



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

ALESSANDRA PAULA VIEIRA

**ESTUDO COMPARATIVO DA ADSORÇÃO E INTERAÇÃO DA
CISTEÍNA COM ÓXIDOS DE FERRO UTILIZANDO TÉCNICAS
ESPECTROSCÓPICAS E DIFRAÇÃO DE RAIOS-X**

LONDRINA
2009

ALESSANDRA PAULA VIEIRA

**ESTUDO COMPARATIVO DA ADSORÇÃO E INTERAÇÃO DA
CISTEÍNA COM ÓXIDOS DE FERRO UTILIZANDO TÉCNICAS
ESPECTROSCÓPICAS E DIFRAÇÃO DE RAIOS-X**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-graduação, em Química dos Recursos Naturais da Universidade Estadual de Londrina como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Dimas A. M. Zaia.

Co- Orientador: Prof. Dr. Henrique de Santana

LONDRINA
2009

ALESSANDRA PAULA VIEIRA

**ESTUDO COMRATIVO DA ADSORÇÃO E INTERAÇÃO DA CISTEÍNA
COM ÓXIDOS DE FERRO UTILIZANDO TÉCNICAS
ESPECTROSCÓPICAS E DIFRAÇÃO DE RAIOS-X**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-graduação, em Química dos Recursos Naturais da Universidade Estadual de Londrina.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Orientador: Dr. Dimas A. M. Zaia.
Universidade Estadual de Londrina

Prof. Dr. Antonio Alberto da Silva Alfaya
Universidade Estadual de Londrina

Prof. Dr. Fause Jaco Anaissi

Londrina, 17 de dezembro de 2009.

Aos meus pais por estarem ao meu lado nos momentos mais difíceis. Se vocês não tivessem me dado a base que é educação, dignidade e força, com certeza não teria concretizado o meu sonho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Dimas Augusto Morozin Zaia não só pela constante orientação neste trabalho, mas sobretudo pela sua amizade e paciência no decorrer da pesquisa e pelos ensinamentos que eu adquiro passando estes últimos anos ao seu lado e a sua esposa Prof. Dr. Thaís B. V. Zaia por ter cedido e ajudado muitas vezes que foram precisos, com ambos aprendi o quanto é árduo o trabalho da pesquisa e quanto é gratificante uma pequena conquista.

Principalmente a uma pessoa maravilhosa que vim a conhecer neste ano que me ajudou muito Cristine Elizabeth Alvarenga Carneiro.

Aos professores Dr. Henrique de Santana, Dr. Andrea Paesano Jr., Dr. Eduardo Di mauro e Antonio C.S. Da costa por colaborarem muitas vezes com as análises, as idéias e as discussões sobre o trabalho.

A todas as pessoas que muitas vezes me ajudaram direta e indiretamente: Ivanira, Dalva, Rogério, Rose (da secretária), as bibliotecárias, em fim a todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos amigos que sempre torceram e deram forças com palavras de conforto no momento que foi mais preciso em especial: Adalgisa, Gisselma, Livia, Bianca, Sara, Gercelene e aos amigos do grupo de capoeira Maculelê que convivem comigo desta a minha graduação e sabe o quanto esta fase é importante para mim e aos amigos que trabalham comigo na indústria Tecnoquímica.

A uma família que sempre me acolheu nesta cidade com muito carinho D. Dária To Mal e seu Maldo To Mal e toda a família.

E em especial as pessoas que foram responsáveis pelo que sou hoje a minha mãe Maria Irene Vieira e meu pai João Carlos de Aguiar, são as pessoas mais importantes de minha vida e aos meus irmãos Cláudio e Adriana e minha sobrinha Anny Isabeli.

E agradeço principalmente a DEUS que me deu oportunidade de conhecer e aprender o que cada uma dessas pessoas tem de melhor.

**“Nem tudo que se enfrenta pode ser
modificado, mas nada pode ser modificado
até que seja enfrentado.” (Albert Einstein)**

VIEIRA, Alessandra P. **Estudo comparativo da adsorção e interação da cisteína com óxidos de ferro utilizando técnicas espectroscópicas e difração de raios-x.** 2009. 83 folhas. Dissertação de Mestrado em Recursos Natural de Química – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

RESUMO

No presente trabalho foi determinado o grau de adsorção e estudada a interação da cisteína com magnetita, ferrihidrita e hematita em duas faixas de pH utilizando as espectroscopias: infravermelho, ressonância paramagnética, Mössbauer e a difração de raios-x. O resultado mais importante deste trabalho foi que o óxidos de ferro adsorvem a cisteína e a cistina é formada e como consequência o Fe^{2+} é gerado e este íon é oxidado para Fe^{3+} pelo oxigênio da água do mar. A cistina formada que fica adsorvida sobre os óxidos de ferro interage com os mesmos através dos grupos amino e carboxílico. Os resultados mostraram que a ferrihidrita foi óxido de ferro que mais adsorveu a cisteína e o pH somente influenciou a adsorção de cisteína sobre hematita. Os resultados de espectroscopia no infravermelho (FT-IR) mostraram que a cistina foi formada quando a cisteína foi adsorvida sobre a hematita, magnetita e ferrihidrita nas duas faixas de pH estudadas. O KCl não desorveu a cistina dos óxidos de ferro. Os espectros FT-IR da solução de água do mar mais cisteína agitada com os óxidos de ferro e posteriormente liofilizada mostrou que nesta solução tínhamos uma mistura de cistina e cisteína. Os espectros EPR mostraram que a cisteína interage com a hematita, a magnetita e a ferrihidrita alterando as quantidades relativas de óxidos e hidróxidos o mesmo ocorrendo como KCl. Os espectros Mössbauer não mostraram a formação de Fe^{2+} .

Palavras-chave: Cisteína. Óxido de ferro. Mössbauer. RPE, FT-IR.

VIEIRA, Alessandra P. **Comparative study of adsorption and interaction of cysteine with iron oxides using spectroscopic technical and X-Ray diffraction.** 2009. 83 fl. Dissertation (Masters in Chemistry) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

ABSTRACT

The present study was determined the degree of adsorption and studied the interaction of cysteine with magnetite, hematite and ferrihydrite in two pH ranges using spectroscopy: infrared, paramagnetic resonance, Mössbauer and x-ray diffraction. The most important result of this study was that the iron oxides adsorb cysteine and cystine is formed and consequently the Fe 2 + ion is generated and this is oxidised to Fe 3 + by oxygen from sea water. Cystine formed which is adsorbed on iron oxides interact with them via the amino groups and carboxylic acid. The results showed that the iron oxide ferrihidrita was adsorbed more cysteine and the pH of adsorption influence only on cysteine hematite. The results of infrared spectroscopy (FT-IR) showed that cystine was formed when the cysteine was adsorbed on the hematite, magnetite and the two ferrihidrita pH ranges studied. The KCl not Cystine desorveu the iron oxides. The FT-IR spectra of the solution of the sea water more cysteine stirred with iron oxide and subsequently lyophilized showed that this solution had a mixture of cysteine and cystine. The EPR spectra showed that the cysteine interacts with hematite, magnetite and ferrihidrita changing the relative amounts of oxides and hydroxides and the same place as KCl. Mössbauer spectra do not show the formation of Fe 2 +.

Key words: Cysteine. Iron oxides. Mössbauer. RPE, FT-IR.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1** – Partículas minerais originadas da rocha matriz 19
- Figura 2** – Estrutura da hematita; arranjo octaédrica e a hematita 24
- Figura 3** – A magnetita incrustada na rocha e a magnetita, respectivamente 26
- Figura 4** – Cisteína quando sofre uma oxidação forma uma cistina. 28
- Figura 5** – Espectros infravermelhos das amostras: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a); cistina sólida (A-b, B-b, C-b); hematita agitada com água do mar na faixa de pH de 2,36-3,63 (A-c, B-c, C-c); hematita agitada por 24 h com solução de água do mar com cisteína (0,20 mol L⁻¹) na faixa de pH 2,36-3,63 (A-d, B-d, C-d). 39
- Figura 6** – Espectros infravermelhos das amostras: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a); cistina sólida (A-b, B-b, C-b); hematita agitada com água do mar na faixa de pH de 6,74-7,49 (A-c, B-c, C-c); hematita agitada por 24 h com solução de água do mar com cisteína (0,20 mol L⁻¹) na faixa de pH 6,74-7,49 (A-d, B-d, C-d). 40
- Figura 7** – Espectros infravermelhos : cisteína sólida (A-a, B-a, C-a) cistina sólida (A-b, B-b, C-b); hematita agitada com água do mar na faixa de pH de 2,36-3,63 (A-c, B-c, C-c) hematita agitada por 24 h com solução de água do mar com cisteína (0,20 mol L⁻¹) na faixa de pH 2,36-3,63 liofilizada após a agitação por 24 h com hematita (A-d, B-d, C-d). 46
- Figura 8** – Espectros infravermelhos : cisteína sólida (A-a, B-a, C-a) cistina sólida (A-b, B-b, C-b); hematita agitada com água do mar na faixa de pH de 6,74-7,49 (A-c, B-c, C-c) hematita agitada por 24 h com solução de água do mar com cisteína (0,20 mol L⁻¹) na faixa de pH 6,74-7,49 liofilizada após a agitação por 24 h com hematita (A-d, B-d, C-d). 47
- Figura 9** – Espectros infravermelho: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a); cistina sólida (A-b, B-b, C-b); hematita agitada com água do mar na faixa de pH de 2,36-3,63 (A-c, B-c, C-c); hematita agitada com água do mar mais cisteína (0,20 mol L⁻¹) na faixa de pH 2,36-3,63 por 24 h e posteriormente agitada com KCl (0,10 mol L⁻¹) por 24 h (A-d, B-d, C-d). 48
- Figura 10** – Espectros infravermelho: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a); cistina sólida (A-b, B-b, C-b); hematita agitada com água do mar na faixa de pH de 6,74-7,49 (A-c, B-c, C-c); hematita agitada com água do mar mais cisteína (0,20 mol L⁻¹) na faixa de pH 6,74-7,49 por 24 h e posteriormente agitada com KCl (0,10 mol L⁻¹) por 24 h (A-d, B-d, C-d). 49
- Figura 11** – Espectros infravermelho das amostras: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a); cistina

- sólida (A-b, B-b , C-b); hematita agitada com água do mar na faixa de pH de 2,36-3,63 (A-c, B-c, C-c); hematita agitada com água do mar mais cisteína (0,20 mol L⁻¹) na faixa de pH 2,36-3,63 por 24 h e posteriormente agitada com KCl (0,10 mol L⁻¹) por 24 h e em seguida liofilizada (A-d,B-d,C-D) 50
- Figura 12**– Espectros infravermelho das amostras: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a); cistina sólida (A-b, B-b , C-b); hematita agitada com água do mar na faixa de pH de 6,74-7,49 (A-c, B-c, C-c); hematita agitada com água do mar mais cisteína (0,20 mol L⁻¹) na faixa de pH 6,74-7,49 por 24 h e posteriormente agitada com KCl (0,10 mol L⁻¹) por 24 h e em seguida liofilizada (A-d,B-d,C-D) 51
- Figura 13** – Espectros infravermelhos das amostras: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a); cistina sólida (A-b, B-b , C-b); magnetita agitada com água do mar na faixa de pH de 2,91-4,05 (A-c, B-c , C-c); magnetita agitada por 24 h com solução de água do mar com cisteína (0,20 mol L⁻¹) na faixa de pH 2,91-4,05 (A-d, B-d, C-d); 41
- Figura 14**– Espectros infravermelhos das amostras: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a); cistina sólida (A-b, B-b , C-b); magnetita agitada com água do mar na faixa de pH de 4,87-6,15 (A-c, B-c , C-c); magnetita agitada por 24 h com solução de água do mar com cisteína (0,20 mol L⁻¹) na faixa de pH 4,87-6,15 (A-d, B-d, C-d); 42
- Figura 15**– Espectros infravermelhos das amostras: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a) cistina sólida (A-b, B-b , C-b); magnetita agitada com água do mar na faixa de pH de 2,91-4,05 (A-c, B-c,C-c) magnetita agitada por 24 h com solução de água do mar com cisteína (0,20 mol L⁻¹) na faixa de pH 2,91-4,05 liofilizada após a agitação por 24 h com magnetita (A-d,B-d, C-d). 53
- Figura 16** – Espectros infravermelhos das amostras: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a) cistina sólida (A-b, B-b , C-b); magnetita agitada com água do mar na faixa de pH de 4,87- 6,15 (A-c, B-c,C-c) magnetita agitada por 24 h com solução de água do mar com cisteína (0,20 mol L⁻¹) na faixa de pH 4,87- 6,15 liofilizada após a agitação por 24 h com magnetita (A-d,B-d, C-d). 54
- Figura 17**– Espectros infravermelho: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a); cistina sólida (A-b, B-b , C-b); magnetita agitada com água do mar na faixa de pH de 2,91-4,05 (A-c, B-c ,C-c); magnetita agitada com água do mar mais cisteína (0,20 mol L⁻¹) na faixa de pH 2,91-4,05 por 24 h e posteriormente agitada com KCl (0,10 mol L⁻¹) por 24 h (A-d,B-d, C-d) 55

- Figura 18** – Espectros infravermelho: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a); cistina sólida (A-b, B-b, C-b); magnetita agitada com água do mar na faixa de pH de 4,87-6,15 (A-c, B-c, C-c); magnetita agitada com água do mar mais cisteína (0,20 mol L⁻¹) na faixa de pH 4,87-6,15 por 24 h e posteriormente agitada com KCl (0,10 mol L⁻¹) por 24 h (A-d, B-d, C-d) 56
- Figura 19** – Espectros infravermelho das amostras: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a); cistina sólida (A-b, B-b, C-b); magnetita agitada com água do mar na faixa de pH de 2,91-4,05 (A-c, B-c, C-c); magnetita agitada com água do mar mais cisteína (0,20 mol L⁻¹) na faixa de pH 2,91-4,05 por 24 h e posteriormente agitada com KCl (0,10 mol L⁻¹) por 24 h e em seguida liofilizada (A-d, B-d, C-d) 58
- Figura 20** – Espectros infravermelho das amostras: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a); cistina sólida (A-b, B-b, C-b); magnetita agitada com água do mar na faixa de pH de 4,87-6,15 (A-c, B-c, C-c); magnetita agitada com água do mar mais cisteína (0,20 mol L⁻¹) na faixa de pH 4,87-6,15 por 24 h e posteriormente agitada com KCl (0,10 mol L⁻¹) por 24 h e em seguida liofilizada (A-d, B-d, C-d) 59
- Figura 21** – Espectros infravermelhos das amostras: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a); cistina sólida (A-b, B-b, C-b); ferrihidrita agitada com água do mar na faixa de pH de 4,51-4,78 (A-c, B-c, C-c); ferrihidrita agitada por 24 h com solução de água do mar com cisteína (0,20 mol L⁻¹) na faixa de pH 4,51-4,78 (A-d, B-d, C-d). 43
- Figura 22** – Espectros infravermelhos das amostras: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a); cistina sólida (A-b, B-b, C-b); ferrihidrita agitada com água do mar na faixa de pH de 5,56-6,06 (A-c, B-c, C-c); ferrihidrita agitada por 24 h com solução de água do mar com cisteína (0,20 mol L⁻¹) na faixa de pH 5,56-6,06 (A-d, B-d, C-d). 44
- Figura 23**– Espectros infravermelhos das amostras: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a) cistina sólida (A-b, B-b, C-b); ferrihidrita agitada com água do mar na faixa de pH de 4,51-4,78 (A-c, B-c, C-c) ferrihidrita agitada por 24 h com solução de água do mar com cisteína (0,20 mol L⁻¹) na faixa de pH 4,51-4,78 liofilizada após a agitação por 24 h com ferrihidrita (A-d, B-d, C-d). 60
- Figura 24**– Espectros infravermelhos das amostras: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a) cistina sólida (A-b, B-b, C-b); ferrihidrita agitada com água do mar na faixa de pH de 5,56-6,06 (A-c, B-c, C-c) ferrihidrita agitada por 24 h com solução de água do mar com cisteína (0,20 mol L⁻¹) na faixa de pH 5,56-6,06 liofilizada após a agitação por 24 h com ferrihidrita (A-d, B-d, C-d). 61

- Figura 25**– Espectros infravermelho: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a); cistina sólida (A-b, B-b, C-b); ferrihidrita agitada com água do mar na faixa de pH de 4,51-4,78 (A-c, B-c, C-c); ferrihidrita agitada com água do mar mais cisteína (0,20 mol L⁻¹) na faixa de pH 4,51-4,78 por 24 h e posteriormente agitada com KCl (0,10 mol L⁻¹) por 24 h (A-d, B-d, C-d) 62
- Figura 26** – Espectros infravermelho: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a); cistina sólida (A-b, B-b, C-b); ferrihidrita agitada com água do mar na faixa de pH de 5,56-6,06 (A-c, B-c, C-c); ferrihidrita agitada com água do mar mais cisteína (0,20 mol L⁻¹) na faixa de pH 5,56-6,06 por 24 h e posteriormente agitada com KCl (0,10 mol L⁻¹) por 24 h (A-d, B-d, C-d) 63
- Figura 27**– Espectros infravermelho: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a); cistina sólida (A-b, B-b, C-b); ferrihidrita agitada com água do mar na faixa de pH de 5,56-6,06 (A-c, B-c, C-c); ferrihidrita agitada com água do mar mais cisteína (0,20 mol L⁻¹) na faixa de pH 5,56-6,06 por 24 h e posteriormente agitada com KCl (0,10 mol L⁻¹) por 24 h (A-d, B-d, C-d) 65
- Figura 28**– Espectros infravermelho das amostras: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a); cistina sólida (A-b, B-b, C-b); ferrihidrita agitada com água do mar na faixa de pH de 5,56-6,06 (A-c, B-c, C-c); ferrihidrita agitada com água do mar mais cisteína (0,20 mol L⁻¹) na faixa de pH 5,56-6,06 por 24 h e posteriormente agitada com KCl (0,10 mol L⁻¹) por 24 h e em seguida liofilizada (A-d, B-d, C-d) 66
- Figura 29** - Difractogramas das amostras de: ferrihidrita, magnetita, hematita, ferrihidrita mais água do mar, magnetita mais água do mar, hematita mais água do mar, ferrihidrita mais água do mar mais cisteína (0,20 mol L⁻¹), magnetita mais água do mar mais cisteína (0,20 mol L⁻¹) e hematita mais água do mar mais cisteína (0,20 mol L⁻¹). As amostras foram agitadas em duas diferentes faixas de pH. Cys: cisteína; Cis: cistina; Hal: sais da água do mar; Mgt: magnetita; Hem: hematita..... 68
- Figura 30** - Na região de 5-30 ° da figura 30 foi realizado um aumento para melhor localização dos picos da cisteína e cistina..... 69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Os óxidos, hidróxidos e óxidos e hidróxidos de ferro (Bigham e cols,2002)	21
Tabela 2 - Grupos funcionais de superfície que geram cargas dependentes de pH (McBride apud Meurer, 2000).	22
Tabela 3 - Relação entre os óxidos e os pzc (Greenland,1983).	23
Tabela 4 - Ponto de carga zero de alguns minerais que ocorrem em solos (Meurer, 2006).	24
Tabela 5 - Valores de pK encontrados para cisteína (LEHNINGER, 2006).	28
Tabela 6 - pH do ponto de carga zero (pH _{pzc}) e área superficial específica dos óxidos de ferro (hematita, ferrihidrita e magnetita).	36
Tabela 7 - Quantidade (µg) de cisteína adsorvida em 100 mg de mineral.	37
Tabela 8 - Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) da hematita e ferrihidrita.	72
Tabela 9 - Parâmetros e áreas subspectrais Mössbauer para hematita, ferrihidrita, com e sem cisteína adsorvida.	74
Tabela 10 - Parâmetros e áreas subspectrais Mössbauer para magnetita, com e sem cisteína adsorvida.	75

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS	14
1.2 ROCHAS	16
1.2.1 Rochas Ígneas	16
1.2.2 Rochas Sedimentares	16
1.2.3 Rochas Metamórficas	17
1.3 SOLO	18
1.4 ÓXIDO DE FERRO	20
1.5 HEMATITA	24
1.6 MAGNETITA	26
1.7 FERRIHIDRITA	27
1.8 CISTEÍNA	27
2. OBJETIVOS	29
2.1 OBJETIVOS GERAIS	29
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	29
3. MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1 MATERIAIS	30
3.1.1 Reagentes	30
3.1.2 Óxido de ferro	30
3.1.3 Soluções	30
4. MÉTODOS	32
4.1 ADSORÇÃO DE CISTEÍNA AOS ÓXIDOS DE FERRO	32
4.1.1 Preparo das Amostras para as Medidas em Espectroscopia UV-VIS	32
4.1.2 Preparo das Amostras para as Medidas em Espectroscopia UV-VIS, Mossbauer e Difractometria e raio-X	32
4.1.3 Determinação de Cisteína (Espectroscopia- UV-VIS)	32
4.1.4 Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)	33
4.1.5 Espectroscopia de Mossbauer	33
4.1.6 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)	33
4.1.7 Difractometria de Raios-X	34
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
5.1 ADSORÇÃO DA CISTEÍNA SOBRE OS ÓXIDOS DE FERRO	35
5.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FT-IR) DA CISTEÍNA E DOS ÓXIDOS	37
5.3 DIFRAÇÃO DE RAIO – X	67
5.4 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICO ELETRÔNICA (RPE)	70
5.5 ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER	73
5.6 REAÇÃO ENTRE CISTEÍNA E ÓXIDO DE FERRO	76
6 CONCLUSÕES	78
7 REFERÊNCIAS	79

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

A química prebiótica estuda as reações químicas ou processos que podem ter contribuído para o surgimento da vida em nosso planeta. Portanto, estamos interessados em qualquer processo ou reação que possa levar à formação de alguma molécula, polímero ou membrana etc, que seja hoje vital para os seres vivos (Zaia, 2003).

A grande maioria das reações químicas que ocorrem em todos os seres vivos do nosso planeta de alguma forma envolve, proteínas, peptídeos e aminoácidos (Darnell e cols., 1990). A questão da formação de aminoácidos na Terra primitiva e sua condensação para peptídeos é um assunto extremamente importante para a química prebiótica e, portanto para a compreensão de como a vida originou-se em nosso planeta.

Bernal (1951) foi o primeiro a sugerir que os minerais tiveram um importante papel na pré-concentração de biomoléculas no mar da Terra primitiva assim como na sua posterior condensação para a formação de biopolímeros. Portanto, os minerais poderiam ter selecionado os aminoácidos assim como outras biomoléculas e catalisado sua reação para formação de peptídeos, proteínas e outros biopolímeros. Diversos trabalhos publicados descrevem também a formação de biopolímeros na superfície de minerais, sendo que os mais comumente estudados são a formação de peptídeos e polinucleotídeos (Ferris e cols., 1996; Zamaraev e cols., 1997; Hill Jr. E Orgel, 1999; Ferris, 2002).

Não existem dúvidas que os minerais podem pré-concentrar aminoácidos assim como catalisar sua reação para formação de peptídeos. No entanto Zaia e cols. (2002), Zaia (2004), Zaia e Zaia (2006) e Benetoli e cols. (2007) têm chamado a atenção pelo fato que minerais adsorvem muito mais aminoácidos de cadeia lateral carregada positivamente ou negativamente do que aminoácidos de cadeia lateral polar ou não polar. Devemos destacar que a proporção de aminoácidos com diferentes grupos R nos peptídeos e proteínas é muito importante para a conformação destas moléculas e conseqüentemente para a bioquímica dos seres vivos de hoje (Darnell e cols., 1990). No entanto, 74% dos aminoácidos das

proteínas dos seres vivos atuais são constituídos de aminoácidos com grupos R não carregados.

Os óxidos de ferro são tidos como os mais abundantes óxidos metálicos dos solos e conseqüentemente na terra. Os principais óxidos de ferro encontrados são: goetita, hematita e maghemita. Podendo também ser encontrados em menor intensidade a magnetita, ferrihidrita, lepidocrocita, green-rust, e schwertmannita. Os óxidos de ferro refletem as condições pedoambientais (temperatura, umidade, pH, etc) sob as quais são formados (Schwertmann e Taylor, 1989). Desta maneira uma vez formados, estes minerais estão sujeitos a contínuas modificações em adequação às novas condições ambientais dominantes. A concentração dos óxidos de ferro em solos pode variar de <1 a $500 > \text{g kg}^{-1}$ e está relacionada com o material de origem, com o grau de intemperização e com processos pedogênicos de acumulação ou remoção (Kämpf e Curi, 2000). A resistência destes minerais a intemperização é considerável devido a baixa solubilidade, assim eles persistem por grandes períodos no solo, o que faz deles bons indicadores de mudanças ambientais. Neste contexto, esta resistência ao intemperismo auxilia o estudo e a interpretação das reações químicas ou como poderiam ter contribuído para o surgimento da vida em nosso planeta.

A hematita assim como a goetita têm alta estabilidade termodinâmica, entretanto a atuação da matéria orgânica sobre a hematita tende a formar goetita devido a hidrólise do Fe^{3+} . Em contrapartida altas temperaturas e a hidrólise rápida do Fe^{3+} originam a hematita. Já a maghemita pode ser formada a partir da oxidação do Fe^{2+} da magnetita quando esta presente ou pela presença da matéria orgânica e o aquecimento de outros óxidos de ferro como a goetita (Bigham et al., 2002).

Assim, devido a química e as propriedades apresentadas pelos óxidos de ferro é que fazem eles ótimos minerais para se avaliar a adsorção e o comportamento dos aminoácidos para poder prever então os processos que possam ter contribuído para o surgimento da vida em nosso planeta.

1.2.ROCHAS

De acordo com Ernst 1996, rocha é um agregado natural e multigranular formado de um ou mais minerais e ou mineralóides. As rochas geralmente formam unidades que, pela extensão que ocupam, constituem parte importante da terra sólida. Há três tipos de formações de rochas: ígneas, sedimentares e metamórficas.

1.2.1.Rochas Ígneas

Há dois tipos principais de rochas ígneas: as extrusivas e as intrusivas. As extrusivas: são rochas geradas pelo extravasamento de matéria total ou parcialmente fundida, à superfície da terra, que seria o magma que é um material derretido formado no interior da Terra, este processo chamado de cristalização, pode ocorrer acima ou abaixo da superfície, seguido de uma erupção vulcânica. Os derrames de lava, por exemplo, são extrusões magmáticas e a cinza vulcânica, que pode conter fragmentos da rocha encaixante, o magma expelido separadamente durante a extrusão, com consequência da expansão explosiva de gases provocado pelo alívio de pressão. (Ernst, 1996). Estes, geralmente, são magmas básicos, mais móveis e menos viscosos, pobres em sílica e ricos em ferro e magnésio, de coloração mais escura, alcançando grandes distâncias do ponto de extravasamento. Ocorre um resfriamento rápido do magma, o que impede a perfeita cristalização da rocha. Ocorre a formação de cristais com granulação fina. (Berndt, 2008)

As intrusivas são aquelas produzidas pela cristalização de magmas que não atingiram a superfície da crosta terrestre. Estas rochas sofrem resfriamento mais lento que as extrusivas equivalentes e retêm mais seus constituintes voláteis dissolvidos. Em consequência deste fato, estas rochas contem minerais de granulação maior. (Ernst, 1996).

1.2.2.Rochas Sedimentares

As rochas sedimentares são todas formadas à superfície ou próxima à superfície da terra, de maneira a permitir que os processos sejam observados, estas rochas tem grande importância econômica, uma vez que nelas encontram-se

grande parte da riqueza mineral do mundo, incluindo-se carvão, petróleo, gás natural, combustíveis nucleares, alumínio, minérios de ferro e de manganês, bem como matérias-primas essenciais à indústria de construção, tais como pedras de revestimentos, areia, cascalho, mármore e calcário. Todas as rochas sedimentares resultam dos seguintes processos: intemperismo da rocha geradora, transporte comumente em ambiente aquoso, deposição, litificação (Ernst, 1996).

1.2.3. Rochas Metamórficas

Segundo, Ernst 1996 e Tarbuck, 2006 rochas metamórficas originam-se de rochas que sofreram alterações nas configurações mineralógicas e texturais, provocadas por modificações no ambiente que foi gerada. Estas transformações ocorrem sob condições físicas que são as morfológicas, resistência, textura e condições químicas que são na composição e estrutura cristalina, tanto daquelas em que a rocha se originou, quanto das que prevalecem à superfície da crosta terrestre. A ação do intemperismo, isto é, transformações que se dá a superfície da crosta não se enquadram como metamorfismo.

De acordo com Berndt 2008, as rochas ígneas e magmáticas são originadas a partir da consolidação do magma, cuja composição química pode variar entre: SiO_2 (30-80%), Al_2O_3 (3-25%), óxidos de ferro (0-13%), MgO (0-25%), CaO (0-16%), Na_2O (0-11%), K_2O (0-10%), em menor quantidade Ti, Mn, elementos traços (V, Cr, Ni, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Lu, Ta, Hf, Th e U) e os voláteis (H_2O , CO_2 , CO , H_2 , N_2 , S_2 , SO_3 , HCl , H_2S).

A grande variação nas concentrações de SiO_2 (sílica) determina se as rochas são consideradas ácidas, básicas ou neutras. São consideradas rochas ácidas quando os teores de silício forem superiores a 63%; nas rochas neutras são aquelas cujo teor de silício vai de 53 a 63%; as rochas básicas o teor de silício vai de 45 a 53%. Por fim existem, ainda, as rochas ultrabásicas cujos teores de SiO_2 são menores do que 45% (Berndt, 2008).

1.3 SOLO

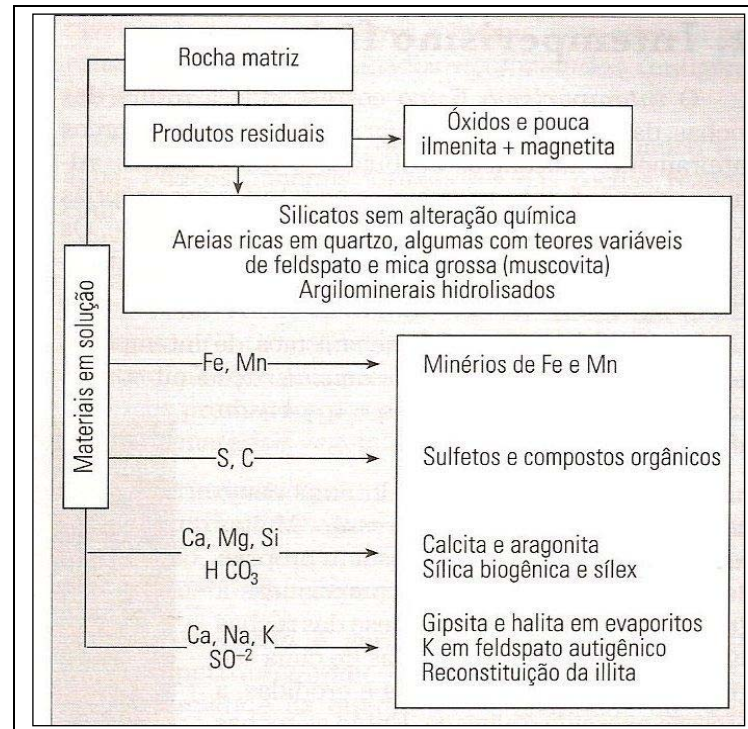
Segundo Meurer, 2006 o solo vem sendo estudado e interpretado diferentemente a medida que os conhecimentos sobre a sua complexidade evoluíram. No final do século XVIII com o desenvolvimento da ciência da geologia, os solos passaram a ser considerados como produtos de alteração das rochas. Quaisquer que sejam as rochas matrizes que vão formar os detritos (magmáticos, sedimentares ou metamórficos), elas passam inicialmente por processos de intemperismo em ambientes subaéreo ou subaquático que produz a desintegração (ação química), seguidas por erosão dos materiais (Suguio, 2003). Com a ação agentes internos e externos, a crosta terrestre sofre modificações complexas que abrangem misturas de massas e deformações, como as flutuações de nível, tremores da terra dobras e fracturas, vulcanismo e ações metamórficas com eles relacionadas, verificam-se até variável profundidade, fenômenos de alterações, desagregação e transporte, provocados pelo ar, pela água ou pelos gelos, os quais afetam extraordinariamente a configuração da superfície da terra (Costa, 2004). Com isso o solo serve de meio para o desenvolvimento das plantas, pelo menos dezesseis elementos (N, S, Cu, Zn, B, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, H, P, Mn) são considerados como essenciais para o crescimento da planta.

Os minerais que estão presentes nos solos podem ser herdados, ou originam-se a partir dos constituintes minerais das rochas pela ação dos fatores de formação do solo ao longo do tempo (intemperismo). As rochas fragmentam-se, dissolvem-se e liberam elementos (cátions e ânions) que podem se organizar em novas estruturas, originando novos minerais. Assim, solos de regiões tropicais têm composição mineralógica bastante diferente da dos solos de regiões temperadas, pois se desenvolvem sob condições quentes e úmidas, favorecendo a presença de minerais. (Meurer, 2000).

O processo de intemperismo (ou meteorização) age na interface entre atmosfera e a litosfera e inclui os processos que levam a desagregação das rocha expostas na superfície da terra. São originadas partículas minerais discretas (produtos residuais) presentes na rocha matriz como mostra a Figura 1, que permanecem mais ou menos inalteradas, ao lado de novos minerais formados por intemperismo, além de materiais de solução. Os novos minerais produzidos por intemperismo resultam das reações de silicatos, sulfetos ou óxidos com água, que é

mais abundante nos ambientes de intemperismo que nos de formação das rochas ígneas e metamórficas (Suguio, 2003).

Figura 1 - Partículas minerais originadas da rocha matriz (Suguio,2003)



O mineral do solo pode ser dividido em mineral primário e secundário. Onde o mineral primário é aquele que não foi alterado quimicamente desde a sua deposição e cristalização da lava derretida, geralmente são formados em temperaturas elevadas, e são formados de rochas ígneas ou metamórficas. Mineral secundário é aquele resultante da intemperização de um mineral primário, quer seja pela alta alteração da estrutura, quer pela reprecipitação de produtos da intemperização de um mineral primário, são formados por reações em baixas temperaturas, podendo originar-se de rochas sedimentares ou de processos de intemperização dos solos, os mais comuns são os aluminossilicatos, como a caulinita e a montmorilonita; os óxidos, como o gipsita; os materiais amorfos, como o alofano, o enxofre e os carbonatos (Suguio, 2003 e Tarbuck, 2006).

1.4 ÓXIDO DE FERRO

Os óxidos de ferro são compostos comuns que podem ser encontrados na natureza ou sintetizados em laboratório, os óxidos de ferro estão presentes em quase todo o sistema global: atmosfera, litosfera, hidrosfera, biosfera. Podem ser formados a partir dos minerais primário do processo de decomposição durante o intemperismo liberando cátions e ânions que se recombina para formar outros minerais. O ferro liberado dos minerais primários pode ser complexado pela matéria orgânica, pode ser incorporado na estrutura dos minerais que estão se formando por substituições isomórficas, pode ser precipitado sob a forma de óxidos ou hidróxidos ou ainda ser adsorvido pelas plantas.

Os óxidos, hidróxidos de ferro são importantes componentes nos sistemas naturais. São difundidos nos solos, sedimentos e rochas, e eles incluem uma variedade de minerais formados sobre diferentes condições do meio ambiente. Estes minerais têm um forte poder de pigmentação, de modo que as quantidades pequenas podem dar cores vivas do vermelho, amarelo, laranja, marrom, ou azul esverdeado (Bigham, 2002).

A formação de óxido de Fe^{3+} envolve predominantemente a resistência aeróbica das rochas magmáticas (principalmente na superfície da terra) tanto no meio ambiente terrestre como o marinho, o processo de redistribuição entre os vários comportamentos globais são seguidos, desde o processo que envolve o transporte mecânico de erosão ou mais importante a redução seguido da migração de Fe^{2+} e a reprecipitação oxidativa em um novo comportamento.

Existem 15 óxidos de ferro, como mostra na tabela 2, eles são compostos de ferro junto com O e/ ou OH. Destes, doze ocorrem naturalmente, mas somente oito são comuns em solo ou em outras superfícies do meio ambiente.

Tabela 1 - Os óxidos, hidróxidos e óxidos e hidróxidos de ferro (Bigham e cols,2002)

ÓXIDOS		HIDRÓXIDOS		ÓXIDOS/HIDRÓXIDOS	
MINERAL	FÓRMULA	MINERAL	FÓRMULA	MINERAL	FÓRMULA
HEMATITA	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	BERNALITE	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	GOETITA	$\alpha\text{-FeOOH}$
MAGHEMITA	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	FERRIHIDRIT A	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	LEPIDOCROCIT A	$\gamma\text{-FeOOH}$
MAGNETITA	Fe_3O_4	GREEN RUST (oxidação verde)	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	AKAGANÉITE	$\beta\text{-FeOOH} \cdot \text{Cl}$
WÜSTITA	FeO $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$			FEROXYHYTE	$\delta\text{-FeOOH}$
				SCHWERTMANN ITE	$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{S}$ O4 $\delta\text{-FeOOH}$

As partículas inorgânicas e orgânicas podem apresentar cargas elétricas nas suas superfícies que são classificadas em permanentes e dependentes de pH, respectivamente, as cargas permanentes negativas são originadas na formação de argilominerais, quando cátions de menor valência substituem cátions de maior valência na estrutura mineral, o segundo depende do valor do pH do solo, são originados pela adsorção ou desorção de íons H^+ de grupos funcionais que significa que as cargas elétricas estão nas superfícies das partículas orgânicas e inorgânicas do solo e estão presentes na matéria orgânica, nos argilominerais e nos óxidos, hidróxidos de ferro e de alumínio. Segundo Schwertmann e cols.(1997), a superfície de carga e potencial de óxidos de ferro são determinados da concentração de íons em solução de H^+ e OH^- que são chamados determinação dos potencial de íons. Na tabela 1 mostra os principais grupos funcionais de superfície da matéria orgânica e dos minerais do solo que geram cargas dependentes de pH.

Tabela 2 - Grupos funcionais de superfície que geram cargas dependentes de pH (McBride aput Meurer, 2000).

Grupos funcionais de superfície	Localização
-COOH, -OH fenólico e alcóólico	Matéria orgânica
-NH ₂	Matéria orgânica
Fe-OH	Óxidos de ferro
Al-OH	Óxidos de alumínio

O potencial de superfície tem sido considerado como um dos mais importantes parâmetros que afetam o equilíbrio interfacial. As medidas do potencial de superfície fornecem a informação útil tal como o ponto de carga zero, coeficientes de atividades de espécies de superfície carregadas, e a relação de cargas negativas e positivas dos grupos de superfície presentes nos óxidos de metal e interface eletrolítica (Pang, 2007).

A extensão de associação e dissociação de prótons é determinado pela concentração de prótons próximos a superfície, e do pH e concentração de eletrólitos da solução (Greenland, 1983). É normal que a superfície dos minerais de óxido de ferro sejam anfóteros (capaz de agir tanto como um ácido ou uma base). Pode ocorrer uma igualdade entre os íons H^+ e OH^- , isto acontece no momento em que a superfície de carga positiva é igual a superfície de carga negativa e é chamado de ponto de carga zero (PCZ). Neste modelo é claro que o átomo Fe não participa diretamente no desenvolvimento da carga. Na adição para o pH, a carga também depende da concentração e valência do eletrólito na solução em equilíbrio.

Segundo Schwertmann e cols, o PCZ relatado da hematita sintetizada e goethita varia de 7,5-9,3 sem muita diferença significativa entre os dois minerais. Isto mostrou uma similar estrutura da superfície em atividade com relação ao grupo Fe-OH. A hematita no meio ambiente aquoso tem goethita na superfície. A superfície de área para a hematita $34-45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ são as mesmas variações para Atkinson aput Schwertmann e cols. 1997; Breeusma, 1973. De acordo com Parks aput Schwertmann 1967 deu uma variação geral do PCZ para diferentes óxidos do tipo M_2O_3 (o qual incluem todos os óxidos de Fe^{+3}) um pH 6,5-10,4, e observou que o PCZ poderia variar para o mesmo óxido, para maghemita (pH 6,7) e ferrihidrita (pH 8,1 Kinniburgh aput Schwertmann e cols, (1997) como é mostrado na tabela . Os valores do PCZ são geralmente menores para amostra naturais do que aqueles encontrados sintetizados (Parks aput Schwertmann e cols, 1997).

Tabela 3 - Relação entre os óxidos e os pzc (Greenland,1983).

Íons	óxidos	pzc
Monovalente	M ₂ O	< pH 11,5
Divalente	MO	8,5<pzc<12,5
Trivalente	M ₂ O ₃	6,5<pzc<10,4
Tetraivalente	MO ₂	0 <pzc<7,5
Outros	M ₂ O ₅ e MO ₃	< 0,5

Como os grupos funcionais estão em contato com a solução do solo, as cargas originadas serão negativas ou positivas conforme a sua composição e reação (ácida ou alcalina) por isso dependente de pH. A energia de ligação dos íons (H⁺) com os grupos funcionais dos argilominerais e dos óxidos é muito maior que a energia de ligação dos mesmos com os grupos funcionais da matéria orgânica. As propriedades dos óxidos de metal e interface eletrolítica são principalmente governadas na protonação e desprotonação das superfícies e a adsorção dos íons eletrolíticos, uma relação eletricamente carregada é desenvolvida com a adsorção de íons H⁺ ou OH⁻ de grupos de superfície. Segundo o trabalho de Celi cols., (2000) realizado sobre a sorção de fosfato sobre a goetita em alta concentração, os íons fosfato são adsorvido sobre a superfície do mineral de reações de troca rápida de ligantes que envolvem a liberação de OH⁻ ou moléculas de H₂O da superfície.

Os minerais encontrados em solos apresentam valores de PCZ muito variado segundo a tabela 3.

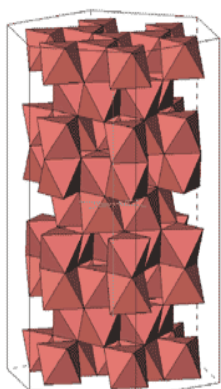
Tabela 4 - Ponto de carga zero de alguns minerais que ocorrem em solos (Meurer, 2006).

Minerais	PCZ
Silica	2
Quartzo	2,5-3,7
Montmorilonita	2,5
Caulinita	4,6
Magnetita	6,5
Hematita	9,5
Goetita	7,8-8,9
gibbsita	7,8-9,5

1.5 HEMATITA

A hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é uma estrutura básica constituída em forma de octaedros de Fe, rodeado por seis átomos de O e /ou OH. Forma-se em climas quentes e úmidos, apresenta alto poder de pigmentação, conferindo a cor vermelha aos solos. A hematita é estável em solos oxidados e instável em condição de redução. Em muitos solos avermelhados, a goethita é associado com a hematita o qual é o segundo mais freqüente óxido de ferro do solo.

Figura 2 - Estrutura da hematita; arranjo octaédrica e a hematita



A hematita (Fe_2O_3) e a goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) são materiais especificamente e cientificamente importantes devido as suas diversas aplicações, e suas partículas servem de pesquisa em colóides e superfície química e são caracterizadas propriedades de superfície específica ácido-base (Žic, 2008).

De acordo com Lui Hui e cols, 2004 que realizou um trabalho sobre a formação de hematita da ferrihidrita usando Fe(II) como um catalisador, a transferência de elétrons pode ser explicado tanto para o mecanismo dissolução/reprecipitação e transferência de estado, onde a primeiro passo seria a adsorção do íon Fe(II) e o segundo passo seria provavelmente transferência de elétrons entre Fe(II) adsorvido e Fe(II) interfacial e está transferência de elétrons é continuamente repetida. Somente na faixa de pH 5,00-9,00 pode causar uma rápida transformação de ferrihidrita para a hematita, porque o Fe(II) adsorvido é um agente redutor mais forte do que Fe(II) dissolvido. Um pH baixo desfavorece a adsorção de Fe(II) devido as cargas positivas do substrato.

As cargas dos óxidos de partículas tem ponto isoeletrônico em pH aproximadamente 7,5 para a hematita (Tombácz, 2004).

De acordo com Ишцирвели apud Liu (2005), a variação do pH de 5,00 a 9,00 os íons do Fe(II) existem na forma de Fe^{+2} , FeOH^+ , Fe(OH)_2 e Fe(OH)_3^- . Em pH 5,00 as espécies de íons Fe (II) aparecem ambos Fe^{+2} e FeOH^+ , mas a concentração de Fe^{+2} é predominante. Em pH 7,00 as espécies de Fe (II) são Fe^{2+} , FeOH^+ e Fe(OH)_2 mas a concentração de íons FeOH^+ é maior (aproximadamente 60%). No pH 9,00 a quantidade de Fe(OH)_2 em vez de FeOH^+ e de Fe(OH)_3^- é predominante.

Segundo Kadori, 2006 que realizou um estudo sobre a influência dos aminoácidos na formação das partículas da hematita de uma reação de hidrólise e verificou que a formação da hematita depende da complexação de moléculas de aminoácidos para íons Fe^{3+} e sua adsorção sobre o crescimento de partículas na superfície.

1.6 MAGNETITA

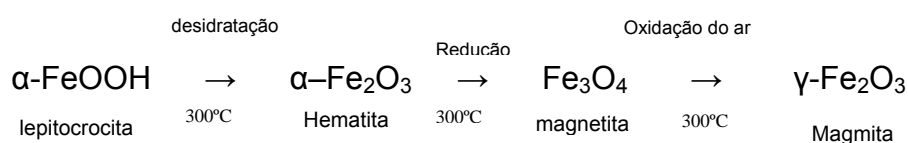
Magnetita (Fe_3O_4) a temperatura ambiente, tem propriedades magnéticas podendo ser detectada nos solos com um ímã, tem uma estrutura

cristalina formada por dois sítios: um octaédrico (Fe^{+2} e Fe^{+3}) O_4 e outro tetraédrico (Fe^{+3}) O_4 . Na natureza a magnetita é encontrada incrustada na rocha e solo.

Figura 3 - A magnetita incrustada na rocha e a magnetita, respectivamente.



A magnetita (Fe_3O_4) e a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) são ferrimagnéticas em temperatura ambiente e possuem uma única propriedade elétrica e magnética, entretanto a magnetita tem a melhor propriedade magnética do que a maghemita, mas a magnetita tende a se oxidar mais facilmente com a presença de Fe^{+2} , enquanto a maghemita é mais estável fisicamente e quimicamente. A magnetita pode ser oxidada para maghemita como pode ser visto na reação abaixo (Gotić, 2009).



De acordo com Durmus e cols (2009), foi sintetizado nanopartículas de óxido de ferro e revestido com L-lisina e pode ser confirmado a presença da L-lisina sobre a superfície do óxido de ferro pelas bandas do FT-IR entre o aminoácido e o óxido de ferro.

1.7 FERRIHIDRITA

Ferrihidrita ($\text{Fe}_5 \text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) constitui-se de uma forma de baixa cristalização de ferro, de coloração marrom, e ocorre em situações de baixa drenagem. De acordo com Hansel, a ferrihidrita é um óxido de Fe (III) em solo e sedimentos submetendo-se a condições redox. Devido a sua área superficial ser alta e reatividade intrínseca, a ferrihidrita serve como um dissipador para numerosos metais e nutrientes. A ferrihidrita é termodinamicamente instável com respeito a goethita, lepidocrocita e hematita sob condições oxigenadas. A conversão da cinética da ferrihidrita, entretanto, é lenta na ausência de catalisadores. Os redutores fortes (ex. Cisteína) podem induzir a transferência interfacial de elétrons a estrutura do Fe (II), assim estimulando a reprecipitação subsequente como uma fase termodinamicamente mais estável. (Hansel, 2005)

Segundo Matrajt e Blanot, um trabalho realizado com adsorção da ferrihidrita em alguns aminoácidos verificaram que a superfície de área da ferrihidrita é de aproximadamente $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, com isso este óxido de ferro possui uma enorme capacidade de adsorção dos aminoácidos e é muito importante para o meio ambiente que já pode ser encontrado este óxido micrometeoritos, partículas de poeiras interplanetárias e em vários tipos de meteoros.

1.8 CISTEÍNA

A cisteína faz parte de um grupo de aminoácidos que são mais solúveis em água ou mais hidrofílico, a polaridade da cisteína é oferecida pelo seu grupo sulfidril e a tabela 4 mostra os valores de seu pK . Segundo Doong e cols. (2002), relataram que a cisteína é um aminoácido essencial para muitas células e pode ser encontrado especialmente em transferência de elétrons em proteínas como heme- proteínas. Em várias reações entre cisteína e Fe(III) ocorre um processo de transferência de elétrons que envolve o grupo tiol e resulta na redução de Fe(III) para Fe(II) e a oxidação da cisteína para a cistina, como mostra a figura 4.

Figura 4 - Cisteína quando sofre uma oxidação forma uma cistina. (LEHNINGER, 2006).

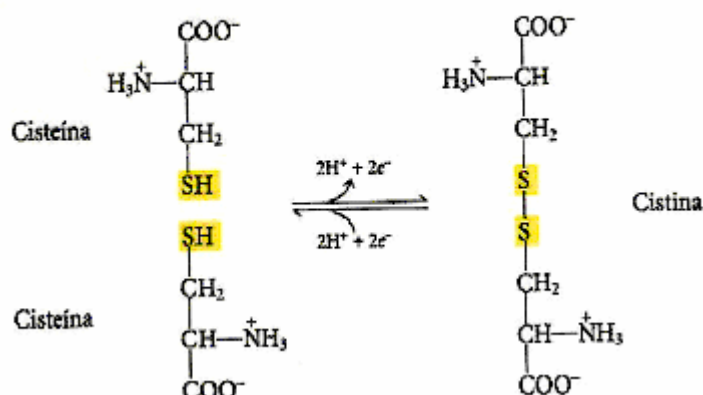
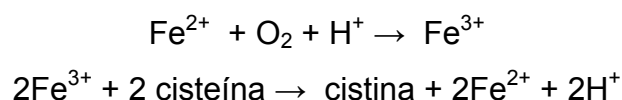


Tabela 5 - Valores de pK encontrados para cisteína (LEHNINGER, 2006).

	pK1 (-COOH)	pK2 (-NH ₃ ⁺)	pK _r (grupo tiol)	pI
CISTEÍNA	1,96	10,28	8,18	5,07

Segundo de Santana um trabalho realizado com a adsorção da cisteína, tiourea e tiocianato sobre bentonita e montmorilonita pode ser observado que a cisteína e a tiourea penetraram nas intercamadas da argila e reduziram Fe³⁺ para Fe²⁺ e a cistina foi formada.

De acordo com Santana-Cassiano pode ser observado através de um estudo realizado que o complexo de cisteína-Fe³⁺ é formado através do processo de que envolve a transferência de um elétron, o grupo tiol, e resulta na redução de Fe³⁺ para Fe²⁺ e a oxidação da cisteína para a cistina, como mostra a reação:



2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Estudar a adsorção e a interação de cisteína com magnetita, ferrihidrita e hematita

2.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- quantificar a adsorção de cisteína sobre os óxidos de ferro sintéticos (magnetita, ferrihidrita e hematita) em duas faixas de pH.
- Estudar a interação de cisteína com magnetita, ferrihidrita e hematita utilizando as espectroscopia de infravermelho, Mössbauer, ressonância paramagnética e a difração de raios-X
- Correlacionar os dados de adsorção e interação de cisteína com magnetita, ferrihidrita e hematita com outros minerais.
- Verificar se os óxidos de ferro estudados (magnetita, ferrihidrita e hematita) desempenharam um papel importante na adsorção de cisteína na Terra prebiótica.

3.MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1.Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico (P.A).

3.1.2.Óxidos de Ferro (Hematita, Ferrihidrita, Magnetita)

Os óxidos de ferro foram sintetizados pelo professor Antonio C. S. da Costa do Departamento de Agronomia-CCA da Universidade Estadual de Maringá, de acordo com os métodos descritos por Shwertmann e Cornell, (1991).

3.1.3. Soluções

Solução de água do mar

Os seguintes reagentes foram pesados e dissolvidos em um balão volumétrico de 1,0 L com água destilada: 28,57 g de cloreto de sódio; 3,88 g de cloreto de magnésio; 1,787 g de sulfato de magnésio; 1,308 g de sulfato de cálcio; 0,832 g de sulfato de potássio; 0,103 g de brometo de potássio (Zaia, 2002 e Benetoli e cols., 2007)

Solução de ácido acético (0,1 mol L⁻¹) : Em um balão volumétrico de 1,0 L foram diluídos 5,72 mL de ácido acético concentrado em água destilada.

Solução de p-benzoquinona (0,1mol L⁻¹): Foram pesados 11,0 mg de p-benzoquinona para cada 1,0 mL de dimetilsulfóxido.

Solução de HCl (0,1mol L⁻¹): Em um balão volumétrico foram diluídos 8,26 mL de HCl em água destilada e completado para 1,0 L.

Solução de KCL (0,1mol L⁻¹): Em um balão volumétrico foram diluídos 0,37275 g de KCl em água destilada e completado para 50,0 mL

Solução de NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$): Em um balão volumétrico foram diluídos 4,0 g de NaOH e em água destilada e completado para 1,0 L.

Solução de cisteína ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$): Em um balão volumétrico foram diluído 1,7563 g de cisteína em água do mar e completado para 50,0 mL

4 MÉTODOS

4.1 Adsorção de Cisteína aos Óxidos de Ferro

4.1.1 Preparo das Amostras para as Medidas em Espectroscopia UV-VIS

Foram preparadas duas soluções de $720 \mu\text{g mL}^{-1}$ de cisteína em água do mar, onde uma foi ajustado, com hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, o pH para 7,20 e outra solução com ajuste para pH 3,00, em seguida um volume de 5 mL de cada uma das soluções foi adicionado em oito tubos (quatro tubos para cada pH) contendo 100 mg de óxido ferro (hematita, ferrihidrita e magnetita) em cada um. Os tubos foram deixados por 24 h sob agitação e posteriormente centrifugadas por 15 minutos 2.000 r.p.m. Estas amostras foram utilizadas para quantificar a adsorção da cisteína sobre os óxidos de ferro.

4.1.2 Preparo das Amostras para as Medidas Espectroscópicas no Infravermelho, Mössbauer, Ressonância Paramagnética Eletrônica e Difractometria De Raio-X

Foram preparadas quatro soluções, duas contendo $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de cisteína em água do mar cujo os pH foram ajustados para 7,20 e 3,00, e outras duas soluções com somente água do mar com os mesmos ajustes de pH (7,2 e 3,0). Cada solução foi adicionada em quatro tubos contendo 100 mg dos óxidos. Os tubos foram agitados por 24 h, e depois centrifugadas por 15 minutos a 2.000 r.p.m. Os sobrenadantes foram retirados e congelados para serem liofilizados. Os sólidos foram secos em uma estufa por 24 horas a 60°C . Cerca de 50 % da massa de cada sólido seco (óxido de ferro) foi transferido para um tubo de ensaio e foi adicionado 5,0 mL de KCl $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, as amostras foram novamente agitadas por 24 h e centrifugadas por 15 minutos a 2.000 r.p.m. Os sobrenadantes foram congelados e liofilizados e os sólidos foram secos a 60°C na estufa por 24 h.

4.1.3 Determinação de Cisteína (Espectroscopia UV-VIS)

Após a agitação dos tubos por 24 h, 100 μL da amostra foi transferido para um tubo de ensaio no qual foi adicionado 1900 μL de ácido acético

0,10 mol L⁻¹ e 200 µL de PBQ 0,10 mol L⁻¹. Os tubos foram colocados em Banho Maria por 10 min e foi feita a leitura no espectrofotômetro a 500 nm segundo Zaia e cols. (1999).

4.1.4 Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)

Os espectros infravermelhos foram obtidos com um espectrofotômetro Shimadzu FT-IR 8300 e cada espectro foi obtido após 85 aquisições com resolução espectral de 4 cm⁻¹. As amostras (10 mg) mais KBr (200 mg) foram maceradas num almofariz com um pistilo até completa homogeneização e pastilhas foram preparadas e os espectros FT-IR foram obtidos. Os espectros foram obtidos na faixa de 400 a 4000 cm⁻¹ e foram analisados usando o programa Origin 5.0, (2001).

4.1.5 Espectroscopia Mössbauer (MS)

Os espectros Mössbauer foram obtidos utilizando a geometria de transmissão, e foi utilizado um espectrofotômetro convencional Mössbauer operado com aceleração constante. A fonte de radiação é devido ao ⁵⁷Co(Rh). Os espectros Mössbauer foram analisados utilizando uma rotina de mínimos quadrados não linear com as formas das linhas Lorentzian. Todos os deslocamentos isoméricos foram medidos em relação ao α-Fe.

4.1.6 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

As amostras foram obtidos em um espectrômetro de RPE na banda-X (ca. 9 GHz) com amplitude de modulação 20 G e modulação de campo magnético de 100 kHz usando um espectrômetro JEOL (JES-PE-3X) na temperatura ambiente. Para a calibração do campo magnético para determinar com maior precisão os fatores espectroscópicos (valores de *g*), foi utilizado um padrão de MgO:Mn²⁺ não associado com as amostras, pois este apresenta linhas de RPE bem definidas em campo magnético distinto dos espectros em estudo. Para este padrão o valor de *g* do quarto pico de absorção é igual a (*g* = 1.981).

4.1.7 Difractometria de Raios-X

Foram preparadas lâminas para análise de difração de raio-X pelo método esfregaço. As amostras foram analisadas em lâminas não orientadas, na forma de pó. Os difratogramas foram obtidos em um equipamento Shimadzu modelo XRD 6000, utilizando-se radiação $\text{CuK}\alpha$ e filtro de níquel, operando a 30 mA e 40kV, numa varredura escalonada de $0,02^\circ 2\theta$ por 0,6 segundos e amplitude de 5 a $65^\circ 2\theta$.

5 RESULTADO E DISCUSSÃO

5.1 Adsorção da Cisteína Sobre os Óxidos de Ferro

A tabela 6 mostra o pH do ponto de carga zero (pH_{pcz}) e a área superficial específica (ASE) dos óxidos de ferro (hematita, ferrihidrita, magnetita) e as faixas de pH das amostras com e sem cisteína. Kosmulski e cols (2003) realizaram uma revisão na literatura dos pH_{pcz} dos óxidos de ferro conhecidos e estes valores podem variar de 4,00 até mais de 10,00, no entanto a maioria dos valores de pH_{pcz} encontram-se entre 6,00 e 9,50. Como mostrado na tabela 6 os valores por nos obtidos estão dentro da faixa daqueles descritos por Kosmulski e cols (2003). Os valores de pH_{pcz} dos óxidos mostrados na tabela 6 variaram conforme o tratamento a que foi submetido o óxido ferro, isto também foi observado por Li e Stanfoth (2000) quando estudaram a adsorção de fosfato sobre goethita. ASE dos óxidos de ferro sem nenhum tratamento é sempre maior do que das amostras que foram submetidas a algum tratamento (Tabela 6). Isto provavelmente se deve ao fato que nos tratamentos as amostras são submetidas a rearranjos que as tornam mais cristalinas conseqüentemente diminuindo a área superficial.

A tabela 7 mostra as quantidades de cisteína adsorvida sobre hematita, ferrihidrita e magnetita em duas faixas de pH, considerando a carga final de cada óxido de ferro baseado nos valores de pH_{pcz} da tabela 6 e a carga final da cisteína no pH em que ocorreu a adsorção. Os óxidos de ferro mostrados na tabela 7 estão carregados positivamente para os casos da hematita e da magnetita e carregado negativamente na ferrihidrita com pH maior e no pH menor esta oscilando entre as duas cargas (positiva e negativa). A cisteína está carregada positivamente na faixa de pH mais ácida e negativamente na outra faixa de pH, com uma variação somente no pH maior da magnetita que pode estar tanto positiva como negativa. O pH influenciou na adsorção de cisteína somente para o caso da hematita, sendo que na faixa de pH 6,74-7,49 adsorveu mais cisteína do que a faixa de 2,36-3,63 ($p < 0,05$) (Tabela 6).

Tabela 6 - pH do ponto de carga zero (pH_{pcz}) e área superficial específica dos óxidos de ferro (hematita, ferrihidrita e magnetita)

Óxido de ferro	Amostra	Faixa de pH	pH_{pcz}^*	ASE ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)**
hematita	Sem Cys	2,36-3,63	4,80	5,1
	Com Cys		4,26	6,9
	Sem Cys	6,74-7,49	6,20	5,3
	Com Cys		7,40	6,1
Ferrihidrita	Sem Cys	4,51-4,78	5,84	123,9
	Com Cys		6,06	50,6
	Sem Cys	5,56-6,06	4,73	109,7
	Com Cys		4,73	29,5
Magnetita	Sem Cys	2,91-4,05	4,21	19,3
	Com Cys		4,34	14,5
	Sem Cys	4,87-6,15	5,21	17,5
	Com Cys		8,09	15,0

*O ponto de carga zero (pH_{pcz}) foi calculado usando a expressão: $\text{pH}_{\text{pcz}} = 2 \text{ pH} (1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ de KCl}) - \text{pH} (\text{água destilada})$ (Uehara, 1979). O pH_{pcz} das amostras de hematita, ferrihidrita e magnetita sem nenhum tratamento prévio foram: 4,43, 5,78 e 4,62 respectivamente. **Área superficial específica (ASE) dos óxidos de ferro sem nenhum tratamento foram: 7,8 (hematita), 179,2 (ferrihidrita) e 23,8 (magnetita) $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$

Provavelmente uma maior adsorção da cisteína na faixa de pH 6,74-7,49 deve-se ao fato que a carga total da cisteína é negativa e a carga total da hematita é positiva, portanto temos uma interação eletrostática. Matrajt e Blanot (2004) observaram resultados semelhantes quando estudaram a adsorção de ácido aspártico e ácido glutâmico (carregados negativamente) sobre ferrihidrita (carregada positivamente), segundo estes autores estes aminoácidos foram totalmente adsorvidos sobre ferrihidrita quando comparado com outros aminoácidos. Para o caso da magnetita também observamos uma tendência a uma maior adsorção de cisteína na faixa de pH mais básica. Nossos dados estão parcialmente de acordo com o trabalho realizado por Benetoli e cols. (2007). Estes autores estudaram a adsorção de cisteína sobre caulinita e bentonita em três diferentes pHs (3,00, 6,00, 8,00) e observaram que o pH não influenciou na adsorção deste aminoácido. Por outro lado, Amirbahman e cols (1997) estudaram a adsorção de cisteína sobre oxihidróxidos de ferro de Fe^{3+} e observaram que o pH influencia na adsorção da cisteína.

Tabela 7 - Quantidade (μg) de cisteína adsorvida em 100 mg de mineral

Mineral	Faixa de pH**	Carga do óxido de ferro [#]	Carga da Cys ^{##}	Quantidade adsorvida (μg)
hematita	6,74-7,49	+	-	2601,3 \pm 218,2 ^{b,d,i} (6)
	2,36-3,63	+	+	1984,9 \pm 51,2 ^{b,d,f,h,j} (5)
ferrihidrita	5,56-6,06	-	-	3205,3 \pm 45,1 ^c (5)
	4,51-4,78	-/+	+	3206,2 \pm 32,0 ^a (5)
magnetita	4,87-6,15	+	-/+	2855,3 \pm 74,4 ^e (5)
	2,91-4,05	+	+	2634,8 \pm 170,6 ^{b,d,g} (6)

[#]Carga final dos óxidos de ferro obtido considerando os valores de pH_{pcz} da tabela 1. ^{##}Carga final da Cys considerando seu $\text{pI} = 5,07$ (Lehninger e cols., 1993). Os resultados são apresentados como média \pm erro padrão da média. Entre parênteses o número de conjuntos sendo que cada um em quadruplicata. Concentração inicial de cisteína 3.600,0 $\mu\text{g}/5,0 \text{ mL}$. Cisteína foi dissolvida em água do mar como descrito em “Materiais e métodos”. *pH de carga zero dos minerais, **Faixa de pH após 24 de agitação. Teste ANOVA $F = 10,85$ e $P = 0,000$; Teste SNK ($p > 0,05$) a/b, c/d, e/f, g/h e i/j.

O óxido de ferro que apresentou a maior adsorção foi a ferrihidrita quando comparada com a hematita e a magnetita ($p < 0,05$) (Tabela 7). Isto provavelmente se deve ao fato que a ferrihidrita possui a maior área superficial quando comparada com os outros dois óxidos de ferro (hematita, magnetita) (Tabela 5). Brigatti e cols. (1999) observaram que a quantidade de cisteína adsorvida sobre esmectitas variava, e de acordo com estes autores a quantidade de cisteína adsorvida dependia do tipo de cátion intercalado no mineral. Basiuk e Gromovoy (1996) e Basiuk (2002) estudaram a adsorção de diversos aminoácidos sobre sílica e observaram que o grupo sulfidrila da cisteína diminui em muito o ΔG de adsorção e com isto aumenta sua adsorção. Por outro lado Benetoli e cols. (2007) não observaram diferenças na quantidade adsorvida de cisteína pela bentonita e caulinita.

5.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FT-IR) DA CISTEÍNA E DOS ÓXIDOS

Um estudo utilizando a espectroscopia no infravermelho (FT-IR) foi realizado com objetivo de compreendermos a interação entre a cisteína e as amostras de óxidos de ferro (hematita, magnetita, ferrihidrita).

As figuras 5 e 6 mostram os espectros da cisteína (A-a, B-a, C-a) e cistina (A-b, B-a, C-a) sólidas, hematita sólida (A-c, B-c, C-c), sendo que a hematita foi agitada com água do mar na faixa de pH 2,36-3,63 e 6,74-7,49 e hematita sólida (A-d, B-d, C-d) sendo que a hematita foi agitada com água do mar mais cisteína nas faixas de pH 2,36-3,63 e 6,74-7,49. Comparando os espectros da cisteína sólida com a cisteína adsorvida sobre a hematita observamos o deslocamento de diversas bandas. Observamos também desaparecimento de algumas bandas sendo estas: 1140, 1202, 1223, 1742 cm^{-1} as quais podem ser atribuídas à deformação NH_3^+ , deformação CH_2 , deformação axial C-C(O)-O e estiramento C=O (Shindo e Brown, 1965; Stewart e Fredericks, 1999; Wolpert e Hellwig, 2006). A banda em 2562 cm^{-1} atribuída ao estiramento SH da cisteína não foi observada na amostra de hematita na qual cisteína foi adsorvida (Figura 5C-d e 6 C-d). O estiramento S-S é observado em 539 cm^{-1} no espectro da cistina (Figura 5C-c e 6C-c) também foi observado nas amostras de cisteína adsorvida sobre os óxidos de ferro (Figuras 5A-d, 6A-d, 13A-d, 14A-d, 21A-d, 22A-d) (Picquart e cols., 1998). Observamos que o mesmo deslocamento, aparecimento (S-S) e desaparecimento das bandas ocorreram para as amostras de cisteína adsorvida sobre a hematita, também ocorreram para a magnetita nas duas faixas de pH estudadas (Figuras 13 e 14), assim como para as amostras de cisteína adsorvida sobre ferrihidrita em ambas as faixas de pH (Figuras 21 e 22). O desaparecimento da banda em 2562 cm^{-1} atribuída ao estiramento SH da cisteína também foi observado por diversos autores que estudaram a interação da cisteína com diferentes metais (Shindo e Brown, 1965; Aryal e cols., 2006, Benetoli e cols., 2007; de Santana e cols., 2009). As bandas nas regiões de 539 cm^{-1} e 650-672 cm^{-1} atribuída aos estiramentos S-S (Picquart e cols., 1998) e C-S (Wolpert e Hellwig, 2006), respectivamente, foram observadas em todos os óxidos de ferro no quais a cisteína foi adsorvida. Isto é mais uma indicação da formação da cistina visto que para a cistina e cisteína adsorvida sobre os óxidos de ferro as bandas coincidem. Estes dados são uma indicação que a cisteína adsorvida sobre os óxidos de ferro está sendo oxidado para cistina e conseqüentemente o Fe^{3+} está

Figura 5 - Espectros infravermelhos das amostras: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a); cistina sólida (A-b, B-b, C-b); hematita agitada com água do mar na faixa de pH de 2,36-3,63 (A-c, B-c, C-c); hematita agitada por 24 h com solução de água do mar com cisteína (0,20 mol L⁻¹) na faixa de pH 2,36-3,63 (A-d, B-d, C-d).

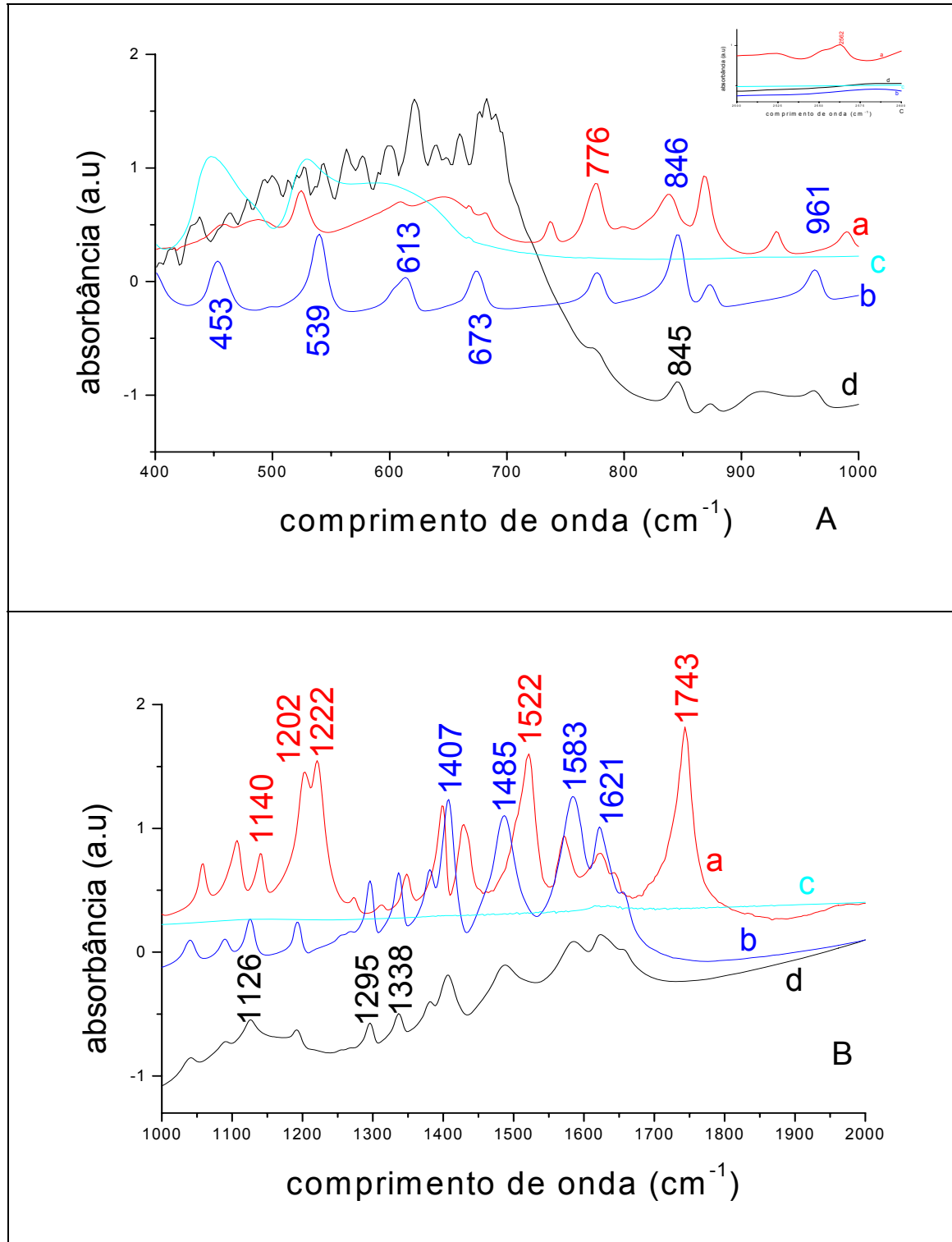


Figura 6 - Espectros infravermelhos das amostras: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a); cistina sólida (A-b, B-b, C-b); hematita agitada com água do mar na faixa de pH de 6,74-7,49 (A-c, B-c, C-c); hematita agitada por 24 h com solução de água do mar com cisteína (0,20 mol L⁻¹) na faixa de pH 6,74-7,49 (A-d, B-d, C-d).

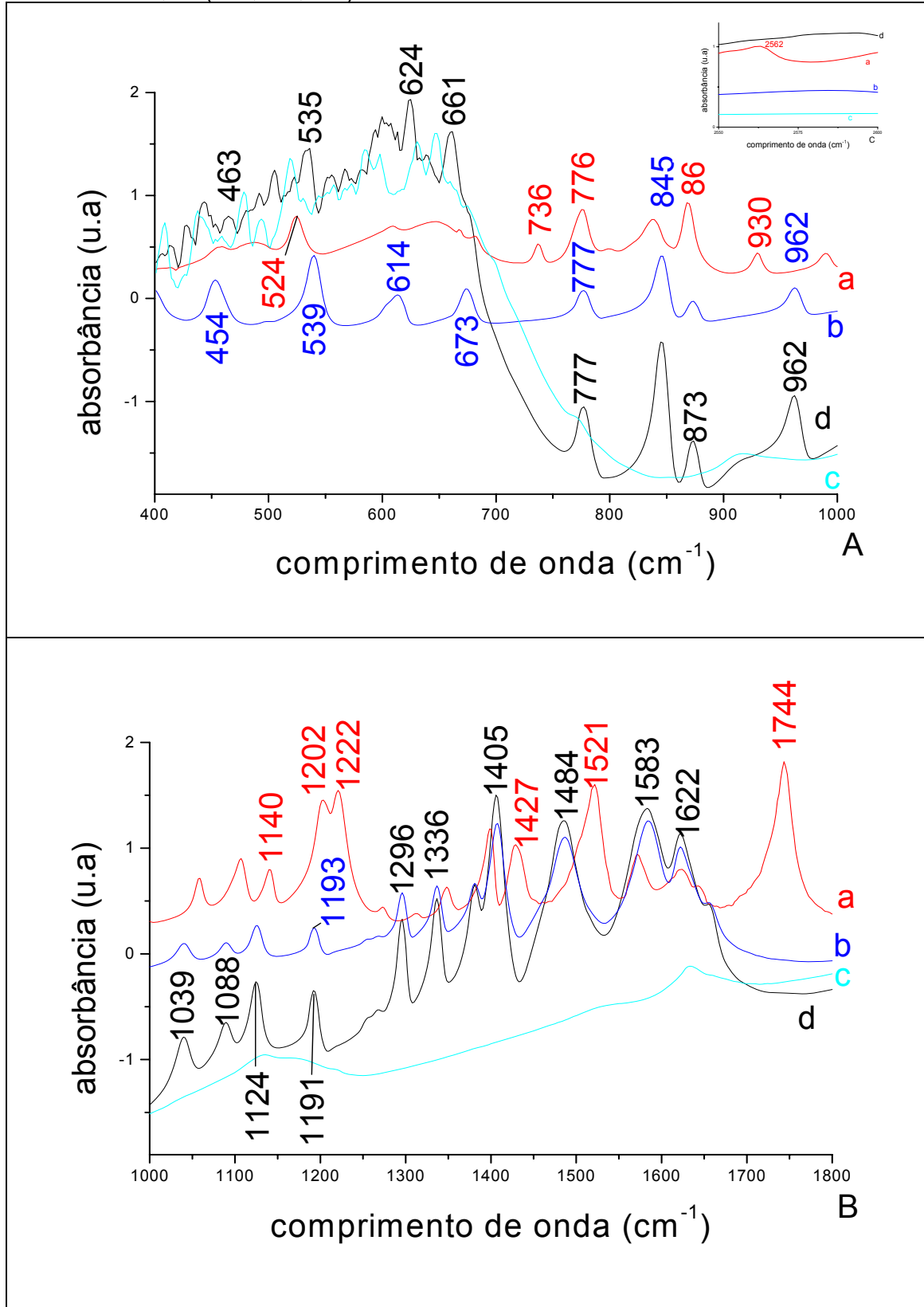


Figura 13 - Espectros infravermelhos das amostras: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a); cistina sólida (A-b, B-b, C-b); magnetita agitada com água do mar na faixa de pH de 2,91-4,05 (A-c, B-c, C-c); magnetita agitada por 24 h com solução de água do mar com cisteína ($0,20 \text{ mol L}^{-1}$) na faixa de pH 2,91-4,05 (A-d, B-d, C-d); .

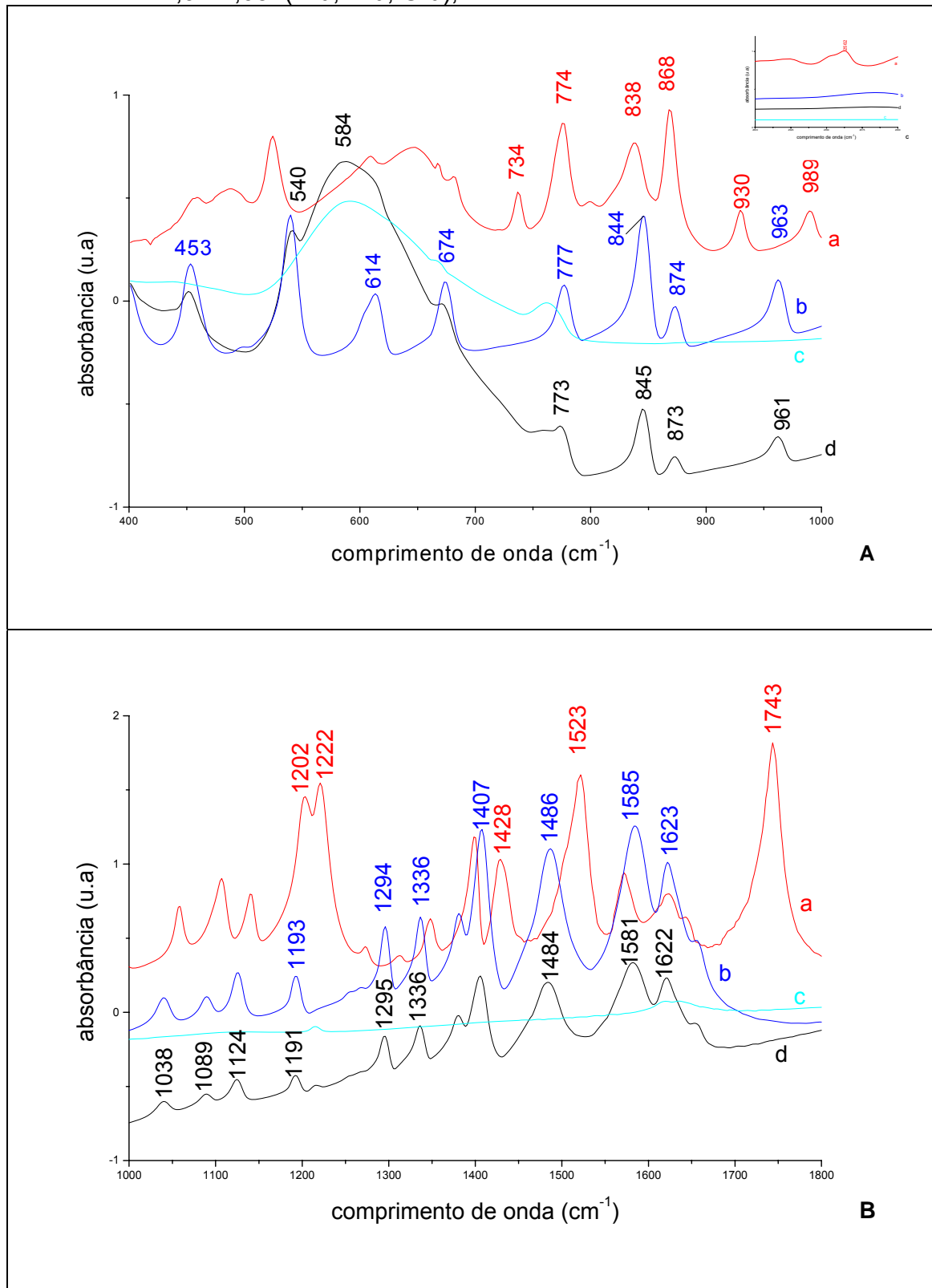


Figura 14 - Espectros infravermelhos das amostras: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a); cistina sólida (A-b, B-b, C-b); magnetita agitada com água do mar na faixa de pH de 4,87-6,15 (A-c, B-c, C-c); magnetita agitada por 24 h com solução de água do mar com cisteína ($0,20 \text{ mol L}^{-1}$) na faixa de pH 4,87-6,15 (A-d, B-d, C-d);

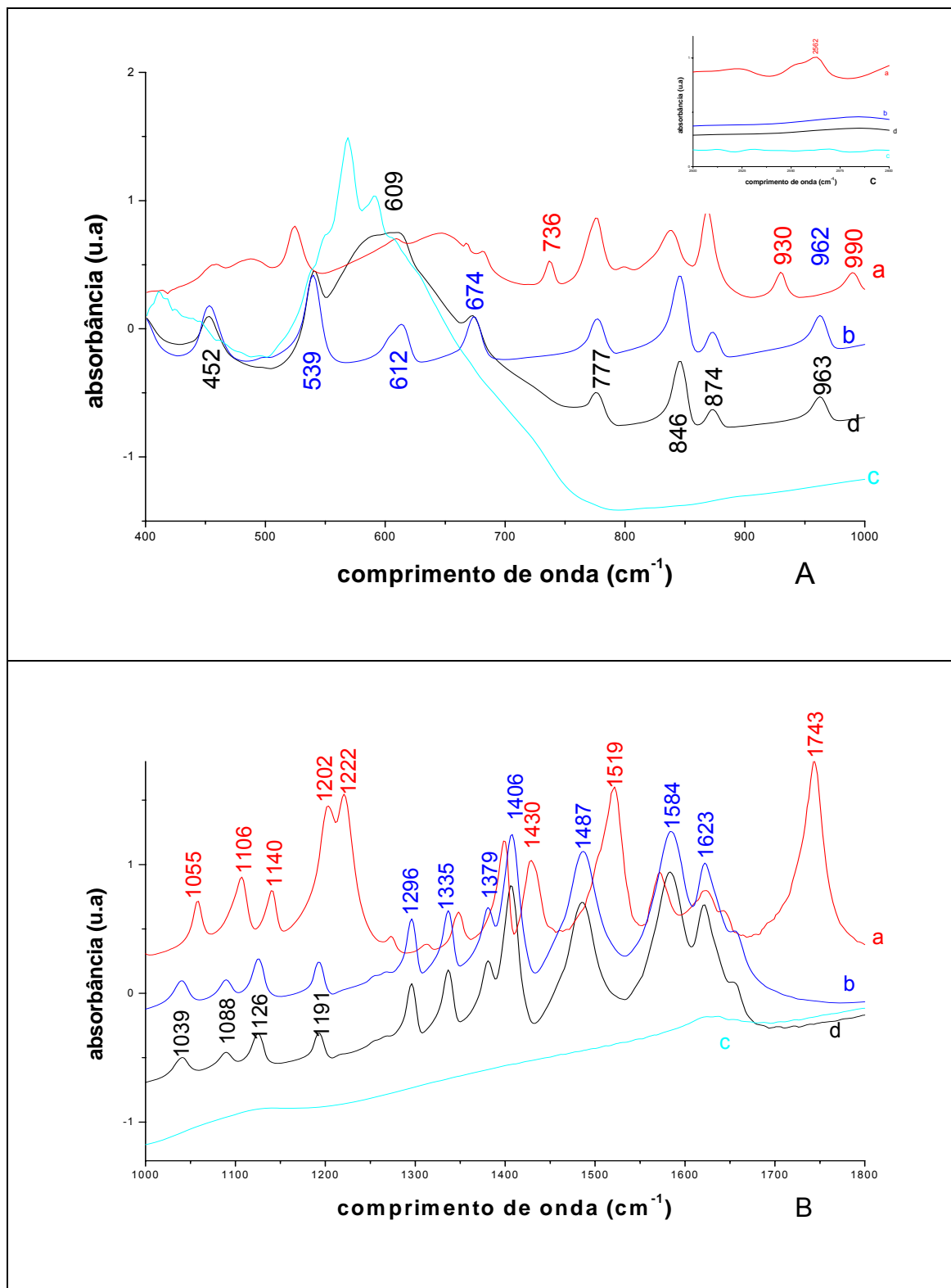


Figura 21 - Espectros infravermelhos das amostras: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a); cistina sólida (A-b, B-b, C-b); ferrihidrita agitada com água do mar na faixa de pH de 4,51-4,78 (A-c, B-c, C-c); ferrihidrita agitada por 24 h com solução de água do mar com cisteína ($0,20 \text{ mol L}^{-1}$) na faixa de pH 4,51-4,78 (A-d, B-d, C-d).

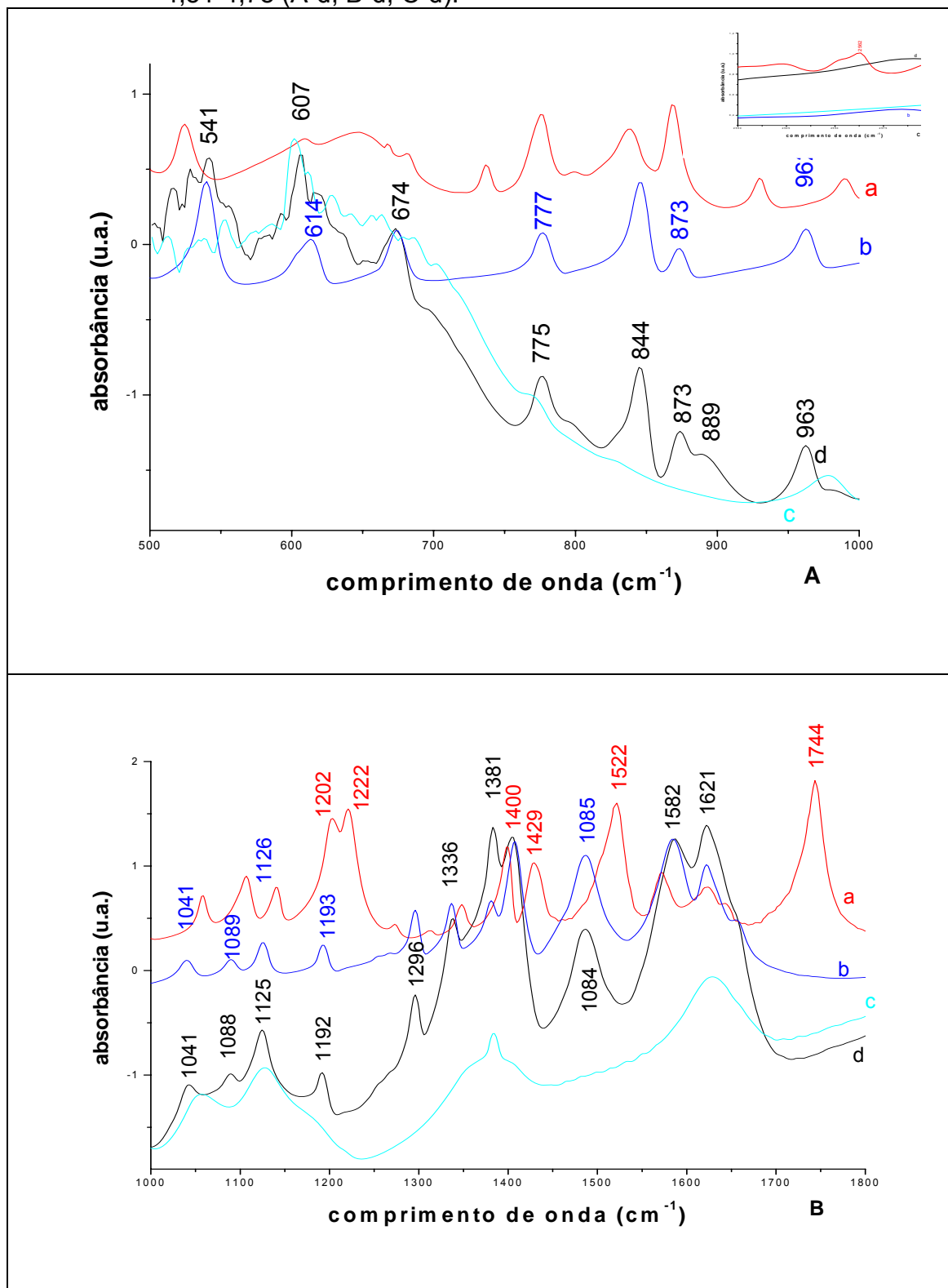
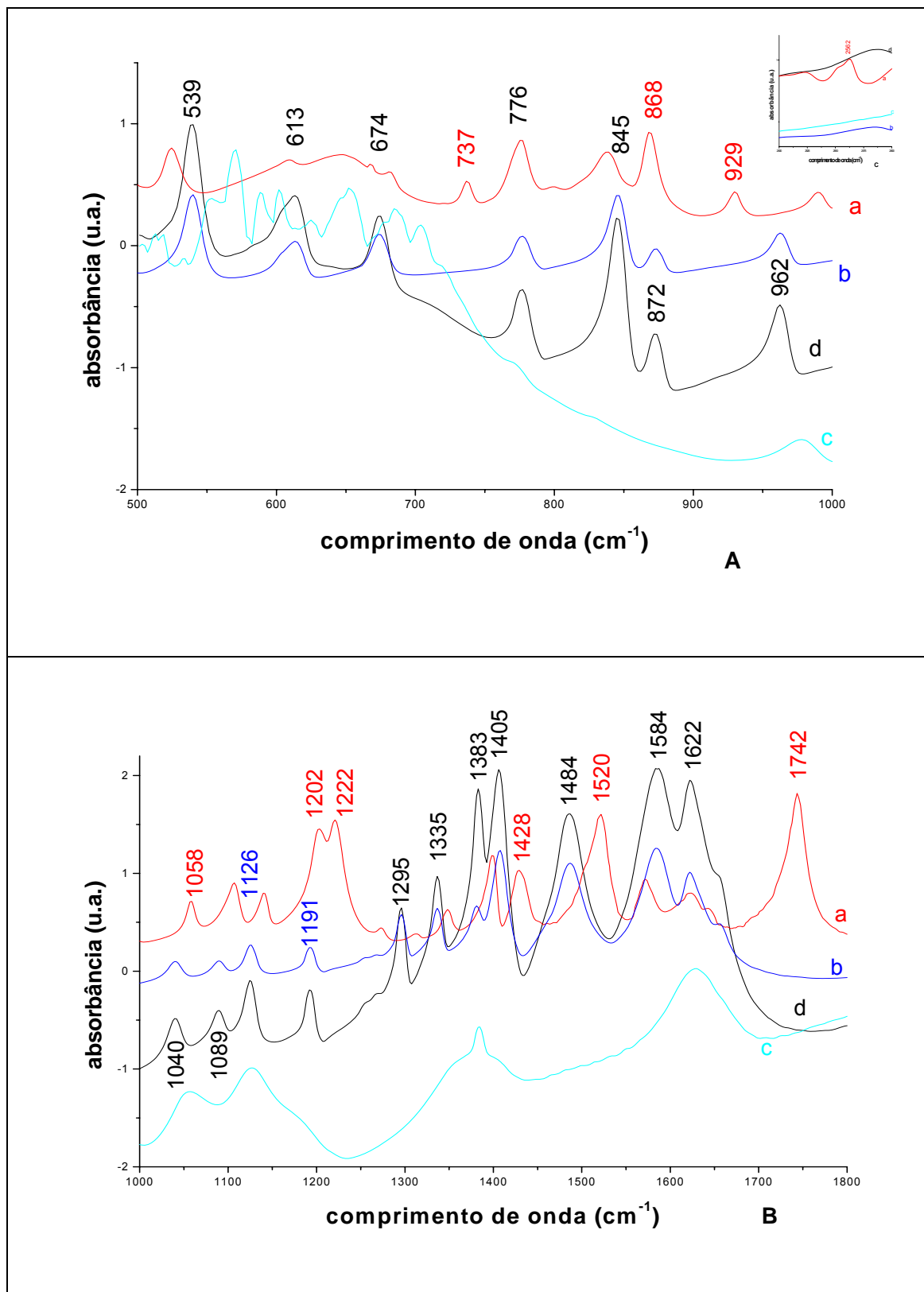


Figura 22 - Espectros infravermelhos das amostras: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a); cistina sólida (A-b, B-b, C-b); ferrihidrita agitada com água do mar na faixa de pH de 5,56-6,06 (A-c, B-c, C-c); ferrihidrita agitada por 24 h com solução de água do mar com cisteína ($0,20 \text{ mol L}^{-1}$) na faixa de pH 5,56-6,06 (A-d, B-d, C-d).



sendo reduzido para Fe^{2+} . Amirbahman e cols (1997), Santana-Casiano e cols. (2000), Doong e Schink (2002), Benetoli e cols. (2007), Mantion e cols. (2008) e de Santana e cols. (2009) obtiveram resultados semelhantes ao estudarem a adsorção de cisteína sobre diversos materiais que contem Fe (III). Sendo que a seguinte reação ocorreu:



As figuras 7 e 8 mostram os espectros infravermelhos das amostras: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a), cistina sólida (A-b, B-b, C-b), hematita sólida que foi agitada com água do mar na faixa de pH de 2,36-3,63 e 6,74-7,49 (A-c, B-c, C-c) e amostra liofilizada após a agitação por 24 h com solução de água do mar mais cisteína ($0,20 \text{ mol L}^{-1}$) mais hematita nas faixas de pH 2,36-3,63 e 6,74-7,49 (A-d, B-d, C-d). A figura 7 mostra que os espectros da solução de água do mar mais cisteína liofilizada é uma combinação dos espectros da cistina e cisteína sólida com algumas pequenas diferenças. A banda em 1521 cm^{-1} atribuída á deformação do grupo NH_3^+ foi deslocada para 1512 cm^{-1} da amostra água do mar mais cisteína liofilizada. A banda em 1746 cm^{-1} atribuída ao estiramento C=O da cisteína, não foi observada na solução de água do mar mais cisteína, provavelmente porque o grupo carboxílico está carregado e, portanto não apresenta esta banda (Wolpert e Hellwig, 2006). A banda em 2562 cm^{-1} característica do estiramento S-H na cisteína na solução da água do mar mais cisteína liofilizada deslocou para 2542 cm^{-1} , isto provavelmente ocorreu devido à forma zwitteronica da cisteína em solução liofilizada (Pawlukojć e cols., 2005). A figura 8 mostra a banda em 1521 cm^{-1} atribuída a deformação do grupo NH_3^+ não foi observada para a amostra água do mar mais cisteína liofilizada, isto pode ser devido a faixa de pH desta amostra (básico). Neste caso também não foi observada a banda em 1746 cm^{-1} , pelo mesmo motivo já descrito anteriormente. A banda em 2562 cm^{-1} que caracteriza o estiramento S-H também não pode ser observada na amostra de cisteína adsorvida na faixa de pH 6,74-7,49.

As figuras 9 e 10 mostram os espectros infravermelho das amostras: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a); cistina sólida (A-b, B-b, C-b); hematita sólida que foi agitada com água do mar na faixa de pH de 2,36-3,63 e 6,74-7,49 (A-c, B-c, C-c); hematita sólida que foi agitada com água do mar mais cisteína ($0,20 \text{ mol L}^{-1}$) na faixa de pH 2,36-3,63 e 6,74-7,49 por 24 h e posteriormente agitada com KCl ($0,10$

Figura 7 - Espectros infravermelhos das amostras: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a) cistina sólida (A-b, B-b, C-b); hematita agitada com água do mar na faixa de pH de 2,36-3,63 (A-c, B-c, C-c) hematita agitada por 24 h com solução de água do mar com cisteína (0,20 mol L⁻¹) na faixa de pH 2,36-3,63 liofilizada após a agitação por 24 h com hematita (A-d, B-d, C-d).

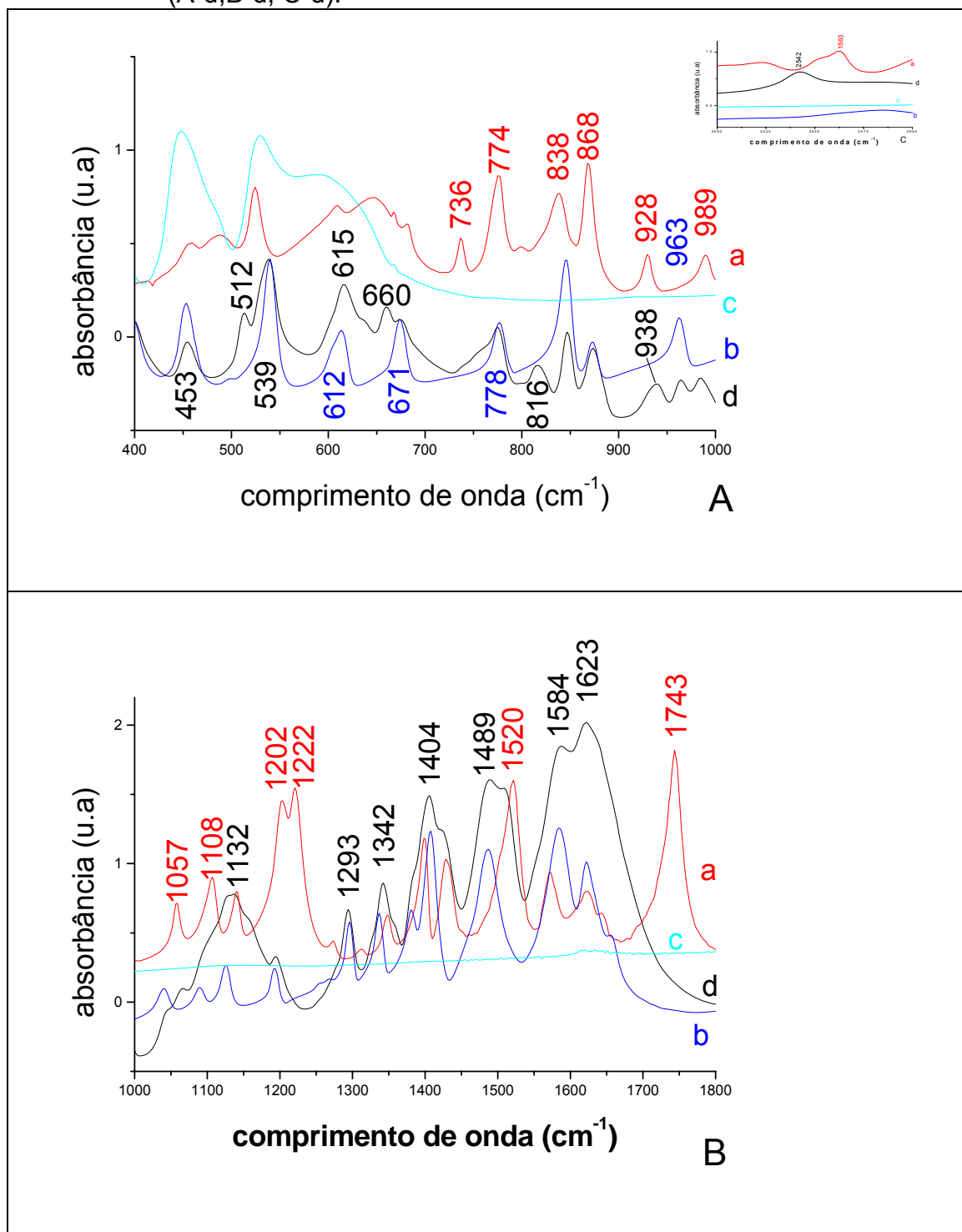


Figura 8 - Espectros infravermelhos das amostras: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a) cistina sólida (A-b, B-b , C-b); hematita agitada com água do mar na faixa de pH de 6,74-7,49 (A-c, B-c,C-c) hematita agitada por 24 h com solução de água do mar com cisteína (0,20 mol L⁻¹) na faixa de pH 6,74-7,49 liofilizada após a agitação por 24 h com hematita (A-d,B-d, C-d).

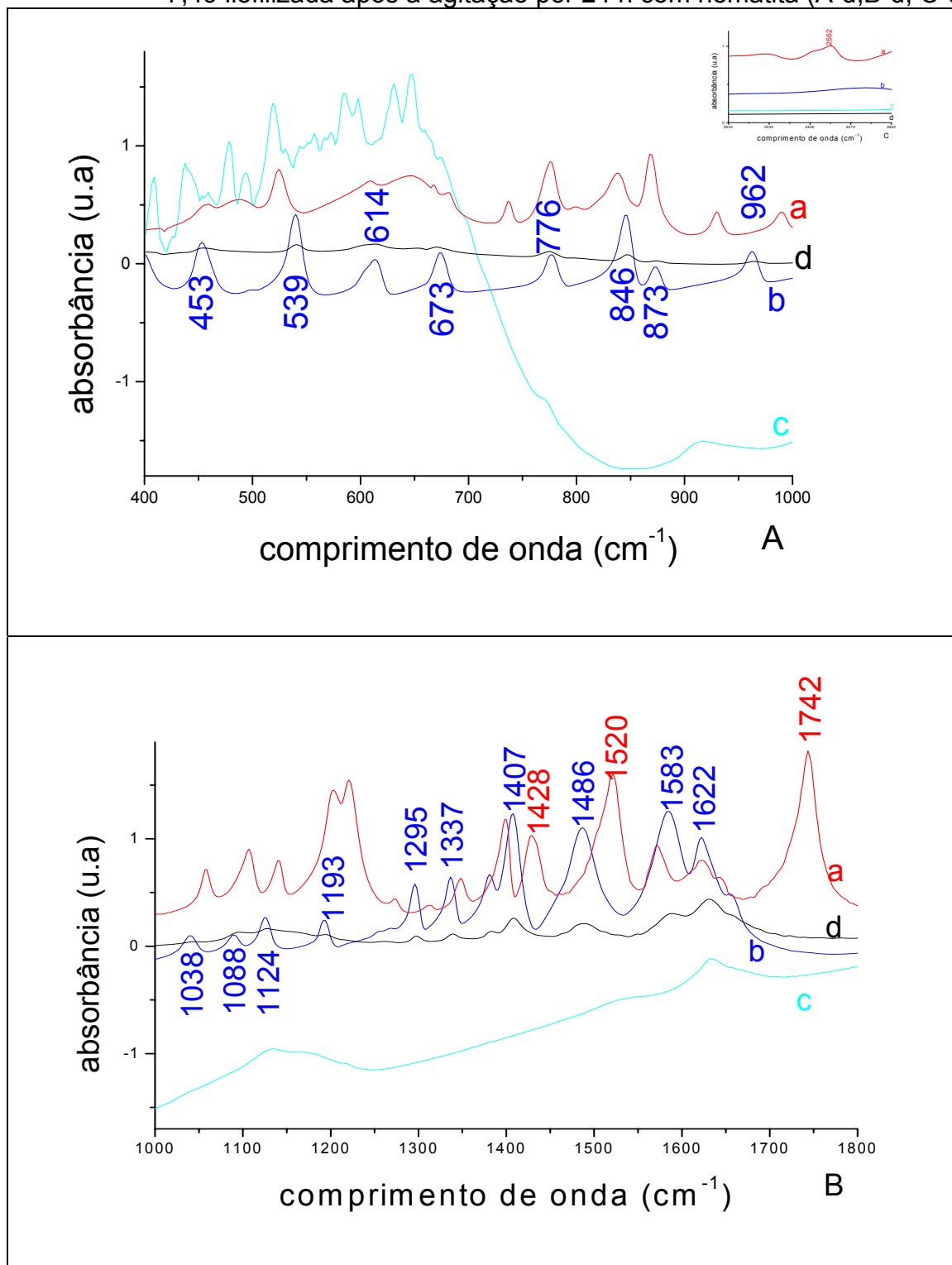


Figura 9 - Espectros infravermelho das amostras: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a); cistina sólida (A-b, B-b, C-b); hematita agitada com água do mar na faixa de pH de 2,36-3,63 (A-c, B-c, C-c); hematita agitada com água do mar mais cisteína (0,20 mol L⁻¹) na faixa de pH 2,36-3,63 por 24 h e posteriormente agitada com KCl (0,10 mol L⁻¹) por 24 h (A-d, B-d, C-d)

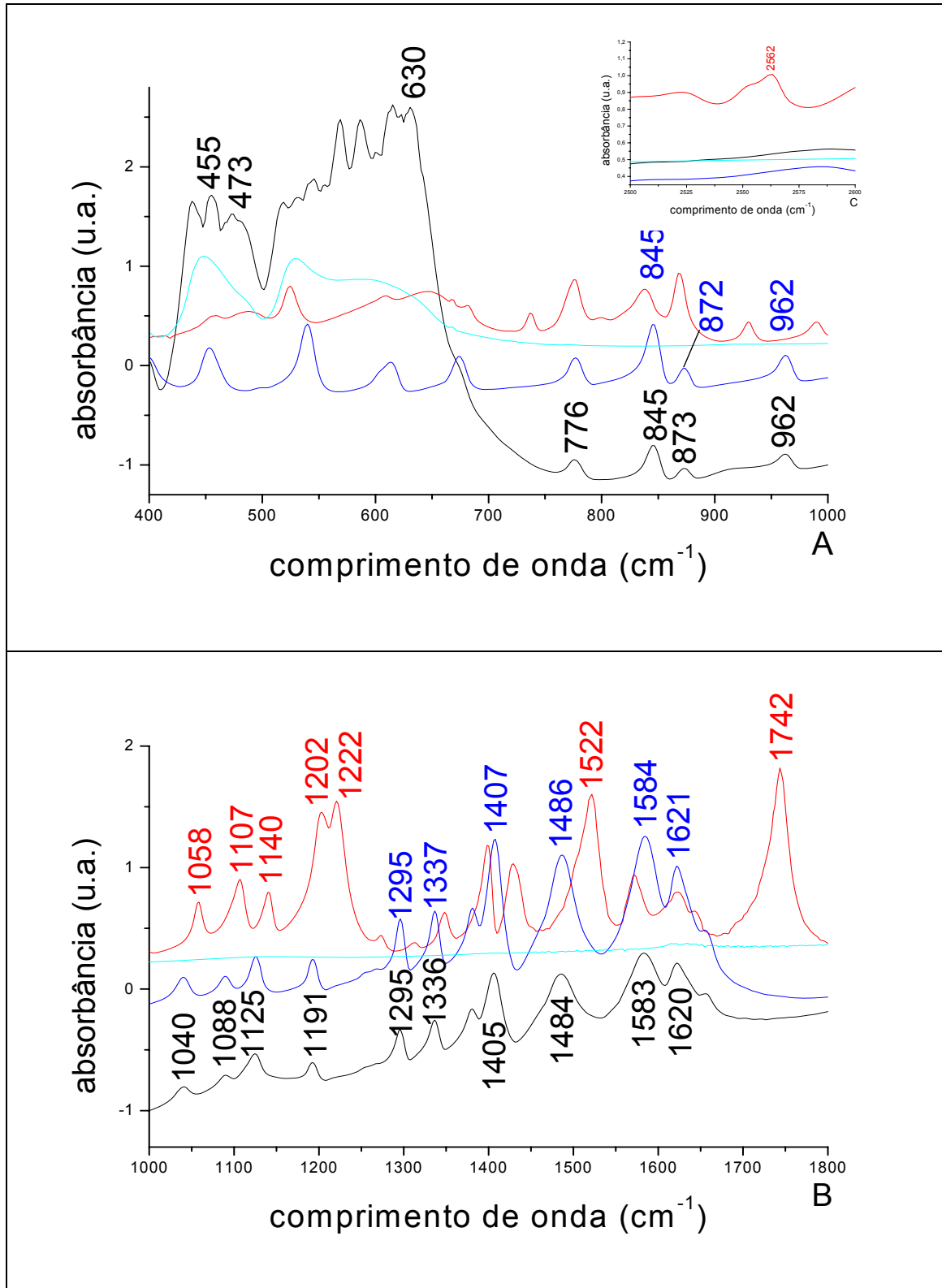


Figura 10 - Espectros infravermelho das amostras: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a); cistina sólida (A-b, B-b, C-b); hematita agitada com água do mar na faixa de pH de 6,74-7,49 (A-c, B-c, C-c); hematita agitada com água do mar mais cisteína (0,20 mol L⁻¹) na faixa de pH 6,74-7,49 por 24 h e posteriormente agitada com KCl (0,10 mol L⁻¹) por 24 h (A-d, B-d, C-d)

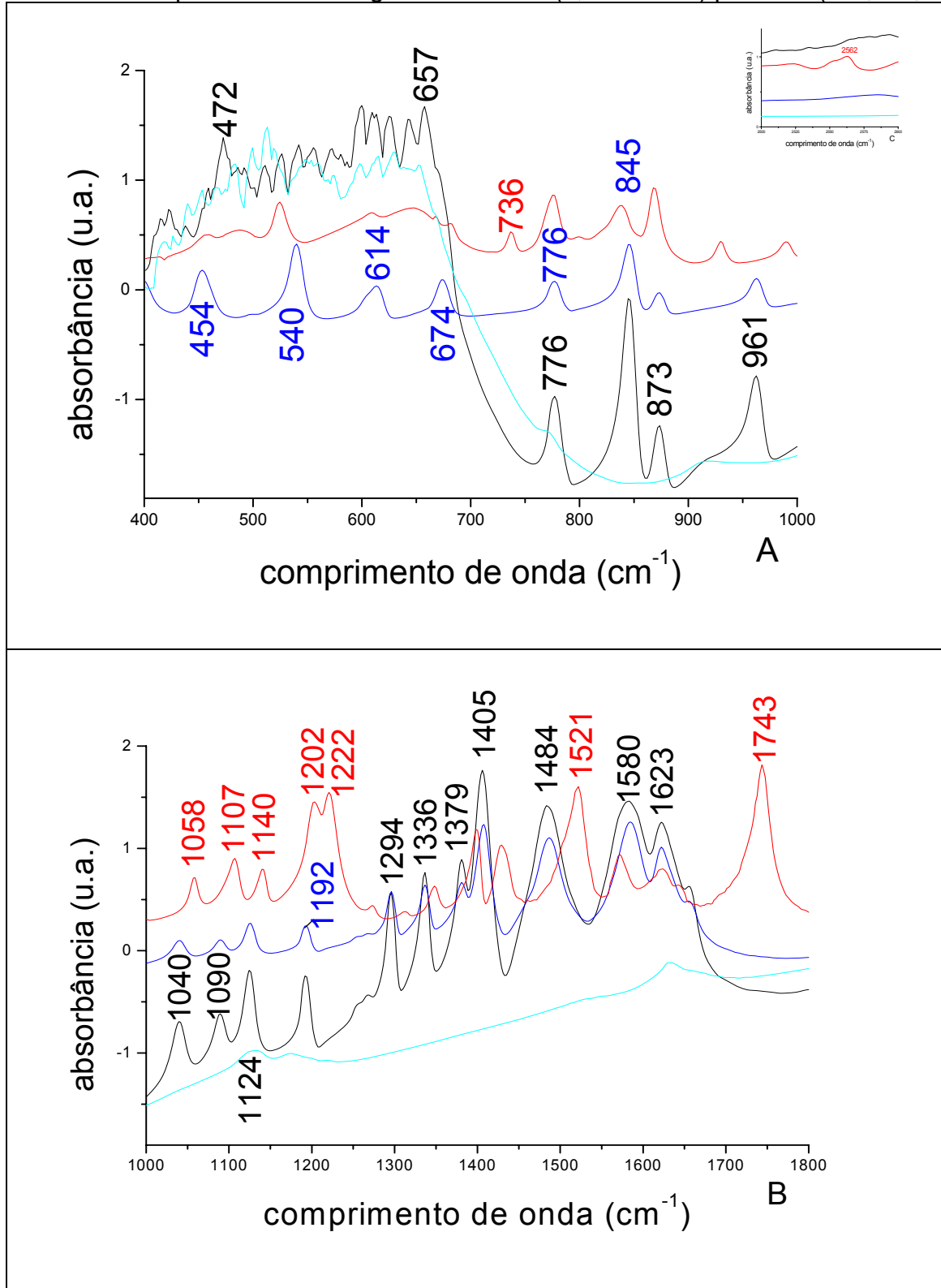


Figura 11 - Espectros infravermelho das amostras: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a); cistina sólida (A-b, B-b, C-b); hematita agitada com água do mar na faixa de pH de 2,36-3,63 (A-c, B-c, C-c); hematita agitada com água do mar mais cisteína ($0,20 \text{ mol L}^{-1}$) na faixa de pH 2,36-3,63 por 24 h e posteriormente agitada com KCl ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$) por 24 h e em seguida liofilizada (A-d, B-d, C-d).

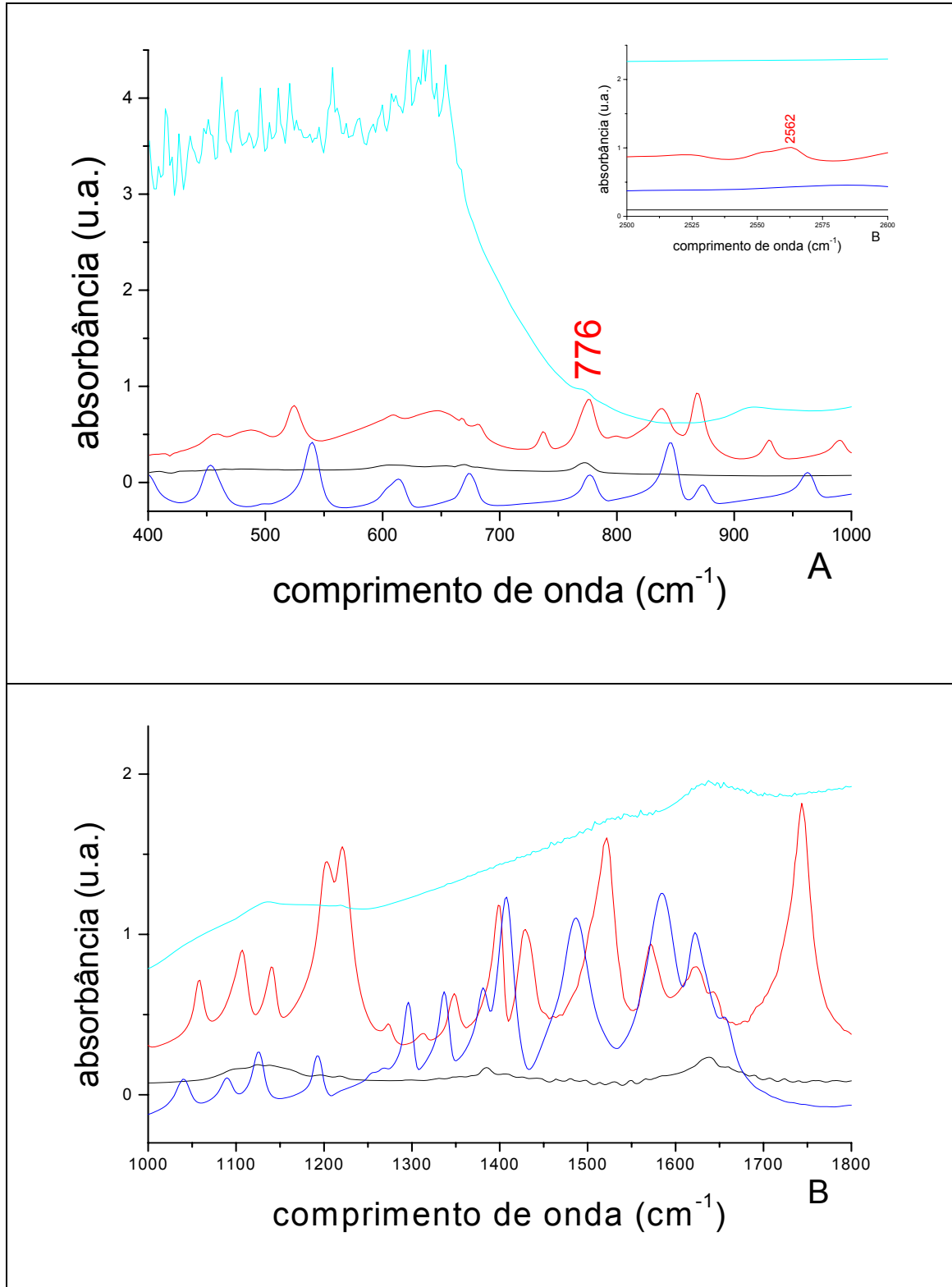
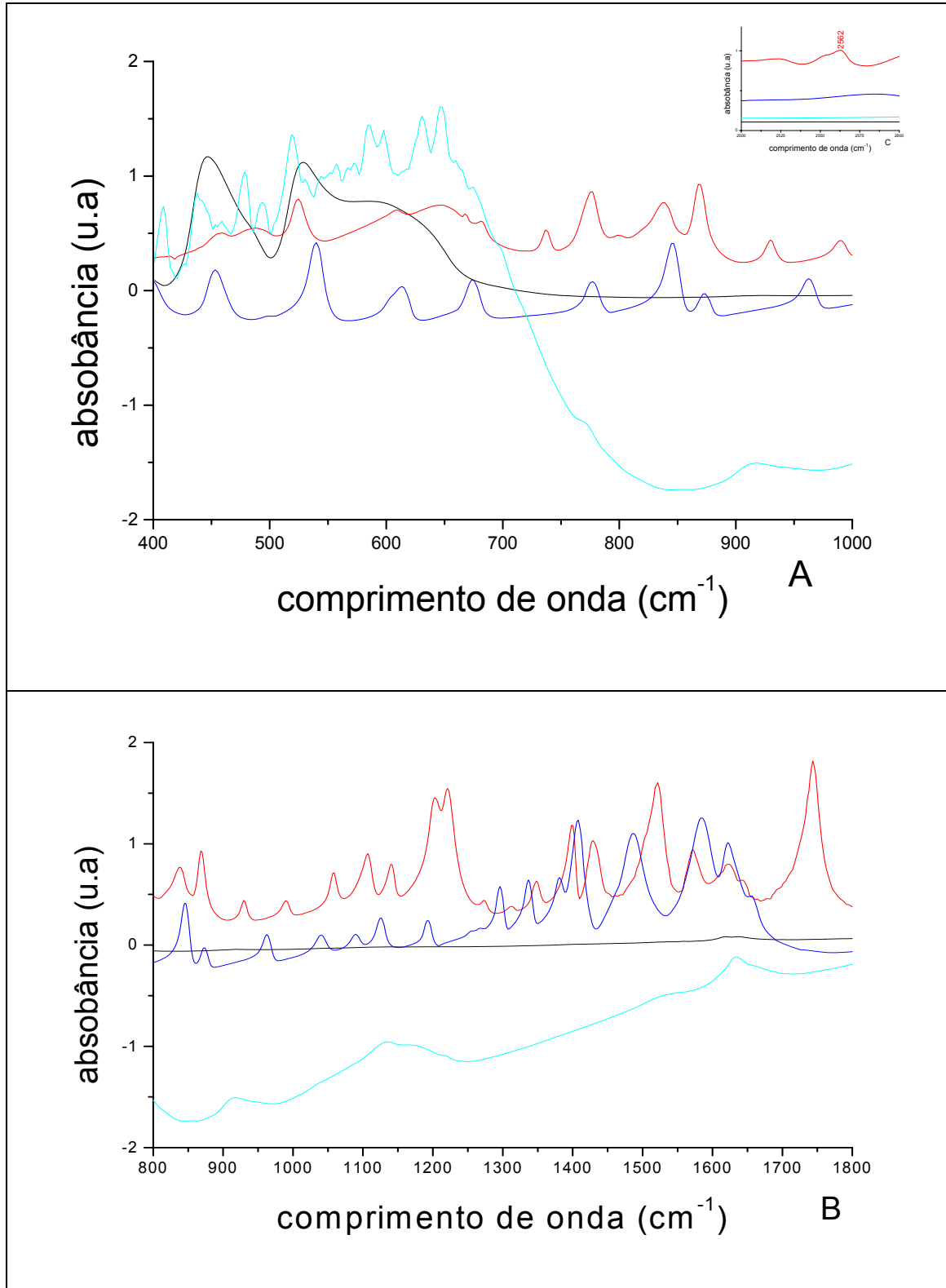


Figura 12 - Espectros infravermelho das amostras: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a); cistina sólida (A-b, B-b, C-b); hematita agitada com água do mar na faixa de pH de 6,74-7,49 (A-c, B-c, C-c); hematita agitada com água do mar mais cisteína ($0,20 \text{ mol L}^{-1}$) na faixa de pH 6,74-7,49 por 24 h e posteriormente agitada com KCl ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$) por 24 h e em seguida liofilizada (A-d, B-d, C-D).



mol L⁻¹) por 24 h (A-d,B-d, C-d). Comparando os espectros podemos observar que a solução de KCl não desorveu a cistina da hematita, isto para ambos os pH (Figuras 5, 6). As figuras 11 e 12 mostram os espectros infravermelho das amostras: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a); cistina sólida (A-b, B-b , C-b); hematita sólida que foi agitada com água do mar na faixa de pH de 2,36-3,63 e 6,74-7,49 (A-c, B-c, C-c); hematita agitada com água do mar mais cisteína (0,20 mol L⁻¹) na faixa de pH 2,36-3,63 e 6,74-7,49 por 24 h, posteriormente agitada com KCl (0,10 mol L⁻¹) por 24 h e em seguida liofilizada (A-d, B-d, C-D) . Em ambos os espectros das figuras 11 e 12 nas duas faixas de pH (2,36-3,63 e 6,74-7,49) estudadas observamos que não ocorreu a desorção da cistina das amostras de hematita. Visto que nas amostras liofilizadas com KCl não observamos bandas características da cistina ou mesmo da cisteína. Isto comprova o que já foi observado nos espectros da amostras 9 e 10 (A-d,B-d, C-d). Estes resultados estão de acordo com o observado por de Santana e cols. (2009) onde uma solução de KCl (1,0 mol L⁻¹) não desorveu a cistina de uma amostra de bentonita. Por outro lado Brigatti e cols. (1999) obtiveram que cisteína adsorvida sobre montmorilonita e beidelita enriquecidas com Na⁺, Ca²⁺ e Cu²⁺ pode ser desorvida em até 50% após 13 extrações com água destilada.

As figuras 15 e 16 mostram os espectros infravermelhos das amostras: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a), cistina sólida (A-b, B-b , C-b); magnetita sólida que foi agitada com água do mar na faixa de pH de 2,91- 4,05 e 4,87- 6,15 (A-c, B-c,C-c) magnetita agitada por 24 h com solução de água do mar mais cisteína (0,20 mol L⁻¹) na faixa de pH 2,91- 4,05 e 4,87- 6,15 e esta solução foi liofilizada após a agitação (A-d,B-d, C-d). Os espectros das amostras liofilizada da solução de cisteína mais água do mar após a agitação com magnetita na faixa de pH 2,91-4,05 não é semelhante com o espectro da cistina ou da cisteína sólidas. Na outra faixa de pH (4,87- 6,15) algumas bandas da cisteína ou da cistina foram observadas. No entanto, análise dos espectros infravermelhos não permite inferir que substância poderia estar sendo formada. Estes resultados são muito diferentes aos observados para as amostras de hematita figuras 8 e 9 (A-d,B-d, C-d).

As figuras 17 e 18 mostram os espectros infravermelhos das amostras: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a); cistina sólida (A-b, B-b , C-b); magnetita agitada com água do mar na faixa de pH de 2,91- 4,05 e 4,87- 6,15 (A-c, B-c ,C-c); amostra de magnetita mais água do mar mais cisteína (0,20 mol L⁻¹) na faixa de pH 2,91- 4,05 e

Figura 15 - Espectros infravermelhos das amostras: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a) cistina sólida (A-b, B-b, C-b); magnetita agitada com água do mar na faixa de pH de 2,91-4,05 (A-c, B-c, C-c) magnetita agitada por 24 h com solução de água do mar com cisteína (0,20 mol L⁻¹) na faixa de pH 2,91-4,05 liofilizada após a agitação por 24 h com magnetita (A-d, B-d, C-d).

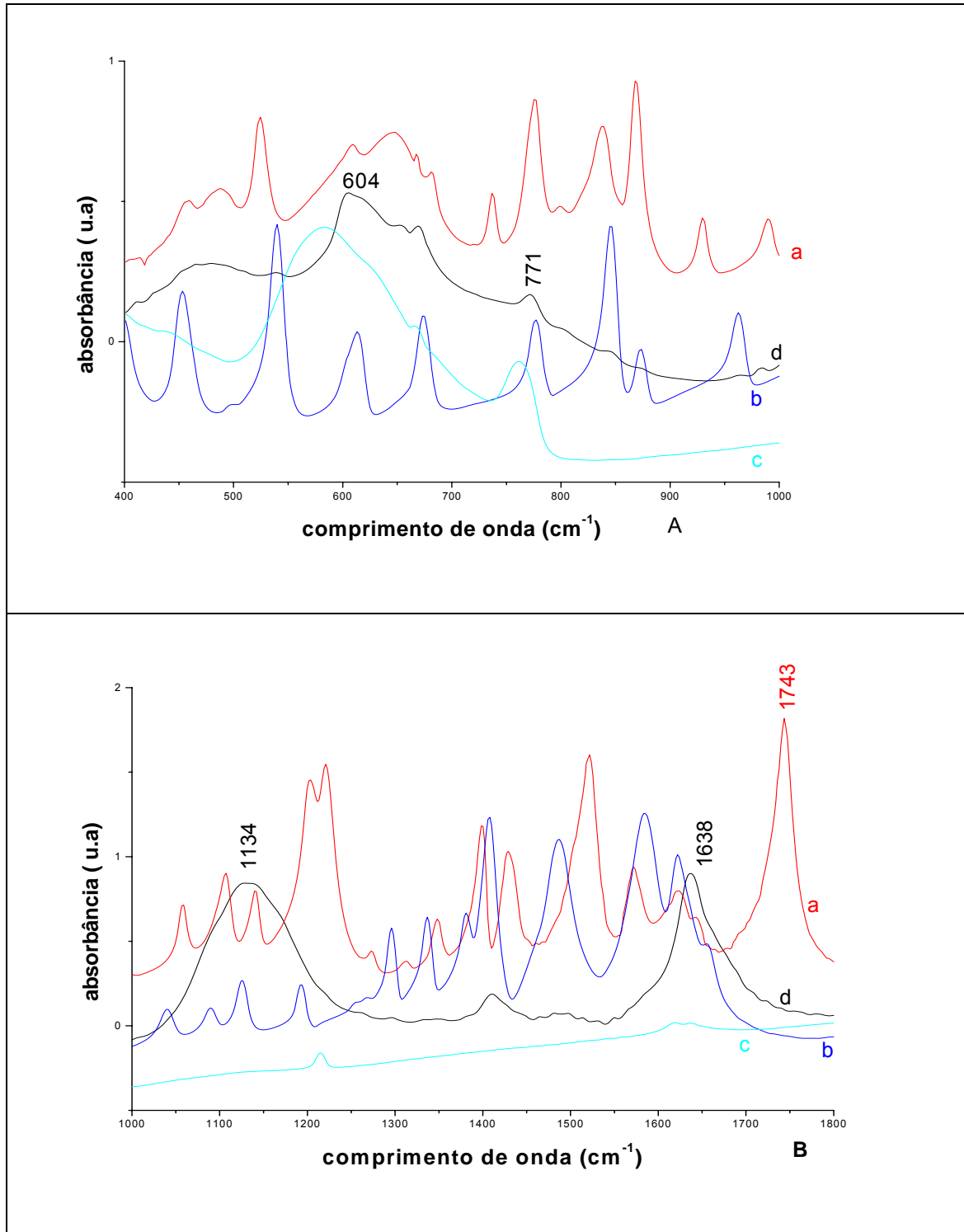


Figura 16 - Espectros infravermelhos das amostras: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a) cistina sólida (A-b, B-b , C-b); magnetita agitada com água do mar na faixa de pH de 4,87- 6,15 (A-c, B-c,C-c) magnetita agitada por 24 h com solução de água do mar com cisteína (0,20 mol L⁻¹) na faixa de pH 4,87- 6,15 liofilizada após a agitação por 24 h com magnetita (A-d,B-d, C-d).

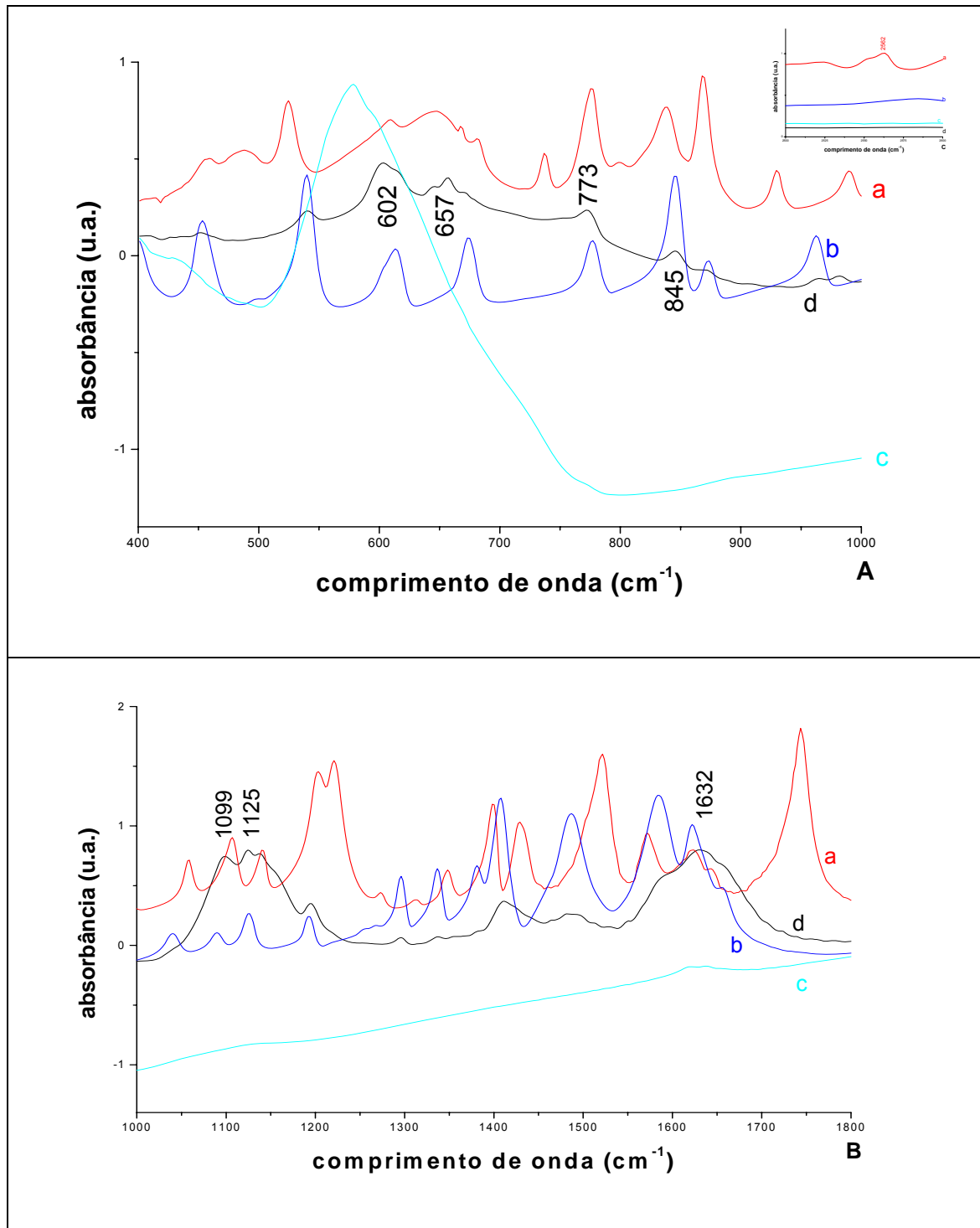


Figura 17 - Espectros infravermelho das amostras: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a); cistina sólida (A-b, B-b, C-b); magnetita agitada com água do mar na faixa de pH de 2,91-4,05 (A-c, B-c, C-c); magnetita agitada com água do mar mais cisteína (0,20 mol L⁻¹) na faixa de pH 2,91-4,05 por 24 h e posteriormente agitada com KCl (0,10 mol L⁻¹) por 24 h (A-d, B-d, C-d).

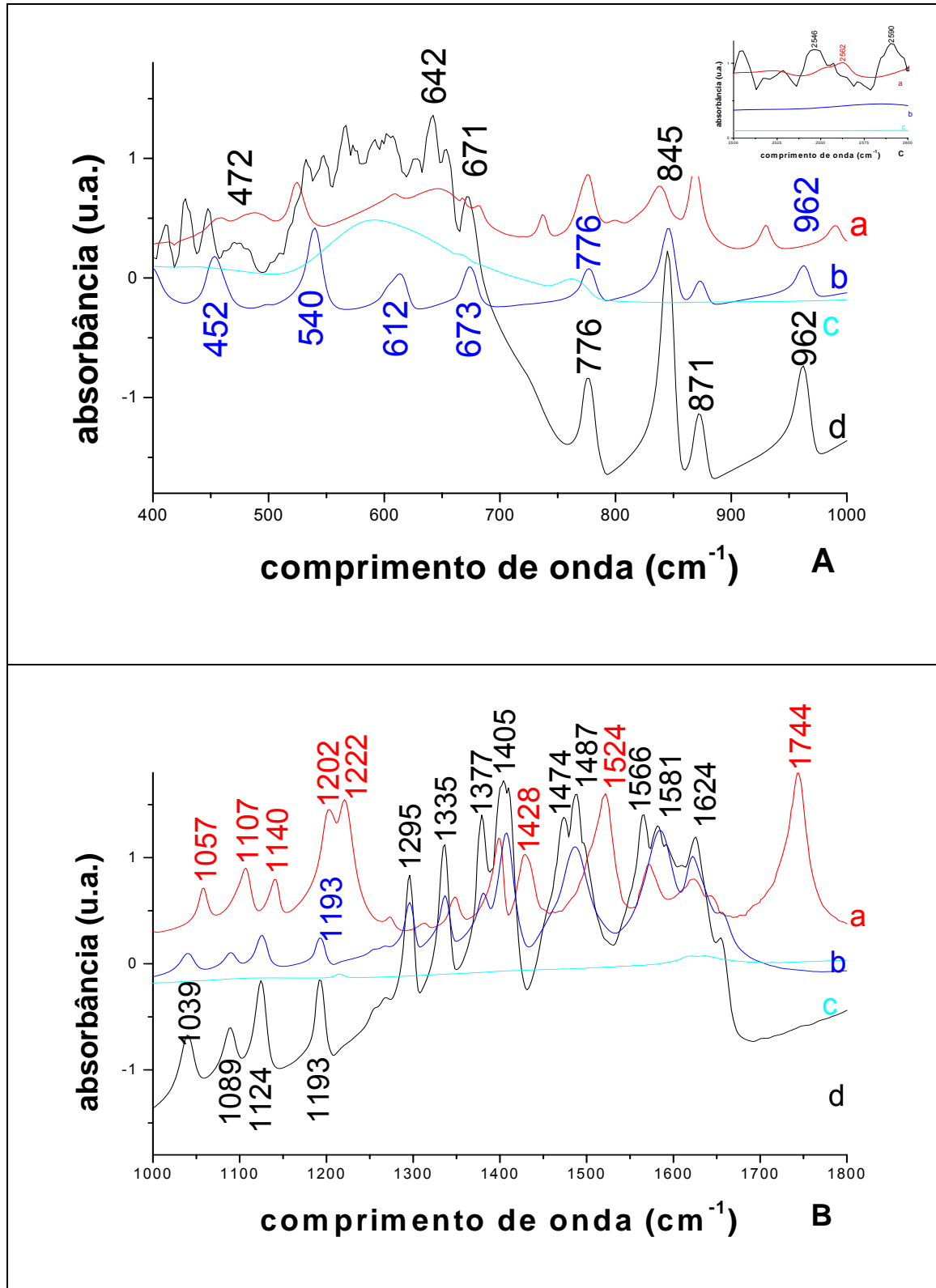
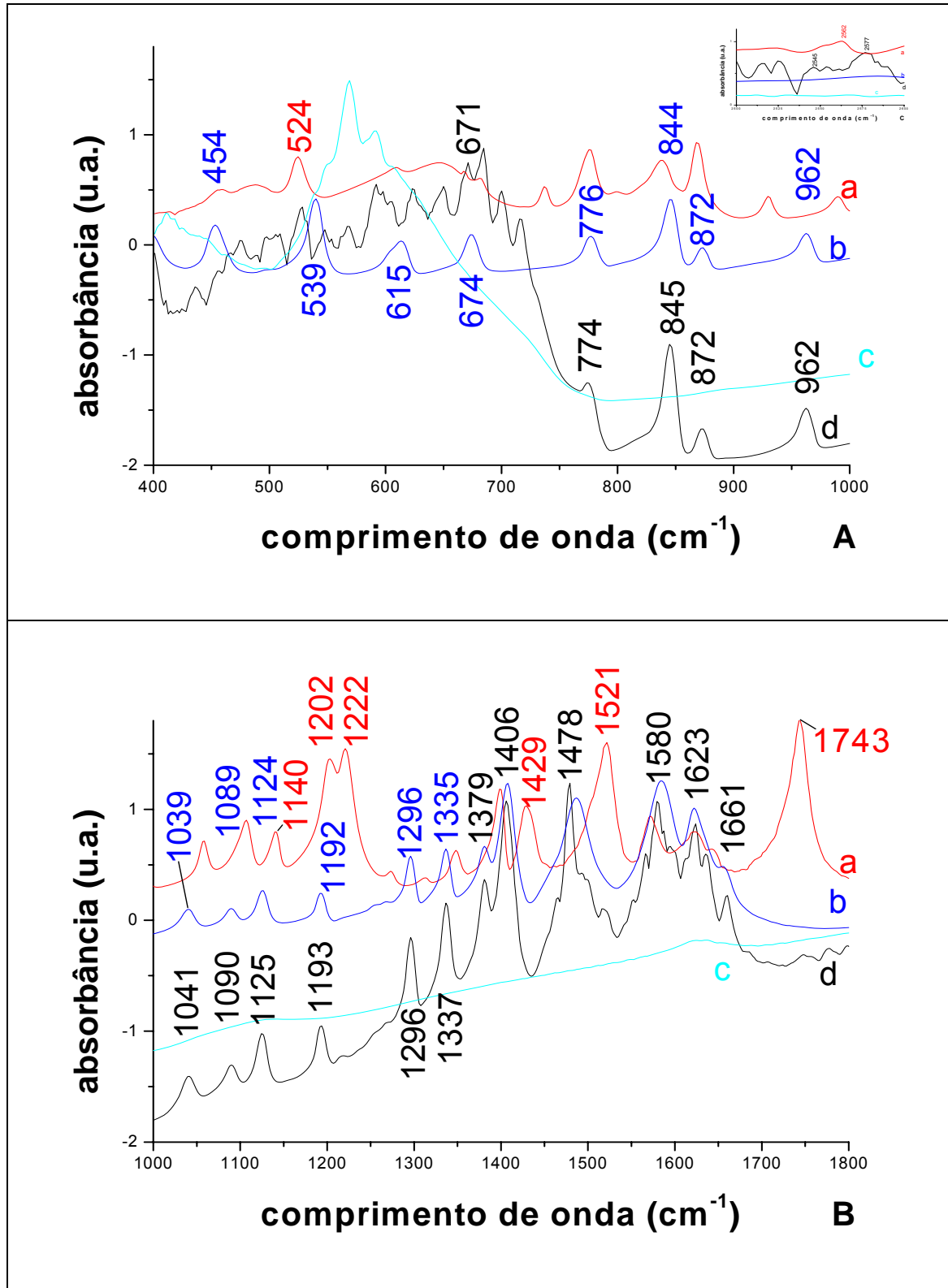


Figura 18 - Espectros infravermelho das amostras: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a); cistina sólida (A-b, B-b, C-b); magnetita agitada com água do mar na faixa de pH de 4,87-6,15 (A-c, B-c, C-c); magnetita agitada com água do mar mais cisteína ($0,20 \text{ mol L}^{-1}$) na faixa de pH 4,87-6,15 por 24 h e posteriormente agitada com KCl ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$) por 24 h (A-d, B-d, C-d).



4,87- 6,15 agitada por 24 h e a magnetita foi posteriormente agitada com KCl (0,10 mol L⁻¹) por 24 h (A-d,B-d, C-d). O espectro da magnetita, em ambas as faixas de pH (2,91- 4,05 e 4,87- 6,15) na qual foi agitada com KCl após a agitação com a solução de água mar mais cisteína é semelhante ao espectro da cistina, este mesmo resultado foi observado para a amostra de hematita (Figura 9 A-d,B-d, C-d). No entanto na região de 2300 até 2800 cm⁻¹ observamos nesta amostra uma série de bandas que não são características da cisteína ou da cistina ou mesmo da magnetita agitada com KCl. Estas bandas não foram observadas nas amostras de hematita na qual foi agitada com solução de água do mar mais cisteína e posteriormente com KCl. Podemos dizer que o KCl não conseguiu desorver a cistina formada sobre a magnetita, no entanto estas bandas na região de 2300 a 2800 cm⁻¹, podem estar indicando que a interação cistina-magnetita é diferente da cistina-hematita após a agitação com KCl.

As figuras 19 e 20 mostram os espectros infravermelhos das amostras: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a); cistina sólida (A-b, B-b , C-b); magnetita agitada com água do mar na faixa de pH de 2,91-4,05 e 4,87-6,15 (A-c, B-c, C-c); magnetita agitada com água do mar mais cisteína (0,20 mol L⁻¹) na faixa de pH 2,91-4,05 e 4,87-6,15 por 24 h e posteriormente agitada com KCl (0,10 mol L⁻¹) por 24 h e em seguida liofilizada (A-d, B-d, C-D) . Os resultados obtidos são iguais aos mostrados nas figuras 11 e 12 (A-d, B-d, C-D), ou seja o KCl não desorveu a cistina da magnetita.

As figuras 23 e 24 mostram os espectros infravermelhos das amostras: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a) cistina sólida (A-b, B-b , C-b); ferrihidrita agitada com água do mar na faixa de pH de 4,51-4,78 e 5,56- 6,06 (A-c, B-c,C-c) e solução de água do mar com cisteína (0,20 mol L⁻¹) mais ferrihidrita agitada por 24 h nas faixas de pH 4,51-4,78 e 5,56- 6,06 e liofilizada após a agitação por 24 h (A-d,B-d, C-d). Os espectros das amostras liofilizadas da solução de cisteína mais água do mar após a agitação com ferrihidrita não é semelhante com o espectro da cistina ou da cisteína sólidas. Este resultado foi observado para a amostra de cisteína mais água do mar adsorvida sobre ferrihidrita em ambas as faixas de pH (4,51-4,78 e 5,56- 6,06). Observamos que estes resultados são muito diferentes aos observados para as amostras de hematita figuras 5-B-d e 5-D-d, mas são semelhantes das figuras 7 e 8 (A-d,B-d, C-d).

As figuras 25 e 26 mostram os espectros infravermelhos das amostras:

Figura 19 - Espectros infravermelho das amostras: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a); cistina sólida (A-b, B-b, C-b); magnetita agitada com água do mar na faixa de pH de 2,91-4,05 (A-c, B-c, C-c); magnetita agitada com água do mar mais cisteína (0,20 mol L⁻¹) na faixa de pH 2,91-4,05 por 24 h e posteriormente agitada com KCl (0,10 mol L⁻¹) por 24 h e em seguida liofilizada (A-d, B-d, C-d).

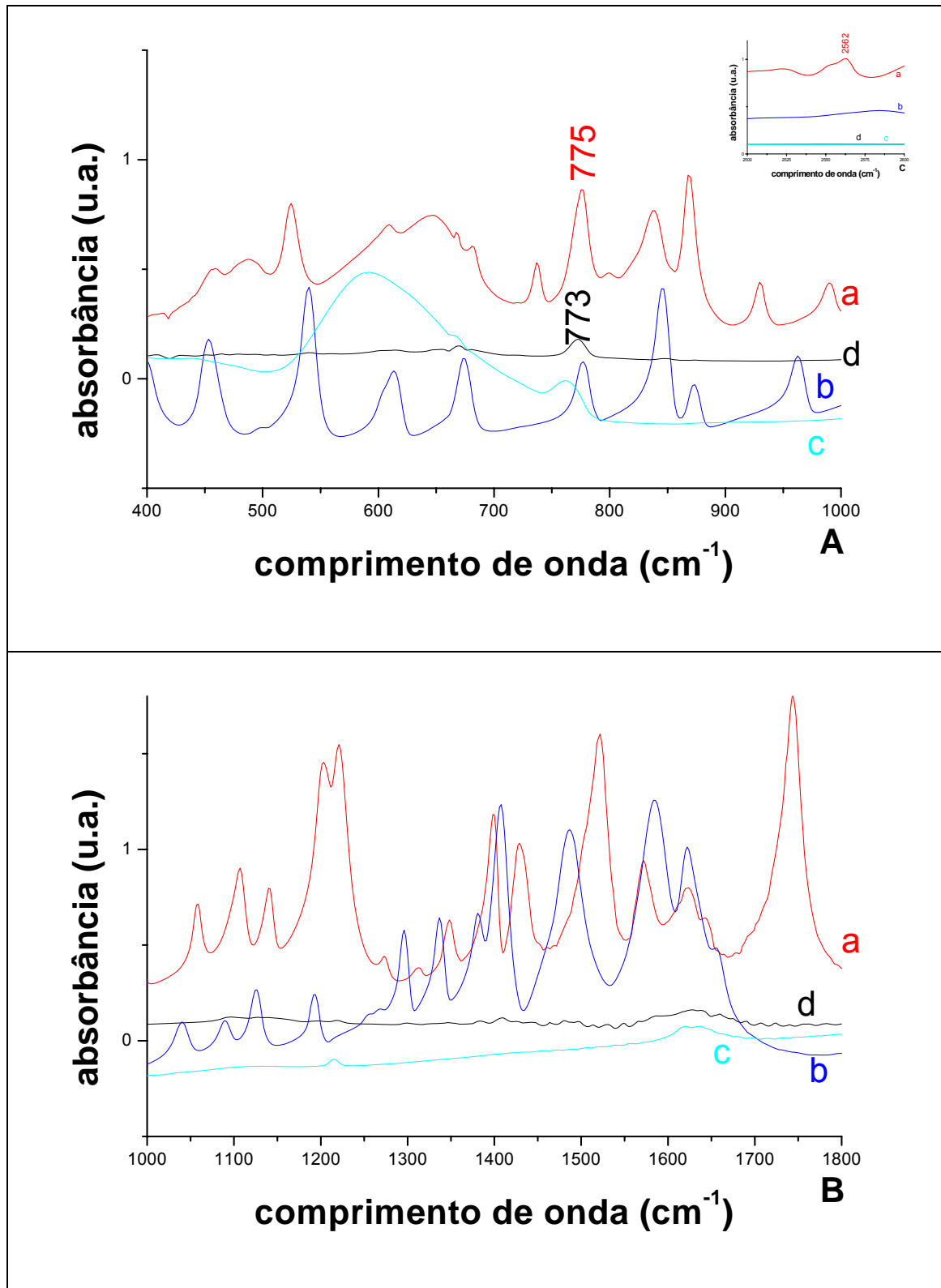


Figura 20 - Espectros infravermelho das amostras: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a); cistina sólida (A-b, B-b, C-b); magnetita agitada com água do mar na faixa de pH de 4,87-6,15 (A-c, B-c, C-c); magnetita agitada com água do mar mais cisteína ($0,20 \text{ mol L}^{-1}$) na faixa de pH 4,87-6,15 por 24 h e posteriormente agitada com KCl ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$) por 24 h e em seguida liofilizada (A-d, B-d, C-d).

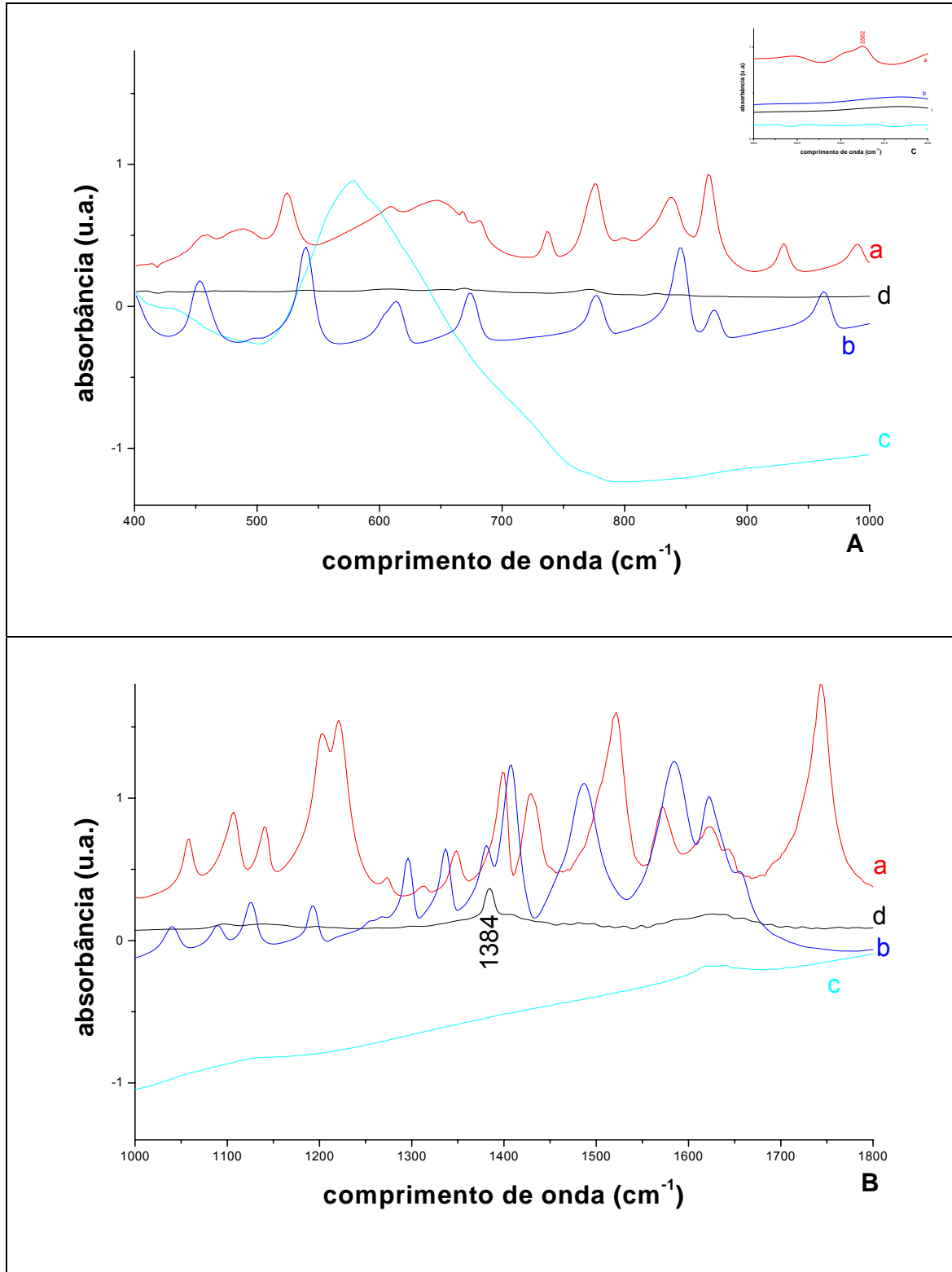


Figura 23 - Espectros infravermelhos das amostras: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a) cistina sólida (A-b, B-b , C-b); ferrihidrita agitada com água do mar na faixa de pH de 4,51-4,78 (A-c, B-c,C-c) ferrihidrita agitada por 24 h com solução de água do mar com cisteína (0,20 mol L⁻¹) na faixa de pH 4,51-4,78 liofilizada após a agitação por 24 h com ferrihidrita (A-d,B-d, C-d).

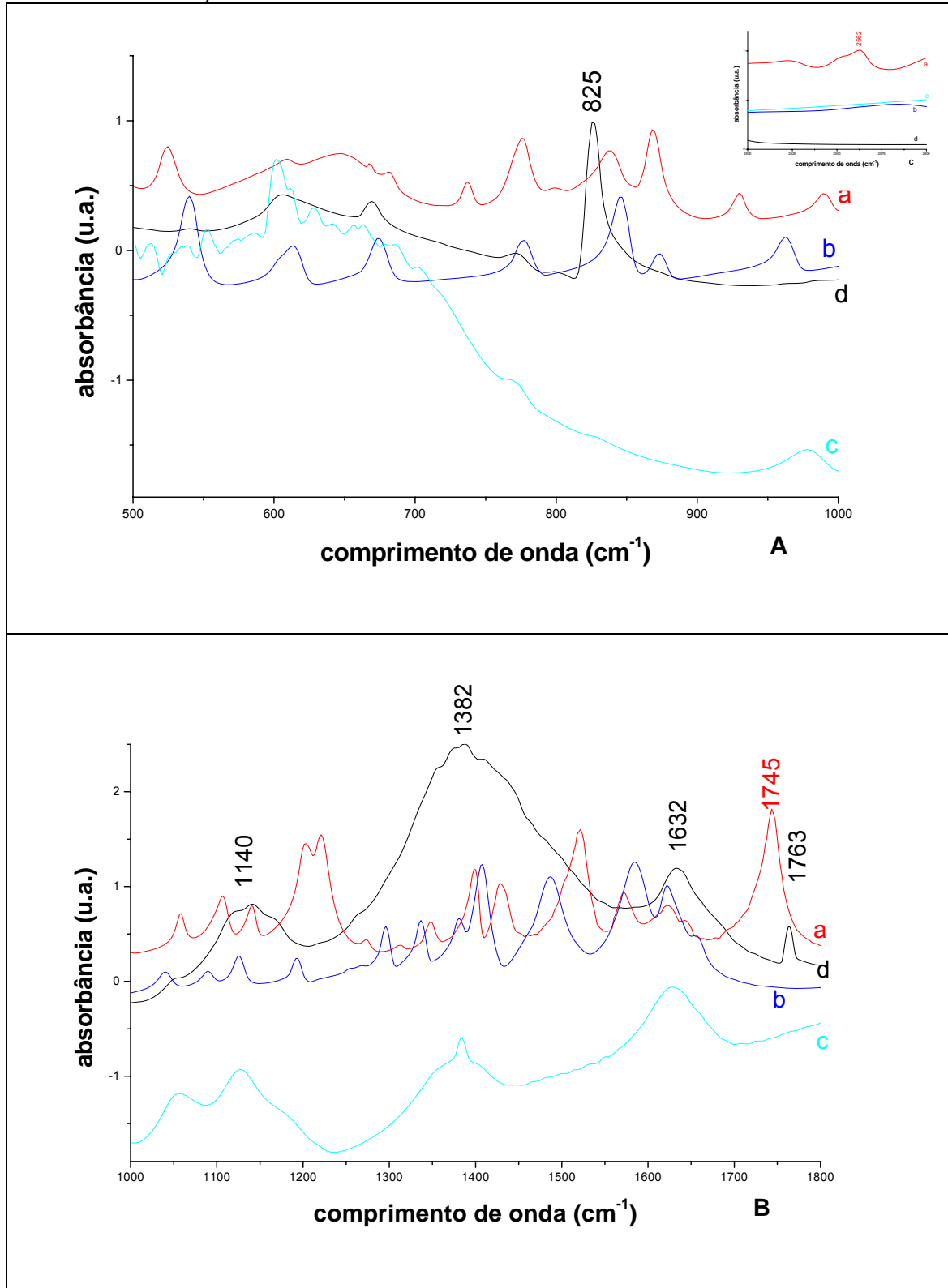


Figura 24 - Espectros infravermelhos das amostras: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a) cistina sólida (A-b, B-b, C-b); ferrihidrita agitada com água do mar na faixa de pH de 5,56-6,06 (A-c, B-c, C-c) ferrihidrita agitada por 24 h com solução de água do mar com cisteína ($0,20 \text{ mol L}^{-1}$) na faixa de pH 5,56-6,06 liofilizada após a agitação por 24 h com ferrihidrita (A-d, B-d, C-d).

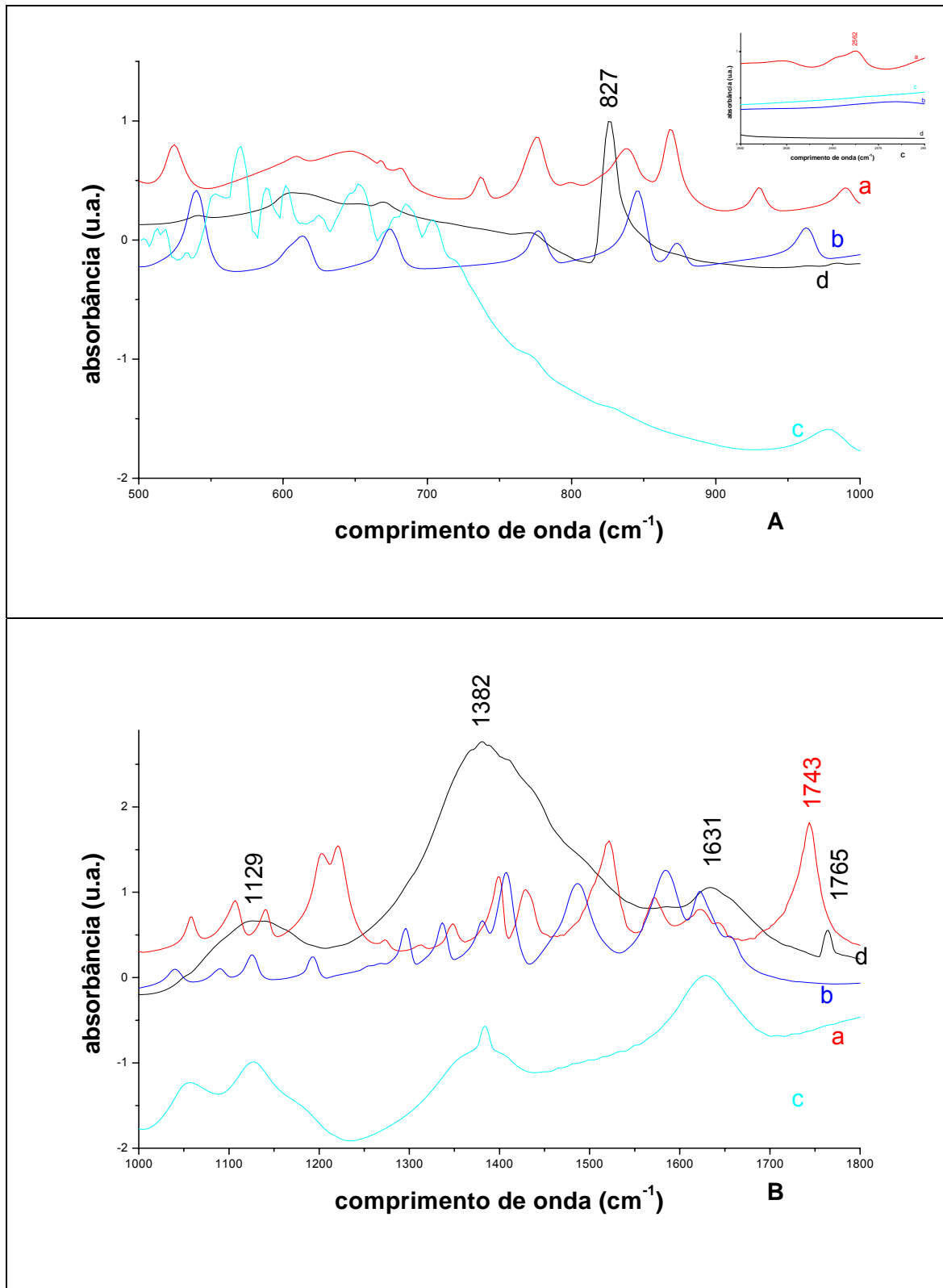


Figura 25 - Espectros infravermelho das amostras: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a); cistina sólida (A-b, B-b, C-b); ferrihidrita agitada com água do mar na faixa de pH de 4,51-4,78 (A-c, B-c, C-c); ferrihidrita agitada com água do mar mais cisteína ($0,20 \text{ mol L}^{-1}$) na faixa de pH 4,51-4,78 por 24 h e posteriormente agitada com KCl ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$) por 24 h (A-d, B-d, C-d)

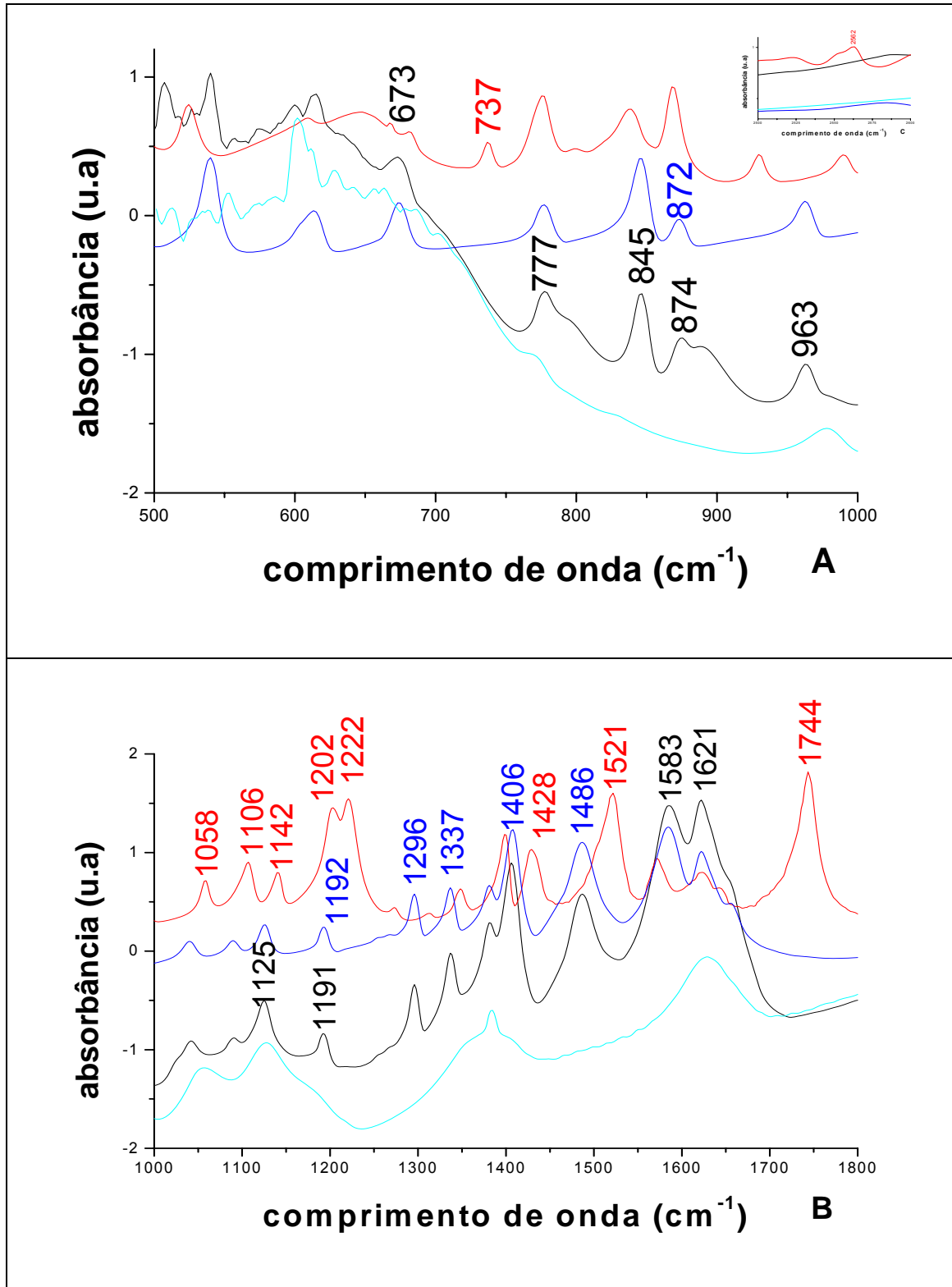
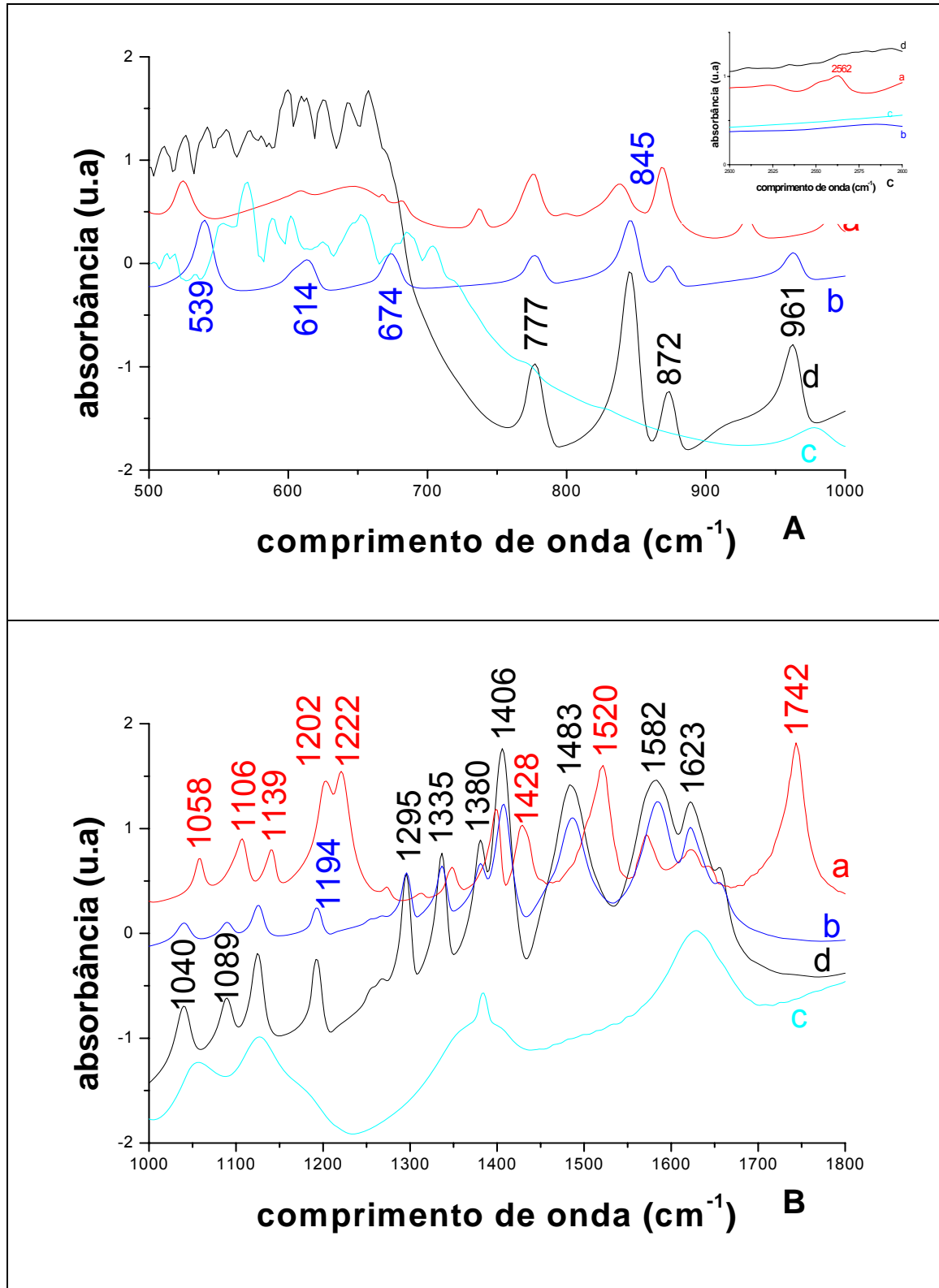


Figura 26 - Espectros infravermelho das amostras: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a); cistina sólida (A-b, B-b, C-b); ferrihidrita agitada com água do mar na faixa de pH de 5,56-6,06 (A-c, B-c, C-c); ferrihidrita agitada com água do mar mais cisteína ($0,20 \text{ mol L}^{-1}$) na faixa de pH 5,56-6,06 por 24 h e posteriormente agitada com KCl ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$) por 24 h (A-d, B-d, C-d).



cisteína sólida (A-a, B-a, C-a); cistina sólida (A-b, B-b , C-b); ferrihidrita agitada com água do mar na faixa de pH de 4,51-4,78 e 5,56—6,06 (A-c, B-c ,C-c); ferrihidrita agitada com água do mar mais cisteína (0,20 mol L⁻¹) na faixa de pH 4,51-4,78 e 5,56—6,06 por 24 h e posteriormente agitada com KCl (0,10 mol L⁻¹) por 24 h (A-d,B-d, C-d). Nestas faixas de pH (4,51-4,78 e 5,56-6,06) observamos que a cistina não foi desorvida pelo KCl e as interações cistina/magnetita e cistina/ferrihidrita não são as mesmas de cistina/hematita.

As figuras 27 e 28 mostram os espectros infravermelhos das amostras: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a); cistina sólida (A-b, B-b , C-b); ferrihidrita agitada com água do mar na faixa de pH de 4,51-4,78 e 5,56—6,06 (A-c, B-c, C-c); ferrihidrita agitada com água do mar mais cisteína (0,20 mol L⁻¹) na faixa de pH 4,51-4,78 e 5,56—6,06 por 24 h e posteriormente agitada com KCl (0,10 mol L⁻¹) por 24 h e em seguida liofilizada (A-d, B-d, C-D) . Os resultados obtidos são iguais aos mostrados nas figuras 11 e 12 (A-d, B-d, C-D) ; 19 e 20 (A-d, B-d, C-D) ou seja o KCl não desorveu a cistina da ferrihidrita.

Figura 27 - Espectros infravermelho das amostras: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a); cistina sólida (A-b, B-b, C-b); ferrihidrita agitada com água do mar na faixa de pH de 4,51-4,78 (A-c, B-c, C-c); ferrihidrita agitada com água do mar mais cisteína ($0,20 \text{ mol L}^{-1}$) na faixa de pH 4,51-4,78 por 24 h e posteriormente agitada com KCl ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$) por 24 h e em seguida liofilizada (A-d,B-d,C-D).

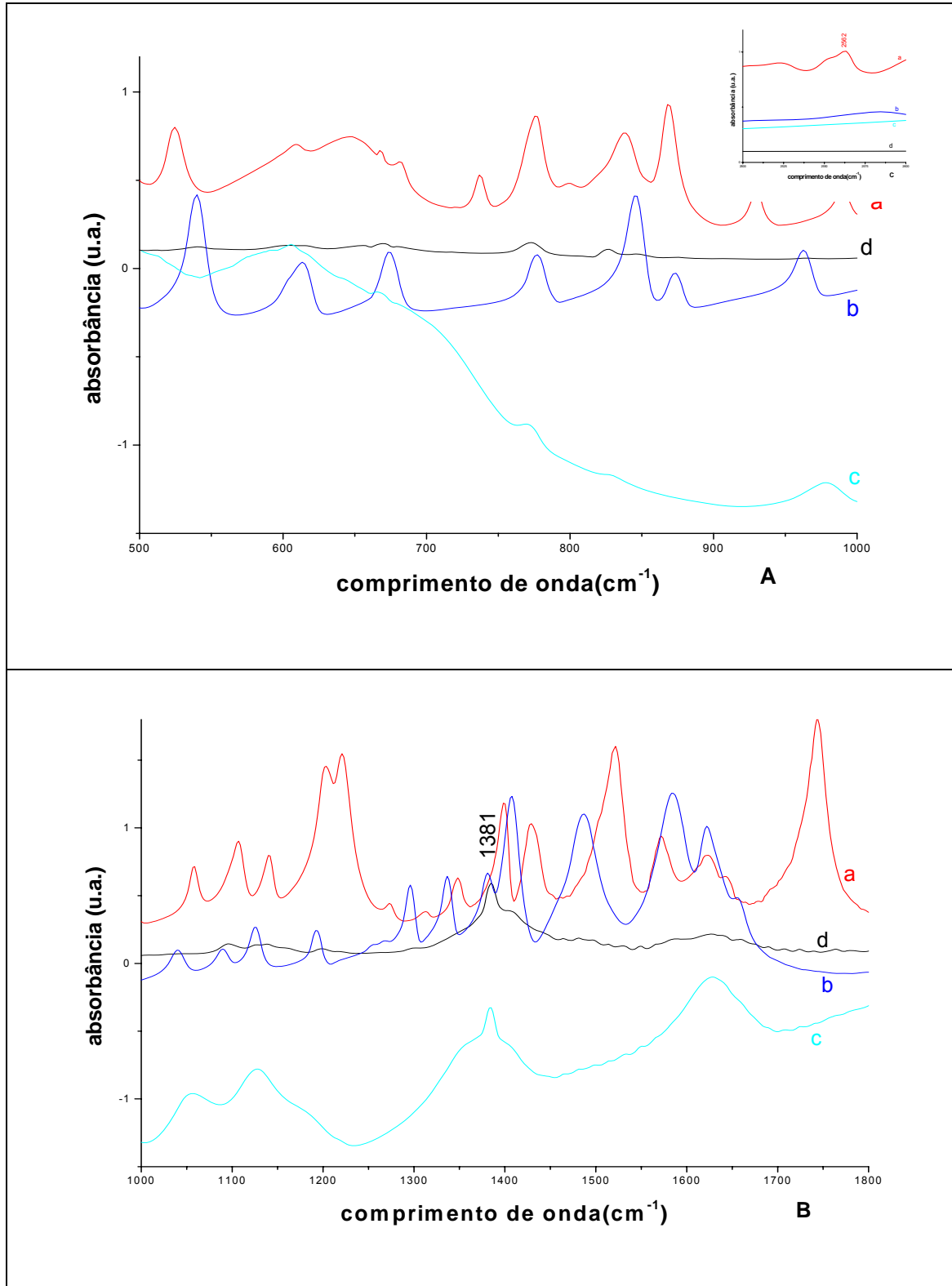
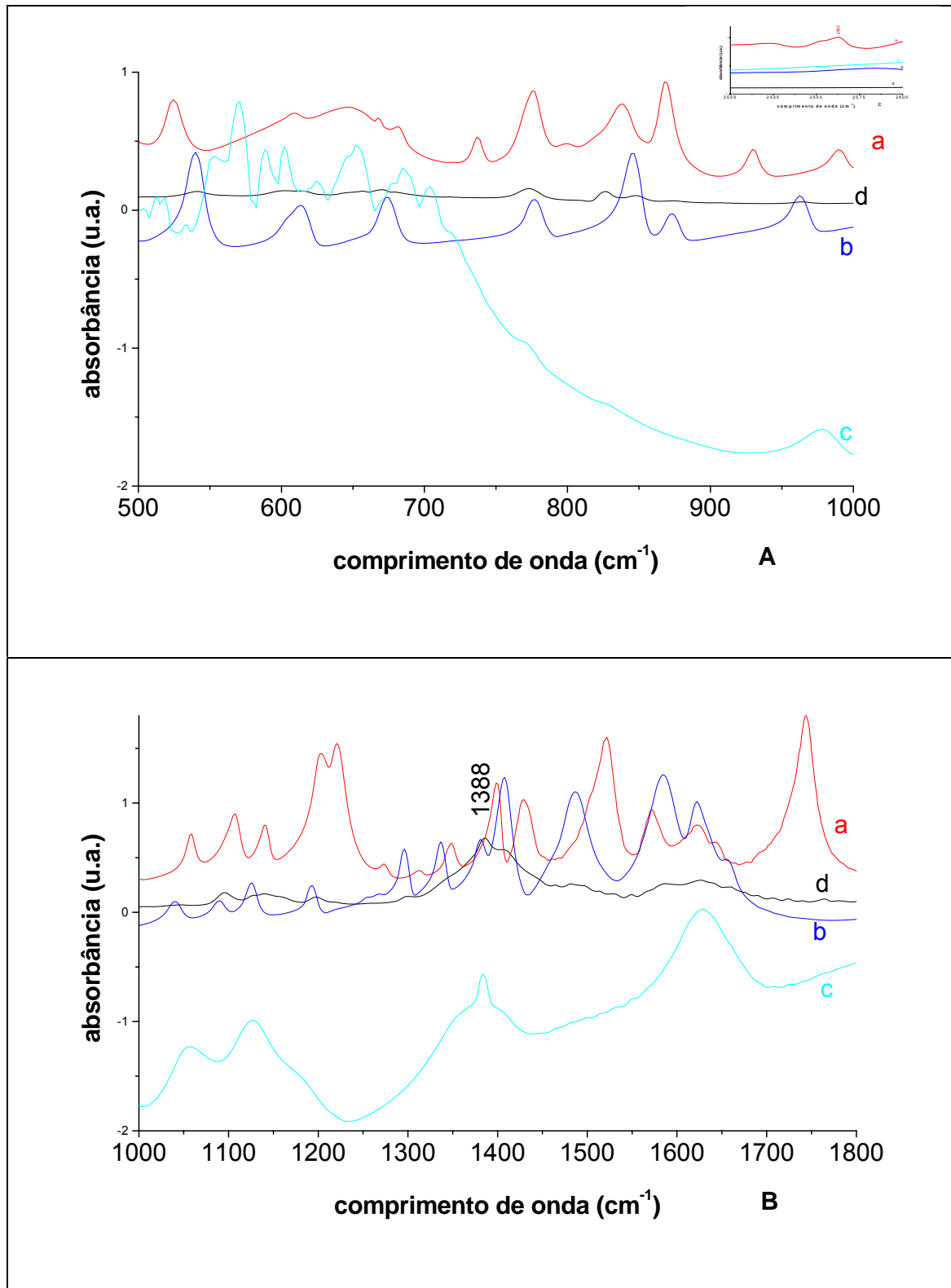


Figura 28 - Espectros infravermelho das amostras: cisteína sólida (A-a, B-a, C-a); cistina sólida (A-b, B-b, C-b); ferrihidrita agitada com água do mar na faixa de pH de 5,56-6,06 (A-c, B-c, C-c); ferrihidrita agitada com água do mar mais cisteína (0,20 mol L⁻¹) na faixa de pH 5,56-6,06 por 24 h e posteriormente agitada com KCl (0,10 mol L⁻¹) por 24 h e em seguida liofilizada (A-d,B-d,C-D).



5.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A figura 29 mostra os difractogramas de raios-X dos óxidos de ferro (hematita, magnetita, ferrihidrita), óxidos de ferro agitados por 24 h com água do mar em duas faixas de pH e óxidos de ferro agitados por 24 h com água do mar mais cisteína em duas faixas de pH.

Os difractogramas das amostras de cisteína adsorvida sobre a ferrihidrita e magnetita mostram picos da cisteína, cistina assim como sais da água do mar para ambas as faixas de pH (Figura 29). No entanto para a amostra de cisteína adsorvida sobre a hematita temos somente picos da cistina e dos sais da água do mar, não aparece nenhum pico característico da cisteína (Figura 29). Foi destacado um aumento na região de 5-30° da figura 30 e foi observado no caso da cisteína o pico mais intenso ocorre em 18,24°, já o pico mais intenso da cistina é em 28,56° (Figura 30). Na hematita, embora discreto, aparecem dois picos da cistina (18,56 e 29,32°). No entanto não observamos o pico devido à cisteína. A presença de cisteína na superfície dos óxidos de ferro é esperado tendo em vista como realizamos a adsorção da mesma. Segundo recomendação de Lambert (2008) após a adsorção do material sobre o sólido o mesmo pode ser separado da fase aquosa por centrifugação ou por filtração, porém do ponto de vista da química prebiótica não é recomendado lavar o sólido com água, portanto neste material podemos detectar cisteína. A espectroscopia no infravermelho não detectou cisteína adsorvida nos sólidos (Figuras 5, 6, 8, 13, 21, 22). Isto provavelmente ocorreu devido à baixa sensibilidade desta técnica. Os resultados mostrados pelos difractogramas de raios-X estão de acordo com os obtidos pela espectroscopia no infravermelho, ou seja, é possível em ambos os casos verificar a formação da cistina pela reação entre cisteína e óxidos de ferro (Figuras 5, 6, 13, 21, 22, 24). Manton e cols, (2008) estudaram a formação de diversos óxidos de ferro na presença de aminoácidos. Quando os óxidos de ferro foram obtidos na presença de cisteína os difractogramas mostraram a presença de cistina, no entanto estes autores não relataram a presença de cisteína.

Figura 29 - Difractogramas das amostras de: ferrihidrita, magnetita, hematita, ferrihidrita mais água do mar, magnetita mais água do mar, hematita mais água do mar, ferrihidrita mais água do mar mais cisteína ($0,20 \text{ mol L}^{-1}$), magnetita mais água do mar mais cisteína ($0,20 \text{ mol L}^{-1}$) e hematita mais água do mar mais cisteína ($0,20 \text{ mol L}^{-1}$). As amostras foram agitadas em duas diferentes faixas de pH. Cys: cisteína; Cis: cystina; Hal: sais da água do mar; Mgt: magnetita; Hem: hematita.

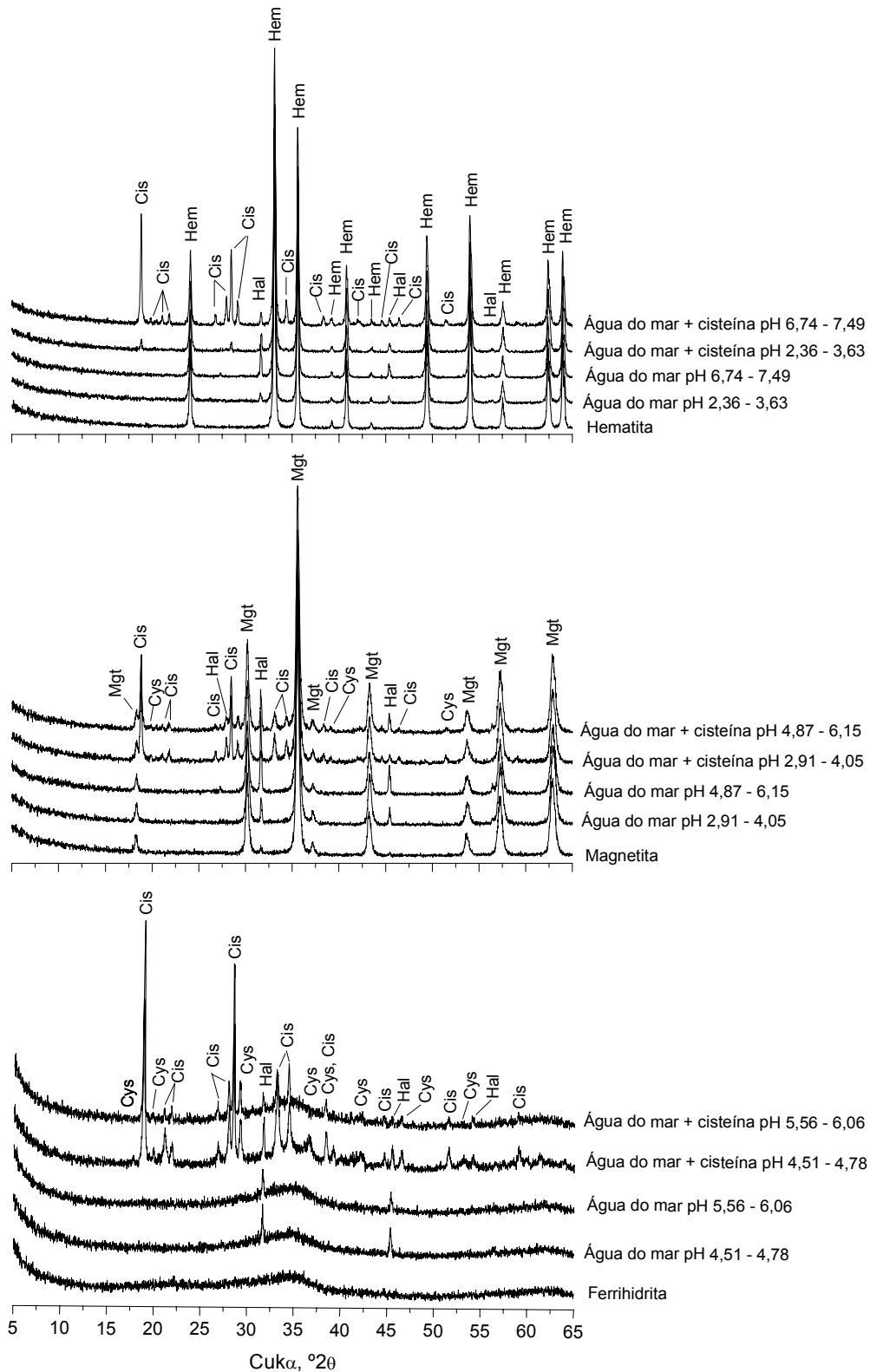
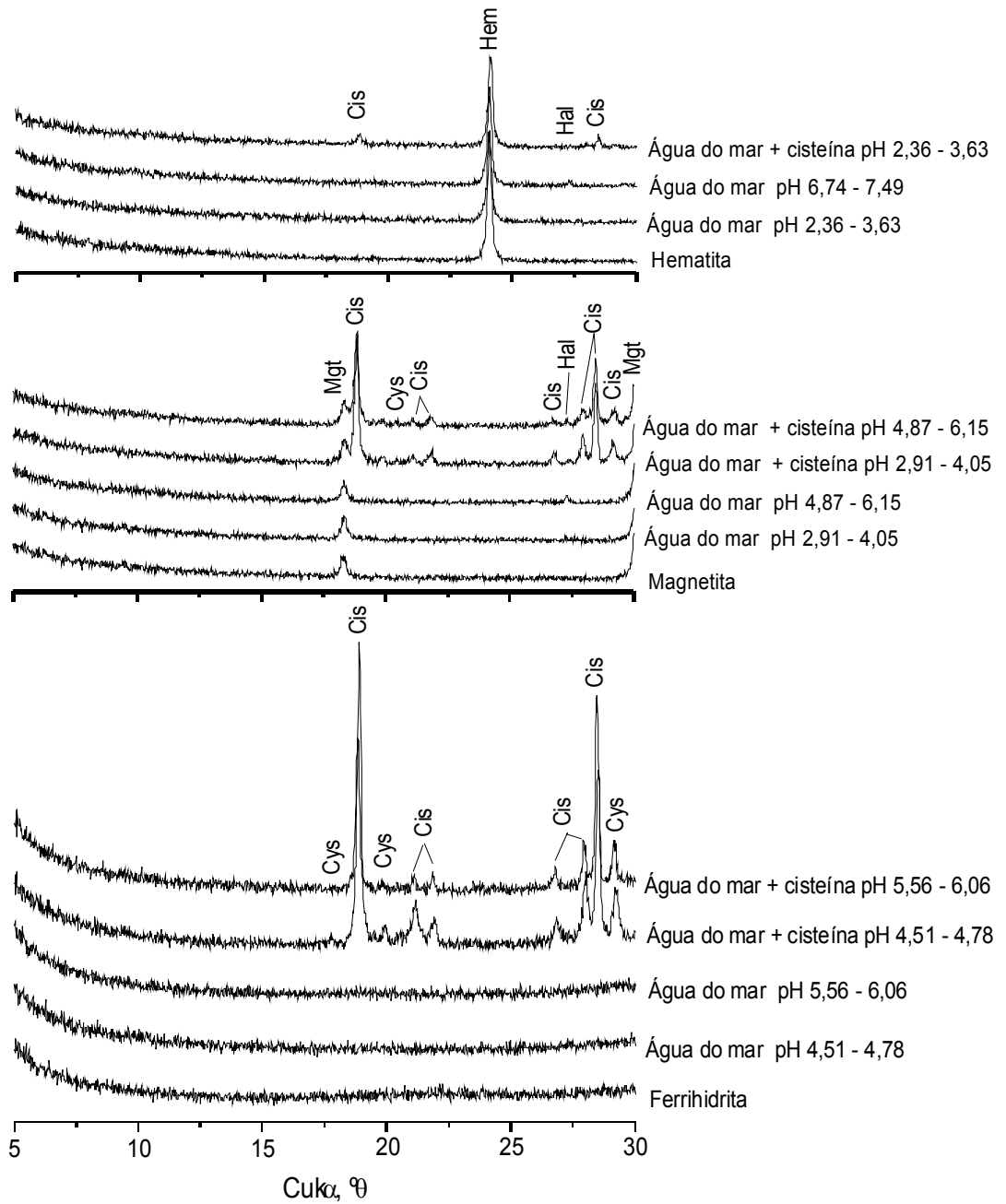


Figura 30 - Na região de 5-30 ° da figura 30 foi realizado um aumento para melhor localização dos picos da cisteína e cistina.



5.4 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)

A tabela 8 mostra os resultados de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) para as amostras de hematita e ferrihidrita que foram agitadas com água do mar e água do mar mais cisteína ($0,20 \text{ mol L}^{-1}$) em duas diferentes faixas de pH, assim como para as mesmas amostras que posteriormente foram agitadas com KCl ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$). Os espectros RPE das amostras de magnetita não foram obtidos visto que estas amostras têm uma forte absorção na região utilizada dificultando a obtenção dos espectros.

Os espectros mostraram três linhas de ressonância em $g = 7,5$; $g = 3,8$ e $g \approx 2$. A linha de ressonância $g \approx 2$ em todas as amostras foi intensa e larga, obviamente devido ao fato que as amostras (hematita e ferrihidrita) são óxidos de ferro e esta linha é devido a presença dos hidróxidos e óxidos de Fe^{3+} (Guskos e cols., 2002; Carbone e cols., 2005; Siqueira, 2008; Mota e cols., 2009). Para as amostras de hematita em ambas as faixas de pH, observamos que a intensidade da linha de ressonância $g \approx 2$ diminui quando comparamos as amostras agitadas com água do mar mais cisteína com aquelas somente agitadas com água do mar (Tabela 8). Resultados semelhantes foram obtidos por de Santana e cols. (2009) quando estudaram a adsorção de cisteína sobre bentonita e montmorilonita. No entanto quando estas amostras foram posteriormente agitadas com KCl por 24 h observamos em geral um aumento desta linha de ressonância (Tabela 8). Isto pode ser uma indicação de um rearranjo destes óxidos/hidróxidos de Fe^{3+} . Por outro lado, não foi observado alteração da intensidade da linha espectral $g \approx 2$ para as amostras de ferrihidrita agitadas com água do mar e água do mar mais cisteína em ambas as faixas de pH (Tabela 8). No entanto quando estas mesmas amostras foram agitadas com KCl observamos que as amostras que anteriormente haviam sido agitadas somente com água do mar aumentaram a linha de ressonância $g \approx 2$ e aquelas que haviam sido agitadas com água do mar mais cisteína diminuíram (Tabela 8). Os espectros FT-IR destas amostras em geral foram semelhantes, no entanto observamos algumas bandas na região de 2300 a 2800 cm^{-1} nas amostras de ferrihidrita que não foram observados nas amostras de hematita. Isto pode ser uma indicação que apesar do processo de adsorção de cisteína sobre estes materiais serem semelhantes, ou seja, ocorre à formação de cistina eles não são exatamente iguais.

Tabela 8 - Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) da hematita e ferrihidrita

Oxido de ferro	Amostra	Faixa de pH	Cisteína	g 1000	g 1900	g2
hematita	A	2,36-3,63	Sem	0,95	1,90	23,5
			Com	1,85	3,70	14,3
		6,74-7,49	Sem	1,00	2,00	22,5
			Com	0,70	1,35	17,5
	B (KCl)	2,36-3,63	Sem	0,90	1,80	36,0
			Com	1,90	3,75	14,8
		6,74-7,49	Sem	2,50	5,00	31,8
			Com	0,80	0,80	22,0
Ferrihidrita	A	4,51-4,78	Sem	-	-	2,85
			Com	-	-	3,40
		5,56-6,06	Sem	-	-	3,35
			Com	-	-	3,20
	B(KCl)	4,51-4,78	Sem	-	-	3,10
			Com	-	-	1,60
		5,56-6,06	Sem	-	-	4,55
			Com	-	-	2,25

Os resultados da ressonância paramagnética eletrônica (EPR) para as amostras A: foram obtidos em duas faixas de pH 2,36-3,63 e 6,74-7,49; 4,51-4,78 e 5,56-6,06 para os óxidos de hematita e ferrihidrita, respectivamente, depois de agitadas por 24h com água do mar e água do mar mais a cisteína ($0,20 \text{ mol L}^{-1}$) Para as amostras B depois de passarem pelo mesmo processo de A os solutos foram agitadas por 24 h com KCl ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$).

por 1 h os valores de Fe^{3+} e Fe^{2+} são próximos aos mostrados na tabela 9 A linha espectral de ressonância $g = 3,8$ pode corresponder tanto a sítios de Fe^{3+} com simetria rômica como a interação de Fe^{3+} com matéria orgânica, sendo que está linha espectral de ressonância é muito comum em amostras de solos (Guskos e cols., 2002; Carbone e cols., 2005; Siqueira 2008; Mota e cols., 2009). Para as amostras de ferrihidrita esta linha espectral de ressonância não foi

observada devido a sua baixa intensidade quando comparada com a linha espectral de ressonância $g \approx 2$. A tabela 3 mostra que existe uma tendência de aumento da intensidade da linha espectral de ressonância $g = 3,8$ para ambos os pH estudados nas amostras agitadas com água do mar mais cisteína quando comparada com as amostras agitadas somente com água do mar (Tabela 8). Porém quando as amostras foram posteriormente agitadas com KCl observamos que para o pH mais ácido continua a tendência de aumento desta linha espectral para as amostras agitadas com água do mar mais cisteína e o inverso ocorre para as amostras no pH mais básico quando comparadas com as amostras agitadas somente com água do mar (Tabela 8). Estes resultados de aumento da intensidade desta linha espectral para as amostras agitadas com cisteína são esperados desde que consideramos que esta linha espectral de ressonância pode ser devido à interação de Fe^{3+} com cisteína.

A linha espectral de ressonância $g = 7,5$ que pode corresponder ao Fe^{3+} em simetria octaédrica com distorção tetragonal formando complexos com compostos heterocíclicos (Siqueira 2008). A intensidade desta linha espectral de ressonância apresentou o mesmo comportamento da intensidade da linha espectral de ressonância em $g = 3,8$ (Tabela 8). No estudo da adsorção de cisteína sobre bentonita e montmorilonita de Santana e cols. (2009) observaram linhas espectrais de ressonância semelhante e que suas intensidades apresentaram comportamentos semelhantes aos aqui relatados.

No entanto devemos salientar que existe uma dificuldade na análise dos resultados das intensidades das linhas espectrais de ressonância em 3,8 e 7,5 visto que os valores de erro padrão da media são grandes (Tabela 3). Isto provavelmente ocorre devido a pequenas diferenças no preparo das amostras. Um dos problemas que temos no preparo das amostras é do controle do pH visto que em experimentos de química prebiótica devemos reproduzir o mais próximo possível um ambiente que existiu na Terra primitiva, portanto não podemos utilizar nenhum agente tamponante. Como podemos ver pela tabela 6 a faixa de pH que trabalhamos é relativamente ampla e isto deve afetar as amostras. A análise dos espectros FT-IR não mostrou nenhuma diferença nas amostras analisadas neste trabalho assim como em outros já realizados pelo grupo (Benetoli e cols., 2007; de Santana e cols., 2009). No entanto em trabalhos de adsorção de cisteína sobre argilas realizados por Benetoli e cols. (2007) e de Santana e cols. (2009) a análise

das amostras utilizando a espectroscopia Mössbauer mostrou que estas pequenas diferenças afetam o estado final das amostras.

5.5 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

A tabela 9 mostra os resultados de espectroscopia Mössbauer para as amostras de hematita e ferrihidrita antes de serem submetidas a qualquer tratamento, hematita e ferrihidrita que foram agitadas com água do mar e água do mar mais cisteína ($0,20 \text{ mol L}^{-1}$), sendo que estas mesmas amostras foram posteriormente agitadas com KCl ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$). Os resultados da tabela 8 mostram que não ocorreu a formação de Fe^{2+} . No entanto os espectros FT-IR indicaram para todos os óxidos de ferro a formação de cistina e, portanto seria esperado o aparecimento de Fe^{2+} .

A tabela 9 mostra os resultados de espectroscopia Mössbauer para a amostra de magnetita antes de ser submetida a qualquer tratamento, magnetita agitada com água do mar e magnetita agitada com água do mar mais cisteína ($0,20 \text{ mol L}^{-1}$). A proporção de Fe^{2+} na magnetita está dentro do esperado (Bigham e cols., 2002). Observamos que a agitação da magnetita com água do mar e água do mar mais cisteína provocou um aumento na quantidade de Fe^{3+} . No entanto seria esperado neste caso um aumento da quantidade de Fe^{2+} . Os resultados apresentados na tabela 9 mostram também que o aumento da quantidade de Fe^{3+} nas amostras agitadas com água do mar mais cisteína foi menor que nas amostras agitadas somente com água do mar. Portanto, podemos inferir que a cistina sintetizada na superfície da magnetita e posteriormente adsorvida forma uma “capa protetora” prevenindo uma maior oxidação dos íons Fe^{2+} da magnetita. Foi também realizado um experimento onde magnetita foi agitada com água do mar em dois diferentes tempos (1, 6 h). Observamos que após a agitação da magnetita com água.

Tabela 9 - Parâmetros e áreas subspectrais Mössbauer para hematita, ferrihidrita, com e sem cisteína adsorvida.

Óxidos	A	pH	Cys	subespectro	IS a (mm/s;±0,02)	QS (mm/s;±0,02)	Bhf (T, ± 1,1)	Γ (mm/s, ±0,2)	Área (%, ±0,3)	
hematita	A ₁	-	sem	Sexteto (Fe ⁺³)	0,37	-0,22	51,30	0,29	100	
	A ₂	2,36-3,63	sem	Sexteto (Fe ⁺³)	0,37	-0,20	51,78	0,32	100	
			com	Sexteto (Fe ⁺³)	0,37	-0,20	51,81	0,28	100	
		6,74-7,49	sem	Sexteto (Fe ⁺³)	0,37	-0,20	51,62	0,37	100	
			com	Sexteto (Fe ⁺³)	0,37	-0,20	51,83	0,32	100	
	A ₃	2,36-3,63	sem	Sexteto (Fe ⁺³)	0,37	-0,21	51,80	0,40	100	
			com	Sexteto (Fe ⁺³)	0,37	-0,21	51,49	0,30	100	
		6,74-7,49	sem	Sexteto (Fe ⁺³)	0,37	-0,21	51,52	0,30	100	
			com	Sexteto (Fe ⁺³)	0,37	-0,21	51,53	0,30	100	
	Ferrihidrita	A ₁	-	sem	Sexteto (Fe ⁺³)	0,34	0,68	-	0,46	100
		A ₂	4,51-4,78	sem	Dubleto (Fe ⁺³)	0,34	0,72	--	0,47	100
				com	Dubleto (Fe ⁺³)	0,35	0,70	--	0,47	100
5,56-6,06			sem	Dubleto (Fe ⁺³)	0,35	0,72	--	0,47	100	
			com	Dubleto (Fe ⁺³)	0,34	0,67	--	0,52	100	
A ₃		5,56-6,06	sem	Dubleto (Fe ⁺³)	0,35	0,71	--	0,55	100	
			com	Dubleto (Fe ⁺³)	0,35	0,71	--	0,48	100	

A₁: parâmetros e áreas das amostras de hematita e ferrihidrita sem nenhum tratamento. A₂: parâmetros e áreas das amostras em duas faixas de pH 2,36-3,63 e 6,74-7,49; 4,51-4,78 e 5,56-6,06; hematita e ferrihidrita, respectivamente, depois que as amostras foram agitadas por 24h com água do mar e água do mar mais a cisteína (0,20 mol L⁻¹). A₃: parâmetros e áreas das amostras depois de passarem pelo mesmo processo de A₂ e posteriormente foram agitadas por 24 h com KCl (0,10 mol L⁻¹). *Parâmetro fixado

Tabela 10 - Parâmetros e áreas subspectrais Mössbauer para magnetita, com e sem cisteína adsorvida.

A	pH	Cys	subespectro	IS a (mm/s;±0,02)	QS (mm/s;±0,02)	Bhf (T, ± 1,1)	Γ (mm/s, ±0,2)	Área (%, ±0,3)
A ₁	-	sem	Sexteto _{2+, 3+}	0,30	-0,02	48,46	0,39*	33
	-	sem	Sexteto (Fe ³⁺ , 2+)	0,43	-0,05	45,38	0,99	67
A ₂	2,91- 4,05	sem	Sexteto _{2+, 3+}	0,32	0,03	48,03	0,59	61
			Sexteto (Fe ³⁺ , 2+)	0,51	0,05	44,49	0,86	39
		com	Sexteto _{2+, 3+}	0,32	0,02	47,96	0,57	54
			Sexteto (Fe ³⁺ , 2+)	0,51	0,09	44,41	0,97	46
	4,87- 6,15	sem	Sexteto _{2+, 3+}	0,32	-0,20	47,99	0,61	61
			Sexteto (Fe ³⁺ , 2+)	0,57	-0,04	44,30	0,85	39
		com	Sexteto _{2+, 3+}	0,32	0,03	47,82	0,59	59
			Sexteto (Fe ³⁺ , 2+)	0,53	0,05	44,06	0,93	41

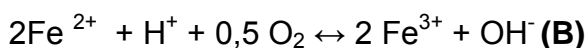
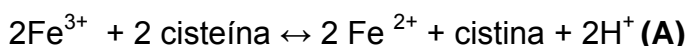
A₁: parâmetros e áreas das amostras de magnetita sem nenhum tratamento. A₂: parâmetros e áreas das amostras em duas faixas de pH 2,91-4,05 e 4,87-6,15 depois que as amostras foram agitadas por 24h com água do mar e água do mar mais a cisteína (0,20 mol L⁻¹). *Parâmetro fixado

Um estudo realizado por Benetoli e cols. (2008) e de Santana e cols. (2009) mostraram que cisteína e tiouréia quando adsorvidas sobre bentonita e montmorilonita reduzem o Fe³⁺ para Fe²⁺ e é observada a formação de cistina e do íon c,c'-dithiodiformamidinium.

Uma explicação para esta aparente discrepância seria devido ao fato que os íons Fe³⁺ e Fe²⁺ das argilas estão dentro das estruturas das mesmas e, portanto os processos de oxido-redução não ocorreriam facilmente pelo oxigênio dissolvido na água do mar. No caso dos óxidos estes íons ficam expostos e, portanto podem estar mais susceptíveis ao processo de oxidação. Ou seja, a cisteína adsorve sobre os óxidos de ferro gerando Fe²⁺, no entanto este íon é imediatamente oxidado para Fe³⁺ pelo oxigênio.

5.6 REAÇÃO ENTRE CISTEÍNA E ÓXIDOS DE FERRO

O estudo da reação entre cisteína e óxidos de ferro (hematita, magnetita e ferrihidrita) realizado no presente trabalho utilizando as técnicas espectroscópicas de FT-IR, RPE e Mössbauer assim como difractometria de raios-X mostrou que ocorre a formação da cistina, porém não detectamos um aumento da concentração de Fe²⁺. Nossos resultados estão mostrando que provavelmente o Fe²⁺ formado devido à redução do Fe³⁺ é posteriormente oxidado pelo oxigênio dissolvido na água do mar. Portanto as seguintes reações devem estar ocorrendo:

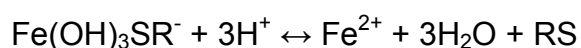
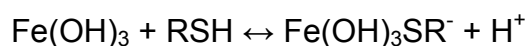


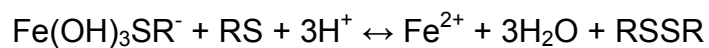
Somando a reação **(A)** com a reação **(B)**, obtemos:



A reação **C** é um exemplo do papel catalisador que os minerais provavelmente desempenharam na Terra prebiótica.

O mecanismo de formação de cistina a partir da cisteína sobre minerais foi estudado por diversos autores (Funks e cols., 1985; Amirbahman e cols., 1997; Brigatti e cols., 1999; Santana-Casiano e cols., 2000; Doong e Schink, 2002). A molécula de cisteína possui três grupos que podem interagir com minerais sendo estes sulfidríla, amino e carboxílico. A interação da cisteína com metais ocorre através do grupo carboxílico e sulfidríla (Amirbahman e cols., 1997; Brigatti e cols., 1999). Portanto o grupo sulfidríla é o responsável pela transferência de elétrons das moléculas de cisteína para o metal. Funks e cols. (1985) baseados em resultados obtidos do estudo da cisteína de reação entre tiocompostos e Fe³⁺ propuseram o seguinte mecanismo de reação:





No mecanismo proposto por Funk e cols. (1985) após a formação de RSSr o composto formado retorna a solução. Porém, no caso da presente reação aqui estudada o desaparecimento das bandas em 1140, 1223 e 1742cm⁻¹ atribuídas à deformação NH₃, deformação axial C-C(O)-O e estiramento C=O pode ser uma indicação que após a formação da cistina a mesma fica adsorvida sobre os óxidos de ferro através dos grupos amino e carboxílico.

6 CONCLUSÃO

A ferrihidrita foi o óxido de ferro que mais adsorveu a cisteína. O pH da amostra influenciou a adsorção da cisteína somente para o caso da hematita.

Os resultados de espectroscopia no infravermelho (FT-IR) mostraram que ocorreu a interação da cisteína com a hematita, a magnetita e a ferrihidrita nas duas faixas de pH estudadas, sendo que em todos os casos foi observada a formação de cistina. O KCl não desorveu a cistina dos óxidos de ferro. Os espectros FT-IR da solução de água do mar mais cisteína agitada com os óxidos de ferro e posteriormente liofilizada mostrou que nesta solução tínhamos uma mistura de cistina e cisteína.

Os espectros RPE mostraram que a cisteína interage com os óxidos de ferro alterando as quantidades relativas de óxidos e hidróxidos o mesmo ocorrendo como KCl.

Os espectros Mössbauer não mostraram a formação de Fe^{2+} .

A cisteína adsorve sobre os óxidos de ferro gerando Fe^{2+} , e este íon é imediatamente oxidado para Fe^{3+} pela água do mar.

REFERÊNCIAS

- Amirbahman A., Sigg L., von Gunten U. (1997). Reductive dissolution of Fe (III) (hydr) oxides by cysteine: kinetics and mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science* 194: 194-206.
- Aryal S., Remant B.K.C., Dharmaraj N., Bhattarai N., Kim C.H., Kim H.Y. (2006) Spectroscopic identification of S-Au interaction in cysteine capped gold nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A*, 63: 160-163
- Baalousha M. (2009) Agregation and disaggregation of iron oxide nanoparticles: influence of particle concentration, pH and natural organic matter. *Science of the Total Environment*. 407: 2093-2101
- Basiuk V.A. (2002). Adsorption of biomolecules at silica. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Marcel Dekker, Inc., p. 277-293.
- Basiuk V.A., Gromovoy T.Y. (1996). Comparative study of amino acid adsorption on bare and octadecyl silica from water using high performance liquid chromatography. *Colloids and Surfaces A*: 118: 127-140.
- Benetoli L.O., Souza,C.M.D., Silva,K.L., Junior I.G.S., Santana H., Junior, A.P., Costa A.C.S., Zaia C.T.B.V., Zaia,D.A.M. (2007) Amino acid interaction with and adsorption on clays: FT-IR and Mössbauer spectroscopy and X-ray diffractometry investigations. *Origins of life and evolution of the biosphere*. 37: 479-493
- Bernal, J. D.(1951) *The Physical Basis of Life*, Routledge and Kegan Paul Ltd., London.
- Berndt G. (2008).Transformação de óxidos de ferro em rocha basáltica em situações de intemperismo induzido. dissertação (Mestrado em Física)- Universidade Estadual de Maringá, Maringá
- Bigham, J.M.; Fitzpatrick, R. W.; Schulze, D. G. *Iron Oxides*. In: *Soil Mineralogy with environmental applications*. Madison: Soil Science Society of America. No7., 2002. p.323-366.
- Bottini R.C.R. (2006) Emprego da oxazolinás S,N doadoras na preparação de complexos de interesse bioinorgânico. Dissertação (Mestrado em Química)- Universidade Federal do Paraná
- Bozau E., Göttlicher J.,Stärk H.J. (2008) Rare earth element fractionation during the precipitation and crystallisation of hydrous ferric oxides from anoxic lake water. *Applied Geochemistry*. 23:3473-3486
- Brigatti M.F.,Luoli C., Montorsi S., Poppi L. Effects of Exchange cations and layer-charge location on cysteine retention by smectites. *Clays and Clay Minerals* 47: 664-667
- Casanova P.L., Scherer M.M. (2007) Fe(II) sorption on hematite: new insights based on spectroscopic measurements. *Environmental Science & Technology* 41: 471-477

Celi L., Barberis E., Marsan F. A Sorption of phosphate on goethite at high concentrations. *Soil Science* 165:657-664

Cornell R.M., Schwertmann U. (2003) *The iron oxides: Structure, properties, reactions, Occurrences and Uses*. 2. ed. Wiley-VCH

Costa J.V.B. (2004) *Caracterização e constituição do solo*. 7.ed. Lisboa: Fundação Calouste Grelbenkian

Darnell, J. Lodish, H. Baltimore, D. (1990) *Molecular Cell Biology*, Scientific American Books, New York.

de Santana H., Junior A.P., Costa A.C.S., Di Mauro E., Souza I.G., Ivashita F.F., Souza C.M.D., Zaia C.T.B.V., Zaia D.A.M. (2009) Cysteine, thiourea and thiocyanate interactions with clays: FT-IR, Mossbauer and EPR spectroscopy and X-ray diffractometry, *Amino Acids* DOI 10.1007/s00726-009-0318-8

de Santana H., Toni L.R.M., Benetoli L.O.B., Zaia C.T.B.V., Junior M.R., Zaia D.M.A. (2006) Effect in glyphosate adsorption on clays and soils heated and characterization by FT-IR spectroscopy, *Geoderma*, 136: 738-750

Doong R.A., Schink B. (2002) Cysteine-mediated reductive dissolution of poorly crystalline iron(III) oxides by *Geobacter sulfurreducens*, *Environ. Sci Technol.* 36: 2939-2945

Durmus Z., Kavas H., Toprak M.S., Baykal A., Altınçekiç T.G., Aslan A., Bozcurt A., Cosgun S. (2009) L-lisine coated iron oxide nanoparticles: Synthesis structural and conductivity characterization. *Journal of Alloys and Compounds* 484: 371-376

Ernst W.G. (1969) *Minerais e rochas*. São Paulo: Edigar Blücher

Ferris, J. P. (2002) Montmorillonite catalysis of 30-40 mer oligonucleotides: laboratory demonstration of potential steps in the origin of the RNA world. *Life Evol. Biosph.* 32: 311-332.

Ferris, J. P.; Hill Jr., A.; Liu, R.; Orgel, L. E. (1996) Synthesis of long prebiotic oligomers on mineral surfaces. *Nature* 381: 59-61.

Gotić M., Koščec G., Musić S. (2009) Study of the reduction and reoxidation of substoichiometric magnetite, *Journal of Molecular Structure* 924-926: 347-354

Hansel C.M., Benner S.G., Fendorf S. (2005) Competing Fe (II)- induced mineralization pathways of ferrihydrite, *Environmental Science & Technology* 39: 7147-7153

Hiesmtra T., van Riemsdijk W.H. (2007) Adsorption and surface oxidation of Fe(II) on metal (hydr)oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71: 5913-5933

Hill Jr., A.; Orgel, L. E. (1999) Oligomerization of L- γ -carboxyglutamic acid. *Life Evol. Biosph.* 29: 115-122.

Jeon B.H., Dempsey B.A., Burgos W.D., Royer R.A. (2001) Reactions of ferrous iron with hematite. *Colloids and Surface A*. 191: 41-55

KÄMPF, N. e CURI, N. (2000) Óxidos de ferro: indicadores de ambientes pedogênicos e geoquímicos. In: TÓPICOS CIÊNCIA DO SOLO, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. vol.1, p.107-138.

Kandori K., Sakai M., Inoue S., Ishikawa T. (2006) Effects of amino acids on the formation of hematite particles in a forced hydrolysis reaction. *Journal of Colloid and Interface Science*, 293: 108-115

Kosmulski M., Maczka E., Jartych E., Rosenholm J.B. (2003). Synthesis and characterization of goethite and goethite-hematite composite: experimental study and literature survey. *Advances in Colloid and Interface Science* 103: 57-76.

Lenhinger A., Nelson D.L., Cox M.M., (2006) *Princípios de bioquímica*. 2 ed. São Paulo: Sarvier

Li L., Stanforth R. (2000). Distinguishing adsorption and surface precipitation of phosphate on goethite (α -FeOOH). *Journal of Colloid and Interface Science* 230:12-21.

Liu H., Guo H., Li P., Wei Y.(2008) The transformation of ferrihydrite in the presence of trace Fe(II). *Journal of Solid State Chemistry*. 181: 2666-2671

Liu H., Wei Y., Sun Y. (2005) The formation of hematite from ferrihydrite using Fe(II) as a catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: chemical*. 226: 135-140

Manton A., Gozzo F., Schmitt B., Stern W.B., Gerber Y., Robin A.Y., Fromm K.M., Painsi M., Taubert A. (2008). Amino acids in iron oxide mineralization: (incomplete) crystal phase selection is achieved even with single amino acids. *Journal of Physical Chemistry C* 112:12104-12110.

Matrajt G., Blanot D. (2004). Properties of synthetic ferrihydrite as an amino acid adsorbent and a promoter of peptide bond formation. *Amino Acids* 26: 153-158.

Meurer E.J., Rhenheime D., Bissani C.A.(2000). Fenômenos de superfície. In Meurer EJ (Ed.). *Fundamentos de química do solo*. Porto Alegre: Genesis, pp77-108

Mota L., Toledo R., Junior R.T.F., Silva E.C., Vargas H., Deladillo-Hotfort I. (2009) Thermally treated solid clays as ceramic raw materials: characterization by x-ray diffraction, photoacoustic spectroscopy and electron spin resonance. *Applied Clay Science*, 43: 243-247 2009

Nelson L., Cox M. M. (2006). *Lehninger princípios de bioquímica*. Sarvier, 77

Norén K., Loring J.S., Person P. (2008) Adsorption of alpha amino acids at the water/goethite interface. *Journal of Colloid and Interface Science* 319:416-428

Pang S.C., Chin S.F., Anderson M.A. (2009) Redox equilibria of iron in aqueous-based magnetite dispersions: effect of pH and redox potential. *Colloid and Interface Science* 311:94-101

Pawlukojc A., Leciejewicz J. (2005) L- cysteine: neutron spectroscopy, raman, IR and ab initio study. *Spectrochimica Acta part A* 61: 2474-2481

Picquart M., Abedinzadeh Z., Grajcar L., Baron M. H. (1998). Spectroscopic study of N-acetylcysteine and N-acetylcistine/hydrogen peroxide complexation. *Chemical Physics* 228:279-291.

Pires A.C. (2004) Interação dos metais Zn^{+2} e Pb^{+2} com os constituintes orgânicos e minerais dos solos de Curitiba, Pr. Dissertação (Mestrado em Agronomia)- Universidade Federal do Paraná, Curitiba

Ristić M., De Grave E., Musić S., Popović S., Orehovec Z. (2007) Transformation of low crystalline ferrihydrite to α -Fe₂O₃ in the solid state, *Journal of Molecular Structure*, 834-836: 454-460

Roddick-Lanzilotta, A.D.; McQuillan, A.J. (1999) An in Situ spectroscopic investigation of lysine and polylysine adsorption to TiO₂ from aqueous solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 217: 194-202

Rojo I., Seco F., Rovira M., Giménez J., Cervantes G., Martí V., Pablo J. (2009) Thorium sorption onto magnetite and ferrihydrite in acidic conditions, *Journal of Nuclear Materials*, 385: 474-478

Santana-Casiano J.M., González-Dávila M., Rodríguez M.J., Millero, F.J. (2000). The effect of organic compounds in the oxidation kinetics of Fe (II). *Marine Chemistry* 70: 211-222.

Schwertmann U., Cornell R.M. (1991) *Iron Oxides in the laboratory preparation and characterization*. Weinheim: Basel Cambridge

Schwertmann U., Taylor R.M. (1997) Iron oxides. In: Dixon JB, Weed Sb, Kittrick JA, Milford Mh, White JL. (Org.). *Minerals in soil environments*. Madison: Soil Science Society of America , p. 145-180

Shindo H., Brown T.L. (1965). Infrared spectra of complexes of L-cysteine and related compounds with zinc (II), cadmium (II), mercury (II) and lead (II). *Journal of the American Chemical Society* 87: 1904-1909.

Siqueira R.E. (2008) Ressonância Paramagnética Eletrônica no estudo do solo da região de Araucária- PR. dissertação (Mestrado em Física)- Universidade Estadual de Londrina, Londrina

Stewart S., Fredericks P.M. (1999) Surface-enhanced Raman spectroscopy of amino acids adsorbed on electrochemically prepared silver surface, *Spectrochimica Acta part A*, 55: 1641-1660

Tarbutck E.J., Lutgens F.K. (2006) *Earth science* .11 th ed. New Jersey: Pearson

Tombácz E., Libor Z., Illés E., Majzik A., Klumpp E. (2004) The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles, *Organic Geochemistry*, 35: 257-267

White B.R., Stackhouse B.T., Holcombe J.A. (2009) Magnetic γ -Fe₂O₃ nanoparticles coated with poly-L-cysteine for chelation of As(III), Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II), *Journal of Hazardous Materials*, 161: 848-853

Wolpert M., Hellwig, P. (2005) Infrared spectra and molar absorption coefficients of the 20 alpha amino acids in aqueous solutions in the spectral range from 1800 to 500cm⁻¹, *Spectrochimica Acta part A*, 64: 987-1001

Yan M., Liu K., Jiang Z. (1996) Electrochemical oxidation of thiourea studied by use of in situ FTIR spectroscopy, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 408: 225-229

Zaia D.M.A., Ribas K.C.L., Zaia C.T.B.V. (1999) Spectrophotometric determination of cysteine and/or carbocysteine in a mixture of amino acids, shampoo, and pharmaceutical products using p- benzoquinone, *Talanta*, 50: 1003-1010

Zaia, D. A. M. (2003) Da geração espontânea à química prebiótica. *Química Nova* 26: 260-264.

Zaia, D. A. M. A. (2004) Review of adsorption of amino acids on minerals: was it important for origin of life. *Amino Acids* 27: 113-118.

Zaia, D. A. M.; Vieira, H. J.; Zaia, C. T. B. V. (2002) Adsorption of L-amino acids on sea sand. *J. Braz. Chem. Soc.* 13: 679-681.

Zaia, D. A. M.; Zaia, C. T. B. V. (2006) Adsorção de aminoácidos sobre minerais e origem da vida. *Química Nova* 29, 786-789.

Zamaraev, K. I.; Romannikov, V. N.; Salganik, R. I.; Wlassoff, W. A.; Khramtsov, V. V. (1997) Modeling of the prebiotic synthesis of oligopeptides: silicate catalysts help to overcome the critical stage. *Life Evol. Biosph.* 27: 325-337.

Žic M., Ristić M., Musić S. (2008) Effect of phosphate on the morphology and size of α -Fe₂O₃ particles crystallized from dense β -FeOOH suspensions, *Journal of Alloys and Compounds*, 466: 498-506