



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

BRUNA SCHOENBERGER TEIXEIRA

**ADSORÇÃO DE ADENINA EM MONTMORILLONITAS
MODIFICADAS COM FERRO:
UMA INVESTIGAÇÃO DE QUÍMICA PREBIÓTICA**

Londrina
2020

BRUNA SCHOENBERGER TEIXEIRA

**ADSORÇÃO DE ADENINA EM MONTMORILLONITAS
MODIFICADAS COM FERRO:
UMA INVESTIGAÇÃO DE QUÍMICA PREBIÓTICA**

Qualificação apresentada ao Programa de Mestrado em Química - Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

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

Londrina
2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Teixeira, Bruna Schoenberger.

ADSORÇÃO DE ADENINA EM MONTMORILLONITAS MODIFICADAS COM FERRO: UMA INVESTIGAÇÃO DE QUÍMICA PREBIÓTICA / Bruna Schoenberger Teixeira. - Londrina, 2020.
68 f. : il.

Orientador: Dimas Augusto Morozin Zaia.
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2020.
Inclui bibliografia.

1. Físico-Química - Tese. 2. Química Prebiótica - Tese. I. Zaia, Dimas Augusto Morozin. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

BRUNA SCHOENBERGER TEIXEIRA

**ADSORÇÃO DE ADENINA EM MONTMORILLONITAS MODIFICADAS
COM FERRO:
UMA INVESTIGAÇÃO DE QUÍMICA PREBIÓTICA**

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

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Antonio Carlos Saraiva da Costa
Universidade Estadual de Maringá - UEM

Prof. Dr. Roberto de Matos
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 19 de fevereiro de 2020.

À minha mãe, Nair Schoenberger, pelo amor, força, carinho e ensinamentos. E ao meu pai, Dercio Teixeira (in memoriam), que sonhou um dia me ver chegar aqui.

AGRADECIMENTOS

Ao professor e orientador Dr. Dimas Augusto Morozin Zaia, que além de mentor, foi conselheiro e amigo. Obrigada professor! Por não me deixar desistir e por acreditar em mim quando nem eu mesma acreditei.

Ao meu co-orientador Me. Rodrigo de Carvalho Pereira e demais colegas do Laboratório de Química Prebiótica, Rafael, Regiane, Fernanda, Júlio, Bruno, e em especial ao amigo, hoje doutor, João Paulo. Obrigada amigos, vocês foram essenciais na rotina do laboratório e indispensáveis em cada momento especial que passamos juntos.

A professora Dr. Cássia Thaís Bussamra Vieira Zaia do Departamento de Ciências Fisiológicas, pela contribuição em diversos experimentos, pelos conselhos e acolhimento em sua casa em diversos momentos de estudo e confraternização.

Ao professor Dr. Antonio Carlos Saraiva da Costa do Departamento de Agronomia da Universidade Estadual de Maringá, pela sua contribuição na realização e interpretação dos difratogramas de raios-X.

Ao professor Dr. Andrea Paesano Júnior do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, pela sua contribuição na realização do espectros Mössbauer.

Aos professores do Departamento de Química da UEL, que me ensinaram e motivaram a ser uma química e professora melhor. A todos os funcionários da universidade, que possibilitam ser mais fácil a nossa trajetória.

A minha mãe, Nair Schoenberger, a mulher mais doce e gentil, a professora mais incrível que já conheci. Obrigada mãe, por tudo e por tanto, por ser pai e mãe. São os seus olhos que me importam brilhar.

A minha família, que me apoiou mesmo de longe, que chorou e comemorou comigo cada momento da minha trajetória acadêmica.

As minhas amigas Laísa, Vanessa, Ingrid, Isabella, Jeniffer, Bruna e ao meu amigo Flávio. Que estiveram e sempre estarão comigo nos momentos mais singelos. Cada um de vocês é um pedaço de mim.

A Renata, que com todo carinho, teve paciência e sabedoria para me incentivar e apoiar. Você é a melhor parte de mim.

Aos meus alunos, que dão sentido a todo esforço e dedicação pelo ensino de Química. Cada aluno é um cristal que vale a pena lapidar.

A todos que fizeram parte deste trabalho direta ou indiretamente.

“É preciso ter um caos dentro de si para dar à luz a uma estrela cintilante.”

Assim Falou Zaratustra – Friedrich Nietzsche

TEIXEIRA, Bruna Schoenberger. **Adsorção de adenina em montmorillonitas modificadas com ferro**: uma investigação de química prebiótica. 2020. 68 f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2020.

RESUMO

Acredita-se que a vida no planeta Terra tenha surgido entre 3,85 e 3,50 bilhões de anos e que minerais podem ter atuado como protetores e/ou catalizadores das reações de síntese essenciais ao surgimento da vida no planeta, atuando na pré-concentração de biomoléculas. A modificação desses minerais pode promover alterações em sua superfície e conseqüentemente em suas propriedades físico-químicas. Dessa forma, esta dissertação trata da modificação da argila montmorillonita com íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} e da investigação das capacidades adsorptivas do mineral modificado, em relação a adenina, uma das bases nitrogenadas que compõe as cadeias de DNA e RNA, estruturas responsáveis pelo código genético. Após a modificação da montmorillonita com ferro, técnicas espectroscópicas, de análise textural, e difratometria de raios-X foram utilizadas para caracterizar as amostras. A adenina foi dissolvida em água destilada e em solução proposta para água do mar artificial, que simula a composição salina da água do mar de aproximadamente 4,0 bilhões de anos. A adsorção da adenina nos argilominerais foi confirmada através dos espectros FT-IR. As isotermas de adsorção foram estudadas somente para montmorillonita lavada e para Fe^{3+} -montmorillonita, devido a oxidação do Fe^{2+} à Fe^{3+} , que foi comprovada pelos resultados de DRX e espectroscopia Mössbauer. O modelo que melhor se ajustou ao processo de adsorção foi o modelo de Sips. Dentre as temperaturas estudadas, 30, 45 e 60°C, a isoterma que apresentou melhor valor de q_{max} foi a isoterma de adsorção de adenina em solução de água do mar artificial (4,0 Ga) em Fe^{3+} -montmorillonita à 60 °C, com valor de q_{max} de 96,65 mg g⁻¹. Os fatores de separação R_L calculados através do parâmetro “K” de Langmuir indicaram processo de adsorção favorável, assim como os parâmetros termodinâmicos, que indicaram que processo de adsorção é favorável e espontâneo, com contribuição significativa da entropia do sistema. A adsorção de ferro na superfície do mineral indicou a formação de um novo sítio de adsorção, em que ferro e adenina se coordenam, levando ao aumento de entalpia do sistema. Os melhores resultados para adsorção de adenina adsorvida em Fe^{3+} -montmorillonita em água do mar artificial 4,0 Ga, demonstraram que tanto os íons Fe^{3+} quanto os íons presentes na água do mar artificial 4,0 Ga influenciam no processo de adsorção da adenina, indicando a relevância desses íons nos possíveis processos de pré-concentração de biomoléculas na Terra primitiva. Desta forma, os resultados deste estudo contribuem para o estudo de Química Prebiótica e de evolução dos sistemas químicos.

Palavras-chave: Química prebiótica. Modificação de minerais. Isotermas de adsorção.

TEIXEIRA, Bruna Schoenberger. **Adsorção de adenina em montmorillonitas modificadas com ferro**: uma investigação de química prebiótica. 2020. 68 p. Dissertation (Master's Degree Dissertation) – State University of Londrina, Londrina. 2020.

ABSTRACT

It is believed that life on planet Earth appeared between 3.85 and 3.50 billion years and minerals may have acted as protectors and / or catalysts of the synthesis reactions essential to the appearance of life on the planet, acting in the pre-concentration of biomolecules. The alteration of these minerals can promote changes in its surface and consequently in its physicochemical properties. Thus, this dissertation deals with the alteration of clay assembled with ions of Fe(II) and Fe(III) and investigation of tests of modified mineral adsorbents, in relation to adenine, one of the nucleobases that it composes as chains of DNA and RNA, structures responsible for the genetic code. After changing the montmorillonite with iron, spectroscopic techniques, textural analysis and X-ray diffraction were investigated. Adenine was dissolved in distilled water and an artificial seawater, which simulates the saline composition of seawater in approximately 4.0 billion years. The adsorption of adenine onto clay minerals was confirmed through FT-IR spectra. Adsorption isotherms-were studied only for washed montmorillite and for Fe³⁺-montmorillite, due to the oxidation of Fe(II) to Fe(III), which was confirmed by the results of XRD and Mössbauer spectroscopy. The model that best fit the adsorption process was the Sips model. Among the temperatures studied, 30, 45 and 60 ° C, an isotherm that shows the highest q_{max} value was an adenine adsorption isotherm in artificial seawater solution (4.0 Ga) in Fe³⁺-montmorillonite assembly at 60 °C, with a q_{max} value of 96.65 mg g⁻¹. The separation factors R_L calculated through the Langmuir parameter “K” indicate a favorable adsorption process, as the thermodynamic parameters, which indicate which adsorption process is favorable and spontaneous, with entropic contribution in the system. An adsorption of iron on the mineral's surface indicates the formation of a new adsorption site, in which iron and adenine coordinate, leading to an increase in the enthalpy of the system. The best results for adsorption of adenine adsorbed on Fe³⁺-montmorillonite in 4.0 Ga artificial seawater, demonstrated as for Fe³⁺ ions and those present in 4.0 Ga artificial seawater influence the adenine adsorption process, select the relevance of these ions in the possible pre-concentration processes of biomolecules on the primitive Earth. In this way, the results of this study contributed to the study of Previous Chemistry and the evolution of chemical systems.

Key words: Prebiotic chemistry. Mineral modification. Adsorption isotherms.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura cristalina geral da montmorillonita	18
Figura 2 – Nucleotídio desoxiadenosina 5'-monofosfato formado pela base nitrogenada adenina (A).....	19
Figura 3 – Montmorillonitas liofilizadas antes e após modificação com ferro	35
Figura 4 – Difratogramas de raios-X das amostras de montmorillonita lavada e modificada com Fe(II) e Fe(III) antes e após a glicolação.....	36
Figura 5 – Espectros de infravermelho (ATR-FT-IR) para montmorillonita modificada com ferro.....	37
Figura 6 – Espectros de infravermelho (ATR-FT-IR) para a adenina e montmorillonitas lavada e modificada com Fe(III) agitadas com adenina suspensa em água destilada e água do mar artificial 4,0 Ga	38
Figura 7 – Espectro de infravermelho (ATR-FT-IR) para adsorção de SCN ⁻ em montmorillonita.....	39
Figura 8 – Distribuição do tamanho de poro para as montmorillonitas modificadas	40
Figura 9 – Isotermas de adsorção de adenina em montmorillonitas a 30°C	48
Figura 10 – Isotermas de adsorção de adenina em montmorillonitas a 45°C	48
Figura 11 – Isotermas de adsorção de adenina em montmorillonitas a 60°C	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Composições sugeridas para água do mar artificial.....	21
Tabela 2	– Valores de posição ($^{\circ} 2\theta$ CoK α), distâncias interplanares (d_{001}), largura à meia altura (FWHM) e intensidade de difração (I) para as montmorillonitas modificadas antes e após a glicolação com etilenoglicol	37
Tabela 3	– Área, volume e raio de poros calculados a partir dos dados de adsorção/dessorção da análise textural por adsorção de N ₂	40
Tabela 4	– Parâmetros hiperfinos e áreas espectrais Mössbauer para montmorillonita lavada com água destilada e modificada com Fe(II).....	41
Tabela 5	– Coeficientes de determinação (R^2) e RMSE para modelagem não-linear das isotermas de adsorção de adenina em montmorillonita lavada e modificada com Fe(III)	42
Tabela 6	– Parâmetros de isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich, Sips, Langmuir 2 sítios e Sips 2 sítios para adsorção de adenina dissolvida em água ultrapura em montmorillonita lavada.....	44
Tabela 7	– Parâmetros de isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich, Sips, Langmuir 2 sítios e Sips 2 sítios para adsorção de adenina dissolvida em água do mar artificial 4,0 Ga de adenina em montmorillonita lavada com água destilada	45
Tabela 8	– Parâmetros de isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich, Sips, Langmuir 2 sítios e Sips 2 sítios para adsorção de adenina dissolvida em água destilada, em montmorillonita modificada com Fe(III) em água ultrapura.....	46
Tabela 9	– Parâmetros de isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich, Sips, Langmuir 2 sítios e Sips 2 sítios para adsorção de adenina dissolvida em água do mar artificial 4,0 Ga em montmorillonita modificada com Fe(III) em solução de água do mar artificial 4,0 Ga	47
Tabela 10	– Fatores de separação (RL) de Langmuir para diferentes valores de concentração inicial de solução de adenina em água destilada adsorvida em montmorillonita lavada e Fe ³⁺ -montmorillonita.....	50
Tabela 11	– Fatores de separação (RL) de Langmuir para diferentes valores de concentração inicial de solução de adenina em água do mar 4,0 Ga adsorvida em montmorillonita lavada e Fe ³⁺ -montmorillonita.....	50
Tabela 12	– Parâmetros termodinâmicos para adsorção de adenina dissolvida em água ultrapura e água do mar artificial 4,0 Ga em montmorillonita modificada.....	52

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Adenina
BET	Método de Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Método de Barret-Joyner-Halenda
DH	Método de Dollimore e Heal
DRX	Difratometria de Raios-X
FT-IR	Infravermelho com Transformada de Furrier
FWHM	Full Width at Half Maximum (largura à meia altura)
Ga	Um bilhão de anos (Giga anos)
LQP	Laboratório de Química Prebiótica
NASA	National Aeronautics and Space Administration
SBA	Sociedade Brasileira de Astrobiologia
P.A.	Pureza Analítica
S.W.	Sea water (água do mar)
RMSE	Root Mean Square Error (Raiz do Erro Quadrático Médio)

SUMÁRIO

1	QUÍMICA PREBIÓTICA - MODIFICAÇÃO DE MINERAIS E ADSORÇÃO DE BIOMOLÉCULAS.....	14
1.1	ORIGEM DA VIDA, QUÍMICA PREBIÓTICA E ASTROBIOLOGIA.....	14
1.2	MINERAIS	16
1.2.1	MONTMORILLONITA	17
1.3	ADENINA	18
1.4	ADSORÇÃO.....	20
1.4.1	ÁGUA DO MAR.....	20
1.5	ADSORÇÃO DE BASES NITROGENADAS EM MINERAIS DE ARGILA	21
2	OBJETIVOS	24
2.1	OBJETIVO GERAL.....	24
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	24
3	METODOLOGIA	25
3.1	MATERIAIS	25
3.1.1	ÁGUA DO MAR.....	25
3.1.2	ARGILA	25
3.1.3	BASE NITROGENADA.....	25
3.2	MÉTODOS	25
3.2.1	MODIFICAÇÃO DO MINERAL	25
3.2.1.1	MONTMORILLONITA LAVADA	26
3.2.1.2	MODIFICAÇÃO COM Fe(II)	26
3.2.1.3	MODIFICAÇÃO COM Fe(III)	26
3.2.1.4	TESTE DE IDENTIFICAÇÃO DE CLORETOS	27
3.2.2	ADSORÇÃO DE SCN ⁻	27
3.2.3	ADSORÇÃO DE ADENINA.....	27
3.2.4	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X.....	28
3.2.5	ESPECTROFOTOMETRIA ULTRAVIOLETA (UV)	28
3.2.6	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (ATR-FT-IR).....	28
3.2.7	ANÁLISE TEXTURAL.....	29
3.2.7.1	MÉTODO BET.....	29

3.2.8	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	29
3.2.9	PH NO PONTO DE CARGA ZERO (PH_{PCZ})	30
3.2.10	ISOTERMAS	30
3.2.10.1	MODELO DE LANGMUIR NÃO LINEAR.....	30
3.2.10.2	MODELO DE FREUNDLICH NÃO LINEAR	31
3.2.10.3	MODELO DE SIPS	32
3.2.10.4	MODELO DE LANGMUIR PARA DOIS SÍTIOS	32
3.2.10.5	MODELO DE SIPS DOIS SÍTIOS	33
3.2.11	PARÂMETROS TERMODINÂMICOS	33
3.3	ANÁLISE ESTATÍSTICA E MODELAGEM MATEMÁTICA.....	34
4	RESULTADOS	35
4.1	MODIFICAÇÃO DA MONTMORILLONITA	35
4.1.1	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X.....	35
4.1.2	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (ATR-FT-IR).....	37
4.1.3	ANÁLISE TEXTURAL.....	39
4.1.4	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	41
4.1.5	ISOTERMAS	42
4.1.6	PARÂMETROS TERMODINÂMICOS	51
5	DISCUSSÃO	53
5.1	RELEVÂNCIA PARA A QUÍMICA PREBIÓTICA	58
6	CONCLUSÃO	60
	REFERÊNCIAS	61
	APÊNDICE	68
	APÊNDICE A: ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE N_2 PARA MONTMORILLONITA A) LAVADA COM ÁGUA ULTRAPURA; B) Fe^{2+} - MONTMORILLONITA; C) Fe^{3+} -MONTMORILLONITA	68

1 QUÍMICA PREBIÓTICA - MODIFICAÇÃO DE MINERAIS E ADSORÇÃO DE BIOMOLÉCULAS

1.1 Origem da Vida, Química Prebiótica e Astrobiologia

A Química emerge como ciência no início do século XVII, incluindo a química prática, a química médica e crenças místicas como raízes. O primeiro livro destinado ao ensino sistemático da química, intitulado *Alchemia*, foi publicado em 1597 por Andreas Libavius (1555-1616), antes ainda da ruptura entre o pensamento químico e alquímico. Cientistas por todos os cantos se dedicavam a desvendar os mistérios por trás dos fenômenos químicos e físicos e a ciência se desenvolveu de forma exponencial (GREENBERG, 2009).

Não só a Química, mas também outras áreas da ciência como a Física, a Astronomia, a Matemática e a Biologia se expandiram. Mesmo assim, séculos depois, a maior das perguntas não pôde ser respondida: como a vida surgiu no planeta Terra?

A busca pela origem da vida motivou ao longo da história o trabalho de diversos cientistas. Muito antes de Charles Robert Darwin (1809-1882) escrever *A origem das espécies* em 1859, estudiosos de todas as partes do planeta tentavam explicar a origem da vida, a fim de entender o nosso lugar no mundo, a origem do universo e dos seres vivos (GALANTE; RODRIGUES, 2016).

Mas afinal, o que é vida? O que significa estar vivo?

De acordo com o mineralogista e astrobiólogo Robert Miller Hazen (2012), a química fornece uma base firme para definir vida a medida que se sabe que todos os seres vivos são constituídos por sistemas moleculares organizados, dependentes de reações químicas surpreendentes, que envolvem dois modos de auto preservação independentes: metabolismo e genética; no entanto, nem o metabolismo, nem a genética sozinhos são suficientes para defini-la.

Para o bioquímico belga Christian de Duve, a vida é uma “manifestação obrigatória da matéria, fadada a surgir sempre que condições forem apropriadas” (De Duve, 1984, p. 320). Neste trabalho adotaremos a definição de vida adotada pela NASA (National Aeronautics and Space Administration): “A vida é um sistema

químico auto sustentável capaz de evolução Darwiniana”.¹ Dessa forma, a pergunta que melhor parece ser feita é: de que forma as moléculas complexas que dão vida aos sistemas bioquímicos surgiram e evoluíram?

Os primeiros cientistas a estudarem através de um experimento bem sucedido tal assunto, foram os norte americanos Stanley Lloyd Miller e Harold Clayton Urey, que em 1953 sintetizaram aminoácidos essenciais e outros compostos orgânicos através da reação dos gases amônia (NH_3), metano (CH_4), hidrogênio (H_2) e vapor de água (H_2O), submetidos a descargas elétricas contínuas ao longo de uma semana em um sistema fechado, simulando uma atmosfera redutora, acreditando ser o mais próximo da atmosfera da Terra primitiva (MILLER, 1953).

O experimento de Miller-Urey foi o primeiro a confirmar a hipótese de Oparin-Haldane, proposta de forma simultânea e independente pelos bioquímico russo Aleksandr Ivanovich Oparin (1924) e o geneticista inglês John Burdon Sanderson Haldane (1929), que propõe que a vida na Terra pode ter surgido de matéria inanimada, através de Evolução Química (ZAIA, 2003).

Tal experimento só foi possível devido a essa atmosfera redutora, pois, de acordo com Miller (1959), em um sistema com atmosfera oxidante a formação dos aminoácidos não teria sido observada; segundo o cientista, compostos orgânicos precisam de uma atmosfera mais ou menos redutora para serem produzidos. Até hoje, não foi possível comprovar a composição exata da atmosfera da Terra primitiva, sendo este um assunto controverso. Acredita-se que a mistura de gases presentes incluía CO_2 , CO , CH_4 , N_2 , H_2 , H_2O (vapor) e H_2S . A presença de gases oxidantes torna a atmosfera primitiva muito menos redutora do que pensavam Miller e Urey (MIYAKAWA et al., 2002; ZAIA; ZAIA; CARNEIRO, 2016).

A síntese de moléculas orgânicas, através de descargas elétricas em misturas gasosas, simulando condições da terra primitiva, via experimento de Miller, somada a presença de biomoléculas encontradas em meteoritos, essenciais à vida, possibilitou que a Química Prebiótica, uma nova abordagem científica, se difundisse pela comunidade científica (BASILE et al., 1984; HUA et al., 1995).

Desde então diversos grupos de pesquisa se dedicam a realizar experimentos de Química Prebiótica, que forneçam respostas na busca por compreender o papel desse sistema químico auto sustentável, para o surgimento das primeiras estruturas

¹Life is a self-sustaining chemical system capable of Darwinian evolution.

de coacervados de células, que evoluíram para os complexos sistemas conhecidos pela bioquímica, genética e biologia molecular (ZAIA, 2003).

Pesquisadores consideram na discussão desses experimentos, principalmente fatores como o caráter redutor da atmosfera existente na Terra no éon Hadeano, período em que os planetas do nosso sistema solar se formaram; o papel dos minerais presentes na Terra primitiva, como silicatos e óxido-hidróxidos de ferro; além das condições viáveis para a formação e reação entre moléculas orgânicas, levando em consideração os ciclos de hidratação e desidratação, reações em solução aquosa e em estado sólido.

Na Universidade Estadual de Londrina, o Laboratório de Química Prebiótica (LQP) do Departamento de Química, atua a mais de dez anos na síntese, modificação e adsorção de biomoléculas em minerais, contribuindo para os estudos cinéticos, termodinâmicos e mineralógicos a respeito do tema (ZAIA, 2004; BENETOLI et al., 2007; ZAIA et al. 2008; DE SANTANA et al., 2010; CARNEIRO et al., 2011 a,b.; BAÚ et al., 2012; ZAIA, 2012; ANIZELLI et al, 2014; PEREIRA et al, 2018; BAÚ et al., 2019).

Todos esses estudos contribuem para uma ciência interdisciplinar conhecida como Astrobiologia. Ainda recente nos espaços acadêmicos, a Astrobiologia vem ganhando espaço nos centros de pesquisa, unificando diferentes áreas da ciência como, por exemplo, a física, a química, a astronomia e as ciências planetárias, que direcionam seus estudos para um objetivo em comum, entender a origem e evolução da vida.

No Brasil, foi fundada em 2017, a Sociedade Brasileira de Astrobiologia (SBA), a fim de reunir cientistas de todo país que tem seus estudos voltados para as temáticas discutidas pela Astrobiologia no país e no mundo. Presidida pelo Doutor em Astrofísica Eduardo Janot Pacheco e co-presidida pelo Doutor em Química Dimas Augusto Morozin Zaia, a SBA teve em 11 de julho de 2018 sua primeira reunião, que ocorreu junto a XLII Reunião Anual da Sociedade Astronômica Brasileira (SBA, 2018).

1.2 Minerais

A importância dos minerais no estudo da Química Prebiótica está relacionada a possibilidade destes terem atuado, de acordo com a hipótese proposta em 1951

pelo cientista irlandês John Desmond Bernal, como catalisadores e/ou protetores de reações químicas relevantes para a evolução dos sistemas químicos. Bernal foi um dos primeiros cientistas a propor que os minerais poderiam ser importantes na pré-concentração e polimerização de moléculas orgânicas na Terra primitiva, assim como protetores dessas moléculas contra hidrólise e efeitos causados pela radiação ultravioleta (BERNAL, 1951).

Os minerais considerados candidatos a desenvolver esse papel na evolução química, são os chamados minerais primitivos, presentes na Terra muito antes do surgimento da primeira célula viva. De acordo com Hazen, os primeiros minerais de argila ou argilominerais, se formaram no éon Hadeano como resultado da atividade ígnea da Terra, que teve início após a acreção no período entre 4,55 e 4,0 Ga, produzindo diversidade mineralógica, consequência das interações vulcânicas de liberações de gases e fluidos associados a formação da atmosfera e hidrosfera terrestre (HAZEN et al., 2008).

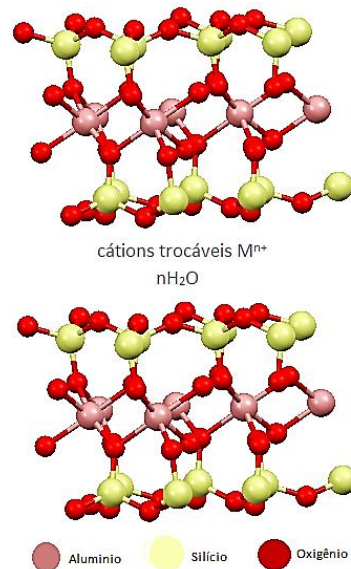
1.2.1 Montmorillonita

A argila é um dos grupos de minerais mais citados em estudos a respeito da origem da vida. Dessa forma a argila montmorillonita (Figura 1) foi escolhida como mineral primitivo para este estudo. A montmorillonita, identificada em 1896, é um silicato de alumínio de fórmula química geral $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ do grupo da esmectitas, com arranjo cristalino de folhas tetraédricas/octaédricas do tipo 2:1. Este mineral pode apresentar diferentes colorações de acordo com os cátions trocáveis existentes em suas regiões intercamadas, que pode apresentar diferentes espaços de acordo com o íon presente, variando com valor mínimo de 9,6 Å (LEWINSKY, 2006; PAIVA et al., 2006; UDDIN, 2018).

A folha octaédrica do argilomineral é composta de átomos de alumínio coordenados seis vezes com átomos de oxigênio, enquanto as folhas tetraédricas são formadas por tetraédros de silício ligados a quatro átomos de oxigênio, que se ligam aos tetraedros vizinhos e a folha octaédrica formando uma rede hexagonal. Nesse tipo de mineral é possível ocorrer substituição isomórfica, dessa forma o Si^{4+} poderia ser substituído pelo Al^{3+} nas folhas tetraédricas da montmorillonita e o Al^{3+} substituído por cátions como o Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , nas folhas octaédricas, por

exemplo. Quando essa substituição ocorre é gerada uma carga resultante na estrutura da montmorillonita (LEWINSKY, 2006; UDDIN, 2018).

Figura 1. Estrutura cristalina geral da montmorillonita



Fonte: adaptado de Uddin (2018) e (software)

1.3 Adenina

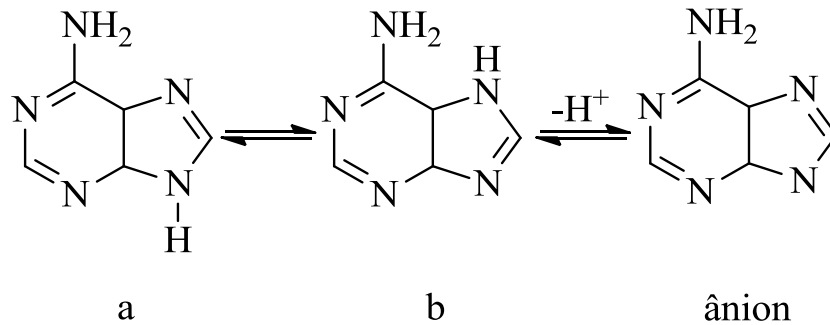
A Química Prebiótica estuda a origem e evolução da vida. Dessa forma, têm como objetos de estudo, os mecanismos pelos quais as biomoléculas, compostos de carbono que apresentam diversos grupos funcionais, surgiram e evoluíram para formar macromoléculas essenciais à vida como proteínas e ácidos nucleicos.

A base nitrogenada adenina (A) é uma biomolécula que desempenha diversos papéis importantes nesse sentido. Pertencente a classe das purinas, a adenina ou 6-aminopurina (Figura 2) é um composto heterocíclico aromático de fórmula molecular $C_5H_5N_5$, formado pela união de um anel pirimidínico e um anel imidazólico. Presente no DNA (ácido desoxirribonucléico) e RNA (ácido rebonucléico), está ligada covalentemente pelo N-9 as unidades monoméricas desses biopolímeros (LEHNINGER, 2006).

Além de desenvolver um papel fundamental na função dos nucleotídeos para as células, a adenina faz parte da estrutura de diversos co-fatores enzimáticos, desempenhando diferentes funções no metabolismo, como por exemplo: a nicotinamida adenina dinucleotídeo (NAD^+), que atua na transferência de hidretos; a

flavina adenina dinucleotídeo (FAD), que atua na transferência de elétrons; e a adenosina trifosfato (ATP), o transportador central de energia nas células (SHAPIRO, 1995; LEHNINGER, 2006).

Figura 2. Tautomerismo e ionização da adenina



a. 9H. b. 7H.

Fonte: adaptado de Shapiro (1995)

A síntese prebiótica de adenina foi estudada em diferentes condições reacionais. Os mecanismos de formação envolvem várias etapas que ainda são de difícil entendimento, sendo estudados através da formação de seus intermediários (ROY et al., 2007). Oró (1960) foi o primeiro a provar ser possível sintetizar adenina por meio de moléculas inorgânicas. Seu experimento foi realizado a partir de solução de NH_4CN ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) aquecida a 70°C por vários dias e apresentou rendimento de 0,5%. A partir daí, diversos trabalhos investigaram a síntese da adenina via polimerização de HCN (FERRIS et al., 1978; SCHWARTZ et al., 1984; LEVY et al., 2000; SALADINO et al., 2001).

A síntese de adenina em condições prebióticas também foi estudada por Iqbal et al. (2019). O estudo à respeito da síntese de bases nitrogenadas de ácidos nucleicos em nanopartículas de ferritas metálicas ($NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$ and $MnFe_2O_4$) utilizou como precursora a molécula de formamida, e demonstrou que os íons metálicos divalentes no óxido de ferro o tornam um catalisador apropriado por apresentar excelente desempenho catalítico, com rendimento significativamente alto, em comparação com óxido de ferro puro e outros minerais como sílica, alumina, óxidos de manganês e complexos de cianeto.

1.4 Adsorção

A adsorção é um processo de interação de uma molécula ou íon (adsorvato) em estado líquido, gasoso ou diluído, com a superfície de um sólido (adsorvente). Condicionada as energias e tipos de interação envolvidas, pode ser física ou química. A adsorção é considerada física quando as energias envolvidas são baixas (entre 4 e 40,0 KJ mol⁻¹), em que adsorvato interage com o adsorvente através de interações fracas do tipo van der Waals, a esse processo dá-se o nome fisiossorção; para que a adsorção seja considerada química é necessário que as energias sejam maiores (entre 40 e 400 KJ mol⁻¹), nesse caso as interações observadas são mais fortes e o adsorvato se encontra ligado a superfície do sólido adsorvente por meio de uma ligação do tipo covalente, a esse processo dá-se o nome quimiossorção. Além disso, a adsorção pode ocorrer em monocamadas ou multicamadas; em um ou vários sítios de adsorção; com distribuição uniforme ou variada dos poros do material adsorvente (DO, 1998; AHMAD; HAMEED; AZIZ, 2007; ARTIOLLI, 2008).

Diversos modelos de isoterma são utilizados para melhor entender de que forma adsorvente e adsorvato interagem. Nesse tipo de modelagem, a adsorção no equilíbrio é a informação mais importante a ser observada. Com este dado é possível realizar estudos cinéticos e termodinâmicos em diferentes sistemas com um ou mais componentes (DO, 1998). Dentre os sólidos mais estudados como adsorventes estão as argilas e o carvão ativado; sendo as argilas minerais de grande interesse, principalmente devido sua capacidade de complexação e baixo custo (ADEYEMO; ADEOYE; BELLO, 2015).

1.4.1 Água do mar

Diversos experimentos de adsorção de Química Prebiótica são realizados em solução aquosa devido à necessidade de se reproduzir condições reacionais da Terra primitiva. Essas soluções aquosas, no geral, pouco consideram as composições de sais presentes na água do mar nos diferentes períodos geológicos. Sugerida por Zaia (2012), a Tabela 1 indica, além da composição da água do mar atual, a composição das águas do mar artificial prebiótica (4,0), superficial (3,2 Ga) e

hidrotermal (3,2 Ga), que podem ser utilizadas como análogas às soluções presentes na Terra primitiva.

Tabela 1. Composições sugeridas para água do mar artificial

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

Ga: 1 bilhão de anos (giga anos). ¹ Brown et al. (2004). ² De Ronde et al. (1997).

Fonte: Adaptado de Zaia (2012).

As composições salinas foram propostas de acordo com a concentração de íons determinadas a partir do meteorito encontrado no lago Tagish no Canadá, que representam a concentração de íons da Terra primitiva (4,0 Ga); fontes superficiais e hidrotermais (3,2 Ga); e pela média das concentrações dos íons encontrados atualmente nos oceanos (0,0 Ga). Acredita-se que os oceanos primitivos foram 1,5 ou 2 vezes mais salinos do que os atuais, sendo os íons Mg²⁺ e SO₄²⁻ encontrados em maior concentração em relação aos íons Na⁺ e Cl⁻ na água do mar 4,0 Ga (DE RONDE et al., 1997; BROWN, 2004; IZAWA et al., 2010).

1.5 Adsorção de bases nitrogenadas em minerais de argila

A interação de bases nitrogenadas com minerais de argila ou argilominerais, especialmente os do grupo da montmorillonita, é frequentemente investigada em experimentos de Química Prebiótica devido suas propriedades, como alta área superficial específica, capacidade de troca de cátions, propriedades catalíticas, intercalação de moléculas entre as camadas do mineral e distribuição global

(LAILACH e BRINDLEY, 1969; WINTER e ZUBAY, 1995; CARNEIRO et al., 2011; CLEAVES et al, 2012; ZAIA, 2012, RUIZ-MIRAZO et al., 2014).

Benetoli et al. (2008) investigaram a adsorção da adenina e timina em montmorillonita, caulinita e bentonita em suspensão de água do mar, com valores de pH de 2,0 e 7,2 e observaram que a adsorção foi maior e estatisticamente diferente em montmorillonita e bentonita do que em caulinita. Foram mais adsorvidas em meio ácido, com valor de pH igual a 2,0, que em meio neutro com valor de pH igual a 7,2, sendo a adenina a base que apresentou o melhor resultado de adsorção em relação a timina.

A adsorção da adenina, adenosina, AMP, ADP e ATP em montmorillonita, em água do mar com valor de pH 7,0, foi estudada anteriormente por Winter e Zubai (2005), que também observaram a baixa adsorção da adenina em solução neutra. Esses resultados são explicados principalmente devido as cargas da base nitrogenada e do mineral, determinadas de acordo com os valores de pka e pH dos minerais no ponto de carga zero (pH_{pcz}).

Hashizume et al. (2010) estudaram o comportamento de adsorção de componentes do RNA em montmorillonita modificada com $MgCl_2$, a Mg^{2+} -montmorillonita. A adsorção observada para as quatro bases nitrogenadas (adenina>citosina>uracila) ocorreu pela coordenação com os íons Mg^{2+} por meio de pontes formadas por moléculas de água. Os resultados apontaram que com exceção do fosfato e da adenina, os demais componentes do RNA não apresentaram afinidade com a argila, o que indicou que dificilmente a montmorillonita seria capaz de promover a formação de RNA, entretanto a argila poderia ser útil como um catalizador na formação de oligômeros, a partir de monômeros de RNA, como discutido por Ferris (2005).

No estudo da adsorção de bases nitrogenadas em montmorillonita modificada com sulfeto em meios ácido e neutro, com valores de pH de 2,0 e 7,0., Carneiro et al. (2011a) observaram a mesma tendência nos resultados de adsorção para os dois valores de pH (adenina \approx citosina > uracila > timina). Segundo os autores, os resultados de adsorção para adenina e citosina se dão devido a forças eletrostáticas entre as bases e a argila não modificada em pH com valores menores (meio ácido). Na argila modificada com Na_2S outras forças como, por exemplo, forças de van der Waals devem ser consideradas para que seja possível entender o mecanismo de adsorção.

Em estudo complementar Carneiro et al. (2011b) investigaram a interação entre os cátions trocáveis da montmorillonita e a água do mar artificial em argila modificada com sulfeto de sódio e argila não modificada. Foi observado que, quando tratada com solução de sulfeto de sódio, o valor do pH no ponto isoelétrico (pI) da argila aumentou de pI 2,04 para pI 6,64, o que pode ser importante para a origem da vida. Observou-se também, que a distância das regiões intercamadas foi maior na argila não modificada, esse resultado pode ser explicado pela troca de cátions e perda de Al das argilas modificadas com sódio.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Modificar o argilomineral montmorillonita com Fe(II) e Fe(III) e estudar a interação desses materiais modificados com a base nitrogenada adenina.

2.2 Objetivos Específicos

- Modificar e caracterizar o argilomineral montmorillonita com os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} .
- Estudar a interação da adenina através de técnicas espectroscópicas e de análise textural.
- Investigar e comparar o perfil de isotermas de adsorção da base nitrogenada adenina nas argilas modificadas a partir de diferentes modelos.
- Estudar as propriedades termodinâmicas da montmorillonita antes e após modificação;
- Entender de que forma a modificação de minerais e a adsorção de biomoléculas contribuíram para a Evolução Química.

3 METODOLOGIA

3.1 Materiais

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

3.1.1 Água do mar

A água do mar utilizada foi a água do mar artificial 4,0 Ga. Baseado no trabalho de Izawa et al. (2010), Zaia (2012) propôs a seguinte composição química em g L⁻¹: Na₂SO₄ (0,271 g), MgCl₂.6H₂O (0,500 g), CaCl₂.2H₂O (2,50 g), KBr (0,050 g), K₂SO₄ (0,400 g), MgSO₄ (15,00 g); com o pH ≈ 6.

3.1.2 Argila

A argila montmorillonita utilizada foi a Montmorillonite KSF, (CAS 1318-93-0), foi adquirida de Acros Organics®, com a seguinte composição química: SiO₂ 54%, Al₂O₃ 17%, Fe₂O₃ 5,2%, CaO 1,5%, MgO 2,5%, Na₂O 0,4%, K₂O 1,5%.

3.1.3 Base nitrogenada

A base nitrogenada adenina (99.5%) foi utilizada sem tratamento prévio e adquirida de Sigma Aldrich®.

3.2 Métodos

3.2.1 Modificação do mineral

3.2.1.1 Montmorillonita lavada

Em um erlenmeyer de 1,0 L foram adicionados 5 g de montmorillonita sem tratamento prévio e 500 mL de água ultrapura. A suspensão foi agitada e deixada descansando por 24 horas. Após decantar, a suspensão foi filtrada à vácuo e o sólido foi congelado e liofilizado (NGUYEN-THANH; BLOCK; BANDOSZ, 2005).

3.2.1.2 Modificação com Fe(II)

A um erlenmeyer contendo 5 g de montmorillonita sem tratamento prévio, foram transferidos 500 mL de água ultrapura. A mistura foi deixada sob agitação por 15 minutos para lavagem do mineral. Em outro erlenmeyer foi preparada a solução de cloreto de Fe (II) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em água ultrapura. A solução foi deixada sob agitação por 15 minutos para total solubilização. Após a decantação da montmorillonita, o sobrenadante do primeiro erlenmeyer foi retirado e foram adicionados ao erlenmeyer 500 mL de solução de cloreto de Fe(II). Mais uma vez a mistura foi deixada sob agitação por 15 minutos. Finalmente a suspensão foi filtrada e lavada com 3,0 L de água ultrapura. Posteriormente o material de argila foi congelado e liofilizado. Toda água deste experimento foi purgada anteriormente a sua utilização por 15 minutos com N_2 (g) 1 Kgf cm^{-2} com a finalidade de eliminar o dissolvido, assim como a purga foi mantida durante a realização do mesmo (NGUYEN-THANH; BLOCK; BANDOSZ, 2005).

3.2.1.3 Modificação com Fe (III)

Foram adicionados em um erlenmeyer 5 g de montmorillonita sem tratamento prévio e 500 mL de água ultrapura. A suspensão foi agitada por 24 horas e deixada em descanso por 1 hora. Após decantar, a suspensão foi filtrada à vácuo e o sólido foi retornado ao erlenmeyer. Para a modificação, foram adicionados 500 mL de uma solução de cloreto de Fe(III) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a mistura foi agitada por mais 24h e deixada em repouso por 1 hora. Finalmente a suspensão foi filtrada e lavada com 3,0 L de água ultrapura. Posteriormente o material de argila foi congelado e liofilizado (NGUYEN-THANH; BLOCK; BANDOSZ, 2005).

3.2.1.4 Teste de identificação de cloretos

Para comprovar a ausência de íons cloreto na argila modificada após lavagem, foi realizado o teste de identificação de cloretos com nitrato de prata. Utilizando uma pipeta de pasteur, foram adicionadas 5 gotas do sobrenadante a um tubo de ensaio de 10 mL e o meio foi acidificado com 3 gotas de HNO_3 1,0 mol L^{-1} . A essa mistura, foram adicionadas 5 gotas de AgNO_3 1,0 mol L^{-1} , em seguida foi possível observar a ocorrência da formação de cloreto de prata no tubo (AgCl ppt branco) (SKOOG et al., 2006).

3.2.2 Adsorção de SCN^-

Com a intenção de verificar a presença de ferro no mineral, foi realizado teste com SCN^- , em que foi preparada solução de SCN^- com excesso estequiométrico de 1000 mg L^{-1} (10 mmol L^{-1}) em relação a solução de Fe^{3+} de 760 mg L^{-1} (2,81 mmol L^{-1}) preparada em HNO_3 (v:v) 10%. As soluções foram preparadas no dia da análise. Para o ensaio de adsorção no tempo de 1 hora, 10 mL de solução foram adicionados a tubos falcon de 15 mL contendo 50 mg de argila e agitados a 25 °C. Cada um dos tubos foi centrifugado por 15 minutos a 6000 rpm e a argila e sobrenadante foram armazenados separadamente para posterior análise. A determinação se deu em espectrofotômetro Spectrum SP-2000UV UV-VIS a um comprimento de onda igual a 460 nm, em triplicata.

3.2.3 Adsorção de adenina

A base nitrogenada adenina foi dissolvida em água ultrapura ou água do mar artificial 4,0 Ga, nas concentrações de 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, 320, 360, 400, 440, 480, 520, 560, 600 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Para o ensaio de adsorção no tempo de 1 hora, 10 mL de solução foram adicionados a tubos falcon de 15 mL contendo 50 mg de argila. O tempo escolhido para o ensaio se deu de acordo com estudos anteriores do grupo do LQP a respeito da cinética de adsorção da adenina em montmorillonita. Cada um dos tubos foi centrifugado por 15 minutos a 6000 rpm e a argila e sobrenadante foram armazenados separadamente para posterior análise. Os experimentos foram repetidos para as argilas modificadas com Fe(II) e Fe(III) e para

argila lavada, todos em triplicata, em três temperaturas, 30, 45 e 60 °C respectivamente.

3.2.4 Difratometria de raios-X

As argilas foram analisadas por meio de difração de raios-X através de um difratômetro Shimadzu 6000 D, usando radiação $K\alpha$ Co (40 kV, 30 mA) e um filtro de ferro em um modo de varredura passo (0,02 ° 2θ /0.6 s). Foi utilizado etilenoglicol a fim de provocar a expansão da estrutura das montmorillonitas (MOORE; REYNOLDS, 1997); e as distâncias interplanares foram obtidas de acordo com a Lei de Bragg (Equação 1),

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta \quad \text{Eq. (1)}$$

em que n é número natural, λ é comprimento de onda dos raios-X, d é a distância interplanar, sen é a função trigonométrica seno e θ o ângulo incidente.

3.2.5 Espectrofotometria Ultravioleta (UV)

O espectrofotômetro Spectrum SP-2000UV UV-VIS foi utilizado na quantificação de adenina, em um comprimento de onda igual a 260 nm. A quantidade de adenina adsorvida na argila foi calculada conforme as equações 2 e 3.

$$C_{\text{adsorvida}} = C_{\text{inicial}} - C_{\text{solução}} \quad \text{Eq. (2)}$$

$$C_{\text{solução}} = (C_{\text{padrão}} \times \text{Abs}_{\text{amostra}}) / \text{Abs}_{\text{padrão}} \quad \text{Eq. (3)}$$

Em que: C é a concentração e Abs a absorvância.

3.2.6 Espectroscopia no Infravermelho (ATR-FT-IR)

Os espectros FT-IR foram obtidos utilizando um espectrofotômetro FT-IR da Bruker, modelo Vertex 70, com acessório de refletância Platinum ATR. A resolução

espectral de 4 cm^{-1} sendo utilizadas 16 varreduras para obtenção dos espectros de 400 a 4000 cm^{-1} .

3.2.7 Análise Textural

3.2.7.1 Método BET

A determinação da área superficial, volume e tamanho do poro, foi realizada em um equipamento High Speed Gas Sorption Analyzer Version 11.02 da Quantachrome. As amostras foram previamente tratadas a 300 °C em vácuo por 3 horas. As medidas foram realizadas na temperatura do N_2 líquido ($77,3 \text{ K}$). Os dados foram analisados pelo software NovaWin 11.0. Os cálculos dos valores de área superficial de Brunauer, Emmett e Teller (BET) foram realizados através do gráfico de $P/v(P_0-P)$ versus P/P_0 conforme a Equação 4:

$$\frac{P}{v(P_0-P)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{(C-1)P}{C v_m P_0} \quad (\text{Eq. 4})$$

em que P_0 é pressão de equilíbrio; P é a pressão de saturação; v o volume de gás adsorvido; v_m o volume da monocamada de gás adsorvido; e C é a constante BET. Foram utilizados os métodos Barret-Joyner-Halenda (BJH) e de Dollimore e Heal (DH) para os cálculos de tamanho e volume do poro.

3.2.8 Espectroscopia Mössbauer

As medidas de espectroscopia Mössbauer foram realizadas em espectrômetro calibrado com um absorvedor de ferro metálico, operando em modo de aceleração constante. As medidas foram realizadas utilizando ^{57}Fe como sonda nuclear, utilizando a radiação- γ de energia de $14,4 \text{ KeV}$ emitida por uma fonte de $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente. O ajuste de dados se deu por meio de rotina numérica com aplicação do modelo Lorentziano, sendo os parâmetros calculados pelo critério de mínimos quadrados.

3.2.9 pH no ponto de carga zero (pH_{pcz})

Para determinação do pH_{pcz} dos minerais foram preparados dois tubos eppendorf de 1,5 mL. Ao primeiro tubo foram adicionados 50 mg de mineral a 250 µL de água ultrapura e ao segundo tubo foram adicionados 50 mg de mineral a 250 µL de solução de KCl 1,0 mol L⁻¹. Os tubos foram deixados em agitação por 30 minutos, seguido de repouso por 24 horas. A leitura do pH foi realizada em pHmetro, modelo íon pHB 500. Para o cálculo do pH_{pcz} foi utilizada a Equação 5 (UEHARA, 1979).

$$\text{pH}_{\text{pcz}} = 2 \text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{Eq. 5})$$

3.2.10 Isotermas

Para modelagem das isotermas de adsorção de adenina sobre as montmorillonitas modificadas, os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e SIP's não linear foram escolhidos. A escolha desses modelos se deu acordo com estudos anteriores a respeito da adsorção da base nitrogenada no argilomineral (BENETOLI et al., 2008) e ao fato de uma modelagem não linear manter uma interpretação intrínseca dos resultados, sem alteração da estrutura e distribuição do erro, como pode ocorrer em modelos lineares (MAZUCHELI; ACHACA, 2002). As temperaturas investigadas de 30, 45 e 60 °C consideram a possível faixa de temperatura dos oceanos do período Archeano (3,5 Ga), que apresentavam temperaturas entre 37 e 67 °C (GARGAUD; BARBIER; REISSE, 2006; KNAUTH; LOWE, 2003).

3.2.10.1 Modelo de Langmuir não linear

O modelo de isoterma de Langmuir parte do pressuposto que o processo de adsorção ocorre em monocamada, com sítios definidos e energia equivalente entre os sítios, sem interação molecular, onde o sítio é ocupado por apenas uma

molécula. A Equação 6 apresentada abaixo indica os parâmetros estudados neste modelo:

$$q_e = \frac{q_{\max} K C_{eq}}{1 + K C_{eq}} \quad (\text{Eq. 6})$$

em que q_e corresponde a quantidade do adsorvato adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}); q_{\max} corresponde a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}) das espécies sobre a superfície; K corresponde a constante de interação entre adsorvato e adsorvente (L mg^{-1}); C_{eq} corresponde a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}). A partir da constante de interação K de Langmuir e da concentração inicial do adsorvato C_0 em mg L^{-1} é possível calcular o fator de separação R_L (Equação 7),

$$R_L = \frac{1}{1 + K C_0} \quad (\text{Eq. 7})$$

que indica se a natureza da adsorção é desfavorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorável ($0 < R_L < 1$) ou irreversível ($R_L = 0$) (FOO; HAMEED, 2010; LANGMUIR, 1916; NASCIMENTO et al., 2014).

3.2.10.2 Modelo de Freundlich não linear

O modelo de isoterma de Freundlich não se restringe a uma adsorção em monocamadas como o modelo de Langmuir, este considera que o processo de adsorção pode ocorrer em multicamadas, como apresentado na Equação 8:

$$q_e = K C_{eq}^n \quad (\text{Eq. 8})$$

em que q_e indica quantidade do adsorvato adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}); C_{eq} corresponde a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}); K corresponde a constante da capacidade de adsorção do adsorvato no adsorvente (L mg^{-1}); e n indica a constante de interação entre adsorvato e adsorvente e heterogeneidade da superfície do sólido (FOO; HAMEED, 2010; FREUNDLICH, 1906; NASCIMENTO et al., 2014).

3.2.10.3 Modelo de Sips

O modelo de isoterma de Sips ou Langmuir-Freundlich é uma extensão para a isoterma de Freundlich. Se diferencia do modelo de Langmuir a medida que o parâmetro “n” é inserido na equação, caracterizando o sistema como heterogêneo. Quanto maior for o valor de n, maior será o grau de heterogeneidade dos sítios de adsorção (DO, 1998). De acordo com a Equação 9,

$$q_e = \frac{q_{max} (K C_{eq})^n}{1+(K C_{eq})^n} \quad (\text{Eq. 9})$$

q_e indica quantidade de adsorvato adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}); C_{eq} corresponde a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}); K corresponde a constante da capacidade de adsorção do adsorvato no adsorvente (L mg^{-1}); q_{max} corresponde a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}) das espécies sobre a superfície; e n indica a constante de interação entre adsorvato e adsorvente e heterogeneidade da superfície do sólido.

3.2.10.4 Modelo de Langmuir para dois sítios

Os sistemas de adsorção podem envolver mais de um componente, nesses casos torna-se necessária a utilização de modelos matemáticos que considerem a competição do equilíbrio de adsorção entre essas moléculas. O modelo de isoterma de Langmuir para dois sítios (Equação 10), considera que a razão de proporcionalidade de adsorção das espécies envolvidas está relacionada com sua pressão parcial e a fração de vacância na superfície dos sítios do adsorvente, sendo a adsorção proporcional em relação a concentração das espécies no equilíbrio e a área superficial do adsorvente recoberta por essas espécies (DO, 1998).

$$q_e = q_{max1} \frac{K_1 C_{eq}}{1+K_1 C_{eq}} + q_{max2} \frac{K_2 C_{eq}}{1+K_2 C_{eq}} \quad (\text{Eq. 10})$$

Na Equação 9, q_e indica quantidade do adsorvato adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}); C_{eq} corresponde a concentração do adsorvato no

equilíbrio (mg L^{-1}); \mathbf{K} corresponde a constante da capacidade de adsorção do adsorvato no adsorvente (L mg^{-1}); e \mathbf{q}_{\max} corresponde a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}) das espécies sobre a superfície.

3.2.10.5 Modelo de Sips dois sítios

O modelo de Sips ou Langmuir-Freundlich para dois sítios, assim como o modelo anterior, considera a competição na adsorção de diferentes espécies em um mesmo sistema, além da influência da heterogeneidade dos sítios na superfície do sólido adsorvente proposta pelo modelo Freundlich (DO, 1998). Dessa forma tem-se a Equação 11 a seguir:

$$q_e = q_{max1} \frac{(K_1 C_{eq})^{n1}}{1 + (K_1 C_{eq})^{n1}} + q_{max2} \frac{(K_2 C_{eq})^{n2}}{1 + (K_2 C_{eq})^{n2}} \quad (\text{Eq. 11})$$

em que q_e indica quantidade do adsorvato adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}); C_{eq} corresponde a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}); \mathbf{K} corresponde a constante da capacidade de adsorção do adsorvato no adsorvente (L mg^{-1}); \mathbf{q}_{\max} corresponde a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}) das espécies sobre a superfície; e \mathbf{n} indica a constante de interação entre adsorvato e adsorvente e heterogeneidade da superfície do sólido.

3.2.11 Parâmetros termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos (ΔG_{ads} , ΔH_{ads} e ΔS_{ads}) foram determinados a partir das constantes de equilíbrio de adsorção (K_{ads}), que foram obtidas plotando-se $q_e C_{eq}^{-1}$ versus q_e e extrapolando q_e para zero (RAMESH; LEE; WONG, 2005):

$$\ln K_{ads} = \frac{\Delta S_{ads}}{R} - \frac{\Delta H_{ads}}{RT} \quad (\text{Eq.12})$$

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln K_{ads} \quad (\text{Eq. 13})$$

Em que **R** é a constante real dos gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e **T** é a temperatura em Kelvin.

3.3 Análise Estatística e Modelagem Matemática

As análises estatísticas foram realizadas através do teste ANOVA de Tukey com nível de significância de $p < 0,05$.

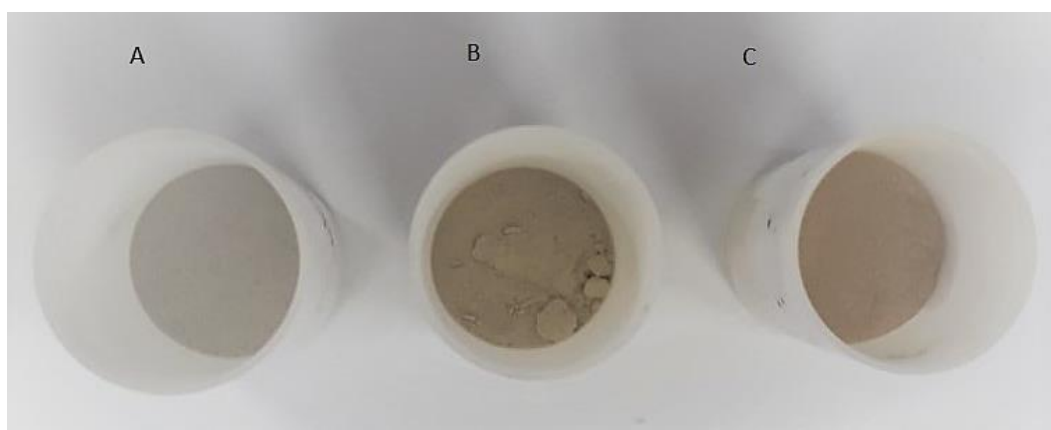
A modelagem matemática para este estudo foi realizada através dos softwares Matlab 7.0 e OriginPro 8.5.

4 RESULTADOS

4.1 Modificação da Montmorillonita

Após a modificação observou-se a mudança de coloração de branco acinzentado para cinza esverdeado para a Fe^{2+} -montmorillonita, e de branco acinzentado para cinza amarelado para a Fe^{3+} -montmorillonita (Figura 3).

Figura 3. Montmorillonitas liofilizadas antes e após modificação com ferro



A: montmorillonita lavada. B: Fe^{2+} -montmorillonita. C: Fe^{3+} -montmorillonita.

Fonte: arquivo pessoal.

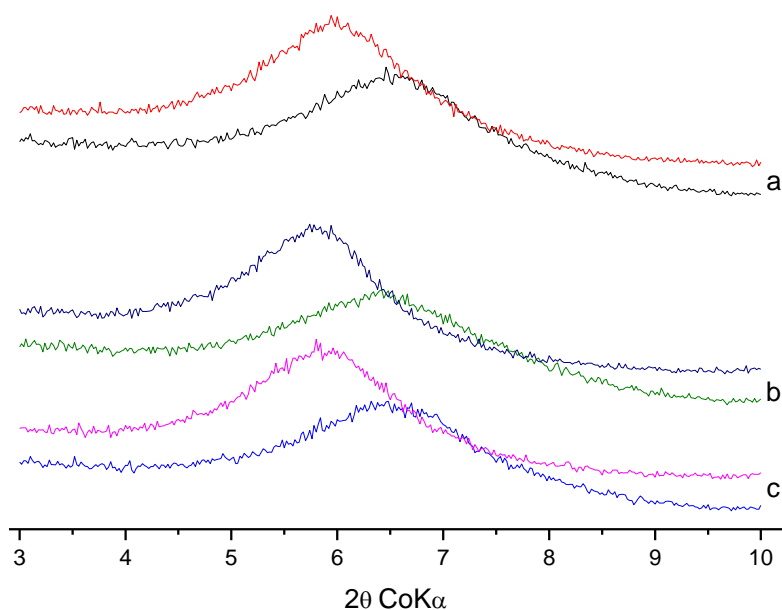
Para identificação do Fe(III) o mineral foi agitado com solução de tiocianato de potássio. Na presença do cátion de Fe(III) os íons SCN^- formam o complexo $[\text{Fe}(\text{NSC})_2]^+$ de coloração avermelhada intensa, o que foi observado para todas as amostras analisadas (BERG; MAEDER; CLIFFORD, 2016; SILLEN; MORTEL, 1964).

4.1.1 Difractometria de raios-X

Os difratogramas de raios-X estão apresentados na Figura 4. Para montmorillonita lavada com água destilada houve alteração do plano basal d_{001} calculado pela Lei de Bragg, com aumento da distância interplanar de 15,475 Å para 16,695 Å após a glicolação, confirmada pelo aumento do deslocamento de difração

(Tabela 2). O valor da largura à meia altura (FWHM) foi menor para amostra glicolada (1,5542 Å) em relação a não glicolada (1,6300 Å).

Figura 4. Fragmentos de difratogramas de raios-X das amostras de montmorillonita lavada e modificada com Fe(II) e Fe(III) antes e após a glicolação



a. (---) montmorillonita lavada e (---) montmorillonita glicolada; b. (---) montmorillonita modificada com Fe(II) e (---) glicolada; c. (---) montmorillonita modificada com Fe(III) e (---) glicolada.

Para montmorillonita modificada com Fe(II) os resultados se apresentaram próximos aos do mineral lavado, com distância interplanar de 15,550 Å para Fe²⁺-montmorillonita e 17,045 Å para Fe²⁺-montmorillonita glicolada. Os valores de FWHM de 0,6721 Å e 1,5160 Å indicaram aumento da largura do pico relativo ao plano basal d₀₀₁ do mineral quando o etilenoglicol foi introduzido na amostra modificada com Fe(II). Os dados para Fe³⁺-montmorillonita indicaram expansão de 15,636 Å para 17,342 Å após glicolação, com valores de FWHM de 1,7590 Å e 1,3688 Å. A expansão observada após a glicolagem das amostras modificadas indicam que o Fe³⁺ provavelmente não adsorve nas regiões intercamadas da montmorillonita.

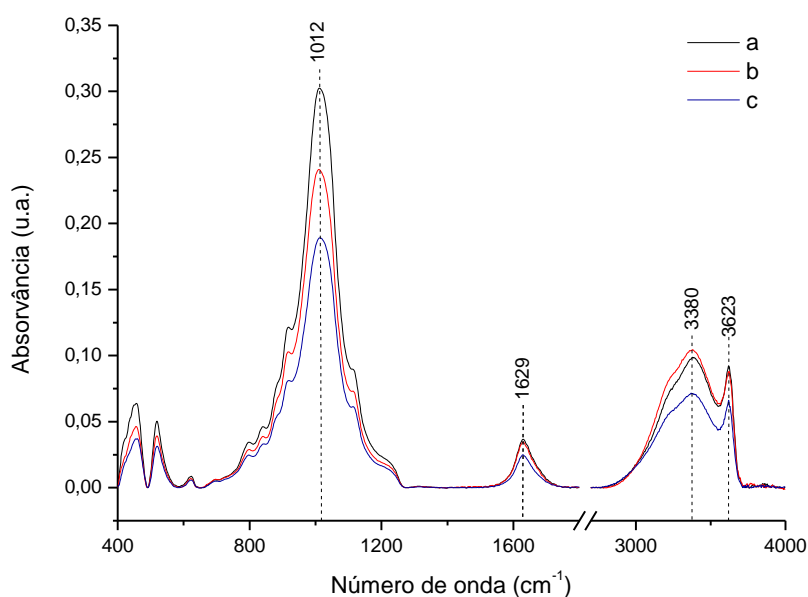
Tabela 2. Valores de posição ($^{\circ} 2\theta$ CoK α), distâncias interplanares (d_{001}), largura à meia altura (FWHM) e intensidade de difração (I) para as montmorillonitas modificadas antes e após a glicolação com etilenoglicol

Amostra	$^{\circ} 2\theta$ CoK α	D, Å	FWHM, Å	I, counts
lav	6,627	15,475	1,6300	508
lav-g	6,143	16,695	1,5542	684
Fe(II)	6,595	15,550	0,6721	454
Fe(II)-g	6,016	17,045	1,5160	626
Fe(III)	6,559	15,636	1,7590	435
Fe(III)-g	5,913	17,342	1,3688	693

4.1.2 Espectroscopia de Infravermelho (ATR-FT-IR)

De acordo com a Figura 5, espectros das montmorillonitas modificadas apresentam as mesmas bandas características observadas no espectro da montmorillonita lavada com água destilada ultrapura.

Figura 5. Espectros de infravermelho (ATR-FT-IR) para as montmorillonitas modificadas com ferro

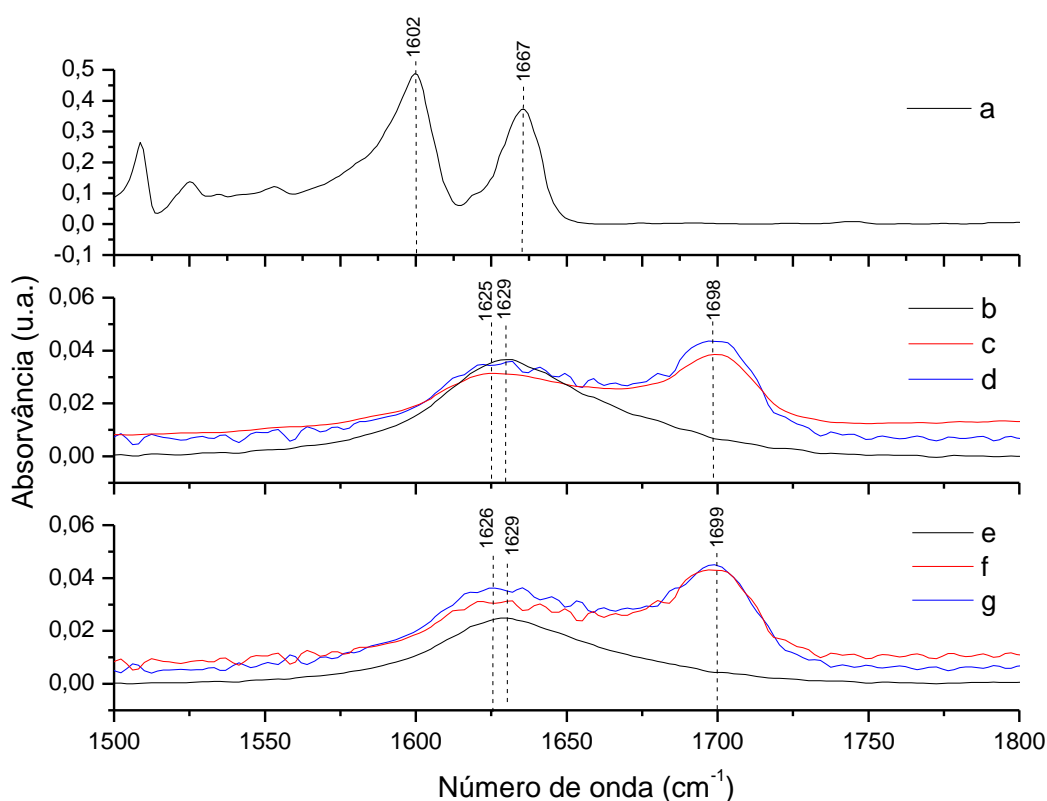


a. Mont lav: montmorillonita lavada; b. Mont + Fe²⁺: montmorillonita modificada com Fe(II); c. Mont + Fe³⁺: montmorillonita lavada com Fe(III).

A banda larga em 1012 cm^{-1} é uma somatória de bandas atribuídas às deformações Si-O. A banda em 1629 cm^{-1} pode ser atribuída a vibração do tipo bending da molécula de água H-O-H, referente a hidratação das regiões intercamadas da argila. A banda em 3380 cm^{-1} e o ombro em 3623 cm^{-1} são atribuídos a hidratação H-O-H e deformação por grupos O-H (ANIZELLI et al., 2014).

Na Figura 6 estão apresentados os espectros da adenina, adenina em água destilada e adenina em solução de água do mar artificial 4,0 Ga, adsorvida em montmorillonita lavada e modificada com íons Fe^{3+} . Os espectros de adenina adsorvida em montmorillonita modificada com íons Fe^{2+} não foram apresentados devido a oxidação dos íons Fe^{2+} à Fe^{3+} .

Figura 6. Espectros de infravermelho (ATR-FT-IR) para a adenina e montmorillonitas lavada e modificada com Fe(III) agitadas com adenina suspensa em água destilada e água do mar artificial 4,0 Ga

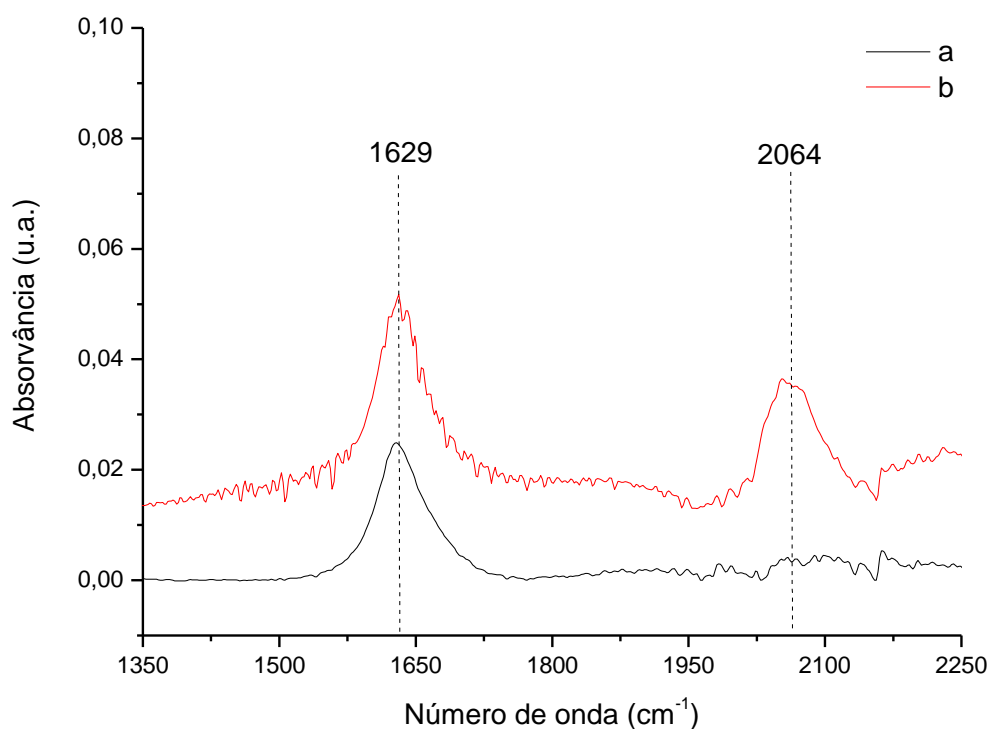


a. adenina; b. montmorillonita lavada com água destilada; c. montmorillonita lavada agitada com adenina em água destilada; d. montmorillonita lavada agitada com adenina em água do mar artificial 4,0 Ga; e. montmorillonita lavada com Fe(III); f. montmorillonita modificada com Fe(III) agitada com adenina em água destilada; g. montmorillonita modificada com Fe(III) agitada com adenina em água do mar artificial 4,0 Ga.

A adenina é uma base nitrogenada que apresenta bandas características na região de 1602 e 1667 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento C=C e ao bending do NH_2 no plano (ANIZELLI et al., 2014). A adsorção da adenina desloca as bandas da montmorillonita lavada com água destilada de 1629 cm^{-1} para 1625 e 1698 cm^{-1} e da Fe^{3+} -montmorillonita de 1629 cm^{-1} para 1626 e 1699 cm^{-1} . O deslocamento da banda em 1667 cm^{-1} da adenina indica a interação com as argilas com o NH_2 (CARNEIRO et al. 2011a; VILLAFANE-BARAJAS et al., 2018).

O espectro de adsorção de SCN^- (0,01 mol L^{-1}) em Fe^{3+} -montmorillonita apresentado na Figura 7, apresentou uma banda em 2064 cm^{-1} , característica do estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$ do íon tiocianato (DE SANTANA et al., 2010).

Figura 7. Espectro de infravermelho (ATR-FT-IR) para adsorção de SCN^- em montmorillonita



a. montmorillonita lavada. b. montmorillonita modificada com Fe(III) .

4.1.3 Análise Textural

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (Apêndice A) indicaram a diminuição da área superficial da montmorillonita (200,6 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), tanto para

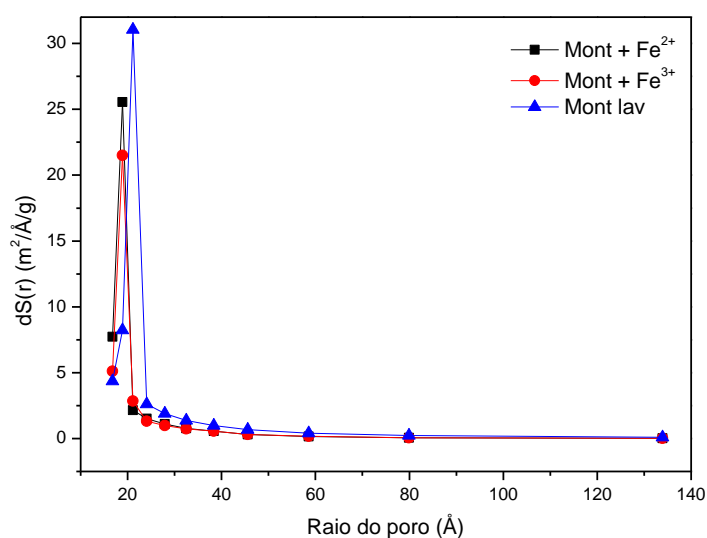
modificação com Fe(II), que apresentou área superficial de $176,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, quanto com Fe(III), com área superficial de $158,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Além disso, indicaram que não houve alteração significativa do raio de poro (Tabela 3) calculados pelos métodos BJH e DH, para a montmorillonita modificada com Fe(II) ($18,91 \text{ \AA}$) e Fe(III) ($18,77 \text{ \AA}$) em relação a montmorillonita lavada com água destilada ($19,05 \text{ \AA}$).

Tabela 3. Área, volume e raio de poros calculados a partir dos dados de adsorção/dessorção da análise textural por adsorção de N_2

Propriedades	Método	Mont lav	Mont+Fe ²⁺	Mont+Fe ³⁺
Área superficial ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	BET	200,6	176,7	158,7
	BJH	0,1925	0,1483	0,1383
Volume do poro ($\text{c}^3 \text{ g}^{-1}$)	DH	0,1895	0,1464	0,1365
	BJH	19,05	18,91	18,77
Raio do poro (\AA)	DH	19,05	18,91	18,77

Mont lav: montmorillonita lavada; Mont+Fe²⁺: montmorillonita modificada com Ferro (II); Mont+Fe³⁺: montmorillonita modificada com Ferro (III). BET: Método de Brunauer, Emmett e Teller utilizado para o cálculo da área superficial; BJH: Método de Barret-Joyner-Halenda para determinação do volume e raio do poro; DH: Método de Dollimore e Heal para volume e raio do poro.

Figura 8. Distribuição do tamanho de poro para as montmorillonitas modificadas



Mont lav: montmorillonita lavada. Mont + Fe²⁺: montmorillonita modificada com Fe(II). Mont + Fe³⁺: montmorillonita modificada com Fe(III).

A distribuição dos tamanhos de poros indicou maior concentração de poros para raios pequenos, similares nas duas modificações, como apresentado na Figura 8. Quando calculados pelos mesmos métodos (Tabela 3), foi observada a diminuição de volume de poro de $0,1925 \text{ c}^3 \text{ g}^{-1}$ para $0,1483$ e $0,1383 \text{ c}^3 \text{ g}^{-1}$ pelo método BJH e de $0,1895 \text{ c}^3 \text{ g}^{-1}$ para $0,1464$ e $0,1365 \text{ c}^3 \text{ g}^{-1}$ pelo método DH.

4.1.4 Espectroscopia Mössbauer

Foram analisados os parâmetros hiperfinos e porcentagem de área da montmorillonita lavada e montmorillonitas modificadas, calculados através do método dos mínimos quadrados a partir dos espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente. Na Tabela 4 a seguir, os sítios são referentes aos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , em que o duplete 1 se refere ao Fe(III) e o duplete 2 se refere ao Fe(II) (CHEN; YANG, 2007).

A diferença de porcentagem de área das amostras indicou a oxidação dos íons Fe^{2+} à Fe^{3+} , o que foi confirmado pela diminuição de deslocamento isomérico (IS) e desdobramento quadrupolar (QS) para o duplete 2 e aumento dos mesmos parâmetros IS e QS para o duplete 1, com aumento significativo de porcentagem de área observado para a Fe^{3+} -montmorillonita.

Tabela 4. Parâmetros hiperfinos e áreas espectrais Mössbauer para montmorillonita lavada com água destilada e modificada com Fe(II)

Amostra	Sub-espect. ^a	Γ^b (mm/s)	IS ^c (mm/s)	QS (mm/s) ^d	Área (%)
Mont lav	Dub 1	0,74	0,33	0,57	93,0
	Dub 2	0,37	1,30	2,44	7,0
Mont- Fe^{2+}	Dub 1	0,64	0,34	0,60	93,1
	Dub 2	0,50*	1,21	2,26	6,9
Mont- Fe^{3+}	Dub 1	0,65	0,34	0,60	94,9
	Dub 2	0,50*	1,27	2,40	5,1

Mont lav: montmorillonita lavada; Mont+ Fe^{2+} : montmorillonita modificada com Ferro (II); Mont+ Fe^{3+} : montmorillonita modificada com Ferro (III). ^aSítio Sub-espectro; ^blargura de linha; ^cdeslocamento isomérico referente ao $\alpha\text{-Fe}$ a temperatura ambiente; ^ddesdobramento quadrupolar; *parâmetro fixado no ajuste.

4.1.5 Isotermas

Foram investigados os modelos não-lineares de Langmuir, Freundlich, Sips e Langmuir e Sips para dois sítios de adsorção. Na Tabela 5 estão apresentados o Coeficiente de Determinação (R^2) e a Raiz do Erro Quadrático Médio (RMSE) para cada modelagem. Os modelos de Sips e Langmuir e Sips dois sítios foram os que apresentaram os melhores resultados para o R^2 , considerando-se os valores calculados de RMSE.

As Tabelas 6, 7, 8 e 9 apresentam todos os parâmetros obtidos através da modelagem das isotermas de adsorção de adenina em montmorillonita lavada e modificada com Fe(III), em água destilada (Tabelas 6 e 8) e em solução de água do mar artificial 4,0 Ga (Tabelas 7 e 9), nas temperaturas de 30, 45 e 60 °C.

Tabela 5. Coeficientes de determinação (R^2) e RMSE para modelagem não-linear das isotermas de adsorção de adenina em montmorillonita lavada e modificada com Fe(III)

Mineral	T(°C)	Sips	LNLM	FRDL	2LNLM	2Sips
Mon lav água ultrapura	30	0,971 (3,585)	0,951 (4,569)	0,917 (5,950)	0,975 (3,636)	0,979 (3,850)
	45	0,996 (0,890)	0,918 (3,591)	0,974 (2,030)	0,996 (0,924)	0,997 (0,954)
	60	0,997 (0,7919)	0,951 (2,861)	0,966 (2,375)	0,995 (1,059)	0,997 (0,9144)
Mont + Fe ³⁺ água ultrapura	30	0,982 (1,922)	0,961 (4,373)	0,919 (3,518)	0,989 (1,495)	0,991 (0,9365)
	45	0,988 (1,935)	0,912 (3,613)	0,957 (3,373)	0,994 (1,528)	0,998 (2,120)
	60	0,981 (2,191)	0,868 (4,834)	0,964 (5,618)	0,995 (1,436)	0,997 (1,682)
Mon lav S.W.	30	0,987 (1,737)	0,929 (2,435)	0,997 (3,506)	0,993 (1,394)	0,998 (1,403)
	45	0,982 (1,576)	0,931 (4,004)	0,985 (2,786)	0,990 (1,159)	0,981 (0,8052)
	60	0,987 (1,731)	0,932 (4,395)	0,990 (2,307)	0,995 (1,493)	0,994 (0,5104)
Mont + Fe ³⁺ S.W.	30	0,994 (1,195)	0,952 (3,287)	0,965 (2,810)	0,997 (0,915)	0,999 (0,540)
	45	0,981 (1,704)	0,888 (2,313)	0,962 (3,961)	0,986 (1,592)	0,985 (1,465)
	60	0,993 (2,133)	0,927 (4,257)	0,969 (6,540)	0,990 (2,696)	0,994 (2,346)

Mont lav: montmorillonita lavada. Mont + Fe³⁺: montmorillonita modificada com Fe(III). S.W.: água do mar artificial 4,0 Ga. Sips: modelo de Sips não-linear; LNLM: modelo de Langmuir não-linear; FRDL: modelo de Freundlich não-linear; 2LNLM: modelo de Langmuir para 2 sítios de adsorção; 2Sips: modelo de SIPS para 2 sítios de adsorção. *RMSE (Raiz do Erro Quadrático Médio). Os resultados apresentados são uma média de três experimentos (n=3).

Os resultados da modelagem matemática dos parâmetros “ q_{max} ”, que indica a capacidade máxima de adsorção do adsorvato no adsorvente; “ k ”, que corresponde a constante de interação entre adsorvato e adsorvente; e “ n ”, que corresponde, além da interação adsorvato/adsorvente, a heterogeneidade dos sítios; indicaram que o modelo que melhor se ajustou ao processo de adsorção de adenina nas montmorillonitas estudadas foi o modelo de Sips (FOO; HAMEED, 2010).

Nas Figuras 9, 10 e 11 são apresentadas as isotermas de Sips para adsorção de adenina nas montmorillonitas às temperaturas de 30, 45 e 60 °C, respectivamente. Para montmorillonita lavada, nas três temperaturas estudadas foi observada pouca diferença da capacidade de adsorção (q_{max}) de adenina adsorvida em água destilada (65,83; 58,03 e 60,85 mg g⁻¹), em relação a adenina adsorvida em solução de água do mar artificial 4,0 Ga (48,82; 58,23; 64,38 mg g⁻¹). Com o aumento da temperatura ocorreu a diminuição do q_{max} para montmorillonita agitada em água destilada, enquanto o efeito contrário foi observado para a adsorção de adenina agitada em solução de água do mar 4,0 Ga, que apresentou maiores valores de q_{max} .

Para montmorillonita modificada com Fe(III), os valores de q_{max} de adenina adsorvida em água destilada foram de 69,33, 57,65 e 66,91 mg g⁻¹ e de 60,75, 60,81 e 96,65 mg g⁻¹ para adenina adsorvida em solução de água do mar artificial 4,0 Ga para as temperaturas de 30, 45 e 60°C, sendo observado o aumento da capacidade adsorvativa do mineral com o aumento da temperatura na presença dos íons da água do mar.

Para as isotermas comparadas à mesma temperatura (Figuras 9, 10 e 11), os valores de q_{max} indicaram pequena diferença no processo de adsorção em água destilada, tanto para montmorillonita lavada, quanto para modificada com Fe(III), com resultado de 65,83 e 69,33 mg g⁻¹ para a temperatura de 30 °C, 58,03 e 57,65 mg g⁻¹ para a temperatura de 45 °C e de 60,85 e 66,91 para 60 °C (Figura 11).

A adenina agitada em solução água de mar 4,0 Ga indicou pequena influência dos íons presentes em solução no processo de adsorção em montmorillonita lavada e Fe³⁺-montmorillonita a 30 e 45 °C, com q_{max} calculado de 48,82 e 60,75 mg g⁻¹ para as isotermas de 30 °C, e 58,03 e 60,81 mg g⁻¹ para as isotermas de 45 °C; diferente do que foi observado para as isotermas de 60 °C, que apresentaram considerável diferença, com q_{max} 66,91 mg g⁻¹ para montmorillonita lavada e 96,65 mg g⁻¹ para Fe³⁺-montmorillonita.

Tabela 6. Parâmetros de isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich, Sips, Langmuir 2 sítios e Sips 2 sítios para adsorção de adenina dissolvida em água ultrapura em montmorillonita lavada

Modelo	30 °C				45 °C				60 °C			
	q _{max}	K	n	R ²	q _{max}	K	n	R ²	q _{max}	K	n	R ²
Langmuir	59,24	0,663	-	0,951	42,18	0,162	-	0,918	47,12	0,121	-	0,951
Freundlich	-	24,31	0,184	0,917	-	15,12	0,194	0,974	-	15,05	0,211	0,966
Sips	65,83	0,346	0,599	0,971	58,03	0,049	0,418	0,996	60,85	0,048	0,498	0,997
Langmuir	22,59	0,024	-	0,975	28,16	0,033	-	0,996	30,20	0,019	-	0,995
2 sítios	42,95	1,275			17,49	2,85			22,22	0,918		
Sips	35,06	2,044	2,825	0,979	38,53	0,042	0,698	0,997	2e-14	9e+5	29,14	0,997
2 sítios	28,14	0,040	1,283		10,47	3,832	8,498		60,85	0,048	0,498	

q_{max} (mg g⁻¹): capacidade máxima de adsorção; K (L mg⁻¹): afinidade entre adsorvato-adsorvente; n: constante empírica de Freundlich; R²: coeficiente de determinação. pH: 5-7. Os resultados apresentados são uma média de três experimentos (n=3).

Tabela 7. Parâmetros de isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich, Sips, Langmuir 2 sítios e Sips 2 sítios para adsorção de adenina dissolvida em água do mar artificial 4,0 Ga de adenina em montmorillonita lavada com água destilada

Modelo	30 °C				45 °C				60 °C			
	q _{max}	K	n	R ²	q _{max}	K	n	R ²	q _{max}	K	n	R ²
Langmuir	44,10	0,174	-	0,961	44,84	0,148	-	0,912	42,72	0,119	-	0,868
Freundlich	-	15,83	0,190	0,919	-	15,72	0,191	0,957	-	14,77	0,192	0,964
Sips	48,82	0,121	0,657	0,982	58,23	0,057	0,450	0,988	64,38	0,023	0,379	0,981
Langmuir	38,28	0,260	-	0,989	29,48	0,027	-	0,994	20,28	1,688	-	0,987
2 sítios	96,39	3e-4			19,30	1,998			27,74	0,017		
Sips	44,14	0,051	0,552	0,991	23,72	1,415	1,085	0,998	20,89	1,413	4,293	0,999
2 sítios	8,867	0,448	19,55		21,89	0,024	1,842		24,19	0,019	1,442	

q_{max} (mg g⁻¹): capacidade máxima de adsorção; K (L mg⁻¹): afinidade entre adsorvato-adsorvente; n: constante empírica de Freundlich; R²: coeficiente de determinação. pH: 5-7. Os resultados apresentados são uma média de três experimentos (n=3).

Tabela 8. Parâmetros de isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich, Sips, Langmuir 2 sítios e Sips 2 sítios para adsorção de adenina dissolvida em água destilada, em montmorillonita modificada com Fe(III) em água ultrapura

Modelo	30 °C				45 °C				60 °C			
	q _{max}	K	n	R ²	q _{max}	K	n	R ²	q _{max}	K	n	R ²
Langmuir	53,82	0,187	-	0,929	46,86	0,235	-	0,931	58,77	0,514	-	0,932
Freundlich	-	18,35	0,207	0,954	-	17,32	0,190	0,940	-	27,95	0,151	0,909
Sips	69,33	0,066	0,500	0,987	57,65	0,095	0,514	0,982	66,91	0,390	0,506	0,987
Langmuir	30,40	0,013	-	0,993	23,64	0,014	-	0,990	21,82	13,14	-	0,995
2 sítios	32,72	0,692			30,29	0,694			39,60	0,131		
Sips	44,39	0,026	0,783	0,998	57,65	0,095	0,514	0,981	47,34	0,191	0,867	0,994
2 sítios	19,87	1,115	3,209		2e-14	10,64	18,80		14,51	20,68	30,50	

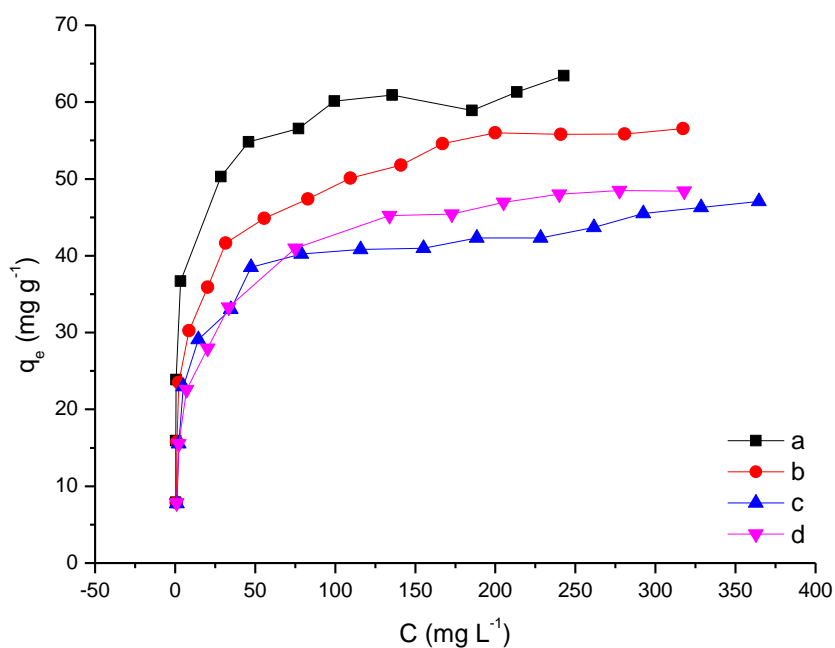
q_{max} (mg g⁻¹): capacidade máxima de adsorção; K (L mg⁻¹): afinidade entre adsorvato-adsorvente; n: constante empírica de Freundlich; R²: coeficiente de determinação. pH: 5-7. Os resultados apresentados são uma média de três experimentos (n=3).

Tabela 9. Parâmetros de isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich, Sips, Langmuir 2 sítios e Sips 2 sítios para adsorção de adenina dissolvida em água do mar artificial 4,0 Ga em montmorillonita modificada com Fe(III) em solução de água do mar artificial 4,0 Ga

Modelo	30 °C				45 °C				60 °C			
	q_{\max}	K	n	R ²	q_{\max}	K	n	R ²	q_{\max}	K	n	R ²
Langmuir	48,25	0,104	-	0,952	42,32	0,177	-	0,888	70,76	0,408	-	0,927
Freundlich	-	13,84	0,229	0,965	-	15,44	0,187	0,962	-	29,65	0,182	0,969
Sips	60,75	0,046	0,541	0,994	60,81	0,037	0,395	0,981	96,65	0,109	0,393	0,993
Langmuir	22,06	0,646	-	0,997	26,26	0,978	-	0,985	49,84	0,094	-	0,990
2 sítios	31,42	0,019			24,86	0,009			25,34	17,22		
Sips	29,21	0,023	1,360	0,999	39,43	0,223	0,742	0,989	100,5	0,003	0,233	0,994
2 sítios	21,08	0,755	1,721		6,96	0,006	4,451		28,76	0,256	0,823	

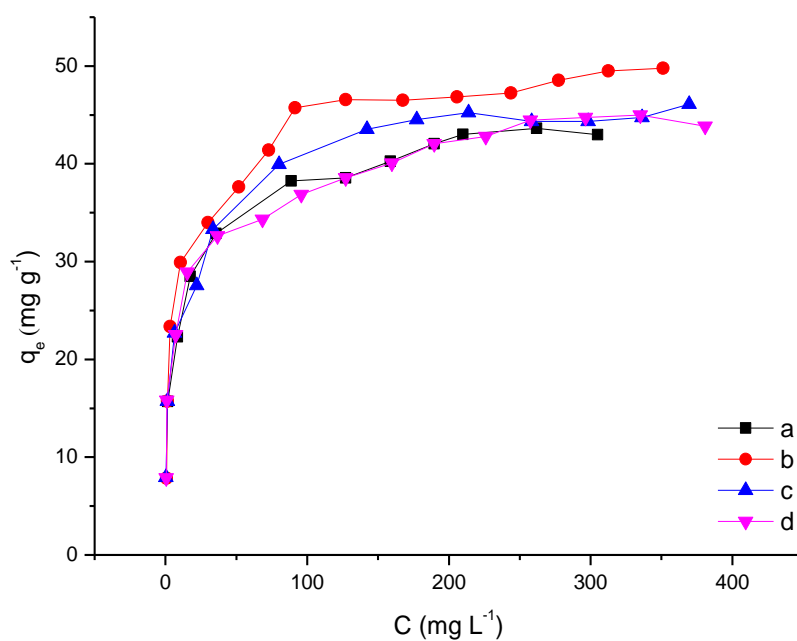
q_{\max} (mg g⁻¹): capacidade máxima de adsorção; K (L mg⁻¹): afinidade entre adsorvato-adsorvente; n: constante empírica de Freundlich; R²: coeficiente de determinação. pH: 5-7. Os resultados apresentados são uma média de três experimentos (n=3).

Figura 9. Isotermas de adsorção de adenina em montmorillonitas a 30°C



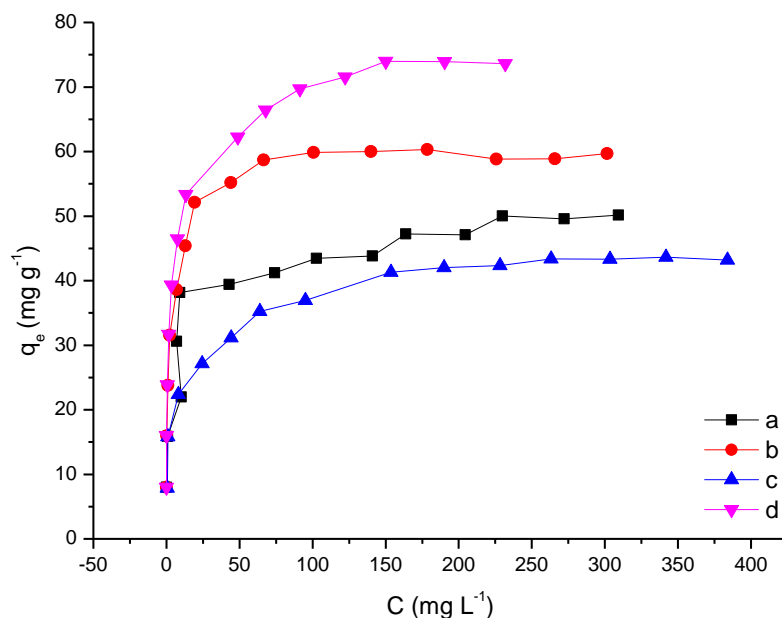
a. montmorillonita em água destilada; b. Fe³⁺-montmorillonita em água destilada;
c. montmorillonita em água do mar 4,0 Ga; d. Fe³⁺-montmorillonita em água do mar 4,0 Ga.

Figura 10. Isotermas de adsorção de adenina em montmorillonitas a 45°C



a. montmorillonita em água destilada; b. Fe³⁺-montmorillonita em água destilada;
c. montmorillonita em água do mar 4,0 Ga; d. Fe³⁺-montmorillonita em água do mar 4,0 Ga.

Figura 11. Isotermas de adsorção de adenina em montmorillonitas a 60°C



a. montmorillonita em água destilada; b. Fe³⁺-montmorillonita em água destilada; c. montmorillonita em água do mar 4,0 Ga; d. Fe³⁺-montmorillonita em água do mar 4,0 Ga.

O pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}) calculado para as montmorillonitas antes e após sua modificação, indicou que a adsorção do Fe(III) no argilomineral aumenta seu valor do pH_{pcz} de 1,60 para 1,96. Os experimentos deste estudo foram realizados sem ajuste de pH, numa faixa entre pH 5-7, portanto os argilominerais encontram-se carregados negativamente. A adenina é uma base nitrogenada que apresenta primeiro valor de pK_a em 4,6, desta forma encontra-se não carregada nessas condições experimentais.

Os dados do fator de separação (RL) calculados a partir do K de Langmuir para a adsorção de adenina agitada com as argilas em água destilada e em solução de água do mar 4.0 Ga são apresentados na Tabela 10 e 11. O RL indica a natureza da adsorção, que pode ser desfavorável quando $R_L > 1$, linear quando $R_L = 1$, favorável quando $0 < R_L < 1$, ou irreversível quando $R_L = 0$ (AYAWEI; EBELEGI; WANKASI, 2017).

Tabela 10. Fatores de separação (RL) de Langmuir para diferentes valores de concentração inicial de solução de adenina em água destilada adsorvida em montmorillonita lavada e Fe³⁺-montmorillonita

C _o / mg	Temperatura / °C						
	30		45		60		
	L ₋₁	Lav.	Fe ³⁺	Lav.	Fe ³⁺	Lav.	Fe ³⁺
40		0,0363	0,1179	0,1337	0,0962	0,1712	0,0464
80		0,0185	0,0627	0,0716	0,0505	0,0936	0,0237
120		0,0124	0,0427	0,0489	0,0342	0,0644	0,0160
160		0,0093	0,0323	0,0371	0,0259	0,0491	0,0120
200		0,0075	0,0260	0,0299	0,0208	0,0397	0,0096
240		0,0062	0,0218	0,0251	0,0174	0,0333	0,0080
280		0,0054	0,0187	0,0216	0,0150	0,0287	0,0069
320		0,0047	0,0164	0,0189	0,0131	0,0252	0,0060
360		0,0042	0,0146	0,0169	0,0117	0,0224	0,0054
400		0,0038	0,0132	0,0152	0,0105	0,0202	0,0048
440		0,0034	0,0120	0,0138	0,0096	0,0184	0,0044
480		0,0031	0,0110	0,0127	0,0088	0,0169	0,0040
520		0,0029	0,0102	0,0117	0,0081	0,0156	0,0037
560		0,0027	0,0095	0,0109	0,0075	0,0145	0,0035
600		0,0025	0,0088	0,0102	0,0070	0,0136	0,0032

Tabela 11. Fatores de separação (RL) de Langmuir para diferentes valores de concentração inicial de solução de adenina em água do mar 4,0 Ga adsorvida em montmorillonita lavada e Fe³⁺-montmorillonita

C _o / mg L.	Temperatura / °C					
	30		45		60	
	Lav.	Fe ³⁺	Lav.	Fe ³⁺	Lav.	Fe ³⁺
40	0,1256	0,1943	0,1445	0,1238	0,1736	0,0578
80	0,0670	0,1076	0,0779	0,0660	0,0951	0,0298
120	0,0457	0,0744	0,0533	0,0450	0,0654	0,0200
160	0,0347	0,0568	0,0405	0,0341	0,0499	0,0151
200	0,0279	0,0460	0,0327	0,0275	0,0403	0,0121
240	0,0234	0,0386	0,0274	0,0230	0,0338	0,0101
280	0,0201	0,0333	0,0236	0,0198	0,0291	0,0087
320	0,0176	0,0293	0,0207	0,0173	0,0256	0,0076
360	0,0157	0,0261	0,0184	0,0155	0,0228	0,0068
400	0,0142	0,0235	0,0166	0,0139	0,0206	0,0061
440	0,0129	0,0214	0,0151	0,0127	0,0187	0,0055
480	0,0118	0,0197	0,0139	0,0116	0,0172	0,0051
520	0,0109	0,0182	0,0128	0,0107	0,0159	0,0047
560	0,0102	0,0169	0,0119	0,0100	0,0148	0,0044
600	0,0095	0,0158	0,0111	0,0093	0,0138	0,0041

Os R_L apresentados na Tabela 10 mostraram que o aumento da concentração de adenina em água destilada favorece o processo de adsorção na argila lavada e Fe^{3+} -montmorillonita. Para a argila lavada, o aumento da temperatura elevou os valores de R_L . Para a Fe^{3+} -montmorillonita o R_L diminuiu com o aumento da temperatura, com valores mais próximos de 0.

De acordo com a Tabela 11, o aumento da concentração de adenina em água do mar 4.0 Ga também favorece o processo de adsorção. Com o aumento da temperatura, os valores de R_L para adenina adsorvida na Fe^{3+} -montmorillonita indicaram vantagem na adsorção quando comparados a montmorillonita lavada, pois apresentaram valores mais próximos de 0.

4.1.6 Parâmetros termodinâmicos

A Tabela 12 apresenta os parâmetros termodinâmicos calculados para a adsorção de adenina nas diferentes montmorillonitas estudadas. Os valores de ΔG_{ads} negativos, observados para todas as amostras, indicam que o processo de adsorção de adenina no argilomineral lavado e modificado é espontâneo e favorável, e que o aumento da temperatura pouco influencia o valor de ΔG_{ads} , exceto no caso da adenina adsorvida em Fe^{3+} -montmorillonita em solução de água do mar artificial 4,0 Ga à 60°C.

A variação de entalpia de adsorção (ΔH_{ads}) negativa calculada para o processo de adsorção de adenina em montmorillonita lavada com água destilada, $\Delta H_{ads} = -6,28 \text{ KJ mol}^{-1}$, aponta que o processo de adsorção é exotérmico, já os valores de ΔH_{ads} positivos calculados para as demais amostras, refletem processos de adsorção endotérmicos. Para adenina em solução de água do mar artificial 4,0 Ga agitada com montmorillonita lavada, a entalpia calculada foi de $\Delta H_{ads} = +0,98 \text{ KJ mol}^{-1}$. Para as adsorções nas argilas modificadas com Fe(III) os resultados indicaram processos ainda mais endotérmicos, com $\Delta H_{ads} = +3,53 \text{ KJ mol}^{-1}$ para adenina em água destilada e de $\Delta H_{ads} = +12,56 \text{ KJ mol}^{-1}$ para adenina em solução de água do mar artificial 4.0 Ga.

Tabela 12. Parâmetros termodinâmicos para adsorção de adenina dissolvida em água ultrapura e água do mar artificial 4,0 Ga em montmorillonita modificada

Mineral	T(°C)	$\Delta G_{ads}/ \text{KJ mol}^{-1}$	$\Delta H_{ads}/ \text{KJ mol}^{-1}$	$\Delta S_{ads}/ \text{J mol}^{-1}$
Mon lav água ultrapura	30	-10,43		
	45	-10,45	-6,28	+13,51
	60	-10,84		
Mont + Fe³⁺ água ultrapura	30	-10,08		
	45	-10,20	+3,53	+44,83
	60	-10,40		
Mon lav S.W.	30	-9,60		
	45	-9,65	+0,96	+34,83
	60	-9,69		
Mont + Fe³⁺ S.W.	30	-9,90		
	45	-10,29	+12,56	+73,32
	60	-12,10		

Mont lav: montmorillonita lavada. Mont + Fe³⁺: montmorillonita modificada com Fe(III). S.W.: água do mar artificial 4,0 Ga. ΔG : Energia de Gibbs. ΔH : Entalpia do sistema. ΔS : Entropia do sistema. Os resultados apresentados são uma média de três experimentos (n=3).

Os valores positivos de entropia, ΔS_{ads} , indicaram o aumento da desordem do sistema na presença dos íons da água do mar artificial 4.0 Ga e dos íons Fe³⁺ provenientes da modificação da montmorillonita, sendo observada maior contribuição entrópica para o processo de adsorção de adenina em Fe³⁺-montmorillonita em solução de água do mar artificial 4.0 Ga.

5 DISCUSSÃO

A modificação da montmorillonita com sais de ferro foi observada inicialmente pela mudança de coloração do argilomineral, que passou de branco acinzentado para as colorações esverdeada e amarelada, para Fe(II) e Fe(III), respectivamente. A confirmação da presença dos íons Fe^{3+} foi avaliada através da reação com o íon tiocianato SCN^- , em que foi possível observar a presença dos íons Fe^{3+} nas amostras através da formação do complexo $[\text{Fe}(\text{NSC})_2]^+$ (BERG; MAEDER; CLIFFORD, 2016).

De acordo com teoria do campo cristalino, a coloração avermelhada observada para o complexo formado entre o Fe^{3+} e o SCN^- é explicada pelas transições eletrônicas que ocorrem no desdobramento dos orbitais do Fe(III) devido a ligação com o íon SCN^- , em que o Fe^{3+} (ácido duro de Pearson) se liga ao SCN^- através do átomo de N (HUANG; LI; SUMNER, 2011; SHRIVER et al., 2006).

O método de identificação foi utilizado também para avaliar oxidação de ferro Fe^{2+} à Fe^{3+} e os resultados indicaram a presença de íons Fe^{3+} em todas as amostras modificadas. Os íons Fe^{2+} formam complexos hexahidratados de coloração esverdeada ($[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$), o que explicou a coloração inicial da montmorillonita agitada com solução de Fe(II), que sofreu alteração para cinza alaranjado com a exposição ao ar ao longo do tempo (CLUGSTON; FLEMMING, 2013).

A metodologia de modificação da montmorillonita com sais de ferro se deu em meio aquoso, a fim de considerarmos as condições experimentais para estudos de química prebiótica. Em outros trabalhos de modificação da montmorillonita, após a sorção do metal na argila, o material é calcinado. Nguyen-Thanha, Block e Badosz (2005), modificaram a Na-montmorillonita utilizando solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ FeCl_3 . No entanto, o mineral modificado foi calcinado a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, o que levou à resultados distintos dos que foram observados neste trabalho.

Os dados de difratometria de raios-X (DRX), obtidos através do tratamento das amostras orientadas com e sem etilenoglicol foram estudados a fim de melhor entender a variação dos espaços entre as camadas dos minerais. De acordo com Castro et al. (2019), os valores esperados para as distâncias interplanares do plano basal d_{001} das montmorillonitas são de 12 a 15 Å para o argilomineral natural; 10 Å para o calcinado; e 16 a 18 Å para o argilomineral glicolado. Este resultado foi confirmado pelos difratogramas, que indicaram distâncias interplanares entre 15,5 e

15,6 Å para as amostras antes do tratamento com etilenoglicol, e entre 16,7 e 17,3 Å após o tratamento.

Baú et al. (2020) demonstraram que para montmorillonita agitada com água destilada e montmorillonita agitada com água do mar (4,0 Ga), a distância interplanar aumentou de 12,8 Å até 17,1 Å após a introdução do etilenoglicol. Sendo assim, caso o ferro entrasse nas regiões intercamadas, não seria observada expansão com o etilenoglicol, o que nos leva a concluir que a adsorção de ferro ocorre na superfície do mineral e não em suas regiões intercamadas.

A maior expansão do plano d_{001} foi observada para a amostra modificada com Fe(III). Quando os cátions são adsorvidos em mesma proporção, uma maior expansão deveria ser observada para os cátions de Fe^{2+} , devido ao raio iônico do Fe^{2+} (0,78 Å) ser maior se comparado ao raio do Fe^{3+} (0,66 Å) (PERSSON, 2010). No entanto, o contrário é observado; o que pode ser mais um indício da oxidação do Fe(II).

Para os resultados de espectroscopia Mössbauer, a diferença nos valores observados de porcentagem de área dos espectros indicaram a oxidação de Fe(II) em quase sua totalidade. A espectroscopia Mössbauer é uma técnica sensível a materiais magnéticos que utiliza radiação gama e permite a determinação da valência de íons em determinados sítios cristalinos (PIRES, 2014).

Considerando a porcentagem de Fe_2O_3 (5,2%) na composição da montmorillonita sem tratamento, após as amostras serem agitadas em água destilada (lavadas) e modificadas com sais de ferro a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, o pequeno aumento da massa de íons Fe^{3+} pode ser atribuído a oxidação de íons Fe^{2+} nas amostras. Corroborando com os resultados de DRX, os resultados indicam que interação ocorre com a superfície do mineral, que pode ter seus sítios (antes ocupados por outros centros metálicos) substituídos pelo ferro após a lavagem da montmorillonita.

A diminuição da área superficial observada pelas isotermas de adsorção/dessorção de N_2 , pode ocorrer devido a dois mecanismos: i) os cátions podem interagir com a superfície do mineral, tornando inacessível entrada do N_2 ; ou ii) os cátions podem impedir a entrada do N_2 através do bloqueio dos poros de menor raio. O segundo mecanismo poderia justificar a diminuição do volume do poro que foi observado na Tabela 3 (WANG et al., 2004).

A fim de fornecer informações a respeito da estrutura da montmorillonita e confirmar a sorção de adenina nos argilominerais lavado e modificado com ferro, foi utilizada a técnica de espectroscopia de infravermelho (FT-IR). As bandas observadas nos espectros FT-IR confirmaram a estrutura do mineral e não indicaram bandas referentes ao ferro. A banda referente ao estiramento $C\equiv N$ do íon tiocianato foi detectada no espectro da Fe^{3+} -montmorillonita. Este dado pode nos levar a concluir que os íons SCN^- complexam com os íons Fe^{3+} na superfície cristalina da montmorillonita.

A presença da adenina foi confirmada principalmente através da banda detectada em 1667 cm^{-1} , atribuída ao bending do NH_2 no plano. A adenina apresenta ainda uma banda na região de 1626 cm^{-1} (estiramento $C=C$) e a montmorillonita apresenta banda em 1629 cm^{-1} atribuída a água de hidratação da argila, portanto, este dado deve ser considerado ao analisar o estiramento $C=C$ da adenina (ANIZELLI et al., 2014, VILLAFANE-BARAJAS et al., 2018). Não foram observadas diferenças nos espectros das montmorillonitas estudadas para adsorção de adenina suspensa em água destilada e em água do mar artificial 4,0 Ga.

A montmorillonita apresenta carga negativa, efeito que ocorre devido à substituição de cátions nas folhas tetraédricas e principalmente nas folhas octaédricas da argila, fornecendo uma carga negativa entre 0,2 e 0,5 eV. A carga da camada é compensada pela introdução de cátions intercalares intercambiáveis, geralmente em sua forma hidratada (KRUPSKAYA et al., 2017). De acordo com o pH_{pcz} das argilas lavada (pH_{pcz} 1,60) e modificada com Fe(III) (pH_{pcz} 1,96), estas se encontram carregadas negativamente na faixa de pH estudada (pH 5-7).

Portanto, um dos mecanismos de adsorção de adenina deve ocorrer provavelmente por meio de interação fraca, do tipo van der Waals, em que o grupo NH_2 da base adsorve nas regiões intercamadas da montmorillonita, o que é influenciado pela presença dos íons Fe^{3+} . Esta observação pode ser feita devido aos valores de pH serem superiores ao primeiro pK_a da adenina (4,6), que adsorve nas intercamadas da montmorillonita via interação eletrostática apenas quando está carregada positivamente (ANIZELLI et al., 2014; BENETOLI et al., 2008; CARNEIRO et al., 2011b).

A modificação do mineral com cátions de Fe(III) promove o aumento de cargas positivas no sistema. O aumento das cargas positivas leva a formação de complexo entre a adenina e a Fe^{3+} -montmorillonita, através da interação do cátion

com os heteroátomos dos anéis da adenina (WINTJENS et al., 2000). A troca catiônica entre adenina e o ferro explicariam, portanto, o aumento da adsorção de adenina nas amostras modificadas, o que também pode ser observado através dos resultados obtidos para o modelo de isoterma de Langmuir. Em solução de água do mar artificial 4,0 Ga esse efeito se mostrou ainda maior, devido a quantidade de íons disponíveis (LAILACH et al., 1968, LAILACH; BRINDLEY, 1969).

Miglione, Ugliengo e Sodupe (2009), investigaram a adsorção de adenina e outras bases nitrogenadas na superfície externa de montmorillonita modificada com sódio. Segundo os autores, a interação entre bases nitrogenadas e o mineral modificado pode ser direta: a) com os átomos de oxigênio da superfície da montmorillonita; ou b) com o cátion Na^+ . Para os cálculos de energia de adsorção foram consideradas orientações paralelas e ortogonais ao plano da superfície do mineral. A interação face-a-face pareceu ser o modo preferido de adsorção da adenina devido à contribuição dispersiva, sendo a contribuição catiônica menor do que esta.

Villafañe-Barajas et al. (2018) realizaram simulações computacionais para obter informações à respeito das interações entre moléculas orgânicas, íons inorgânicos e o mineral modificado com sódio. Os modelos de dinâmica molecular indicaram que a interação entre a Na^+ -montmorillonita e a adenina diminui na presença de altas concentrações de sais, o que é explicado pela competição entre os íons e a adenina pelos sítios disponíveis na superfície da argila. Os resultados chamam atenção para o possível papel que a composição de sais dos oceanos primitivos teria desempenhado nos processos de sorção (VILLAFAÑE-BARAJAS et al., 2018).

De acordo com os valores de R^2 e dos resultados para os parâmetros k e n , que indicam a interação entre o adsorvato e o adsorvente, além da heterogeneidade dos sítios de adsorção; o modelo que melhor descreveu o processo de adsorção de adenina sobre as argilas estudadas foi o modelo de Sips.

Apesar dos valores de RMSE indicados na Tabela 5 apontarem para um bom ajuste para os modelos de Langmuir e Sips dois sítios, com R^2 próximos de 1, os erros calculados durante modelagem dos parâmetros indicaram uma melhor resposta para o modelo de Sips. O aumento das variáveis nos diferentes modelos de isoterma acarreta o aumento do erro calculado, o que ocorreu neste estudo, desta forma os modelos para dois sítios de adsorção não foram considerados.

No modelo de Freundlich, o coeficiente “n” é um indicativo da heterogeneidade da superfície, sendo mais heterogênea quanto mais próximo de zero for o valor deste parâmetro (NASCIMENTO et al., 2014). Os coeficientes de determinação indicaram que não houve boa adequação a esse modelo, descartando a possibilidade de adsorção com grande heterogeneidade. Os valores de “n” obtidos pelas isotermas de Sips, são um indicativo de que a adsorção ocorre com distribuição maior de sítios homogêneos, para os experimentos realizados em suspensão de adenina em água destilada, e com distribuição maior em sítios heterogêneos para os experimentos realizados em suspensão de adenina em água do mar (4,0), com valores mais próximos de zero para a Fe³⁺-montmorillonita.

O aumento da temperatura pode aumentar significativamente a Energia de Gibbs (ΔG_{ads}) em processos de adsorção endotérmicos (ΔH_{ads}). No entanto, o fator entrópico (ΔS_{ads}), que indica o grau de desordem do sistema, é determinante para classificar o sistema como espontâneo ($\Delta G_{ads} < 0$) ou não espontâneo ($\Delta G_{ads} > 0$). Para adenina em água destilada, o processo de adsorção observado pode ser considerado exotérmico, devido a diminuição da adsorção com o aumento da temperatura. Na presença dos íons da água do mar (4,0 Ga) se observa o contrário, a adsorção da base aumenta com o aumento da temperatura, tornando o processo endotérmico.

Para todos os casos há aumento da entropia do sistema para a modificação da montmorillonita com ferro, o que pode indicar elevada coordenação da água nos centros de ferro do argilomineral. Uma vez adsorvida a adenina, as moléculas de água voltam-se ao sistema aumentando a desordem. Quando em água do mar (4,0 Ga), esse processo é favorecido. Podendo ser pela entrada de sais na superfície e saída de mais moléculas de água ao meio. Pelos valores baixos de entalpia também pode-se confirmar que o processo de adsorção é de complexo de esfera externa (FUKUSHI et al., 2013).

Quanto aos valores de Energia de Gibbs, o processo de adsorção é espontâneo e favorável. O sistema Fe³⁺-montmorillonita em água do mar (4,0) é o mais sensível a temperatura, muito provável em função do tipo de interação que ocorre entre o argilomineral e a base nitrogenada. Isso mostra que tanto o ferro quanto os íons presentes na água do mar artificial 4,0 Ga interferem positivamente na adsorção. A adsorção de adenina é favorecida mesmo na ausência dos íons da

água do mar (4,0). Sendo assim, acredita-se que a modificação com o metal ferro contribui para a adsorção de adenina na montmorillonita.

5.1 Relevância para a Química Prebiótica

O ferro é um dos elementos químicos de maior abundância na crosta terrestre. Por estar presente nos sistemas geoquímicos e mineralógicos, representa uma importante fonte sobre a composição química dos oceanos da Terra primitiva. Do ponto de vista prebiótico, acredita-se que houvesse grande disponibilidade de íons Fe^{2+} nos oceanos e que atmosfera era predominantemente redutora. Os íons Fe^{3+} poderiam ser provenientes da oxidação do Fe^{2+} pela radiação UV ou pelo peróxido de hidrogênio formado no gelo (BRATERMAN et al., 1983). Além disso, condições de temperaturas variando de 300 ° C a 350 ° C, pressões variando de 10 MPa a 25 Mpa, com pH alcalino, variando de 9,5 a 14, também poderiam ter oxidado o Fe^{2+} à Fe^{3+} (BASSEZ, 2018). Desta forma, tanto Fe^{2+} quanto Fe^{3+} poderiam ter contribuído para a evolução química. Esta possibilidade justifica o estudo prebiótico de modificação de minerais com esses íons.

A montmorillonita foi escolhida por representar um dos minerais presentes no planeta no período Hadeano (4,6 Ga), período de formação do planeta que não se têm registros de formas de vida (HAZEN et al., 2008). Para melhor representar o ambiente primitivo, os ensaios foram realizados em solução água do mar artificial (4,0 Ga). A composição de sais para esta solução considera grandes concentrações de íons Mg^{2+} e SO^{4-} em comparação à água do mar dos oceanos atuais, que apresentam concentrações elevadas de Cl^- e Na^+ . As altas concentrações de Mg^{2+} e SO^{4-} foram determinadas com base na concentração de íons presentes na água do lago Tagish no Canadá, onde foi encontrado em o meteorito Tagish Lake em 2000, um condrito carbonáceo que forneceu informações importantes sobre a composição e evolução dos oceanos primitivos.

A adenina foi escolhida por representar uma das biomoléculas mais importantes presente nos sistemas vivos. A adsorção de bases nitrogenadas em minerais é muito investigada em estudos de Química Prebiótica, principalmente pelo

papel que desempenham. Esta base já foi adsorvida em diversos minerais primitivos, no entanto, em diferentes condições experimentais as deste estudo.

A pré-adsorção de íons na argila melhorou sua capacidade adsortiva frente à adenina em diferentes temperaturas e as reações foram favorecidas pela entropia do sistema, que aumentou na presença dos íons Fe^{3+} e íons da água do mar (4.0 Ga). Seriam, então, através de sistemas como este, que a química teria evoluído até o desenvolvimento das primeiras formas de vida? A busca por respostas à perguntas como esta é que nos torna mais próximos de entender como a vida surgiu.

6 CONCLUSÃO

O estudo de adsorção de adenina em montmorillonitas lavada e modificada com ferro se deu em condições de Química Prebiótica, considerando-se, por exemplo, a temperatura e a concentração das soluções utilizadas. A modificação da montmorillonita com sais de Fe(II) e Fe(III) foi investigada e os resultados apontaram para a oxidação do Fe(II).

Os resultados da análise textural indicaram a diminuição da área superficial após a introdução dos íons ferro na montmorillonita lavada, com diminuição do volume de poro. O que está de acordo com os difratogramas de raios-X e espectros Mössbauer, que apontaram para adsorção de ferro na superfície do mineral e não em suas regiões intercamadas.

Os dados de espectroscopia FT-IR confirmaram a estrutura da montmorillonita e não indicaram bandas características de ferro. As bandas características da adenina foram observadas através do deslocamento da banda de água de hidratação das montmorillonitas para as duas suspensões de adenina estudadas (em água destilada e em solução de água do mar 4,0 Ga). Verificou-se que o processo de adsorção de adenina pode ocorrer tanto nas regiões intercamadas quanto na superfície do mineral, com contribuição significativa dos íons presentes em solução.

Para as isotermas nas temperaturas de 30, 45 e 60 °C, o modelo de isoterma de Sips foi o que melhor se ajustou ao processo de adsorção de adenina, com maior valor de q_{\max} observado para a adsorção da base nitrogenada em Fe³⁺-montmorillonita, para a suspensão em solução de água do mar (4,0 Ga).

De acordo com os parâmetros termodinâmicos calculados, o processo de adsorção foi classificado como espontâneo e favorável para todos os sistemas. Em todos os casos foi observada significativa contribuição entrópica, principalmente nas argilas modificadas, que pode ser explicado pela coordenação das moléculas de água com os centros de ferro da montmorillonita.

Acredita-se que o maior valor de Energia de Gibbs para a isoterma de adsorção de adenina em Fe³⁺-montmorillonita à 60°C se deu pela contribuição dos íons Fe³⁺ e íons presentes na água do mar artificial 4,0 Ga.

REFERÊNCIAS

- ADEYEMO, A. A.; ADEOYE, I. O.; BELLO, O. S. REVIEW ARTICLE Adsorption of dyes using different types of clay: a review. **Applied Water Science**, v. 7, n. 2, p. 543–568, 2015.
- AHMAD, A. A.; HAMEED, B.H.; AZIZ, N. Adsorption of direct dye on palm ash: kinetic and equilibrium modeling. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, p. 70-76, 2007.
- ANIZELLI, P. R.; BAÚ, J. P. T.; NABESHIMA, H. S.; DA COSTA, M. F.; DE SANTANA, H.; ZAIA, D. A. M. An experimental and theoretical vibrational study of interaction of adenine and thymine with artificial seawaters: A prebiotic chemistry experiment. **Spectrochimica Acta Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 126, p. 184-196, 2014.
- AYAWEI, N.; EBELEGI, A.N.; WANKASI, D. Modelling and interpretation of adsorption isotherms. **Journal of Chemistry**. v. 2017, p. 1-11, 2017.
- BASSEZ, M. P. Water near its supercritical point and at alkaline pH for the production of ferric oxides and silicates in anoxic conditions. A new hypothesis for the synthesis of minerals observed in banded iron formations and for the related geobiotropic chemistry inside fluid inclusions. **Origins of Life and Evolution of the Biosphere**, v. 48, p. 289-320, 2018.
- BAÚ, J. P. T.; CARNEIRO, C. E. A.; SOUZA JUNIOR, I. G.; SOUZA, C. M. D.; COSTA, ANTONIO C. S.; MAURO, E.; ZAIA, C. T. B. V.; CORONAS, J.; CASADO, C.; 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. **Origins of Life and Evolution of the Biosphere**, v. 42, p. 19-29, 2012.
- BAÚ, J. P. T.; ANIZELLI, P. R.; DE SANTANA, HENRIQUE; COSTA, M. F. DA; ZAIA, DIMAS A. M. An experimental and theoretical vibrational study of interaction of adenine and thymine with artificial seawaters: A prebiotic chemistry experiment. **Vibrational spectroscopy**, v. 101, p. 92-99, 2019.
- BAÚ, J.; VILLAFAÑE-BARAJAS, S.; COSTA, A. C. S. DA; NEGRON-MENDOZA, A.; COLÍN-GARCIA, M. ZAIA, D. A. M. Adenine Adsorbed onto Montmorillonite Exposed to Ionizing Radiation: Essays on Prebiotic Chemistry. **Astrobiology**. v. 20, n. 2, p. 26-38, 2020.
- BERG, K. de; MAEDER, M.; CLIFFORD, S. A new approach to the equilibrium study of iron(III) thiocyanates which accounts for the kinetic instability of the complexes particularly observable under high thiocyanate concentrations. **Inorganica Chimica Acta**, v. 445, p.155-159, abr. 2016.
- BERNAL, J. D. **The Physical Basis of Life**. Routledge and Kegan Paul: London, 1951.

BENETOLI, L. O. B.; DE SOUZA, C. M. D.; DA SILVA, K. L.; DE SOUZA, I. G. JR; DE SANTANA, H., PAESANO, A. JR; DA COSTA, A. C. S.; ZAIA, C. T. B. V.; ZAIA, D. A. M. Amino Acid Interaction with and Adsorption on Clays: FT-IR and Mössbauer Spectroscopy and X-ray Diffractometry Investigations. **Origins of Life and Evolution of Biospheres**, v. 37, n. 6, p.479-493, 20 jun. 2007.

BENETOLI, L. O. B. ; 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. **Monatshefte für Chemie**, v. 139, p. 753-761, jul. 2008.

BRATERMAN, P. S., CAIRNS-SMITH, A. G., SLOPER, R. W. Photo oxidation of hydrated Fe²⁺ significance for banded iron formations. **Nature**, v. 303, p. 163-164, 1983.

BROWN, E.; COLLING, A.; PARK, D.; PHILLIPS, J.; ROTHERY, D; WRIGHT, J. **Seawater: Its Composition, Properties and Behavior**. The Open University: Oxford, 2004.

CARNEIRO, C. E. A.; SANTANA, H. DE ; CASADO, C. ; CORONAS, J.; ZAIA, D. A.M. ; ZAIA, D. A. M. Adsorption of Amino Acids (Ala, Cys, His, Met) on Zeolites: Fourier Transform Infrared and Raman Spectroscopy Investigations. **Astrobiology** (Larchmont), v. 11, p. 409-418, 2011a.

CARNEIRO, C. E. A.; BERNDT, G.; DE SOUZA JUNIOR, I.G.; DE SOUZA, C.M.D.; PAESANO JUNIOR, A.; DA COSTA, A. C. S.; DI MAURO, E.; DE SANTANA, H.; ZAIA, C.T.B.; 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. **Origins of Life and Evolution of Biospheres**, v. 41, n. 5, p. 453-468, out. 2011b.

CARNEIRO, C. E. A.; MACHADO, C. F. C; DE SOUZA, I. G. JR; PAESANO, A. JR.; DI MAURO, E.; DA COSTA, A. C. S., DE SOUZA, C. M. D.; DE SANTANA, H.; ZAIA, D. A. M. Modification of montmorillonite with sodium sulfide for prebiotic chemistry studies: Characterization using spectroscopy methods and X-ray diffractometry. **Applied Clay Science**, v. 86, p. 18-22, out. 2013.

CASTRO, L. F.; BRANDÃO, V. S.; BERTOLINO, L. C.; DE SOUZA, W. F. L.; TEIXEIRA, V. G. Phosphate Adsorption by Montmorillonites Modified with Lanthanum/Iron and a Laboratory Test using Water from the Jacarepaguá Lago on (RJ, Brazil). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 3, p. 641-657, 2019.

CHEN, Y. L.; YANG, D. P. **Mössbauer effect in lattice dynamics**: experimental techniques and applications. Weinheim - De: Wiley-VCH, 2007.

CHEN, F. XIONG; ZHOU, C. RONG; LI, G. PENG; PENG, F. FEI. Thermodynamics and kinetics of glyphosate adsorption on resin D301. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. S1665–S1669, 2016.

CLEAVES, H. J.; SCOTT, A. M.; HILL, F. C.; LESZCZYNSKI, J.; SAHAI, N.; HAZEN, R. Mineral-organic interfacial processes: potential roles in the origins of life. **Chemical Society Reviews**, v. 41, p. 5502, 2012.

CLUGSTON, M.; FLEMMING, R. **Advanced Chemistry**. 2 ed. Oxford: Oxford University Press, 2013.

DE DUVE, C. **A guided tour of the living cell**. New York: American Scientific / Rockefeller University Press, 1984.

DE RONDE, C. E. J.; CHANNER, D. M. D.; FAURE, K.; BRAY, C. J.; SPOONER, E. T. C. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 61, p. 4025-4042, 1997.

DE SANTANA, H; VIEIRA, K. E.; ZAIA, C. T. B. V.; ZAIA, D. A. M. Estudo da reação entre tiocianato de amônio e Fe (II) ou Fe (III) utilizando a espectroscopia no infravermelho: um experimento de química prebiótica. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 31, n. 1, p. 15-21, jan./jun. 2010.

DO, D. D. **Adsorption Analysis: equilibria and kinetics**. Imperial College Press: London, 1998.

FERRIS, J. P; JOSHI, P. C.; EDELSON, E. H.; LAWLESS, J. G. HCN: A plausible source of purines, pyrimidines and amino acids on the primitive earth. **Journal of Molecular Evolution**, v. 11, n. 4 p. 293-311, 1978.

FERRIS, J. P. Mineral catalysis and prebiotic synthesis: montmorillonite catalyzed formation of RNA. **Elements**, v.1, n.3, p. 145-149, jun. 2005.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**. v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010.

FUKUSHI, K.; AOYAMA, K.; YANK, C.; KITADAI, N.; NAKASHIMA, S. Surface complexation modeling for sulfate adsorption on ferrihydrite consistent with in situ infrared spectroscopic observations. **Applied Geochemistry**, v. 36, p.82-103, 2013.

GALANTE, D.; RODRIGUES, F. **Origem da vida**. In: Varios autores. Astrobiologia [livro eletrônico]: uma ciência emergente. Edição IAG/USP. São Paulo: Tikinet, 2016.

GREENBERG, A. **Uma breve história da química**. São Paulo: Edgard Bluncher, 2009.

HASHIZUME, H.; VAN DER GAAS, S.; THENG, A. K. G. Adsorption of adenine, cytosine, uracil, ribose, and phosphate by Mg-exchanged montmorillonite. **Clay Minerals**, v. 45, p. 469-475, mai. 2010.

HAZEN, R. M.; PAPINEAU, D.; BLEEKER, W.; DOWNS, R. T.; FERRY, F.; MCCOY, T.; SVERJENSKY, D.; YANG, H. Mineral evolution. **American Mineralogist**, v. 93, p. 1693-1720, 2008.

HUA, L. L.; KOBAYASHI, K.; OCHIAI, E. I.; GEHRKE, C. W.; GERHARDT, K. O.; PONNAMPERUMA, C. Identification and quantification of nucleic acid bases in carbonaceous chondrites. **Origins of Life and Evolution of the Biosphere**, v. 16, p. 226-22, 1995.

HUANG, P. M.; LI, Y.; SUMNER, M. E. **Handbook of Soil Sciences: Properties and Processes**. 2 ed. New York: CRC Press, 2011.

IQUBAL, M. A.; SHARMA, R.; KAMALUDDIN; JHEETA, S. Synthesis of Nucleic Acid Bases by Metal Ferrite Nanoparticles from a Single Carbon Atom Precursor Molecule: Formamide. **Origins of Life and Evolution of Biospheres**, v. 49, p. 147-162, 2019.

IZAWA, M. R. M.; NESBIT, H. W.; MACRAE, N. D.; HOFFMAN, E. L. Composition and evolution of the early oceans: Evidence from the Tagish Lake meteorite. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 298, p. 443–449, 2010.

KNAUTH, L. P.; LOWE, D. R. High Archean climatic temperature inferred from oxygen isotope geochemistry of cherts in the 3.5 Ga Swaziland Supergroup, South Africa. **Bulletin of the Geological Society of America**, v. 115, n. 5, p. 566-580, 2003.

KRUPSKAYA, V. V.; ZAKUSIN, S. V.; TYUPINA, E. A.; DORZHIEVA, O. V.; ZHUKHLISTOV, A. P.; BELOUSOV, P. E.; TIMOFEEVA, M. N. **Experimental Study of Montmorillonite Structure and Transformation of Its Properties under Treatment with Inorganic Acid Solutions**. *Minerals*, v. 7, n. 49, 2017.

LAILACH, G. E.; BRINDLEY, G. W. Specific co-absorption of purines and pyrimidines by montmorillonite (Clay-organic studies XV). **Clays and Clay Minerals**, v. 17, p. 95-100, 1969.

LAILACH, G. E.; THOMPSON, T. D.; BRINDLEY, G. W. Absorption of pyrimidines, purines, and nucleosides by Co-, Ni-, Cu-, and Fe(III) montmorillonite (clay-organic studies XIII). **Clays and Clay Minerals**, v. 16, n. 4, p. 295–301, 1968.

LEVINSKY, A. **Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis**. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2006.

LEVY, M.; MILLER, S. L.; BRINTON, K.; BADA, J. L. Prebiotic Synthesis of Adenine and Amino Acids Under Europa-like Conditions. **Icarus**, v. 145, n. 2, p. 609-613, 2000.

MIGNON, P.; UGLIENGO, P.; SODUPE, J. Theoretical Study of the Adsorption of RNA/DNA Bases on the External Surfaces of Na⁺-Montmorillonite. **Journal of Physical Chemistry**, v. 113, p. 13741–13749, 2009.

MILLER, S. L. A Production of Amino Acids under Possible Primitive Earth Conditions. **Science**, v. 117, n. 3046, p. 528, 1953.

MILLER, S. L. Organic compound synthesis on the Primitive Earth. **Science**, v. 130, n. 3370, p. 245-251, 1959.

MIYAKAWA, S.; YAMANASHI, H.; KOBAYASHI, K.; CLEAVES, H. J.; MILLER, S. L. Prebiotic synthesis from CO atmospheres: Implications for the origins of life. **Proceedings Of The National Academy Of Sciences**, v. 99, n. 23, p. 14628-14631, out. 2002.

MOORE, D. M.; REYNOLDS JR., D.C. **X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals**. 2 ed. New York: Oxford University Press, 1997.

MAZUCHELI, J.; ACHCAR, J. A. Algumas considerações em regressão não linear. **Acta Scientiarum**, v. 24, p. 1761-1770, 2002.

NASA. **About Life Detection**. Astrobiology at NASA: life in the universe. Disponível em: <<https://astrobiology.nasa.gov/research/life-detection/about/>>. Acesso em: 21 jun. 2019.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Imprensa Universitária: Fortaleza, 2014.

NGUYEN-THANH, D.; BLOCK, K. BANDOSZ, T. J. Adsorption of hydrogen sulfide on montmorillonites modified with iron. **Chemosphere**, v. 59, p. 343-353, 2005.

ORÓ, J. Synthesis of adenine from ammonium cyanide. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 2, n. p. 407-412, 1960.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R., DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, p. 213-226, 2008.

PEREIRA, R. C.; SAMULEWSKI, R. B.; ZAIA, D. A. M. Adenine and thymine effect on quartz dissolution at different artificial seawaters. **Orbital: The Electronic Journal Of Chemistry**, v. 10, p. 446-452, 2018.

PERSSON, I. Hydrate metal ions in aqueous solution: how regular are their structures? **Pure Applied Chemistry**, v. 82, n. 10, p. 1901-1917, 2010.

PINTI, D. The origin and evolution of the oceans. In: Barbier, B; Martin, H.; Reisse, J. **Lectures in Astrobiology – Part 1: The Early Earth and Other Cosmic Habitats for Life**, v. 1, study edition. Berlin - De: Springer-Verlag, 2006.

PIRES, M. J. M. Espectroscopia Mössbauer: da Física Nuclear à verificação de efeitos relativísticos. **Gazeta de Física**, v. 37, p. 10-13, 2014.

RAMESH, A.; LEE, D. J.; WONG, J. W. C. Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 291, p. 588-592, nov. 2005.

ROY, D.; NAJAFIAN, K.; SCHLEYER, P. von Rague. Chemical evolution: The mechanism of the formation of adenine under prebiotic conditions. **Proceedings of The National Academy of Sciences**, v. 104, n. 44, p.17272-17277, out. 2007.

RUIZ-MIRAZO, K; BRIONES, C.; DE LA ESCOSURA, A. Prebiotic Systems Chemistry: New Perspectives for the Origins of Life. **Chemical Reviews**, v. 114, p. 285–366, 2014.

SALADINO, R.; CRESTINI, C.; COSTANZO, G.; NEGRI, R.; DI MAURO, E. A possible prebiotic synthesis of purine, adenine, cytosine, and 4(3H)-pyrimidinone from formamide: implications for the origin of life. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v. 9, n. 5, p. 1249-1253, 2001.

SALADINO, R.; CRESTINI, C.; CIAMBECCINI, U.; CICIRIELLO, F.; COSTANZO, G.; DIMAURO, E. Synthesis and degradation of nucleobases and nucleic acids by formamide in the presence of montmorillonites. **Chembiochem**, v. 5, p. 1558–1566, 2004.

SBA. **1ª Reunião da Sociedade Brasileira de Astrobiologia**. Disponível em: <<http://www.sbastrobio.org/>>. Acesso em: 20 jun. 2019.

SCHWARTZ, A. W.; VOET, A. B.; VEEN, M. Recent progress in the prebiotic chemistry of HCN. **Origins of Life**, v. 14, n. 1-4, p. 91-98, 1984.

SHAPIRO, R. The prebiotic role of adenine – A critical analysis. **Origins of Life and Evolution of the Biosphere**, v. 25, p. 83–98, 1995.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A. **Química Inorgânica**. 4 ed. São Paulo: Bookman, 2008.

SILLEN, L. G.; MORTELL, A. E. Stability Constantes of Metal-Ion Complexes, **The Chemical Society**, publicação especial, n. 17, p. 119, 1964.

SKOOG, WEST; HOLLER, CROUCH. **Fundamentos de Química Analítica**. 8 ed. Editora Thomson: São Paulo-SP, 2006.

WINTER, D.; ZUBAY, G. Binding of adenine and adenine-related compounds to the clay montmorillonite and the mineral hydroxylapatite. **Origins of Life and Evolution of Biospheres**, v. 25, n. 1-3, p. 61-81, jun. 1995.

UDDIN, F. **Montmorillonite: An Introduction to Properties and Utilization**. In: multiple authors. Current Topics in the Utilization of Clay in Industrial and Medical Applications. IntechOpen, 2018.

UEHARA, G. Mineral-Chemical Properties of Oxisoils. In: _____. **Second International Soil Classification Workshop**. Bangkok: Soil Survey Division – Land Development Department, 1979.

VILLAFANE-BARAJAS, S. A.; BAÚ, J. P. T.; COLÍN-GARCÍA, M.; NEGRÓN-MENDOZA, A.; HEREDIA-BARBERO, A.; PI-PUIG, T.; ZAIA, D. M. A. Salinity

Effects on the Adsorption of Nucleic Acid Compounds on Na-Montmorillonite: a Prebiotic Chemistry Experiment. **Origins of Life and Evolution of Biospheres**, v. 48, n. 2, p. 181–200, 2018.

WANG, C. C.; JUANG, L. C.; HSU, T. C.; LEE, C. K.; LEE, J. F.; HUANG, F. C. Adsorption of basic dyes onto montmorillonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 273, n. 1, p. 80-86, 2004.

WINTJENS; R.; LIÉVIN, J.; ROOMAN, M.; BUISINE, E. contribution of cation-pi interactions to the stability of protein-dna complexes. **Journal Of Molecular Biology**, v. 302, n. 2, p. 395–410, 2000.

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

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.

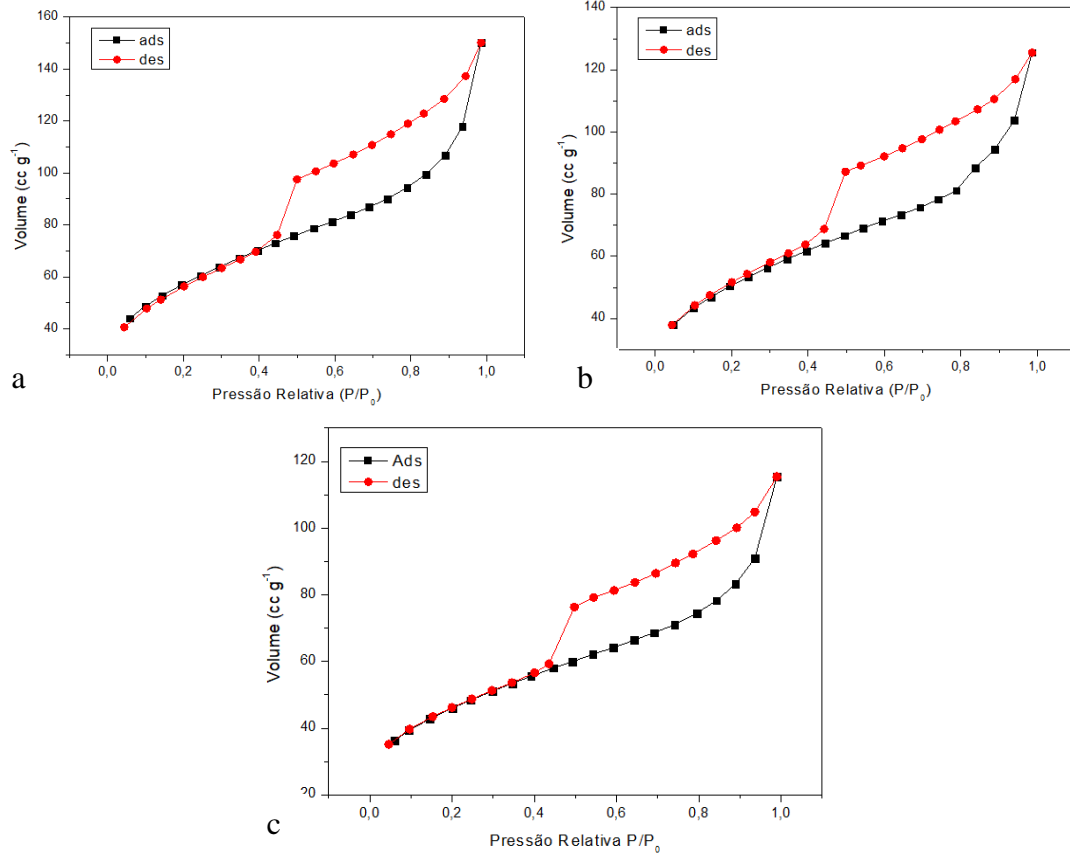
ZAIA, D. A. M. Adsorption of amino acids and nucleic acid bases onto minerals: a few suggestions for prebiotic chemistry experiments. **International Journal of Astrobiology**, v. 4, p. 229–234, 2012.

ZAIA, D. A. M.; ZAIA, C.T. B. V.; DE SANTANA, H. Which amino acids should be used in prebiotic chemistry studies? **Origins of Life and Evolution of Biospheres**. v. 38, p. 469–488, 2008.

ZAIA, D. A. M.; ZAIA, C. T. B.V.; CARNEIRO, C. E. A. **Química Prebiótica: a química da origem da vida**. In: Varios autores. Astrobiologia [livro eletrônico]: uma ciência emergente. Edição IAG/USP. São Paulo: Tikinet, 2016.

APÊNDICE

APÊNDICE A. Isotermas de adsorção/desorção de N₂ para montmorillonita a) lavada com água ultrapura; b) Fe²⁺-montmorillonita; c) Fe³⁺-montmorillonita



ads: isoterma de adsorção. des: isoterma de dessorção.