67(22) : 4321-4335.
- Broda, E., Peschek, G.A., (1983). Nitrogen fixation as evidence for the reducing nature of the early atmosphere. *Biosystems*, 16 : 1-8.
- Brown, H., (1952). Rare gases and the formation of the Earth's atmosphere. In: *The atmospheres of the Earth and Planets*, (G.P.Kuiper Ed.), 2nd Ed., 258 - 266. University of Chicago Press. Chicago.
- Brunner, H., (2000). Pharmazie-relevante enantioselektive Katalysen - von den Modellen zu den Wirkstoffen. Teilprojekt B2. Naproxen-Derivate durch enantioselektive Decarboxylierung. Statusbericht FORKAT II, Juni 2000 : 80-93.
- Brunner, H., Schmidt, P., (2000). Asymmetrische Katalyse, 134. Naproxen-Derivate durch enantioselektive Decarboxylierung. *Z. Naturforsch.*, 55 b, 369-372.

- Buchanan B.B., Arnon D.I., (1990). A reverse Krebs cycle in photosynthesis: Consensus at last. *Photosynthesis Research*, 24 : 47-53.
- Buick, R., Dunlop, J.S.R., (1990). Evaporites of early archean age from the Warrawoona group, North Pole, Western Australia. *Sedimentology*, 37: 247-277.
- Burgess, B.K., Lowe, D.J., (1996). Mechanism of molybdenum nitrogenase. *Chem. Rev.*, 96 : 2983-3011.
- Calvin, M., (1960). Evolution of enzymes and the photosynthetic apparatus. In: *Aspects of the origin of life* (M. Florkin Ed.), 124-131. Pergamon Press. Oxford.
- Cameron, E.M., (1982). Sulphate and sulphate reduction in early Precambrian oceans. *Nature*. 296: 145-148.
- Cameron, E.M., Hattori, K., (1987). Archean sulfur cycle: evidence from sulphate minerals and isotopically fractionated sulphides in Superior Province, Canada. *Chemical Geology*, 65 : 341-358.
- Canfield, D.E., (1998). A model for proterozoic ocean chemistry. *Nature*, 396 : 450-453.
- Canfield, D.E., Habicht, K.S., Thamdrup, B., (2000). The archean sulfur cycle and the early history of atmospheric oxygen. *Science*, 288 : 658-661.
- Canil, D., (1997). Vanadium partitioning and the oxidation state of archean komatiite magmas. *Nature*, 389 : 842-845.
- Canil, D., (1999). Vanadium partitioning between orthopyroxene, spinel and silicate melt and the redox states of mantle source regions for primary magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63 : 557-572.
- Canil, D., (2002). Vanadium in peridotites, mantle redox and tectonic environments: Archean to present. *Earth and Planetary Science Letters*, 195 : 75-90.
- Canuto, V.M., Levine, J.S., Augustsson, T.R., Imhoff, C.L., (1982). UV radiation from the young Sun and oxygen and ozone

- levels in the prebiological palaeoatmosphere. *Nature*, 296 : 816-820.
- Canuto, V.M., Levine, J.S., Augustsson, T.R., Imhoff, C.L., (1983). Oxygen and ozone in the early Earth's atmosphere. *Precambrian Res.*, 20 : 109-120.
- Carver, J.H., (1981). Prebiotic atmospheric oxygen levels. *Nature*, 292 : 136-138.
- Castresana, J., Lubben, M., Saraste, M., Higgins, D.G., (1994). Evolution of cytochrome oxidase, an enzyme older than atmospheric oxygen. *EMBO. J.*, 13(11) : 2516-2525.
- Castresana, J., Lubben, M., Saraste, M., (1995). New archaeobacterial genes coding for redox proteins: implications for the evolution of aerobic metabolism. *J. Mol. Biol.*, 250(2) : 202-210.
- Castresana, J., Saraste, M., (1995). Evolution of energetic metabolism: the respiration early hypothesis. *Trends Biochem. Sci.*, 20(11) : 443-448.
- Castresana, J., Moreira D., (1999). Respiratory chains in the last common ancestor of living organisms. *J. Mol. Evol.*, 49(4) : 453-60.
- Castresana, J., (2001). Comparative genomics and bioenergetics. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1506 : 147-162.
- Cataldo, F., (2003). Organic matter formed from hydrolysis of metal carbides of the iron peak of cosmic elemental abundance. *International Journal of Astrobiology*, 2 (1): 51-63.
- Catling D.C., Zahnle K.J., McKay C.P., (2001). Biogenic Methane, Hydrogen escape, and the irreversible oxidation of early Earth. *Science* 293 : 839-43.
- Cech, T.R., Zaugg, A.J., Grabowski, P.J., (1981). In vitro splicing of the ribosomal RNA precursor of *Tetrahymena*: involvement of a guanosine nucleotide in the excision of the intervening sequence. *Cell*, 27 : 487-496.
- Cech, T.R., (1986). RNA as an enzyme. *Sci. Am.* 255(5) : 64-75.
- Cech, T.R., Bass, B. L., (1986). Biological catalysis by RNA. *Annu. Rev. Biochem.*, 55 : 599-629.

- Chaisson, E.J., (2001). *Cosmic Evolution: The Rise of Complexity in Nature*. Harvard University Press, Cambridge.
- Chapman, D.J., Schopf, J.W., (1983). Biological and biochemical effects of the development of an aerobic environment, in: *Earth's Earliest Biosphere: Its Origin and Evolution*, J. W. Schopf, ed., Princeton University Press, Princeton, N.J., 302-320.
- Clemmey, H., Badham, N., (1982). Oxygen in the precambrian atmosphere: An evaluation of the geological evidence. *Geology*, 10 : 141-145.
- Cloud, P.E., (1973). Paleoecological significance of the banded iron formations. *Econ. Geol.*, 68 : 1135-1143.
- Copley, S. D., (2000). Evolution of a metabolic pathway for degradation of a toxic xenobiotic: the patchwork approach. *Trends in Biochemical Sciences*, 25(6) : 261-265.
- Davidson, C. F., (1963). The precambrian atmosphere. *Nature*, 197 : 893-894.
- Davidson, C.F., (1964). Uranium in ancient conglomerates. *Economic Geology*, 59 : 168-194.
- Davidson, C.F., (1965). Geochemical aspects of atmospheric evolution. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 53 : 1194-1205.
- De Duve, C., (1987). Selection by differential molecular survival: a possible mechanism of early chemical evolution. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 84 : 8253-8256.
- De Duve, C., (1988). Prebiotic syntheses and the mechanism of early chemical evolution. In: Kleinhauf, H., Von Döhren, H., Jaenicke, L. (eds.). *The roots of modern biochemistry: Fritz Lipmann's squiggle and its consequences*. Walter de Gruyter. Berlin. pp. 881-894.
- De Duve, C., (1990). *Construire une cellule : essai sur la nature et l'origine de la vie*, InterEditions.
- Degani, C., Halmann, M., (1967). Chemical evolution of carbohydrate metabolism. *Nature*, 216 (5121) : 1207.

- Delano, J.W., (2001). Redox history of the Earth's interior since ~3900 Ma: Implications for prebiotic molecules. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 31 (4-5) : 311-341.
- Dimroth, E., Kimberley, M.M., (1976). Precambrian atmospheric oxygen: Evidence in the sedimentary distributions of carbon, sulfur, uranium and iron. *Canadian Journal of Earth Science*, 13 : 1161-1185.
- Dimroth, E., Lichtblau, A.P., (1978). Oxygen in the archean ocean: comparison of ferric oxide crusts on archean and cainozoic pillow basalts. *Neues Jahrb. Mineral.*, 133 : 1-22.
- Doolittle, W.F., (1999). Lateral gene transfer, genome surveys, and the phylogeny of prokaryotes. *Science*, 286 : 1443a.
- Doolittle, W.F., (1999). Rethinking the Origin of Eukaryotes. *Biol. Bull.*, 196 : 378-380.
- Doolittle, W.F., (2000). The nature of the universal ancestor and the evolution of the proteome. *Curr. Opin. Struct. Biol.*, 10 : 355-358.
- Dörr, M., Kassbohrer, J., Grunert, R., Kreisel, G., Brand, W.A., Werner, R.A., Geilmann, H., Apfel, C., Robl, C., Weigand, W., (2003). A possible prebiotic formation of ammonia from dinitrogen on iron sulfide surfaces. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 42(13) : 1540-1543.
- Dworkin, J.P., Lazcano, A., Miller, S.L., (2003). The roads to and from the RNA world. *Jour. Theor. Biol.*, 222 : 127-134.
- Eady, R.R., (1996). Structure function relationships of alternative nitrogenases. *Chem. Rev.*, 96 : 3013-3030.
- Eschenmoser, A., Dobler, M., (1992). Warum Pentose- und nicht Hexose- Nucleinsäuren? Teil I) Einleitung und Problemstellung. Konformationsanalyse für Oligonucleotidketten aus 2'-3'-Deoxyglycopyranosyl-bausteinen ('Homo-DNS') sowie betrachtungen zur konformation von A- und B-DNS. *Helv. Chim. Acta*, 75 : 218-259.
- Eschenmoser, A., (1999). Chemical ethiology of nucleic acid structure. *Science*, 284 : 2118-2124.

- Farquhar, J., Bao, H., Thiemens, M., (2000). Atmospheric influence of Earth's earliest sulfur cycle. *Science*, 289 : 756-758.
- Finkbeiner, H. L., Stiles, M., (1963). Chelation as a driving force in organic reactions. IV. Synthesis of α -nitro acids by control of the carboxylation-decarboxylation equilibrium. *J. Am. Chem. Soc.*, 85 : 616-622.
- Finkbeiner, H.L., Wagner, G.W., (1963). Chelation as a driving force in organic reactions. V. Preparation of α -nitro esters through the carboxylation of nitroparaffins. *J. Org. Chem.*, 28 : 215-217.
- Finkbeiner, H.L., (1964). Chelation as a driving force in organic reactions. A generic synthesis of amino acids by the carboxylation and alkylation of 3-Phenylhydantoin. *J. Am. Chem. Soc.*, 86 : 961-962.
- Finkbeiner, H.L., (1965). The carboxylation of 3-phenyl-2,4-oxazolidinedione. *J. Am. Chem. Soc.*, 87 : 4588-4592.
- Finkbeiner, H.L., (1965). The carboxylation of hydantoins. *J. Org. Chem.*, 30 : 3414-3419.
- Fischer, A.G., (1965). Fossils, early life, and atmospheric history. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 53 : 1205-1121.
- Gaffey, M.J., (1997). The early solar system. In: *Origins of life and evolution of the biosphere*, 27 : 187-203.
- Gaidos, E.J., Nealson, K.H., Kirschvink, J.L., (1999). Life in Ice-Covered Oceans. *Science*, 284 : 1631-1633.
- García Ruiz, J.M., Carnerup, A.M., Christy, A.G., Welham, N.J., Hyde, S.T., (2002). Morphology: an ambiguous indicator of biogenicity. *Astrobiology*, 2 : 353-369.
- García Ruiz, J.M. , Hyde, S.T., Carnerup, A.M., Christy, A.G., Van Kranendonk, M.J., Welham, N.J., (2003). Self-assembled silica-carbonate structures and detection of ancient microfossils. *Science*, 302 : 1194-1197.

- Gay, A.L., Grandstaff, D.E., (1980). Chemistry and mineralogy of precambrian paleosols at Elliot Lake, Ontario, Canada. *Precambrian Res.*, 12 : 349-373.
- Gilbert, W., (1986). The RNA world. *Nature*, 319 : 618.
- Goldschmidt, V.M., (1933). Grundlagen der quantitativen Geochemie. *Fortschritte Mineral. Krist. Petrog.*, 17 : 112-156.
- Graedel, T. E., Sackmann, I. J., Boothroyd, A. I., (1991). Early solar mass loss: a potential solution to the weak Sun paradox. *Geophys. Res. Lett.*, 18 : 1881-1884.
- Grandstaff, D.E., (1980). Origin of uraniferous conglomerates at Elliot Lake, Canada and Witwatersrand, South Africa: implications for oxygen in the precambrian atmosphere. *Precambrian Res.*, 13 : 1-26.
- Granick, S., (1950). The structural and functional relationships between heme and chlorophyll. *Harvey Lectures*, 44 : 220-245.
- Granick, S., (1957). Speculations on the origin and evolution of photosynthesis. *Ann. New York Acad. Sci.*, 69 : 292-308.
- Granick, S., (1965). Evolution of heme and chlorophyll. In: *Evolving genes and proteins*. V. Bryson and H. J. Vogel (ed.). Academic Press, New York, pp. 67-88.
- Grotzinger, J.P., (1989). Facies and evolution of precambrian carbonate depositional systems: emergence of the modern platform archetype, in: Crevello, P.D., Wilson, J.L., et al., eds., *Controls on carbonate platform and basin development: Soc. Econ. Paleont. Mineral*, 79-106.
- Grotzinger, J.P., Kasting, J.F., (1993). New constraints on precambrian ocean composition. *Jour. Geol.*, 101 : 235-243.
- Grotzinger, J.P., Rothman, D.H., (1996). An abiotic model for stromatolite morphogenesis. *Nature*, 383 : 423-425.
- Haeckel, E., (1866). *Generelle Morphologie der Organismen*. Berlin, Alemanha.
- Haldane, J.B.S., (1928). The origin of life. *Rationalist Annual*. 148 et seq..

- Hamilton, W. B., (1998). Archean magmatism and deformation were not products of plate tectonics. *Precambrian Res.*, 91:143-179.
- Harteck, P., Jensen, J.H.D., (1948). Über den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre. *Zeitschifte für Naturforschung*, 3a : 591.
- Hattori, K., Krouse, H.R., Campbell, F.A., (1983). The start of sulfur oxidation in continental environments: about 2.2×10^9 years ago. *Science*, 221 : 549-551.
- Hattori, K., Campbell, F.A., Krouse, H.R., (1985). Sulphur isotope abundances in sedimentary rocks, relevance to the evolution of the Precambrian atmosphere. *Geochemistry International*, 22 : 97-115.
- Hitz, T.H., Luisi, P.L., (2004). Spontaneous onset of homochirality in oligopeptide chains generated in the polymerization of N-carboxyanhydride amino acids in water. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 34 : 93-110.
- Hoffman, P.F., Ranalli, G., (1988). Archean oceanic flake tectonics. *Geophys. Res. Let.*, 15 : 1077-1080.
- Holland, H.D., (1962). Model for the evolution of the Earth's atmosphere, In: E.A.J. Engel, H.L. James, B.F. Leonard, *Petrologic Studies: A volume to honor A.F. Buddington*, 447 - 477, *Geol. Soc. Am.*, New York.
- Horiuti, J., (1931). *Sci. Papers. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo)*, 17 : 125-264.
- Horowitz, N.H., (1945). On the evolution of biochemical syntheses. *Proc Natl Acad Sci U.S.A.*, 31 : 153-157.
- Horowitz, N.H., (1965). The evolution of biochemical syntheses – retrospect and prospect. In: *Evolving genes and proteins*. V. Bryson and H. J. Vogel (ed.). New York: Academic Press, pp. 15-23.
- Huang, S.S., (1959). Occurrence of life in the universe. *American Scientist*, 47 : 397-402.
- Hunten, D.M., (1973). The escape of light gases from planetary atmospheres. *J. Atmos. Sci.*, 30 : 1481-1494.

- Hunten, D.M., (1993). Atmospheric evolution of the terrestrial planets. *Science*, 259 : 915-920.
- Hunten, D.M., Donahue, T.M., Walker, J.C.G., Kasting, J.F., (1989). Escape of atmospheres and loss of water. In: S.K. Atreya, J.B.Pollack & M.S.Matthews (eds.), *Origin and evolution of planetary and satellite atmospheres*. University of Arizona Press, Tucson, Arizona, p. 386-422.
- Ingersoll, A.P., (1969). The runaway greenhouse. A history of water in Venus. *J. Atmos. Sci.*, 26 : 1191-1198.
- Jeans, J.H., (1916). *Dynamical Theory of Gases*, Cambridge University Press.
- Jenkins, W.P., (1968). Free energies of hydrolysis and decarboxylation. In: *Handbook of Biochemistry*, H. Sober (ed.), Chemical Rubber Co., Cleveland, J144-J149.
- Jensen, R.A., (1976). Enzyme recruitment in evolution of new function. *Annu. Rev. Microbiol.* , 30 : 409-25.
- Kasting, J. F., (1982). Stability of ammonia in the primitive terrestrial atmosphere. *Jour. Geophys. Res.*, 87 : 3091-3098.
- Kasting, J.F., (1984). The evolution of the prebiotic atmosphere. *Origins of life*, 14 : 75-82.
- Kasting, J.F., Ackermann, T.P., (1986). Climatic consequences of very high carbon dioxide levels in the Earth's early atmosphere. *Science*, 234 : 1383-1385.
- Kasting, J.F., Ackermann, T.P., (1987). Earth's early atmosphere. *Science*, 235 (4787) : 415-415.
- Kasting, J.F., (1988). Runaway and moist greenhouse atmospheres and the evolution of Earth and Venus. *Icarus*, 74 : 472-494.
- Kasting, J.F., Toon, O.B., (1989). Climate evolution on the terrestrial planets. In: S.K. Atreya, J.B.Pollack & M.S.Matthews (eds.), *Origin and evolution of planetary and satellite atmospheres*. University of Arizona Press, Tucson, Arizona, p. 423-449.
- Kasting, J.F., Egglar, D.H., Raeburn, S.R., (1993). Mantle redox evolution and the oxidation state of the archean atmosphere, *J. Geol.*, 101 : 245-257.

- Kasting, J.F., (1993). Earth's early atmosphere. *Science*, 259 : 920-926.
- Kasting, J.F., (1995). O₂ concentrations in dense primitive atmospheres: commentary. *Planet. Space Sci.*, 43 : 11-13.
- Kasting, J.F., (1997). Habitable zones around low mass stars and the search for extraterrestrial life. *Origins of life and evolution of the biosphere*, 27 : 291-307.
- Kasting, J.F., (1997). Warming early Earth and Mars. *Science*, 276 : 1213-1215.
- Kempe, S., Degens, E.T., (1985). An early soda ocean? *Chem. Geology*, 53 : 95-108.
- Kenyon, J., Ross, W.A., (1951). The mechanism of the decarboxylation of substituted malonic acid derivatives. *J. Chem. Soc.*, 12 : 3407-3411.
- Kenyon, J., Ross, W.A., (1952). A new reaction mechanism for the Marckwald asymmetric synthesis. *J. Chem. Soc.*, 6 : 2307-2310.
- Kimberley, M.M., Dimroth, E., (1976). Basic similarity of archean to subsequent atmospheric and hydrospheric compositions as evidenced in the distributions of sedimentary carbon, sulfur, uranium and iron. In: *The Early History of the Earth*, B.F. Windley (ed.) Wiley-Interscience, London, p. 579-586.
- Kirschvink, J.L., Weiss, B.P., (2002). Mars, panspermia, and the origin of life: Where did it all begin? *Palaeontologia electronica*, 4, 2, editorial 2. (<http://palaeo-electronica.org>)
- Knauth, L.P., (1992). Origin and diagenesis of cherts: an isotopic perspective. In: N. Clauer and S. Chaudhuri (eds.) *Isotopic Signatures and Sedimentary Records, Lecture Notes in Earth Sciences #43*, Springer-Verlag, N.Y. pp. 123-152.
- Knauth, L.P., Lowe, D.R., (2003). High archean climatic temperature inferred from oxygen isotope geochemistry of cherts in the 3.5 Ga Swaziland Supergroup, South Africa. *Bull. Geol. Soc. Am.*, 115 : 566-580.

- Koga, Y., Kyuragi, T., Nishihara, M., Sone, N., (1998). Did archaeal and bacterial cells arise independently from noncellular precursors? A hypothesis stating that the advent of membrane phospholipid with enantiomeric glycerophosphate backbones caused the separation of the two lines of descent. *J. Mol. Evol.*, 46: 54-63.
- Kokubu, N., Mayeda, T., Urey, H.C., (1961). Deuterium content of minerals, rocks and liquid inclusions from rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 21 : 247-256.
- Kropotkin, P. N., (1960). The geological conditions for the appearance of life on Earth, and the problems of petroleum genesis. In: *Aspects of the origin of life* (M. Florkin Ed.), 63-73. Pergamon Press. Oxford.
- Kuhn, W.R., Atreya, S.K., (1979). Ammonia photolysis and the greenhouse effect in the primordial atmosphere of the Earth. *Icarus*, 37 : 207-213.
- Kuiper, G.P., (1952). Planetary atmospheres and their origin. In: *The atmospheres of the earth and planets*, (G.P.Kuiper Ed.), 2nd Ed., 306-405. University of Chicago Press. Chicago.
- Kutscheroff, M.G. (1881). Über eine neue Methode direkter Addition von Wasser (Hydratation) an die Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 14 : 1540-1542.
- Kutscheroff, M.G. (1909). Über die Hydratation der Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe durch Cadmium-, Zink- und Magnesiumsalze. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 42 : 2759-2762.
- Lasaga, A.C., Ohmoto, H., (2002). The oxygen geochemical cycle: Dynamics and stability. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66 (3) : 361-381.
- Law, J.D.M., Phillips, G.N., Myers, R.E., (2002). Relevance of the archaean atmosphere to the genesis of Banded Iron Formations. *The Australasian Institute of Mining and Metallurgy. Iron Ore 2002 - Conference Proceedings. Paper n. 207018.*

- Lazcano Araujo, A., Oró, J., (1981). Cometary material and the origins of life on Earth. In: Comets and the origins of life. C. Ponnamparuma. Dordecht, Riedel, p.191.
- Lazcano, A., Miller, S.L., (1996). The origin and early evolution of life: prebiotic chemistry, the pre-RNA world, and time. *Cell*, 85 : 793-798.
- Lazcano, A., Miller, S.L., (1999). On the origin of metabolic pathways. *J. Mol. Evol.*, 49 : 424-431.
- Lederberg, J., (1965). Signs of life: Criterion-system of exobiology. *Nature*, 207 : 9-13.
- Li, C.W., Chen, J.Y., Hua, T.E., (1998). Precambrian sponges with cellular structures. *Science*, 279 : 879-882.
- Linke, W.F., (1965). Solubilities. *Inorganic and Metal-Organic Compounds* (4th ed.), Vol. 2. American Chem. Soc., Washington, D.C.
- Lowenstein, T.K., (2001). Oscillations in phanerozoic seawater chemistry: Evidence from fluid inclusions. *Science*, 294 : 1086-1088.
- Maizels, N., Weiner, A.M., (1994). Phylogeny from function: Evidence from the molecular fossil record that tRNA originated in replication, not translation. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 91 : 6729-6734.
- Marckwald, W., (1904). Über asymmetrische Synthese. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 37 : 349-354.
- Marckwald, W., (1904). Über asymmetrische Synthese. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 37 : 1368-1370.
- Mason, B., (1952). *Principles of Geochemistry*. John Wiley & Sons, p. 41.
- Matsui, T., Abe, Y., (1986). Evolution of an impact-induced atmosphere and magma ocean on the accreting Earth. *Nature*, 319 : 303-305.
- Matsui, T., Abe Y., (1986). Impact-induced atmospheres and oceans on Earth and Venus. *Nature*, 322 : 526-528.

- McLennan, S.M., Taylor, S.R., (1980). Th and U in sedimentary rocks: crustal evolution and sedimentary recycling. *Nature* (London), 285 : 621-624.
- Mehta, N.G., (1986). An alternative view of the origin of life. *Nature*, 324 : 415-416.
- Mendeleiev, D., (1877). L'origine du pétrole. *Revue Scientifique*. 2e Sér. (VIII), 409-416.
- Miller, S.L., (1953). Production of amino acids under possible primitive Earth conditions. *Science*, 117 : 528-529.
- Miller, S.L., Urey, H.C., (1959). Organic compounds synthesised on the primitive Earth. *Science*, 130 : 245-251.
- Mojzsis, S.J., Arrhenius, G., McKeegan, K.D., Harrison, T.M., Nutman, A.P., Friend, C.R.L., (1996). Evidence for life on Earth before 3800 million years ago. *Nature*, 384 : 55-59.
- Morowitz, H.J., Kostelnik, J.D., Yang, J., Cody, G.D., (2000). The origin of intermediary metabolism. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, 97 (14) : 7704-7708.
- Morse, J.W., Mackenzie, F.T., (1998). Hadean ocean carbonate geochemistry. *Aquatic Geochemistry*, 4 : 301-319.
- Mysels, K.J., (1955). Textbook errors: The solubility of gases in liquids. *J. Chem. Ed.*, 32 : 399.
- Narlikar, G.J., Herschlag, D., (1997). Mechanistic aspects of enzymatic catalysis: Lessons from comparison of RNA and protein enzymes. *Annu. Rev. Biochem.*, 66 : 19-59.
- Navarro-González, R., Molina, M. J., Molina, L.T. , (1998). Nitrogen fixation by volcanic lightning in the early Earth. *Geophys. Res. Lett.*, 25, 16 : 3123.
- Newman, M.J., Rood, R.T., (1977). Implications of solar evolution for the Earth's early atmosphere. *Science*, 198: 1035-1037.
- Ohmoto, H., (1996). Evidence in pre-2.2 Ga paleosols for the early evolution of atmospheric oxygen and terrestrial biota. *Geology*, 24 : 1135-1138.
- Ohmoto, H., (1997). When did the Earth's atmosphere become oxidic? *The Geochemical News*, 12-13, 26-27.

- Ohmoto, H., (1999). Redox state of the Archean atmosphere: Evidence from detrital heavy metals in ca. 3250-2750 Ma sandstones from Pilbara craton, Australia. *Geology*, 27 (12) : 1151-1152.
- Ohmoto, H., (1999). Does siderite constrain the pCO₂ and pO₂ levels of the Archean atmosphere?. Apresentação à Ninth Annual V.M. Goldschmidt Conference. <http://www.lpi.usra.edu/meetings/gold/99/pdf/7273.pdf>
- Ohmoto, H., Yamaguchi, K.E., Watanabe, Y., Naraoka, H., Kakegawa, T., Lasaga, A.C., (2001), Geochemical evidence for oxygenated Archean oceans. Apresentação ao Earth System Processes - Global Meeting. Sessão nº T1. Edimburgo, Escócia. http://gsa.confex.com/gsa/2001ESP/final_program/abstract_7459.htm.
- Ohmoto, H., Lasaga, A.C., (2001). Modeling the long-term evolution of atmospheric oxygen and carbon dioxide., Apresentação ao Earth System Processes - Global Meeting. Sessão nº G1. Edimburgo, Escócia. http://gsa.confex.com/gsa/2001ESP/final_program/abstract_7457.htm.
- Ohmoto, H., Watanabe, Y., Kumazawa, K., (2004). Evidence from massive siderite beds for a CO₂-rich atmosphere before ~ 1.8 billion years ago. *Nature*, 429 : 395-399.
- Ohmoto, H., (2004). The Archean atmosphere, hydrosphere and biosphere. In: *The Precambrian Earth: Tempos and events in Precambrian time*. Eds: P.G. Eriksson, W. Altermann, D.R. Nelson, W.U. Mueller, O. Catuneanu. Elsevier, *Developments in Precambrian Geology* 12 : 361-388.
- Ohmoto, H., Watanabe, Y., (2005). Geologic evidence for the early developments of an oxygenated atmosphere, sulfate-rich oceans, and diverse marine- and terrestrial biospheres. Apresentação à conferência anual da Geological Society of America .Sessão T11(2). http://gsa.confex.com/gsa/2005ESP/finalprogram/abstract_88737.htm
- Ohmoto, H., Watanabe, Y., Ikemi, I., (2005). The absence of mass independent fractionation of sulfur isotopes in Archean

- sedimentary rocks: An insignificant phenomenon?. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Special Supplement, Abstracts of the 15th Annual V. M. Goldschmidt Conference, Moscow, Idaho, U.S.A., p. A450.
- Oparin, A.I., (1938). *A origem da vida*. Edição norte-americana de 1953. Dover Publications Inc., Nova Iorque, E.U.A.
- Orgel, L.E., (2000). Self-organizing biochemical cycles. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 97 (23) : 12503-12507.
- Oró, J., (1961). Comets and the formation of biochemical compounds on the primitive Earth. *Nature*, 190 : 389-390.
- Osipow, L.I., (1962). *Surface Chemistry*. Rheinhold Publishing Corporation, Nova Iorque, E.U.A.
- Owen, T., Cess, R.D., Ramanathan, V., (1979). Enhanced CO₂ greenhouse to compensate for reduced solar luminosity on Earth. *Nature*, 277 : 640-642.
- Palmer, J.A., Phillips, G.N., McCarthy, T.S., (1987). The nature of the precambrian atmosphere and its relevance to archaean gold mineralization, in: Ho, S.E., and Groves, D.I., eds., *Recent advances in understanding precambrian gold deposits*. Geology Department and Extension, University Western Australia, Publication 11: 327-340.
- Palmer, J.A., Phillips, G.N., McCarthy, T.S., (1989). Paleosols and their relevance to precambrian atmospheric composition. *Journal of Geology*, 97 : 77-92, 764-766.
- Pavlov, A.A., Kasting, J.F., Brown, L.L., Rages, K.A. , Freedman, R., (2000). Greenhouse warming by CH₄ in the atmosphere of early Earth. *J. Geophys. Res.*, 105(5) : 11981-11990.
- Pepin, R.O., (1989). Atmospheric compositions: key similarities and differences. In: S.K. Atreya, J.B.Pollack & M.S.Matthews (eds.), *Origin and evolution of planetary and satellite atmospheres*. University of Arizona Press, p. 291-305.
- Peretó, J.G., Velasco, A.M., Becerra, A., Lazcano, A., (1999). Comparative biochemistry of CO₂ fixation and the evolution of autotrophy. *International Microbiol.*, 2 : 3-10.

- Phillips, G. N., Myers, R. E., Palmer, J. A., (1987). Problems with the placer model for Witwatersrand gold. *Geology*, 15 : 1027-1030.
- Phillips G.N., Dong, G., (1994). Chert-plus-pyrite pebbles in Witwatersrand goldfields. *International Geology Reviews*, 36 : 65-71.
- Phillips, G.N., Law, J.D.M., (1997). Hydrothermal origin for Witwatersrand gold. *Society of Economic Geologists Newsletter*, 31 : 1, 26-33.
- Phillips, G.N., Law, J.D.M., (2000). Witwatersrand gold fields: geology, genesis and exploration. *Society of Economic Geologists, Reviews in Economic Geology*, 13 : 439-500.
- Phillips, G. N., Law, J. D. M., Myers, R. E., (2001). Is the redox state of the archaean atmosphere constrained? *Soc. Econ. Geol. Newsl.*, 47 : 1, 9-18.
- Pinto, J.P., Gladstone, C.R., Yung, Y.L., (1980). Photochemical production of formaldehyde in the Earth's primitive atmosphere. *Science*, 210 : 183-185.
- Pourbaix, M., de Zoubov, N., van Muylder, J., (1963). *Atlas d'Équilibres Electrochimiques à 25 °C*, Gauthier-Villars, Paris.
- Pringle, J.W.S., (1953). The origin of life. *Symposia of the Society for Experimental Biology, Number VII, Evolution*. Cambridge University Press, 1-21.
- Rosenqvist, J., Chassefière, E., (1995). Inorganic Chemistry of O₂ in a dense primitive atmosphere. *Planet Space Sci.*, 43 : 3-10.
- Rosing, M.T., Frei, R., (2004). U-rich archaean sea-floor sediments from Greenland - indications of > 3700 Ma oxygenic photosynthesis. *Earth and Planetary Science Letters*, 217 : 237-244.
- Rosner, B.M., Schink, B., (1995). Purification and characterization of acetylene hydratase of *Pelobacter acetylenicus*, a tungsten iron-sulfur protein. *J. Bacteriol.*, 177 (20) : 5767-5772.

- Rubey, W.W., (1951). Geologic history of sea water: an attempt to state the problem. *Bull. Geological Society America*, 62 : 1111-1148.
- Rubey, W.W., (1955). Development of the hydrosphere and atmosphere, with special reference to the probable composition of the early atmosphere. *Geol. Soc. Amer. Spec. Paper.*, 62 : 631-650.
- Ryder, G., (2003). Bombardment of the hadean Earth: wholesome or deleterious? *Astrobiology*, 3 : 3-6.
- Rye, R., Kuo P.H., Holland H.D., (1995). Atmospheric carbon dioxide concentrations before 2.2 billion years ago. *Nature*, 378 : 603-605.
- Sagan, C., Chyba, C., (1997). The early faint Sun paradox: Organic shielding of ultraviolet-labile greenhouse gases. *Science*, 276 (5316) : 1217-1221.
- Sato, M., (1960). Geochemical environments in terms of Eh and pH. *Econ. Geology*, 55 : 928-961.
- Schäfer, G., Purschke, W., Schmidt, C.L., (1996). On the origin of respiration: electron transport proteins from archaea to man. *FEMS Microbiol. Rev.*, 18:173–188.
- Schidlowski, M., (1988). A 3,800-million-year isotopic record of life from carbon in sedimentary rocks. *Nature*, 333 : 313-318.
- Schidlowski, M., (2001). Carbon isotopes as biogeochemical recorders of life over 3.8 Ga of Earth history: evolution of a concept. *Precambrian Research*, 106 : 117-134.
- Schilling, G., (2001). New model shows Sun was a hot young star. *Science*, 293 : 2188-2189.
- Schoonen M.A.A., Xu, Y., (2001). Nitrogen reduction under hydrothermal vent conditions: implications for the prebiotic synthesis of C-H-O-N compounds. *Astrobiology*, 1(2) : 133-140.
- Schopf, J.W., (1993). Microfossils of the early archean apex chert: New evidence for the antiquity of life. *Science*, 260: 640-646.

- Schwartzman, D., Lineweaver, C.H., (2003). Precambrian surface temperatures and molecular phylogeny. In: R. Norris, C. Oliver & F. Stootman (eds.) *Bioastronomy 2002: Life Among the Stars* IAU Symposium 213, Astronomical Society of the Pacific, San Francisco, 355-358.
- Schwartzman, D., Lineweaver, C.H., (2004). The hyperthermophilic origin of life revisited. *Biochem. Soc. Trans.*, 32 : 168-171.
- Seidell, A., (1940). *Solubilities of inorganic and metal organic compounds*. Van Nostrand.
- Selsis, F., Despois, D., Parisot, J-P., (2002). Signature of life on exoplanets: Can Darwin produce false positive detections? *Astron. Astrophys.*, 388 : 985-1003.
- Sheldon, N.D., Retallack, G.J., Reed, M.H., (2001). Siderite-iron-silicate equilibria in paleosols as an atmospheric CO₂ paleobarometer or paleoproductivity index? *Apresentação ao Earth System Processes - Global Meeting. Sessão nº G3. Edimburgo, Escócia.* http://gsa.confex.com/gsa/2001ESP/final/program/abstract_7571.htm.
- Shen, Y., Canfield, D.E., Knoll, A.H., (2002). Middle Proterozoic ocean chemistry: evidence from the McArthur Basin, Northern Australia. *American Journal of Science*, 302 : 81-109.
- Shen, Y., Knoll, A.H., Walter, M.R., (2003). Evidence for low sulphate and anoxia in a mid-Proterozoic basin. *Nature*, 423 : 632-635.
- Sleep, N. H., Zahnle, K., Neuhoff, P.S., (2001). Initiation of clement surface conditions on the earliest Earth. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, 98 (7) : 3666-3672.
- Sleep, N.H., Zahnle, K., (2001). Carbon dioxide cycling and implications for climate on ancient Earth. *J. Geophys. Res.*, 106 : 1373-1399.
- Smith, E., Morowitz, H.J., (2004). Universality in intermediary metabolism. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, 101(36) : 13168-13173.

- Spiegelman, S., (1967). An in vitro analysis of a replicating molecule. *Amer. Scient.*, 55 : 221-264.
- Stevenson, D.J., (1983). The nature of the Earth prior to the oldest known rock: the hadean Earth. In: J.W. Schopf, *Earth's earliest biosphere: Its origin and evolution*: 32-40, Princeton University Press, Princeton, New Jersey.
- Stiles, M., Finkbeiner, H.L., (1959). Chelation as a driving force in synthesis. A new route to α -nitro acids and α -amino acids. *J. Am. Chem. Soc.*, 81 : 505-506.
- Stiles, M., (1959). Chelation as a driving force in synthesis. II. Use of magnesium methyl carbonate in the carboxylation and alkylation of ketones. *J. Am. Chem. Soc.*, 81 : 2598-2599.
- Stiles, M., (1960). Participation of chelating metals in carboxylation reactions. *Ann. New York Acad. Sci.*, 88 : 332-340.
- Stoney G.J., (1900). The escape of gases from planetary atmospheres according to the kinetic theory. *Astophys. J.*, 11 : 251-258.
- Summers, D.P., (2005). Ammonia formation by the reduction of nitrite/nitrate by FeS: Ammonia formation under acidic conditions. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 35 (4) : 299-312.
- Summons, J.R., Jahnke, L.L., Hope, J.M., Logan, G.A., (1999). 2-Methylhopanoids as biomarkers for cyanobacterial oxygenic photosynthesis. *Nature*, 400 : 554-557.
- Szathmáry, E., (1993). Coding coenzyme handles: A hypothesis for the origin of the genetic code. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 90 : 9916-9920.
- Tammann, G., (1924). Die entstehung des freien Sauerstoffs der Luft. *Zeitschifte für physikalische Chemie*, 110 : 17-22.
- Towe, K.M., (1978). Early Precambrian oxygen: a case against photosynthesis. *Nature*, 274 : 657-661.
- Towe, K.M., (1981). Environmental conditions surrounding the origin and early archean evolution of life: a hypothesis. *Precambrian Res.*, 16 : 1-10.

- Towe, K.M., (1983). Precambrian atmospheric oxygen and banded iron formations. A delayed ocean model. *Precambrian Res.*, 21 : 161-170.
- Towe, K.M., (1985). Habitability of the Earth. Clues from the physiology of nitrogen fixation and photosynthesis. *Origins of Life*, 15 : 235-250.
- Towe, K.M., (1987). Earth's early atmosphere. *Science*, 235 (4787) : 415-415.
- Towe, K.M., (1990). Aerobic respiration in the Archean? *Nature*, 348 : 54-56.
- Towe, K.M., (1991). Aerobic carbon cycling and cerium oxidation: significance for archean oxygen levels and banded iron-formation deposition. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology (Global and Planetary Change Section)*, 97 : 113-123.
- Towe, K.M., (1994). Earth's early atmosphere: constraints and opportunities for early evolution, in: S. Bengtson (Ed.), *Early Life on Earth*, Columbia University Press, New York, p. 36-47.
- Towe, K.M., (1996). Environmental oxygen conditions during the origin and early evolution of life. *Adv. Space Res.*, 18 (12) : 7-15.
- Towe, K.M., (2000). The archean atmosphere and sedimentary sulfides. *Science*, 289 : 1297-1298.
- Towe, K.M., (2001). On the origins of photosynthesis. *Science*, 291 : 436-437.
- Towe, K.M., (2002). The problematic rise of archean oxygen. *Science*, 295 : 1419a.
- Towe, K.M., (2002). Evolution of nitrogen fixation. *Science*, 295 : 798.
- Turcotte, D.L., Cisne, J.L., Nordman, J.C., (1977). On the evolution of the lunar orbit. *Icarus* 30 : 254-266.

- Urey, H.C., (1951). The origin and development of the Earth and other terrestrial planets. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1 : 209-277.
- Urey, H.C., (1952). On the early chemical history of the Earth and the origin of life. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, 38 : 351-363.
- Van Valen, L., (1971). The history and stability of atmospheric oxygen. *Science*, 171 : 439-443.
- Vernadski, V.I., (1931). *Bull. Acad. Sc.*, VII, No. 5, 633. Citado em: Oparin, A.I., op. cit., p 98.
- Vernadski, V.I., (1940). *Ensaio Biogeoquímico*. Editora da Academia de Ciências da U.R.S.S., Moscou, Rússia. Citado em: Kamchilov, M.M., (1974). *A evolução da biosfera*. Editora Mir, Moscou, Rússia.
- Voyutsky, S.S., (1975). *Química de colóides*. Editora Mir, Moscou, Rússia.
- Wächtershäuser, G., (1988). Before enzymes and templates: theory of surface metabolism. *Microbiol. Rev.*, 52 : 452-484.
- Wächtershäuser, G., (1988). Pyrite formation the first energy source for life a hypothesis. *System. Appl. Microbiol.*, 10 : 207-210.
- Wächtershäuser, G., (1990). Evolution of the first metabolic cycles. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 87 : 200-204.
- Wächtershäuser, G., (1994). Life in a ligand sphere. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 91 : 4283-4287.
- Wagner, M., Roger, A.J., Flax, J.L., Brusseau, G.A., Stahl, D.A., (1998). Phylogeny of Dissimilatory Sulfite Reductases Supports an Early Origin of Sulfate Respiration. *J. Bacteriol.*, 180 (11): 2975–2982.
- Walker, J.C.G., (1977). *Evolution of the atmosphere*. Macmillan. New York.
- Walker, J.C.G., Hays, P.B., Kasting, J.F., (1981). A negative feedback mechanism for the long-term stabilization of Earth's surface temperature. *J. Geophys. Res.*, 86 : 9776-9782.
- Watanabe, Y., Naraoka, H., Wronkiewicz, D.J., Condie, K.C., Ohmoto, H., (1997). Carbon, nitrogen, and sulfur

- geochemistry of Archean and Proterozoic shales from the Kaapvall Craton, South Africa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61 : 3441-3459.
- Watanabe, Y., Klarke, A. I., Poulson, S., Ohmoto, H., (2005). The absence of mass independent sulfur isotope fractionation in Archean sedimentary rocks: evidence for an oxic atmosphere? Apresentação à conferência anual da Geological Society of América. Sessão T11(4). http://gsa.confex.com/gsa/2005ESP/finalprogram/abstract_88738.htm
- White, H.B., III, (1982). Evolution of coenzymes and the origin of pyridine nucleotides. In: Everse, J., Anderson, B., You, K. eds. *The pyridine nucleotide coenzymes*. New York. Academic Press, 1-17.
- Whittet, D.C.B., (1997). Is extraterrestrial organic matter relevant to the origin of life on Earth? *Origins of life and evolution of the biosphere*, 27 : 249-262.
- Wilde, S.A., Valley, J.W., Peck, W.H., Graham, C.M., (2001). Evidence from detrital zircons for the existence of continental crust and oceans on the Earth 4.4 Gyr ago. *Nature*, 409 : 175-178.
- Windley, B.F., Simpson, P.R., Muir, M.D., (1984). The role of atmospheric evolution in precambrian metallogenesis. *Fortschritte der Mineralogie*, 62 : 253-267.
- Woese, C.R., (1998). The universal ancestor. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 95 : 6854-6859.
- Woese, C.R., (2000). Interpreting the universal phylogenetic tree. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 97 : 8392-8396.
- Woese, C.R., (2002). On the evolution of cells. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 99 : 8742-8747.
- Wood, B.J., (1993). Carbon in the core. *Earth Planet. Sci. Lett.* 117 : 593-607.
- Wood, H.G., Ljungdahl, L.G., (1991). Autotrophic character of the acetogenic bacteria. In: Shively, J.M., Barton, L.L., (eds.), *Variations in Autotrophic Life*. Londres: Academic Press.

- Wuchterl, G., Klessen, R.S., (2001). The first million years of the Sun: A calculation of the formation and early evolution of a solar mass star. *Astrophysical Journal*, 560 (2) : L185-L188.
- Xiao, S., Knoll, A.H., (2000). Phosphatized animal embryos from the Neoproterozoic Doushantuo Formation at Weng'an Guizho, South China. *J. Paleontol.*, 74 : 767-788.
- Yamaguchi, K.E., Ohmoto, H., (2001). Molybdenum and organic carbon in archean black shales: Evidence for aerobic oceans. Apresentação ao Earth System Processes - Global Meeting. Sessão nº T1. Edimburgo, Escócia. http://gsa.confex.com/gsa/2001ESP/final_program/abstract_7472.htm
- Yamaguchi, K.E., (2002). Molybdenum geochemical cycle in the archean. Apresentação à reunião anual da The Geological Society of America. Sessão nº 169 Nº 3. Denver, Colorado. http://gsa.confex.com/gsa/2002AM/final_program/abstract_44043.htm
- Ycas, M., (1955). A note on the origin of life. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 41 : 714-716.
- Ycas. M., (1974). On earlier states of the biochemical system. *J. Theor. Biol.*, 44 : 145-160.
- Zhou, T., Dong, G., Phillips, G.N., Myers, R.E., (1995). Pyrrhotite in the Witwatersrand goldfields. *Economic Geology*, 90 : 2361-2369.
- Zuilen, M.A., Lepland, A., Arrhenius, G., (2002). Reassessing the evidence for the earliest traces of life. *Nature*, 418 : 627-630.

ECOPOESIS- La creación de la ecosfera.

RESUMEN- Los modelos clásicos concebidos para el origen de la vida y de la ecosfera son revistos, y una nueva proposición es presentada, partiendo del estudio del comportamiento de los elementos esenciales del mundo orgánico en el decurso del periodo inicial de formación de nuestro planeta. El mundo protobiológico es el producto de una atmósfera caliente, húmeda y oxidante, dominada por una alta presión de dióxido de carbono. La fuente primaria inicial de materiales no es la atmósfera o material extraterreno como en otros modelos, sino la propia litosfera, al sufrir la acción del agua a partir de la inauguración del régimen de agua líquida en la Tierra en proceso de resfriamiento. La presencia temprana de oxígeno generado fotolíticamente, además dotar el ambiente de una protectora camada de ozono, amplía el espectro de la síntesis protobiológica y crea, con la oposición al poder reductor proveniente de la litosfera, un dinamismo funcional que conducirá al surgimiento de la economía metabólica de los organismos vivos, antecedente y condicionante de las primeras etapas de su evolución. Esta concepción contraria radicalmente la visión clásica, donde las vías metabólicas principales surgen en los organismos por selección natural, solo entonces inaugurando los grandes ciclos biogeoquímicos. El modelo se detiene también sobre la composición química de la hidrosfera primitiva, las historias de la catálisis enzimática, de la fosforilación oxidativa y de la homquiralidad, y el desarrollo de los hábitos protobiológicos, y, en contraste a la idea clásica de un origen celular, anaeróbico e heterotrófico, postula el surgimiento de la vida en un sistema abierto, aeróbico y fijador de carbono y nitrógeno.

PALABRAS-CLAVE- ORIGEN DE LA VIDA, PALEOATMOSFERA, PRISCOANO, QUIRALIDAD, PROTOMETABOLISMO.

ECOPOÈSE- La création de l'écosphère.

RESUMÉ- Les modèles classiques conçus pour l'origine de la vie et de l'écosphère sont revus et une nouvelle proposition est présentée, en partant de l'étude du comportement des éléments essentiels du monde organique pendant la période initiale de formation de notre planète. Le monde protobiologique est le produit d'une atmosphère chaude, humide et oxydante, dominée par une haute pression de dioxyde de carbone. La source initiale primaire de matériaux n'est pas l'atmosphère ou la matière extraterrestre comme ailleurs, mais la lithosphère elle-même, en souffrant l'action de l'eau à partir de l'inauguration du régime d'eau liquide dans la Terre en procès de refroidissement. La présence de bonne heure d'oxygène engendré photolytiquement, outre douer l'environnement d'une protectrice couche d'ozone, épanouit le spectre de la synthèse protobiologique et crée, avec l'opposition au pouvoir réducteur provenant de la lithosphère, un dynamisme fonctionnel qui conduira à l'apparition de l'économie métabolique des organismes vivants, précédant et conditionnant les premiers étages de leur évolution. Cette conception contrarie radicalement la vision classique, où les voies métaboliques principales surgissent dans les organismes par sélection naturelle, et seulement à ce moment là inaugurent les grands cycles biogéochimiques. Le modèle se détient, en outre, sur la composition chimique de l'hydrosphère primitive, les histoires de la catalyse enzymatique de la phosphorylation oxydative et de l'homochiralité, et le développement des habits protobiologiques, et, en contraste à l'idée classique d'une origine cellulaire, anaérobique et hétérotrophique, postule l'apparition de la vie dans un système ouvert, aérobique et fixateur de carbone et d'azote.

MOTS-CLEFS- ORIGINE DE LA VIE, PALEOATMOSPHERE, PRISCOAN, CHIRALITÉ, PROTOMETABOLISME.

ECOPOESIS- The creation of the ecosphere.

SUMMARY- The classical models conceived for the origin of life and the ecosphere are reviewed and a new proposal is presented, focusing the chemical behaviour of the essential elements of the organic world during the initial period of formation of our planet. The protobiological world is the product of a hot, humid and oxidising atmosphere, dominated by a high pressure of carbon dioxide. The initial primary source of materials is not the atmosphere or extraterrestrial matter as in other models, but the lithosphere itself, acted upon by water after the inauguration of the liquid water regime in the cooling Earth. The early presence of photolytically generated oxygen endows the environment with a protective ozone layer and broadens the spectrum of protobiological synthesis. Besides, it creates, with the opposition to the reducing power of lithospheric elements, a functional dynamism conducive to appearance of the metabolic economy of living organisms, which precedes and conditions the first stages of their evolution. This conception differs radically from classical scenarios, where the main metabolic pathways are evolved in organisms as a result of natural selection, only then allowing for the inauguration of the great biogeochemical cycles. The model also discusses the chemical composition of the primitive hydrosphere, the histories of enzymatic catalysis, oxidative phosphorylation and homochirality, and the development of protobiological habits, and, in contrast to the classical idea of a cellular, anaerobic and heterotrophic origin, postulates the appearance of life in an open, aerobic and both carbon- and nitrogen-fixing system.

KEY-WORDS- ORIGIN OF LIFE, PALEOATMOSPHERE, PRISCOAN, CHIRALITY, PROTOMETABOLISM.

ECOPOESE - A criação da ecosfera.

RESUMO - Os modelos clássicos concebidos para a origem da vida e da ecosfera são revistos, e uma nova proposta é apresentada, partindo do estudo do comportamento dos elementos essenciais do mundo orgânico no decurso do período inicial de formação do nosso planeta. O mundo protobiológico é o produto de uma atmosfera quente, úmida e oxidante, dominada por uma alta pressão de dióxido de carbono. A fonte primária inicial de materiais não é a atmosfera ou material extraterrestre como em outros modelos, mas a própria litosfera, ao sofrer a ação da água a partir da inauguração do regime de água líquida na Terra em processo de resfriamento. A presença precoce de oxigênio gerado fotoliticamente, além de dotar o ambiente de uma protetora camada de ozônio, amplia o espectro da síntese protobiológica e cria, com a oposição ao poder redutor proveniente da litosfera, um dinamismo funcional que conduzirá ao surgimento da economia metabólica dos organismos vivos, antecedente e condicionante dos primeiros estágios de sua evolução. Esta concepção contraria radicalmente a visão clássica, onde as vias metabólicas principais surgem nos organismos por seleção natural, só então inaugurando os grandes ciclos biogeoquímicos. O modelo detem-se, além disto, sobre a composição química da hidrosfera primitiva, as histórias da catálise enzimática, da fosforilação oxidativa e da homquiralidade, e o desenvolvimento dos hábitos protobiológicos, e, em contraste à idéia de uma origem celular, anaeróbica e heterotrófica, postula o surgimento da vida num sistema aberto, aeróbico e fixador de carbono e nitrogênio.

PALAVRAS-CHAVE - ORIGEM DA VIDA, PALEOATMOSFERA, PRISCOANO, QUIRALIDADE, PROTOMETABOLISMO.



O AUTOR - Raul Antônio Félix de Sousa, nasceu em 28 de Junho de 1960, no Rio de Janeiro. Pesquisador independente, é andarilho incansável - desbravador das trilhas da floresta, dos becos da cidade antiga, das enciclopédias e da Grande Rede.