



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

JOÃO PAULO TREVIZAN BAÚ

**INTERAÇÃO DE BIOMOLÉCULAS COM GOETHITA E SAIS
DA ÁGUA DO MAR:
UM ESTUDO DE QUÍMICA PREBIÓTICA**

Londrina
2014

JOÃO PAULO TREVIZAN BAÚ

**INTERAÇÃO DE BIOMOLÉCULAS COM GOETHITA E SAIS
DA ÁGUA DO MAR:
UM ESTUDO DE QUÍMICA PREBIÓTICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química – Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Dimas A. M. Zaia
Co-Orientador: Profa. Dra. Cristine E. A. Carneiro

Londrina
2014

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da
Universidade Estadual de Londrina**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

B337i Baú, João Paulo Trevizan.
Interação de biomoléculas com goethita e sais da água do mar : um estudo de química prebiótica / João Paulo Trevizan Baú. – Londrina, 2014.
77 f. : il.

Orientador: Dimas Augusto Morozin Zaia.
Coorientador: Cristine Elizabeth Alvarenga Carneiro.
Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2014.
Inclui bibliografia.

1. Química prebiótica – Teses. 2. Biomoléculas – Teses. 3. Água do mar – Composição – Teses. 4. Espectroscopia Raman – Teses. 5. Goethita – Teses. 6. Reações químicas – Teses. I. Zaia, Dimas Augusto Morozin. II. Carneiro, Cristine Elizabeth Alvarenga. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

CDU 547

JOÃO PAULO TREVIZAN BAÚ

**INTERAÇÃO DE BIOMOLÉCULAS COM GOETHITA E SAIS DA
ÁGUA DO MAR:
UM ESTUDO DE QUÍMICA PREBIÓTICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química – Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Dimas A. M. Zaia
UEL – Londrina – PR

Prof. Dr. Marcelo da Rosa Alexandre
UFS – Aracaju – SE

Profa. Dra. Elen J. Romão Sartori Braz
UEL – Londrina - PR

Londrina, 12 de fevereiro de 2014.

À minha família, Geraldo, Edilaine, Pedro e Angelita,
pelo grande apoio nestes dois anos, dedico.

AGRADECIMENTOS

Sou extremamente grato ao professor Dimas Zaia, pelo exemplo profissional por ter me orientado neste curso de mestrado e na graduação, e pela amizade que criamos nestes anos.

Também agradeço à profa. Dra. Cristine Carneiro pelo aprendizado e amizade por todos estes anos de convivência acadêmica.

Agradeço ao prof. Dr. Henrique de Santana pela ajuda e ensinamentos durante meus experimentos no laboratório. Ao Prof. Dr. Eduardo di Mauro pelos experimentos de Espectroscopia RPE (Depto de Física-CCE, UEL). A Prof^a. Dr^a. Cássia Thaís B. V. Zaia pelo apoio e espaço cedido durante a realização de alguns experimentos. A Profa Dra Célia Guadalupe e ao Oswaldo do Laboratório de Microscopia e Microanálise da UEL, pelas análises de MEV. A todos meus professores do Departamento de Química pelos seus ensinamentos.

A CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

A todo o laboratório de Química Prebiótica pelo apoio e ajuda constante durante todos esses anos, em especial ao meu amigo Pedro Renato Anizelli, pela parceria profissional e pela amizade que formamos. Aos técnicos dos laboratórios de química e bioquímica.

Agradeço a meus pais, Geraldo José Baú e Edilaine Cristina Trevizan Baú, ao meu irmão Pedro Henrique Trevizan Baú e à minha companheira Angelita Cristina Maquera, pelo enorme apoio durante a realização deste trabalho. E a todas as pessoas que desde o início contribuíram de alguma forma para meus estudos e minha formação. Aos meus amigos Tiago Berveliere Madeira, Vinicius Ricardo Acquaro Junior e Mariana Bortholazzi Almeida pela amizade.

BAÚ, João Paulo Trevizan. **Interação de biomoléculas com goethita e sais da água do mar: Um estudo de química prebiótica**. 77 fls. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina. 2014.

RESUMO

As interações de biomoléculas com sais e minerais foram estudadas. A partir destas análises, verificou-se que nos sólidos de adenina obtidos por liofilização quando as soluções foram agitadas com água destilada em meio ácido ou básico, assim como em diferentes águas do mar artificiais, foram observadas mudanças estruturais. Estas mudanças foram devidas à protonação em meio ácido e interação com os sais das águas do mar. Os espectros Raman e FT-IR apresentam o aparecimento de bandas da adenina hipoclorada, assim como bandas devido à interação com os sais da água do mar. Na presença de sais das águas do mar foi observado deslocamentos das bandas dos sais, indicando uma interação com a adenina. Experimentos realizados com os aminoácidos (Gly, Ala) e goethita mostraram que a glicina pode cristalizar com fases diferentes dependendo do método utilizado (A, B e C). Por FT-IR não foi constatado a formação de peptídeos. É importante ressaltar que o mineral não sofreu modificação com os tratamentos, no entanto houve perda de intensidade no sinal de RPE com os métodos, indicando uma possível a organização dos íons Fe(III) e tornando o material totalmente antiferromagnético.

Palavras-chave: Química prebiótica. Espectroscopia. Biomoléculas. Água do mar. Goethita.

BAÚ, João Paulo Trevizan. **Interação de biomoléculas com goethita e sais da água do mar: Um estudo de química prebiótica**. 77 fls. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina. 2014.

ABSTRACT

Interaction of biomolecules with seawater salts and minerals were studied. From these analyzes, it was found that the solids obtained from the lyophilization of adenine when these solutions were agitated with distilled water at acidic or basic medium as well as at different artificial seawaters were observed structural changes. These changes were due to protonation at acidic medium and interaction with cation of the seawaters. The FT-IR and Raman spectra show the appearance of bands of the hydrochloride adenine due to the interaction with the salts of the seawater. In the presence of the salts of the seawater, was observed shifts of the bands, indicating an interaction with the adenine. Experiments carried out with amino acids (Gly, Ala) and goethite showed that the glycine can crystallize with different phases depending on the method used (A, B and C). It was not observed the formation of peptides by FT-IR spectra. It is important to note that the mineral did not suffered modification with treatments. However, there was a loss of intensity in the EPR signal with the methods, indicating a possible organization of the Fe (III) and making a fully antiferromagnetic material.

Keywords: Prebiotic chemistry. Spectroscopy. Seawater. Biomolecules. Goethite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular da adenina	16
Figura 2 – Representação dos modos de vibração	19
Figura 3 – Anéis na estrutura molecular da adenina.	23
Figura 4 – Espectro Raman de adenina liofilizada sob diferentes pHs	24
Figura 5 – Deconvoluções dos espectros Raman de adenina liofilizada sob diferentes pHs.	24
Figura 6 – Comportamento da adenina em diferentes pHs.	28
Figura 7 – Espectro Raman da adenina liofilizada a partir das soluções de água do mar	31
Figura 8 – Espectro FT-IR da adenina liofilizada em diferentes pHs.	33
Figura 9 – Espectro FT-IR da adenina liofilizada a partir das águas do mar	33
Figura 10 – Reação química de formação da ligação peptídica	36
Figura 11 – Estrutura molecular da glicina e alanina	37
Figura 12 – Representação da ressonância da ligação peptídica.	37
Figura 13 – Espectros FT-IR das amostras de glicina.	45
Figura 14 – Espectros FT-IR das amostras de glicina extraídas das matrizes com goethita.	45
Figura 15 – Espectros FT-IR das amostras de alanina.	46
Figura 16 – Cromatogramas da curva de calibração da glicina, ciclo-glicina e diglicina	46
Figura 17 – Cromatogramas da curva de calibração da alanina, ciclo-alanina e dialanina	47
Figura 18 – Cromatogramas das amostras	48
Figura 19 – Microscopia eletrônica de varredura dos aminoácidos.	49
Figura 20 – Espectro infravermelho do mineral sintético goethita, de 400 a 4000 cm^{-1}	51
Figura 21 – Espectro infravermelho de diferentes tratamentos da goethita de 400 a 1800 cm^{-1}	51
Figura 22 – Espectros FT-IR das amostras de goethita com glicina	52
Figura 23 – Espectros FT-IR das amostras de goethita com alanina	52
Figura 24 – Curvas TG da goethita sintética com os tratamentos térmicos	53

Figura 25 – Curvas DTG da goethita sintética, e tratamentos térmicos	54
Figura 26 – Análise térmica do aminoácido glicina	56
Figura 27 – Análise térmica do aminoácido alanina	56
Figura 28 – Análise térmica das amostras de goethita com glicina.....	59
Figura 29 – Análise térmica das amostras de goethita com alanina	60
Figura 30 – Espectros FT-IR dos resíduos das análises térmicas das amostras de goethita com os aminoácidos	61
Figura 31 – Espectros RPE das amostras de goethita sem tratamento	62
Figura 32 – Espectros RPE das amostras de goethita com glicina	63
Figura 33 – Espectros RPE das amostras de goethita com alanina.....	64
Figura 34 – Microscopias das amostras de goethita controle	65
Figura 35 – Microscopias das amostras de goethita com glicina	66
Figura 36 – Microscopias das amostras de goethita com alanina.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição das soluções das águas do mar artificiais	21
Tabela 2-a – Atribuição das frequências observadas nos espectros Raman e FT-IR da adenina.	29
Tabela 2-b – Atribuição das frequências observadas nos espectros Raman e FT-IR da adenina	30
Tabela 3 – Caracterização vibracional das amostras de glicina.	44
Tabela 4 – Tempos de retenção para os padrões de glicina e alanina.	47
Tabela 5-a – Intervalo de temperatura e porcentagem de perda de massa da análise térmica.	57
Tabela 5-b – Intervalo de temperatura e porcentagem de perda de massa da análise térmica	58
Tabela 6 – Valores do sinal RPE para as amostras de Goethita	63

LISTA DE ABREVIATURAS

Ga	Um bilhão de anos (Giga anos)
0 Ga	Água do mar atual
3,2 Ga-S	Água do mar superficial de 3,2 bilhões de anos atrás
3,2 Ga-H	Água do mar de hidrotermais de 3,2 bilhões de anos atrás
4,0 Ga	Água do mar de 4,0 bilhões de anos atrás
Gly	Glicina
C-Gly	Ciclo glicina
Gly-gly	Diglicina Ala Alanina
C-Ala	Ciclo alanina
Ala-ala	Dialanina

SUMÁRIO

1	QUÍMICA PREBIÓTICA – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
1.1	INTRODUÇÃO	13
1.2	SOLUÇÃO ÁCIDA, BÁSICA E PH.....	14
1.3	JUSTIFICATIVAS DO TRABALHO	14
2	CARACTERIZAÇÃO VIBRACIONAL DA ESTRUTURA DA ADENINA USANDO SÓLIDOS OBTIDOS POR LIOFILIZAÇÃO.....	16
2.1	ADENINA	16
2.2	MODOS DE VIBRAÇÃO	16
2.3	OBJETIVO	19
2.3.1	Objetivo Geral.....	19
2.3.2	Objetivos Específicos	19
2.4	MATERIAIS E MÉTODOS	20
2.4.1	Base Nitrogenada	20
2.4.2	Preparo das Águas do Mar Artificiais.....	20
2.4.3	Preparo das Soluções	21
2.4.4	Espectroscopia FT-IR.....	22
2.4.5	Espectroscopia Raman.....	22
2.5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
2.5.1	Espectroscopia Raman.....	22
2.5.2	Espectroscopia FT-IR	31
2.6	CONCLUSÕES	34
3	INTERAÇÃO DE GOETHITA COM GLICINA E ALANINA SOB AQUECIMENTO.	35
3.1	POLIMERIZAÇÃO DE AMINOÁCIDOS.....	35
3.2	GOETHITA.....	36
3.3	DOS AMINOÁCIDOS UTILIZADOS	36
3.4	POLIMORFISMO DA GLICINA	37
3.5	OBJETIVOS	37
3.5.1.	Objetivos Gerais	37
3.5.2.	Objetivos Específicos	38

3.6	MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.6.1	Aminoácidos e Peptídeos	38
3.6.2	Goethita Sintética	38
3.6.3	Metodologia	39
3.6.4	Método A	39
3.6.5	Método B	39
3.6.6	Método C	39
3.6.7	Extração dos aminoácidos.....	40
3.6.8	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	40
3.6.9	Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)	40
3.6.10	Análise térmica (TG e DTG)	41
3.6.11	Análise cromatográfica (HPLC)	41
3.7	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
3.7.1	Parte orgânica – Estudo dos Aminoácidos	41
3.7.2	Parte Mineral – Estudo da Goethita.....	49
3.8	CONCLUSÃO	67
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS	69
5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

1. Química Prebiótica – Revisão bibliográfica

1.1. Introdução

A química prebiótica tem como objetivo estudar a origem da vida no planeta Terra. Busca entender como ocorreu a transição de um sistema inorgânico para um bioquímico, ou seja, como que em um meio químico houve a emergência de um ser vivo.

Oparin e Haldane propuseram que a origem da vida possa ter ocorrido pela chamada evolução química, onde moléculas menores como CH_4 , CO , CO_2 , H_2 , H_2S , HCN , NH_3 e H_2O , reagiriam entre si para formarem moléculas mais complexas (aminoácidos, açúcares, ácidos nucleicos e lipídeos) e depois de milhões de anos, tendo ocorrido um acúmulo na concentração destas moléculas, elas poderiam interagir formando biopolímeros (peptídeos, polissacarídeos e nucleotídeos), onde estes formariam estruturas coacervadas (estruturas similares à célula). Após um longo período no interior destas estruturas, começariam a ocorrer reações químicas complexas a tal ponto que poderia considerar essas estruturas como sistemas vivos (Zaia, 2008).

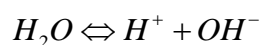
Bernal, em 1951 sugeriu que minerais poderiam ter desempenhado um papel importante na origem da vida através da proteção de biomoléculas contra hidrólise devido à água do mar e fotólise devido à radiação UV do sol-(Lahav e Chang, 1976; Zaia, 2004; Benetoli et al, 2008; Carneiro, 2011; Baú et al, 2012). Em 1953, Miller fez a primeira tentativa de testar em laboratório a hipótese de Oparin-Haldane. Miller usou uma mistura de gases metano, amônia e hidrogênio, simulando a atmosfera primitiva, esta mistura esteve em circulação passando por um recipiente contendo água aquecida (80 °C) e descargas elétricas. Ao fim de uma semana foi observado uma solução turba e escura, em que a turbidez era devido à sílica coloidal do vidro, e a cor escura devido aos compostos orgânicos adsorvidos na sílica, entre o quais foram identificados os aminoácidos, glicina, α -alanina, β -alanina, ácido aspártico e α -amino-n-butírico (Miller, 1953), deste modo Miller iniciou a Química Prebiótica.

1.2. Solução ácida, básica e pH

Os experimentos relatados nesta dissertação são dependentes da natureza das soluções. Deste modo os conceitos de soluções ácida, básica e o que é pH são descritos abaixo, de acordo com o livro de Química Geral (Russel, 1982).

A água ultra pura é capaz de sofrer autodissociação. A dissociação da água resulta em dois íons, o íon hidrogênio (hidrônio) e o íon hidróxido (hidroxila) representados respectivamente por H^+ ou (H_3O^+) e OH^- . Portanto, solução ácida é aquela que apresenta uma maior concentração de íons H^+ , e solução básica é aquela em que a concentração de íons OH^- é maior. E conseqüentemente a solução neutra é aquela que possui concentrações iguais de H^+ e OH^- .

O equilíbrio da dissociação da água é representado na equação abaixo.



(equação 1)

O pH é uma escala que tem como objetivo expressar o grande intervalo de concentração do íon hidrogênio de forma mais simples. O pH é definido com sendo o logaritmo negativo da concentração de H^+ . Em uma solução neutra em que se tem os íons hidrogênios na concentração 1×10^{-7} mol L^{-1} o pH é igual a 7. Desta forma soluções com pH abaixo do valor 7 são soluções ácidas e com o valor acima de 7 são soluções básicas.

$$pH = -\log[H^+]$$

(equação 2)

1.3. Justificativas do trabalho

Este trabalho se utiliza de dois experimentos de química prebiótica com o objetivo de contribuir para a discussão sobre a origem da vida, com o uso de dados experimentais. O primeiro capítulo traz um breve histórico da química prebiótica e suas finalidades. O segundo capítulo apresenta um

estudo espectroscópico da adenina sólida, obtida pelo processo de liofilização a partir de soluções ácida, básica e de águas do mar artificiais. O terceiro capítulo expõe alguns experimentos com objetivo de síntese abiótica de peptídeos utilizando os aminoácidos glicina e alanina. Os experimentos foram conduzidos de forma a simular condições da Terra prebiótica.

2. Caracterização vibracional da estrutura da adenina usando sólidos obtidos por liofilização

2.1. Adenina

A adenina (Figura 1) é uma base nitrogenada componente do DNA e RNA. Nos seres vivos, estes biopolímeros são carregadores de informação genética, constituídos estruturalmente por nucleotídeos. Um nucleotídeo é formado por uma base nitrogenada, um açúcar e um grupo fosfato.

A adenina foi escolhida para este trabalho, pois muito provavelmente esta base nitrogenada estava presente na Terra prebiótica, uma vez que a mesma foi sintetizada em experimentos simulando as condições da Terra prebiótica e também foi encontrada em meteoritos (Basile et. al., 1984; Hua, et. al., 1986; Borquez et. al., 2005; LaRowe e Regner, 2008).

Figura 1 – Estrutura molecular da adenina.

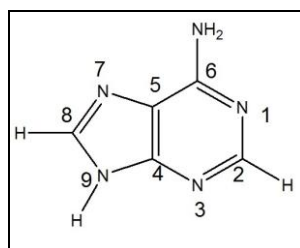


Figura adaptada de Baú et. al. 2012

2.2 Modos de vibração

A energia de uma molécula pode ser descrita com cinco termos, as energias translacional, rotacional, vibracional, eletrônica e nuclear. Transições de energias dão origem às emissões ou absorções em várias regiões do espectro eletromagnético. Transições eletrônicas normalmente dão origem na região do ultravioleta e visível. Rotação pura dá origem na região do micro ondas. Vibrações moleculares dão origem às bandas de absorção por toda a região do infravermelho (Colthup, 1964).

Às oscilações dos átomos de uma molécula dá-se o nome de movimento vibracional, em que geralmente são movimentos de pequenas amplitudes, sendo as variações de distancias internucleares muito inferiores as distancias das mesmas, ou seja, há uma variação sutil e pequena na distancia entre dois núcleos. O oscilador harmônico é o modelo mais simples que traduz o movimento vibracional. O movimento vibracional dos núcleos aparentemente são desordenados e aperiódicos. Contudo podem ser demonstrados matematicamente como uma sobreposição de movimentos periódicos, cada um com sua frequência de oscilação, descritos como modos normais de vibração.

A equação abaixo apresenta a descrição matemática da frequência ν' (ciclos por segundo), onde a constante de força é dada por k , μ é a massa reduzida e c é a velocidade da luz ($3 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$).

$$\nu' = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \left(\frac{1}{\mu}\right) = \left(\frac{1}{m_1}\right) + \left(\frac{1}{m_2}\right)$$

(equação 3)

As moléculas podem apresentar vários modos de vibração diferentes, alguns deles são representados da figura 2, onde se tem as vibrações de estiramento, que são os estiramentos simétricos e assimétricos, e as vibrações de dobramento ou também chamadas de deformações que são nomeados pela literatura científica de “rocking”, “scissoring”, “wagging”, “twisting” e o “bending”.

De acordo com a teoria quântica, a frequência ν' , em ciclos por segundo, de um fóton é proporcional a sua energia E . Deste modo se tem a equação, onde h é a constante de Planck. A frequência ν' é relacionada com o comprimento de onda λ em cm, e número de onda ν em cm^{-1} como segue abaixo.

$$E = h\nu' \quad \nu' = \frac{c}{\lambda} = \nu c$$

(equação 4)

Números de onda são expressos em centímetros recíprocos (cm^{-1}). O principal motivo para que seja preferível o uso do número de onda como unidade é que este é diretamente proporcional à energia (um número de onda maior corresponde a maior energia). Portanto, em termos de número de onda, o infravermelho médio vai 4000 a 400 cm^{-1} . Esta faixa corresponde a comprimentos de onda de 2,5 a $25 \mu\text{m}$ (Paiva et. al. 2010).

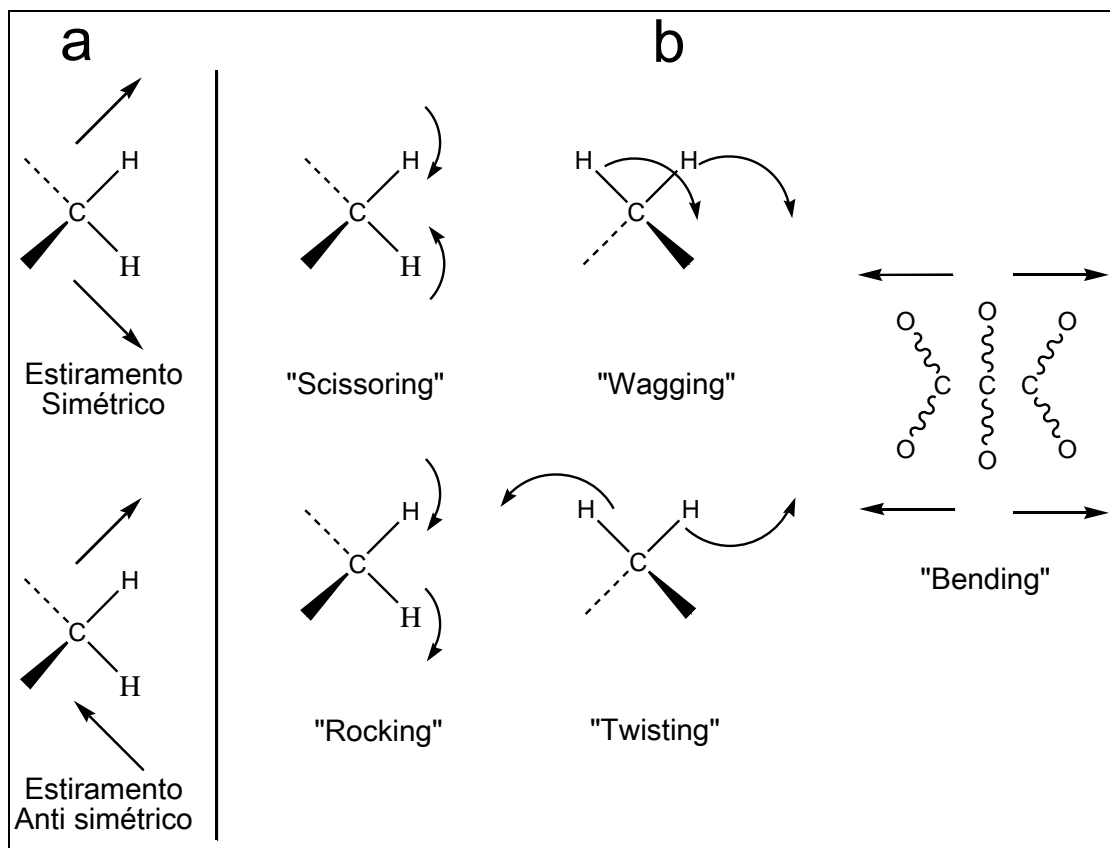
Quando uma radiação monocromática eletromagnética irradia uma molécula, a energia pode ser transmitida, absorvida ou espalhada (Colthup et. al., 1964). Na espectroscopia no infravermelho ocorre a absorção da radiação incidida e emissão de radiação com comprimentos de onda referentes aos modos de vibração. A espectroscopia Raman, por outro lado, depende da radiação espalhada.

Em 1928, Raman descreveu um tipo de espalhamento, conhecido como o espalhamento Raman. Este efeito foi anteriormente previsto por Smekal antes de ser demonstrado experimentalmente (Colthup et. al., 1964). No efeito Raman, fótons de uma radiação interagem com as moléculas de uma amostra sendo irradiada. As energias dos fótons espalhados são maiores ou menores em relação aos fótons excitantes. Portanto, a radiação espalhada vai conter fótons com a mesma frequência ν_0 da radiação incidida (espalhamento elástico), mas também conterà fótons com outras frequências, $\nu_0 + \nu_1$ e $\nu_0 - \nu_1$ (espalhamento inelástico). As linhas de menores frequências ($\nu_0 - \nu_1$) do que a linha incidente são conhecidas como linhas Stokes, e linhas de maiores frequências ($\nu_0 + \nu_1$) são anti-Stokes.

Foi visto que a absorção no infravermelho depende destes mesmos níveis de energias vibracionais. Enquanto Infravermelho e Raman possuem estas similaridades, estes não são exatamente duplicatas, uma vez que existem regras de seleções e intensidade relativa de bandas que diferem em muitos casos.

Por exemplo, uma molécula com um centro de simetria, todas as vibrações que são simétricas com respeito ao centro de simetria são inativas no infravermelho, e todas as vibrações antissimétricas com respeito ao centro simétrico são inativas no Raman. Apenas as vibrações de estiramentos simétricos que dão origem a bandas no efeito Raman (Colthup et. al., 1964).

Figura 2 – Representação dos modos de vibração



Representação dos modos vibracionais ativos na região do infravermelho para: a) vibrações de estiramento; b) vibrações de dobramento (deformações).

Figura adaptada de Paiva et. al. (2010) e Colthup et. al. (1964).

2.3. Objetivo

2.3.1. Objetivo geral

Entender as possíveis interações da adenina com os sais das diferentes águas do mar.

2.3.2. Objetivos específicos

Estudar o efeito do pH na estrutura da adenina utilizando as espectroscopias infravermelho e Raman.

Estudar a interação da adenina com os sais das águas do mar artificiais utilizando as espectroscopias infravermelho e Raman.

Correlacionar os dados obtidos de efeito de pH e interação de sais da água do mar sobre adenina com uma possível importância para a química prebiótica.

2.4. Materiais e Métodos

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

2.4.1. Base nitrogenada

Adenina foi comprada de Sigma-Aldrich e usada como recebida.

2.4.2. Preparo das águas do mar artificiais

Foram utilizadas quatro diferentes composições de água do mar, como descrito por Zaia (2012). A solução da água do mar atual é uma média das concentrações dos íons presentes nas águas dos mares e oceanos no planeta Terra atualmente. As outras três águas do mar foram propostas por Zaia (2012). Podem não refletir a realidade, mas são uma boa aproximação para experimentos de química prebiótica.

Foram preparadas quatro tipos de água do mar sintética (Zaia, 2012), uma representando a composição atual (0 Ga), outra para a composição de para água do mar superficial de 3,2 bilhões de anos atrás (3,2 Ga-S), outra para a composição da água do mar de 3,2 bilhões de anos atrás em ambientes hidrotermais (3,2 Ga-H), e uma última representando a composição da Terra prebiótica, a 4,0 bilhões de anos atrás (4,0 Ga). Os sais foram adicionados na ordem em que foram descritos. Todas as quantidades de sais adicionados no preparo das águas do mar são para um litro de solução (Tabela 1).

Tabela 1 – Composição das soluções das águas do mar artificiais

Água do mar	Composição	pH
Atual (0 Ga)	28,57 g NaCl; 3,88 g MgCl ₂ ; 1,787 g MgSO ₄ ; 1,308 g CaSO ₄ ; 0,832 g K ₂ SO ₄ ; 0,103 g KBr; 0,0282 g H ₃ BO ₃	8,0
Superficial (3,2 Ga-S)	34,12 g CaCl ₂ .2H ₂ O; 19,90 g NaCl; 10,35 g MgCl ₂ .2H ₂ O; 1,205 g SrCl ₂ .6H ₂ O; 0,333 g Na ₂ SO ₄ ; 0,273 g NH ₄ Cl; 0,268 g KBr; 0,006 g KI	6,5
Hidrotermal (3,2 Ga-H)	37,05 g NaCl; 6,26 g CaCl ₂ .2H ₂ O; 1,07 g KOH; 0,610 g NH ₄ Cl; 0,310 g KBr; 0,200 g NaOH; 0,040 g SrCl ₂ .6H ₂ O; 0,010 g KI	12,0
Prebiótica (4,0 Ga)	15,00 g MgSO ₄ ; 2,50 g CaCl ₂ ; 0,500 g MgCl ₂ ; 0,400 g K ₂ SO ₄ ; 0,271 g Na ₂ SO ₄ ; 0,050 g KBr; 0,028 g H ₃ BO ₃	6,0

Tabela modificada do artigo de Zaia (2012).

2.4.3. Preparo das soluções.

Foram preparadas duas concentrações diferentes. Para a primeira concentração, 50 mL de soluções de adenina foram preparadas com concentração de 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$, utilizando água ultra pura (MilliQ). Esta concentração foi escolhida pois sua solubilidade é de 0,09 g 100 mL⁻¹ (Lide, 1998). Destas soluções foram ajustadas o pH: a) solução ácida (pH 2,00); b) solução básica (pH 10,0); e c) sem ajuste do pH. Os pHs das soluções foram ajustados com soluções de HCl (0,10 mol L⁻¹) e NaOH (0,10 mol L⁻¹). As soluções foram congeladas, liofilizadas e os sólidos submetidos posteriormente à análises espectroscópicas (Raman e FT-IR).

Para a segunda concentração, a adenina foi dissolvida em 50 mL das soluções de águas do mar artificiais (Tabela 1) com concentração de 720 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Foi utilizado uma concentração diferente porque a adenina não é solubilizada à 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ em solução salina. As soluções de água do mar artificiais foram preparadas utilizando água ultra pura (MilliQ). As soluções foram congeladas, liofilizadas e os sólidos submetidos posteriormente à análises espectroscópicas (Raman e FT-IR).

2.4.4. Espectroscopia FT-IR

Espectros FT-IR das amostras de 700 a 4000 cm^{-1} foram obtidos utilizando um espectrofotômetro FT-IR da Perkin-Elmer modelo frontier, com acessório de refletância (ATR). Uma resolução de 2 cm^{-1} e 10 varreduras foram usadas para obter o espectro. Os espectros foram analisados utilizando o programa Origin (5.0, 2001).

2.4.5. Espectroscopia Raman

O espectro Raman foi obtido a partir de amostras sólidas com um espectrógrafo micro-Raman DeltaNu e modelo avançado com uma linha de laser de 532 nm e 4 cm^{-1} de resolução. Os espectros foram analisados utilizando o programa Origin (5.0, 2001).

2.5. Resultados e Discussão

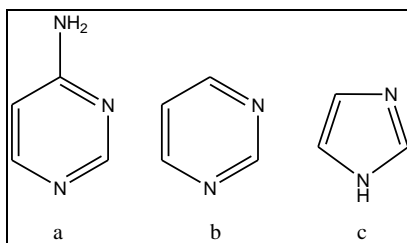
2.5.1. Espectroscopia Raman

A adenina é formada por dois anéis condensados, um pirimidínico e outro imidazólico, cada anel contém dois átomos de nitrogênio em sua estrutura, e o anel pirimidínico mais um grupo amina ligado (Figura 3). Deste modo, os espectros infravermelhos e Raman do anel pirimidínico e do anel imidazólico foram usados como referência. A adenina sólida apresenta várias formas tautoméricas. A forma mais estável da adenina é a que o hidrogênio é ligado ao N_9 (Figura 1). Em solução, a estrutura amino N_9H é também a mais comum, mas em solventes polares a estrutura N_7H é a mais favorável devido ao alto momento de dipolo (Nowak et al., 1996; Burova et al, 2011)

A solução de adenina preparada sem ajuste do pH apresentou um valor de 6,85, e as outras duas soluções foram ajustadas para pH 2,00 e 10,0. A figura 4 apresenta os espectros Raman da adenina liofilizada em água ultra pura, a partir da solução ácida (pH 2,00) e solução básica (pH 10,0) e a deconvolução de várias bandas da adenina liofilizada em água destilada. As

frequências mostradas na figura 4-a são as observadas no experimento e foram comparadas com as obtidas por outros autores (Tabela 2). As principais bandas utilizadas para a caracterização da adenina foram as da região de 1200 a 1800, pois são as de maior concordância na literatura.

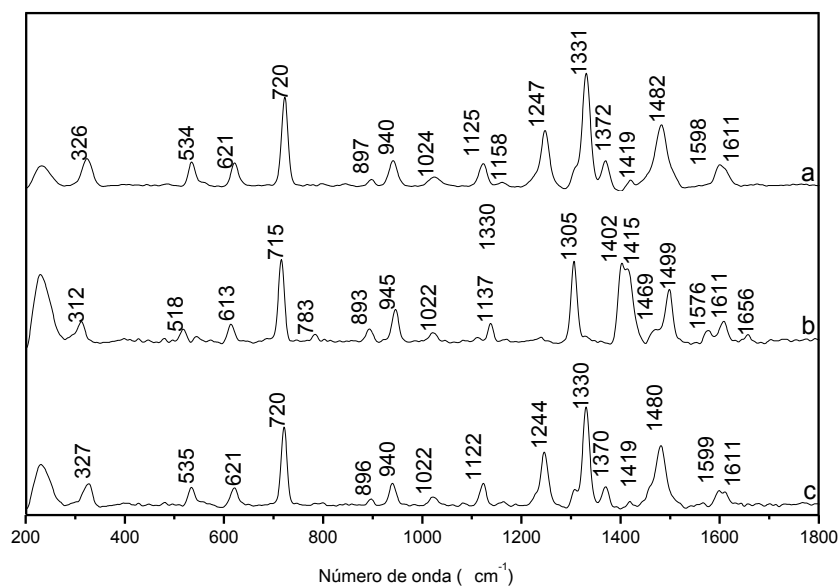
Figura 3 – Anéis na estrutura molecular da adenina.



Estruturas das moléculas a) 4-Aminopirimidina; b) pirimidina; c) imidazol

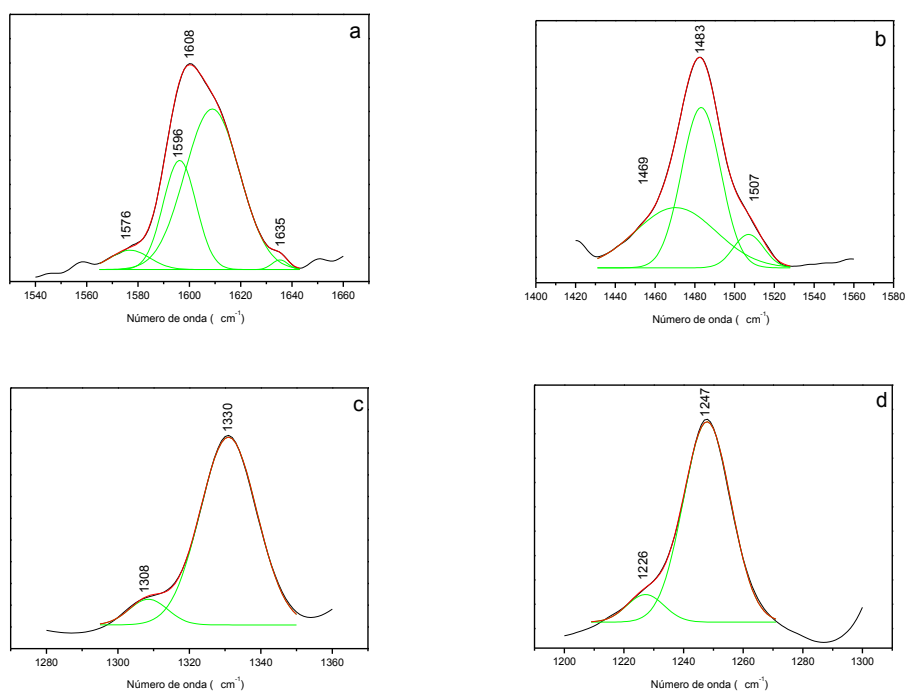
Os espectros Raman da adenina liofilizada a partir do tratamento em água destilada e de solução básica (pH 10,0) não apresentaram diferença entre eles. No entanto, para a solução básica foi observado um pequeno alargamento das bandas (Figura 4-a, c). O espectro para adenina liofilizada a partir do tratamento em solução ácida mostrou a formação do composto adenina hidrocloreto, uma vez que o pH 2,00 é mais baixo que o pK_{a1} (4,21) da adenina e porque há a presença de íons cloreto na solução ácida (Figura 4-a) (Christensen et al, 1970).

Figura 4 – Espectro Raman de adenina liofilizada sob diferentes pHs.



Espectro Raman a) adenina liofilizada em água destilada, b) adenina liofilizada a partir de solução com pH 2,00; c) adenina liofilizada a partir de solução com pH 10,0

Figura 5 – Deconvoluções dos espectros Raman de adenina liofilizada sob diferentes pHs.



Espectros Raman: a) banda de deconvolução (1550 – 1650 cm^{-1}) adenina liofilizada de água destilada, a melhor regressão foi obtida com quatro bandas ($r^2=0,999$), b) banda de deconvolução (1446 – 1530 cm^{-1}) adenina liofilizada de água destilada, a melhor regressão foi obtida com três bandas ($r^2=0,995$); c) banda de deconvolução (1288 – 1354 cm^{-1}) adenina liofilizada de água destilada, a melhor regressão foi obtida com duas bandas ($r^2=0,999$) e d) banda de deconvolução (1210 – 1288 cm^{-1}) adenina liofilizada de água destilada, a melhor regressão foi obtida com duas bandas ($r^2=0,995$). Os pHs foram ajustados usando uma solução de HCl (0,10 mol L^{-1}) e NaOH (0,10 mol L^{-1}).

Uma nova banda intensa em 1305 cm^{-1} aparece no espectro Raman da adenina liofilizada de solução ácida (Figura 4-b). Essa nova banda é devida a protonação do N_1 da adenina e formação da adenina hidrocloreto (Bertoluzza et al., 1987). Como mostrado na figura 4-b, a protonação do N_1 tem um efeito nas bandas π do anel pirimidínico, causando o aparecimento de duas novas bandas em 1402 e 1415 cm^{-1} (Figura 4-b), que poderiam ser atribuídas aos estiramentos $\text{C}_6\text{-N}_{10}$ e $\text{C}_2\text{-H}$ respectivamente (Bertoluzza et al., 1987).

Nos espectros Raman da adenina liofilizada a partir de solução básica e ácida aparecem bandas em 1599/1611 cm^{-1} e 1611 cm^{-1} respectivamente (Figura 4-b, c). No entanto, o espectro Raman da adenina liofilizada de água destilada mostra a banda em 1611 cm^{-1} (Figura 4-a), de fato, esta banda é uma combinação de outras quatro bandas em 1635, 1608, 1596 e 1576 cm^{-1} (Figura 5-a). Essas bandas podem ser atribuídas aos estiramentos $\text{C}=\text{N}$ e $\text{C}=\text{C}$ com contribuições dos grupos C-N e C-C (Tabela 2) (Mathlouthi e Seuvre, 1984; Mohamed et al., 2009).

As amostras de adenina liofilizada a partir do tratamento de água destilada (Figura 4-a) e solução básica (Figura 4-c) apresentam uma banda na região de 1483 cm^{-1} , que é uma combinação de três bandas em 1507, 1483 e 1469 cm^{-1} (Figura 5-b). Para a amostra de adenina liofilizada a partir de solução ácida, um maior deslocamento foi observado (Figura 4-b). Essa banda poderia ser atribuída ao estiramento $\text{C}=\text{N}$ do anel pirimidínico (Figura 4-b) (Mohamed et al, 2009). A banda na região 1370 cm^{-1} poderia ser atribuída para

as ligações C₈-H e C₂-H fora do plano (figura 4-a, c) (Mathlouthi and Seuvre, 1984). Para a adenina liofilizada em solução ácida, devido a protonação da adenina (Figura 4-b), essa banda foi deslocada para 1402 cm⁻¹ (Figura 4-b). A banda em 1419 cm⁻¹ (Figura 4-a, c) poderia ser atribuída à ligação N=CH (Mathlouthi e Seuvre, 1984), devido à protonação da adenina (Figura 4-c, 6-a, b) esta banda apresenta um pequeno deslocamento (Figura 4-b).

A banda em 1330 cm⁻¹ é devido aos estiramentos C₅-N₇ e C₂-N₁ (Figura 4-a, c), esta banda tem um ombro em 1308 cm⁻¹ (Figura 5-c) que pode ser atribuída aos estiramentos C₂-N₃ e C₂-N₁ (Mathlouthi e Seuvre, 1984; Giese e McNaughton, 2002). A banda na região de 1247 cm⁻¹ (Figura 4-a, c) pode ser atribuída ao estiramento NH₂ e o ombro em 1226 cm⁻¹ (Figura 5-d) pode ser atribuído ao NH₂ rocking (Colthup et al., 1990; Giese e MacNaughton, 2002). As bandas em 1122/1125, 1022/1024, 940 e 893-897 cm⁻¹ podem ser atribuídas às ligações do anel imidazólico, NH₂ “rocking”, C₂-H “wagging” e deformação N-C-N, respectivamente (Colombo et al., 1974; Mathlouthi and Seuvre, 1984; Giese and McNaughton, 2002; Mohamed et al., 2009).

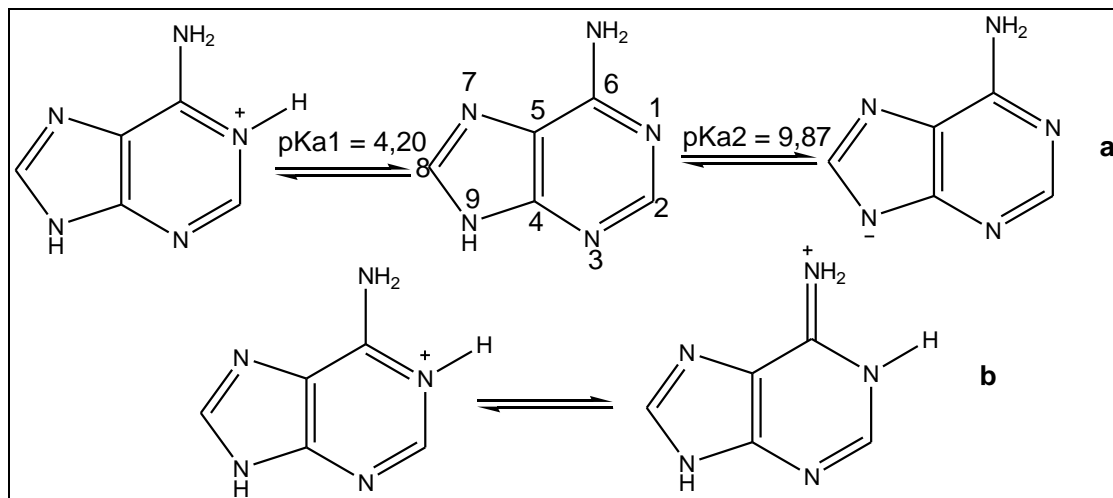
A figura 7 mostra o espectro Raman da adenina liofilizada de água destilada, soluções liofilizadas de adenina mais água do mar artificial e soluções de água do mar artificial liofilizadas. As bandas na região em 981-1004 cm⁻¹ observadas no espectro das amostras com água do mar artificial 0/4,00 Ga e também quando adenina esta presente, são devido ao estiramento simétrico e antissimétrico do sulfato (Nakamoto, 1978). Foi observada uma banda forte em 1310 cm⁻¹ nas amostras liofilizadas de adenina a partir de água do mar (Figura 7), esta banda poderia ser atribuída à interação dos sais da água do mar artificial com o N₁ da adenina. Para a amostra liofilizada de adenina mais água do mar artificial hidrotermal 3,20 Ga-H (Figura 7-c₃), a banda em 1310 cm⁻¹ é um ombro da banda em 1328 cm⁻¹, provavelmente pela interação com os sais. Kabeláč e Hobza (2006) demonstraram que a adenina tem uma maior interação com íons metálicos bivalentes, preferencialmente, com uma posição bidentada. A menor intensidade da banda 1310 cm⁻¹ para a amostra com água do mar artificial hidrotermal 3,20 Ga-H (Figura 7-c₃) pode ser explicada pelo conceito de ácidos e bases duros e moles de Pearson. O par de elétrons do N₁ da adenina tem um caráter básico e duro, e os íons

presentes nas águas do mar (Ca^{2+} , Sr^{2+} e Na^+) são considerados ácidos moles, exceto o Mg^{2+} , que é considerado um ácido duro. Uma vez que a água do mar 3,20 Ga-H não possui íons Mg^{2+} a interação da adenina com os outros sais será fraca e a banda é de baixa intensidade. Quando na presença de íons Mg^{2+} , a interação será mais intensa, pois uma base dura (N_1) terá uma interação eletrostática mais intensa com um ácido de alta dureza (Mg^{2+}).

Como observado para a amostra liofilizada de adenina na presença de água do mar, os sais propiciaram o deslocamento da banda de 1370 cm^{-1} para 1392 cm^{-1} (Figura 7-a₃, b₃, d₃). No entanto, este efeito não foi observado para a amostra com água do mar artificial hidrotermal 3,2 Ga-H (Figura 7-c₃). Uma nova banda na região de 1567 cm^{-1} (Figura 7-a₃, b₃, d₃) aparece no espectro Raman das amostras liofilizadas com água do mar artificial, provavelmente esta banda é devido a um efeito dos sais com os grupos C=N e C=C da adenina.

O surgimento da banda em 1310 cm^{-1} , assim como o deslocamento de diversas bandas devido à interação da adenina com sais da água do mar artificial pode ajudar na identificação desta molécula em experimentos e trabalhos de química prebiótica e astrobiologia. Devemos destacar que no solo marciano foram determinada altas concentrações de MgSO_4 (10 %) e $\text{NaCl} / \text{MgCl}_2$ (1 %) (Clark e cols, 1976; Wänke e cols, 2001). Desta forma este estudo pode auxiliar no caso desta molécula ser identificada no planeta Marte.

Figura 6 – Comportamento da adenina em diferentes pHs.



a) Estrutura molecular de adenina em diferentes pHs (Christensen,1970), **b)** estrutura de ressonância da adenina protonada (Bertoluzza et al, 1983).

Tabela 2-a – Atribuição das frequências observadas nos espectros Raman e FT-IR da adenina.

Observado	Raman				Observado	FT-IR			Atribuição
	Mathlouthi 1984	Bertoluzza 1987	Giese 2001	Mohamed 2009		Mathlouthi 1984	Bertoluzza 1987	Mohamed 2009	
-	-	-	-	-	3356	-	-	-	-
-	-	-	-	-	3290	3300	-	-	$\nu_s(\text{NH}_2)$
-	-	-	-	-	3109	3128	-	-	$\nu_{as}(\text{NH}_2)$
-	-	-	-	-	2981	2980	-	-	$\nu(\text{N-H})$
-	-	-	-	-	2794	2800	-	-	$\nu(\text{C-H})$
-	-	-	-	-	2693	2700	-	-	-
-	-	-	-	-	2598	(2575)	-	-	-
-	-	-	-	-	2568	(2575)	-	-	-
1678	-	1675	1674	1678	1674	1675	1670	1673	$\gamma \text{ NH}_2$
1624	-	-	-	-	-	-	-	-	$\nu(\text{C=N})$
1611	1616	1610	1613	1611	-	-	-	-	$\nu(\text{C=N})$
1599	1600	1595	1597	1598	1601	1606	1600	1603	$\nu(\text{C=C})$
1576	-	-	-	-	-	-	1555	-	$\nu(\text{C=C})$
-	1516	1515	-	1509	1507	1510	1505	1506	$\nu(\text{C=N})_{im}$
1483	1490	1483	1483	1483	1469	1470	1468	1483	$\nu(\text{C=N})_{im}$
1460	1472	1462	1463	1461	1450	-	-	1451	$\nu(\text{C=N})_{py}$
1418	1424	1418	1419	1418	1417	1420	1420	1420	$\delta(\text{C}_2\text{-H})_{py}$

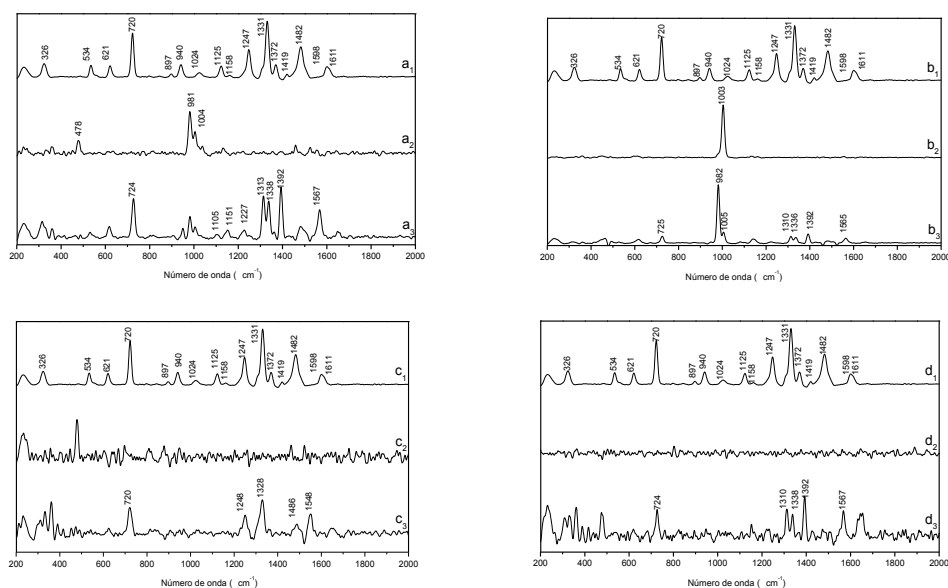
ν , estiramento; β , bending no-plano; γ , bending fora do plano; δ , deformação; ρ , rocking; τ , twisting.

Tabela 2-b – Atribuição das frequências observadas nos espectros Raman e FT-IR da adenina.

Observado	Raman				Observado	FT-IR			Atribuição
	Mathlouthi 1984	Bertoluzza 1987	Giese 2001	Mohamed 2009		Mathlouthi 1984	Bertoluzza 1987	Mohamed 2009	
1370	1374	1372	1372	1371	1368	1370	1368	1368	$\delta(\text{C-H})\text{py};\text{im}$
1331	1336	1333	1333	1333	1334	1336	1333	1335	$\nu(\text{C-N})\text{im}$
1310	1312	1308	1308	1308	1308	1310	1308	1309	$\nu(\text{C-N})\text{py}$
1248	1254	1250	1248	1248	1252	1254	1250	1252	$\nu(\text{C-NH}_2)$
1227	1238	1235	1234	-	1238	-	1230	-	$\rho(\text{NH}_2)$
1160	1168	1162	1162	-	1156	1156	1156	-	$\delta(\text{C-H})\text{py}$
1123	1128	1125	1126	1125	1124	1126	1124	1126	$\delta(\text{C-H})\text{im}$
1023	1028	1024	1025	1024	1023	1025	1024	1025	$\rho(\text{NH}_2)$
940	946	941	942	942	938	940	938	939	$\delta(\text{N-C=N})\text{im}$
897	900	898	899	900	910	913	912	913	$\delta(\text{C-N-C})\text{py}$
-	876	870	-	-	869	874	870	872	
839	846	838	839	840	842	850	849	846	
-	800	795	797	797	796	800	796	797	
721	728	723	723	723	722	725	723	723	

ν , estiramento; β , bending no-plano; γ , bending fora do plano; δ , deformação; ρ , rocking; τ , twisting.

Figura 7 – Espectro Raman da adenina liofilizada a partir das soluções de água do mar.



Espectro Raman: **a₁**) adenina liofilizada de água destilada; **a₂**) liofilizada de água do mar artificial 0 Ga; **a₃**) liofilizada da solução de adenina mais água do mar artificial 0 Ga; **b₁**) adenina liofilizada de água destilada; **b₂**) liofilizada de água do mar artificial 4,00 Ga; **b₃**) liofilizada da solução de adenina mais água do mar artificial 4,00 Ga; **c₁**) adenina liofilizada de água destilada; **c₂**) liofilizada de água do mar artificial hidrotermal 3,20 Ga; **c₃**) liofilizada da solução de adenina mais água do mar artificial hidrotermal 3,20 Ga; **d₁**) adenina liofilizada de água destilada; **d₂**) liofilizada de água do mar artificial 3,20 Ga; **d₃**) liofilizada da solução de adenina mais água do mar artificial 3,20 Ga. A adenina foi dissolvida em água destilada e águas do mar artificiais em concentração de $720 \mu\text{g mL}^{-1}$.

2.5.2. Espectroscopia FT-IR

A figura 8 apresenta os espectros FT-IR da adenina liofilizada a partir de água destilada, solução ácida (pH 2,00) e solução básica (pH 10,0). As frequências mostradas na figura 8-a e b foram comparadas com as obtidas por outros autores e uma atribuição por tentativa das bandas foi feita (Tabela 2).

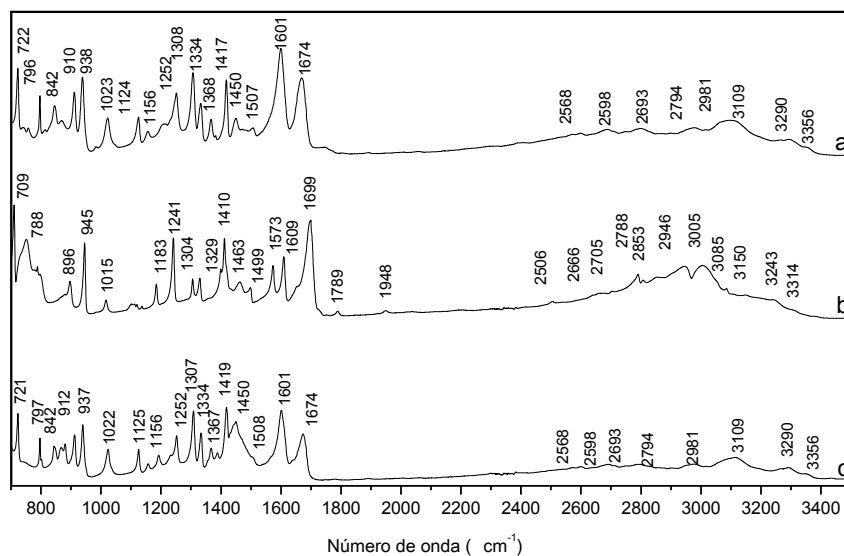
A região de $4000 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ apresenta várias bandas fracas que poderiam ser atribuídas aos estiramentos NH_2 , N-H e C-H ou ao estiramento O-H devida à águas de hidratação (Tabela 2, Figura 8) (Bertoluzza et al., 1987; Mohamed et al., 2009).

Os espectros FT-IR das amostras liofilizadas de adenina a partir de água destilada e solução básica (Figura 8-a, c) apresentam duas bandas uma em 1674 e outra em 1601 cm^{-1} que podem ser atribuídas ao bending NH_2 e estiramento C=C , respectivamente (Tabela 2) (Bertoluzza et al., 1987; Mohamed et al., 2009). Essas bandas apresentam um deslocamento para 1699 e 1609 cm^{-1} . Devido à protonação da adenina em meio ácido, uma nova banda em 1573 cm^{-1} é observada (Figura 8-b). O espectro FT-IR das amostras liofilizadas de adenina a partir de água destilada e solução básica apresentam uma banda fraca em 1507 cm^{-1} , que é atribuída ao estiramento $(\text{C=N})_{\text{im}}$ (Mohamed et al., 2009) e bending assimétrico $\text{N}_9\text{-H}$ (Bertoluzza et al., (1987) (Tabela 2). Esta banda apresenta um pequeno deslocamento para 1499 cm^{-1} para adenina liofilizada a partir de solução ácida (Figura 8-b).

Os espectros FT-IR das amostras liofilizadas de adenina a partir de água destilada e solução básica (Figura 8-a, c) apresentaram bandas em 1417 , 1368 , 1334 , 1308 , 1252 , 1156 , 1124 , 938 e 910 cm^{-1} que podem ser atribuídas ao bending $\text{C}_2\text{-H}$ do anel pirimidínico, bending $\text{C}_2\text{-H}$ fora do plano, estiramento C=N do anel imidazólico, estiramento C=N do anel pirimidínico, estiramento C-NH_2 , bending C-H do anel imidazólico, bending C-H do anel pirimidínico, bending N-C=N do anel imidazólico e bending C-N-C do anel pirimidínico, respectivamente (Tabela 2) (Lord et al., 1957; Colombo et al., 1974; Matholouthi and Seuvre, 1984; Bertoluzza et al., 1987; Colthup et al., 1990; Mohamed et al., 2009). O espectro FT-IR da amostra liofilizada de adenina a partir de solução ácida (Figura 8-b) apresenta um deslocamento de várias bandas na região de $1400 - 900 \text{ cm}^{-1}$, provavelmente a protonação do N_1 tenha um efeito nas ligações do anel pirimidínico (Figura 6-b).

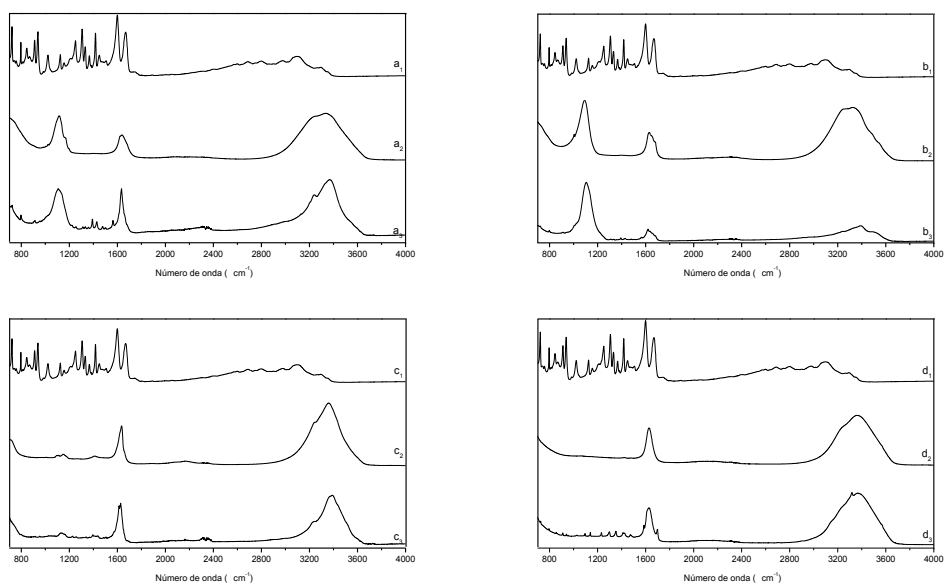
Os espectros FT-IR de soluções liofilizadas de adenina mais água do mar artificial e soluções de água do mar artificial não foram utilizados neste estudo devido à alta intensidade das bandas de sulfato e água de hidratação (Figura 9).

Figura 8 – Espectro FT-IR da adenina liofilizada em diferentes pHs.



Espectro FT-IR: **a)** adenina liofilizada de água destilada, **b)** adenina liofilizada de solução com pH 2,00 and **c)** adenina liofilizada de solução com pH 10,0. Os pHs foram ajustados usando uma solução de HCl ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$) e NaOH ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$).

Figura 9 – Espectro FT-IR da adenina liofilizada a partir das águas do mar.



Espectro FT-IR: **a₁)** adenina liofilizada de água destilada; **a₂)** liofilizada de água do mar artificial 0 Ga; **a₃)** liofilizada da solução de adenina mais água do mar artificial 0 Ga; **b₁)** adenina liofilizada de água destilada; **b₂)** liofilizada de água do mar artificial 4,00 Ga; **b₃)** liofilizada da solução de adenina mais água do mar artificial 4,00 Ga; **c₁)** adenina liofilizada de água destilada; **c₂)** liofilizada de

água do mar artificial hidrotermal 3,20 Ga; **c₃**) liofilizada da solução de adenina mais água do mar artificial hidrotermal 3,20 Ga; **d₁**) adenina liofilizada de água destilada; **d₂**) liofilizada de água do mar artificial 3.20 Ga; **d₃**) liofilizada da solução de adenina mais água do mar artificial 3,20 Ga. Adenina foi dissolvida em água destilada e águas do mar artificiais em concentração de 720 µg.mL⁻¹.

2.6. Conclusão

Este trabalho investigou a interação de adenina com sais de diferentes águas do mar. Podem ser observadas mudanças estruturais na adenina devido à protonação em meio ácido, em que os espectros Raman e FT-IR apresentam o aparecimento de bandas da adenina protonada. Na presença de sais da água do mar foi observado um deslocamento e aparecimento das bandas da adenina. Estes efeitos provocados pelos sais da água do mar podem ajudar na identificação desta molécula na superfície de Marte, visto que altas concentrações de alguns sais utilizados neste trabalho foram encontradas no solo marciano.

3. Interação de goethita com glicina e alanina sob aquecimento.

3.1. Polimerização de aminoácidos

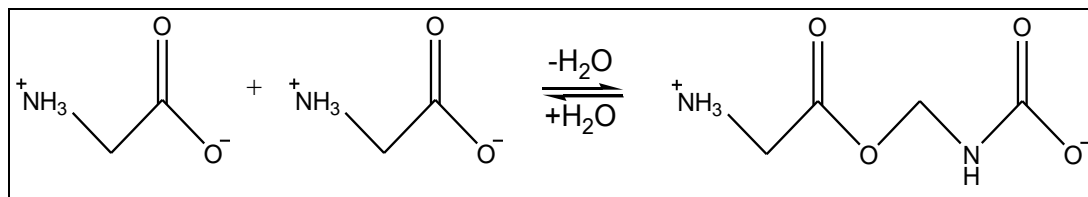
A polimerização de aminoácidos em peptídeos requer eliminação de H_2O , e só pode ocorrer quando energia é fornecida ao sistema. O equilíbrio está deslocado do lado dos aminoácidos livres (Figura 10).

No contexto da química prebiótica, seria improvável que houvesse a formação de peptídeos. A formação de peptídeo em solução aquosa é muito baixa. Em uma solução 1 mol L^{-1} de aminoácido, apenas 0,1% se encontra na forma de dipeptídeo (Rauchfuss, 2008). E uma vez que ocorresse a síntese de peptídeos, e estes estivessem diluídos em água do mar, ocorreria a degradação por hidrólise. O tempo de meia vida da hidrólise da ligação peptídica em água pura é de aproximadamente sete anos (Kahne e Still, 1988), um tempo pequeno na escala geológica, uma vez que se lida com milhares de anos.

A energia livre de dimerização dos aminoácidos é positiva, com valores em kJ mol^{-1} . Deste modo a reação é termodinamicamente desfavorável em solução aquosa. No entanto, quando o aminoácido está adsorvido em uma superfície, a polimerização se torna termodinamicamente favorável (Lambert, 2008). Outra maneira de se pensar a polimerização é através da atividade da água, a reação seria favorecida através da diminuição da atividade da água, deslocando o equilíbrio para a formação da ligação peptídica.

Muito tem se estudado sobre a polimerização termal de aminoácidos através de superfícies minerais (Kumar e Kamaluddin, 2012; Shanker et al, 2011; Marshall-Bowman, 2010; Meng, 2004; Bujda'k e Rode, 1996), o aquecimento sob uma superfície mineral forneceria energia e consequente promoção da reação. No cenário da química prebiótica, o sol teria o papel de fornecer energia e promover a formação da ligação peptídica.

Figura 10 – Reação química de formação da ligação peptídica



3.2. Goethita

Óxidos de ferro são compostos amplamente distribuídos na natureza e são facilmente sintetizados em laboratórios. A goethita é um óxido de ferro representado por $\alpha\text{-FeOOH}$, é caracterizado como óxido hidróxido de ferro, sendo um composto cristalino. A maior parte dos óxidos de ferro, possui célula unitária ortorrômbica, cada íon de Fe é cercado por três íons O^{2-} e três OH^- , para a formação de $\text{FeO}_3(\text{OH})_3^{6-}$ octaédrico, tendo que duas cadeias de octaédricos ligados pela borda resulta em uma simetria ortorrômbica (Cornel et al, 2003). Portanto, a estrutura da goethita consiste em uma dupla cadeia octaédrica alternando com uma dupla cadeia de sítios vazios.

A goethita quando aquecida na faixa de temperatura de 260-280°C muda de fase para hematita (Ruan et al, 2002; de Faria et al, 2007). A goethita perde grupos hidroxilas e oxigênios, formando uma célula unitária hexagonal (Ruan et al, 2002; Cornel et al, 2003).

3.3. Dos aminoácidos utilizados

Foram utilizados dois aminoácidos proteicos, glicina e α -alanina, suas respectivas estruturas moleculares estão representadas na figura 11. Estes aminoácidos poderiam ser encontrados na Terra Prebiótica (Zaia et. al. 2008). Nos aminoácidos proteicos o grupo amino está ligado ao α -C na molécula, e são todos L-aminoácidos, exceto a glicina. A ligação peptídica é a que une os aminoácidos e dá formação aos peptídeos. A ligação peptídica é (C-N) é, resultante de uma eliminação de H_2O .

O arranjo dos átomos na ligação peptídica é devido à uma ressonância de estabilização, resultando numa estrutura planar. O estado de

menor energia do sistema é alcançado quando os quatro átomos da ligação formam um plano, em que a ligação C-N é parcialmente dupla (Rauchfuss, 2008). Esta ressonância está representada na figura 12 abaixo.

Figura 11– Estrutura molecular da glicina e alanina

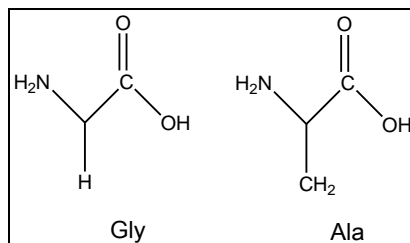
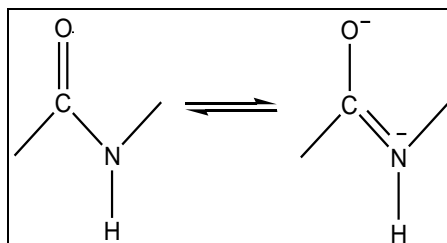


Figura 12 – Representação da ressonância da ligação peptídica.



3.4. Polimorfismo da glicina

Glicina é um material que apresenta na sua forma cristalizada a capacidade de se cristalizar em diferentes arranjos mantendo sua composição química, esta propriedade é o polimorfismo (Chen et al, 2010; Perlovich et al, 2001). A glicina possui três polimorfos conhecidos, eles são o α , β e γ , dentre estes as fases mais termodinamicamente estáveis são $\gamma > \alpha > \beta$, (Perlovich et al, 2001; Varshney, 2007).

3.5. Objetivos

3.5.1. Objetivos Gerais

Estudar a cristalização da glicina em diferentes condições de química prebiótica.

Estudar a interação dos aminoácidos glicina e alanina com goethita em condições de química prebiótica.

3.5.2. Objetivos Específicos

Caracterizar por espectroscopia no infravermelho os polimorfos da glicina obtidos em diferentes condições de química prebiótica.

Estudar a influência dos métodos de aquecimento sobre os aminoácidos e goethita, utilizando espectroscopias FT-IR, ressonância paramagnética eletrônica, espectrofotometria UV, microscopia eletrônica de varredura, e análise térmica.

Verificar se há formação de peptídeos utilizando a espectroscopia de infravermelho e a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

Correlacionar os dados obtidos de cristalização da glicina e interação da alanina e glicina com goethita com uma possível importância para química prebiótica.

3.6. Materiais e Métodos

3.6.1. Aminoácidos e peptídeos

Os aminoácidos utilizados são de grau analítico, a glicina foi comprada de Biotec Reagentes Analíticos (Brasil), L-alanina, diglicina, ciclo glicina, dialanina e ciclo alanina foram compradas de Sigma-Aldrich (EUA). Todos os reagentes foram utilizados como recebidos.

3.6.2. Goethita sintética

Foi utilizada uma goethita previamente sintetizada. Foi misturado 400 mL da solução de KOH 2,5 mol L⁻¹ a 1659 mL de Fe(NO₃)₃ 0,15 mol L⁻¹ em recipiente plástico, a mistura foi agitada vigorosamente até completa homogeneização. A solução foi deixada durante 48 horas a 80°C, o precipitado formado foi filtrado e disperso em HNO₃ 0,01 mol L⁻¹ para lavagem do material,

esse procedimento foi repetido por mais 5 vezes. Após a lavagem com HNO_3 o material foi lavado 3 vezes em água ultra pura e então liofilizado (Schwertmann e Cornell, 1991).

3.6.3. Metodologia

As amostras foram submetidas a três tipos de preparo (A, B e C), todas as soluções foram preparadas com água ultrapura, e deixadas na estufa por 10 e 30 dias à 55°C .

3.6.4. Método A

Foram preparadas três amostras dos aminoácidos e goethita. A primeira é o experimento contendo 100 mg de goethita misturada mecanicamente com o 50 mg de aminoácido, a segunda é o branco do mineral, com 100 mg de goethita, e a terceira amostra é o branco com 50 mg de aminoácido. O método A representa um ambiente seco na Terra prebiótica.

3.6.5. Método B

Este método consiste em três amostras diferentes, a primeira é 0,5 mL solução 1 mol L^{-1} do aminoácido adicionado em 100 mg de goethita, a segunda é branco com 100 mg de goethita a terceira amostra é o branco do aminoácido, 0,5 mL 100 mg mL^{-1} de solução do aminoácido. O método B representa um ambiente úmido, como uma poça de água.

3.6.6. Método C

No método C novamente três amostras diferentes, a primeira foi adicionado 0,5 mL solução 1 mol L^{-1} do aminoácido em 100 mg de goethita, a segunda é branco com 100 mg de goethita a terceira amostra é o branco com $0,5 \text{ mL } 100 \text{ mg mL}^{-1}$ de solução aminoácido, e nas três completado o volume para 5 mL de água ultra pura.

E a cada 24h de aquecimento foi adicionado mais 5 mL de água ultrapura, para formar ciclos secos/molhados. O método C, com os ciclos secos/molhados, representa um ambiente em que ocorriam chuvas.

3.6.7. Extração dos aminoácidos

Para análise do produto formado foi feita a extração com água ultrapura. Aproximadamente 50 mg de amostra de cada método (A, B e C), foi colocada em um tubo falcon de 15 mL, e adicionado 10 mL de água ultrapura, e deixados em agitação por 15 min, após isto centrifugado por mais 15min, e separado o material sólido do sobrenadante. O processo foi repetido por mais duas vezes, tendo no final 30 mL de sobreandante, este foi filtrado primeiramente em um filtro de 45 μm e posteriormente noutro de 22 μm .

Os extratos foram congelados e liofilizados para análise espectroscópica.

3.6.8. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises e imagens foram obtidas em um microscópio Philips modelo Quanta 200 (FEI), no Laboratório de microscopia eletrônica e microanálise da UEL, equipado com Raios X modelo INCA 200 a 30 keV. As amostras foram fixadas usando fita de carbono para a análise de EDX e em seguida revestidas com uma camada de ouro para captura de imagem.

3.6.9. Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

As amostras foram submetidas ao experimento RPE em banda X (ca. 9 GHz) com 20 G modulação de amplitude e modulação de campo magnético 100 kHz usando um espectrômetro JEOL (JES-PE-3X) em temperatura ambiente. DPPH foi utilizado como um marcador g e padrão de intensidade da linha, usando a sua quarta linha espectral ($g = 2,0036$).

3.6.10. Análise térmica (TG e DTG)

As curvas TG e DTG foram obtidas de um TGA 4000 da Perkin Elmer, a varredura foi feita de 30 a 800°C, com uma razão de aquecimento de 10°C/min, fluxo de nitrogênio de 40 mL/min, e a utilizada 10 mg de massa da amostra.

3.6.11. Análise cromatográfica (HPLC)

As análises dos aminoácidos e dos peptídeos foram realizadas no cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC) Perkin Elmer Flexar equipado com detector de UV-Vis Flexar FL. Os produtos foram injetados e separados em coluna C-18 (150 mm x 4,6 mm) com fluxo de 1,0 mL min⁻¹. A fase móvel utilizada foi isocrática (95%A : 5%B) composta de (A) 10 mmol L⁻¹ de NaH₂PO₄, 5 mmol L⁻¹ de C₆H₁₃SO₃Na, e posteriormente o pH da solução foi ajustado para 2,8 com uma solução de H₃PO₄ 10% e (B) acetonitrila. A leitura da absorbância foi em 195 nm (Bjudak e Rode 1996; Kumar e Kamaluddin, 2012). As curvas de calibração foram preparadas com cinco pontos para cada padrão. Para a glicina e alanina as soluções foram preparadas nas concentrações de 10, 12, 13, 14 e 15 ppm. Os padrões de peptídeos foram preparados nas concentrações de 0,4, 0,8, 2,0, 4,0 e 6,0 ppm. Das amostras dos aminoácidos foram preparadas soluções na concentração de 12,5 ppm para as amostras de controle do método (sem goethita) e 13,3 ppm para as amostras extraídas do mineral, passadas no filtro de 0,22 µm e posteriormente diluídas para análise cromatográfica.

3.7. Resultados e discussão

3.7.1. Parte orgânica – Estudo dos aminoácidos

A tabela 3 apresenta a atribuição por tentativa para caracterização das amostras de glicina submetidas aos métodos A, B e C. A glicina pode apresentar três fases distintas. A amostra sem tratamento apresentou uma

mistura de duas fases (α e γ). Quando a glicina é apenas aquecida, com o método A por 10 ou 30 dias, a mesma mantém as fases α e γ , mas quando submetida ao método B em que há a solubilização da mesma e secagem por aquecimento, a glicina se cristaliza na forma α apenas, e esta observação esta de acordo com a literatura, uma vez que a fase alfa é predominante em cristalização de solução aquosa a não ser que a solução seja acida ou alcalina (Hughes et al, 2010; Boldyreva et al, 2003; Varshneyet al, 2007).

No entanto, quando a glicina é liofilizada, o que corresponde às amostras branco do método B, que é a solução de glicina e também as extrações da glicina da goethita, ocorre a formação da fase β , que é a mais instável, assim como a formação das fases α e γ . Estudos mostraram que em soluções liofilizadas a formação das fases β e γ apenas (Pyne et al., 2001; Varshney et al, 2007), mas deve ser lembrado que estes trabalhos utilizam a difratometria de raios-X para a análise qualitativa, e neste trabalho foi utilizada a análise FT-IR.

Para diferenciar as fases utilizando os espectros FT-IR das amostras de glicina foi utilizado algumas bandas como referência. Para a fase γ , a glicina apresenta uma banda em 930 cm^{-1} (Figura 13-a,c e d), que se apresenta como um ombro. Uma banda em 1493 e outra em 1663 cm^{-1} também são atribuídas à fase γ e são observadas nas amostras liofilizadas (Figuras 13-b, 14-a,b,c,d,e e f). Deve-se ressaltar que para as amostras liofilizadas não foi observado a banda em 930 cm^{-1} , e nas amostras aquecidas a seco (Figura 13-a,c e d) não são observadas as bandas 1493 e 1663 cm^{-1} .

A fase β apresenta uma banda característica em 1041 cm^{-1} , e é observada em todas as amostras que foram liofilizadas (Figuras 13-b, 14-a,b,c,d,e e f). A fase α apresenta as bandas 1314 e 1333 cm^{-1} e são ambas observadas em todas as amostras (Figura 13 e 14).

Para a alanina, não foi observado nenhuma alteração nos espectros FT-IR (Figura 15), uma vez que a alanina não apresenta polimorfismo.

Todos os padrões utilizados na cromatografia tiveram um comportamento linear com relação a concentração e absorção no UV/Vis. A tabela 4 apresenta os tempos de retenção para os padrões utilizados.

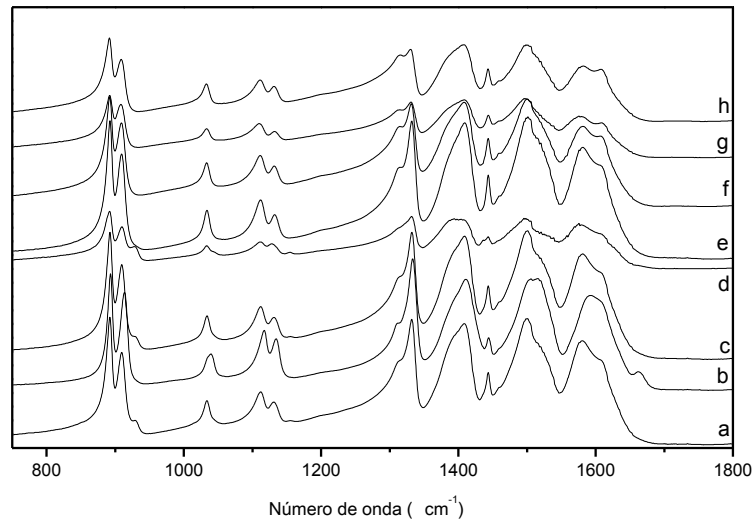
Foi constatado nas curvas de calibração que o limite de detecção do método foi de 10 ppm para a glicina e alanina e 1 ppm para os produtos ciclo-glicina, ciclo-alanina, diglicina e dialanina. A reação de formação dos peptídeos teve rendimento de 0%, ou seja, segundo os cromatogramas não ocorreu formação de peptídeos, pois não foram observados os picos dos produtos, quando comparados com os padrões (Figura 18). De acordo com o experimento de Shanker e cols (2011), na temperatura de 50°C a reação teve um rendimento de 1%. Caso o mesmo tivesse ocorrido, seria possível observar os picos nos cromatogramas, pois os produtos na concentração de 1 ppm possuem uma área considerável, e seria possível observá-los a 0,1 ppm.

É observado que o padrão de ciclo-alanina (Figura 17) possui dois picos de absorção. Isto se deve ao fato de que o padrão comprado da Sigma-Aldrich® é uma mistura das formas D, L e meso alanina.

Tabela 3 – Caracterização vibracional das amostras de glicina.

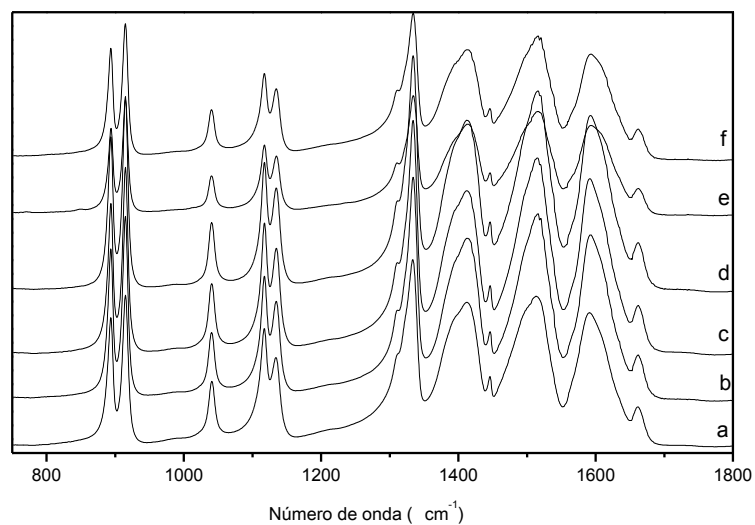
Atribuição	Alpha	Beta	Gama	Glicina	Liofilizada	A		B		C		Ext A		Ext B		Ext C	
	α	β	γ			α/γ	α/γ	10d	30d	10d	30d	10d	30d	10d	30d	10d	30d
<i>Chernobai, 2007</i>	α	β	γ	α/γ	$\alpha/\beta/\gamma$	α/γ	α/γ	α	α	α	α	$\alpha/\beta/\gamma$	$\alpha/\beta/\gamma$	$\alpha/\beta/\gamma$	$\alpha/\beta/\gamma$	$\alpha/\beta/\gamma$	$\alpha/\beta/\gamma$
$\nu(\text{NH}\dots\text{O})$	3165	3188	3100	3158	3175	3155	3158	3154	3155	3155	3155	3176	3176	3178	3176	3176	3176
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	3007	3006	2999	3008	3008	3008	3008	3008	3008	3008	3008	3010	3010	3010	3010	3010	3010
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	2969	2969	2962	2970	2972	2971	2970	2972	2970	2970	2970	2980	2980	2980	2980	2980	2980
Overtone/compo site	2128	2136	2172	2121	2130	2121	2121	2123	2119	2119	2119	2132	2132	2134	2132	2132	2132
$\delta_{\text{a}}(\text{NH}_3)$	1611	1655	1663	1607	1612 1662	1607	1610	1608	1610	1610	1610	1662	1662	1661	1662	1662	1662
	-	-	1632														
$\nu_{\text{a}}(\text{COO})$	1584	1606	1580	1579	1591	1582	1576	1580	1581	1576	1581	1591	1591	1591	1591	1591	1591
$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$	1513	1543	1496	1514	1517	1514	-	1514	1514	1514	1514	1515 1498	1515 1498	1515 1498	1515 1498	1515 1498	1515 1498
	1503	1526	-	1499	1505	1500	1500	1501	1500	1500	1500						
$\delta(\text{CH}_2)$	1444	1445	1437	1443	1444	1443	1436 1443	1443	1443	1443	1443	1445	1445	1446	1445	1445	1445
$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	1414	1416	1397	1408	1410	1408	1400	1409	1408	1408	1408	1411 1394	1411 1394	1411 1391	1411 1394	1411 1394	1411 1394
$w(\text{CH}_2)$	1333	1336	1336	1332	1333	1332	1331	1332	1331	1331	1330	1333	1333	1334	1333	1333	1333
$\tau(\text{CH}_2)$	1314	-	1326	1311	1310	1312	1310	1312	1312	1312	1313	1309	1309	1310	1309	1309	1309
$\rho(\text{NH}_3)$	1132	1335	1155	1131 1156	1134	1131	1131	1132	1131	1133	1131	1134	1134	1134	1134	1134	1134
	1112	1120	1129	1111	1117	1111	1111	1111	1111	1110	1111	1117	1117	1116	1117	1117	1117
$\nu_{\text{a}}(\text{CCN})$	1034	1041	1044	1033	1039	1033	1033	1033	1033	1033	1033	1040	1040	1040	1040	1040	1040
$\rho(\text{CH}_2)$	911	916	930	910 930	914	909 930	910 930	909	908	908	908	915	915	915	915	915	915
$\nu(\text{CC})$	893	894	892	892	892	892	891	892	891	891	891	893	893	892	893	893	893

Figura 13 – Espectros FT-IR das amostras de glicina.



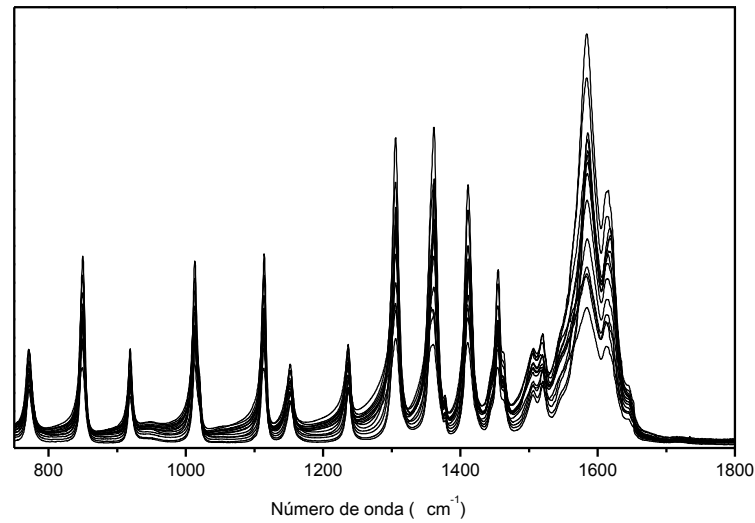
Espectros FT-IR: **a)** glicina sólida; **b)** glicina liofilizada; **c)** glicina submetida ao tratamento A por 10 dias; **d)** glicina submetida ao tratamento A por 30 dias; **e)** glicina submetida ao tratamento B por 10 dias; **f)** glicina submetida ao tratamento B por 30 dias; **g)** glicina submetida ao tratamento C por 10 dias; **h)** glicina submetida ao tratamento C por 30 dias.

Figura 14 – Espectros FT-IR das amostras de glicina extraídas das matrizes com goethita.



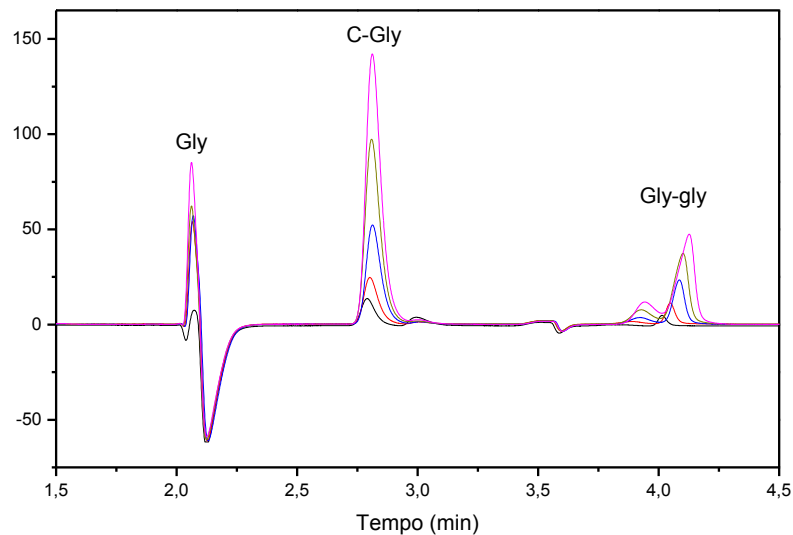
Espectros FT-IR das amostras de glicina extraídas e liofilizadas das matrizes de goethita submetida ao tratamento **a)** A por 10 dias; **b)** A por 30 dias; **c)** B por 10 dias; **d)** B por 30 dias; **e)** C por 10 dias; **f)** C por 30 dias

Figura 15 – Espectros FT-IR das amostras de alanina.



Espectros FT-IR de todas as amostras de alanina aquecidas e extraídas das matrizes do goethita.

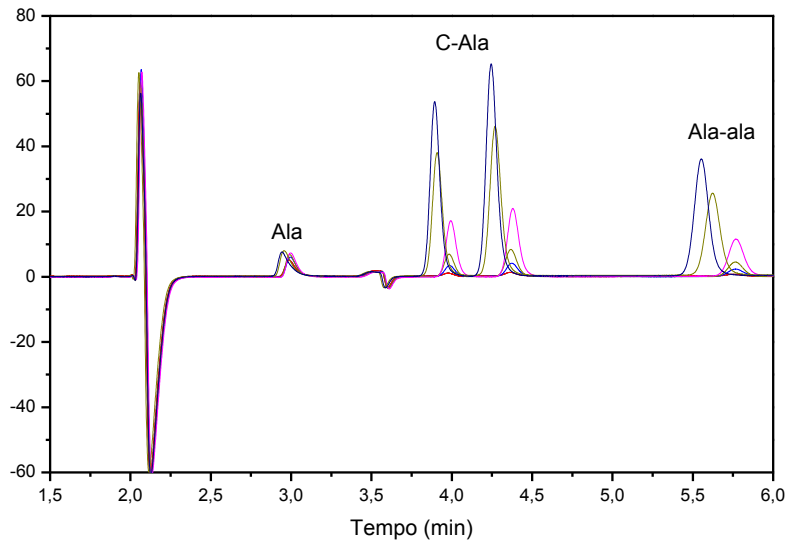
Figura 16 – Cromatogramas da curva de calibração da glicina, ciclo-glicina e diglicina.



Glicina: (-----) 10 ppm; (- - - - -) 12 ppm; (- - - - -) 13 ppm; (- - - - -) 14 ppm; (- - - - -) 15 ppm.
 Ciclo-glicina: (-----) 0,4 ppm; (- - - - -) 0,8 ppm; (- - - - -) 2 ppm; (- - - - -) 4 ppm; (- - - - -) 6 ppm.
 Diglicina: (-----) 0,4 ppm; (- - - - -) 0,8 ppm; (- - - - -) 2 ppm; (- - - - -) 4 ppm; (- - - - -) 6 ppm. A curva de calibração da glicina obteve uma equação da reta $y=0,537x-4,960$ e r^2 de 0,920. A curva de calibração da ciclo-glicina obteve uma equação da reta $y=1,755x-$

0,534 e r^2 de 0,999. A curva de calibração da diglicina obteve uma equação da reta $y=0,906x-0,088$ e r^2 de 0,994.

Figura 17 – Cromatogramas da curva de calibração da alanina, ciclo-alanina e dialanina.

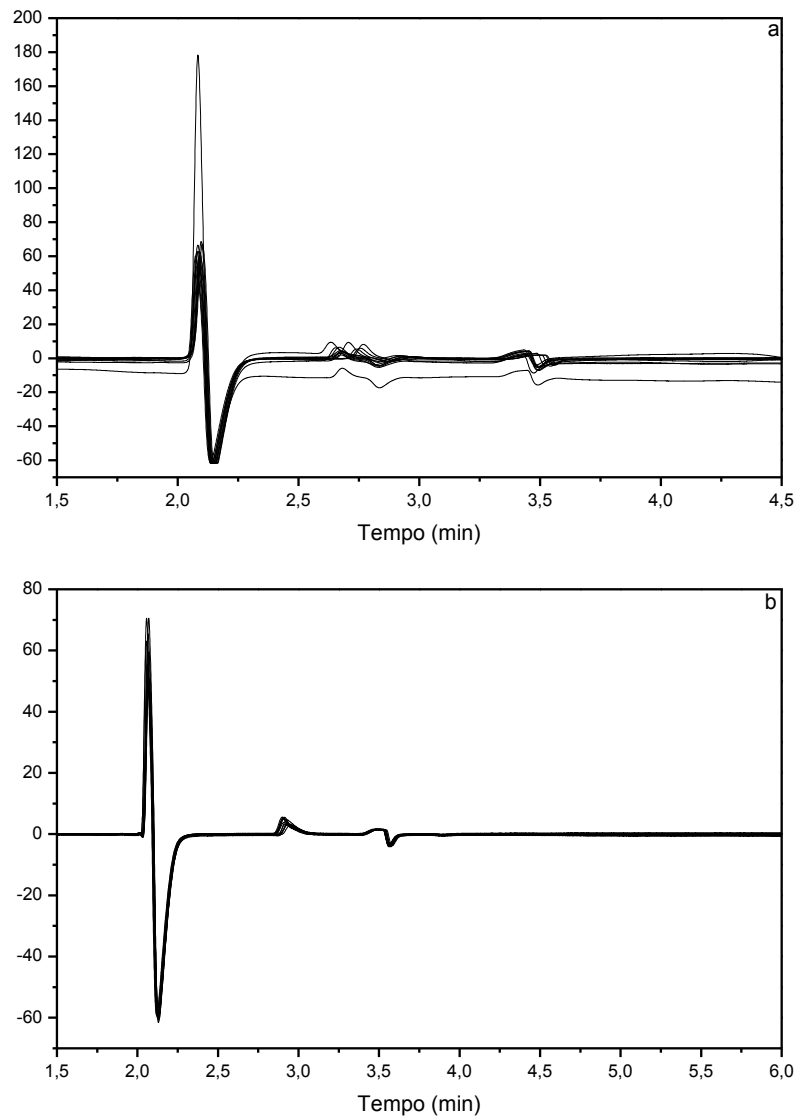


Alanina: (-----) 10 ppm; (-----) 12 ppm; (-----) 13 ppm; (-----) 14 ppm; (-----) 15 ppm.
 Ciclo-alanina: (-----) 0,4 ppm; (-----) 0,8 ppm; (-----) 2 ppm; (-----) 4 ppm; (-----) 6 ppm.
 Dialanina: (-----) 0,4 ppm; (-----) 0,8 ppm; (-----) 2 ppm; (-----) 4 ppm; (-----) 6 ppm. A curva de calibração da alanina obteve uma equação da reta $y=0,031x-0,165$ e r^2 de 0,823. A curva de calibração da ciclo-alanina obteve uma equação da reta $y=1,609x-0,092$ e r^2 de 0,995. A curva de calibração da dialanina obteve uma equação da reta $y=0,687x-0,066$ e r^2 de 0,994.

Tabela 4 – Tempos de retenção para os padrões de glicina e alanina.

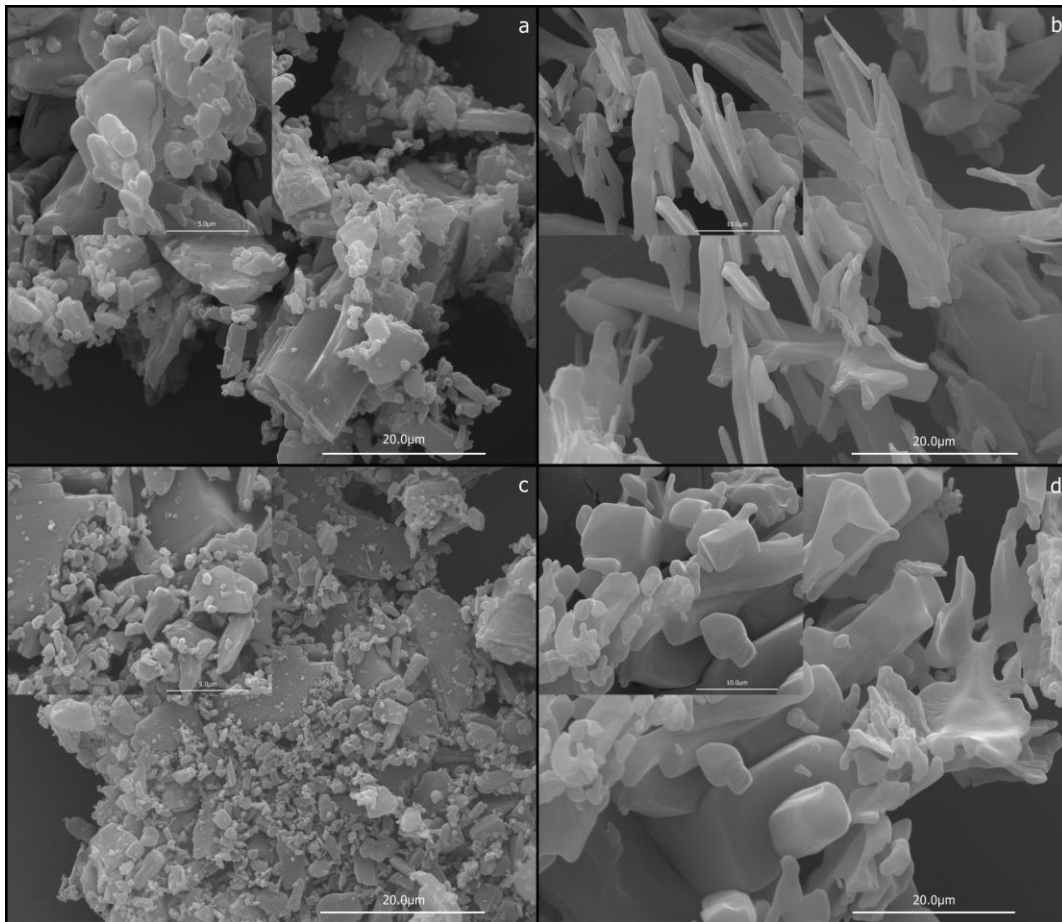
Padrão	Glicina	Alanina
Aminoácido	2,03 – 2,10	2,87 – 3,11
Ciclo-aminoácido	2,75 – 2,95	3,79 – 4,53
Dipeptídeo	4,01 – 4,18	5,38 – 5,92

Figura 18 – Cromatogramas das amostras de todos os métodos (A, B e C).

Cromatogramas de todas as amostras de **a)** glicina e **b)** alanina.

A figura 19 apresenta as imagens obtidas por MEV. É possível observar que a morfologia dos sólidos de glicina e alanina muda depois de liofilizados.

Figura 19 – Microscopia eletrônica de varredura dos aminoácidos.



Imagens MEV das amostras de **a)** glicina sólida; **b)** glicina liofilizada; **c)** alanina sólida; **d)** alanina liofilizada.

3.7.2. Parte Mineral – Estudo da goethita

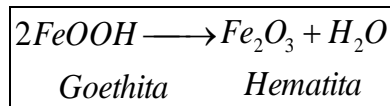
A goethita pode mudar de fase para hematita quando aquecido em temperatura na faixa de 260-280°C, (Ruan et al, 2002; de Faria et al, 2007), ou em torno de 300°C (Gialanella e cols, 2010). O mineral perde grupos hidroxilas e oxigênios, formando uma célula unitária hexagonal (Ruan et al, 2002; Cornel et al, 2003).

O espectro infravermelho apresentado na figura 20 é do mineral sintetizado em laboratório. As bandas em 455 e 500 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento Fe-O, a banda em 642 cm^{-1} é atribuída ao estiramento Fe-O-H, a banda em 796 cm^{-1} é devido à deformação $\gamma(\text{O-H})$ fora do plano, a banda em 890 cm^{-1} é devido à deformação $\nu(\text{O-H})$ no plano, a banda em 1635 cm^{-1} é devido ao bending

$\gamma(\text{O-H})$, e as bandas 3117 e 3417 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos $\nu(\text{O-H})$ e $\nu(\text{H-O-H})$ respectivamente (Ruan H. D. et al., 2001; Cornell, R. M. e Schwertmann U., 2003; Yusiharni E. e Gilkes, R., 2012). A figura 21 apresenta os espectros infravermelhos das amostras de goethitas submetidas aos diferentes tratamentos. Os espectros (Figura 21 a-h) não apresentaram deslocamentos nas bandas, o que indica que os tratamentos não modificaram o mineral.

Nos experimentos com os aminoácidos, pode ser observado que ocorre uma somatória dos espectros de aminoácidos com o da goethita. Quando adicionado o aminoácido sólido à goethita ou a solução do aminoácido ao mineral e posteriormente liofilizado, os espectros se somam com uma maior intensidade do espectro FT-IR da goethita (Figuras 22 e 23). Tanto nos experimentos com a glicina quanto com a alanina, nos métodos A, B e C, não é possível observar mudanças ou deslocamentos de bandas nos espectros FT-IR da goethita.

Foi feita a análise térmica das amostras, de 30 a 800 °C. Para as amostras de goethita submetidas aos tratamentos A, B e C, não foi observada diferença nas curvas TG (Figura 24) e DTG (Figura 25). Na análise térmica, a goethita apresenta dois eventos de perda de massa, o primeiro em 67 °C possivelmente à perda de água de hidratação, e um segundo evento em 295 °C, atribuído à perda de hidroxilas e conseqüente mudança de fase mineral para hematita. A reação abaixo representa a equação química de mudança de fase do mineral, em que há a perda de um mol de molécula de água para dois de goethita e formação de hematita.



(Equação 5)

As curvas TG das amostras apresentaram uma perda de massa de 10,4 a 11,4% da massa total no segundo evento (Tabela 4). O valor esperado deve ser de 10,14%, pois equivale a quantidade perdida na desidratação, que é $\frac{1}{2}$ mol de água para cada unidade de FeOOH (de Faria e Lopes, 2007). Assim a quantidade de massa perdida no segundo evento está de acordo com a literatura, característica do mineral goethita.

Figura 20 – Espectro infravermelho do mineral sintético goethita, de 400 a 4000 cm^{-1} .

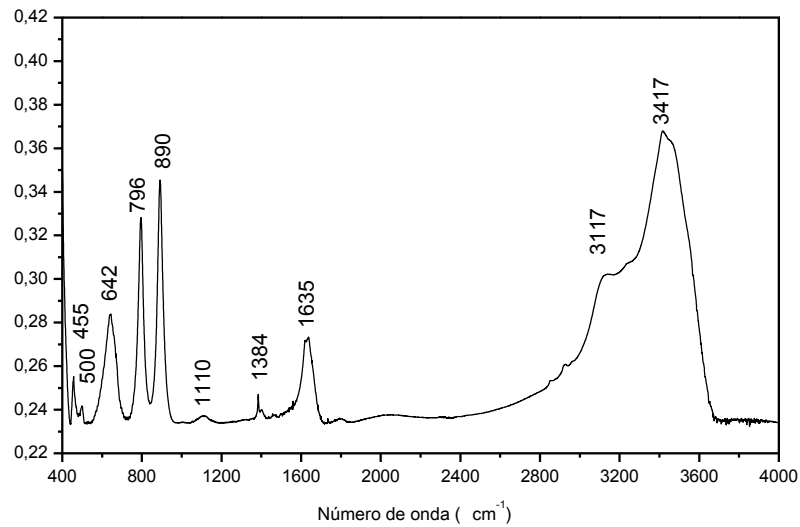
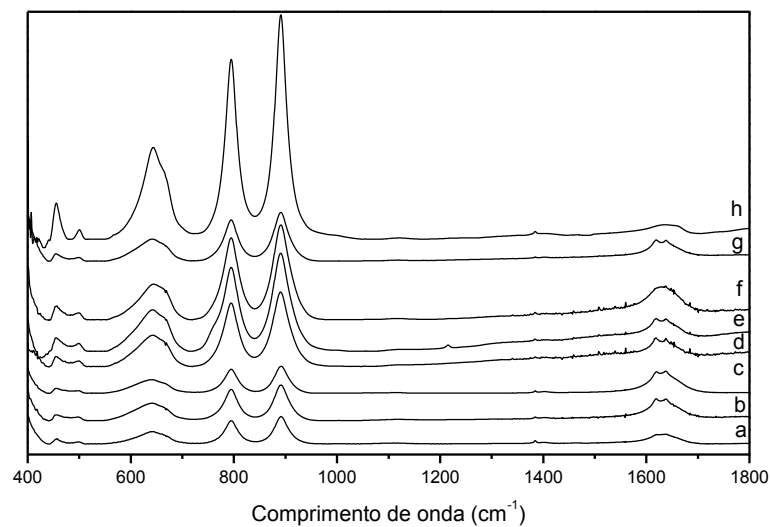
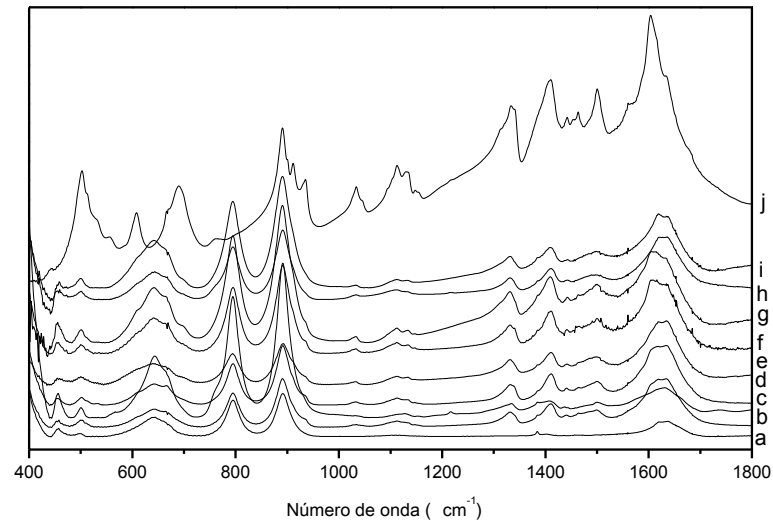


Figura 21 – Espectro infravermelho de diferentes tratamentos da goethita de 400 a 1800 cm^{-1} .



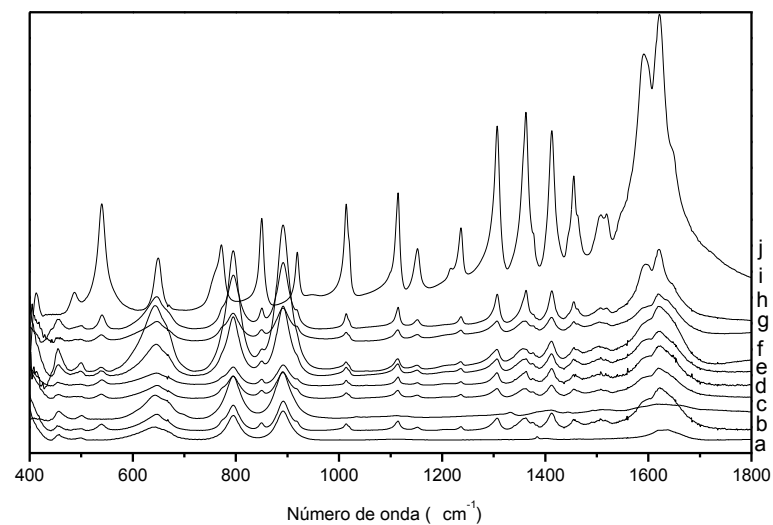
Espectros FT-IR das amostras de goethita submetidas a tratamentos térmicos sem a presença dos aminoácidos: **a)** goethita sem tratamento; **b)** goethita submetida ao tratamento A por 10 dias; **c)** goethita submetida ao tratamento A por 30 dias; **d)** goethita submetida ao tratamento B liofilizada; **e)** goethita submetida ao tratamento B por 10 dias; **f)** goethita submetida ao tratamento B por 30 dias; **g)** goethita submetida ao tratamento C por 10 dias; **h)** goethita submetida ao tratamento C por 30 dias;

Figura 22 – Espectros FT-IR das amostras de goethita com glicina.



Espectros FT-IR: **a)** goethita sem tratamento; **b)** controle do método A, goethita mais glicina misturadas sem tratamentos; **c)** goethita mais glicina submetidas ao método A por 10 dias; **d)** goethita mais glicina submetidas ao método A por 30 dias; **e)** controle do método B, goethita mais glicina misturadas sem tratamentos; **f)** goethita mais glicina submetidas ao método B por 10 dias; **g)** goethita mais glicina submetidas ao método B por 30 dias; **h)** goethita mais glicina submetidas ao método C por 10 dias; **i)** goethita mais glicina submetidas ao método C por 30 dias, **j)** glicina sólida sem tratamento.

Figura 23 – Espectros FT-IR das amostras de goethita com alanina.

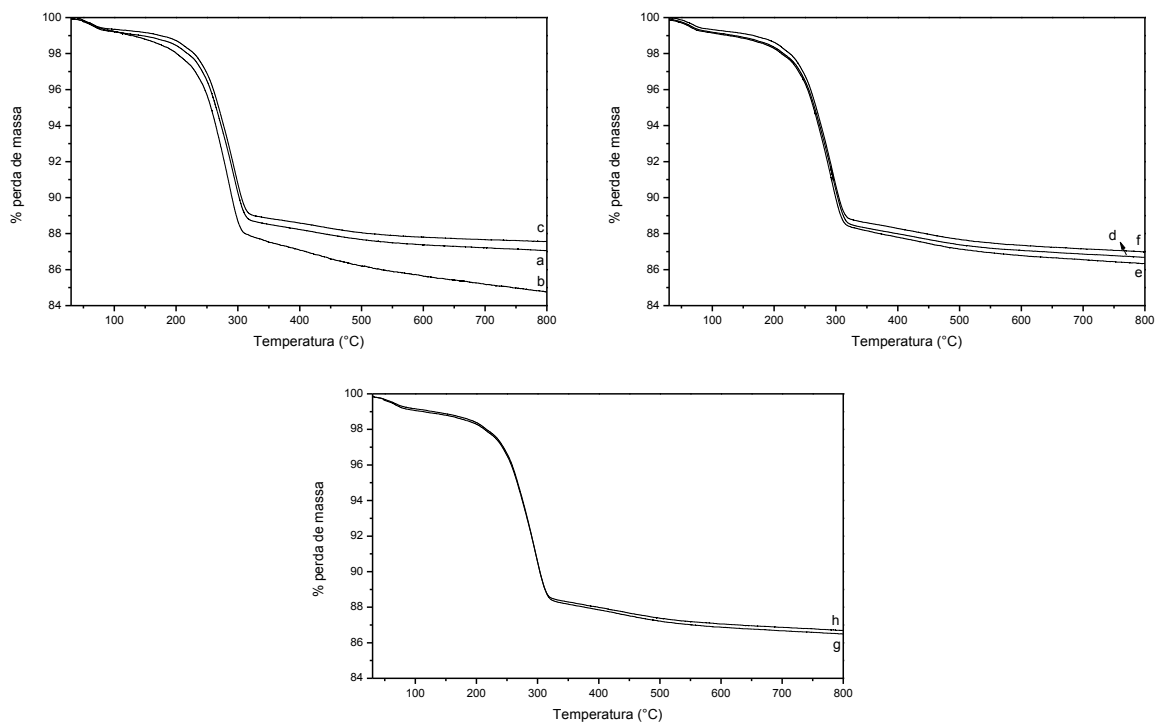


Espectros FT-IR: **a)** goethita sem tratamento; **b)** controle do método A, goethita mais alanina misturadas sem tratamentos; **c)** goethita mais alanina submetidas ao método A por 10 dias; **d)** goethita mais alanina submetidas ao método A por 30 dias; **e)** controle do método B, goethita mais alanina misturadas sem tratamentos; **f)** goethita mais alanina submetidas ao método B por 10 dias; **g)** goethita mais alanina submetidas ao método B por 30 dias; **h)** goethita mais alanina submetidas ao método C por 10 dias; **i)** goethita mais alanina submetidas ao método C por 30 dias, **j)** alanina sólida sem tratamento.

Tabela 4 – Porcentagem de perda de massa para os dois eventos da goethita.

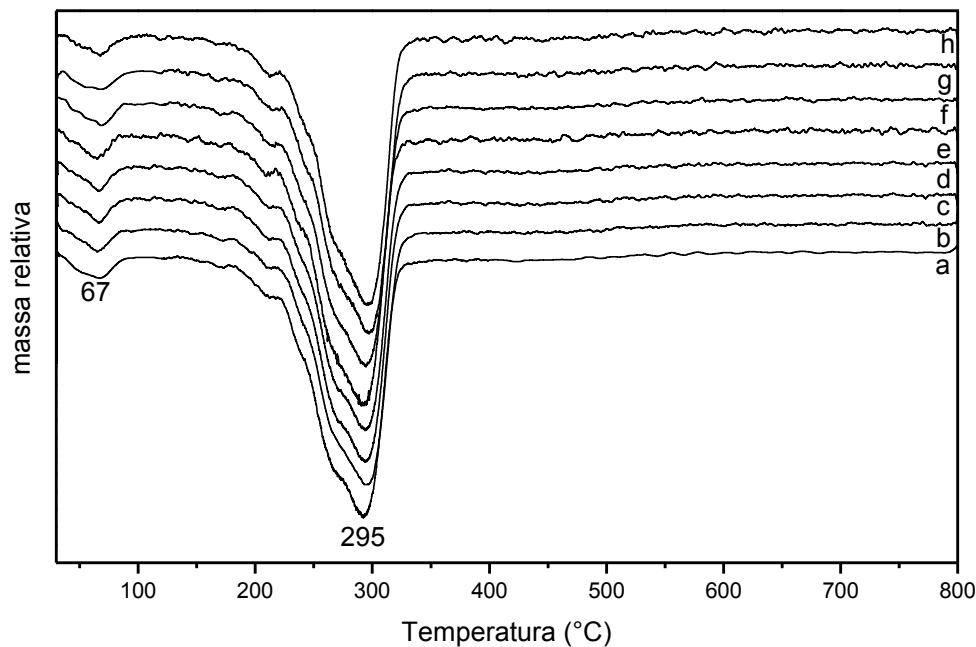
Amostra	% perda (1° evento) 30 – 120°C	% perda (2° evento) 120 – 340°C
Goethita sem tratamento	0,9	10,5
Goethita A 10 dias	0,9	11,4
Goethita A 30 dias	0,7	10,4
Goethita B liofilizada	1,0	10,6
Goethita B 10 dias	0,9	10,9
Goethita B 30 dias	0,8	10,6
Goethita C 10 dias	1,1	10,5
Goethita C 30 dias	1,0	10,8

Figura 24 – Curvas TG da goethita sintética com os tratamentos térmicos.



Curvas TG das amostras de goethita submetidas a tratamentos térmicos sem a presença dos aminoácidos: **a)** goethita sem tratamento; **b)** goethita submetida ao tratamento A por 10 dias; **c)** goethita submetida ao tratamento A por 30 dias; **d)** goethita submetida ao tratamento B liofilizada; **e)** goethita submetida ao tratamento B por 10 dias; **f)** goethita submetida ao tratamento B por 30 dias; **g)** goethita submetida ao tratamento C por 10 dias; **h)** goethita submetida ao tratamento C por 30 dias;

Figura 25 – Curvas DTG da goethita sintética, e tratamentos térmicos.



Curvas DTG das amostras de goethita submetidas a tratamentos térmicos sem a presença dos aminoácidos: **a)** goethita sem tratamento; **b)** goethita submetida ao tratamento A por 10 dias; **c)** goethita submetida ao tratamento A por 30 dias; **d)** goethita submetida ao tratamento B liofilizada; **e)** goethita submetida ao tratamento B por 10 dias; **f)** goethita submetida ao tratamento B por 30 dias; **g)** goethita submetida ao tratamento C por 10 dias; **h)** goethita submetida ao tratamento C por 30 dias;

A análise térmica dos aminoácidos mostraram que a glicina apresenta um resíduo de cinzas final de 19,3 % da massa total (Figura 26a) e a alanina foi consumida totalmente (Figura 27a). A decomposição da glicina ocorre entre 208 e 330°C, e da alanina entre 180 e 350°C. Também é observado que nos espectros FT-

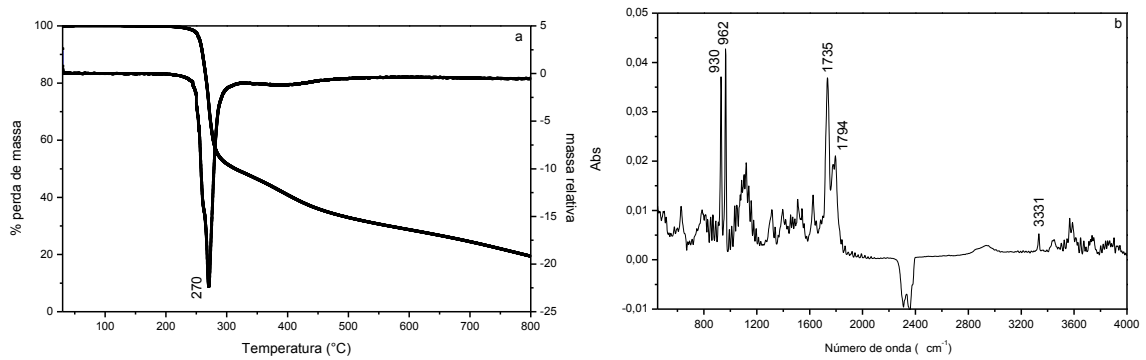
IR dos resíduos da análise térmica a glicina apresenta quatro bandas em 930, 964, 1735 e 1794 cm^{-1} (Figura 26-b) e a alanina apresenta apenas duas bandas em 930 e 964 cm^{-1} (Figura 27-b). É preciso ressaltar que as duas bandas da alanina estão presentes nos três picos do evento em 288, 312 e 323°C. As bandas 930 e 964 cm^{-1} são atribuídas à perda do grupo NH_3 , e a banda em 3331 é atribuída ao grupo HCN dos aminoácidos (Li et. al. 2007).

Para as amostras de goethita com aminoácidos, submetidas aos tratamentos foi possível observar mudanças nas curvas DTG, ocorreu uma somatória dos vales na DTG referentes às curvas do aminoácido e mineral. No entanto há um deslocamento para uma temperatura menor (Figura 28 e 29), a adição do aminoácido ao mineral fez com que a degradação da matéria orgânica e mudança de fase do mineral ocorressem em uma temperatura menor à destes separados. É possível observar a somatória das curvas da goethita e glicina, com um pouco de alteração no perfil das mesmas, mas também há um novo evento ocorrendo entre 500 e 650°C. De acordo com Cornell e Schwertmann (2003), a goethita quando aquecida com matéria orgânica pode transformar para a fase magnetita, e com posterior aquecimento a fase magnetita se transforma para hematita. Para o caso das amostras com alanina, só foi observado este novo evento na região de 500 e 650°C nas amostras submetidas aos métodos B por 30 dias e C por 10 e 30 dias (Figura 29-f, g e h). Os espectros FT-IR, referentes ao resíduo de degradação das amostras de goethita com glicina e alanina, apresentam duas bandas em 930 e 964 cm^{-1} para os três primeiros eventos, e apenas nos dois últimos eventos na região de 480 a 650 que estas bandas não aparecem. Isto indica que nos três primeiros eventos ocorreu a degradação dos aminoácidos, e nos dois últimos evento ocorreu a mudança de fase mineral a para hematita (Figura 30-a, b).

Quando os aminoácidos estão presentes no mineral e são submetidos a aquecimento pela análise térmica, esses são degradados mais facilmente. A região de temperatura de degradação da glicina livre vai de 208 a 330°C e quando presente no mineral a região de temperatura desloca para em torno de 115 a 555°C (Tabela 5a), e a região de temperatura de degradação da alanina livre vai de 180 a 350°C e quando presente no mineral a região de temperatura desloca para em torno de 121 a 333°C (Tabela 5b). Desta forma, os aminoácidos são mais facilmente degradados quando estão na presença da goethita. Portanto, este resultado

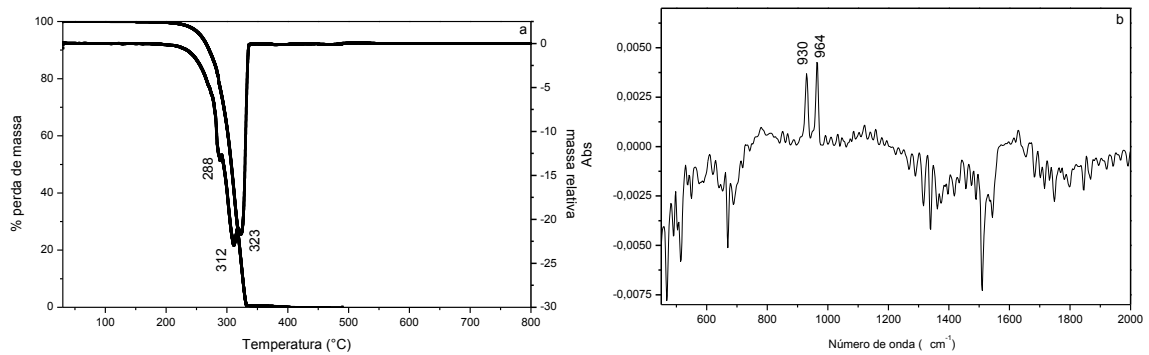
apresenta uma discordância da hipótese de Bernal, de que minerais protegem as biomoléculas.

Figura 26 – Análise térmica do aminoácido glicina.



a) Análise térmica da glicina; **b)** espectro FT-IR do resíduo de glicina em 271°C.

Figura 27 – Análise térmica do aminoácido alanina.



a) Análise térmica da alanina; **b)** espectro FT-IR do resíduo de alanina em 323°C.

Tabela 5-a – Intervalo de temperatura e porcentagem de perda de massa da análise térmica.

Aminoácido	Amostra	1º evento		2º evento		3º evento		4º evento		5º evento		Total
		°C	%	°C	%	°C	%	°C	%	°C	%	
Glicina	a	124-231	13,5	231-316	12,8	316-484	9,5	484-628	11,1	-	-	48,2
	b	130-225	6,2	225-319	23,7	319-495	9,8	495-657	12,0	-	-	51,7
	c	125-245	18,2	245-324	13,3	324-537	11,0	537-641	3,0	-	-	45,3
	d	123-229	12,9	229-316	12,5	316-477	9,0	477-622	6,0	-	-	40,9
	e	130-232	12,1	232-323	11,7	323-521	9,2	521-635	9,3	-	-	42,7
	f	126-233	12,1	233-329	12,3	329-530	9,2	530-633	6,6	-	-	40,1
	g	115-242	12,6	242-327	12,6	327-555	7,5	555-620	0,7	-	-	33,3
	h	129-238	11,6	238-319	14,5	319-499	9,6	499-569	4,4	569-648	5,8	45,6

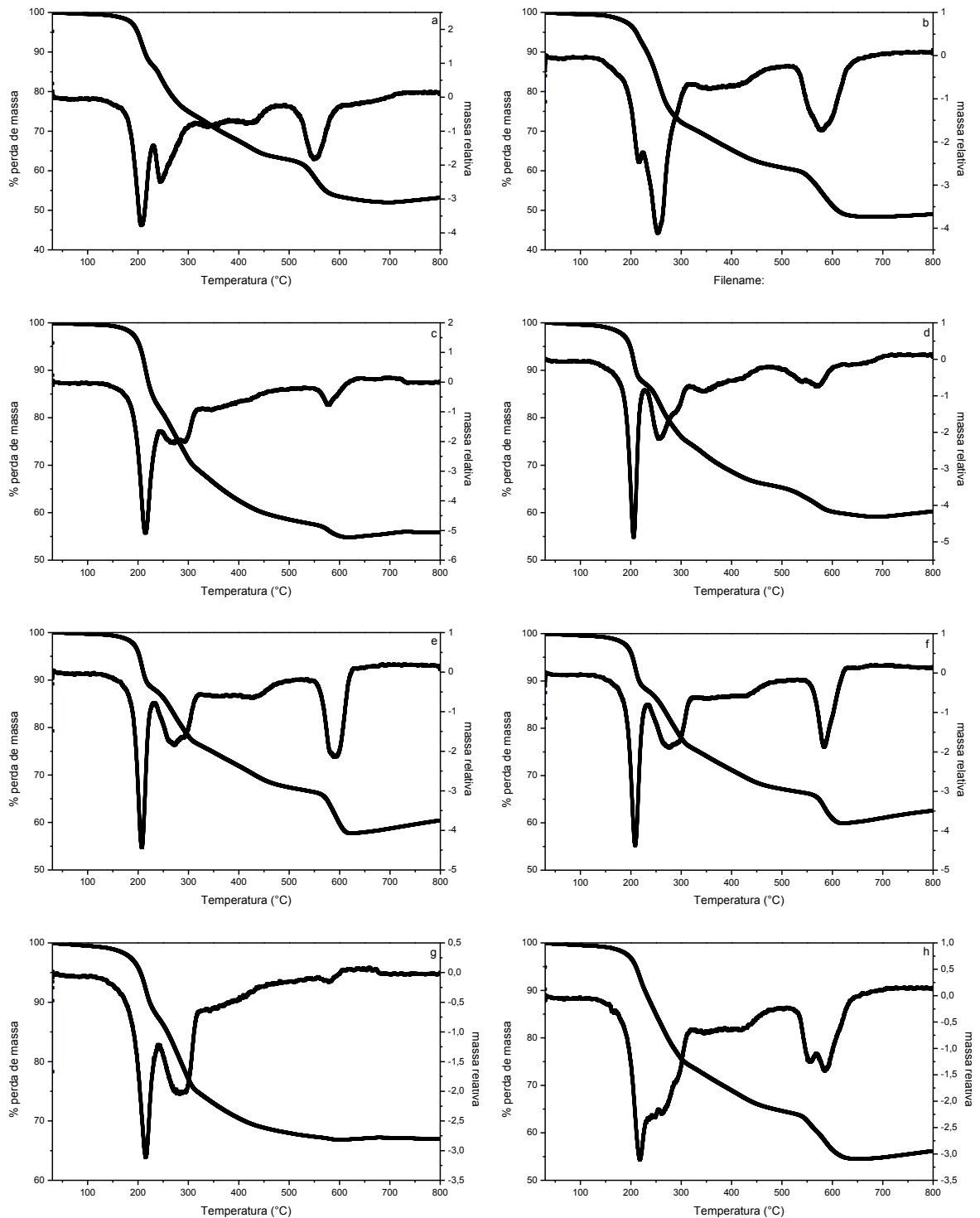
Intervalo de temperatura e porcentagem de perda de massa nos eventos para as amostras: **a)** controle goethita com glicina no método A; **b)** goethita com glicina no método A por 10 dias; **c)** goethita com glicina no método A por 30 dias; **d)** controle goethita com glicina no método B; **e)** goethita com glicina no método B por 10 dias; **f)** goethita com glicina no método B por 30 dias; **g)** goethita com glicina no método C por 10 dias; **h)** goethita com glicina no método C por 30 dias.

Tabela 5-b – Intervalo de temperatura e porcentagem de perda de massa da análise térmica

Aminoácido	Amostra	1º evento		2º evento		3º evento		4º evento		5º evento		Total
		°C	%	°C	%	°C	%	°C	%	°C	%	
Alanina	a	135-233	17,5	233-268	7,7	268-315	7,9	315-512	7,5	-	-	54,3
	b	121-228	10,8	228-251	3,5	251-326	8,1	326-491	3,7	-	-	26,5
	c	133-238	18	238-265	6,2	265-321	9,3	321-509	6,3	-	-	43,9
	d	130-229	15,8	229-268	7,9	268-326	6,9	326-512	7,5	-	-	40,7
	e	132-232	16,3	232-274	8,2	274-333	7,5	333-508	7,8	-	-	42,5
	f	129-236	15,3	236-271	10,0	271-328	4,4	328-507	6,4	507-678	3,1	39,7
	g	125-235	16,1	235-270	8,2	270-329	7,2	329-506	7,1	506-698	4,0	43,6
	h	127-232	13,5	232-272	9,9	272-324	6,6	324-502	6,3	502-731	4,3	40,6

Intervalo de temperatura e porcentagem de perda de massa nos eventos para as amostras: **a)** controle goethita com alanina no método A; **b)** goethita com alanina no método A por 10 dias; **c)** goethita com alanina no método A por 30 dias; **d)** controle goethita com alanina no método B; **e)** goethita com alanina no método B por 10 dias; **f)** goethita com alanina no método B por 30 dias; **g)** goethita com alanina no método C por 10 dias; **h)** goethita com alanina no método C por 30 dias.

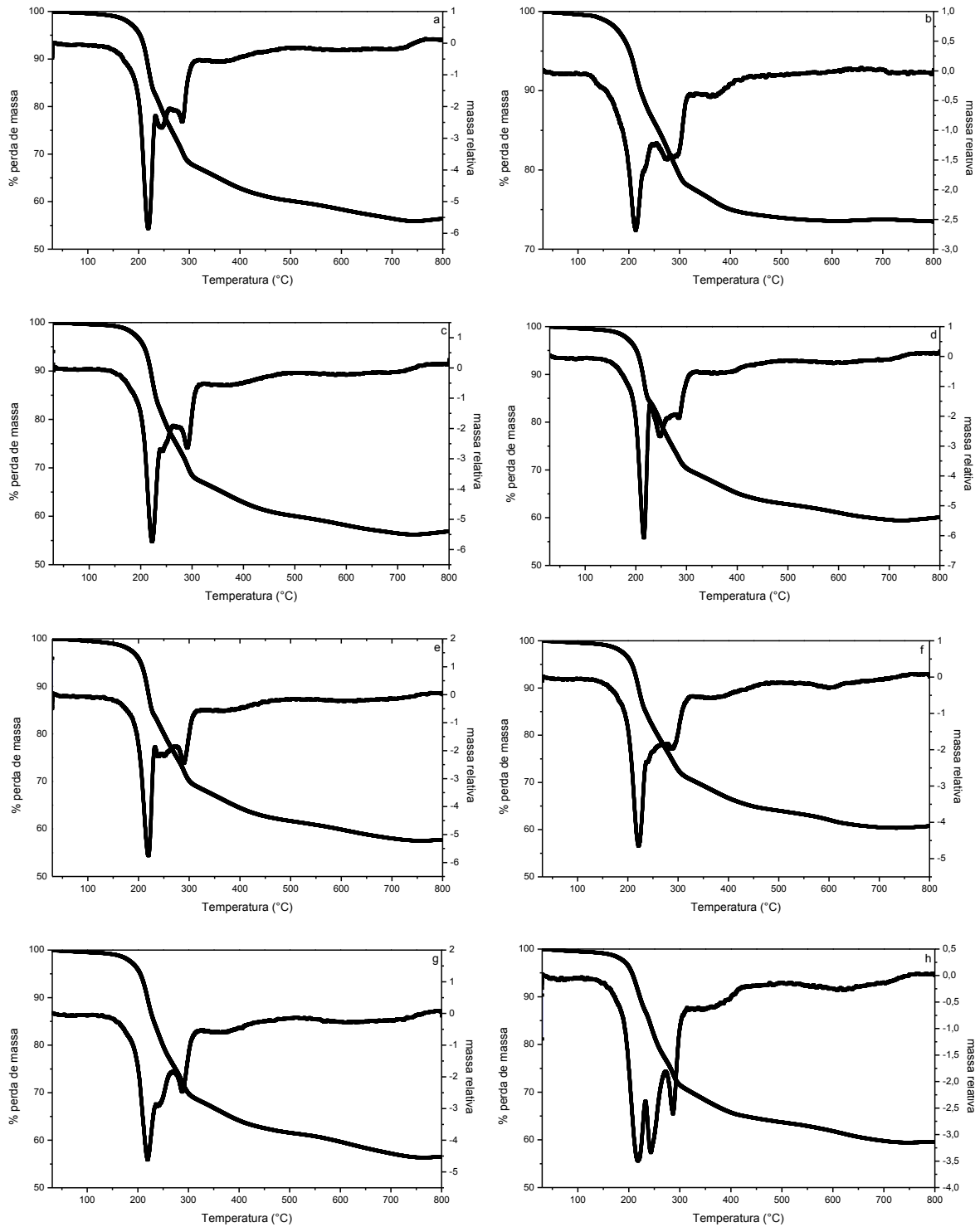
Figura 28 – Análise térmica das amostras de goethita com glicina.



Curvas TG e DTG das amostras: **a)** controle goethita com glicina no método A; **b)** goethita com glicina no método A por 10 dias; **c)** goethita com glicina no método A por 30 dias; **d)** controle goethita com glicina no método B; **e)** goethita com glicina no método B por 10 dias; **f)** goethita com glicina no método B por 30 dias; **g)** goethita

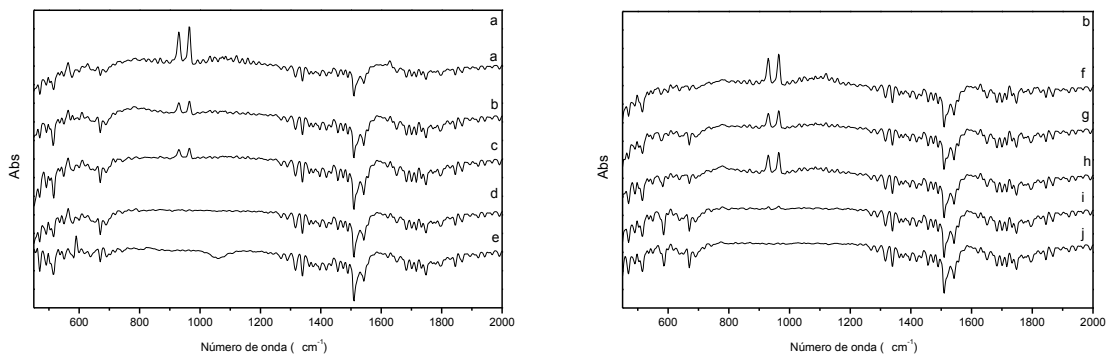
com glicina no método C por 10 dias; **h**) goethita com glicina no método C por 30 dias.

Figura 29 – Análise térmica das amostras de goethita com alanina.



Curvas TG e DTG das amostras: **a)** controle goethita com alanina no método A; **b)** goethita com alanina no método A por 10 dias; **c)** goethita com alanina no método A por 30 dias; **d)** controle goethita com alanina no método B; **e)** goethita com alanina no método B por 10 dias; **f)** goethita com alanina no método B por 30 dias; **g)** goethita com alanina no método C por 10 dias; **h)** goethita com alanina no método C por 30 dias.

Figura 30 – Espectros FT-IR dos resíduos das análises térmicas das amostras de goethita com os aminoácidos.



Espectros FT-IR do resíduo da análise térmica das amostras de goethita com glicina para os eventos: **a)** primeiro evento; **b)** segundo evento; **c)** terceiro evento; **d)** quarto evento; **e)** quinto evento. Espectros FT-IR do resíduo da análise térmica das amostras de goethita com alanina para os eventos: **f)** primeiro evento; **g)** segundo evento; **h)** terceiro evento; **i)** quarto evento; **j)** quinto evento.

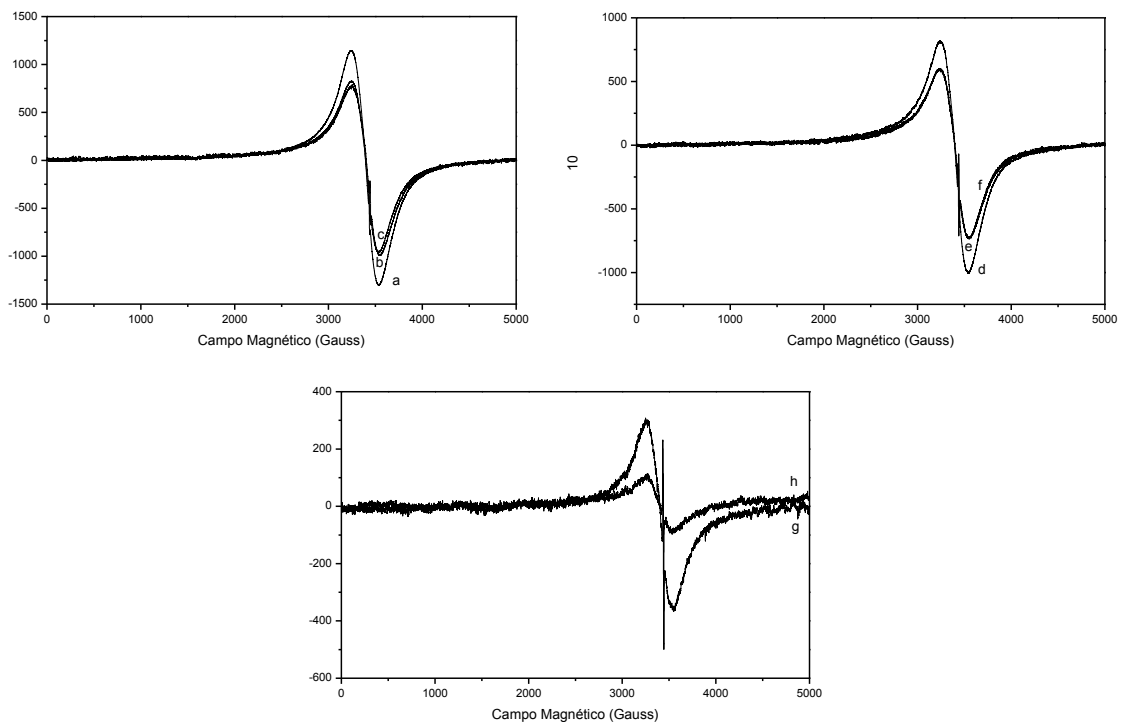
A Tabela 6 mostra os valores de intensidade do sinal de RPE das amostras de goethita. Os espectros foram normalizados através da intensidade do sinal do padrão DPPH para 1,00, e todas as amostras apresentam o valor relativo à goethita sem tratamento. É possível observar no espectro RPE da goethita sem tratamento que a amostra apresenta um único sinal intenso (Figura 31). No entanto, o mineral goethita não deveria apresentar sinal RPE, uma vez que o mesmo é antiferromagnético e possui os spins de elétrons se anulando. Uma explicação para o sinal RPE da goethita é dada por Guskos, de que o sinal RPE da goethita é devido à separação de íons de ferro III do retículo de aglomerados da amostra. E após os tratamentos, as amostras vão diminuindo o sinal (Tabela 6). Quando feito o aquecimento, o sinal RPE foi menor do que das amostras de controle (por

liofilização). Quando adicionado aminoácido e água, o valor também diminuiu vide método B e C. Vale ressaltar que no método C, onde foi feito os ciclos seco/molhado os sinais foram muito baixos, e quando adicionado aminoácido o sinal desapareceu (Figuras 31, 32 e 33).

Foi possível concluir com a técnica de RPE que os tratamentos foram uniformizando o material goethítico, de formar a organizar os íons Fe (III) e tornar o material totalmente antiferromagnético. Também é possível afirmar que em nenhum tratamento foi observado formação de hematita ou outra fase mineral, uma vez que não ocorreu o aparecimento de sinal destes.

Com a microscopia eletrônica de varredura, não foi possível observar grandes mudanças na morfologia do material goethítico com os tratamentos de aquecimento e controle. No entanto quando adicionado água destilada, aminoácidos ou soluções de aminoácidos há uma modificação do material, de modo há ficar mais uniforme (Figuras 35, 36 e 37).

Figura 31– Espectros RPE das amostras de goethita sem tratamento.



Espectros RPE das amostras de goethita submetidas a tratamentos térmicos sem a presença dos aminoácidos: **a)** goethita sem tratamento; **b)** goethita submetida ao tratamento A por 10 dias; **c)** goethita submetida ao tratamento A por 30 dias; **d)**

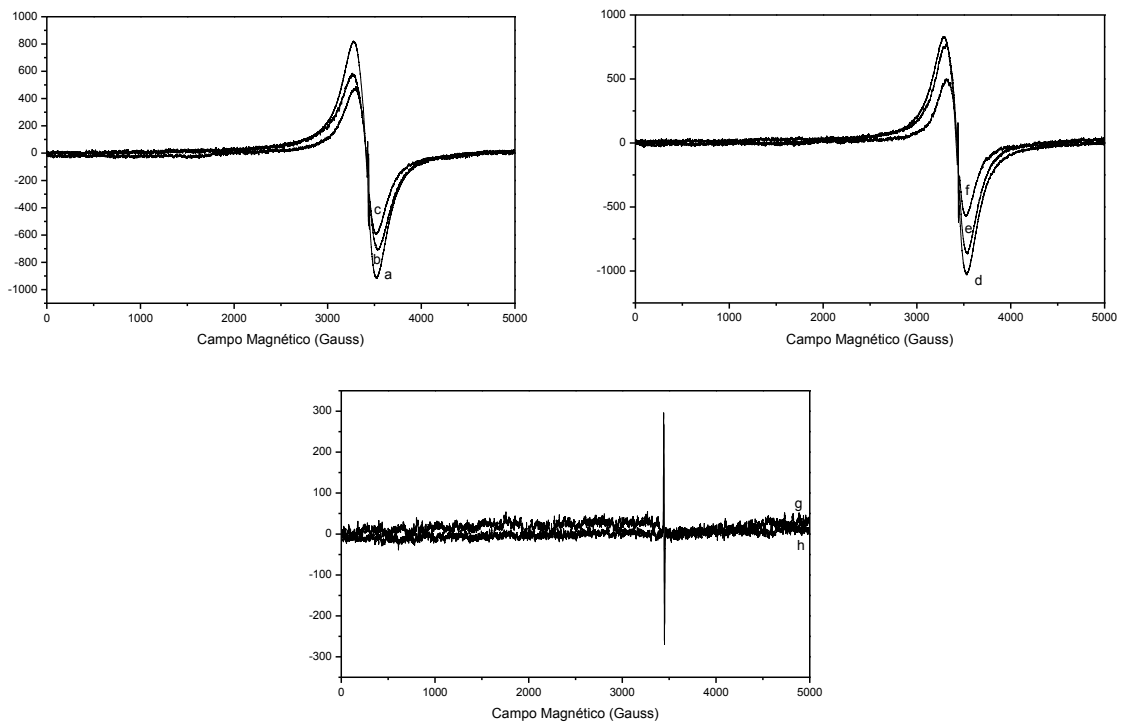
goethita submetida ao tratamento B liofilizada; **e)** goethita submetida ao tratamento B por 10 dias; **f)** goethita submetida ao tratamento B por 30 dias; **g)** goethita submetida ao tratamento C por 10 dias; **h)** goethita submetida ao tratamento C por 30 dias;

Tabela 6 – Valores do sinal RPE para as amostras de Goethita.

Método	Aminoácido	Controle	10 dias	30 dias
A	-	1,00*	0,74	0,70
	G	0,41	0,26	0,22
	A	0,54	0,27	0,31
B	-	0,58	0,42	0,38
	G	0,42	0,36	0,21
	A	0,37	0,39	0,38
C	-	-	0,20	0,05
	G	-	0,01	0,00
	A	-	0,01	0,00

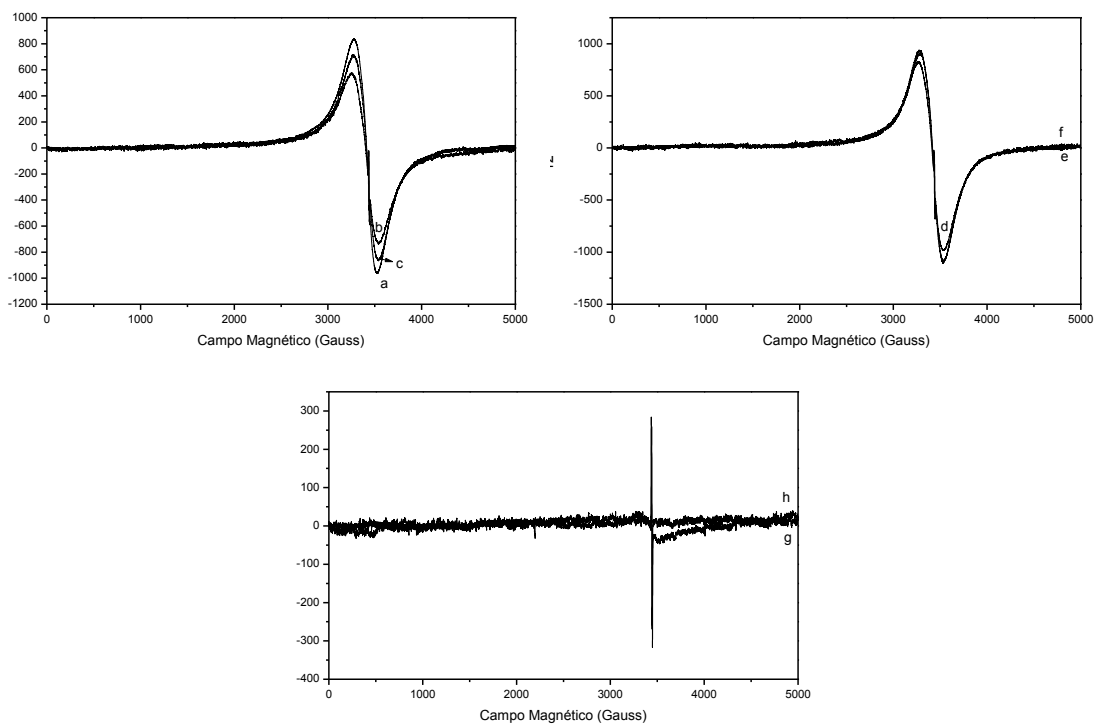
*A intensidade do sinal da amostra de goethita sem tratamento foi normalizada através do sinal do padrão DPPH para 1,00, e todas as amostras apresentam o valor relativo à goethita sem tratamento.

Figura 32 – Espectros RPE das amostras de goethita com glicina.



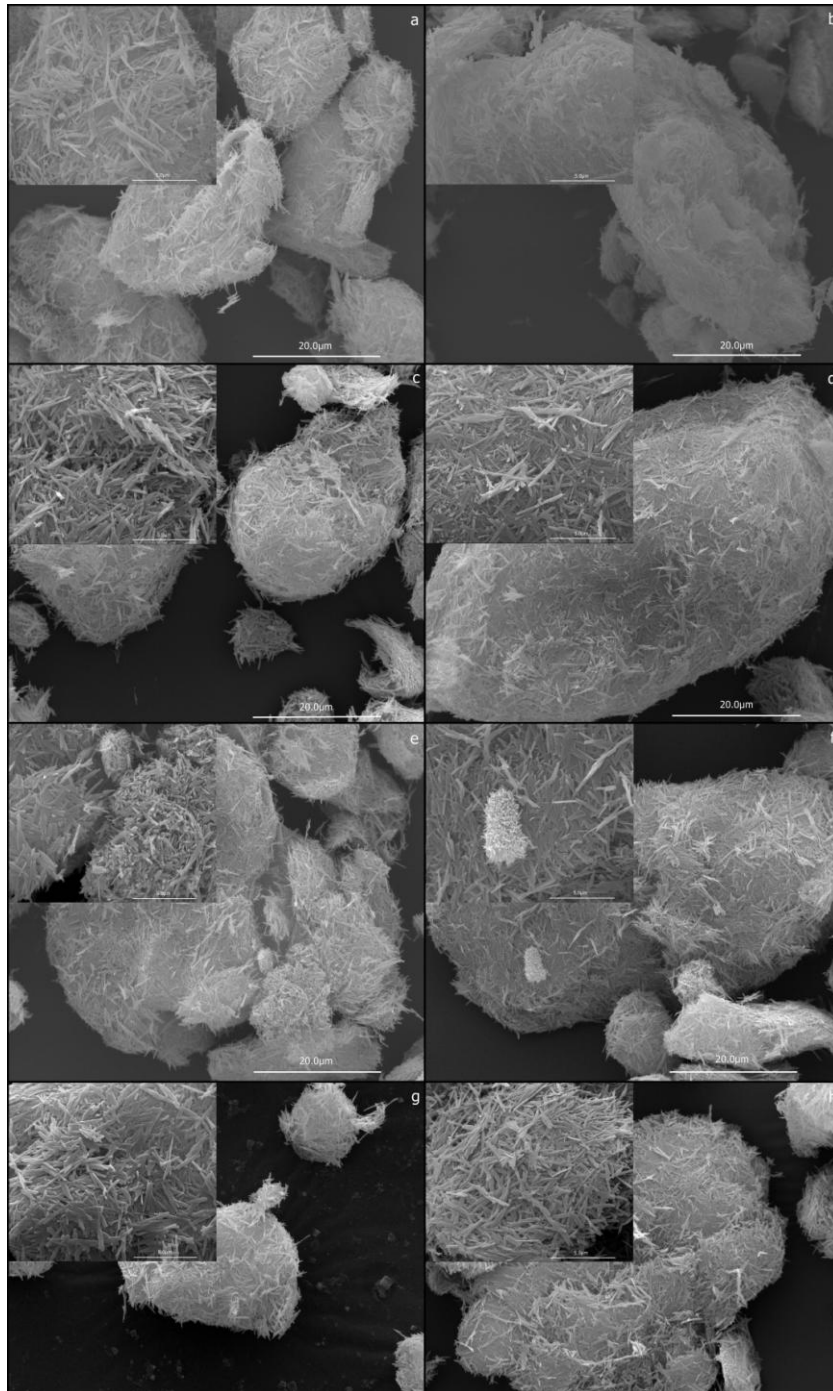
Espectros RPE das amostras: **a)** controle goethita com glicina no método A; **b)** goethita com glicina no método A por 10 dias; **c)** goethita com glicina no método A por 30 dias; **d)** controle goethita com glicina no método B; **e)** goethita com glicina no método B por 10 dias; **f)** goethita com glicina no método B por 30 dias; **g)** goethita com glicina no método B por 10 dias; **h)** goethita com glicina no método B por 30 dias.

Figura 33 – Espectros RPE das amostras de goethita com alanina.



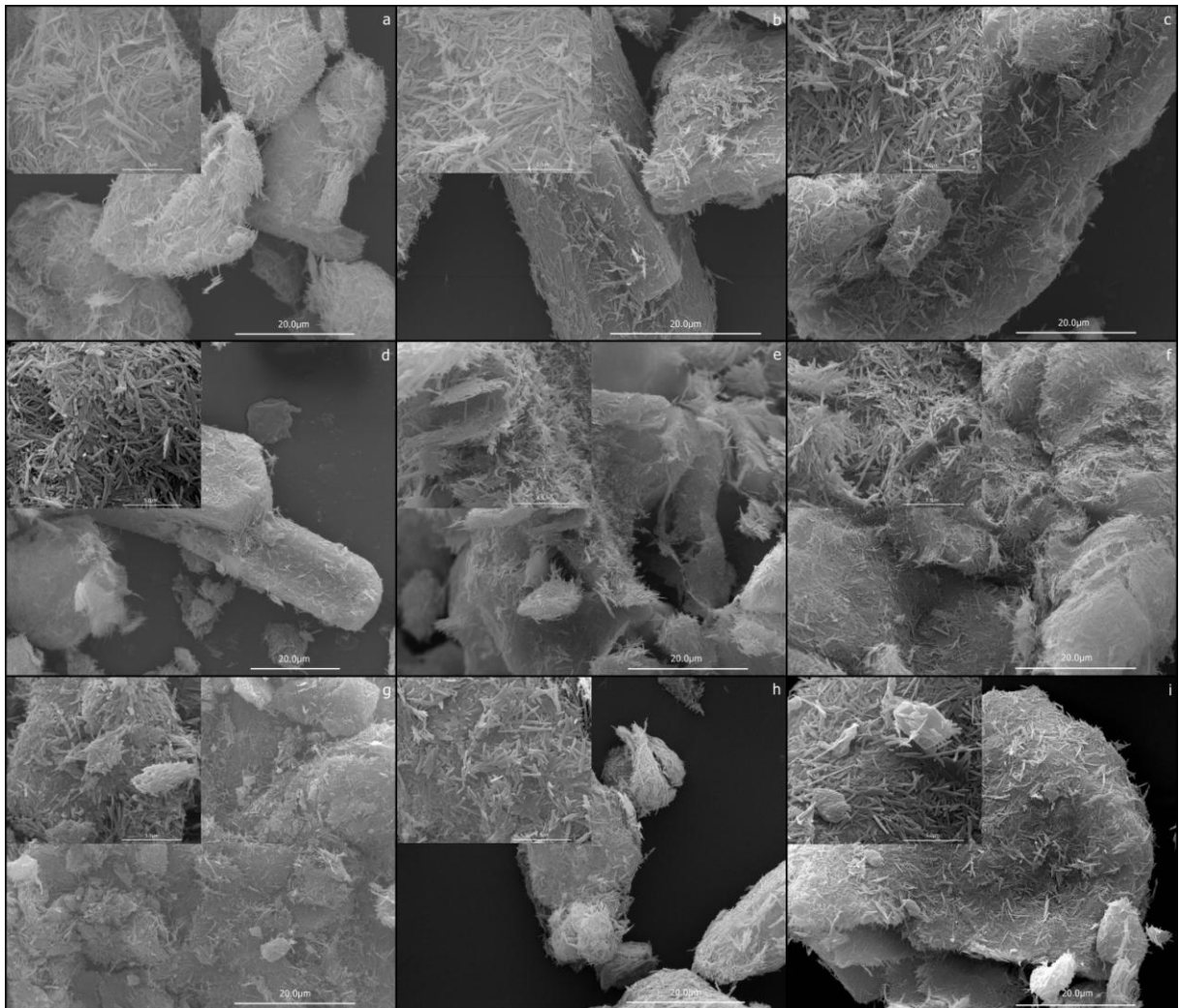
Espectros RPE das amostras: **a)** controle goethita com alanina no método A; **b)** goethita com alanina no método A por 10 dias; **c)** goethita com alanina no método A por 30 dias; **d)** controle goethita com alanina no método B; **e)** goethita com alanina no método B por 10 dias; **f)** goethita com alanina no método B por 30 dias; **g)** goethita com alanina no método B por 10 dias; **h)** goethita com alanina no método B por 30 dias.

Figura 34– Microscopias das amostras de goethita controle.



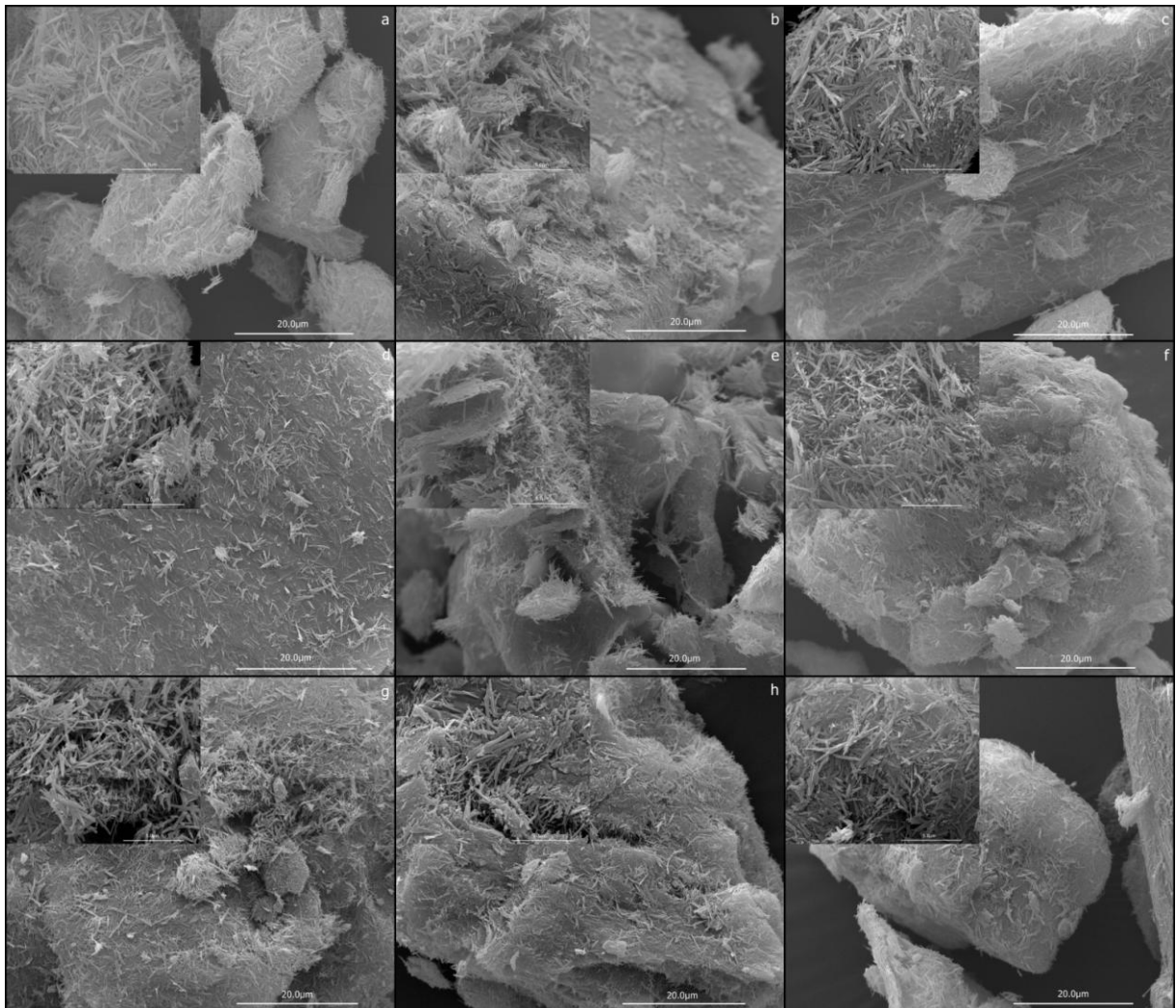
Imagens MEV: **a)** goethita sem tratamento; **b)** goethita submetida ao tratamento A por 10 dias; **c)** goethita submetida ao tratamento A por 30 dias; **d)** goethita submetida ao tratamento B liofilizada; **e)** goethita submetida ao tratamento B por 10 dias; **f)** goethita submetida ao tratamento B por 30 dias; **g)** goethita submetida ao tratamento C por 10 dias; **h)** goethita submetida ao tratamento C por 30 dias.

Figura 35 – Microscopias das amostras de goethita com glicina.



Imagens MEV: **a)** goethita sem tratamento; **b)** controle da goethita mais glicina submetida ao tratamento A; **c)** controle da goethita mais glicina submetida ao tratamento B; **d)** goethita mais glicina submetida ao tratamento A por 10 dias; **e)** goethita mais glicina submetida ao tratamento A por 30 dias; **f)** goethita mais glicina submetida ao tratamento B por 10 dias; **g)** goethita mais glicina submetida ao tratamento B por 30 dias; **h)** goethita mais glicina submetida ao tratamento C por 10 dias; **i)** goethita mais glicina submetida ao tratamento C por 30 dias.

Figura 36 – Microscopias das amostras de goethita com alanina.



Imagens MEV: **a)** goethita sem tratamento; **b)** controle da goethita mais alanina submetida ao tratamento A; **c)** controle da goethita mais alanina submetida ao tratamento B; **d)** goethita mais alanina submetida ao tratamento A por 10 dias; **e)** goethita mais alanina submetida ao tratamento A por 30 dias; **f)** goethita mais alanina submetida ao tratamento B por 10 dias; **g)** goethita mais alanina submetida ao tratamento B por 30 dias; **h)** goethita mais alanina submetida ao tratamento C por 10 dias; **i)** goethita mais alanina submetida ao tratamento C por 30 dias.

3.8. Conclusões

A partir dos resultados obtidos é possível concluir que dependendo do método utilizado, a glicina pode cristalizar com fases diferentes. Por FT-IR não foi

observado a formação de peptídeos, o que foi confirmado com a análise cromatográfica, pois não foi observado a picos característicos dos peptídeos.

Quando a glicina é aquecida, a mesma mantém as fases α e γ . Quando submetida ao método B em que há a solubilização da mesma e secagem por aquecimento, a glicina se cristaliza na forma α apenas. E quando a glicina é liofilizada foi observado a bandas características das três fases (α , β e γ)

O mineral não sofreu modificação com os tratamentos, inclusive quando os aminoácidos estavam presentes, quando observado pela espectroscopia FT-IR. No entanto, o sinal RPE diminui de intensidade com os tratamentos, indicando uma possível a organização dos íons Fe (III) e tornando o material totalmente antiferromagnético.

Na análise térmica, as amostras com glicina e alanina apresentaram a formação de um novo mineral com o aquecimento, provavelmente a formação de magnetita devido a presença da matéria orgânica. Os aminoácidos, quando aquecidos na presença do mineral, degradam mais facilmente, ou seja, uma temperatura menor já é suficiente. Portanto, coloca em dúvida a hipótese de Bernal, de que os minerais teriam o papel de proteger as biomoléculas.

As imagens MEV mostraram que a morfologia do material não sofreu muita alteração, apenas aparentou ficar mais uniforme.

4. Considerações finais

A partir do trabalho realizado foi possível investigar dois cenários da química prebiótica. Em síntese, no primeiro caso, a base nitrogenada, presente no DNA/RNA, adenina e suas interações em diferentes pHs e com sais presentes nas águas do mar. E no segundo, os aminoácidos protéicos glicina e alanina e suas interações com o mineral goethita, simulando diferentes ambientes plausíveis da Terra prebiótica.

Os sólidos de adenina obtidos de soluções submetidas em diferentes pHs, tanto em meio ácido quanto em meio básico foram investigados. O conhecimento do comportamento espectroscópico do sólido forneceu ferramentas para se entender como está molécula se modificou através da interação com os sais das águas do mar artificiais. Como dito anteriormente, este conhecimento pode ajudar a identificação desta molécula em solo marciano. Uma vez que métodos espectroscópicos são utilizados na procura e identificação de matéria orgânica e o solo de Marte é rico em sais.

O mesmo pode ser dito para a segunda parte, o comportamento da glicina e alanina sem e com a presença de goethita sob aquecimento foi investigado. Verificou-se que a temperatura de 55°C não foi suficiente para se obter a síntese de peptídeos, para ambos os casos. Na presença do mineral, a degradação dos aminoácidos ocorreu mais facilmente. Desse modo pode-se inferir que ou o mineral atuou como um catalisador, porque a energia para degradar os aminoácidos foi menor e também não foi observada nenhuma modificação relevante no mineral. Portanto, pode ser especulado que caso as amostras sejam submetidas a uma temperatura maior do que 55°C, a energia de ativação da reação de polimerização possa ser alcançada.

Na hipótese mineral, proposta por John D. Bernal, o mineral teria dois papéis fundamentais, o de proteger e catalisar biomoléculas. Quando comparado os dados experimentais desta dissertação com a hipótese de Bernal pode-se levantar duas questões. Qual o tipo de proteção que o mineral produz na biomolécula: Será que é uma proteção de caráter físico ou químico? O mineral age apenas como um catalisador (aquele que facilita a reação) ou este participa da reação química?

De acordo com os dados obtidos, o mineral não protege os aminoácidos, ao menos não uma proteção química. O que resta a proteção física, contra hidrólise das águas do mar e fotólise proveniente da radiação ultravioleta do sol que pode ser testada em outros experimentos. A outra questão não pode ser satisfatoriamente respondida. O mineral não foi modificado, mas catalisou a degradação térmica, doravante, não se pode especular uma resposta, uma vez que a reação de polimerização não foi obtida com êxito.

As duas partes contribuem para a discussão acerca da origem da vida. Embora este estudo não forneça uma nova proposta, é necessário entender de forma completa as condições de como as biomoléculas se comportam em diferentes sistemas simulando ambientes prebióticos, para que assim novas hipóteses sejam formuladas.

5. Referências bibliográficas

BASILE B, LAZCANO A, ORÓ J. Prebiotic syntheses of purines and pyrimidines. **Adv Space Res.** v.4, p.125-131, 1984.

BAÚ, J. P. T. CARNEIRO, C. E. A. IVAN G. JUNIOR, I. G. S DE SOUZA, C.. M. D. DA COSTA, A. C. S. DI MAURO, E. ZAIA, C. T. B. V. CORONAS, J. CASADO, C. DE SANTANA, H. ZAIA, D. A. M. Adsorption of Adenine and Thymine on Zeolites: FT-IR and EPR Spectroscopy and X-Ray Diffractometry and SEM Studies. **Orig Life Evol Biosph.** v.42, p.19–29, 2012.

BENETOLI, L.O.B. DE SANTANA, H. ZAIA, C.T.B.V. ZAIA D.A.M. Adsorption of nucleic acid bases on clays: an investigation using Langmuir and Freundlich isotherms and FT-IR spectroscopy. **Monatsh Chem.** v.139, p.753-761, 2008.

BERNAL, J. D. **Physical basis of life.** 1^a Ed, London. 1951.

BERTOLUZZA, A. FAGNANO, C. TOSI, R. MORELLI, M.A. LONG, D.A. Molecular interactions between electrophiles and nucleic acids. **J. Raman Spectrosc.** v.18, p.83-92. 1987.

BOLDYREVA, E. V. DREBUSHCHAK, V. A. DREBUSHCHAK, T. N. PAUKOV, I. E. KOVALEVSKAYA, Y. A. SHUTOVA, E. S. Polymorphism of glycine, Thermodynamic aspects. Part I. Relative stability of the polymorphs. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.** v.73, p.409-418, 2003.

BORQUEZ E, CLEAVES HJ, LAZCANO A, MILLER SL. An investigation of prebiotic purine synthesis from the hydrolysis of HCN polymers. **Orig Life Evol Biosph.** v.35, p.79-90, 2005.

BUJDA´K, J. RODE, B. M. The Effect of Smectite Composition on the Catalysis of Peptide Bond Formation. **J Mol Evol.** v.43, p.326–333, 1996.

BUROVA, T.G., ERMOLENKO, V.V., TEN, G.N., SHCHERBAKOV, R. S., BARANOV, V.I., LEDNEV, I.K., Raman Spectroscopic Study of the Tautomeric Composition of Adenine in Water. **J. Phys. Chem. A**, v.115, p.10600-10609, 2011.

CARNEIRO, C. E. A. BERNDT, G JUNIOR. I. G. S. DE SOUZA, C. M. D. PAESANO A. J. DA COSTA, A. C. S. DI MAURO, E. DE SANTANA, H. ZAIA, C. T. B. V. ZAIA, D. A. M. Adsorption of Adenine, Cytosine, Thymine, and Uracil on Sulfide-Modified Montmorillonite: FT-IR, Mössbauer and EPR Spectroscopy and X-Ray Diffractometry Studies. **Orig Life Evol Biosph.** v.41, p.453–468, 2011.

CHEN, J. TROUT, B. L. Computational Study of the Mechanism of the Selective Crystallization of α - and β -Glycine from Water and Methanol-Water Mixture. **J. Phys. Chem. B.** v.114, p.13764–13772, 2010,

CHRISTENSEN, J.J. RYTTING, J.H. IZATT, R.M. Thermodynamic pK , ΔH° , ΔS° and ΔC_p° values for proton dissociation from several purines and their nucleosides in aqueous solution. **Biochemistry** v.9, p.4907-4913, 1970.

CLARK, B.C.; BAIRD, A.K.; ROSE JR., H.J.; TOULMIN III, P.; KEIL, K.; CASTRO, A. J.; KELLIHER, W.C.; ROWE, C.D.; EVANS, P.H. Inorganic analyses of Martian surface samples at the Viking landing sites. **Science.** v. 194, p. 1283-b1288, 1976.

COLOMBO, L.; BLECKMANN, P.; SCHRADER, B.; SCHNEIDER, R.; PLESSER, TH. Calculation of normal vibrations and intra and intermolecular forceconstants in crystalline imidazole. **J. Chem. Phys.** v.61, p. 3270-3278, 1974.

COLTHUP, N.B. DALY, L.H. WIBERLY, S.E. **Introduction to infrared and Raman spectroscopy.** 3rd Ed, Academic Press International Edition, New York, 1990.

CORNELL, R. M.; SCHEWERTMANN U. **The iron oxides.** 2 ed. Darmstadt. Wiley-VCH. 2003

de FARIA, D.L.A., LOPES F.N. Heated goethite and natural hematite: Can Raman spectroscopy be used to differentiate them? **Vibrational Spectroscopy**, v.45 p.117-121, 2007.

GIALANELLA, S.; GIRARDI, F.; ISCHIA, G.; LONARDELLI, I.; MATTARELLI, M.; MONTAGNA, M. On the goethite to hematite phase transformation. **J Therm Anal Calorim**. v.102, p. 867-873, 2010.

GIESE, B. MCNAUGHTON, D. Surface-Enhanced Raman Spectroscopic and Density Functional Theory Study of Adenine Adsorption to Silver Surfaces. **J. Phys. Chem. B**. v.106, p.101-112, 2002.

GUSKOS, N. PAPADOPOULOS, G. J. LIKODIMOS, V. PATAPIS, S. YARMIS D. PRZEPIERA, A. PRZEPIERA, K. MAJSZCZYK, J. TYPEK, J. WABIA, M. AIDINIS, K. DRAZEK, Z. Photoacoustic, EPR and electrical conductivity investigations of three synthetic mineral pigments: hematite, goethite and magnetite. **Materials Research Bulletin**, v. 37, p. 1051-1061, 2002.

HAKEEN, N.A. BASILY A.B. SAGR N. MOHARRAM. Study of thermal transformation of natural goethite using infrared spectroscopy. **Journal of materials science letters**. v.5, p.4-6, 1986.

HUA LL, KOBAYASHI K, OCHIAI EI, GEHRKE CW, GERHARDT KO, PONNAMPERUMA C. Identification and quantification of nucleic acid bases in carbonaceous chondrites **Orig. Life Evol. Biosph**. v. 16: p. 226-227, 1986.

HUGHES, C. E. HARRIS, K. D. M. Direct observation of a transient polymorph during crystallization. **Chem. Commun**. v.46, p.4982–4984, 2010.

KAHNE, D. STILL, W. C. Hydrolysis of a Peptide Bond in Neutral Water. **J. Am. Chem. Soc**. v.110, n.22, p.7529-7534, 1988.

KABELÁČ, M. HOBZA, P. Na⁺, Mg²⁺, and Zn²⁺ Binding to All Tautomers of Adenine, Cytosine, and Thymine and the Eight Most Stable Keto/Enol Tautomers of Guanine: A Correlated ab Initio Quantum Chemical Study. **J. Phys. Chem. B** 110 (2006) 14515-14523

KUMAR, A. KAMALUDDIN. Oligomerization of glycine and alanine on metal(II) octacyanomolybdate(IV): role of double metal cyanides in prebiotic chemistry. **Amino Acids**. v.43, p.2417–2429, 2012.

LAHAV, N., CHANG, S. The possible role of solid surface area in condensation reactions during chemical evolution. **J. Mol. Evol.** v.8, p.357-380, 1976.

LAMBERT, J. F. Adsorption and polymerization of amino acids on minerals surfaces: a review. **Orig Life Evol Biosph.** v.38, p.211–242, 2008.

LAROWE DE, REGNIER P. Thermodynamic potential for the abiotic synthesis of adenine, cytosine, guanine, thymine, uracil, ribose and deoxyribose in hydrothermal systems. **Orig Life Evol Biosph.** v.38, p.383-397, 2008.

LI, J. WANGA, Z. YANGA, X. HUA, L. LIUA, Y. WANG, C. Evaluate the pyrolysis pathway of glycine and glycyglycine by TG–FTIR. **J. Anal. Appl. Pyrolysis.** v.80, p.247–253, 2007.

LIDE, D. R.; **CRC Handbook of chemistry and physics**. 78 ed. New York: CRC Press, Inc, 1998.

MARSHALL-BOWMAN, K. OHARA, S. SVERJENSKY, D. A. HAZEN, R. M. CLEAVES, H. J. Catalytic peptide hydrolysis by mineral surface: Implications for prebiotic chemistry. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v.74, p.5852–5861, 2010.

MATHOLOUTHI, M. SEUVRE, A.M. FT-IR and laser Raman spectra of adenine and adenosine. **Carbohydrate Res**, v.131 p. 1-15, 1984.

MENG, M. STIEVANO, L. LAMBERT, J. Adsorption and Thermal Condensation Mechanisms of Amino Acids on Oxide Supports. 1. Glycine on Silica. **Langmuir**. v.20, p.914-923, 2004.

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

MOHAMED, T.A., SHABAAN, I.A. ZOGHAIB, W.M. HUSBAND, H. FARAG, R.S. ALAJHAZ, A.E.M.A. Tautomerism, normal coordinate analysis, vibrational assignments, calculated IR, Raman and NMR spectra of adenine. **J. Mol. Struct.** v.938, p.263-276, 2009.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 3^o Ed, John Wiley & Sons, New York 1978.

NOWAK, M.J. LAPINSKI, L. KWIATKOWSKI, J.S. LESZCZYN, J. Molecular Structure and Infrared Spectra of Adenine. Experimental Matrix Isolation and Density Functional Theory Study of Adenine ¹⁵N Isotopomers. **J. Phys. Chem.** v.100 p.3527-3534, 1996.

PAIVA, L. D.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. 4^a Ed, Editora Cengage Learning, São Paulo, 2010.

PERLOVICH, G. L. HANSEN, L. K. BAUER-BRANDL, A. The polymorphism of glycine, Thermochemical and structural aspects. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v.66, p.699.715, 2001.

PYNE, A. SURYANARAYANAN, R. Phase Transitions of Glycine in Frozen Aqueous Solutions and During Freeze-Drying. **Pharmaceutical Research**. v. 18, n. 10, 2001.

RUSSEL, J. B. **Química Geral**. Editora McGraw-Hill. São Paulo. 1982.

RAUCHFUSS, H. **Chemical Evolution and the Origino of Life**. Springer, 2008 edition.

RUAN, H.D. FROST, R.L. KLOPROGGE, J.T. DUONG, L. Infrared spectroscopy of goethite dehydroxylation: III. FT-IR microscopy of in situ study of the thermal transformation of goethite to hematite. **Spectrochimica Acta Part A**. v.58, p.967–981, 2002.

RUAN, H.D., FROST, R.L., KLOPROGGE, J.T. The behaviour of hydroxyl units of synthetic goethite and its dehydroxylated product hematite. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 57, p.2575–2586, 2001

SCHWERTMANN, U. E CORNELL R. M. **Iron Oxides in laboratory: preparation and characterization**. Weinheim.136p. 1991.

SHANKER, U. BHUSHAN, B. BHATTACHARJEE, G. KAMALUDDIN. Oligomerization of Glycine and Alanine Catalyzed by Iron Oxides: Implications for Prebiotic Chemistry. **Orig Life Evol Biosph**. DOI 10.1007/s11084-012-9266-5, 2012.

VARSHNEY, D. B. KUMAR, S. SHALAEV, E. Y. SUNDARAMURTHI, P. KANG, S. GATLIN L. A. SURYANARAYANAN, R. Glycine Crystallization in Frozen and Freeze-dried Systems: Effect of pH and Buffer Concentration. **Pharmaceutical Research**. v.24, n.3, p.593-604, 2007

WÄNKE, H.; BRÜCKNER, J.; DREIBUS, G.; RIEDER, R.; RYABCHIKOV, I. **Chemical composition of rocks and soils at the Pathfinder site**. Space Sci. Rev. v. 96, p. 317-330, 2001.

ZAIA, D. A. M. ZAIA, C. T. B. V. DE SANTANA, H. Which Amino Acids Should Be Used in Prebiotic Chemistry Studies? **Orig Life Evol Biosph**. v.38 p.469–488, 2008.

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

ZAIA, D.A.M.; ZAIA, C.T.B.V. Algumas controvérsias sobre a origem da vida. **Química Nova**. v.31, n.6, p.1599-1602, 2008.

ZAIA, D. A. M. Adsorption of amino acids and nucleic acid bases onto minerals: a few suggestions for prebiotic chemistry experiments. **International Journal of Astrobiology**. v. 11, n. 4, p. 229-234, 2012.