



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

ANA PAULA SANTA FÉ FARIAS

**COMPORTAMENTO DOS AMINOÁCIDOS PROTÉICOS E  
NÃO PROTÉICOS ADSORVIDOS EM MINERAIS EM  
DIFERENTES COMPOSIÇÕES SALINAS DE ÁGUA DO  
MAR:  
UM ESTUDO DE QUÍMICA PREBIÓTICA**

---

Londrina  
2015

ANA PAULA SANTA FÉ FARIAS

**COMPORTAMENTO DOS AMINOÁCIDOS PROTÉICOS E  
NÃO PROTÉICOS ADSORVIDOS EM MINERAIS EM  
DIFERENTES COMPOSIÇÕES SALINAS DE ÁGUA DO  
MAR:  
UM ESTUDO DE QUÍMICA PREBIÓTICA**

Tese apresentada junto à Universidade Estadual de Londrina, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, Curso de Doutorado em Química – Área de concentração Físico-Química – Associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO, para a obtenção do título de Doutor.

Orientador: Prof. Dr. Dimas Augusto Morozin Zaia

Co-orientador: Prof. Dr. Henrique de Santana

Londrina  
2015

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

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**

F224c Farias, Ana Paula Santa Fé.

Comportamento dos aminoácidos protéicos e não protéicos adsorvidos em minerais em diferentes composições salinas de água do mar : um estudo de química prebiótica / Ana Paula Santa Fé Farias. – Londrina, 2015.  
117 f. : il.

Orientador: Dimas Augusto Morozin Zaia.

Coorientador: Henrique de Santana.

Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2015.

Inclui bibliografia.

1. Físico-química – Teses. 2. Aminoácidos – Adsorção – Teses. 3. Química prebiótica – Teses. 4. Cromatografia líquida de alta eficiência – Teses. 5. Espectroscopia de infravermelho – Teses. 6. Água do mar – Composição – Teses. I. Zaia, Dimas Augusto Morozin. II. Santana, Henrique de. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Universidade Estadual de Ponta Grossa. V. Universidade Estadual do Centro-Oeste. VI. Título.

CDU 541.1

ANA PAULA SANTA FÉ FARIAS

**COMPORTAMENTO DOS AMINOÁCIDOS PROTÉICOS ENÃO  
PROTÉICOS ADSORVIDOS EM MINERAIS EM DIFERENTES  
COMPOSIÇÕES SALINAS DE ÁGUA DO MAR:  
UM ESTUDO DE QUÍMICA PREBIÓTICA**

Tese apresentada junto à Universidade Estadual de Londrina, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, Curso de Doutorado em Química – Área de concentração Físico-Química – Associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO, para a obtenção do título de Doutor.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientador: Prof. Dr. Dimas Augusto Morozin  
Zaia  
Universidade Estadual de Londrina – UEL

---

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

---

Prof. Dr. Fauze Jacó Anaíssi.  
Universidade Estadual do Centro-Oeste –  
UNICENTRO

---

Prof. Dr. Otavio de Brito Benetoli  
Universidade Federal de Santa Catarina –  
UFSC

---

Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara  
Universidade Estadual de Ponta Grossa –  
UEPG

Londrina, 17 março de 2015

Dedico este momento especial à minha  
família, pelo apoio e incentivo.

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Dimas A. M. Zaia pelo incentivo, confiança e paciência durante todo o período de realização deste trabalho.

À Profa. Dra. Cássia Thaís B. V. Zaia do Departamento de Ciências Fisiológicas da UEL pelo apoio, incentivo e empréstimos.

À grande amiga Profa. Dra. Cristine E. A. Carneiro pelo incentivo, principalmente nos momentos difíceis e pela imensa contribuição neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Henrique de Santana pelo auxílio no presente trabalho.

Aos funcionários do Departamento de Química e Bioquímica da UEL, em especial a Ivanira, Ana, Mauro e Nelson.

Aos Professores Dr. Roberto A. Fioretto e Dr. José Carlos Vieira do Departamento de Agronomia da UEL pelas análises de metais por ICP realizadas nos Laboratórios.

Ao Prof. Dr. César Tarley do Departamento de Química da UEL pelas análises de metais por espectrometria de absorção atômica.

Aos funcionários do Laboratório de Solos do Departamento de Agronomia da UEL pelas análises por fotometria de chama.

À Profa. Dra. Inês C. Batista de Fonseca do Departamento de Agronomia da UEL pela contribuição na análise estatística dos dados.

A todos os amigos do grupo de Química Prebiótica pelo companheirismo e amizade.

A Capes e Fundação Araucária pelo apoio financeiro.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para este trabalho. E por último à minha família, muito obrigada!!

**FARIAS, A. P. S. F. Comportamento dos aminoácidos protéicos e não protéicos adsorvidos em minerais em diferentes composições salinas de água do mar: um estudo de química prebiótica.** 2015. 108 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2015.

## RESUMO

Nesta tese foi realizado um estudo de Química Prebiótica com o objetivo de avaliar o comportamento de aminoácidos protéicos e não protéicos adsorvidos em minerais sob diferentes composições salinas de água do mar. A tese é apresentada em cinco capítulos, utilizando minerais e aminoácidos que poderiam ser encontrados na Terra prebiótica. O ambiente primitivo foi simulado nos experimentos utilizando água do mar artificial de composição média salina dos oceanos atuais. Foram utilizados para o estudo os aminoácidos glicina (Gly),  $\alpha$ -alanina ( $\alpha$ -Ala) e  $\beta$ -alanina ( $\beta$ -Ala) assim como os minerais montmorilonita e goethita. Os aminoácidos foram quantificados por cromatografia líquida de alto desempenho (CLAE) e as análises dos cátions foram realizadas por espectrometrias de absorção atômica, UV-VIS, de emissão por plasma acoplado indutivamente (ICP) e fotometria de chama. O estudo do material adsorvido foi feito através de espectroscopia de infravermelho (FT-IR). O capítulo I apresenta uma revisão bibliográfica sobre a química prebiótica, montmorilonita e goethita. No capítulo II são encontradas as técnicas químicas e espectroscópicas para a preparação, quantificação e caracterização das amostras. O capítulo III mostra a adsorção dos aminoácidos Gly,  $\alpha$ -Ala e  $\beta$ -Ala em montmorilonita- $\text{Na}^+$ . Os resultados mostraram que a adsorção destes aminoácidos prebióticos em montmorilonita- $\text{Na}^+$  foi dependente da salinidade e pH. O capítulo IV mostra a adsorção de Gly,  $\alpha$ -Ala e  $\beta$ -Ala em goethita e os efeitos dos cátions em diferentes soluções de água do mar sobre a adsorção destas biomoléculas no mineral e vice-versa. A goethita atuou concentrando os cátions K e Mg da solução; estes efeitos poderiam ter desempenhado um importante papel na formação de peptídeos. No capítulo V foi realizada uma investigação por espectroscopia de infravermelho e difração de raio-X das interações de aminoácidos protéicos e não protéicos com goethita. Os espectros mostraram que houve adsorção dos aminoácidos na goethita.

**Palavras chave:** adsorção; aminoácidos; argila; química prebiótica; água do mar; goethita; caracterização.

FARIAS, A. P. S. F. **Behaviour of the protein amino acids and non-protein adsorbed onto minerals in different salt compositions of seawater: a study of prebiotic chemistry.** 2015. 108 p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2015.

## ABSTRACT

This thesis was a study of prebiotic chemistry in order to assess the protein amino acid behavior and not protein adsorbed on minerals under different salt compositions of seawater. The thesis is presented in five chapters, using minerals and amino acids that could be found on Earth prebiotic. The primitive environment was simulated in experiments using artificial seawater with medium salt composition of the present oceans. The experiments were carried out with the amino acids glycine (Gly), alanine- $\alpha$  ( $\alpha$ -Ala) and  $\beta$ -alanine ( $\beta$ -Ala) and minerals montmorillonite and goethite. Amino acids were quantified by high performance liquid chromatography (HPLC) and cations were quantified using atomic absorption, UV-VIS, inductively coupled plasma (ICP) and flame photometry. FT-IR spectroscopy was used to study the adsorption of amino acids onto the minerals. Chapter I presents a literature review on the prebiotic chemistry, montmorillonite and goethite. In section II, the chemical and spectroscopic techniques for the preparation, characterization and quantification of samples are described. Chapter III shows the adsorption of Gly, Ala  $\alpha$ - $\beta$ -Ala onto montmorillonite-  $\text{Na}^+$ . The results showed that the adsorption of these prebiotic amino acid onto Na-montmorillonite was dependent on the salinity and pH. Chapter IV shows the adsorption Gly, Ala and  $\alpha$ - $\beta$ -Ala onto goethite and the effects of the different cations in seawater solutions on the adsorption of these biomolecules on the mineral and vice versa. The goethite concentrate the cations K and Mg of the solution; these effects may have played an important role in the formation of peptides. In Chapter V the interaction between amino acids and Goethite was studied using infrared spectroscopy and X-ray diffraction. The spectra showed that adsorption of amino acids on goethite occurred.

**Key words:** adsorption; amino acids; clay; prebiotic chemistry; seawater; goethite; characterization.

## LISTA DE FIGURAS

<b>CAPÍTULO I</b> .....	16
Figura 1.1 – Estrutura química dos aminoácidos (a) Gly, (b) $\alpha$ -Ala e (c) $\beta$ -Ala.....	19
Figura 1.2 – Estrutura da montmorilonita .....	20
Figura 1.3 – Estrutura da goethita.....	23
<b>CAPÍTULO II</b> .....	28
Figura 2.1 – Cromatograma de uma solução padrão de Gly (500ppb) em água do mar: (a) sem pré-tratamento e (b) com pré-tratamento usando resina.....	29
Figura 2.2 – Reação de derivatização dos aminoácidos pelo método NDA.....	31
<b>CAPÍTULO III</b> .....	37
Figura 3.1 – Fluxograma do método 1 para adsorção dos aminoácidos em montmorilonita- $\text{Na}^+$ .....	44
Figura 3.2 – Fluxograma do método 2 de adsorção dos aminoácidos em montmorilonita- $\text{Na}^+$ .....	45
Figura 3.3 – Concentração of Ca, Mg and K ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) na água do mar.....	47
Figura 3.4 – Concentração de Ca, Mg and K ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) após adsorção sobre montmorilonita- $\text{Na}^+$ usando água do mar artificial 10 % em diferentes valores de pH .....	51
Figura 3.5 – Concentração de Ca, Mg and K ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) após adsorção sobre montmorilonita- $\text{Na}^+$ usando água do mar 100 % em diferentes valores de pH .....	52
Figura 3.6 – Concentração de Ca, Mg and K ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) após adsorção sobre montmorilonita- $\text{Na}^+$ usando água do mar 150 % em diferentes valores de pH. ....	53
Figura 3.7 – Curva de titulação da glicina (a), curva de titulação da $\alpha$ e $\beta$ - alanina (b); distribuição das cargas na montmorilonita dependendo do pH do meio (c).....	59

<b>CAPÍTULO IV</b> .....	64
Figura 4.1 – Concentração de Na (mg mL <sup>-1</sup> ) nas diferentes soluções de água do mar.....	73
Figura 4.2 – Concentração de K (mg mL <sup>-1</sup> ) nas diferentes soluções de água do mar.....	74
Figura 4.3 – Concentração de Ca (mg mL <sup>-1</sup> ) nas diferentes soluções de água do mar.....	76
Figura 4.4 – Concentração de Mg (mg mL <sup>-1</sup> ) nas diferentes soluções de água do mar.....	77
Figura 4.5 – Curva de titulação da glicina (a), curva de titulação da $\alpha$ e $\beta$ -alanina (b); distribuição das cargas na goethita dependendo do pH do meio (c).....	88
<b>CAPÍTULO V</b> .....	95
Figura 5.1 – Espectro FT – IR da goethita pura. ....	103
Figura 5.2 – Curva BET e isoterma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> da goethita.. ....	104
Figura 5.3 – Espectro FT – IR das amostras de goethita sem a presença de água do mar (goe), com a presença de água do mar (goe+mar) e com a presença de água do mar e glicina (goe+mar+gli) nas diferentes soluções salinas (sw1, sw2, sw3, sw4, sw5, sw6, sw7).....	106
Figura 5.4 – Espectros FT – IR: (a) das amostras de goethita sem a presença de água do mar (goe), com a presença de água do mar (goe+mar) e com a presença de água do mar e $\alpha$ -alanina (goe+mar+ $\alpha$ -ala) nas diferentes soluções salinas; (b) das amostras de goethita sem a presença de água do mar (goe), com a presença de água do mar (goe+mar) e com a presença de água do mar e $\beta$ -alanina (goe+mar+ $\beta$ -ala) nas diferentes soluções salinas (sw1, sw2, sw3, sw4, sw5, sw6, sw7). ....	108
Figura 5.5 – Difratoograma de raio-X da goethita pura e da goethita + diferentes soluções de água do mar (sw, s1, s2, s3, s4, s5, s6 e s7). ....	111

Figura 5.6 – Difratoograma de raio-X da goethita pura e da goethita + glicina em diferentes soluções de água do mar (sw, s1, s2, s3, s4, s5, s6 e s7) após processo de adsorção.....	112
Figura 5.7 – Difratoograma de raio-X de (a) goethita pura e goethita + $\alpha$ -alanina nas diferentes soluções de água do mar (sw, s1, s2, s3, s4, s5, s6 e s7); (b) goethita pura e goethita + $\beta$ -alanina nas diferentes soluções de água do mar (sw, s1, s2, s3, s4, s5, s6 e s7) .....	113

## LISTA DE TABELAS

<b>CAPÍTULO II</b> .....	28
Tabela 2.1 – Gradiente de mistura da fase móvel.....	30
<b>CAPÍTULO III</b> .....	37
Tabela 3.1 – Composição da água do mar artificial. ....	41
Tabela 3.2 – Concentração de Si e Al liberados pela montmorilonita-Na <sup>+</sup> após o processo de adsorção .....	55
Tabela 3.3 – Adsorção (%) de glicina, α-alanina and β-alanina sobre montmorilonita-Na <sup>+</sup> .....	57
<b>CAPÍTULO IV</b> .....	64
Tabela 4.1 – Composição química das soluções de água do mar artificiais .....	69
Tabela 4.2 – Adsorção (mmol de aminoácido. mg <sup>-1</sup> goethita) de glicina, α-alanina and β-alanina (0,1 mol L <sup>-1</sup> ) em goethita .....	79
Tabela 4.3 – Adsorção (mmol.mg <sup>-1</sup> ) de glicina, α-alanina and β-alanina em goethita .....	80
Tabela 4.4 – Ponto de Carga Zero da goethita antes e após o processo de adsorção .....	81
Tabela 4.5 – Concentração de Na (mg L <sup>-1</sup> ) no sobrenadante após o processo de adsorção .....	82
Tabela 4.6 – Concentração de K (mg L <sup>-1</sup> ) no sobrenadante após o processo de adsorção .....	83
Tabela 4.7 – Concentração de Ca (mg L <sup>-1</sup> ) no sobrenadante após o processo de adsorção .....	83
Tabela 4.8 – Concentração de Mg (mg L <sup>-1</sup> ) no sobrenadante após o processo de adsorção .....	84
<b>CAPÍTULO V</b> .....	95
Tabela 5.1 – Parâmetros obtidos da isoterma de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> .....	104

## SUMÁRIO

	<b>CAPÍTULO I</b> .....	16
1	INTRODUÇÃO .....	16
2	AMINOÁCIDOS E A TERRA PREBIÓTICA.....	18
3	MONTMORILONITA.....	20
4	GOETHITA .....	22
5	REFERÊNCIAS.....	24
	 <b>CAPÍTULO II - TÉCNICAS QUÍMICAS E ESPECTROSCÓPICAS PARA PREPARAÇÃO, QUANTIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS</b> .....	28
1	ÁGUA DO MAR ARTIFICIAL.....	28
2	CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE) .....	28
3	FOTOMETRIA DE CHAMA .....	31
4	ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA .....	31
5	ESPECTROMETRIA DE UV – VIS.....	32
6	ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA POR PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE (ICP) .....	32
7	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO.....	33
8	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X .....	34
9	ÁREA SUPERFICIAL .....	34
10	PONTO DE CARGA ZERO (PCZ).....	35
11	ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	35
12	REFERÊNCIAS .....	35
	 <b>CAPÍTULO III - ADSORÇÃO DE AMINOÁCIDOS E EFEITO DA SALINIDADE E DO pH NA DISSOLUÇÃO MONTMORILONITA- Na<sup>+</sup>: UM ESTUDO DE QUÍMICA PREBIÓTICA</b> .....	37
1	RESUMO.....	37
2	ABSTRACT .....	38
3	INTRODUÇÃO .....	39
4	OBJETIVO GERAL.....	40
4.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	40

5	MATERIAL E MÉTODOS .....	41
5.1	MATERIAIS .....	41
5.1.1	Montmorilonita .....	41
5.1.2	Água Do Mar Artificial .....	41
5.1.3	Aminoácidos .....	42
5.2	MÉTODOS .....	42
5.2.1	Determinação De Na <sup>+</sup> na Montmorilonita .....	42
5.2.2	Capacidade De Troca Iônica (CTC) .....	42
5.2.3	Interação Aminoácido Água Do Mar Artificial .....	43
5.2.4	Adsorção Dos Aminoácidos Em Montmorilonita .....	43
5.2.4.1	Método 1 .....	43
5.2.4.2	Método 2 .....	44
5.2.5	Determinação de Sódio e Potássio .....	45
5.2.6	Determinação de Cálcio e Magnésio .....	46
5.2.7	Determinação de Silício e Alumínio .....	46
5.2.8	Análise Estatística .....	46
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	46
7	CONCLUSÕES .....	60
8	REFERÊNCIAS .....	61

**CAPÍTULO IV - ADSORÇÃO DE CÁTIONS E AMINOÁCIDOS EM  
GOETHITA: UM ESTUDO DE QUÍMICA PREBIÓTICA .....**

1	RESUMO .....	64
2	ABSTRACT .....	65
3	INTRODUÇÃO .....	66
4	OBJETIVO GERAL .....	67
4.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	67
5	MATERIAL E MÉTODOS .....	68
5.1	MATERIAIS .....	68
5.1.1	Goethita .....	68
5.1.2	Aminoácidos .....	68
5.1.3	Água do mar artificial .....	68
5.2	MÉTODOS .....	70
5.2.1	Síntese da goethita .....	70

5.2.2	Adsorção de aminoácidos e cátions na goethita .....	70
5.2.3	Análise de metais na goethita.....	71
5.2.4	Determinação de sódio e potássio.....	71
5.2.5	Determinação de cálcio e magnésio.....	71
5.2.6	Determinação de ferro.....	71
5.2.7	Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ) da goethita.....	72
5.2.8	Análise Estatística .....	72
6	RESULTADOS .....	72
6.1	ADSORÇÃO DE $Na^+$ , $K^+$ , $Mg^{2+}$ E $Ca^{2+}$ EM GOETHITA .....	72
6.2	ADSORÇÃO DE AMINOÁCIDOS EM GOETHITA.....	78
6.3	EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DOS AMINOÁCIDOS NA ADSORÇÃO DE NA, K, CA E MG EM GOETHITA .....	82
7	DISCUSSÃO .....	85
7.1	ADSORÇÃO DE $Na^+$ , $K^+$ , $Ca^{2+}$ E $Mg^{2+}$ EM GOETHITA .....	85
7.2	ADSORÇÃO DE AMINOÁCIDOS EM GOETHITA.....	86
7.3	EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DOS AMINOÁCIDOS NA ADSORÇÃO DE NA, K, CA E MG EM GOETHITA .....	89
8	CONCLUSÕES .....	89
9	REFERÊNCIAS.....	90

**CAPÍTULO V - INTERAÇÃO DE AMINOÁCIDOS PROTEICOS E NÃO PROTÉICOS COM GOETHITA EM DIFERENTES SOLUÇÕES DE ÁGUA DO MAR: INVESTIGAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO E DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....**

1	RESUMO.....	95
2	ABSTRACT .....	96
3	INTRODUÇÃO .....	97
4	OBJETIVOS GERAIS.....	99
4.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	99
5	MATERIAL E MÉTODOS .....	99
5.1	MATERIAIS .....	99
5.1.1	Goethita.....	99
5.1.2	Aminoácidos.....	100

5.1.3	Água do Mar Artificial.....	100
5.2	MÉTODOS .....	100
5.2.1	Síntese da goethita.....	100
5.2.2	Adsorção de aminoácidos e cátions na goethita .....	100
5.2.3	Caracterização da goethita.....	101
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	101
6.1	CARACTERIZAÇÃO DA GOETHITA PURA .....	101
6.2	INVESTIGAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE AMINOÁCIDOS EM GOETHITA POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO E DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	105
7	CONCLUSÕES .....	113
8	REFERÊNCIAS.....	113
	<b>CONCLUSÃO GERAL.....</b>	<b>117</b>

## CAPÍTULO I

### 1 INTRODUÇÃO

A grande maioria das reações químicas que ocorrem em todos os seres vivos do nosso planeta de alguma forma envolve proteínas, peptídeos e aminoácidos (Darnell et al., 1990). A questão da formação de aminoácidos na Terra primitiva e sua condensação para peptídeos é um assunto extremamente importante para a química prebiótica e, portanto para a compreensão de como a vida originou-se em nosso planeta. Na química prebiótica existem duas hipóteses para a origem dos aminoácidos, a primeira seria que estas biomoléculas seriam sintetizadas em ambientes interestrelar ou interplanetário ou sobre cometas e meteoros, sendo, portanto, de origem exógena. A segunda, de origem endógena, os aminoácidos poderiam ter sido sintetizados em diversos ambientes da Terra primitiva como misturas gasosas tanto de atmosfera redutora quanto oxidante, reações em estado sólido, hidrotermais e meio aquoso (Zaia et al., 2008).

Bernal (1951) foi o primeiro a sugerir que os minerais tiveram um importante papel na pré-concentração de biomoléculas no mar da Terra primitiva assim como na sua posterior condensação para a formação de biopolímeros. Oparin (1957) e Miller e Urey (1959) também trabalharam com a hipótese que o surgimento da vida seria possível em ambiente aquático devido à presença de compostos orgânicos nos oceanos da terra primitiva. Hoje inúmeros experimentos são feitos simulando ambientes primitivos (Lahav, 1994; Prabakar e Ferris, 1997; Ferris, 2002; Benetoli et al., 2007; Zaia et al., 2008). Estudos recentes sugerem que os oceanos primitivos eram 1,5 a 2,0 vezes mais salinos do que os atuais oceanos. Esses estudos indicam, também, que os primeiros oceanos permanentes foram criados durante o último estágio de bombardeamento de meteoros entre 4,2 e 3,7 bilhões de anos (Strom et al., 2005).

Portanto, os minerais poderiam ter selecionado os aminoácidos assim como outras biomoléculas e catalisado sua reação para formação de peptídeos, proteínas e outros biopolímeros. Diversos trabalhos publicados descrevem também a formação de biopolímeros na superfície de minerais, sendo que os mais comumente

estudados são a formação de peptídeos e polinucleotídeos (Ferris et al., 1996; Zamaraev et al., 1997; Hill Jr. e Orgel, 1999; Ferris, 2002).

Os diferentes minerais presentes na Terra primitiva não são exatamente conhecidos. Vários ambientes prebióticos têm sido propostos, cada um com seus minerais associados. Argilo-minerais foram formados abundantemente em eras geológicas primitivas e, entre os que estariam associados à origem da vida seriam os argilo-silicatos principalmente a montmorilonita, a bentonita e a caulinita. A adsorção de cátions e ânions sobre a superfície carregada (negativamente ou positivamente) dos argilo-minerais é considerada por muitos como um primeiro estágio de uma variedade de reações prebióticas (Lahav, 1994).

A carga elétrica de íons orgânicos é dependente do pH do meio, assim como as superfícies de alguns minerais. Os principais grupos funcionais de superfície nos argilo-minerais que geram cargas dependentes de pH são os grupamentos silanol (Si-OH) e aluminol (Al-OH). Minerais de argila apresentam cargas negativas permanentes originadas de um déficit de carga ocasionado por substituições isomórficas na estrutura cristalina. No caso de solos de clima tropical, ocorre uma variabilidade das cargas elétricas devido à composição mineralógica ser diferente dos solos de clima temperado. O cálculo da carga líquida total das partículas dos solos ( $\sigma_p = \sigma_0 + \sigma_H + \sigma_{ei} + \sigma_{ee}$ ) leva em consideração as cargas permanentes ( $\sigma_0$ ), as variáveis ( $\sigma_H$ ), as originadas de complexos de esfera interna ( $\sigma_{ei}$ ) e de esfera externa ( $\sigma_{ee}$ ). Portanto esse valor pode ser positivo, negativo ou nulo. Uma informação importante para avaliarmos, de modo geral, os constituintes do solo é o ponto de carga zero (PCZ). O PCZ indica o valor de pH no qual o balanço de carga dos colóides é nulo ( $\sigma_p = 0$ ), não existindo carga líquida relativa aos íons adsorvidos na camada difusa (Baldotto e Velloso, 2014; Raj, 1973; Sposito, 2004).

Para compreendermos melhor o papel dos minerais nas reações que levam à formação de peptídeos, e de outras biomoléculas, o estudo das interações existentes entre os aminoácidos, os minerais e os íons que constituem a água do mar é de extrema importância. Logo, experimentos que procuram simular de maneira mais real o ambiente prebiótico poderão levar a propostas de possíveis caminhos de formação destas biomoléculas. A análise de especiação é definida como a avaliação da distribuição da espécie química entre várias formas ou espécies, ou seja, a forma na qual ela está presente em uma dada matriz. A especiação química avalia a distribuição do íon em várias espécies químicas em

solução, considerando os metais complexados ou não complexados e a distinção entre diferentes estados de oxidação (Tonietto, 2006). A especiação irá nos auxiliar no estudo das interações dos íons presentes em solução com os aminoácidos e a montmorilonita.

## 2 AMINOÁCIDOS E A TERRA PREBIÓTICA

Aminoácidos são substâncias orgânicas compostas basicamente por C, H, O e N. Sua estrutura geral envolve a presença de um grupo amina ( $-NH_2$ ) e um grupo carboxílico ( $-COOH$ ) ambos ligados ao carbono  $\alpha$  (Lehninger et al., 1995).

A partir da policondensação dos aminoácidos são obtidas as proteínas, estruturas bioativas de suma importância para os organismos vivos. A grande maioria das reações químicas que ocorrem nos seres vivos envolve proteínas, peptídeos e, em alguns casos, aminoácidos. Portanto a formação dos aminoácidos na Terra primitiva e sua condensação para peptídeos é uma questão extremamente importante para a química prebiótica (Zaia e Zaia, 2006). Na verdade, sendo um grande quebra-cabeça a ser montado, pois os compostos orgânicos, incluindo as biomoléculas básicas, presentes nos organismos vivos são encontrados em pequeníssimas quantidades na crosta terrestre. Logo, como foi possível aos primeiros organismos vivos adquirirem seus componentes orgânicos básicos? O bioquímico Alexander I. Oparin, em 1922, propôs a teoria da origem precoce da vida na história da Terra, postulando que a atmosfera foi, naquele tempo, muito diferente da que existe hoje. Rica em metano, amônia e água sem a presença de oxigênio, sendo uma atmosfera redutora. Segundo sua teoria, a energia das descargas elétricas provocadas pelos relâmpagos e a energia calorífica dos vulcões, fizeram com que a amônia, o metano, vapor d'água e outros componentes da atmosfera primitiva reagissem formando compostos orgânicos simples que se dissolveram, então, nos mares antigos formando uma solução quente ("sopa pré-biótica"), onde algumas destas moléculas orgânicas tiveram maior tendência que outras de se associarem em grandes compostos, os quais, por milhões de anos de evolução, tornaram-se precursoras das células primitivas.

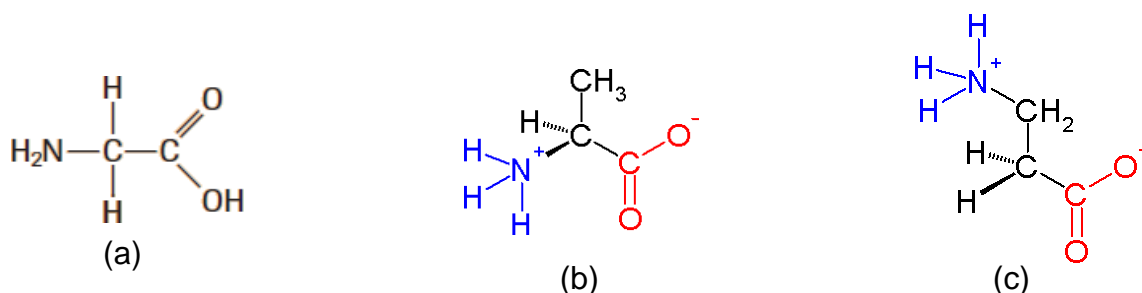
Por muitos anos as opiniões de Oparin, permaneceram como especulações impossíveis de serem testadas, até que em 1953, Stanley Miller submeteu misturas gasosas de amônia, metano, vapor d'água e hidrogênio a centelhas elétricas

produzidas a partir de um par de eletrodos, simulando relâmpagos, por um período de uma semana. O conteúdo do frasco foi analisado e a mistura gasosa resultante continha, além dos compostos iniciais, CO e CO<sub>2</sub>. A fase aquosa continha uma mistura de compostos orgânicos como aminoácidos, hidroxiácidos, aldeídos, álcoois e HCN. Este experimento tornou-se um clássico na química prebiótica, pois estabeleceu a possibilidade da produção abiótica de biomoléculas em períodos curtos e condições relativamente mais brandas (Lehninger et al., 1995).

Altas concentrações de glicina foram encontradas em amostras de água do mar próximas de ambientes hidrotermais, no Mar Vermelho, sugerindo que os aminoácidos poderiam ter sido formados abioticamente (Horiuchi et al., 2004). No presente trabalho foram escolhidos os aminoácidos glicina (Gly), α-alanina (α-Ala) e β-alanina (β-Ala), encontrados na Terra prebiótica, para estudar as interações entre minerais e aminoácidos durante o processo de adsorção.

A glicina (Gly) é um aminoácido de estrutura extremamente simples (Figura 1.1 – a), apresenta pouca solubilidade em água, não tem atividade óptica e não é um aminoácido essencial na dieta humana, uma vez que, é sintetizado pelo organismo através do aminoácido serina.

**Figura 1.1** – Estrutura química dos aminoácidos (a) Gly, (b) α-Ala e (c) β-Ala.



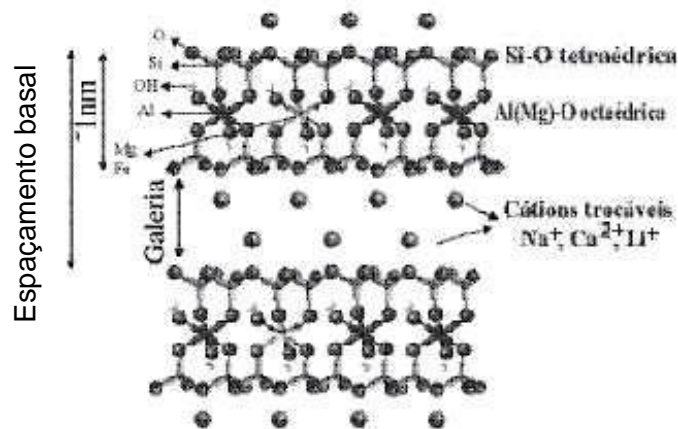
A alanina (Ala) é um aminoácido não essencial ao organismo, que apresenta solubilidade em água e uma estrutura simples onde o grupo metilo, ligado ao carbono-α confere um pequeno caráter hidrofóbico ao aminoácido. Pode ser apresentado nas formas α-Ala e β-Ala (Figura 1.1 – b e c). A β-alanina não é usada na biosíntese de proteínas ou enzimas importantes. Sua formação “in vivo” é dada pela degradação de diidroracila e carnosina. Sob condições normais a β-Ala é metabolizada em ácido acético.

### 3 MONTMORILONITA

A montmorilonita pertencente ao grupo dos filossilicatos; é um mineral secundário, isto é resultante da intemperização de um mineral primário, constituída por duas lâminas tetraédricas de  $\text{Si}^{4+}$  ligadas a lâminas octaédricas de  $\text{Al}^{3+}$  através do compartilhamento de oxigênios apicais dos tetraedros, sendo um mineral do tipo 2:1. Substituições isomórficas do  $\text{Al}^{3+}$  na lâmina octaédrica por íons como  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Na}^+$  dão origem às cargas negativas que irão se manifestar na superfície do mineral, enfraquecendo a interação entre as camadas e permitindo assim a entrada de cátions e moléculas (Coelho et al., 2007; Meurer, 2000).

As lamelas da montmorilonita (Figura 1.2) apresentam perfil irregular: são finas, tem tendência a se agregarem no processo de secagem e boa capacidade de delaminação quando em contato com a água. Entre as lamelas existem lacunas onde residem cerca de 80% dos cátions trocáveis, exercendo a função de compensar as cargas negativas geradas por substituição isomórfica que ocorrem no reticulado. Os outros 20% se encontram nas superfícies laterais (Murray, 2007; Paiva et al., 2008).

**Figura 1.2** – Estrutura da montmorilonita.



Fonte: Paiva et. al, 2008.

Na Terra primitiva, as argilas poderiam ter tido a função de substrato, onde a matéria orgânica se concentraria, possibilitando, assim, através de reações químicas a sua transformação em biopolímeros. Logo, o estudo destes minerais na química prebiótica pode nos dizer se realmente eles agiram como sequestrantes e tiveram este importante papel catalítico na evolução química de biomoléculas (Parbhakar et al., 2007).

A montmorilonita devido a sua alta capacidade de troca catiônica e área superficial apresenta, particularmente, preferência por aminoácidos básicos de carga elevada. Observação esta confirmada por Hedges e Hage (1987) em seu estudo, onde avaliaram a capacidade de adsorção de soluções de aminoácidos protéicos em água destilada usando como minerais a caulinita e montmorilonita. A montmorilonita tem dois sítios de adsorção: entre as camadas e nas laterais onde estão presentes os grupos silanol (Si-OH) e aluminol (Al-OH). Suas intercamadas tem uma estrutura carregada originada de substituições isomórficas dentro da estrutura da montmorilonita, apresentando carga constantemente negativa independente do pH (Kitadai et al., 2009).

Parbhakar et al. (2007) no estudo sobre a adsorção de lisina em montmorilonita sugerem dois mecanismos de adsorção para este aminoácido. O primeiro mecanismo seria somente para soluções muito diluídas onde ocorreriam trocas catiônicas entre as lamelas do mineral. Para soluções mais concentradas do aminoácido, o processo de adsorção ocorreria através de atração mútua entre as moléculas de aminoácido, que envolveriam tanto a parte hidrofóbica quanto os grupos carregados da lisina. Ainda com relação à adsorção de lisina, Kitadai et al. (2009) sugeriram em seu trabalho que este aminoácido teria uma orientação vertical com o grupamento amino da cadeia lateral direcionado para a superfície do mineral.

Segundo Kalra et al. (2013), em seu estudo sobre adsorção de peptídeos de glicina e alanina em montmorilonita verificaram que a adição de íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  ao mineral aumenta a capacidade de adsorção de vários peptídeos simples em toda faixa de concentração ( $7,0 \times 10^{-5}$  a  $0,5 \times 10^{-5}$  M) dos isoterms estudados. Portanto, a saturação do mineral com íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , aumenta a força atrativa entre o peptídeo e a superfície da argila.

## 4 GOETHITA

O ferro (Fe) é o quarto elemento mais abundante da crosta da terra, encontra-se nas estruturas cristalinas de grande parte dos minerais. Estudos revelaram que minerais de ferro (hematita e magnetita) estavam presentes na terra primitiva (Hazen et al., 2008). Dentre os minerais de ferro conhecidos de maior interesse para as ciências são: goethita, hematita, lepidocrocita, maghemita, magnetita, ferrihidrita, schwertmannita e fougurita (Schwertmann e Cornell, 1991) por serem encontrados na natureza.

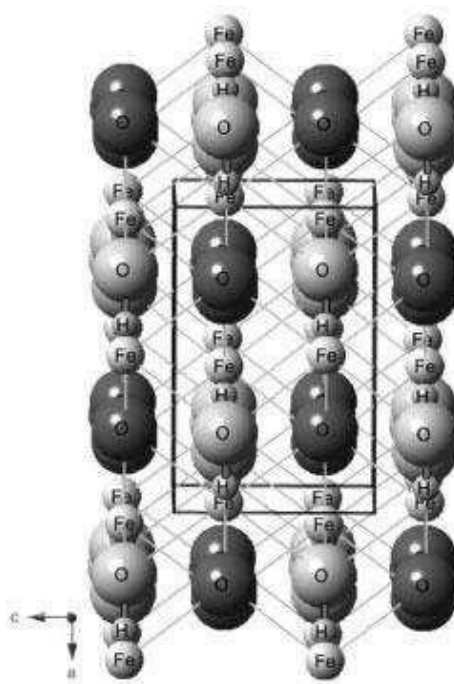
Os óxidos de ferro são responsáveis por adsorções específicas que ocorrem com cátions e ânions, também chamadas de adsorções químicas, na qual o íon penetra na estrutura do óxido trocando seus OH ou OH<sub>2</sub> e são ligados covalentemente ao oxigênio da estrutura do íon. A quantidade de adsorção de um determinado íon depende da sua concentração e do pH da solução de equilíbrio. Em determinados valores de pH a adsorção aumenta com o aumento da concentração (Bigham et al., 2002). Portanto, os óxidos de ferro refletem as condições pedoambientais (temperatura, umidade, pH, Eh, etc) sob as quais são formados (Schwertmann e Taylor, 1989). Desta maneira, uma vez formados, estes minerais estão sujeitos a contínuas modificações em adequação às novas condições ambientais dominantes.

Goethita e hematita são termodinamicamente, sob condições aeróbicas, os mais estáveis dos óxidos de ferro sendo, portanto, os mais encontrados em solos e sedimentos (Schwertmann e Cornell, 1991). A goethita,  $\alpha$ -FeOOH, é um mineral antiferromagnético com coloração podendo variar de amarelo a marrom escuro, sendo encontrada em quase todos os tipos de solo e sedimentos de riachos e lagos; ao passo que a hematita, de coloração avermelhada, é encontrada em solos tropicais e subtropicais. Industrialmente a goethita é um importante pigmento e catalisador de importantes processos como síntese de amônia e conversão de monóxido em dióxido de carbono em altas temperaturas. Sua estrutura (Figura 1.3) consiste de cadeias duplas de octaedros compartilhando arestas unidas a outras cadeias duplas por meio do compartilhamento de ápices e ligações de hidrogênio. Os sítios vagos estão arranjados regularmente, formando anéis hexagonais de octaedros. Apesar da alta estabilidade termodinâmica, sob condições de altas

temperaturas (superiores a 200°C) e hidrólise rápida do  $\text{Fe}^{3+}$  originam a hematita (Hansel, 2005; Oliveira et al., 2013).

A goethita natural pode conter impurezas de diferentes tipos de cátions metálicos como  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  incorporados em sua estrutura. A presença destes íons tem um impacto significativo nas propriedades da superfície do mineral sendo por isso motivo de estudo para muitos pesquisadores, cujos trabalhos relatam o aumento da capacidade de adsorção da goethita com a incorporação de íons metálicos em sua estrutura (Alvarez et al., 2007; Chakravart et al., 2002; Mohapatra et al., 2006; Wu et al., 2007). Diversos óxidos de ferro como magnetita, hematita, goethita ou ferridrita tem sido usado em substituição ao sistema com  $\text{Fe}^{2+}$  solúvel no processo Fenton para tratamento de efluentes. Os sistemas utilizando óxidos de ferro são mais baratos e trabalham com pH próximo da neutralidade possibilitando a reciclagem e menor geração de lodo. A dopagem destes minerais com diferentes metais, principalmente metais de transição, tem sido usada visando facilitar as transferências eletrônicas maximizando, assim, a atividade catalítica destes materiais. Sistemas usando Cu, Nb, Mn, Co e Cr incorporados a óxidos de ferro são potentes catalisadores na decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Oliveira et al., 2013).

**Figura 1.3** – Estrutura da goethita



Fonte: Oliveira et al., 2013

O comportamento de adsorção da goethita em água do mar é diferente do em água destilada, devido a modificações das propriedades elétricas da superfície pela força iônica da solução salina e, competição de seus constituintes de maior e menor concentração pelos sítios de adsorção do mineral. Em estudo realizado com sistemas de água sugerem que aminoácidos mais simples, sem outros grupos funcionais ionizáveis, ou não, apresentam pouca afinidade pela superfície do mineral. No caso de aminoácidos mais complexos, o número e a posição dos grupos carboxilato ( $-\text{COOH}$ ) e amino ( $-\text{NH}_2$ ) irão determinar o tipo de interações na superfície da goethita. (Gao e Mucci, 2003; Nóren et al., 2008).

O fato de goethita estar presente na terra primitiva e suas propriedades físicas serem influenciadas pela água do mar, torna seu estudo de grande importância para a química prebiótica. Com isso poderemos prever os processos que possam ter contribuído para o surgimento da vida em nosso planeta.

## 5 REFERÊNCIAS

Alvarez, M.; Rueda, E.H.; Sileo, E.E. Simultaneous incorporation of Mn and Al in the goethite structure. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 71, p. 1009 – 1020, 2007.

Benetoli, L. O. B.; de Souza, C. M.; da Silva, K. L., de Souza Jr., I. G., de Santana, H.; Paesano Jr., A., 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. **Orig. Life Evol. Biosph.** v. 37, p. 479-493, 2007.

Bernal, J. D. **The Physical Basis of Life**. London: Routledge and Kegan Paul Ltd., 1951, 80 p.

Bigham, J.M.; Fitzpatrick, R. W.; Schulze, D. G. Iron Oxides. In: **Soil Mineralogy with environmental applications**. Madison: Soil Science Society of America, n. 7, p. 323-366, 2002.

Baldolloto, M.A. e Velloso, A.C.X. Eletroquímica de solos modais e de sua matéria orgânica em ambientes tropicais. **Revista Ceres**, v. 61, n.6, p. 1012 – 1021, 2014.

Chakravarty, S.; Dureja, V.; Bhattachayya, G.; Maity, S.; Battachajee, S. Removal of arsenic from groundwater using low cost ferruginous manganese ore. **Water Research**, v. 36, n. 3, p. 625 – 632, 2002.

Coelho, A.C.V; Santos, P.S; Santos, H.S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas: uma revisão. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1282–1294, 2007.

Darnell, J.; Lodish, H.; Baltimore, D. **Molecular Cell Biology**. 5 ed. New York: Scientific American Books, 1990, 973p.

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

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

Gao, Y. e Mucci, A. Individual and competitive adsorption of phosphate and arsenate on goethite in artificial seawater. **Chemical Geology**, v. 199, p. 91– 109, 2003.

Hansel C. M.; Benner S. G.; Fendorf S. Competing Fe(II)-induced mineralization pathways of ferrihydrite. **Environ. Sci. Technol**, v. 39, p. 7147-7153, 2005.

Hazen, R. M.; Papineau, D.; Bleeker, W.; Downs, R. T.; Ferry, J.; McCoy, T.; Sverjensky, D. e Yang, H. Mineral evolution. **American Mineralogist**, v. 93, p. 1693-1720, 2008.

Hedges, J. I. e Hare, P. E. Amino acid adsorption by clay minerals in distilled water. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 51, p. 255 – 259, 1997.

Hill Jr., A. e Orgel, L. E. Oligomerization of L- $\gamma$ -carboxyglutamic acid. **Orig. Life Evol. Biosph.**, v. 29, p. 115-122, 1999.

Izawa, M. R. M.; Nesbitt, 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.

Kalra, S.; Pant, C. K.; Pathak, H. D.; Mehata, M. S. Studies on the adsorption of peptides of glycine/ alanine on montmorillonite clay with or without co-ordinated divalent cations. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 212, p. 43 – 50, 2003.

Kitadai, N.; Yokoyama, T.; Nakashima, S. In situ ATR-IR investigation of L-lysine adsorption on montmorillonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 338, p. 395 – 401, 2009.

Lahav, N. Minerals and the origin of life: Hypotheses and experiments in heterogeneous chemistry. **Heterog. Chem. Rev.**, v. 1, p. 159-179, 1994.

Lehninger, A. L.; Nelson, D. L. E Cox, M. M. **Princípios de Bioquímica**. São Paulo: Sarvier, 1995, 839p.

Meurer, E.J. **Fundamentos de química do solo**. Porto Alegre: Gênese, 2000, 159p.

Miller, S. L. and Urey, H. C. L. Organic Compound Synthesis on the Primitive Earth. **Science**, v. 130, p. 3370, 1959.

Mohapatra, M.; Sahoo, S.K.; Anand, S.; Das, R.P. Removal of As(V) by Cu(II), Ni(II) or Co(II) doped goethite samples. **Journal of Colloids and Interface Science**, v. 298, n. 1, p. 6 – 12, 2006.

Murray, H. H. **Applied Clay Mineralogy: occurrences, processing and application of kaolins, bentonites, palygorskite-sepiolite and common clays**. USA: Elsevier, 2007, 188p.

Norén, K.; Loring, J. S.; Persson, P. Adsorption of alpha amino acids at the water/goethite interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 319, p. 416–428, 2008.

Oliveira, L.C.A.; Fabris, J.D.; Pereira, M.C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 123 – 130, 2013.

Oparin, A. I. **The Origin of Life**. 3 ed. New York: Academic Press, 1957 .

Paiva, L. B.; Morales, A. R. e Díaz, F. R. V. Argilas Organifílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, p. 213 – 226, 2008.

Parbhakar, A.; Cuadros, J.; Sephton, M.A.; Dubbin, W.; Coles, B.J.; Weiss, D. Adsorption of L-lysine on montmorillonite. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 307, p. 142 – 149, 2007.

Prabakar, K. J.; Ferris, J. P. Adenine derivatives as phosphate activating groups for the regioselective formation of 3', 5'-linked oligoadenylates on montmorillonite: possible phosphate activating groups for prebiotic synthesis of RNA. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 119, p. 4330-4337, 1997.

Raij, B. Van. Determinação do ponto de carga zero em solos. **Bragantia**, v. 32, n. 18, p. 337 – 347, 1973.

Schwertmann, U e Taylor, R. M. Iron oxides. In: DIXON, J. B. e WEED, S. B. **Minerals in soil environments**. 2 ed. Madison: Soil Science Society of America, 1989, p.379-438.

Schwertmann, U. e Cornell R. M. **Iron Oxides in laboratory: preparation and characterization**. Weinheim: VCH, 1991, 136p.

Sposito, G. **The Surface Chemistry of Natural Particles**. Oxford University Press, 2004, 242p.

Tonietto, E. A. **Especiação química de cobre e zinco nas águas do reservatório de Irai: efeitos da matéria orgânica e interação com microalgas**. 2006. 162p. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

Wu, W. C.; Wang, S. L.; Tzou, Y. M.; Chem, J. H.; Wang, M. K. The adsorption and catalytic transformation of chromium on Mn substituted goethite. **Appl. Catal. B**, v. 75, p. 272 – 280, 2007.

Zaia, D. A. M.; Zaia, C. T. B. V. Adsorção de aminoácidos sobre minerais e a origem da vida. **Química Nova**, vol. 29, n. 4, p. 786 – 789, 2006.

Zaia, D. A. M.; Zaia, C. T. B. V.; de Santana, H. Which amino acids should be used in prebiotic chemistry studies? **Orig. Life Evol. Biosph.**, v. 38, p. 469-488, 2008.

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

## **CAPÍTULO II**

### **TÉCNICAS QUÍMICAS E ESPECTROSCÓPICAS PARA PREPARAÇÃO, QUANTIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS**

Neste capítulo são apresentadas a composição da solução de água do mar artificial e todas as técnicas usadas para o desenvolvimento dos estudos que compõem esta tese.

#### **1 ÁGUA DO MAR ARTIFICIAL**

Todo o trabalho desenvolvido nesta tese simulou um ambiente prebiótico caracterizado pela presença da água de mar, sendo que para fins experimentais foi usada uma solução com composição química semelhante às águas dos mares e oceanos existentes atualmente (Brown et.al., 2004).

A solução de água do mar sintética utilizada no estudo de química prebiótica tem como composição: NaCl (28,57g), MgCl<sub>2</sub> (3,88g), KBr (0,1030g), K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,8320g), HBO<sub>3</sub> (0,0282g), MgSO<sub>4</sub> (1,7870g), CaSO<sub>4</sub> (1,3080g). Os sais foram dissolvidos em água ultra-pura e, após correção do pH para 3,00 o volume da solução foi completado para 1000mL. Este procedimento foi repetido para os valores de pH 7,20 e pH 10,0. Todos os reagentes utilizados no preparo das soluções foram de grau analítico com pureza superior a 98%.

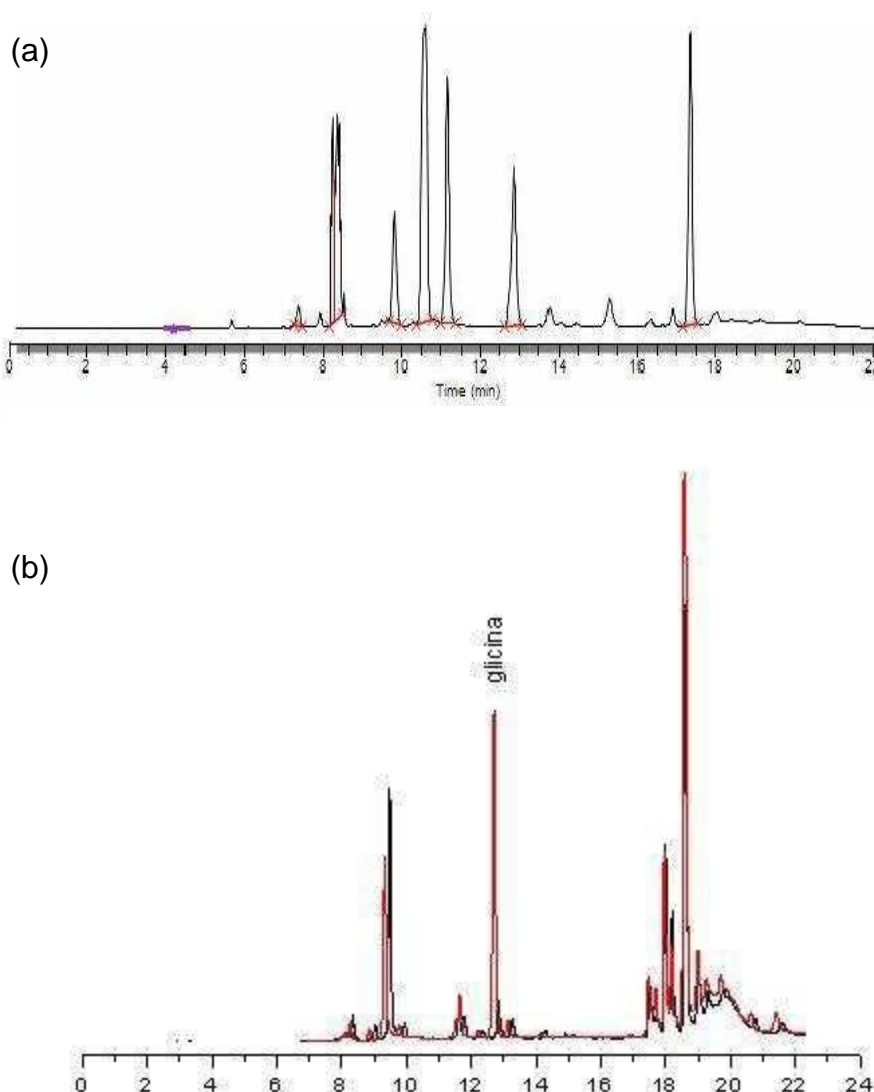
#### **2 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE)**

A cromatografia é um método físico-químico de separação de componentes de uma mistura, que envolve a distribuição diferencial destes em um sistema heterogêneo bifásico: fase estacionária e fase móvel. A separação cromatográfica é obtida a partir de interações diferenciadas entre os analitos componentes da mistura, fase estacionária e fase móvel. A cromatografia líquida de alta eficiência (em inglês High Performance Liquid Chromatograph – HPLC) é um tipo de cromatografia que emprega pequenas colunas recheadas de materiais especialmente preparados (fase estacionária) e uma fase móvel que é eluída sobre altas pressões. A CLAE tem

capacidade de realizar separações e análises quantitativas de um grande número de compostos presentes em vários tipos de amostras em poucos minutos com alta resolução, eficiência e sensibilidade.

Para diminuir o efeito da interferência dos sais na análise cromatográfica (Figura 2.1) foi necessário o pré-tratamento das amostras com a resina trocadora de cátions BioRad AG-50W-X8 (Horiuchi et.al., 2004). Nesta etapa 50mg da resina foram transferidas para tubos eppendorffs onde depois adicionou-se uma alíquota de 1mL da amostra. Os tubos ficaram sob agitação por uma hora e após centrifugação por 15 minutos a 2000rpm o sobrenadante foi retirado e diluído para a análise cromatográfica.

**Figura 2.1** – Cromatograma de uma solução padrão de Gly (500ppb) em água do mar: (a) sem pré-tratamento e (b) com pré-tratamento usando resina (--- branco e --- padrão de Gly).



Os aminoácidos presentes no sobrenadante após o processo de adsorção foram quantificados através de um cromatógrafo líquido Perkin Elmer Flexar acoplado a um detector de fluorescência Flexar FL. A coluna utilizada para a separação dos aminoácidos foi C-18 250 x 4,6mm. Como fase móvel foram utilizados uma mistura (Tabela 2.1) de acetonitrila:metanol:água (45:45:10) no canal A e uma solução tampão acetato 25mmol.L<sup>-1</sup> pH 6,8 no canal B a um fluxo de 1,3 mL/min. Os aminoácidos foram monitorados a 440nm ( $\lambda$  excitação) e 483nm ( $\lambda$  emissão).

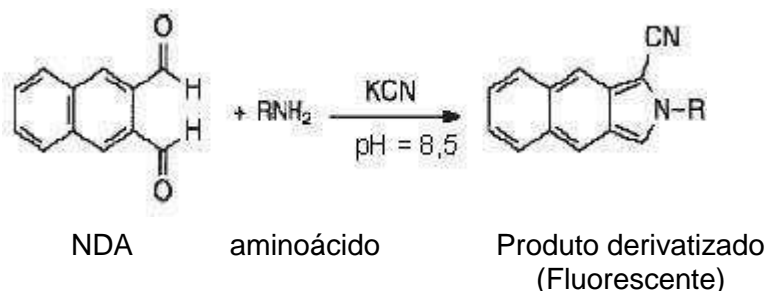
**Tabela 2.1** – Gradiente de mistura da composição da fase móvel ao longo da corrida cromatográfica.

<b>Tempo (min)</b>	<b>A (%)</b>	<b>B (%)</b>	<b>Condição</b>
1,0	0	100	Equilíbrio
1,9	0	100	Isocrático
12	60	40	Gradiente
1,0	60	40	Isocrático
0,5	100	0	Gradiente
5,0	100	0	Isocrático
1,0	0	100	Gradiente
2,0	0	100	Isocrático

Para que a detecção dos aminoácidos por fluorescência fosse possível, as amostras foram derivatizadas, segundo metodologia descrita por Siri et. al. (2006) com naftaleno-2,3-dicarboxialdeído (NDA) na presença de cianeto de potássio a 65°C durante 25 minutos (Figura 2.2). Após a reação de derivatização as amostras foram injetadas no cromatógrafo e os aminoácidos quantificados.

O tempo de retenção dos aminoácidos foi determinado usando uma solução padrão de cada aminoácido a 100 ppb sendo de 13,142 min para Gly, 13,806min para  $\alpha$ -Ala e de 13,403 min para  $\beta$ -Ala. Para a quantificação dos aminoácidos foram preparadas curvas-padrão de glicina,  $\alpha$ -alanina e  $\beta$ -alanina na faixa de 20 – 800ppb.

**Figura 2.2** – Reação de derivatização dos aminoácidos pelo método NDA



### 3 FOTOMETRIA DE CHAMA

Para a quantificação de sódio e potássio por fotometria de chama foi usado o equipamento Digimed NK-2004. A curva-padrão foi preparada usando solução estoque 1000ppm (Merck) de sódio e potássio com concentrações variando de 2,0 a 70 mg.L<sup>-1</sup>. As amostras foram diluídas e posteriormente analisadas (AWWA-APHA-WPCI, 2006).

### 4 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

Técnica analítica usada para determinar qualitativamente e quantitativamente a presença de metais. Tem como princípio a absorção da radiação ultravioleta (UV) por parte dos elétrons. Os elétrons ao sofrerem um salto quântico depois de devidamente excitados por uma fonte de energia e voltam para a sua camada de origem devolvendo a energia recebida na forma de um fóton de luz, que por sua vez absorve radiação UV emitida pela fonte (lâmpada de cátodo oco) específica do elemento químico em questão.

A quantificação de cálcio e magnésio nas amostras do sobrenadante foi realizada por espectrometria de absorção atômica. As amostras foram diluídas e analisadas utilizando um absorção atômica AA7000 Shimadzu com chama de ar:acetileno e fluxo de gás de 1,8 mL/min. Para a quantificação dos íons foram preparadas curvas de calibração em faixas de concentrações diferentes, sendo para cálcio de 0,05 a 2,0 mg.L<sup>-1</sup> e magnésio de 0,02 a 0,5 mg.L<sup>-1</sup>. Para o preparo das curvas de calibração foram utilizados padrões Merck.

## **5 ESPECTROFOTOMETRIA UV – VIS**

Para avaliar o grau de dissolução do mineral nas condições estudadas foi realizada a análise de silício e alumínio nas amostras do sobrenadante após o processo de adsorção. As análises foram realizadas utilizando um espectrofotômetro UV-Vis Genesys 2 Thermo Spectronic. Para a quantificação de silício foi utilizado o método do molibdato de amônio e o comprimento de onda escolhido para a análise foi 660nm. A curva de calibração foi preparada com concentrações variando de 0,3 a 5,0 mg.L<sup>-1</sup>. Já para a quantificação de alumínio foi utilizado o método do Aluminon (AWWA-APHA-WPCI, 2006). A curva-padrão foi preparada com concentrações variando de 0,2 a 20,0 mg.L<sup>-1</sup> e o comprimento de onda de 534nm.

## **6 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA POR PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE – ICP**

A espectroscopia atômica refere-se a fenômenos envolvendo elétrons de valência, abrangendo a região do espectro visível (Vis) e ultra-violeta (UV) entre 800 e 180nm. A espectrometria de emissão atômica por plasma (ICP) é uma técnica muito bem sucedida, em função da capacidade de análises multielementares em diversos tipos de amostras (Giné, 1998). Além disso, oferece muitas vantagens quando comparada com os métodos de absorção por chama como, por exemplo, sua baixa susceptibilidade a interferências químicas devido à alta temperatura e a obtenção de bons espectros de emissão para vários elementos sob mesmas condições de excitação o que permite a análise multielementar (Holler et al., 2009). A técnica é baseada na emissão espontânea de fótons de átomos e íons que foram excitados por uma descarga de rádio frequência. A amostra em solução é convertida em aerosol e entra diretamente no canal central do plasma, onde a temperatura pode atingir 10000K. Logo a amostra é rapidamente vaporizada e os elementos são liberados como átomos livres no estado gasoso e dando início às transições eletrônicas nas quais são gerados os espectros de emissão (Hou and Jones, 2000).

Para análise de ferro nas amostras do sobrenadante e análise de contaminantes em goethita foi usado um ICP Optima 8300 Perkin Elmer com plasma de argônio. Para a quantificação dos íons foi preparada uma curva de calibração usando um mix de 13 elementos (Al, B, Ca, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni e Zn) mais curvas de P, S e Si na faixa de concentração de 0,50 a 10,0 mg.L<sup>-1</sup>. Para o preparo das curvas de calibração foram utilizados padrões Merck.

## **7 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO**

Assim como ocorre em outros tipos de absorção de energia, as moléculas, quando absorvem radiação no infravermelho, são excitadas para atingir um estado de maior energia. A absorção de radiação no infravermelho é, como outros processos de absorção, um processo quantizado. Seu espectro pode ser usado para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra.

A espectroscopia de infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibrações específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (níveis vibracionais). Tais frequências dependem da forma da superfície, da energia potencial da molécula, da geometria molecular e da massa dos átomos. Caso a molécula receba radiação eletromagnética onde a energia seja exatamente igual à energia de uma dessas vibrações, a luz será absorvida desde que sejam atendidas determinadas condições. A vibração aparecerá no espectro de infravermelho se a molécula sofrer uma variação em seu momento dipolar durante esta vibração (Pavia et al., 2010; Holler et al., 2009).

Os espectros infravermelhos foram obtidos em um FT-IR Vertex 70 Brüker equipado com módulo ATR Platinum, resolução espectral de 4cm<sup>-1</sup> na faixa de 400 a 4000cm<sup>-1</sup>. Foram tirados espectros da goethita pura, dos aminoácidos puros e da goethita tratada com aminoácidos nas diferentes soluções de água do mar.

Os espectros foram obtidos usando o software OPUS 7.2 e analisados pelo programa Origin.

## 8 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos podendo ser aplicada em diversas áreas de conhecimento como engenharia e ciência de materiais, engenharias metalúrgica, química e de minas, além de geociências, dentre outras.

Os raios X ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo. O fóton de raios X após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjos de maneira sistemática como uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de difração dos raios X podem ser observados em vários ângulos.

Os difratogramas de Raio X foram obtidos em um PAN analytical modelo X'Pert PRO MPD, utilizando-se radiação de cobre e filtro de níquel operando a 30mA e 40kV. Os parâmetros de varredura foram fixados em  $0,02^\circ 2\theta$  por 0,6s. O intervalo de ângulo foi de  $5$  a  $70^\circ 2\theta$  para as diferentes amostras estudadas.

## 9 ÁREA SUPERFICIAL

Com o objetivo de determinar a área superficial, volume de poro e tamanho de partícula foi feita a isoterma de adsorção/dessorção de  $N_2$ . As amostras foram previamente tratadas a  $120^\circ C$  sob vácuo por 3 horas. As medidas foram feitas usando o  $N_2$  a  $77,3K$  ( $-196^\circ C$ ). Os dados foram analisados através do software NovaWin 11.0 sendo usados os métodos BET (Brunauer, Emmety e Taller) para cálculo da área superficial, BJH (Barret, Joyner e Halenda) e DH para tamanho de partícula e volume de poro.

## 10 PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)

O ponto de carga zero (PCZ) foi determinado experimentalmente segundo metodologia descrita por Uehara (1979), usando a equação:

$$\text{pH}_{\text{PCZ}} = 2\text{pH}_{\text{KCl (1,0 mol.L}^{-1})} - \text{pH}_{\text{água destilada}}$$

## 11 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados foram submetidos a teste de homogeneidade dos resíduos e então realizada a análise de variância (ANOVA) através do software Sisvar e as médias comparadas pelos testes Tukey (montmorilonita-Na<sup>+</sup>) e SNK (goethita) ao nível de 5% de probabilidade de erro.

## 12 REFERÊNCIAS

AWWA-APHA-WPCI. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20 ed., American Public Health Association, 2006, 643p.

Brown, E.; Cooling, A.; Park, D.; Phillips, J.; Rothery, D. e Wright, J. **Seawater: Its composition, properties and behavior**. Oxford: The Open University, 2004.

Guiné, M. F. **Espectrometria de Emissão Atômica – Plasma Acoplado Indutivamente (ICP – AES)**. Piracicaba: USP, 1998.

Holler, F.J.; Skoog, D.A.; Crouch, S.R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6 ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

Horiuchi, T.; Takano, Y.; Ishibashi, J.; Marumo, K.; Urabe, T.; Kobayashi, K. Amino acids in water samples from deep sea hydrothermal vents at Suiyo Seamount, Izu-Bonin Arc, Pacific Ocean. **Organic Geochemistry**, v. 35, p. 1121-1128, 2004.

Hou, X. e Jones, B.T. Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry. In: Meyers, R. A. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2000, p. 9468 – 9485.

Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G.; Vyvyan, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. 4 ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

Siri, N; Lacroix, M.; Garrigues, J.C.; Poinso, V.; Couderc, F. HPLC-fluorescence detection and MEKC-LIF detection for the study of amino acids and catecholamines labelled with naphthalene- 2,3-dicarboxyaldehyde. **Electrophoresis**, v. 27, p. 4446–4455, 2006.

Uehara, G. *Mineral – chemical properties of oxisoils. International Soil Classification Workshop*, v. 2. Soil Survey Division – Le Development Department, Bangkok, **Malaysia**, p. 45 – 46, 1979.

## CAPÍTULO III

### ADSORÇÃO DE AMINOÁCIDOS E EFEITO DA SALINIDADE E DO pH NA DISSOLUÇÃO MONTMORILONITA- Na<sup>+</sup>: UM ESTUDO DE QUÍMICA PREBIÓTICA

#### 1 RESUMO

A adsorção de aminoácidos em minerais nos oceanos prebióticos pode ter tido um importante papel na proteção destes minerais contra hidrólise e degradação pela radiação ultra-violeta, e ter contribuído na formação de polímeros. Com o objetivo de estudar as interações entre montmorilonita e os aminoácidos glicina (Gly),  $\alpha$ -alanina ( $\alpha$ -Ala) e  $\beta$ -alanina ( $\beta$ -Ala) encontrados na Terra prebiótica, foram realizados no presente trabalho estudos de adsorção destes aminoácidos com a montmorilonita-Na<sup>+</sup> em diferentes concentrações (10, 100 e 150%) de água do mar e pH (3,00, 7,20 e 10,0). Os resultados mostraram que a adsorção destes aminoácidos prebióticos em Na<sup>+</sup>-montmorilonita foi dependente da salinidade e pH. Especificamente, a adsorção diminuiu de 58,3 – 88,8 para 0 – 48,9% quando a salinidade foi aumentada de 10 para 100 – 150% da água do mar atual. Este resultado sugere a redução da adsorção dos aminoácidos no mineral em oceanos prebióticos, os quais poderiam ter sido mais salinos que as condições testadas. Os aminoácidos também formaram complexos com metais na água do mar afetando a adsorção do metal em montmorilonita-Na<sup>+</sup> e, a adsorção dos aminoácidos aumentou quando estes foram adicionados ao mineral antes da montmorilonita-Na<sup>+</sup> ser exposta às soluções de maior salinidade. Também a dissolução da montmorilonita-Na<sup>+</sup> foi reduzida na presença de aminoácidos, com a  $\beta$ -Ala sendo a mais efetiva. Então, os experimentos de química prebiótica deveriam também considerar a integridade dos minerais além de sua capacidade adsorptiva.

**Palavras-chave:** adsorção, aminoácidos, argila, química prebiótica, água do mar.

## 2 ABSTRACT

The adsorption of amino acids onto minerals in prebiotic seas may have played an important role for their protection against hydrolysis and degradation by UV radiation, and may have contributed to the formation of polymers. The interactions between montmorillonite and the prebiotic amino acids glycine (Gly),  $\alpha$ -alanine ( $\alpha$ -Ala) and  $\beta$ -alanine ( $\beta$ -Ala) were performed in different concentrations (10, 100, and 150%) of seawater and pH (3.00, 7.20 and 10.0). In this study, we show that the adsorption of the prebiotic amino acids, glycine (Gly),  $\alpha$ -alanine ( $\alpha$ -Ala) and  $\beta$ -alanine ( $\beta$ -Ala), onto  $\text{Na}^+$ -montmorillonite was dependent on salinity and pH. Specifically, adsorption decreased from 58.3 – 88.8 to 0 – 48.9% when salinity was increased from 10 to 100 – 150% of modern seawater. This result suggests reduced amino acid adsorption onto minerals in prebiotic seas, which may have been even more saline than the tested conditions. Amino acids also formed complexes with metals in seawater, affecting metal adsorption onto  $\text{Na}^+$ -montmorillonite, and amino acid adsorption was enhanced when added before  $\text{Na}^+$ -montmorillonite was exposed to high saline solutions. Also, the dissolution of  $\text{Na}^+$ -montmorillonite was reduced in the presence of amino acids, with  $\beta$ -Ala being the most effective. Thus, prebiotic chemistry experiments should also consider the integrity of minerals in addition to their adsorption capacity.

**Key words:** adsorption, amino acids, clay minerals, prebiotic chemistry, seawater.

### 3 INTRODUÇÃO

Os aminoácidos são essenciais para todas as formas de vida na Terra e a adsorção destes em minerais pode ser sugerido como uma importante etapa para pré-concentração, proteção contra degradação (como por exemplo, radiações UV e hidrólises) e formação de polímeros (Bernal, 1951). A interação entre aminoácidos e argilas tem sido foco de muitos estudos em química prebiótica (Lahav & Chang, 1976; Schoonen *et al.*, 2004; Zaia, 2004, 2012; Lambert, 2008). Aminoácidos poderiam ser sintetizados em diferentes ambientes na Terra prebiótica (como por exemplo, atmosfera, mantos e ventos hidrotermais) ou poderiam ter vindo de outro planeta através de cometas, meteoritos ou poeiras interplanetárias (Zaia *et al.*, 2008). Argilas poderiam ter sido sintetizadas durante interações entre rochas fluidas e gases vulcânicos, que são associados à formação da atmosfera e hidrosfera (Hazen *et al.*, 2008).

Estudos têm mostrado que a dissolução de argilas, tipo montmorilonita, é dependente dos fatores pH e temperatura. Mais especificamente com relação ao silício (Si) e alumínio (Al), estes elementos são retirados do mineral a certas condições extremas de pH. No caso do Si seriam em  $\text{pH} < 3,0$  e  $\text{pH} > 8,0$ ; já o Al as condições para sua retirada do mineral seriam em  $\text{pH} < 4,0$  e  $\text{pH} > 11,0$ . Com relação a temperatura, em valores acima de  $85^{\circ}\text{C}$  já ocorre dissolução do mineral (Duc *et al.*, 2008; Rozalén *et al.*, 2008, 2009). A dissolução de argilas é alta em ambientes hidrotermais onde a faixa de pH é de 2,0 a 13 e a temperatura pode chegar a  $400^{\circ}\text{C}$  (Holm e Andersson, 2005).

Em sua revisão Zaia (2012) escreveu que muitos experimentos em química prebiótica, onde se estudava a adsorção de aminoácidos em minerais, foram realizados usando água destilada ou soluções de cloreto de sódio. Mas estas soluções não representam as condições dos mares na Terra prebiótica, onde os oceanos foram de 1,5 a 2,0 vezes mais salinos do que os de hoje (Knauth, 1998). Poucos estudos tendo como ambiente a água do mar, para avaliar a adsorção de aminoácidos em minerais, foram realizados (Hedges, 1977; Benetoli *et al.*, 2007). E neles se observaram que geralmente o aumento da concentração de sais de cloreto levou ao decréscimo da adsorção dos aminoácidos no mineral (Naidja e Huang, 1994; Norén *et al.*, 2008; Jonsson *et al.*, 2010).

Isto diverge da hipótese apresentada por Bernal (1951), o qual preconiza que os minerais, na Terra prebiótica, estariam atuando como pré-concentradores de biomoléculas. Portanto, as altas salinidades dos oceanos prebióticos poderiam ter reduzido a adsorção de biomoléculas em minerais inibindo, então, o mecanismo de proteção e pré-concentração. Entretanto, minerais são muito complexos e a composição exata da água do mar na Terra prebiótica é desconhecida (Schoosen *et al.*, 2004; Zaia, 2012).

No presente trabalho, estudamos as interações dos aminoácidos glicina (Gly),  $\alpha$ -alanina ( $\alpha$ -Ala) e  $\beta$ -alanina ( $\beta$ -Ala) encontrados na Terra prebiótica com a  $\text{Na}^+$ -montmorilonita em diferentes concentrações (10, 100 e 150%) de água do mar e pH (3,00, 7,20 e 10,0). Determinou-se a quantidade de aminoácido adsorvido no mineral. O efeito dos aminoácidos sobre as concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{K}^+$  nas diferentes soluções de água do mar artificial foi medido. Os efeitos das diferentes salinidades, concentração de aminoácidos e pH na dissolução da  $\text{Na}^+$ -montmorilonita foram avaliados pela determinação da concentração de Al e Si na argila.

#### **4 OBJETIVO GERAL**

Estudar o comportamento dos aminoácidos glicina,  $\alpha$ -alanina e  $\beta$ -alanina na presença de montmorilonita- $\text{Na}^+$  em diferentes concentrações de água do mar (10, 100 e 150%) e pH (3,00, 7,20 e 10,0).

##### **4.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Quantificar a adsorção dos aminoácidos (Gly,  $\alpha$ -Ala e  $\beta$ -Ala) na montmorilonita- $\text{Na}^+$ .

Estudar o efeito dos aminoácidos (Gly,  $\alpha$ -Ala e  $\beta$ -Ala) sobre as concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{K}^+$  nas diferentes concentrações de água do mar artificial.

Estudar o efeito dos aminoácidos (Gly,  $\alpha$ -Ala e  $\beta$ -Ala) na adsorção de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{K}^+$  pela montmorilonita- $\text{Na}^+$  nas diferentes soluções de água do mar artificial.

Estudar os efeitos da salinidade, concentração dos aminoácidos e pH na dissolução da montmorilonita- $\text{Na}^+$ .

## 5 MATERIAL E MÉTODOS

### 5.1 MATERIAIS

#### 5.1.1 MONTMORILONITA

A montmorilonita-KSF (CAS-1318-93-0, Acros Organics) foi peneirada a 53 $\mu$ m e saturada com cloreto de sódio para formar a montmorilonita-Na<sup>+</sup>. A capacidade de troca catiônica (CTC) foi de 280mmol.kg<sup>-1</sup> e a concentração de sódio foi de 406,7mg.kg<sup>-1</sup>.

#### 5.1.2 ÁGUA DO MAR ARTIFICIAL

A água do mar artificial foi preparada em três diferentes concentrações: 10, 100 e 150% (Tabela 3.1). Os diferentes valores de pH (3,00, 7,20 e 10,0) foram obtidos através do ajuste com NaOH (0,10mol.L<sup>-1</sup>) e HCl (0,10mol.L<sup>-1</sup>).

**Tabela 3.1** – Composição da água do mar artificial.

Sais	*Água do Mar Artificial		
	**100 %	10 %	150 %
NaCl	28,57 g	2,857 g	42,855 g
MgCl <sub>2</sub>	3,88 g	0,388 g	5,82 g
KBr	0,103 g	0,0103 g	0,1545 g
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,832 g	0,0832 g	1,248 g
MgSO <sub>4</sub>	1,787 g	0,1787 g	2,6805 g
CaSO <sub>4</sub>	1,308 g	0,1308 g	1,962 g
HBO <sub>3</sub>	0,0282 g	0,0028 g	0,0423 g

\*A quantidade dos sais foi dissolvida em 1.0 L de solução.

\*\*Água do mar artificial descrita por Zaia (2012).

### 5.1.3 AMINOÁCIDOS

Os aminoácidos usados foram obtidos comercialmente (Gly – Biotec pureza 98,5%,  $\alpha$ -Ala – Fluka pureza  $\geq 99\%$  e  $\beta$ -Ala – Sigma-Aldrich pureza  $\geq 99\%$ ).

## 5.2 MÉTODOS

### 5.2.1 DETERMINAÇÃO DE Na<sup>+</sup> NA MONTMORILONITA

Para a quantificação de sódio na montmorilonita-Na<sup>+</sup> utilizou-se o método de troca iônica onde íons Na<sup>+</sup> foram trocados por íons H<sup>+</sup> de uma solução de HCl. Para isso, pesou-se 1,0g de montmorilonita-Na<sup>+</sup> que foi transferida para um erlenmeyer de 100mL. Adicionou-se 10mL de uma solução de HCl (0,05 mol.L<sup>-1</sup>) e a mistura foi mantida sob agitação por 10 minutos. Depois a mistura foi deixada sob repouso por 12 horas para posterior filtração e análise de íons Na<sup>+</sup> do filtrado através do fotômetro de chama (AOAC, 1984; Rodella e Alcarde, 1994). A concentração de sódio foi de 406,7 mg.kg<sup>-1</sup>.

### 5.2.2 CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA (CTC)

Neste método a montmorilonita (1,0 g) foi submetida a uma seqüência de procedimentos de saturação/lavagem (Jaynes e Bigham, 1986) em um extrator a vácuo, onde uma solução tampão (acetato de cálcio 1,0 mol.L<sup>-1</sup> pH 7,0) foi usada para avaliar a CTC. Todos os íons trocáveis foram substituídos pelo íon Ca<sup>2+</sup> e depois numa próxima etapa, o cálcio adsorvido foi removido com uma solução de KCl 1,0 mol.L<sup>-1</sup>. A concentração de cálcio foi determinada por espectrometria de absorção atômica.

A CTC da montmorilonita foi de 676 mmol.kg<sup>-1</sup> (Carneiro et al, 2013).

### **5.2.3 INTERAÇÃO AMINOÁCIDO – ÁGUA DO MAR ARTIFICIAL**

Para avaliar a interação dos aminoácidos (Gly,  $\alpha$ -Ala e  $\beta$ -Ala) com os íons presentes nas soluções de água do mar artificial (10, 100 e 150%), os aminoácidos foram dissolvidos em 10mL de cada uma das diferentes soluções e condições de pH (3,00, 7,20 e 10,0) estudadas na concentração 0,010 mol.L<sup>-1</sup>. As soluções foram deixadas sob agitação por 24 horas e depois foram realizadas as quantificações dos aminoácidos, por cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC), e dos íons presentes nas soluções (espectrometria de absorção atômica, UV-Vis e fotometria de chama). Para cada condição foram feitas 7 repetições.

### **5.2.4 ADSORÇÃO DOS AMINOÁCIDOS EM MONTMORILONITA**

A adsorção dos aminoácidos em montmorilonita-Na<sup>+</sup> foi determinada usando dois diferentes métodos.

#### **5.2.4.1 MÉTODO 1**

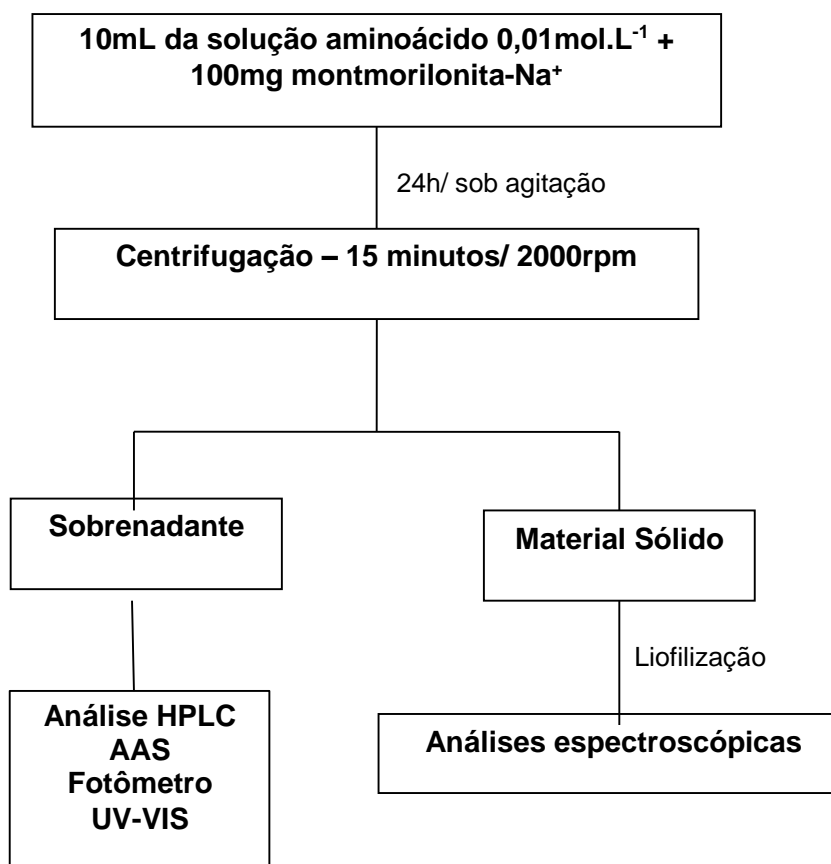
Neste método foram preparadas soluções de cada um dos aminoácidos (Gly,  $\alpha$ -Ala e  $\beta$ -Ala) à concentração de 0,01 mol.L<sup>-1</sup> usando cada uma das diferentes águas do mar artificial e pH.

Após adição do aminoácido a cada uma das soluções de água do mar o valor de pH foi novamente corrigido.

Para o processo de adsorção, uma alíquota de 10 mL de cada uma das diferentes soluções de aminoácidos 0,01 mol.L<sup>-1</sup> foi transferida para tubos plásticos contendo 100mg de montmorilonita-Na<sup>+</sup>. Os tubos ficaram sob agitação por 24 horas a temperatura ambiente. As amostras foram centrifugadas e, depois separado o mineral do sobrenadante (Figura 3.1). O mineral foi liofilizado para posterior análises espectroscópicas.

Após o processo de adsorção foi medido o pH das amostras para verificar se houve variação entre os valores iniciais e finais.

**Figura 3.1** – Fluxograma do método 1 para adsorção dos aminoácidos em montmorilonita- $\text{Na}^+$ .

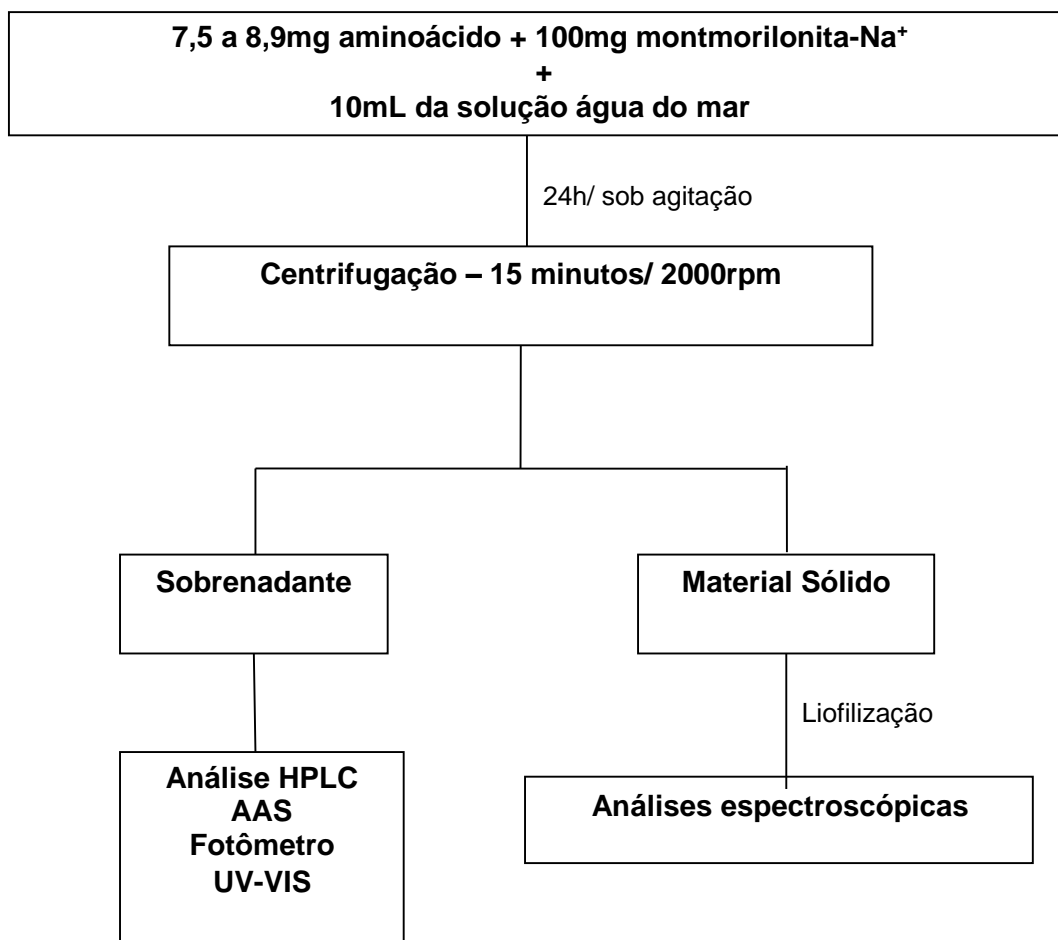


#### 5.2.4.2 MÉTODO 2

Neste processo de adsorção foi pesado em balança analítica 7,51mg de glicina (massa equivalente a alíquota de 10mL de solução 0,01 mol.L<sup>-1</sup>) que foi transferida para tubos plásticos contendo 100mg de montmorilonita- $\text{Na}^+$ . Uma alíquota de 10 mL de cada uma das diferentes soluções de água do mar foi adicionada aos tubos e posteriormente homogeneizadas até a completa dissolução do aminoácido. Para  $\alpha$  e  $\beta$ -alanina foi pesado 8,91mg dos aminoácidos e posteriormente realizada as mesmas etapas descritas anteriormente para a glicina. Os tubos ficaram sob agitação por 24 horas à temperatura ambiente. As amostras foram centrifugadas e, depois separado o mineral do sobrenadante (Figura 3.2). O mineral foi liofilizado para posterior análises espectroscópicas.

Após o processo de adsorção foi medido o pH de todas as amostras para verificar se houve variação entre os valores iniciais e finais.

**Figura 3.2** – Fluxograma do método 2 de adsorção dos aminoácidos em montmorilonita-Na<sup>+</sup>.



### 5.2.5 DETERMINAÇÃO DE SÓDIO E POTÁSSIO

As análises de sódio e potássio foram realizadas por fotometria de chama assim como descrito no item 3 do Capítulo II.

### **5.2.6 DETERMINAÇÃO DE CÁLCIO E MAGNÉSIO**

As análises de cálcio e magnésio foram realizadas por espectrometria de absorção atômica de acordo com o método descrito no item 4 do Capítulo II.

### **5.2.7 DETERMINAÇÃO DE SILÍCIO E ALUMÍNIO**

Para verificar a influência dos cátions presentes nas soluções de água do mar na dissolução da montmorilonita- $\text{Na}^+$  foram realizadas as análises de silício e alumínio. As análises foram realizadas segundo o item 5 do Capítulo II.

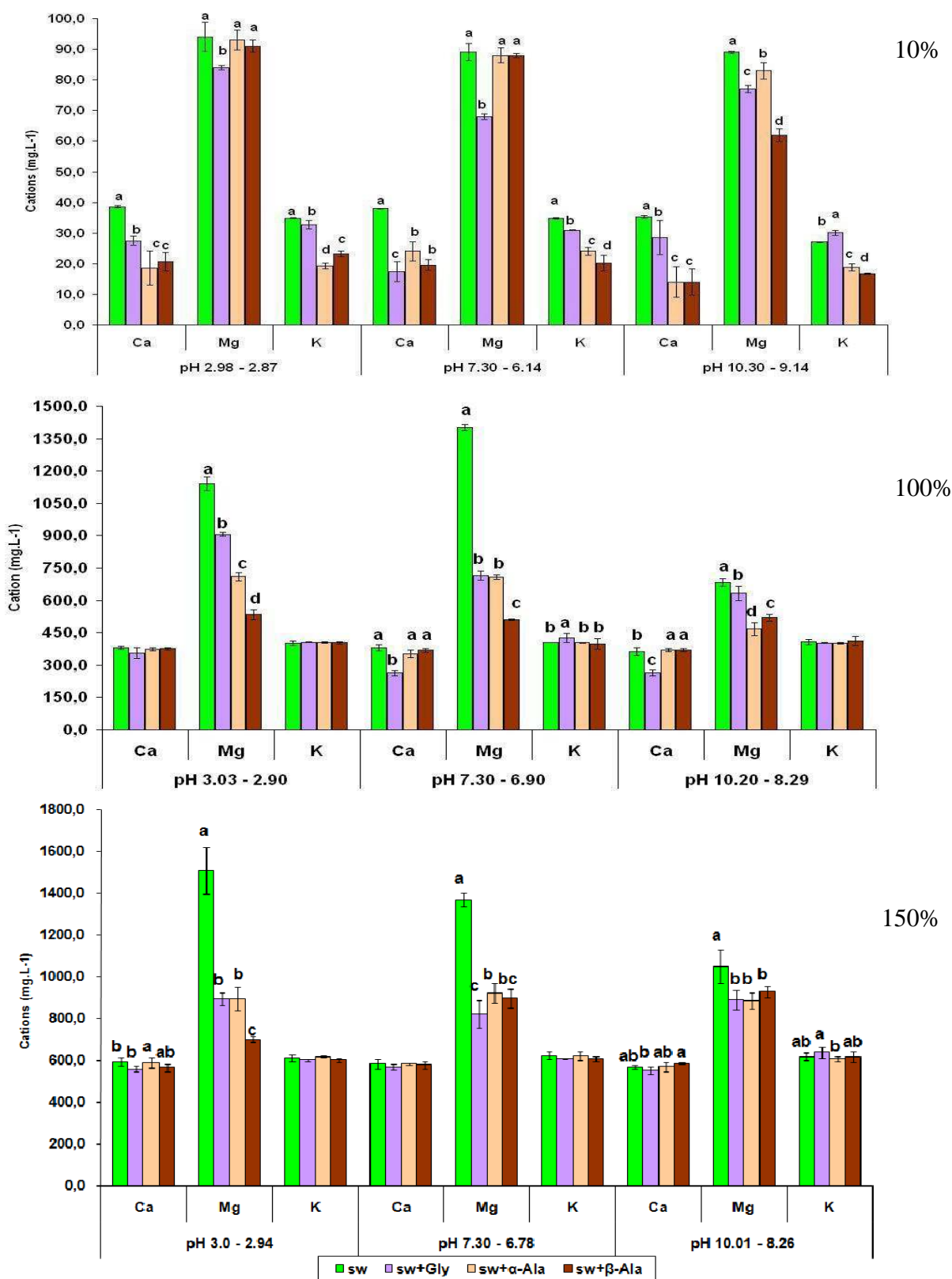
### **5.2.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA**

A análise estatística dos resultados seguiu a metodologia descrita no item 11 do Capítulo II.

## **6 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Para o estudo da interação aminoácido – água do mar, foi medida a concentração de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{K}^+$  nas soluções de água do mar artificial (10, 100 e 150%) a diferentes valores de pH (3,00, 7,20 e 10,0) com e sem aminoácidos. Os resultados são apresentados na figura 3.3.

**Figura 3.3** – Concentração of Ca, Mg and K (mg.L<sup>-1</sup>) nas soluções de água do mar. Os resultados estão apresentados como médias ± erro padrão da média. Médias com diferentes letras foram estatisticamente diferentes pelo teste de Tukey (p < 0,05). sw = água do mar, sw + Gly = água do mar + glicina, sw + α-Ala = água do mar + α-alanina, sw + β-Ala = água do mar + β-alanina.



De modo geral, somente para a água do mar artificial a 10% os aminoácidos tiveram um efeito sobre a concentração de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{K}^+$  ( $p < 0,05$ ). Para o íon  $\text{Ca}^{2+}$  a presença dos aminoácidos diminuiu a concentração inicial deste íon na solução para todas as faixas de pH testadas, sendo este efeito mais significativo para  $\alpha$  e  $\beta$ -alanina nas faixas de pH 2,98 – 2,87 e 10,30 – 9,14. Já na faixa de 7,30 - 6,14 o maior efeito foi para a glicina (figura 3.3 – 10%). O mesmo comportamento para  $\alpha$  e  $\beta$ -alanina é observado para o íon  $\text{K}^+$ , mas diferentemente do  $\text{Ca}^{2+}$ , o efeito ocorre em todas as faixas de pH testadas. Com relação ao  $\text{Mg}^{2+}$ , em pH neutro (7,0 – 6,14) e ácido (2,98 – 2,87) a concentração deste íon foi significativamente mais baixa na solução de água do mar contendo glicina. Em pH básico (10,30 – 9,14) a solução contendo  $\beta$ -alanina foi onde a concentração de  $\text{Mg}^{2+}$  foi menor (figura 3.3 – 10%). Os resultados sugerem que  $\alpha$  e  $\beta$ -alanina formem preferencialmente complexos com  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{K}^+$ . Já a glicina forma preferencialmente complexos com  $\text{Mg}^{2+}$ . Yatsimirskii & Vasilev (1960) também observaram que a constante de estabilidade de  $\text{Mg}^{2+}/\text{Gly}$  foi maior que  $\text{Mg}^{2+}/\alpha\text{-Ala}$ . Já Remko e Rode (2006) em seu estudo calcularam que a estabilidade de  $\text{Gly}/\text{Mg}^{2+}$  foi maior que  $\text{Gly}/\text{Ca}^{2+}$  sendo uma possível explicação para as observações feitas no presente trabalho com relação ao íon  $\text{Mg}^{2+}$ . Entretanto, Smith et al. (1985) observaram que as constantes de estabilidade de  $\text{Gly}$  ou  $\alpha\text{-Ala}/\text{Mg}^{2+}$  foram maiores que  $\text{Gly}$  ou  $\alpha\text{-Ala}/\text{Ca}^{2+}$ , resultados que, no caso da  $\alpha$ -alanina, são contrários tanto aos demais autores revisados em literatura quanto aos obtidos no presente trabalho. Além disso, estes autores não observaram diferença na constante de estabilidade de  $\text{Mg}^{2+}$  ligado a aminoácidos monoprotônicos e desprotonado ( $\text{Gly}$ ,  $\alpha\text{-Ala}$  e  $\beta\text{-Ala}$ ). Shankara et al. (2011) estudaram a interação do aminoácido cisteína com alguns íons mono ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ ) e bivalentes ( $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ ) e verificaram que a afinidade íon – aminoácido para  $\text{Cys}-\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Ca}^{2+}$  segue a ordem  $\text{Cys}-\text{Mg}^{2+} > \text{Cys}-\text{Ca}^{2+}$ , sugerindo que são formados complexos mais estáveis com  $\text{Mg}^{2+}$  do que com  $\text{Ca}^{2+}$ . Os aminoácidos  $\alpha$ -Ala e  $\beta$ -Ala têm uma preferência por  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{K}^+$  e a Gly por  $\text{Mg}^{2+}$ . Podemos observar que as proteínas dos seres vivos de hoje têm sítios de ligação para metais e estes sítios mostram também uma preferência por diferentes metais (Dudev e Carmay, 2003). Portanto a formação de complexos aminoácidos – metais pode ser uma possível explicação para este tipo de seletividade em proteínas.

Para as águas do mar a 100 e 150%, a concentração de  $Mg^{2+}$  foi significativamente mais baixa quando misturadas com aminoácidos (Gly,  $\alpha$ -Ala e  $\beta$ -Ala) ( $p < 0,05$ ) em todas as faixas de pH estudadas, sendo o maior efeito para a  $\beta$ -Ala nas faixas de pH ácido e neutro. Já em pH básico a menor concentração de  $Mg^{2+}$  foi na solução de  $\alpha$ -Ala. Para o íon  $Ca^{2+}$  somente na solução de Gly, em pH neutro e básico, houve decréscimo significativo da concentração do íon. A concentração de  $K^+$  foi indiferente em todas as soluções nas faixas de pH estudadas (figura 3.3 – 100 e 150%). O efeito dos aminoácidos sobre as concentrações de  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  e  $K^+$  foi significativamente maior na água do mar artificial diluída a 10% provavelmente devido a baixa concentração dos aminoácidos ( $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ ) usada para todos os experimentos.

A figura 3.4 mostra a concentração de  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  e  $K^+$  na água do mar artificial a 10% misturada com montmorilonita- $Na^+$  e os aminoácidos (Gly,  $\alpha$ -Ala,  $\beta$ -Ala) nas condições de pH 3,00, 7,20 e 10,0. O sistema contendo somente as soluções de água do mar com o mineral também foi estudado. Os experimentos para avaliar o efeito dos aminoácidos e da montmorilonita- $Na^+$  sobre os íons  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  e  $K^+$  foram realizados usando dois diferentes métodos. No método 1 os aminoácidos foram dissolvidos na água do mar e esta solução foi adicionada a tubos contendo 100mg de montmorilonita- $Na^+$ . No método 2, uma quantidade do aminoácido sólido foi adicionado em tubos contendo 100mg da montmorilonita- $Na^+$ . Depois foi adicionado 10mL da solução de água do mar. O método 2 é semelhante a uma das etapas dos ciclos de irrigação/seca (Lahav et al., 1978).

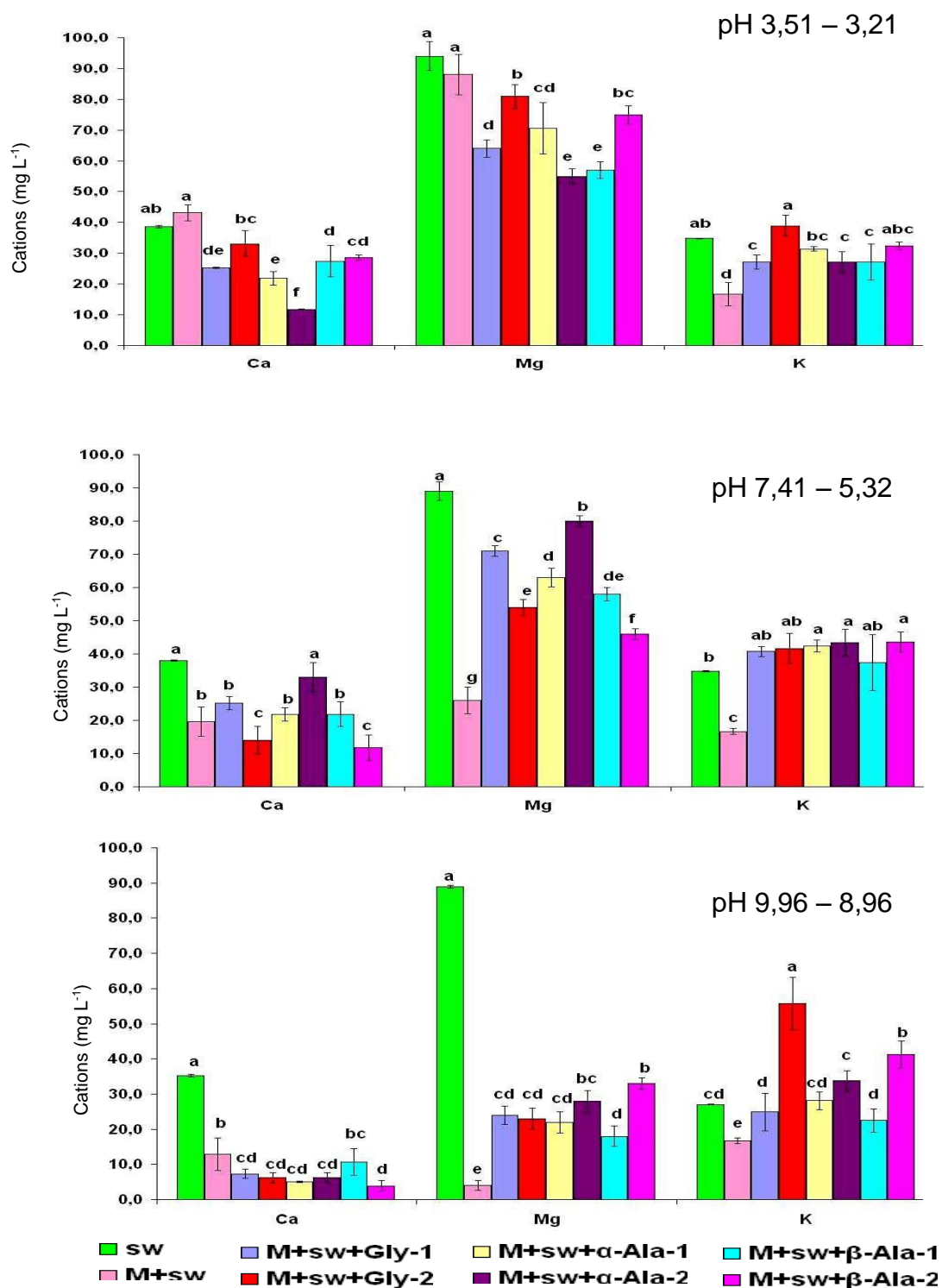
Para todos os valores de pH estudados o  $K^+$  foi aparentemente adsorvido pela montmorilonita- $Na^+$ . Entretanto a adsorção de  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  pelo mineral ocorreu somente nas condições neutra e básica (figura 3.4). Embora as concentrações de  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  foram mais elevadas que  $K^+$  (tabela 3.2) aparentemente eles não afetaram a adsorção de  $K^+$ . Este resultado é diferente do obtido por Jalali (2008) que observou melhor liberação de  $K^+$  de solos contendo  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ .

Em geral, para as amostras em pH ácido observou-se um decréscimo das concentrações de  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  quando se misturou a montmorilonita- $Na^+$  e aminoácidos. O  $Ca^{2+}$  mostrou também efeito semelhante em pH básico (figura 3.4-a,c). Fu et al. (1996) também observaram que em presença de aminoácidos (His ou Lys) diferentes quantidades de  $Cu^{2+}$  foram adsorvidos na saponita. Entretanto este efeito não foi observado para  $K^+$ . Os aminoácidos podem ter impedido a adsorção de

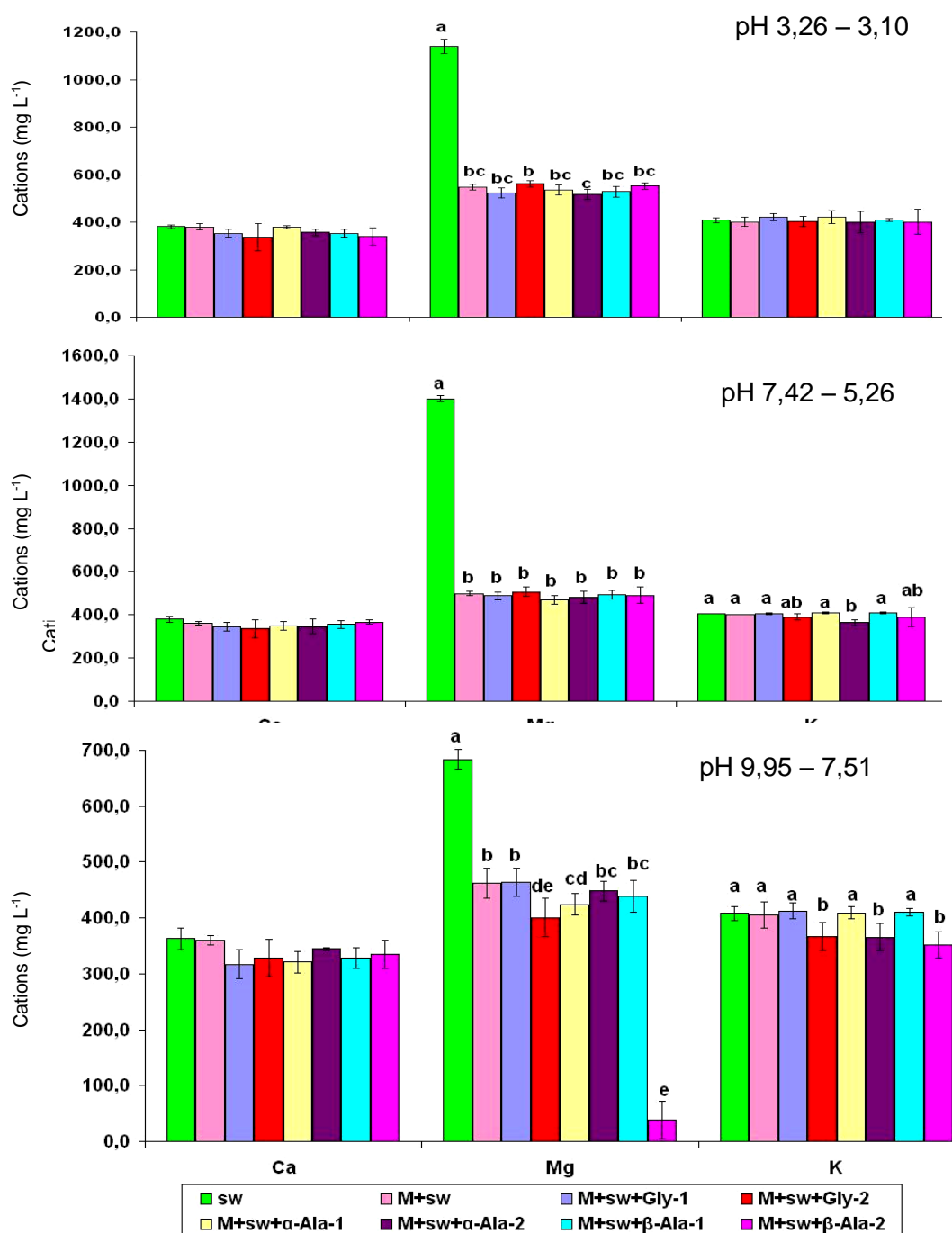
Mg<sup>2+</sup> sobre a montmorilonita-Na<sup>+</sup> nas condições de pH neutro e básico (figura 3.4-b,c). Tanto para Ca<sup>2+</sup> quanto para Mg<sup>2+</sup> as diferenças no método usado para misturar os aminoácidos e a montmorilonita-Na<sup>+</sup> foram mais visíveis em pH ácido e neutro. Entretanto, o efeito do método de mistura sobre as concentrações de K<sup>+</sup> foram mais visíveis em meio básico (figura 3.4-c).

As figuras 3.5 e 3.6 mostram as concentrações de Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e K<sup>+</sup> nas soluções de água do mar 100 e 150% nas condições de pH 3,00, 7,20 e 10,0. Para todas as amostras a concentração de Mg<sup>2+</sup> foi significativamente menor após a adição da montmorilonita-Na<sup>+</sup>. Estes resultados estão de acordo com as observações de Charlet e Tournassat (2005). De acordo com estes autores, no meio contendo alta concentração de cloreto, como na solução da água do mar, a montmorilonita teve maior afinidade pelo Mg. Na figura 3.5-c observamos que somente na amostra da água do mar 100% contendo montmorilonita-Na<sup>+</sup> e β-Ala (método 2) houve decréscimo da concentração de Mg<sup>2+</sup> em comparação com as amostras contendo água do mar + montmorilonita e água do mar + montmorilonita + β-Ala (método 1). Para as demais amostras aparentemente não houve efeito dos aminoácidos sobre a concentração dos cátions.

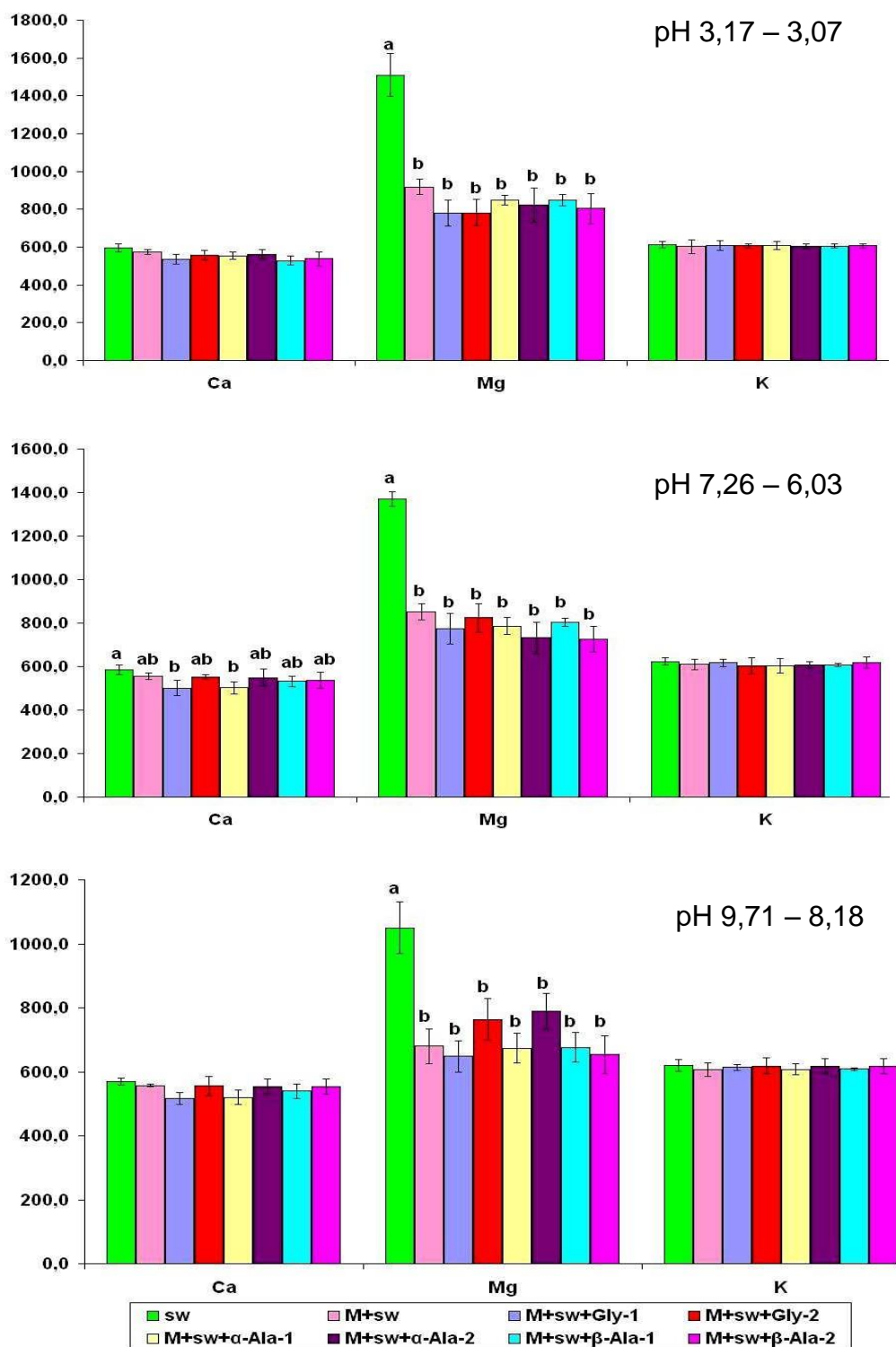
**Figura 3.4** – Concentração de Ca, Mg and K ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) após adsorção sobre montmorilonita- $\text{Na}^+$  usando água do mar artificial 10 % em diferentes valores de pH. Os resultados são apresentados como média  $\pm$  erro padrão da média. Médias com diferentes letras foram estatisticamente diferentes pelo teste de Tuckey ( $p < 0,05$ ). sw = água do mar, M + sw = montmorilonita- $\text{Na}^+$  + água do mar, M + sw + Gly = montmorilonita- $\text{Na}^+$  + água do mar + glicina, M + sw +  $\alpha$ -Ala = montmorilonita- $\text{Na}^+$  + água do mar +  $\alpha$ -alanina, M + sw +  $\beta$ -Ala = montmorilonita- $\text{Na}^+$  + água do mar +  $\beta$ -alanina. Os experimentos foram realizados usando os métodos 1 e 2.



**Figura 3.5** – Concentração de Ca, Mg and K ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) após adsorção sobre montmorilonita- $\text{Na}^+$  usando água do mar 100 % em diferentes valores de pH. Os resultados são apresentados como média  $\pm$  erro padrão da média. Médias com letras diferentes são estatisticamente diferentes pelo teste de Tuckey ( $p < 0,05$ ). sw = água do mar, M + sw = montmorilonita- $\text{Na}^+$  + água do mar, M + sw + Gly = montmorilonita- $\text{Na}^+$  + água do mar + glicina, M + sw +  $\alpha$ -Ala = montmorilonita- $\text{Na}^+$  + água do mar +  $\alpha$ -alanina, M + sw +  $\beta$ -Ala = montmorilonita- $\text{Na}^+$  + água do mar +  $\beta$ -alanina Os experimentos foram realizados usando os métodos 1 e 2.



**Figura 3.6** – Concentração de Ca, Mg and K ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) após adsorção sobre montmorilonita- $\text{Na}^+$  usando água do mar 150 % em diferentes valores de pH. Os resultados são apresentados como média  $\pm$  erro padrão da média. Médias com diferentes letras foram estatisticamente diferentes pelo teste de Tuckey ( $p < 0,05$ ). sw = água do mar, M + sw = montmorilonita-  $\text{Na}^+$  + água do mar, M + sw + Gly = montmorilonita-  $\text{Na}^+$  + água do mar + glicina, M + sw +  $\alpha$ -Ala = montmorilonita-  $\text{Na}^+$  + água do mar +  $\alpha$ -alanina, M + sw +  $\beta$ -Ala = montmorilonita-  $\text{Na}^+$  + água do mar +  $\beta$ -alanina. Os experimentos foram realizados usando os métodos 1 e 2.



A tabela 3.2 mostra as concentrações de silício (Si) e alumínio (Al) liberada após a mistura da montmorilonita- $\text{Na}^+$  com as diferentes soluções de água do mar artificial (10, 100 e 150%) com e sem aminoácidos (Gly,  $\alpha$ -Ala e  $\beta$ -Ala) nas condições de pH 3,00, 7,20 e 10,0. Para todas as amostras houve maior liberação de silício pelo mineral em pH alto, entretanto a perda de alumínio ocorreu somente em pH ácido. Nas demais condições a concentração de alumínio ficou abaixo do limite de detecção do método. Rozalén et al (2008) também observou que o pH de uma solução de  $\text{KNO}_3$  na faixa de 1,00 a 13,5 teve efeito sobre a dissolução da montmorilonita. A dependência destes valores pode ser descrita pela equação:  $R(\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}) = 10^{-12,30} \cdot a_{\text{H}^+}^{0,40} + 10^{-14,37} + 10^{-13,05} \cdot a_{\text{OH}^-}^{0,27}$ . Outros autores observaram que em soluções com pH <4,00 ou pH >11,0 ocorre um aumento da liberação de alumínio da montmorilonita (Duc et al. 2008; Rozalén et al. 2008, 2009).

A dissolução da montmorilonita- $\text{Na}^+$  pode ser muito maior em ambientes hidrotermais por estes serem sistemas abertos com pH variando de 2,00 a 13,0 e temperaturas podem chegar a 400°C (Holm e Andersson 2005). Para a água do mar alcalina (pH 10,0) as soluções a 100 e 150%, de maior força iônica, apresentaram maior efeito sobre o aumento da liberação de silício pela montmorilonita- $\text{Na}^+$  apesar de o mesmo não ocorrer com o alumínio, pois somente em duas amostras houve maior perda deste elemento pelo mineral (tabela 3.2).

Considerando ainda os resultados contidos na tabela 3.2 observamos que as soluções de água do mar em pH 3,00 e 7,20 não favoreceram a liberação de silício e alumínio da montmorilonita- $\text{Na}^+$ , entretanto para a água do mar em pH 10,0 a adição de aminoácidos (Gly,  $\alpha$ -Ala e  $\beta$ -Ala) resultou no decréscimo significativo de silício liberado pelo mineral. Nas soluções de maior concentração salina (100 e 150%) a  $\beta$ -Ala teve, aparentemente, maior efeito protetor sobre o mineral do que os outros aminoácidos (Gly e  $\alpha$ -Ala). Esse efeito protetor dos aminoácidos sobre a montmorilonita pode ser devido às interações existentes entre eles. Por outro lado, a interação entre dos cátions da água do mar com aminoácidos (figura 3.3) pode também explicar este efeito protetor uma vez que os aminoácidos diminuem a atividade dos cátions. Kawano e Obokata (2007) e Kawano et al (2009) mostraram que os aminoácidos His, Arg e Lys têm uma forte interação sílica amorfa aumentando, assim, a taxa de dissolução do mineral. Ainda nos mesmos experimentos, os autores observaram que os aminoácidos Ala, Cys, Asn, Ser, Trp e Thr interagiram fracamente com o mineral.

**Tabela 3.2** – Concentração de Si e Al liberados pela montmorilonita-Na<sup>+</sup> após o processo de adsorção.

Amostras	Si (mg.L <sup>-1</sup> )								
	Água do mar 10 %			Água do mar 100 %			Água do mar 150 %		
Faixa de pH	3,15–3,21	7,16–5,59	9,96–8,96	3,03–3,10	7,24–5,39	9,48–8,18	3,01–3,07	7,26–6,04	9,63–8,18
M+sw	0,51±0,06 <sup>a</sup>	1,89±1,72 <sup>a</sup>	19,9±2,7 <sup>Bbα</sup>	3,00±0,30 <sup>a</sup>	4,38±1,30 <sup>a</sup>	34,7±4,3 <sup>Dbβ</sup>	3,32±0,76 <sup>a</sup>	5,48±1,41 <sup>a</sup>	28,6±6,6 <sup>Bbβ</sup>
Faixa de pH	3,19–3,23	7,24–5,58	9,63–9,44	3,06–3,19	7,33–5,94	9,55–8,66	3,17–3,59	7,25–6,30	9,54–8,67
M+sw+Gly	3,05±0,55 <sup>a</sup>	0,76±0,61 <sup>a</sup>	14,6±4,9 <sup>Abα</sup>	2,89±0,79 <sup>a</sup>	1,78±1,45 <sup>a</sup>	21,8±3,8 <sup>Bbα</sup>	3,31±0,74 <sup>a</sup>	3,19±1,99 <sup>a</sup>	25,9±3,9 <sup>Bbβ</sup>
Faixa de pH	3,26–3,28	7,41–5,32	9,78–9,44	3,14–3,19	7,14–5,26	9,53–8,71	3,12–3,19	7,14–6,99	9,59–8,47
M+sw+α-Ala	3,84±0,56 <sup>a</sup>	1,92±1,59 <sup>a</sup>	15,3±6,3 <sup>ABbα</sup>	3,18±0,55 <sup>a</sup>	5,80±0,79 <sup>a</sup>	26,2±4,0 <sup>Cbβ</sup>	2,93±0,88 <sup>a</sup>	3,62±1,85 <sup>a</sup>	24,5±2,3 <sup>ABb</sup>
Faixa de pH	3,51–3,54	7,39–6,29	9,90–9,38	3,26–3,40	7,42–5,47	9,55–7,91	3,15–3,32	7,24–6,03	9,71–8,46
M+sw+β-Ala	2,58±0,60 <sup>a</sup>	0,77±0,50 <sup>a</sup>	15,0±1,9 <sup>ABbαβ</sup>	3,14±0,72 <sup>a</sup>	1,91±0,46 <sup>a</sup>	9,28±1,82 <sup>Ab</sup>	3,22±0,52 <sup>a</sup>	1,51±0,47 <sup>a</sup>	19,9±5,7 <sup>Abβ</sup>
Al (mg.L <sup>-1</sup> )									
Faixa de pH	3,15–3,21	7,16–5,59	9,96–8,96	3,03–3,10	7,24–5,39	9,48–8,18	3,01–3,07	7,26–6,04	9,63–8,18
M+sw	7,42±2,18 <sup>α</sup>	ND	ND	20,2±2,7 <sup>β</sup>	ND	ND	13,4±10,3 <sup>αβ</sup>	ND	ND
Faixa de pH	3,19–3,23	7,24–5,58	9,63–9,44	3,06–3,19	7,33–5,94	9,55–8,66	3,17–3,59	7,25–6,30	9,54–8,67
M+sw+Gly	11,5±6,1	ND	ND	16,4±6,7	ND	ND	12,0±8,8	ND	ND
Faixa de pH	3,26–3,28	7,41–5,32	9,78–9,44	3,14–3,19	7,14–5,26	9,53–8,71	3,12–3,19	7,14–6,99	9,59–8,47
M+sw+α-Ala	7,20±2,05 <sup>α</sup>	ND	ND	17,1±3,9 <sup>β</sup>	ND	ND	18,8±6,6 <sup>β</sup>	ND	ND
Faixa de pH	3,51–3,54	7,39–6,29	9,90–9,38	3,26–3,40	7,42–5,47	9,55–7,91	3,15–3,32	7,24–6,03	9,71–8,46
M+sw+β-Ala	8,14±1,68	ND	ND	14,1±7,3	ND	ND	10,0±3,1	ND	ND

Os resultados estão apresentados como média ± erro padrão da média. Cada resultado é uma média de seis experimentos em triplicata. ND = não detectado. **Linhas**, para cada concentração de água do mar: médias com diferentes letras minúsculas foram estatisticamente diferentes pelo teste Tuckey ( $p < 0,05$ ); para todas as concentrações de água do mar: médias com diferentes letras Gregas foram estatisticamente diferentes pelo teste Tukey ( $p < 0,05$ ). **Colunas**, para cada pH: médias com diferentes letras maiúsculas foram estatisticamente diferentes pelo teste Tukey ( $p < 0,05$ ). M + sw = montmorilonita-Na<sup>+</sup> + água do mar, M + sw + Gly = montmorilonita-Na<sup>+</sup> + água do mar + glicina, M + sw + α-Ala = montmorilonita-Na<sup>+</sup> + água do mar + α-alanina, M + sw + β-Ala = montmorilonita-Na<sup>+</sup> + água do mar + β-alanina.

Baú et al (2012) observaram que a adenina teve um efeito protetor sobre a dissolução de zeólitas e a timina o efeito inverso. Além disso, os autores observaram que para uma das zeólitas estudadas a adenina teve uma adsorção três vezes maior que a timina. Normalmente em experimentos de química prebiótica avaliamos a degradação de biomoléculas e o papel protetor de minerais. O papel protetor de biomoléculas sobre a degradação de minerais é raramente considerada (Zaia, 2012). Portanto, nos estudos em química prebiótica deveríamos considerar tanto as condições suaves quanto as extremas (ambientes hidrotermais, altas temperaturas e meio ácido) para o planejamento de experimentos.

A tabela 3.3 – mostra a adsorção de aminoácidos (Gly,  $\alpha$ -Ala e  $\beta$ -Ala) sobre a montmorilonita- $\text{Na}^+$  sob diferentes condições. Segundo revisão feita por Zaia (2012) muitos dos experimentos de adsorção de biomoléculas (aminoácidos e bases nitrogenadas) em minerais foram realizadas em água destilada ou soluções de cloreto de sódio que certamente não representam a água do mar que existiu na Terra prebiótica. Os experimentos foram realizados usando dois métodos (1 e 2), e como explicado anteriormente o método 1 é o usual em experimentos de química prebiótica e o método 2 é semelhante a uma etapa dos ciclos de irrigação/ seca (Lahav et al., 1978).

Quando os aminoácidos (Gly,  $\alpha$ -Ala,  $\beta$ -Ala) foram dissolvidos em água do mar 10%, a adsorção sobre a montmorilonita- $\text{Na}^+$  ocorreu na faixa de 58,3 a 88,8% dependendo do método de mistura (tabela 3.3). Para a concentração salina mais alta, a adsorção de aminoácidos sobre a montmorilonita- $\text{Na}^+$  foi muito maior usando o método 2 do que o método 1. No geral, para os aminoácidos dissolvidos na água do mar 10%, a quantidade adsorvida sobre o mineral não dependeu do método usado. Entretanto, quando as soluções de água do mar 100 e 150% foram usadas, no geral, a adsorção dos aminoácidos foi maior quando foi usado o método 2.

Embora houvesse a formação de complexos entre os aminoácidos e metais (figura 3.3-a) e a montmorilonita- $\text{Na}^+$  adsorvesse os metais que compõem a água do mar (figura 3.4), a formação destes complexos não pareceu diminuir a adsorção dos aminoácidos na montmorilonita- $\text{Na}^+$  para a água do mar 10%. Entretanto, para os experimentos usando água do mar artificial 100 e 150%, a adsorção dos aminoácidos foi muito menor (0 – 48,9%, tabela 3.3). Neste caso, a concentração mais alta dos sais, provavelmente, impediram a adsorção dos aminoácidos no mineral, devido à ocupação dos sítios de adsorção pelos metais da água do mar.

**Tabela 3.3 – Adsorção (%) de glicina,  $\alpha$ -alanina and  $\beta$ -alanina sobre montmorilonita- $\text{Na}^+$**

Amostras	Água do Mar 10%			Água do Mar 100%			Água do Mar 150%		
Faixa de pH	3.19–3.23	7.24–5.58	9.63–9.44	3.06–3.19	7.33–5.94	9.55–8.66	3.17–3.59	7.25–6.30	9.54–8.67
M+sw+Gly 1	88.3±0.6 <sup>C</sup>	85.2±7.3 <sup>B</sup>	78.5±6.8 <sup>A, B</sup>	0.00±0.00 <sup>A</sup>	0.00±0.00 <sup>A</sup>	0.00±0.00	29.4±21.0 <sup>b, B</sup>	3.46±3.94 <sup>a, A</sup>	16.3±13.4 <sup>a, b, A</sup>
M+sw+Gly 2	60.2±2.2 <sup>a, A</sup>	76.0±10.7 <sup>b, A, B</sup>	88.8±10.2 <sup>c, B</sup>	0.66±1.31 <sup>a, A</sup>	20.2±29.9 <sup>b, B, C</sup>	6.94±11.5 <sup>a, b</sup>	3.72±7.45 <sup>a, A, B</sup>	2.24±4.47 <sup>a, A</sup>	48.9±29.4 <sup>b, B</sup>
Faixa de pH	3.26–3.28	7.41–5.32	9.78–9.44	3.14–3.19	7.14–5.26	9.53–8.71	3.12–3.19	7.14–6.99	9.59–8.47
M+sw+ $\alpha$ -Ala 1	75.2±0.1 <sup>B</sup>	77.6±7.3 <sup>A, B</sup>	70.4±0.5 <sup>A</sup>	0.00±0.00 <sup>A</sup>	0.00±0.00 <sup>A</sup>	0.00±0.00	0.00±0.00 <sup>A</sup>	0.00±0.00 <sup>A</sup>	11.1±6.0 <sup>A</sup>
M+sw+ $\alpha$ -Ala 2	74.6±0.7 <sup>B</sup>	68.6±0.8 <sup>A</sup>	72.4±2.9 <sup>A</sup>	32.6±4.8 <sup>b, B</sup>	25.5±20.2 <sup>b, C</sup>	5.99±11.9 <sup>a</sup>	22.0±3.5 <sup>a, b, A, B</sup>	41.3±34.7 <sup>b, B</sup>	7.15±14.3 <sup>a, A</sup>
Faixa de pH	3.51–3.54	7.39–6.29	9.90–9.38	3.26–3.40	7.42–5.47	9.55–7.91	3.15–3.32	7.24–6.03	9.71–8.46
M+sw+ $\beta$ -Ala 1	63.0±0.9 <sup>a, A</sup>	74.2±7.2 <sup>b, A, B</sup>	71.3±3.5 <sup>a, b, A</sup>	0.00±0.00 <sup>A</sup>	0.00±0.00 <sup>A</sup>	0.00±0.00	0.00±0.00 <sup>A</sup>	0.62±1.25 <sup>A</sup>	3.68±2.78 <sup>A</sup>
M+sw+ $\beta$ -Ala 2	58.3±14.8 <sup>a, A</sup>	75.6±2.7 <sup>b, A, B</sup>	79.0±2.0 <sup>b, A, B</sup>	20.7±11.5 <sup>b, B</sup>	7.44±9.29 <sup>a, b, A, B</sup>	1.19±1.43 <sup>a</sup>	24.2±14.5 <sup>A, B</sup>	6.30±8.38 <sup>A</sup>	11.4±13.4 <sup>A</sup>

Os resultados são apresentados como médias  $\pm$  erro padrão da média. Cada resultado é uma média de 6 experimentos. **Linhas**, para cada concentração de água do mar: médias com diferentes letras minúsculas são estatisticamente diferentes de acordo com o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ). **Colunas**, para cada pH: médias com diferentes letras maiúsculas são estatisticamente diferentes de acordo com o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ). M + sw = montmorilonita- $\text{Na}^+$  + água do mar, M + sw + Gly = montmorilonita- $\text{Na}^+$  + água do mar + glicina, M + sw +  $\alpha$ -Ala = montmorilonita- $\text{Na}^+$  + água do mar +  $\alpha$ -alanina, M + sw +  $\beta$ -Ala = montmorilonita- $\text{Na}^+$  + água do mar +  $\beta$ -alanina. 1 = método 1 e 2 = método 2

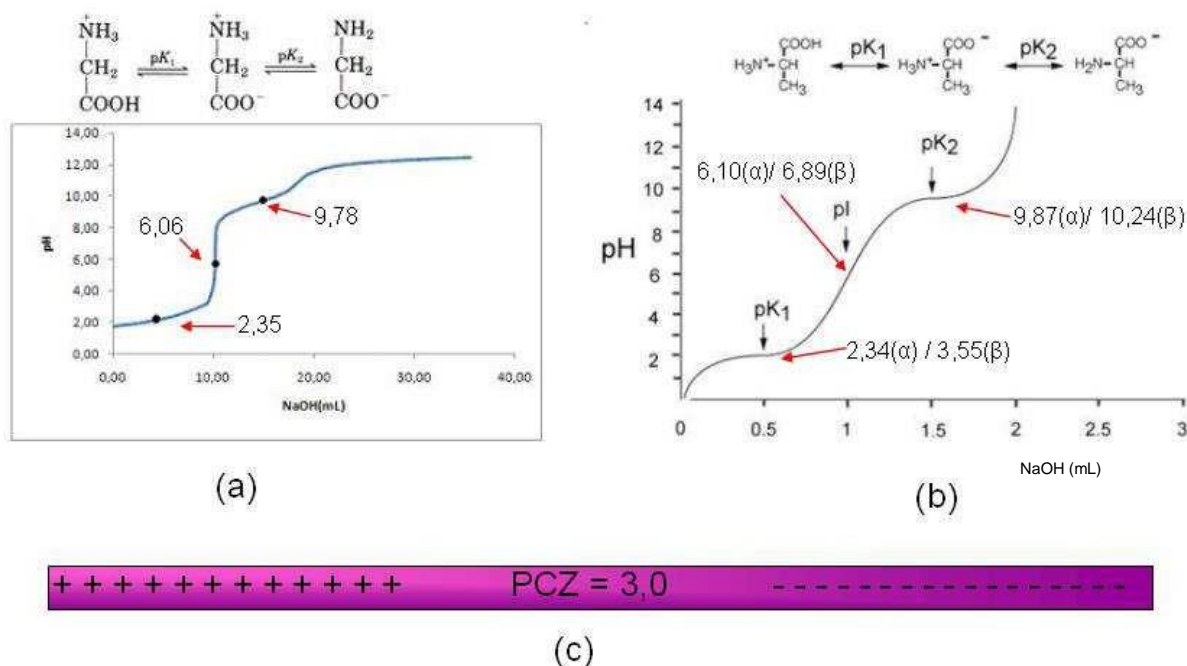
Hedges (1977) em seu estudo observou que a montmorilonita adsorveu mais o aminoácido valina (Val) em água do mar do que em água destilada, enquanto que para caulinita a água destilada foi melhor para a adsorção da valina. A adsorção deste aminoácido (Val) nas argilas estudadas não ultrapassou 10%. Naidja e Huang (1994) estudaram os processos de adsorção/ desorção do ácido aspártico (Asp) em montmorilonita, que foi completamente liberada da argila após 1 hora em uma solução de KCl 0,50mol.L<sup>-1</sup>. Benetoli et al. (2007) usando a mesma composição de água do mar (água do mar 100%) deste trabalho, estudou a adsorção de diferentes aminoácidos ( $\alpha$ -Ala, Met, Gln, Asp, His, Lys) em bentonita e caulinita em diferentes valores de pH (3,00, 6,00 e 8,00). Segundo os autores a adsorção de  $\alpha$ -alanina sobre as argilas foi na faixa de 12 a 22%, para os outros aminoácidos a adsorção variou de 2,6% (Met) a 99,5% (Cys). Em seu trabalho Norén et al. (2008) observou que a sarcosina não adsorveu em goethita em concentrações elevadas de NaCl (0 – 0,1 mol.L<sup>-1</sup>). Ainda no mesmo trabalho, os autores relataram o decréscimo da adsorção de N-metil-glicina (MIDA) e ácido N-N'-etilenodiaminodiacético (EDDA) no mesmo mineral à medida que a concentração de NaCl na solução aumentava. Jonsson et al. (2010) observou uma tendência similar no processo de adsorção em rutilo.

Os experimentos acima sugerem que a alta concentração de sais reduz a adsorção de aminoácidos sobre minerais. Devido ao fato dos oceanos na Terra prebiótica provavelmente ter sido de 1,5 a 2 vezes mais salino do que os oceanos atuais, a adsorção de aminoácidos em argila poderia ter sido reduzida ou simplesmente não ter ocorrido. Isto seria um sério impedimento para a hipótese de Bernal, em que a adsorção de aminoácidos em minerais é proposta como um mecanismo de proteção contra degradação (hidrólise, radiação UV) e a formação de polímeros (Bernal, 1951; Knauth, 1998). Entretanto, como apontado por diferentes autores, minerais são substâncias muito complexas e podem apresentar comportamentos de adsorção diferentes mesmo sendo minerais similares (Schoonen et al., 2004; Lambert, 2008; Zaia, 2012).

Para várias amostras, o pH influenciou a adsorção de aminoácidos em montmorilonita-Na<sup>+</sup> (tabela 3.4). Benetoli et al. (2007) observaram que a adsorção de vários aminoácidos ( $\alpha$ -Ala, Met, Gln, Asp, His, Lys) em bentonita e caulinita foi dependente de pH e Ramos e Huertas (2013) também observaram comportamento semelhante para adsorção de glicina em montmorilonita. Em condições de pH alto, Norén et al. (2008) e Jonsson et al. (2010) também observaram redução na adsorção

de MIDA/EDDA em goethita e aspartato em rutilo, respectivamente. As faixas de pH nas amostras estudadas variaram de 3,06 – 3,59; 7,33 – 5,58 e 9,63 – 8,66 todas acima do  $pH_{PCZ}$  da montmorilonita, indicando que a superfície do mineral em todas as amostras estava carregada negativamente (Figura 3.7). Parbhakar et al. (2007) no estudo sobre a adsorção de lisina em montmorilonita sugerem dois mecanismos de adsorção para este aminoácido. O primeiro mecanismo seria somente para soluções muito diluídas onde ocorreriam trocas catiônicas entre as lamelas do mineral. Para soluções mais concentradas do aminoácido, o processo de adsorção ocorreria através de atração mútua entre as moléculas de aminoácido, que envolveriam tanto a parte hidrofóbica quanto os grupos carregados da lisina. Considerando que se observarmos as figuras 3.4 – 3.6 podemos verificar que houve adsorção de cátions da solução salina, principalmente magnésio, diminuindo os sítios de adsorção para os aminoácidos e assim impedindo a adsorção destes no mineral (tabela 3.3, método1) em solução de água do mar 100%.

**Figura 3.7** – Curva de titulação da glicina (a), curva de titulação da  $\alpha$  e  $\beta$ -alanina (b); distribuição das cargas na montmorilonita dependendo do pH do meio (c).



## 7 CONCLUSÕES

Em água do mar a  $\alpha$ -Ala e  $\beta$ -Ala formam preferencialmente complexos com  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{K}^+$  e a Gly com  $\text{Mg}^{2+}$ , respectivamente.

Na água do mar 10% em pH ácido, a quantidade de  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  adsorvido na montmorilonita- $\text{Na}^+$  foi reduzida na presença dos aminoácidos. O  $\text{K}^+$  foi significativamente adsorvido pela montmorilonita- $\text{Na}^+$  em todos os valores de pH estudados; já  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  foram adsorvidos no mineral somente em pH neutro e ácido.

Para as soluções de água do mar de salinidade mais elevada (100 e 150%) somente as concentrações de  $\text{Mg}^{2+}$  diminuíram na presença de montmorilonita se comparadas com as concentrações iniciais. No método 2, a concentração de  $\text{Mg}^{2+}$  no sobrenadante da água do mar 100% misturada com  $\beta$ -Ala e montmorilonita- $\text{Na}^+$  foi diferente da encontrada nas amostras do método 1.

Em pH básico houve maior liberação de silício da montmorilonita- $\text{Na}^+$ , já em pH ácido houve maior perda de alumínio. Quando aumentou-se a concentração salina, nas soluções básicas, os aminoácidos aparentemente protegeram a montmorilonita- $\text{Na}^+$  da dissolução sendo a  $\beta$ -Ala a mais efetiva. Estes resultados sugerem que argilas também podem ser protegidas quando complexadas com aminoácidos ou na interação dos aminoácidos com os cátions das soluções de água do mar diminuindo, assim, a atividade deles.

Na água do mar 10%, a adsorção de Gly,  $\alpha$ -Ala e  $\beta$ -Ala na montmorilonita- $\text{Na}^+$  variou de 58,3 a 88,8%, que foi maior que a observada para as soluções de água do mar 100 e 150% (0 – 48,9%), onde a alta concentração dos sais preveniu a adsorção de aminoácidos no mineral. Vários estudos têm concluído que a adsorção de aminoácidos em minerais é menor em ambientes de elevada salinidade. Devido ao fato da salinidade dos mares da Terra prebiótica poder ser 1,5 a 2 vezes mais que os mares modernos, a adsorção de aminoácidos em minerais pode ter sido evitada. Isso poderia seriamente conflitar com a hipótese proposta por Bernal (1951), pois a adsorção de aminoácidos em minerais é uma importante etapa para a proteção destes contra degradação (hidrólise, radiação UV) e formação de polímeros.

Em elevados valores de pH, a adsorção de aminoácidos na montmorilonita- $\text{Na}^+$  diminuiu.

## 8 REFERÊNCIAS

Baú, J. P. T.; Carneiro, C. E. A.; de Souza Junior, I. G.; de Souza, C. M. D.; da Costa, A. C. S.; di Mauro, E.; Zaia, C. T. B. V.; Coronas, J.; Casado, C.; de Santana, H. e Zaia, D. A. M. Adsorption of Adenine and Thymine on Zeolites: FT-IR and EPR Spectroscopy and X-Ray Diffractometry and SEM Studies. **Orig Life Evol Biosph**, v. 42, p. 19–29, 2012.

Benetoli, L. O. B.; de Souza, C. M. D.; da Silva, K. L.; de Souza Junior, I. G.; de Santana, H.; Paesano Junior, A.; da Costa, A. C. S.; Zaia, C. T. B. V. e Zaia, D. A. M. Amino Acid Interaction with and Adsorption on Clays: FT-IR and Mössbauer Spectroscopy and X-ray Diffractometry Investigations. **Orig. Life Evol. Biosph.**, v. 37, p. 479–493, 2007.

Bernal, J. D. **The Physical Basis of Life**. London: Routledge and Kegan Paul Ltd., 1951, 80 p.

Charlet, L. e Tournassat, C. Fe(II)–Na(I)–Ca(II) Cation Exchange on Montmorillonite in Chloride Medium: Evidence for Preferential Clay Adsorption of Chloride – Metal Ion Pairs in Seawater. **Aquatic Geochem.**, v. 11, p. 115–137, 2005.

Duc, M; Cartereta, C., Thomas, F. e Gaboriaud, F. Temperature effect on the acid–base behaviour of Na-montmorillonite **J. Coll. Int. Sci.**, v. 327, p. 472–476, 2008.

Dudev, T. e Carmay, L. Principles Governing Mg, Ca, and Zn Binding and Selectivity in Proteins. **Chem. Rev.**, v. 103, p. 773-787, 2003.

Fu, L.; Weckhuysen, B. M.; Verberckmoes, A. A. e Schoonheydt, R. A. Clay intercalated Cu(II) amino acid complexes: synthesis, spectroscopy and catalysis. **Clay Miner.**, v. 31, p. 491–500, 1996.

Hazen, R. M.; Papineau, D.; Bleeker, W.; Downs, R. T.; Ferry, J. M.; McCoy, T. J.; Sverjensky, D. A. e Yang, H. Mineral evolution. **Am. Mineral.**, v. 93, p. 1693–1720, 2008.

Hedges, J. I. The association of organic molecules with clay minerals in aqueous solutions. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 41, p. 1119-1123, 1977.

Holm, N. G. e Andersson, E. Hydrothermal simulation experiments as a tool for studies of the origin of life on Earth and other terrestrial planets: a review. **Astrobiology**, v. 5, p. 444–460, 2005.

Jalali, M. Effect of sodium and magnesium on kinetics of potassium release in some calcareous soils of western Iran. **Geoderma**, v.145, p. 207–215, 2008.

Jaynes, W. F. e Bigham, J. M. Multiple cation-exchange capacity measurements on standard clays using a commercial mechanical extractor. **Clays Clay Miner.**, v. 34, p. 93 – 98, 1986.

Jonsson, C. M.; Jonsson, C. L.; Estrada, C.; Sverjensky, D.A.; Cleaves II, H. J. e Hazen, R. M. Adsorption of L-aspartate to rutile ( $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>): Experimental and theoretical surface complexation studies. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 74, p. 2356–2367, 2010.

Kawano, M. e Obokata, S. The effect of amino acids on the dissolution rates of amorphous silica in near-neutral solution. **Clays Clay Miner.**, v. 55, p. 361–368, 2007.

Kawano, M.; Hatta, T. e Hwang, J. Enhancement of dissolution rates of amorphous silica by interaction with amino acids in solution at pH 4. **Clay Miner.**, v. 57, p. 161–167, 2009.

Knauth, L.P. Salinity history of the Earth's early ocean. **Nature**, v. 395, p. 554-555, 1998.

Lahav, N. e Chang, S. The possible role of solid surface area in condensation reactions during chemical evolution: reevaluation. **J. Mol. Evol.**, v. 8, p. 357–380, 1976.

Lahav, N.; White, D. e Chang, S. Peptide Formation in the Prebiotic Era: Thermal Condensation of Glycine in Fluctuating Clay Environments. **Science**, v. 201, p. 67- 69, 1978.

Lambert, J. F. Adsorption and Polymerization of Amino Acids on Mineral Surfaces: A Review. **Orig. Life Evol. Biosph.**, v. 38, p. 211–242, 2008.

Naidja, A. e Huang, P. A. Aspartic acid interaction with Ca-montmorillonite: adsorption, desorption and thermal stability. **Appli. Clay Sci.**, v. 9, p. 265-281, 1994.

Norén, K.; Loring, J. S. e Persson, P. Adsorption of alpha amino acids at the water/goethite interface. **J. Coll. Interf. Sci.**, v. 319, p. 416–428, 2008.

Prabahar, K. J. e Ferris, J. P. Adenine derivatives as phosphate activating groups for the regioselective formation of 3', 5'-linked oligoadenylates on montmorillonite: possible phosphate activating groups for prebiotic synthesis of RNA. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 119, p. 4330-4337, 1997.

Ramos, E. e Huertas, F.J. Adsorption of glycine on montmorillonite in aqueous solutions. **Appli. Clay Sci.**, v. 80-81, p. 10–17, 2013.

Remko, M. e Rode, B. M. Effect of metal ions (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup>) and water coordination on the structure of glycine and zwitterionic glycine. **J. Phys Chem. A**, v. 110, n. 5, p. 1960 – 1967, 2006.

Rodella, A. A. e Alcarde, J. C. Avaliação de materiais orgânicos empregados como fertilizantes. **Scientia Agrícola**, v. 51, p. 556-562, 1994.

Rozalén, M.L.; Javier Huertas, F.; Brady, P.V.; Cama, J.; García-Palma, S. e Linares, J. Experimental study of the effect of pH on the kinetics of montmorillonite dissolution at 25 °C **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 72, p. 4224–4253, 2008.

Rozalen, M.; Brady, P. V. e Javier Huertas, F. Surface chemistry of K- montmorillonite: Ionic strength, temperature dependence and dissolution kinetics. **J. Coll. Int. Sci.**, v. 333, p. 474–484, 2009.

Schoonen, M., Smirnov, A. e Cohn, C. A Perspective on the Role of Minerals in Prebiotic Synthesis. **Ambio**, v. 33, p. 539–551, 2004

Shankara, R.; Kolandaivela, P. e Senthilkumara, L. Interaction studies of cysteine with  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , and  $\text{Ca}^{2+}$  metal cation Complexes. **J. Phys. Org. Chem.**, v. 24, p. 553–567, 2011.

Smith, R. M.; Motekaitis, R. J. e Martell, A.E. Prediction of Stability Constants. II. Metal Chelates of Natural Alkyl Amino Acids and their Synthetic Analogs. **Inorg. Chimica Acta**, v.103, p. 73-82, 1985.

Yatsimirskii, K. B. e Vasilev, V. P. **Instability constants of complex compounds**. New York : Consultants Bureau Enterprises Inc., 1960, p. 170-172.

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

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

Zaia, D.A.M. Adsorption of amino acids and nucleic acid bases onto minerals: a few suggestions for prebiotic chemistry experiments. **Int. J. Astrobiol.**, v. 11, p. 229–234, 2012.

## CAPÍTULO IV

### ADSORÇÃO DE CÁTIOS E AMINOÁCIDOS EM GOETHITA: UM ESTUDO DE QUÍMICA PREBIÓTICA

#### 1 RESUMO

Poucos estudos em química prebiótica avaliaram a adsorção de biomoléculas em óxidos de ferro. Neste trabalho foram investigados os efeitos dos cátions em diferentes soluções de água do mar sobre a adsorção de Gly,  $\alpha$ -Ala e  $\beta$ -Ala em goethita e vice-versa. A goethita atuou concentrando os cátions K e Mg da solução; estes efeitos poderiam ter desempenhado um importante papel na formação de peptídeos e nucleosídeos. A goethita mostrou baixa adsorção de Gly e  $\alpha$ -Ala. Por outro lado, a  $\beta$ -Ala (aminoácido não-protéico) foi altamente adsorvido pela goethita. Além da goethita, outros minerais de ferro deverão ser estudados pois óxido- hidróxidos de ferro são amplamente encontrados na Terra e os aminoácidos glicina e  $\alpha$ -alanina são os mais comuns de serem encontrados em seres vivos. O aumento da força iônica nas soluções de água do mar artificial diminuiu a adsorção de aminoácidos na goethita. O  $\text{Na}^+$ , devido a sua maior proporção na água do mar em relação aos outros íons, foi o que mais influenciou a adsorção dos aminoácidos sobre o mineral. A  $\beta$ -Ala aumentou a adsorção de K e Ca na goethita, efeito esse que pode ter sido importante na síntese de peptídeos.

Palavras-chave: goethita, aminoácidos, água do mar, adsorção e química prebiótica.

## 2 ABSTRACT

Few prebiotic chemistry experiments have assessed the adsorption of biomolecules by iron oxide-hydroxides. The present work investigated the effects of cations in artificial seawaters on the adsorption of Gly,  $\alpha$ -Ala and  $\beta$ -Ala onto Goethite, and vice versa. Goethite served to concentrate K and Mg cations from solution; these effects could have played important roles in peptide nucleoside formation. Goethite showed low adsorption of Gly and  $\alpha$ -Ala. On the other hand,  $\beta$ -Ala (a non- protein amino acid) was highly adsorbed by Goethite. Because Gly and  $\alpha$ -Ala are the most common amino acids in living beings, and iron oxide-hydroxides are widespread on Earth, additional iron minerals should be studied. Increased ionic strength in artificial seawaters decreased the adsorption of amino acids onto Goethite. Because Na was highly abundant in the artificial seawater, it showed the highest effect on amino acid adsorption.  $\beta$ -Ala increased the adsorption of K and Ca onto Goethite, this effect could have been important for peptide synthesis.

Key words: Goethite, amino acids, seawater, adsorption, prebiotic chemistry

### 3 INTRODUÇÃO

De acordo com Bernal (1951), os minerais podem ter atuado, na Terra prebiótica, concentrando, protegendo ou condensando aminoácidos em peptídeos. Muitos estudos que testaram esta hipótese foram realizados usando argilas (Lahav e Chang, 1976; Zaia, 2004; Lambert, 2008; Zaia, 2012), entretanto o ferro é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre, e óxido-hidróxido de ferro estão amplamente distribuídos tanto no nosso planeta (Wade et al., 1999; Bishop and Murad 2002; Cornell e Schwertmann 2003) quanto em Marte e em meteoritos (Rietmeijer 1996; Catling e Moore 2003; Faivre e Zuddas 2006). Se comparadas com as argilas, existem, relativamente, poucos estudos sobre a adsorção de moléculas orgânicas em óxido-hidróxidos de ferro. A adsorção de aminoácidos (Holm et al., 1983; Matrajt and Blanot, 2004; Norén et al., 2008; Vieira et al., 2011; Pandey et al., 2013), adenina (Cohn et al., 2001), nucleotídeos e polinucleotídeos (Holm et al., 1993), ácidos orgânicos (Filius et al., 1997) e aminas aromáticas (Shanker et al., 2013) foram estudadas usando óxido-hidróxido de ferro.

Os óxido-hidróxidos de ferro também foram usados para catalisar a condensação de D/L-gliceraldeído em ciclohexose (Weber, 1992) e para avaliar a síntese de aminoácidos (Jiang et al., 2013), peptídeos (Matrajt e Blanot, 2004; Marshall-Bowman, 2010; Shanker et al., 2013) e bases nitrogenadas (Shanker et al., 2011). Segundo Shanker et al (2012), a formação de peptídeos usando goethita, akaganeíta e hematita, pode ocorrer mesmo em temperaturas baixas como 50°C.

Os aminoácidos desempenham papéis importantes nos seres vivos (Lehninger et al., 1993). Assim, o estudo sobre a pré-concentração de aminoácidos a partir de uma solução diluída, a proteção contra a degradação e a formação de peptídeos são questões importantes para a química prebiótica e a origem da vida. Os aminoácidos glicina (Gly),  $\alpha$ -alanina ( $\alpha$ -Ala) e  $\beta$ -alanina ( $\beta$ -Ala) apresentam estruturas bem simples e foram encontrados em meteoritos ou sintetizados em experimentos que se assemelham à Terra prebiótica (Zaia et al. 2008). Em geral, fontes endógenas de aminoácidos na Terra como, por exemplo, mistura de gases, ventos hidrotermais e soluções aquosas contribuem para encontrarmos aminoácidos protéicos; por outro lado, fontes exógenas como meteoritos contribuem mais para

aminoácidos não-protéicos. Apesar da concentração de aminoácidos não protéicos provavelmente ter sido muito maior na Terra prebiótica, eles raramente são usados em experimentos de química prebiótica (Zaia et al., 2008, Zaia, 2012).

Como revisado por Zaia (2012), muitos experimentos em química prebiótica em que se determinou a adsorção de biomoléculas em minerais foram realizados em água destilada ou em solução de cloreto de sódio, que não podem ser consideradas representativas para a água do mar na Terra prebiótica. Outros grupos têm trabalhado com água do mar artificial (Brown et al., 2004) que se assemelha à composição média dos principais elementos da água do mar de hoje (Zaia 2012; Anizelli et al., 2014; Farias et al., 2014).

No presente trabalho Gly,  $\alpha$ -Ala e  $\beta$ -Ala foram dissolvidos em água destilada e em diferentes soluções de salinas para estudar o efeito dos sais da água do mar sobre a adsorção dos aminoácidos na goethita. Os efeitos das concentrações dos aminoácidos sobre a adsorção de cátions na goethita também foram investigados.

## **4 OBJETIVO GERAL**

Estudar o comportamento dos aminoácidos glicina,  $\alpha$ -alanina e  $\beta$ -alanina na presença de goethita em diferentes soluções de água do mar.

### **4.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Quantificar a adsorção dos aminoácidos (Gly,  $\alpha$ -Ala e  $\beta$ -Ala) na goethita.

Estudar o efeito dos aminoácidos (Gly,  $\alpha$ -Ala e  $\beta$ -Ala) sobre as concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  nas diferentes soluções de água do mar artificial.

Estudar o efeito dos aminoácidos (Gly,  $\alpha$ -Ala e  $\beta$ -Ala) na adsorção de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  pela goethita nas diferentes soluções de água do mar artificial.

Estudar os efeitos da salinidade e concentração dos aminoácidos na dissolução da goethita.

## **5 MATERIAL E MÉTODOS**

### **5.1 MATERIAIS**

#### **5.1.1 GOETHITA**

A goethita foi sintetizada no Laboratório de Química Prebiótica da Universidade Estadual de Londrina. Após liofilização, o mineral foi passado em peneira de 90 $\mu$ m.

#### **5.1.2 AMINOÁCIDOS**

Os aminoácidos (Figura 3.5) usados foram obtidos comercialmente (Gly – Biotec pureza 98,5%,  $\alpha$ -Ala – Fluka pureza  $\geq$ 99% e  $\beta$ -Ala – Sigma-Aldrich pureza  $\geq$ 99%).

#### **5.1.3 ÁGUA DO MAR ARTIFICIAL**

As soluções de água do mar artificial de diferentes composições salinas foram preparadas conforme a tabela 4.1.

**Tabela 4.1** – Composição química das soluções de água do mar artificiais

SW* pH <sup>†</sup> 6,97–7,12	SW1** pH <sup>†</sup> 7,10–7,20	SW2** pH <sup>†</sup> 6,95–7,12	SW3** pH <sup>†</sup> 6,88–7,26	SW4** pH <sup>†</sup> 7,04–7,08	SW5** pH <sup>†</sup> 7,10–7,19	SW6** pH <sup>†</sup> 6,99–7,05	SW7** pH <sup>†</sup> 6,18–7,11
NaCl	-----	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl
MgCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	-----	MgCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>
KBr	KBr	KBr	-----	KBr	KBr	KBr	KBr
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-----	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
HBO <sub>3</sub>	HBO <sub>3</sub>	HBO <sub>3</sub>	HBO <sub>3</sub>	HBO <sub>3</sub>	-----	HBO <sub>3</sub>	HBO <sub>3</sub>
MgSO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	-----	MgSO <sub>4</sub>
CaSO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub>	-----

pH<sup>†</sup>= faixa de pH; \*SW: 28,57 g NaCl, 3,88 g MgCl<sub>2</sub>, 0,103 g KBr, 0,832 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,0282 g HBO<sub>3</sub>, 1,787 g MgSO<sub>4</sub>, 1,308 g CaSO<sub>4</sub> \*SW = água do mar, \*\*SW1 = água do mar 1, \*\*SW2 = água do mar 2, \*\*SW3 = água do mar 3, \*\*SW4 = água do mar 4, \*\*SW5 = água do mar 5, \*\*SW6 = água do mar 6, \*\*SW7 = água do mar 7.

## 5.2 MÉTODOS

### 5.2.1 SÍNTESE DA GOETHITA

Um volume de 400mL de uma solução de KOH 2,5 mol.L<sup>-1</sup> foi misturada lentamente com 1650mL de uma solução pré-filtrada de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 0,150 mol.L<sup>-1</sup> em um recipiente plástico (20cm x 13cm x 10cm). A mistura foi agitada vigorosamente até completa homogeneização. O recipiente contendo a mistura foi acondicionado em estufa a 70°C por cinco dias. O precipitado formado foi coletado após centrifugação da mistura e disperso em solução de HNO<sub>3</sub> 0,01mol.L<sup>-1</sup>. Este processo foi repetido por mais duas vezes. Depois o material foi lavado três vezes com água ultra-pura, e então liofilizado (Schwertmann and Cornell, 1991).

### 5.2.2 ADSORÇÃO DE AMINOÁCIDOS E CÁTIOS NA GOETHITA

Como descrito no item 5.2.4.2 do capítulo III, foi pesado 75,1mg de glicina e 89,1mg de α e β-Ala (massa equivalente a alíquota de 10mL de solução 0,1 mol.L<sup>-1</sup>) que foi transferida para tubos plásticos contendo 100mg de goethita. Uma alíquota de 10 mL de cada uma das diferentes soluções de água do mar foi adicionada aos tubos e posteriormente homogeneizadas até a completa dissolução do aminoácido. Para α e β-alanina foi pesado 8,9mg dos aminoácidos e posteriormente realizada as mesmas etapas descritas anteriormente para a glicina. Os tubos ficaram sob agitação por 24 horas à temperatura ambiente. As amostras foram centrifugadas e, depois separado o mineral do sobrenadante (Figura 3.3). O mineral foi liofilizado para posterior análises espectroscópicas.

Após o processo de adsorção foi medido o pH das amostras para verificar se houve variação entre os valores iniciais e finais.

Os aminoácidos foram quantificados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) seguindo o método descrito no item 2 do Capítulo II.

### **5.2.3 ANÁLISE DE METAIS NA GOETHITA**

Após a síntese, para estudar a presença dos íons  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  na goethita foi feita a análise destes íons no mineral. Para o procedimento de abertura do mineral pesou-se 100mg de goethita em balança analítica e adicionou-se à amostra 5,0mL de água destilada, 2,0mL de ácido nítrico concentrado e 2,0mL de ácido clorídrico concentrado. A mistura foi aquecida em chapa aquecedora até próximo à secura e resfriada até temperatura ambiente. A amostra foi transferida para balão volumétrico de 10mL e completado o volume com água ultra-pura. A determinação de  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  foi feita por fotometria de chama e  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  por absorção atômica.

### **5.2.4 DETERMINAÇÃO DE SÓDIO E POTÁSSIO**

As análises de sódio e potássio foram realizadas por fotometria de chama assim como descrito no item 3 do Capítulo II.

### **5.2.5 DETERMINAÇÃO DE CÁLCIO E MAGNÉSIO**

As análises de cálcio e magnésio foram realizadas por espectrometria de absorção atômica de acordo com o método descrito no item 4 do Capítulo II.

### **5.2.6 DETERMINAÇÃO DE FERRO**

Para verificar se os íons presentes nas soluções de água do mar poderiam estar dissolvendo o mineral foi realizada a análise de ferro no sobrenadante das

amostras após o processo de adsorção. A análise foi realizada por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP) segundo o método descrito no item 6 do Capítulo II.

### **5.2.7 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (PCZ) DA GOETHITA**

O ponto de carga zero (PCZ) foi determinado segundo metodologia descrita no item 10 do Capítulo II.

### **5.2.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA**

A análise estatística dos resultados seguiu a metodologia descrita no item 11 do Capítulo II.

## **6 RESULTADOS**

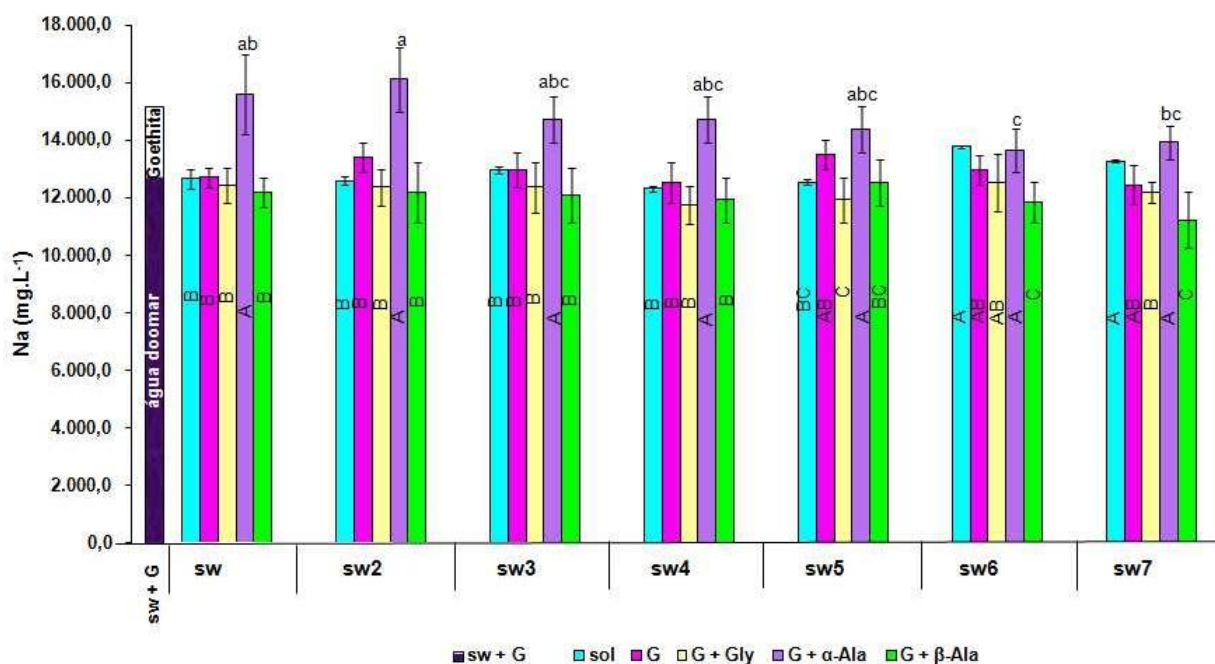
### **6.1 ADSORÇÃO DE Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> EM GOETHITA**

As concentrações de íons Na<sup>+</sup> presentes na solução de água do mar e na goethita sintetizada foram de 12675,0ppm e 2500,0ppm respectivamente (Figura 4.1). O elevado nível de sódio no mineral provavelmente é resultado da interferência de íons ferro na análise por fotometria de chama (Fukushima, 1959; Hald, 1947; Parks et al, 1948), uma vez que no experimento em que se usou a solução sw1 (sem NaCl) e goethita não foi encontrado íons Na<sup>+</sup> no sobrenadante (dados não mostrados) indicando não haver transferência de sódio do mineral para a solução. No entanto, foram observadas algumas diferenças significativas na concentração de sódio tanto entre quanto dentro de alguns tratamentos.

Nas amostras que continham somente goethita e as soluções sw, sw2, sw3, sw4, sw5, sw6 e sw7 não foram observadas diferenças significativas, quanto à concentração de sódio, entre as soluções e as amostras do sobrenadante após o

processo de adsorção. Entretanto estes valores foram significativamente mais baixos tanto nas amostras com goethita, glicina e as soluções sw5 (sem  $\text{HBO}_3$ ) e sw7 (sem  $\text{CaSO}_4$ ) quanto nas amostras com goethita,  $\beta$ -alanina e as soluções sw6 (sem  $\text{MgSO}_4$ ) e sw7 (Figura 4.1).

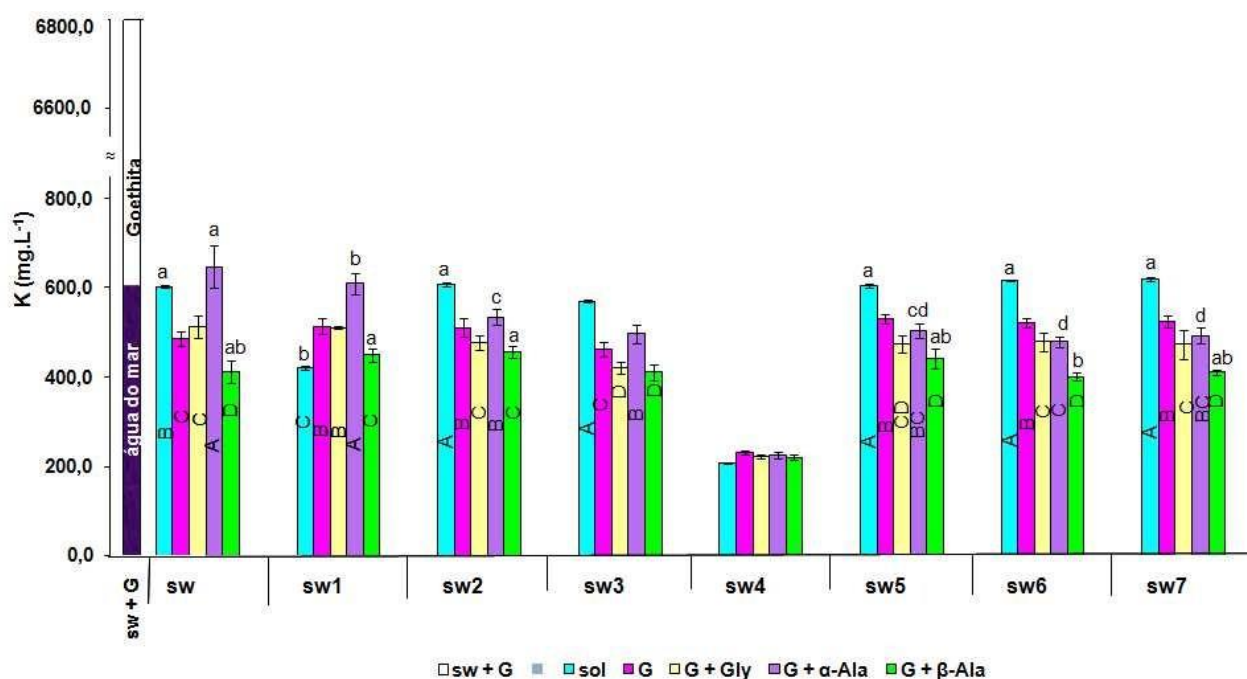
**Figura 4.1** – Concentração de Na ( $\text{mg mL}^{-1}$ ) nas diferentes soluções de água do mar. Os resultados são apresentados como média  $\pm$  erro padrão da média. Cada resultado é uma média de seis experimentos. Para as diferentes soluções de água do mar: médias com diferentes letras minúsculas foram estatisticamente diferentes de acordo com o teste SNK ( $p < 0,05$ ). Para a mesma solução de água do mar: médias com diferentes letras maiúsculas foram estatisticamente diferentes de acordo com o teste SNK ( $p < 0,05$ ). sw + G = água do mar + goethita, Sol = água do mar, G = água do mar + goethita, G + Gly = água do mar + goethita + glicina, G +  $\alpha$ -Ala = água do mar + goethita +  $\alpha$ -alanina, G +  $\beta$ -Ala = água do mar + goethita +  $\beta$ -alanina. Tabela 1 mostra a composição das soluções sw, sw2, sw3, sw4, sw5, sw6 e sw7.



O experimento contendo goethita e  $\alpha$ -Ala resultou no aumento do teor de sódio nas soluções de água do mar testada, com exceção das soluções sw6 (sem  $\text{MgSO}_4$ ) e sw7 (sem  $\text{CaSO}_4$ ). Além disso, foi o único tratamento que apresentou diferença significativa entre as diferentes soluções de água do mar (Figura 4.1).

As concentrações de potássio na água do mar e na goethita foram de 602,7ppm e 6144,1ppm respectivamente (Figura 4.2). Após a síntese, apesar do mineral ter sido lavado diversas vezes tanto com solução de HNO<sub>3</sub> 0,01mol.L<sup>-1</sup> quanto água ultra-pura, o potássio não foi totalmente removido, explicando a elevada concentração deste íon na goethita.

**Figura 4.2** – Concentração de K (mg mL<sup>-1</sup>) nas diferentes soluções de água do mar. Os resultados são apresentados como média ± erro padrão da média. Cada resultado é uma média de 6 experimentos. Para as diferentes soluções de água do mar: médias com diferentes letras minúsculas são estatisticamente diferentes pelo teste SNK (p < 0,05). Para a mesma solução de água do mar: médias com diferentes letras maiúsculas são estatisticamente diferentes pelo teste SNK (p < 0,05). sw + G = água do mar + goethita, Sol = água do mar, G = água do mar + goethita, G + Gly = água do mar + goethita + glicina, G + α-Ala = água do mar + goethita + α-alanina, G + β-Ala = água do mar + goethita + β- alanina. Tabela 1 mostra a composição das soluções sw, sw1, sw2, sw3, sw4, sw5, sw6 e sw7.

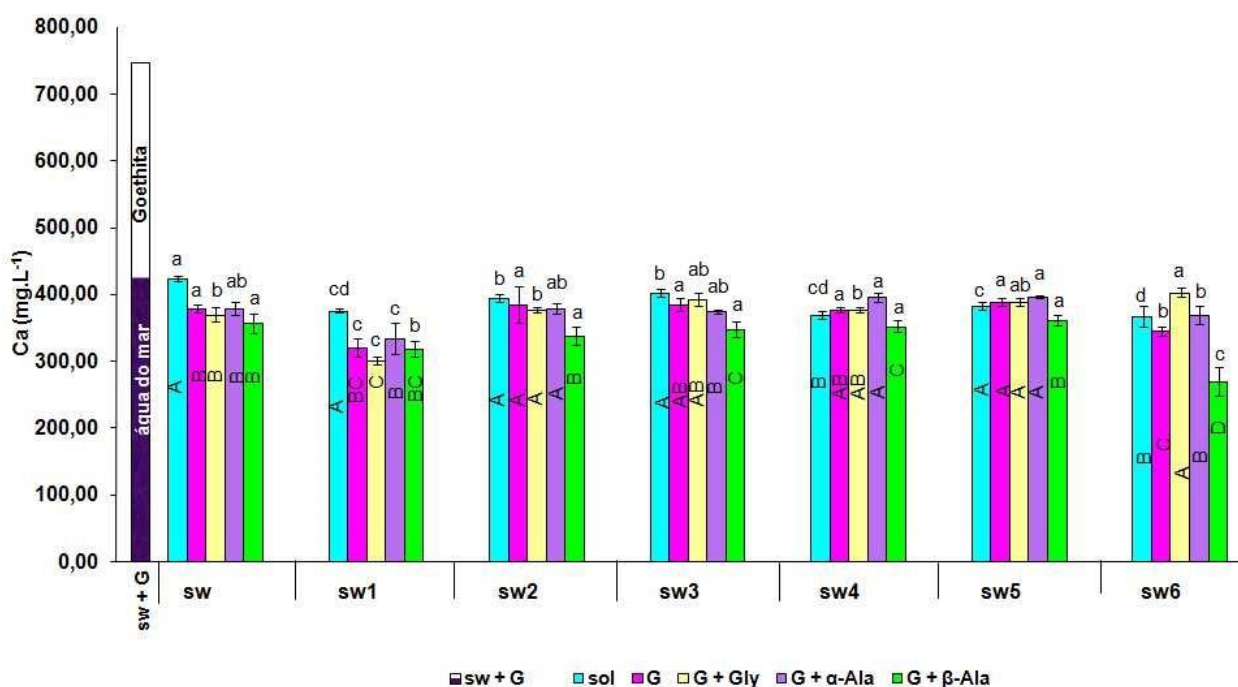


Como podemos observar na figura 4.2, a concentração de potássio, após o processo de adsorção, aumentou nas soluções de água do mar sw e sw1 (sem NaCl) nas amostras contendo goethita e α-Ala. Na solução sw1 houve aumento significativo da concentração de potássio tanto nas amostras contendo somente goethita quanto nas amostras contendo o mineral e os aminoácidos Gly e α-Ala. Nas

demais soluções, de modo geral, a concentração de íons  $K^+$  diminuiu após adição de goethita, Gly e  $\beta$ -Ala. Na solução sw4 (sem  $K_2SO_4$ ) não houve diferença significativa entre as amostras. Já para as demais soluções (sw2, sw5, sw6 e sw7) houve um decréscimo significativo de íons  $K^+$  em relação à solução inicial. Fazendo o comparativo entre os tratamentos, apenas para as amostras contendo somente goethita e goethita mais Gly não houve diferença significativa entre as diferentes soluções de água do mar.

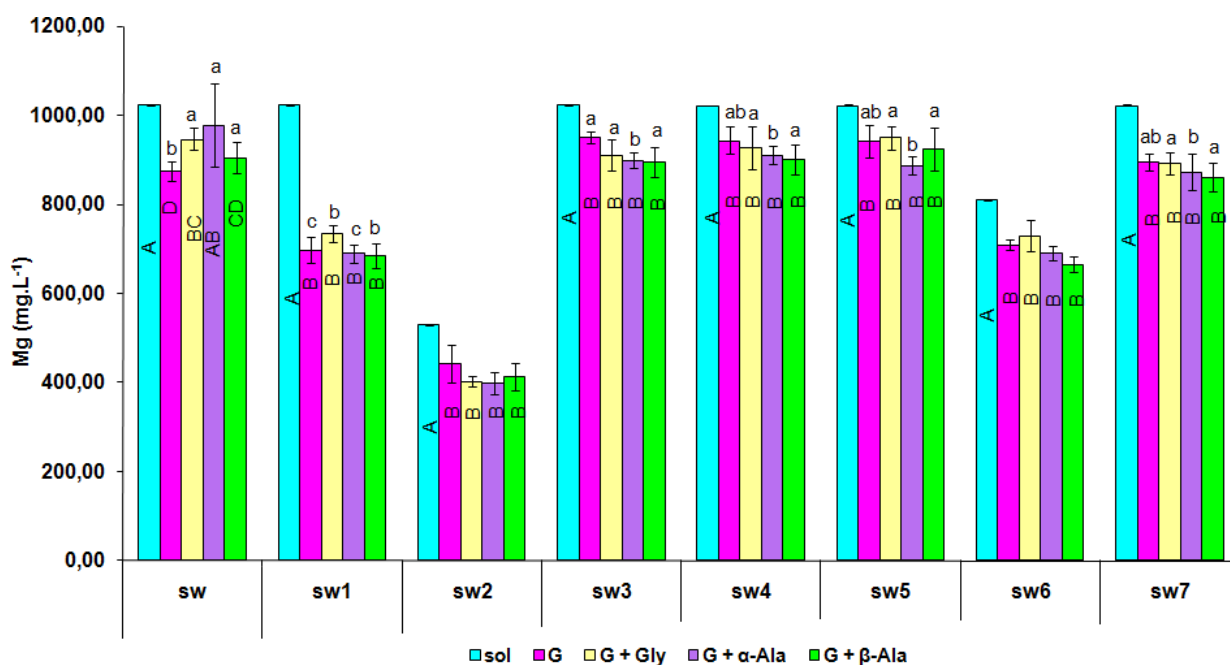
As concentrações de cálcio na água do mar e na goethita foram de 423,6ppm e 322,9ppm respectivamente (Figura 4.3). De modo geral, no comparativo com as soluções puras, a concentração de cálcio foi significativamente menor na solução de água do mar (sw) e na solução sw1 (sem NaCl) após adição de goethita e goethita mais aminoácidos sendo que na solução sw1 a amostra contendo goethita mais Gly foi a mais efetiva. No tratamento com solução sw6 (sem  $MgSO_4$ ) de água do mar houve diferença entre a solução inicial e as amostras contendo mais goethita. Em todos tratamentos com goethita mais  $\beta$ -Ala a concentração de cálcio foi inferior à encontrada nas soluções puras. Esse efeito não foi verificado para os seguintes tratamentos: goethita mais  $\alpha$ -Ala na solução sw4 (sem  $K_2SO_4$ ) e goethita mais Gly na solução 6. Nestas amostras a concentração de cálcio foi superior à encontrada nas soluções puras.

**Figura 4.3** – Concentração de Ca (mg mL<sup>-1</sup>) nas diferentes soluções de água do mar. Os resultados foram apresentados como média ± erro padrão da média. Cada resultado é uma média de 6 experimentos. Para diferentes soluções de água do mar: médias com diferentes letras minúsculas foram estatisticamente diferentes de acordo com o teste SNK (p < 0,05). Para a mesma solução de água do mar: médias com letras maiúsculas diferentes foram estatisticamente diferentes de acordo com o teste SNK (p < 0,05). sw + G = água do mar + goethita, Sol = água do mar, G = água do mar + goethita, G + Gly = água do mar + goethita + glicina, G + α-Ala = água do mar + goethita + α-alanina, G + β-Ala = água do mar + goethita + β-alanina. Tabela 1 mostra a composição das soluções sw, sw1, sw2, sw3, sw4, sw5 e sw6.



Ainda com relação à figura 4.3, foi observado que nas amostras em que continham somente goethita, as soluções de água do mar sw1 e sw6 foram as que mais sofreram o efeito de decréscimo da concentração de cálcio. De modo geral a solução sw1 de água do mar, onde não há a presença de íons Na<sup>+</sup>, é a que resulta em menores concentrações de cálcio independente do aminoácido usado junto com a goethita, embora este efeito tenha sido mais forte para o tratamento com goethita mais β-Ala na solução sw6 (sem MgSO<sub>4</sub>).

**Figura 4.4** – Concentração de Mg ( $\text{mg mL}^{-1}$ ) nas diferentes soluções de água do mar. Os resultados foram apresentados como média  $\pm$  erro padrão da média. Cada resultado é uma média de 6 experimentos. Para diferentes soluções de água do mar: médias com diferentes letras minúsculas foram estatisticamente diferentes de acordo com o teste SNK ( $p < 0,05$ ). Para a mesma solução de água do mar: médias com letras maiúsculas diferentes foram estatisticamente diferentes de acordo com o teste SNK ( $p < 0,05$ ). Sol = água do mar, G = água do mar + goethita, G + Gly = água do mar + goethita + glicina, G +  $\alpha$ -Ala = água do mar + goethita +  $\alpha$ -alanina, G +  $\beta$ -Ala = água do mar + goethita +  $\beta$ -alanina. Tabela 5 mostra a composição das soluções sw, sw1, sw2, sw3, sw4, sw5, sw6 e sw7.



Com relação a íons  $\text{Mg}^{2+}$  presentes nas diferentes soluções de água do mar, podemos verificar que a adição de goethita e goethita mais aminoácidos resultou no decréscimo da concentração deste íon em relação às soluções puras, sendo este efeito mais predominante na solução sw1 onde há ausência de íons  $\text{Na}^+$  (Figura 4.4). Considerando ainda a solução sw1, os menores valores de magnésio foram observados na presença dos aminoácidos  $\alpha$ -Ala e  $\beta$ -Ala.

## 6.2 ADSORÇÃO DE AMINOÁCIDOS EM GOETHITA

A adsorção de Gly em goethita foi maior nas soluções em que não havia a presença de íons sódio, isto é, água ultra-pura e solução sw1 de água do mar (Tabela 4.2). Para os aminoácidos  $\alpha$ -Ala e  $\beta$ -Ala a maior adsorção no mineral ocorreu na solução sw1 de água do mar, sendo que, no caso da  $\alpha$ -Ala, não houve adsorção quando em água ultra-pura.

A  $\beta$ -Ala apresentou adsorção em quase todas as soluções de água do mar, com exceção das soluções sw (água do mar) e sw5 (sem  $H_3BO_3$ ). Não houve diferença significativa entre o pH inicial e final das amostras estando todos na faixa de 6,35 a 7,13 (dados não mostrados).

Para estudar o efeito da concentração dos aminoácidos na adsorção destes no mineral, foram realizados experimentos em água do mar (sw) e água ultra-pura considerando a concentração de  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  para os aminoácidos (Gly,  $\alpha$ -Ala e  $\beta$ -Ala). Os resultados são apresentados na tabela 4.3 e mostram que em concentrações mais elevadas de Gly e  $\beta$ -Ala a adsorção em goethita é maior em água ultra-pura, mas este efeito não é observado para a  $\alpha$ -Ala. Na água do mar somente a  $\beta$ -Ala teve maior adsorção em concentrações elevadas do aminoácido.

**Tabela 4.2** – Adsorção (mmol de aminoácido. mg<sup>-1</sup> goethita) de glicina, α-alanina and β-alanina (0,1 mol L<sup>-1</sup>) em goethita

Amostra	Água	SW	SW-1	SW-2	SW-3	SW-4	SW-5	SW-6	SW-7
G+Gly	0,298±0,065 <sup>B,a</sup>	0,058±0,069 <sup>b</sup>	0,348±0,092 <sup>B,a</sup>	0,032±0,039 <sup>B,b</sup>	0,028±0,033 <sup>B,b</sup>	0,035±0,039 <sup>Bb</sup>	0,035±0,028 <sup>b</sup>	0,047±0,041 <sup>B,b</sup>	0,153±0,085 <sup>Bb</sup>
G+ α-Ala	0,000±0,000 <sup>C,b</sup>	0,086±0,076 <sup>b</sup>	0,406±0,156 <sup>B,a</sup>	0,033±0,053 <sup>B,b</sup>	0,009±0,014 <sup>B,b</sup>	0,007±0,010 <sup>Bb</sup>	0,010±0,016 <sup>b</sup>	0,100±0,094 <sup>B,b</sup>	0,118±0,081 <sup>Bb</sup>
G+ β-Ala	0,471±0,029 <sup>A,b</sup>	0,190±0,100 <sup>c,d</sup>	0,659±0,065 <sup>A,a</sup>	0,237±0,127 <sup>A,c</sup>	0,245±0,104 <sup>A,c</sup>	0,206±0,067 <sup>Ac,d</sup>	0,075±0,079 <sup>d</sup>	0,310±0,036 <sup>A,c</sup>	0,296±0,072 <sup>Ac</sup>

Os resultados foram apresentados como média ± erro padrão da média. Cada resultado é uma média de 5 experimentos. **Linhas:** médias com diferentes letras minúsculas foram estatisticamente diferentes de acordo com o teste SNK ( $p < 0,05$ ). **Colunas:** médias com diferentes letras maiúsculas foram estatisticamente diferentes de acordo com o teste SNK ( $p < 0,05$ ). SW = água do mar, G + Gly = goethita + glicina, G + α-Ala = goethita + α-alanina, G + β-Ala = goethita + β-alanina. Tabela 5 mostra a composição das soluções SW, SW1, SW2, SW3, SW4, SW5, SW6 e SW7.

Os resultados da determinação do ponto de carga zero (PCZ) tanto da goethita pura quanto das amostras após o processo de adsorção são apresentados na tabela 4.4. A adição das soluções de água do mar ao mineral fez com que houvesse o decréscimo do  $pH_{PCZ}$  da goethita, significando a aquisição de cargas negativas na superfície do mineral. Somente a glicina apresentou maior efeito sobre o ponto de carga zero da goethita tornando sua superfície ainda mais negativa.

No estudo sobre a dissolução da goethita, não foi detectada a presença de ferro no sobrenadante das amostras estudadas, significando a não dissolução do mineral durante o processo de adsorção.

**Tabela 4.3:** Adsorção ( $\text{mmol.mg}^{-1}$ ) de glicina,  $\alpha$ -alanina and  $\beta$ -alanina em goethita

Amostra	Água	Água do Mar
G + Gly ( $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ )	$0,298 \pm 0,065^B$	$0,058 \pm 0,069^B$
G + $\alpha$ -Ala ( $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ )	$0,000 \pm 0,000^C$	$0,086 \pm 0,076^B$
G + $\beta$ -Ala ( $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ )	$0,471 \pm 0,029^A$	$0,190 \pm 0,100^A$
G + Gly ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ )	$0,055 \pm 0,002^C$	$0,000 \pm 0,000^B$
G + $\alpha$ -Ala ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ )	$0,036 \pm 0,009^C$	$0,050 \pm 0,007^B$
G + $\beta$ -Ala ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ )	$0,056 \pm 0,001^C$	$0,050 \pm 0,004^B$

Os resultados foram apresentados como média  $\pm$  erro padrão da média. Cada resultado é uma média de 5 experimentos. **Colunas:** médias com diferentes letras maiúsculas foram estatisticamente diferentes de acordo com o teste SNK ( $p < 0,05$ ). G + Gly = goethita + glicina, G +  $\alpha$ -Ala = goethita +  $\alpha$ -alanina, G +  $\beta$ -Ala = goethita +  $\beta$ -alanina.

**Tabela 4.4:** Ponto de Carga Zero da goethita antes e após o processo de adsorção.

Solução/ pH	Amostra	pH											
		1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0		
		Carga do Mineral/ pH <sub>PCZ</sub>											
	Goe	+	+	+	+	+	+	+	+	+	8,81	-	-
S <sub>w</sub> 6,97-7,12	Goe	+	+	+	+	+	+	6,67	-	-	-	-	-
	Gli	+	+	+	+	+	6,20	-	-	-	-	-	-
	α-Ala	+	+	+	+	+	+	6,63	-	-	-	-	-
	β-Ala	+	+	+	+	+	+	6,87	-	-	-	-	-
S <sub>1</sub> 7,10-7,20	Goe	+	+	+	+	+	+	6,85	-	-	-	-	-
	Gli	+	+	+	+	+	6,30	-	-	-	-	-	-
	α-Ala	+	+	+	+	+	+	6,54	-	-	-	-	-
	β-Ala	+	+	+	+	+	+	6,92	-	-	-	-	-
S <sub>2</sub> 6,95-7,12	Goe	+	+	+	+	+	+	6,85	-	-	-	-	-
	Gli	+	+	+	+	+	6,32	-	-	-	-	-	-
	α-Ala	+	+	+	+	5,71	-	-	-	-	-	-	-
	β-Ala	+	+	+	+	+	+	6,95	-	-	-	-	-
S <sub>3</sub> 6,88-7,26	Goe	+	+	+	+	+	+	6,62	-	-	-	-	-
	Gli	+	+	+	+	+	6,39	-	-	-	-	-	-
	α-Ala	+	+	+	+	+	+	6,52	-	-	-	-	-
	β-Ala	+	+	+	+	+	+	6,83	-	-	-	-	-
S <sub>4</sub> 7,04-7,08	Goe	+	+	+	+	+	+	6,72	-	-	-	-	-
	Gli	+	+	+	+	+	6,32	-	-	-	-	-	-
	α-Ala	+	+	+	+	+	+	6,76	-	-	-	-	-
	β-Ala	+	+	+	+	+	+	6,96	-	-	-	-	-
S <sub>5</sub> 7,10-7,19	Goe	+	+	+	+	+	+	6,60	-	-	-	-	-
	Gli	+	+	+	+	+	+	6,50	-	-	-	-	-
	α-Ala	+	+	+	+	+	+	6,52	-	-	-	-	-
	β-Ala	+	+	+	+	+	+	6,64	-	-	-	-	-
S <sub>6</sub> 6,99-7,05	Goe	+	+	+	+	+	+	7,11	-	-	-	-	-
	Gli	+	+	+	+	+	6,29	-	-	-	-	-	-
	α-Ala	+	+	+	+	+	+	6,74	-	-	-	-	-
	β-Ala	+	+	+	+	+	+	7,01	-	-	-	-	-
S <sub>7</sub> 6,18-7,11	Goe	+	+	+	+	+	+	6,69	-	-	-	-	-
	Gli	+	+	+	+	+	+	6,54	-	-	-	-	-
	α-Ala	+	+	+	+	+	6,47	-	-	-	-	-	-
	β-Ala	+	+	+	+	+	+	6,81	-	-	-	-	-

### 6.3 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DOS AMINOÁCIDOS SOBRE A ADSORÇÃO DE Na, K, Ca E Mg EM GOETHITA

Embora tivesse sido encontrada na goethita uma alta concentração de sódio (2500,0ppm), não foi detectada a presença deste íon em solução quando adicionado ao mineral água ultra-pura com ou sem aminoácidos (Tabela 4.5). Entretanto, uma pequena concentração de K, Ca e Mg foram liberadas do mineral nos experimentos com água ultra-pura tanto nas amostras com quanto sem aminoácidos presentes (Tabelas 4.6, 4.7 e 4.8).

**Tabela 4.5** – Concentração de Na ( $\text{mg L}^{-1}$ ) no sobrenadante após o processo de adsorção.

Amostra	Água	Água do Mar
-	$0,0 \pm 0,0$	$12675,0 \pm 341,7^D$
G	$0,0 \pm 0,0$	$12718,1 \pm 348,7^{CD}$
G + Gly $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	$0,0 \pm 0,0$	$12456,6 \pm 610,2^D$
G + $\alpha$ -Ala $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	$0,0 \pm 0,0$	$15594,7 \pm 1394,7^A$
G + $\beta$ -Ala $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	$0,0 \pm 0,0$	$12195,1 \pm 523,0^D$
G + Gly $0,01 \text{ mol L}^{-1}$	$0,0 \pm 0,0$	$13000,0 \pm 133,3^C$
G + $\alpha$ -Ala $0,01 \text{ mol L}^{-1}$	$0,0 \pm 0,0$	$13908,3 \pm 125,0^B$
G + $\beta$ -Ala $0,01 \text{ mol L}^{-1}$	$0,0 \pm 0,0$	$13441,7 \pm 222,2^{BC}$

Os resultados foram apresentados como média  $\pm$  erro padrão da média. Cada resultado é uma média de 6 experimentos. **Colunas**, para cada solução: médias com diferentes letras maiúsculas foram estatisticamente diferentes de acordo com o teste SNK ( $p < 0,05$ ). G = goethita, G + Gly = goethita + glicina, G +  $\alpha$ -Ala = goethita +  $\alpha$ -alanina, G +  $\beta$ -Ala = goethita +  $\beta$ -alanina.

**Tabela 4.6** – Concentração de K (mg.L<sup>-1</sup>) no sobrenadante após o processo de adsorção.

Amostra	Água Destilada	Água do Mar
	-	602,75 ± 3,34 <sup>B</sup>
G	1,30 ± 0,27	486,34 ± 17,08 <sup>C</sup>
G + Gly 0,1 mol L <sup>-1</sup>	1,63 ± 0,20	513,66 ± 25,04 <sup>C</sup>
G + α-Ala 0,1 mol L <sup>-1</sup>	2,57 ± 1,08	643,86 ± 47,81 <sup>A</sup>
G + β-Ala 0,1 mol L <sup>-1</sup>	1,23 ± 0,13	411,20 ± 25,04 <sup>D</sup>
G + Gly 0,01 mol L <sup>-1</sup>	0,88 ± 0,35	537,10 ± 22,1 <sup>C</sup>
G + α-Ala 0,01 mol L <sup>-1</sup>	0,62 ± 0,19	586,8 ± 9,87 <sup>B</sup>
G + β-Ala 0,01 mol L <sup>-1</sup>	0,63 ± 0,18	571,83 ± 24,39 <sup>B</sup>

Os resultados foram apresentados como média ± erro padrão da média. Cada resultado é uma média de 6 experimentos. **Colunas**, para cada solução: médias com diferentes letras maiúsculas foram estatisticamente diferentes de acordo com o teste SNK (p < 0,05). G = goethita, G + Gly = goethita + glicina, G + α-Ala = goethita + α-alanina, G + β-Ala = goethita + β-alanina.

**Tabela 4.7** – Concentração de Ca (mg.L<sup>-1</sup>) no sobrenadante após o processo de adsorção.

Amostra	Água Destilada	Água do Mar
	-	423,6 ± 3,4 <sup>A</sup>
G	0,0900 ± 0,0088	377,9 ± 5,7 <sup>B</sup>
G + Gly (0,10 mol L <sup>-1</sup> )	0,1600 ± 0,0135	369,5 ± 10,2 <sup>BC</sup>
G + α-Ala (0,10 mol L <sup>-1</sup> )	0,1400 ± 0,0159	378,6 ± 10,1 <sup>B</sup>
G + β-Ala (0,10 mol L <sup>-1</sup> )	0,1600 ± 0,0302	356,5 ± 14,1 <sup>C</sup>
G + Gly (0,01 mol L <sup>-1</sup> )	0,1700 ± 0,0273	390,6 ± 9,6 <sup>B</sup>
G + α-Ala (0,01 mol L <sup>-1</sup> )	0,1500 ± 0,0204	383,1 ± 11,1 <sup>B</sup>
G + β-Ala (0,01 mol L <sup>-1</sup> )	0,1600 ± 0,0300	389,1 ± 10,1 <sup>B</sup>

Os resultados foram apresentados como média ± erro padrão da média. Cada resultado é uma média de 6 experimentos. **Colunas**, para cada solução: médias com diferentes letras maiúsculas foram estatisticamente diferentes de acordo como teste SNK (p < 0,05). G = goethita, G + Gly = goethita + glicina, G + α-Ala = goethita + α-alanina, G + β-Ala = goethita + β-alanina.

**Tabela 4.8** – Concentração de Mg ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) no sobrenadante após o processo de adsorção.

Amostra	Água Destilada	Água do Mar
-	-	$1023,2 \pm 1,4^A$
G	$0,0200 \pm 0,0016$	$875,1 \pm 22,2^{BC}$
G + Gly ( $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ )	$0,0300 \pm 0,0013$	$946,8 \pm 24,8^{ABC}$
G + $\alpha$ -Ala ( $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ )	$0,0200 \pm 0,0016$	$978,1 \pm 94,4^{AB}$
G + $\beta$ -Ala ( $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ )	$0,0200 \pm 0,0023$	$904,1 \pm 35,1^{BC}$
G + Gly ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ )	$0,0300 \pm 0,0018$	$873,0 \pm 24,6^C$
G + $\alpha$ -Ala ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ )	$0,0300 \pm 0,0008$	$916,6 \pm 47,4^{BC}$
G + $\beta$ -Ala ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ )	$0,0300 \pm 0,0008$	$903,2 \pm 18,0^{BC}$

Os resultados foram apresentados como média  $\pm$  erro padrão da média. Cada resultado é uma média de 6 experimentos. **Colunas**, para cada solução: médias com diferentes letras maiúsculas foram estatisticamente diferentes de acordo com o teste SNK ( $p < 0,05$ ). G = goethita, G + Gly = goethita + glicina, G +  $\alpha$ -Ala = goethita +  $\alpha$ -alanina, G +  $\beta$ -Ala = goethita +  $\beta$ -alanina.

A concentração de sódio na água do mar aumenta quando a  $\alpha$ -Ala é adicionada à goethita mesmo à concentração mais baixa. De modo geral, os tratamentos com goethita, goethita mais Gly e goethita mais  $\beta$ -Ala não tiveram efeito sobre a concentração de sódio na água do mar (Tabela 4.5). Quando foi adicionado goethita na água do mar houve diminuição da concentração de potássio presente na solução, sendo este efeito mais pronunciado com a adição de  $\beta$ -Ala  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  (Tabela 4.6). Por outro lado, a adição de  $\alpha$ -Ala ( $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ ) resultou no aumento da concentração de potássio na solução de água do mar. Com relação à concentração de cálcio na água do mar houve decréscimo significativo após a adição de goethita sendo o maior efeito após adição de  $\beta$ -Ala  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  (Tabela 4.7). A concentração de magnésio na água do mar diminuiu significativamente após adição de goethita, sendo que dos aminoácidos testados somente a Gly  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  teve este efeito em maior evidência (Tabela 4.8).

## 7 DISCUSSÃO

### 7.1 ADSORÇÃO DE Na, K, Ca E Mg EM GOETHITA

Neste estudo as amostras não apresentaram variações significativas nos valores de pH inicial e final. O pH das amostras contendo somente goethita e as soluções salinas variou na faixa de 6,42 a 6,86 estando de acordo com os resultados (6,63 a 6,91) obtidos por Carneiro et al (2013). Como o  $pH_{PCZ}$  da goethita pura foi de 8,81 o decréscimo deste valor, após adição das soluções salinas ao mineral, indicam a formação de complexos em sua superfície. Os complexos formados na superfície do mineral podem ser originados de adsorções específicas (complexo de esfera interna) ou não-específicas (complexo de esfera externa). A formação de complexos com íons de carga positiva na superfície do mineral leva ao aumento do ponto de carga zero, já a formação de complexos com ânions diminui o  $pH_{PCZ}$  (Baldotto e Velloso, 2014; Charlet e Sposito, 1987).

Rundberg et al. (1994) observaram que a adsorção de sódio sobre a goethita ocorre somente em pH acima do  $pH_{PCZ}$  do mineral. Portanto, no presente estudo, a repulsão eletrostática entre goethita e sódio impediu a adsorção deste íon no mineral. No entanto, de modo geral isso não ocorreu com os outros cátions (K, Ca e Mg) tendo em vista que após adição de goethita ocorreu diminuição da concentração destes íons na solução (Figuras 4.2, 4.3 e 4.4). Como todas as soluções de água do mar continham íons sulfato ( $SO_4^{2-}$ ), uma explicação para a adsorção de potássio, cálcio e magnésio na goethita é a provável formação de uma superfície do complexoternário  $\equiv FeOHMSO_4$  (Swedlund et al., 2009).

Deve-se notar que o mineral mostrou maior afinidade por K e Mg do que por Ca; como podemos verificar na figura 4.4 o magnésio foi adsorvido pela goethita em todas as soluções de água do mar; o potássio foi adsorvido em seis das oito soluções testadas (figura 4.2); já o cálcio foi adsorvido em apenas três soluções de água do mar (figura 4.3). A adsorção preferencial de Mg e K por goethita poderia ter conseqüências importantes para a química prebiótica assim como para a origem da

vida na Terra. Por exemplo, Mg e K do mar prebiótico poderiam ter sido concentrados pela goethita e disponibilizado na superfície do mineral para catalisar a formação de nucleosídeos importantes para a síntese do RNA e DNA (Sheng et al., 2009) ou na formação de peptídeos numa reação induzida pela presença de sais (Dubina et al., 2013).

Fazendo uma comparação com o tratamento contendo somente goethita, a adição do mineral mais aminoácidos nas diferentes soluções de água do mar tiveram as seguintes reações gerais: a adição de Gly fez com que aumentasse a adsorção de potássio, já a  $\alpha$ -Ala fez com que houvesse maior liberação de sódio pelo mineral e a  $\beta$ -Ala aumentou a adsorção de potássio e cálcio (Figuras 4.1 – 4.4). O complexo formado entre Gly e os cátions estudados seguem a seguinte ordem de estabilidade:  $Mg > Ca > Na > K$  (Bottari e Porto, 1982; Remko e Rode, 2006). Isso poderia explicar a maior adsorção de potássio pela goethita na presença de Gly, pois o íon não estaria tão fortemente ligado ao aminoácido.

A princípio o aumento na concentração de sódio após adição de  $\alpha$ -Ala poderia ser explicado pela troca catiônica (Greenland et al., 1965; Ramos e Huertas, 2013) mas essa hipótese foi descartada uma vez que, observando a tabela 4.2, a  $\alpha$ -Ala não foi fortemente adsorvida pela goethita. A formação de um complexo  $\alpha$ -Ala-Na também não explicaria este aumento de concentração tendo em vista que no tratamento em que houve a adição de goethita mais  $\alpha$ -Ala em água ultra-pura não foi observada a presença de sódio no sobrenadante (Tabela 4.5). A adsorção de potássio pela goethita nas amostras contendo Gly e  $\beta$ -Ala podem ter sido importantes para a síntese de peptídeos (Dubina et al., 2013).

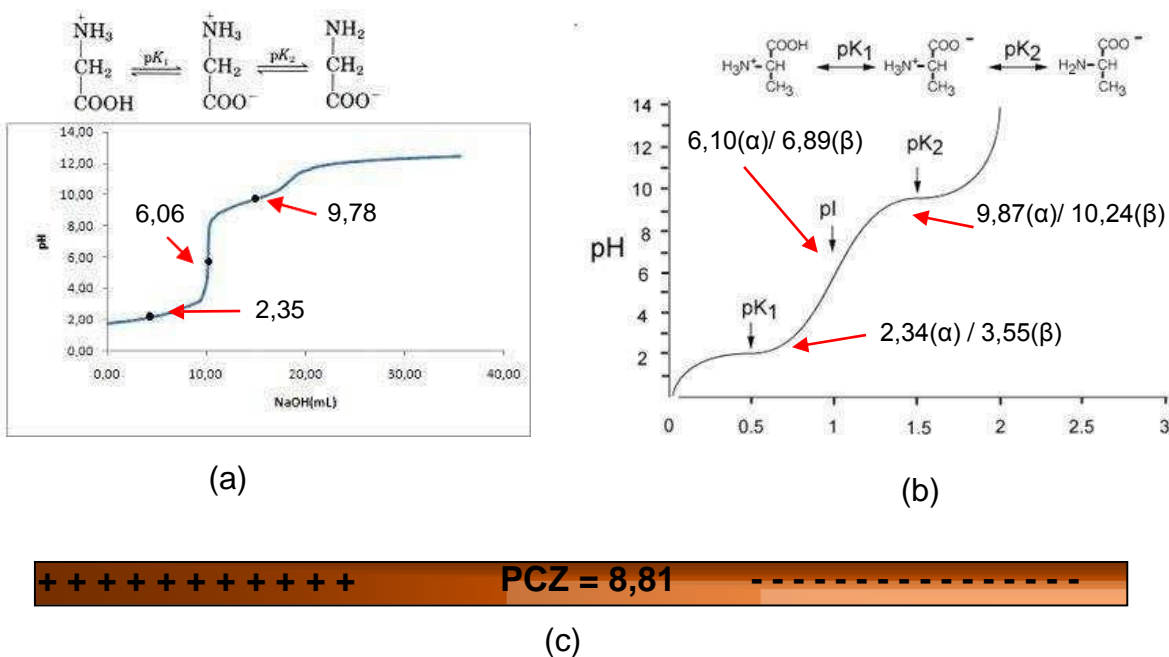
## 7.2 ADSORÇÃO DE AMINOÁCIDOS EM GOETHITA

O pH das amostras, contendo goethita mais aminoácidos, após o processo de adsorção nas diferentes soluções de água do mar variou de 6,35 a 7,11 sendo esta faixa inferior ao  $pH_{PCZ}$  da goethita levando, teoricamente, ao aumento de carga

positiva à superfície do mineral (Figura 4.5 – c). Mas esse efeito não foi observado nas amostras, ocorrendo sim o aumento de cargas negativas na superfície do mineral, uma vez que, devido a presença dos íons das soluções de água do mar, os valores do  $pH_{PCZ}$  das amostras (Tabela 4.4) foram inferiores ao da goethita pura.

Considerando o ponto isoelétrico (P.I) dos aminoácidos em estudo ( $PI_{Gly} = 6,04$ ;  $PI_{\alpha-Ala} = 6,10$  e  $PI_{\beta-Ala} = 6,89$ ), figura 4.5 – a e b, e a faixa de variação do pH das amostras, os aminoácidos estariam se tornando negativamente carregados seguindo a ordem Gly ( $\%_{(-)} = 36,85 - 97,35\%$ ) >  $\alpha$ -Ala ( $\%_{(-)} = 56,5 - 96,4\%$ ) >  $\beta$ -Ala ( $\%_{(-)} = 40,5 - 71,5\%$ ) (Lehninger, et al., 1993). A adsorção da  $\beta$ -Ala foi maior do que a de Gly e  $\alpha$ -Ala (Tabelas 4.2 e 4.3) e uma possível explicação para este resultado seria o fato de que a  $\beta$ -Ala, com maior percentual de cargas positivas, seria mais atraída pela superfície da goethita, com maior número de cargas negativas, do que os demais aminoácidos. Além disso, não podemos esquecer que, a adição de  $\beta$ -Ala aumentou a adsorção de potássio pelo mineral (Tabela 4.6). Forças eletrostáticas e troca catiônica não podem explicar estes resultados. O mineral poderia ter adsorvido íons  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$  na forma de complexos ternários  $\equiv FeOHMSO_4$  (Swedlund et al., 2009). Estes cátions poderiam ter interagido mais fortemente com  $\beta$ -Ala do que com Gly e  $\alpha$ -Ala, pois seus grupos amino ( $-NH_2$ ) e carboxílico ( $-COOH$ ) apresentam uma distância maior um do outro do que nos outros aminoácidos estudados. Assim, um elevado momento dipolo é esperado resultando em interações mais fortes com cátions (Schrier e Robinson, 1971; Khoshkbarchi e Vera, 1996).

**Figura 4.5** – Curva de titulação da glicina (a), curva de titulação da  $\alpha$  e  $\beta$ -alanina (b); distribuição das cargas na goethita dependendo do pH do meio (c).



A elevada concentração salina nas soluções de água do mar diminuiu a adsorção dos aminoácidos na goethita (Tabelas 4.2 e 4.3). Na solução em que o NaCl (sal mais abundante da água do mar) foi retirado, a adsorção dos aminoácidos no mineral aumentou. Uma tendência semelhante foi observada para a adsorção de sarcosina, MDA e EDDA em goethita (Norén et al., 2008). Segundo os autores, a sarcosina não apresentou adsorção em goethita e, em concentração mais elevada de NaCl a adsorção de MDA e EDDA em goethita diminuiu. A adsorção de aspartato em rutilo usando uma solução de NaCl apresentou resultados semelhantes (Jonsson et al., 2010). Farias et al. (2014) também observaram um decréscimo na adsorção de Gly,  $\alpha$ -Ala e  $\beta$ -Ala sobre a montmorilonita- $\text{Na}^+$  à medida que aumentou-se a salinidade da solução de água do mar.

A adsorção de  $\alpha$ -Ala em goethita foi maior nas soluções de água do mar do que em água ultra-pura (Tabela 4.3). Hedges (1977) também observou que o aminoácido valina (Val) foi mais adsorvido na superfície da montmorilonita quando em água do mar do que em água ultra-pura. O mesmo não foi observado para caulinita. O aumento da força iônica da água do mar geralmente resulta em

diminuição da adsorção de aminoácidos em minerais; entretanto para alguns pares aminoácidos-minerais uma pequena quantidade de sais é necessária para que a adsorção ocorra.

Na água do mar, a  $\beta$ -Ala foi o único aminoácido que mostrou uma correlação direta entre o aumento da concentração e a adsorção na goethita (Tabela 4.3). Este resultado sugere que a goethita tem uma capacidade de adsorção limitada para Gly e  $\alpha$ -Ala. Holm et al. (1983) relataram a adsorção de diversos aminoácidos, incluindo Gly e  $\alpha$ -Ala em akaganeíta; entretanto estes experimentos foram conduzidos em água destilada. Logo, experimentos usando óxidos de ferro para testar sua capacidade de adsorção para aminoácidos em água do mar devem ser realizados.

### **7.3 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DOS AMINOÁCIDOS SOBRE A ADSORÇÃO DE Na, K, Ca E Mg EM GOETHITA**

De modo geral, a  $\alpha$ -Ala pareceu liberar Na e K da goethita, aumentando a concentração destes íons na solução de água do mar (Tabelas 4.5 e 4.6), e a  $\beta$ -Ala aumentou a adsorção de K e Ca pela goethita (Tabelas 4.6 e 4.7). Estes efeitos foram mais evidentes nas maiores concentrações de aminoácidos. O efeito da  $\beta$ -Ala sobre o aumento da adsorção de K na goethita poderia ter sido importante na síntese de peptídeos nos mares prebióticos (Dubina et al., 2013).

## **8 CONCLUSÕES**

A goethita apresentou baixa adsorção para Gly e  $\alpha$ -Ala tendo maior preferência pela  $\beta$ -Ala (aminoácido não-protéico). Como Gly e  $\alpha$ -Ala, são os aminoácidos mais comuns nos seres vivos e o ferro, presente na goethita, é o quarto elemento de maior abundância na crosta terrestre, outros óxidos de ferro deverão ser testados para avaliarmos melhor o papel destes óxidos na Terra prebiótica.

A presença dos sais nas soluções de água do mar influenciou o processo de adsorção dos aminoácidos na goethita. De modo geral, a adsorção dos aminoácidos

no mineral diminuiu com a presença dos cátions da água do mar, sendo o íon Na<sup>+</sup> o maior responsável por este efeito.

Dos cátions presentes na água do mar, os íons K<sup>+</sup> e Mg<sup>2+</sup> foram os que mais adsorveram na goethita devido à formação de complexos em sua superfície. A adsorção destes íons pelo mineral poderia ter desempenhado papéis importantes na síntese de peptídeos e na formação de nucleosídeos no ambiente prebiótico (Dubina et al., 2013; Sheng et al., 2009).

Apesar da adsorção dos aminoácidos (Gly, α-Ala e β-Ala) em goethita ter sido feita em solução de água do mar, não foi detectado sinais de dissolução do mineral.

## 9 REFERÊNCIAS

Anizelli, P. R.; Baú, J. P. T.; Gomes, F. P.; da Costa A. C. S.; Carneiro, C. E. A. and Zaia, D. A. M. A prebiotic chemistry experiment of the adsorption of nucleic acids bases onto natural zeolite. **Origins of Life and Evolution of the Biosphere** Accepted for publication, 2014.

Baldotto, M.A. e Velloso, A.C.X. Eletroquímica de solos modais e de sua matéria orgânica em ambientes tropicais. **Revista Ceres**, v. 61, n.6, p. 1012 – 1021, 2014.

Bernal, J. D. **The Physical Basis of Life**. London: Routledge and Kegan Paul Ltd., 1951, 80 p

Bishop, J. L. and Murad, E. Spectroscopic and geochemical analyses of ferrihydrite from springs in Iceland and applications to Mars. **Geological Society of London Special Publication**, v. 202, p. 350–370, 2002.

Bottari, E. and Porto, R. Complex formation between glycine and magnesium (II), calcium (II), and Iron (II) at 25 °C in 3.00 M NaClO<sub>4</sub>. **Monatshefte für Chemie**, v. 113, p. 1245-1252, 1982.

Brown, E.; Cooling, A.; Park, D.; Phillips, J.; Rothery, D. e Wright, J. **Seawater: Its composition, properties and behavior**. Oxford: The Open University, 2004.

Carneiro, C. E. A., Ivashita, F. F., 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. V. and Zaia, D. A. M. Synthesis of goethite in solutions of artificial seawater and amino acids: a prebiotic chemistry study. **International Journal of Astrobiology**, v. 12, p. 149–160, 2013.

Catling, D. C. and Moore, J. M. The nature of coarse-grained crystalline hematite and its implications for the early environment of Mars. **Icarus**, v. 165, p. 277–300, 2003.

Charlet, L. E Sposito, G. Monovalent ion adsorption by an Oxisol. **Soil Science Society American Journal**, v. 51, 1155 – 1160, 1987.

Cohn, C. A., Hansson, T. K., Larsson, H. S., Sowerby, S. J. and Holm, N. G. Fate of Prebiotic Adenine. **Astrobiology**, v. 1, p. 477-480, 2001.

Cornell, R. M. and Schwertmann, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, 2003, 703p.

Dubina, M. V.; Vyazmin, S.Yu; Boitsov, V. M.; Nikolaev, E. N.; Popov, I. A.; Kononikhin, A. S.; Eliseev, I. E. e Natchin, Y. V. Potassium Ions are More Effective than Sodium Ions in Salt Induced Peptide Formation. **Origins of Life and Evolution of the Biosphere**, v. 43, p. 109–117, 2013.

Faivre, D. e Zuddas, P. An integrated approach for determining the origin of magnetite nanoparticles. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 243, p. 53–60, 2006.

Farias, A. P. S. F.; Tadayozzi, Y. S.; Carneiro, C. E. A. e Zaia, D. A. M. Salinity and pH affect Na<sup>+</sup>-montmorillonite dissolution and amino acid adsorption: a prebiotic chemistry study. **International Journal of Astrobiology**, v. 13, p. 259–270, 2014.

Filius, J. D.; Hiemstra, T. e Van Riemsdijk, W. H. Adsorption of Small Weak Organic Acids on Goethite: Modeling of Mechanisms. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 195, p. 368–380, 1997.

Fukushima, S. Mechanism and elimination of interferences in flame photometry. **Mikrochim Acta**, v. 4, p. 596 – 618, 1959.

Greenland, D. J.; Laby, R. H. e Quirk, J. P. Adsorption of amino-acids and peptides by montmorillonite and illite. Part 1.—Cation exchange and proton transfer. **Transactions of the Faraday Society**, v. 61, p. 2013-2023, 1965.

Hald, P. M. The flame photometer for the measurement of sodium and potassium in biological materials. **Journal Biology Chemistry**, v. 167, p. 499 – 510, 1947.

Hedges, J. I. The association of organic molecules with clay minerals in aqueous solutions. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 41, p. 1119–1123, 1977.

Holm, N. G.; Ertem, G. e Ferris, J. P. The binding and reaction of nucleotides and polynucleotides on iron hydroxide polymorphs. **Origins of Life and Evolution of the Biosphere**, v. 23, p. 195-215, 1993.

Holm, N. G.; Dowler, M. J.; Wadsten, T. e Arrhenius, G.  $\beta$ -FeOOH.Cl<sub>n</sub> (akaganéite) and Fe<sub>1-x</sub> (wüstite) in hot brine from Atlantis II Deep (Red Sea) and uptake of amino

acids by synthetic  $\beta$ -FeOOH.Cl<sub>n</sub>. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 47, p. 1465–1470, 1983.

Jiang, N.; Liu, D.; Shi, W.; Hua, Y.; Wang, C. e Liu, X. Direct microwave-assisted amino acid synthesis by reaction of succinic acid and ammonia in the presence of magnetite. **International Journal of Astrobiology**, v. 12, p. 331-336, 2013.

Jonsson, C. M.; Jonsson, C. L.; Estrada, C.; Sverjensky, D. A.; Cleaves II, H. J. e Hazen, R. M. Adsorption of L-aspartate to rutile ( $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>): experimental and theoretical surface complexation studies. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 74, p. 2356–2367, 2010.

Khoshkbarchi M. K. e Vera, J.H. Measurement of Activity Coefficients of Amino Acids in Aqueous Electrolyte Solutions: Experimental Data for the Systems H<sub>2</sub>O + NaCl + Glycine and H<sub>2</sub>O + NaCl + DL-Alanine at 25 °C. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 35, p. 2735-2742, 1996.

Lahav, N., White, D. and Chang, S. Peptide formation in the prebiotic era: thermal condensation of glycine in fluctuating clay environments. **Science**, v. 201, p. 67–69, 1978.

Lahav, N. e Chang, S. The possible role of solid surface area in condensation reactions during chemical evolution: reevaluation. **Journal of Molecular Evolution**, v. 8, p. 357–380, 1976.

Lambert J. F. Adsorption and polymerization of amino acids on minerals surfaces: a review. **Origins of Life and Evolution of the Biosphere**, v. 38, p. 211–242, 2008.

Lehninger A. L.; Nelson D. L. e Cox, M. M. **Principles of Biochemistry**. 2 ed. New York: Worth Publishers, 1993, 1011p.

Matrajt, G. e Blanot, D. Properties of synthetic ferrihydrite as an amino acid adsorbent and a promoter of peptide bond formation. **Amino Acids**, v. 26, p. 153–158, 2004.

Marshall-Bowman, K.; Ohara, S.; Sverjensky, D. A.; Hazen, R. M. e Cleaves, H. J. Catalytic peptide hydrolysis by mineral surface: Implications for prebiotic chemistry. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 74, p. 5852–5861, 2010.

Norén, K.; Loring, J. S. e Persson, P. Adsorption of alpha amino acids at the water/goethite interface. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 319, p. 416–428, 2008.

Pandey, P.; Pant, C. K.; Gururani, K.; Arora, P.; Kumar, S.; Sharma, Y.; Pathak, H. D. e Mehata, M. S. Surface Interaction of L-alanine on Hematite: An Astrobiological Implication. **Origins of Life and Evolution of the Biosphere**, v. 43, p. 331–339, 2013.

Parks, T. D.; Johnson, H. O. e Lykken, L. Errors in the use of a model 18 Perkin Elmer flame photometer for the determination alkali metals. **Analytical Chemistry**, v.20, n. 9, p. 822 – 825, 1948.

Ramos, M. E. e Huertas, F. J. Adsorption of glycine on montmorillonite in aqueous solutions. **Applied Clay Science**, v. 80-81, p. 10–17, 2013.

Remko, M. e Rode, B. M. Effect of Metal Ions ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , and  $\text{Zn}^{2+}$ ) and Water Coordination on the Structure of Glycine and Zwitterionic Glycine. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, p. 1960-1967, 2006.

Rietmeijer, F. J. M. The ultrafine mineralogy of a molten interplanetary dust particle as an example of the quench regime of atmospheric entry heating. **Meteoritics & Planetary Science**, v. 31, p. 237–242, 1996.

Rundberg, R. S., Albinsson, Y. e Vannerberg, K. Sodium adsorption onto goethite as a function of pH and ionic-strength. **Radiochimica Acta**, v. 66-7, p. 333-339, 1994.

Schrier, E. E. e Robinson, R. A. A. Study of Free Energy Relationship in Some Amino Acid-Sodium Chloride-Water System. **Journal of Biological Chemistry**, v. 9, p. 2870-2874, 1971.

Schwertmann, U. e Cornell R. M. **Iron Oxides in laboratory: preparation and characterization**. Weinheim: VCH, 1991, 136p.

Shanker, U.; Singh, G. e Kamaluddin, G. Interaction of Aromatic Amines with Iron Oxides: Implications for Prebiotic Chemistry. **Origins of Life and Evolution of the Biosphere**, v. 43, p. 207–220, 2013.

Shanker, U.; Bhushan, B.; Bhattacharjee, G. e Kamaluddin, G. Oligomerization of Glycine and Alanine Catalyzed by Iron Oxides: Implications for Prebiotic Chemistry. **Origins of Life and Evolution of the Biosphere**, v. 42, p. 31–45, 2012.

Sheng, Y.; Bean, H. D.; Mamajanov, I.; Hud, N. V. e Leszczynski, J. Comprehensive Investigation of the Energetics of Pyrimidine Nucleoside Formation in a Model Prebiotic Reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, p. 16088– 16095, 2009.

Swedlund, P. J.; Webster, J. G. e Miskelly, G. M. Goethite adsorption of Cu(II), Pb(II), Cd(II), and Zn(II) in the presence of sulfate: properties of the ternary complex. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 73, p. 1548–1562, 2009.

Vieira, A. P.; Berndt, G.; de Souza Junior, I. G.; Di Mauro, E.; Paesano Junior, A.; de Santana, H.; da Costa, A. C. S.; Zaia, C. T. B. V. e Zaia, D. A. M. Adsorption of cysteine on hematite, magnetite and ferrihydrite: FT-IR, Mössbauer, EPR spectroscopy and X-ray diffractometry Studies. **Amino Acids**, v. 40, p. 205–214, 2011.

Wade, M. L., Agresti, D. G., Wdowiak, T. J. e Armendarez, L. P. A Mössbauer investigation of iron-rich terrestrial hydrothermal vent systems: Lessons for Mars exploration. **Journal of Geophysical Research**, v. 104, p. 8489–8507, 1999.

Weber, A. L. Prebiotic sugar synthesis: hexose and hydroxyl acid synthesis from glyceraldehydes catalyzed by iron (III) hydroxide oxide. **Journal of Molecular Evolution**, v. 35, p. 1-6, 1992.

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

Zaia, D. A. M., Zaia, C. T. B. V. e de Santana H. Which Amino Acids Should Be Used in Prebiotic Chemistry Studies? **Origins of Life and Evolution of the Biosphere**, v. 38, p. 469–488, 2008.

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

## CAPÍTULO V

### INTERAÇÃO DE AMINOÁCIDOS PROTEICOS E NÃO PROTÉICOS COM GOETHITA EM DIFERENTES SOLUÇÕES DE ÁGUA DO MAR: INVESTIGAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

#### 1 RESUMO

Na química prebiótica existem poucos estudos que avaliaram a adsorção de biomoléculas em óxidos de ferro. Como os minerais naturais são uma mistura de vários compostos, o estudo destes materiais, na química prebiótica, torna-se difícil. Por isso, nos experimentos de química prebiótica são usados minerais sintéticos, diminuindo, assim, o número de fatores a ser considerado no experimento. Portanto, a caracterização do material sintetizado é de suma importância. Neste trabalho foi realizada a caracterização da goethita sintetizada no Laboratório de Química Prebiótica, avaliando-se a presença de contaminantes, principalmente metais de transição, oriundos dos reagentes usados na síntese do mineral. Além disso, tanto a goethita pura quanto as amostras de aminoácido e mineral foram analisadas por espectroscopia de infravermelho (IR) e difratometria de raio X. Os espectros mostram que os parâmetros analisados para a goethita pura estão de acordo com a literatura. Nas amostras de goethita e aminoácido, os resultados dos espectros mostraram que houve adsorção dos aminoácidos na superfície do mineral.

**Palavras-chave:** goethita, aminoácidos,  $\alpha$ -alanina, glicina,  $\beta$ -alanina, caracterização.

## 2 ABSTRACT

In prebiotic chemistry there are few studies evaluating the adsorption of biomolecules in iron oxides. As the natural minerals are a mixture of various compounds, the study of these materials, the prebiotic chemistry becomes difficult. The synthesis of these minerals decreases the number of factors to be studied. Therefore, the characterization of the synthesized material is of paramount importance. This study was performed to characterize the goethite synthesized in prebiotic chemistry laboratory where it was evaluated the presence of contaminants, particularly transition metal originated from the reagents used in the synthesis of the mineral. Furthermore, both pure goethite as the amino acid and mineral samples were analyzed by infrared spectroscopy (IR) and X-ray diffractometry. The spectra show that the parameters measured for pure goethite are in agreement with the literature. In the samples of goethite and amino, the results of the spectra showed that glycine was not adsorbed by the mineral, since the  $\beta$ -alanine had affinity for the mineral surface.

Key words: goethite, amino acids, glycine,  $\alpha$ -alanine,  $\beta$ -alanine, characterization.

### 3 INTRODUÇÃO

Os minerais podem ser definidos como toda substância, sólida ou líquida, homogênea, natural, formada geralmente por processos inorgânicos. Normalmente apresentam composição química definida e, se formado em condições favoráveis, terá estrutura atômica ordenada condicionando sua forma cristalina e propriedades físicas. Os minerais exibem atividade catalítica e especificidade para determinadas reações, propriedades bem conhecidas industrialmente, de maneira que, ao mesmo tempo em que podem auxiliar a síntese de moléculas, podem também decompô-las. Portanto o estudo destes materiais na participação de reações que levam à formação de biomoléculas é importante dentro da Química Prebiótica.

Na natureza os minerais não são encontrados totalmente puros, o que torna seu estudo, dentro da química prebiótica, um pouco difícil. Para solucionar este problema na maioria dos trabalhos os autores optam por sintetizar o material a ser estudado havendo, portanto, a necessidade da caracterização deste mineral. O ferro é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre. Uma pequena parte deste elemento, de origem meteorítica, ocorre no estado livre, mas a maior parte aparece combinada com oxigênio, silício ou enxofre. Praticamente todos os tipos de solo ou rochas contêm traços de ferro (Wade et al., 1999; Cornell e Schwertmann, 2003). Os principais minérios de ferro de ocorrência natural são hematita, goethita e magnetita. Eles representam um grupo de materiais de grande importância do ponto de vista científico e tecnológico devido à grande diversidade de suas propriedades elétricas, magnéticas, físico-químicas e morfológicas (Oliveira et al., 2013).

Os aminoácidos desempenham papéis importantes nos seres vivos. Na Terra prebiótica existiam duas fontes de aminoácidos, a exógena (meteoritos, cometas, partículas interplanetárias) e a endógena (aminoácidos sintetizados na Terra). Tanto as fontes exógenas quanto as endógenas poderiam ter contribuído para a grande quantidade e variedade de aminoácidos na Terra primitiva. Portanto, aminoácidos e óxidos de ferro são substâncias que poderiam ser facilmente encontrados neste tipo de ambiente. Assim, o estudo sobre a pré-concentração de aminoácidos a partir de uma solução diluída, a proteção contra a degradação e a formação de peptídeos são questões importantes para a química prebiótica e a origem da vida. Os aminoácidos glicina (Gly),  $\alpha$ -alanina ( $\alpha$ -Ala) e  $\beta$ -alanina ( $\beta$ -Ala) apresentam estruturas bem

simples e foram encontrados em meteoritos ou sintetizados em experimentos que se assemelham à Terra prebiótica (Lehninger et al., 1993; Zaia et. al 2008).

A adsorção da goethita em água do mar ocorre de maneira diferente da adsorção em água destilada, pois as cargas elétricas da superfície do mineral são alteradas pela força iônica da solução salina. Em estudo realizado usando água destilada sugere que aminoácidos mais simples, sem outros grupos funcionais ionizáveis, ou não, apresentam pouca afinidade pela superfície do mineral. No caso de aminoácidos mais complexos, o número e a posição dos grupos carboxilato ( $-\text{COOH}$ ) e amino ( $-\text{NH}_2$ ) irão determinar o tipo de interações na superfície da goethita. (Gao e Mucci, 2003; Nóren et al., 2008). Na literatura são encontrados experimentos avaliando o comportamento de adsorção de aminoácidos em goethita, mas a maior parte destes experimentos são realizados usando água destilada ou simplesmente solução de NaCl (Filius et al., 1997; Jonsson et al., 2008; Norén e Persson, 2007; Norén et al, 2008; Zaia, 2004; Zaia et al., 2008; Zaia, 2012). Trabalhos sobre a síntese e caracterização de goethita em diversos sistemas também são encontrados em literatura: síntese/ caracterização/ aplicação (Jaiswal et al., 2013); caracterização (Liu et al., 2013), propriedades físicas/ aquecimento (Liu et al., 2013), transformação de goethita em magnetita (Ruan et al., 2002; Usman et al., 2013), morfologia/ goethita sintética (Prélot et al., 2003); revisão (Liu et al., 2014); síntese goethita/aminoácidos (Carneiro, 2012).

A caracterização, tanto do material sintetizado para o estudo, quanto das amostras após o processo de adsorção são importantes para a compreensão do comportamento do mineral e das espécies envolvidas no processo. Portanto, no presente trabalho foi realizada a caracterização da goethita sintetizada no Laboratório de Química Prebiótica tanto pura quanto após o processo de adsorção com aminoácidos protéicos e não protéicos.

## **4 OBJETIVOS GERAIS**

Caracterizar a goethita sintetizada no Laboratório de Química Prebiótica (LQP).

Estudar a interação dos aminoácidos glicina,  $\alpha$ -alanina e  $\beta$ -alanina na presença de goethita em diferentes soluções de água do mar.

### **4.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Caracterizar a goethita sintetizada no Laboratório de Química Prebiótica.

Caracterizar a interação de grupamentos presentes nos aminoácidos com os sítios de adsorção na superfície da goethita por espectroscopia de infravermelho.

Caracterizar a goethita sintetizada através de difratometria de raios-X.

## **5 MATERIAL E MÉTODOS**

### **5.1 MATERIAIS**

#### **5.1.1 GOETHITA**

A goethita foi sintetizada no Laboratório de Química Prebiótica (LQP) da Universidade Estadual de Londrina. Após liofilização, o mineral foi passado em peneira de 90 $\mu$ m.

### **5.1.2 AMINOÁCIDOS**

Os aminoácidos (Figura 3.5) usados foram obtidos comercialmente (Gly – Biotec pureza 98,5%,  $\alpha$ -Ala – Fluka pureza  $\geq 99\%$  e  $\beta$ -Ala – Sigma-Aldrich pureza  $\geq 99\%$ ).

### **5.1.3 ÁGUA DO MAR ARTIFICIAL**

As soluções de água do mar artificial de diferentes composições salinas foram preparadas conforme a tabela 4.1.

## **5.2 MÉTODOS**

### **5.2.1 SÍNTESE DA GOETHITA**

A goethita usada neste estudo foi a mesma do experimento discutido no capítulo IV, sintetizada conforme o item 5.2.1 do mesmo capítulo.

### **5.2.2 ADSORÇÃO DE AMINOÁCIDOS E CÁTIOS NA GOETHITA**

As amostras analisadas nesta etapa foram obtidas do processo de adsorção dos aminoácidos descrito nos itens 5.2.4.2 do capítulo III e 5.2.2 do capítulo IV.

Após o processo de adsorção foi medido o pH das amostras para verificar se houve variação entre os valores iniciais e finais.

Após centrifugação o sobrenadante foi separado para as análises cromatográficas e de íons (resultados apresentados e discutidos no capítulo IV) e o precipitado foi liofilizado para as análises de espectroscopia de infravermelho.

### **5.2.3 CARACTERIZAÇÃO DA GOETHITA**

As amostras foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho, difratometria de raios – X e determinação da área superficial. Os procedimentos para estas análises foram descritos nos itens 7 – 9 do capítulo II.

## **6 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **6.1 CARACTERIZAÇÃO DA GOETHITA PURA**

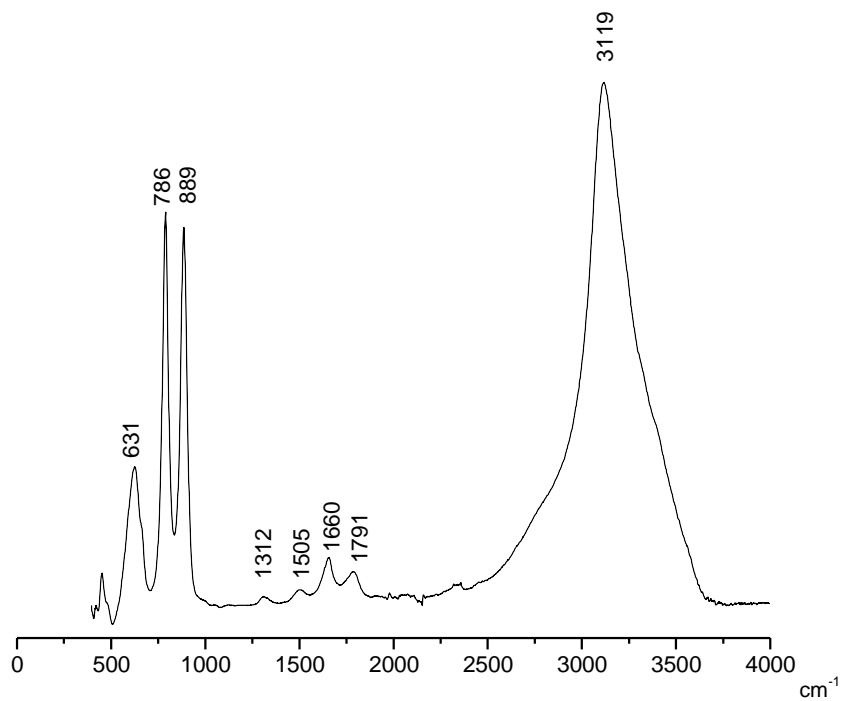
A goethita usada no processo de adsorção dos aminoácidos foi caracterizada através de espectroscopia de infravermelho e difratometria de raios – X (Figura 5.1).

O espectro FT-IR da goethita (figura 5.1 – a) mostra uma banda muito intensa na região de  $3119\text{cm}^{-1}$  característica de estiramento do grupo OH. Na região de 2000 a  $1000\text{cm}^{-1}$ , região esta de grande interesse para avaliar a adsorção de aminoácidos no mineral, foram encontradas as seguintes bandas  $1791$ ,  $1660$ ,  $1505$  e  $1312\text{cm}^{-1}$ . Já na região abaixo de  $1000\text{cm}^{-1}$  foram encontradas bandas em  $889$ ,  $786$  e  $631\text{cm}^{-1}$ , atribuídas a deformação de Fe–O–OH, estiramento de OH e estiramento Fe–O (Schwertmann e Cornell, 2003). Segundo Jaiswal et al. (2013) em seu trabalho de síntese e caracterização da goethita, as bandas características do mineral são:  $3174,1\text{cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento da superfície da água,  $1339,3\text{cm}^{-1}$  característica da presença de carbonato oriundo da contaminação de  $\text{CO}_2$  atmosférico;  $892,4\text{cm}^{-1}$  característico da ligação Fe–O–OH (região de deformação) e

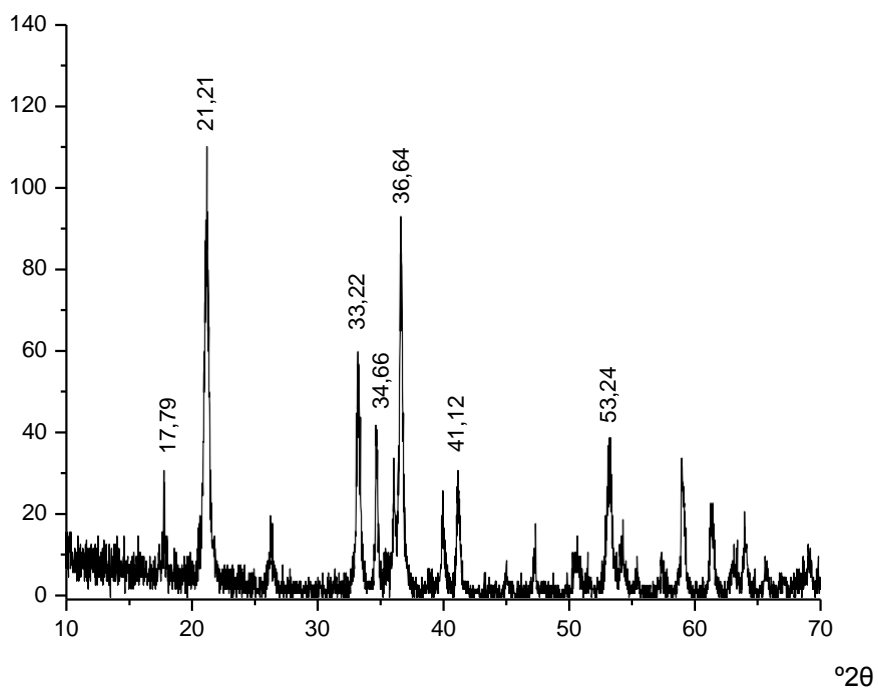
656,7cm<sup>-1</sup> (estiramento Fe –O). Liu et al (2013) fizeram uma revisão sobre as regiões do espectro que caracterizam a goethita além do estudo sobre a estrutura do mineral e, encontraram como bandas características 3116, 1780, 1649, 1557, 1522, 1345, 885 e 782cm<sup>-1</sup> que, segundo os autores, estão de acordo com a literatura.

A figura 5.1 – b mostra o difratograma de raio-X da goethita, e com base nele podemos observar os planos que caracterizam o mineral, sendo os principais: 17,79°, 21,21°, 33,22°, 34,66°, 36,64°, 41,12° e 53,24° (Jaiswal et al., 2013). Os resultados do difratograma de raio-X juntamente com o espectro FT-IR mostraram que não há presença de outra fase mineral, além da goethita, no material sintetizado para este estudo.

Figura 5.1 – Espectro FT – IR (a) e difratograma de raios – X (b) da goethita pura.



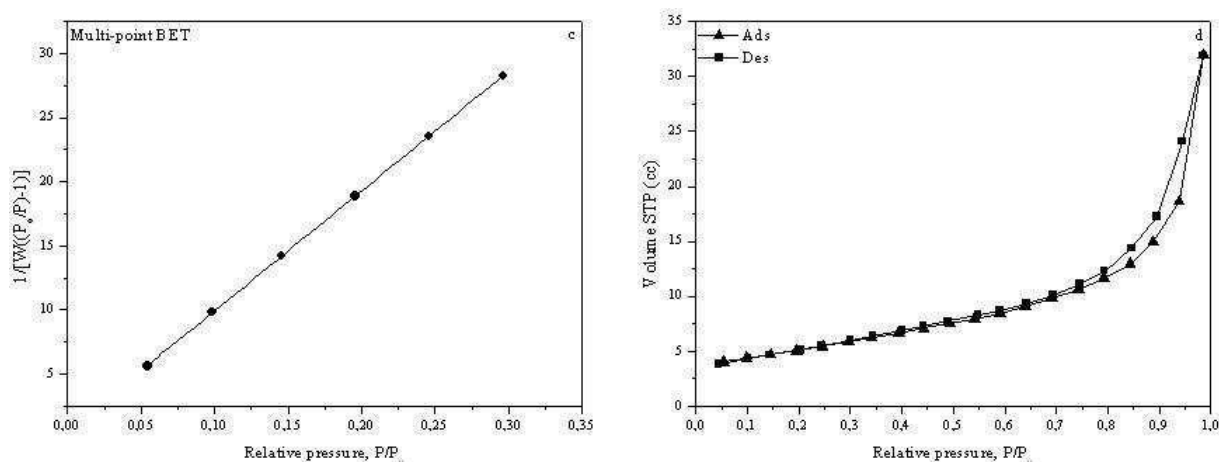
(a)



(b)

Com o objetivo de determinar a área superficial, volume de poro e tamanho de partícula foi feita a isoterma de adsorção/ dessorção de N<sub>2</sub> (Figura 5.2). As análises foram realizadas conforme descrito no item 9 do Capítulo II. A goethita sintetizada no Laboratório de Química Prebiótica teve uma área superficial de 37,0m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (Tabela 5.1) estando de acordo com a literatura (Prelót et al., 2003; Ruan et al., 2002). Em estudo realizado por Jaiswal et al (2013) de síntese e caracterização de goethita, a área superficial do mineral sintetizado pelos autores foi de 72m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

**Figura 5.2** – Curva BET e isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> da goethita.



**Tabela 5.1** – Parâmetros obtidos da isoterma de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>.

Parâmetros	Método	Goethita
Área superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	BET	37,0
Volume do poro* (cc g <sup>-1</sup> )	BJH	0,091
	DH	0,089
Tamanho de partícula* (Å)	BJH	16,9
	DH	16,9

\* Valores obtidos da isoterma de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>.

## 6.2 INVESTIGAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE AMINOÁCIDOS EM GOETHITA POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO E DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

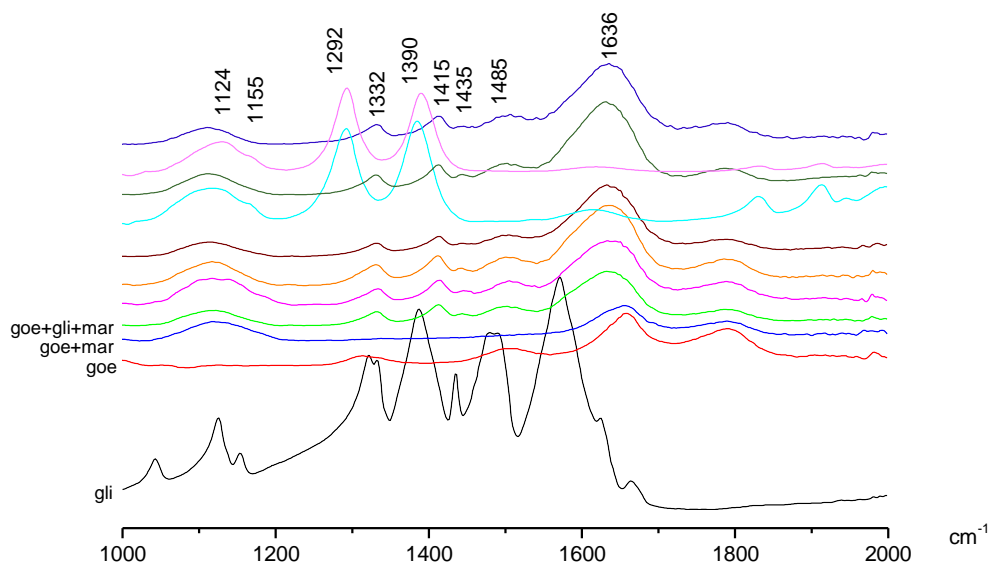
Para melhor entendermos as interações entre a goethita e os aminoácidos (Gly,  $\alpha$ -Ala e  $\beta$ -Ala) após o processo de adsorção nas diferentes soluções de água do mar (Capítulo IV, tabela 6), foi feito um estudo por espectroscopia de infravermelho e difratometria de raios-X.

A figura 5.3 mostra o espectro infravermelho da glicina sólida, da goethita, da goethita em água do mar e da glicina adsorvida em goethita nas diferentes soluções de água do mar estudadas. O espectro da Gly sólida mostra as bandas em 1124, 1321, 1386, 1411, 1435, 1492  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas ao estiramento C–N/deformação  $\text{CH}_2$ / “rocking”  $\text{NH}_3$ , deformação de COO/ deformação de C–N/ “rocking”  $\text{NH}_3$ / “wagging”  $\text{CH}_2$ , estiramento COO/ estiramento C–C/ deformação  $\text{CH}_2$ / “wagging”  $\text{CH}_2$ , estiramento simétrico COO e deformação simétrica de  $\text{NH}_3$  respectivamente (Wolpert e Hellwig, 2006; Carneiro, 2012; Chowdhry et al., 2008). Quando o aminoácido foi adsorvido na goethita a banda em 1124  $\text{cm}^{-1}$  é sobreposta pela banda característica do íon sulfato presente nas soluções de água do mar. As bandas na região de 1300 a 1500  $\text{cm}^{-1}$  diminuem significativamente de intensidade, na região de 1550 a 1700  $\text{cm}^{-1}$ , provavelmente as bandas sofrem deslocamento e se unem com a banda da goethita. Nas soluções de água do mar sw4 (sem  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) e sw6 (sem  $\text{MgSO}_4$ ) a banda em 1636  $\text{cm}^{-1}$  desapareceu e surgiram duas bandas intensas em 1292 e 1390  $\text{cm}^{-1}$ .

Com base nos espectros de infravermelho podemos confirmar a adsorção de glicina em goethita, mesmo esta adsorção tendo sido pequena segundo resultados apresentados no capítulo IV (tabela 4.6). Apesar de algumas bandas características do aminoácido terem sido identificadas, estas apresentaram intensidade muito baixa no espectro. Em seu estudo Norén et al. (2008) observaram que a adsorção de  $\alpha$ -aminoácidos na interface goethita/água é extremamente dependente da estrutura e funcionalidade dos ligantes. Para a sarcosina, aminoácido simples sem outros grupos funcionais ionizáveis, os resultados indicaram a insignificante afinidade pela

superfície de minerais como a goethita. No caso de aminoácidos mais complexos, o número e a posição relativa dos grupos carboxílico (COOH) e amino (NH<sub>2</sub>) determina o tipo de interação da superfície.

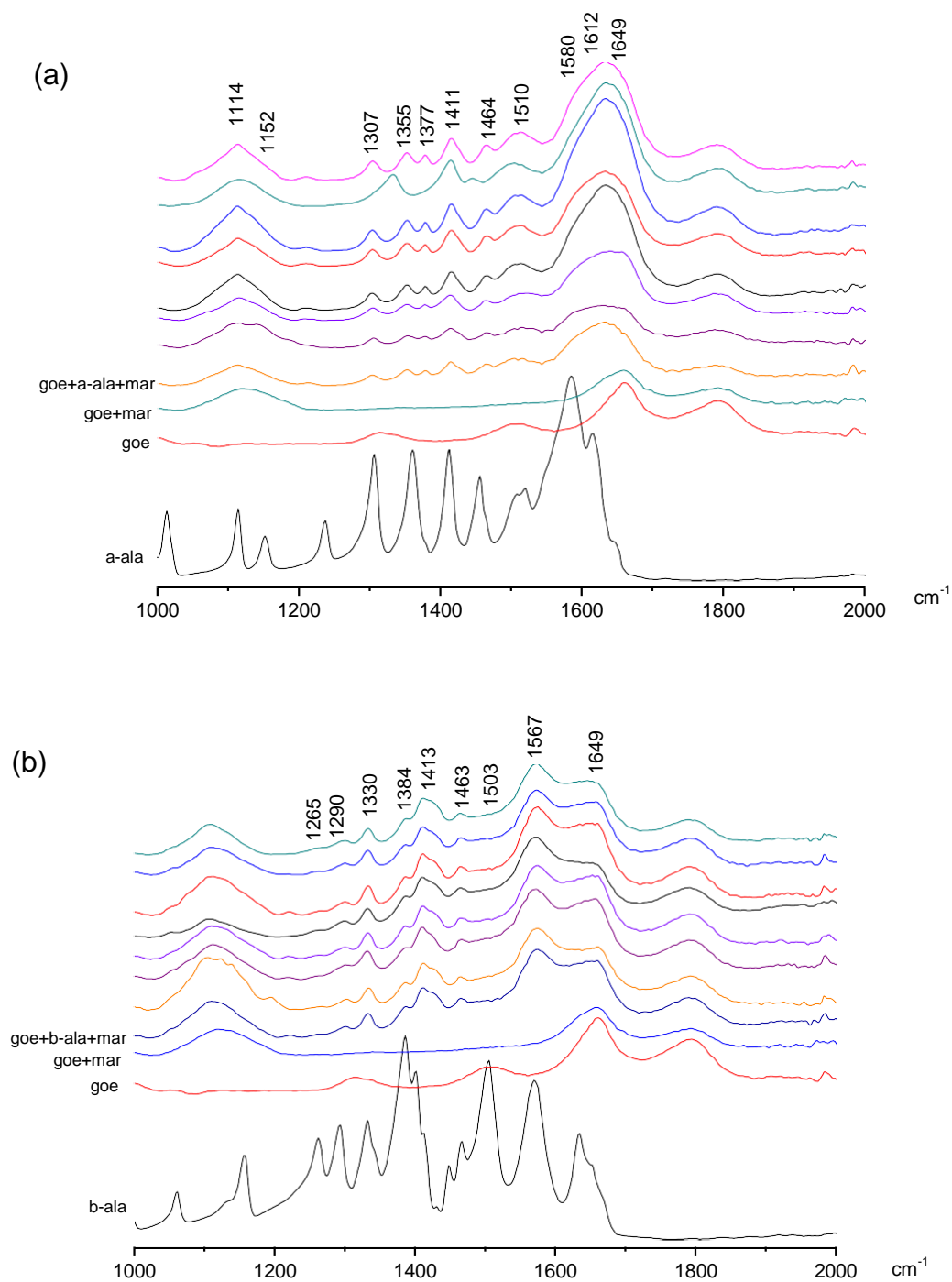
**Figura 5.3** – Espectro FT – IR das amostras de goethita sem a presença de água do mar (goe), com a presença de água do mar (goe+mar) e com a presença de água do mar e glicina (goe+mar+gli) nas diferentes soluções salinas (sw1, sw2, sw3, sw4, sw5, sw6, sw7).



A figura 5.4 (a) mostra o espectro de infravermelho da  $\alpha$ -alanina s31lida, da goethita, da goethita em 31gua do mar e da  $\alpha$ -alanina adsorvida em goethita nas diferentes solu313es de 31gua do mar. O espectro da  $\alpha$ -Ala s31lida mostra bandas em 1114, 1304, 1359, 1410, 1455 e 1520  $\text{cm}^{-1}$  atribu31das a deforma3133o do grupo C–N e C–C, deforma3133o do grupo CH e deforma3133o de  $\text{NH}_3$ , a deforma3133o sim31trica de  $\text{CH}_3$  e estiramento de  $\text{COO}^-$ , a deforma3133o do  $\text{CH}_3$  e ao estiramento sim31trico de  $\text{COO}^-$ , a deforma3133o assim31trica do  $\text{CH}_3$  e a deforma3133o sim31trica do  $\text{NH}^+$  respectivamente (Rodr31guez-Lazcano et al., 2012; Byler e Susi, 1979; Chowdhry et al., 2008; Wolpert e Hellwig, 2006; Carneiro, 2012; Rosado et al., 1997; Cao e Fisher, 1999). Quando a  $\alpha$ -alanina foi adsorvida na goethita as bandas em 1114 e 1151  $\text{cm}^{-1}$  aparentemente s31o deslocadas e sobrepostas pela intensa banda de sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) das solu313es de 31gua do mar (Nakamoto, 1978). J31 as bandas em 1304, 1359, 1410 e 1455  $\text{cm}^{-1}$  s31o deslocadas para 1307, 1355, 1411 e 1464  $\text{cm}^{-1}$ . O deslocamento 31 explicado pela forte intera3133o entre os grupos, mas n31o a ponto de impedir completamente os modos vibracionais caracter31sticos. Surge nas amostras de goethita com  $\alpha$ -alanina uma banda em 1377  $\text{cm}^{-1}$  atribu31da a deforma3133o do grupo  $\text{CH}_3$ , j31 as bandas em 1584 e 1615  $\text{cm}^{-1}$  atribu31das ao estiramento assim31trico de  $\text{COO}^-$ / deforma3133o sim31trica de  $\text{NH}_3$  e deforma3133o assim31trica de  $\text{NH}_3$  respectivamente, se unem com a banda caracter31stica da goethita formando uma nova banda em 1641  $\text{cm}^{-1}$ .

Nos espectros de infravermelho das amostras com  $\alpha$ -alanina foram identificadas bandas caracter31sticas deste amino31cido em todas as condi313es testadas, indicando a adsor3133o de  $\alpha$ -Ala em goethita.

**Figura 5.4** – Espectros FT – IR: (a) das amostras de goethita sem a presença de água do mar (goe), com a presença de água do mar (goe+mar) e com a presença de água do mar e  $\alpha$ -alanina (goe+mar+ $\alpha$ -ala) nas diferentes soluções salinas; (b) das amostras de goethita sem a presença de água do mar (goe), com a presença de água do mar (goe+mar) e com a presença de água do mar e  $\beta$ -alanina (goe+mar+ $\beta$ -ala) nas diferentes soluções salinas (sw1, sw2, sw3, sw4, sw5, sw6, sw7).

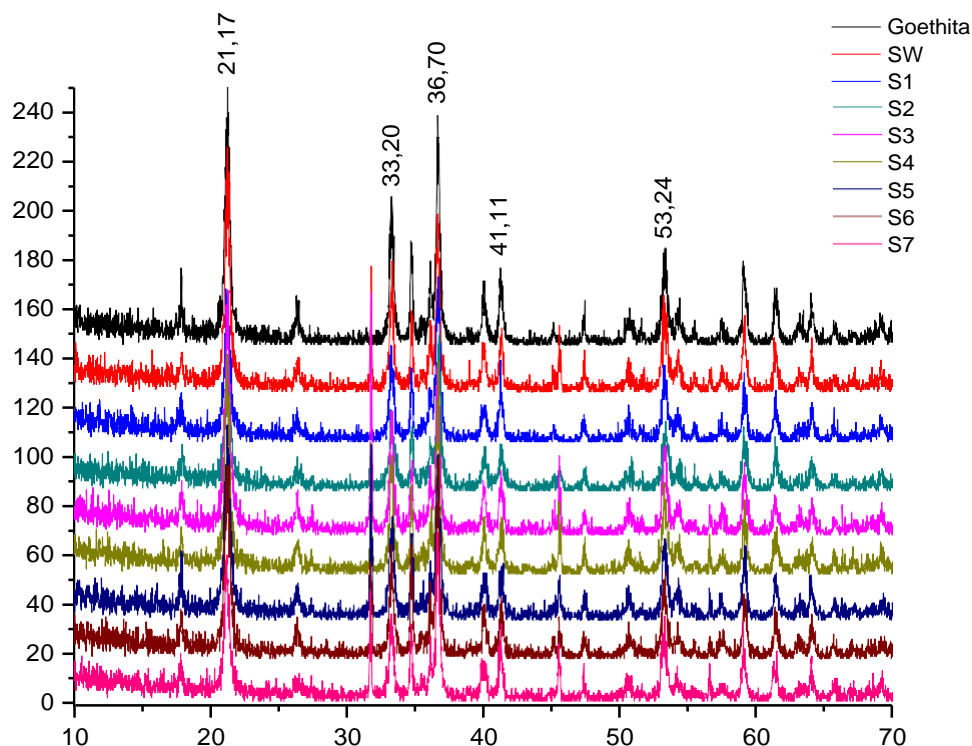


A figura 5.4 (b) mostra o espectro de infravermelho da  $\beta$ -alanina s3lida, da goethita, da goethita em 3gua do mar e da  $\beta$ -alanina adsorvida em goethita nas diferentes solu33es de 3gua do mar. O espectro da  $\beta$ -Ala s3lida mostra bandas em 1060, 1157, 1260, 1292, 1333, 1399, 1465, 1503 e 1631 $\text{cm}^{-1}$  atribu3das a estiramento C–N assim3trico, deforma33o do grupo  $\text{CH}_2$  “rocking”, ao grupo  $\text{NH}_3^+$  “rocking”, a “curvatura” do grupo  $\text{CH}_2$ , a deforma33o “wagging” do grupo  $\text{CH}_2$ , a deforma33o do  $\text{C}_\alpha\text{H}_2$  e estiramento sim3trico do grupo  $\text{COO}^-$ , deforma33o “tesoura” do  $\text{C}_\beta\text{H}_2$ , deforma33o sim3trica do grupo  $\text{NH}^+$  e deforma33o assim3trica do grupo  $\text{NH}^+$  respectivamente (Berezhinsky et al., 1998). Rosado et al. (1997) em seu estudo sobre espectros vibracionais de  $\alpha$ -Ala e  $\beta$ -Ala fez as seguintes atribu33es para as bandas de  $\beta$ -alanina: estiramento assim3trico de  $\text{COO}^-$  (1633 $\text{cm}^{-1}$ ), deforma33o assim3trica de  $\text{NH}_3$  (1653/ 1573 $\text{cm}^{-1}$ ), deforma33o sim3trica de  $\text{NH}^+$  (1508 $\text{cm}^{-1}$ ), deforma33o do grupo  $\text{CH}_2$  (1466/ 1447 $\text{cm}^{-1}$ ), estiramento sim3trico do grupo  $\text{COO}^-$  (1413/ 1403 $\text{cm}^{-1}$ ), deforma33o “wagging” de  $\text{CH}_2$  (1333 $\text{cm}^{-1}$ ), tor33o do grupo  $\text{CH}_2$  (1294/ 1263 $\text{cm}^{-1}$ ), estiramento  $\text{CH}_2$ – $\text{CH}_2$  (1158/ 1138 $\text{cm}^{-1}$ ), “rocking”  $\text{NH}_3$  (1061 $\text{cm}^{-1}$ ). Quando a  $\beta$ -Ala foi adsorvida na goethita a banda em 1160 $\text{cm}^{-1}$  praticamente desaparece, a banda em 1151 $\text{cm}^{-1}$  aparentemente 3 deslocada e sobreposta pela intensa banda de sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) presente nas solu33es de 3gua do mar (Nakamoto, 1978). As bandas na regi3o de 1200 a 1600 $\text{cm}^{-1}$  diminuem a intensidade e s3o deslocadas de 1260, 1330, 1465 e 1569 $\text{cm}^{-1}$  para 1265, 1330, 1463 e 1567 $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, devido a fortes intera33es entre os grupos. As bandas em 1399 e 1447 $\text{cm}^{-1}$  provavelmente se unem formando uma banda em 1413 $\text{cm}^{-1}$ . J3 para a banda em 1631 $\text{cm}^{-1}$ , atribu3da 3s deforma33es sim3trica/assim3trica do grupo  $\text{NH}^+$ , os espectros indicam que ela se uniu 3 banda da goethita formando uma 3nica banda em 1649 $\text{cm}^{-1}$ .

Os espectros referentes 3s amostras de  $\beta$ -alanina s3o os que melhor apresentam as bandas referentes ao amino3cido para todas as condi33es estudadas, sendo estas bem definidas, apesar de deslocadas, e de intensidade intermedi3ria. Os resultados apresentados no Cap3tulo IV (subitem 6.2, tabela 4.2) mostraram que a  $\beta$ -alanina foi o amino3cido que mais adsorveu goethita.

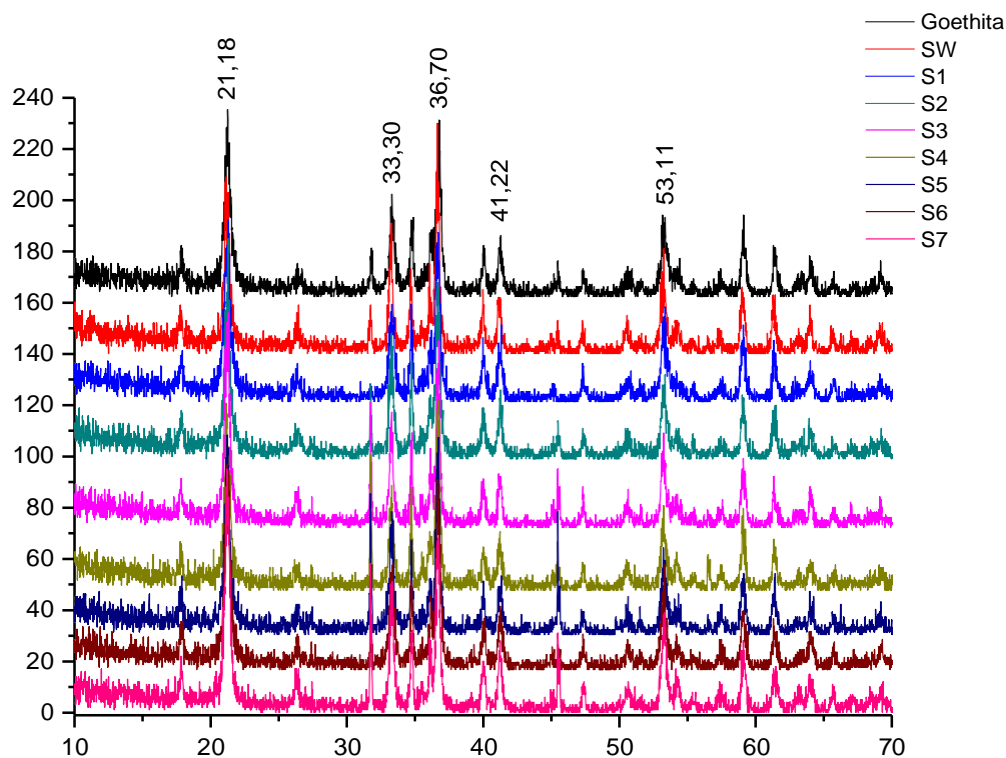
No capítulo IV foi estudado o efeito da presença dos cátions da água do mar sobre a goethita, onde foi observada a preferência do mineral pelos íons  $K^+$  e  $Mg^{2+}$  apesar da maior concentração de  $Na^+$ . A adsorção de potássio e magnésio na goethita não proporcionou mudanças na estrutura do mineral mantendo os planos que caracterizam a goethita em todas as soluções salinas estudadas (Figura 5.5). Além disso, estes resultados comprovam a não dissolução do mineral, discutida no capítulo anterior. Portanto, podemos inferir que sais destes íons estariam sendo depositados na superfície da goethita formando complexos de esfera externa, ocupando, assim, seus sítios de adsorção.

**Figura 5.5** – Difratoograma de raio-X da goethita pura e da goethita + diferentes soluções de água do mar (sw, s1, s2, s3, s4, s5, s6 e s7).

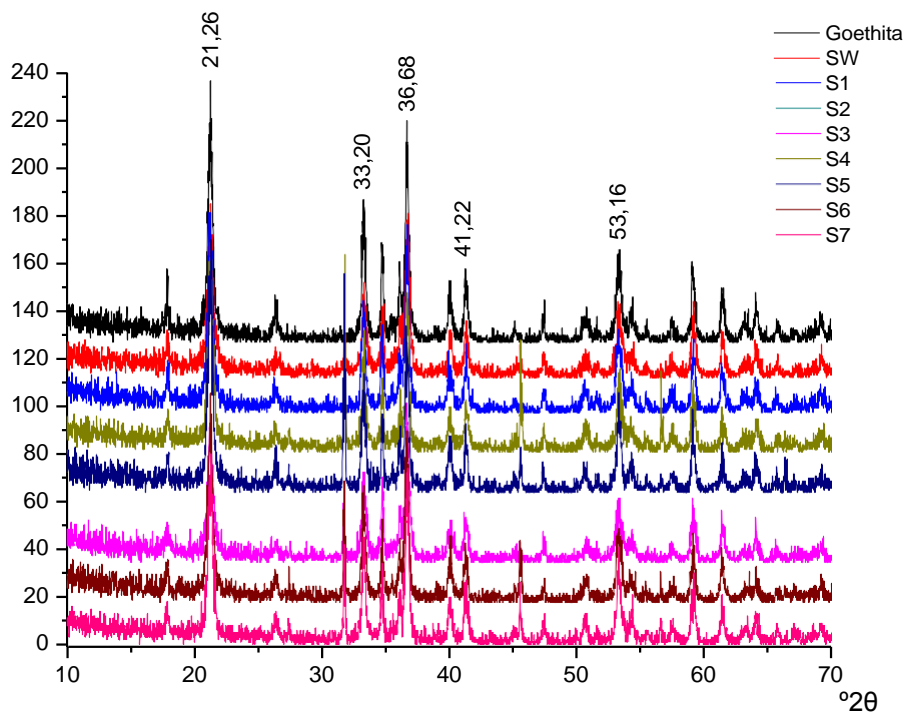


A adição dos aminoácidos (Gly,  $\alpha$ -Ala e  $\beta$ -Ala) à goethita nas diferentes soluções salinas não mudou a estrutura do mineral (Figuras 5.6 e 5.7). Em todas as amostras, os planos que caracterizam a goethita foram mantidos, não ocorrendo a formação de novas fases nem a dissolução do mineral.

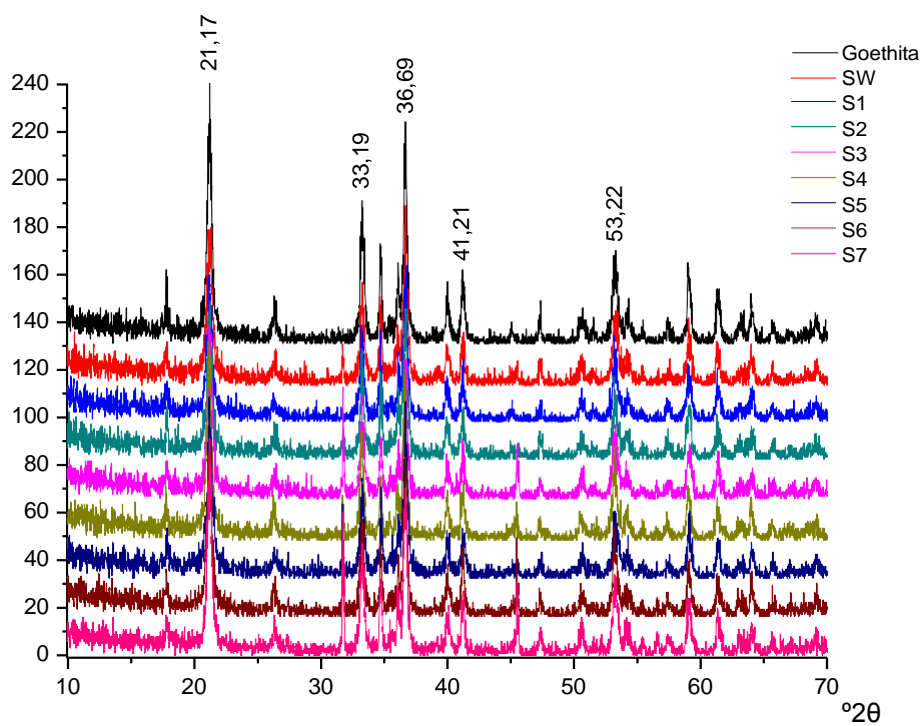
**Figura 5.6** – Difratoograma de raio-X da goethita pura e da goethita + glicina em diferentes soluções de água do mar (sw, s1, s2, s3, s4, s5, s6 e s7) após processo de adsorção.



**Figura 5.7** – Difratograma de raio-X de (a) goethita pura e goethita +  $\alpha$ -alanina nas diferentes soluções de água do mar (sw, s1, s2, s3, s4, s5, s6 e s7); (b) goethita pura e goethita +  $\beta$ -alanina nas diferentes soluções de água do mar (sw, s1, s2, s3, s4, s5, s6 e s7).



(a)



(b)

## 7 CONCLUSÕES

A goethita sintetizada no Laboratório de Química Prebiótica está de acordo com os padrões de literatura.

Os espectros de infravermelho confirmaram a adsorção de glicina,  $\alpha$ -alanina e  $\beta$ -alanina em goethita.

Os difratogramas de raio-X mostraram que tanto a adsorção dos cátions das diferentes soluções de água do mar quanto dos aminoácidos estudados (glicina,  $\alpha$ -alanina e  $\beta$ -alanina) não mudaram a estrutura da goethita e nem proporcionaram sua dissolução, confirmando sua grande estabilidade.

## 8 REFERÊNCIAS

Berezhinsky, L. I.; Dovbeshko, G. I.; Lisitsa, M. P. e Litvinov, G. S. Vibrational spectra of crystalline  $\beta$ -alanine. **Spectrochim. Acta Part A**, v. 54, p. 349 – 358, 1998.

Byler, D. M. e Susi, H. Vibrational spectra of methyl- $d_3$  L-alanines and the assignment of the C – H vibrations in L-alanine. **Spectrochimica Acta**, v. 35 A, p. 1365 – 1368, 1979.

Cao, X. e Fisher, G. (1999) Infrared spectra and the tautomeric studies of purine and L-alanine with an innovative sample technique. **Spectrochimica Acta: Mol Biomol Spectrosc.**, v. 55, p. 2329 – 2342, 1999.

Carneiro, C. E. A. **Interação de aminoácidos e bases de ácidos nucléicos com minerais: um estudo de química prebiótica**. 2012. 142p. Tese (Doutorado em Química). Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.

Chowdhry, B. Z.; Dines, J. T.; Jabeen, S.; Withnall, R. Vibrational spectra of  $\alpha$ -amino acids in the zwitterionic state in aqueous solution and the solid state: DFT calculations and the influence of hydrogen bonding. **J. Phys. Chem. A**, v. 112, p. 10333 – 10347, 2008.

Cornell, R. M. and Schwertmann, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, 2003, 703p.

Filius, J. D; Hienstra, T. e Van Riemsdijk, W. H. Adsorption of small weak organic acids on goethite: modeling of mechanisms. **J. of Colloids and Interface Science**, v. 195, p. 368 – 380, 1997.

Gao, Y.; Mucci, A. Individual and competitive adsorption of phosphate and arsenate on goethite in artificial seawater. **Chemical Geology**, v. 199, p. 91 – 109, 2003.

Jaiswal, A.; Banerjee, S.; Mani, R. e Chattopadhyaya, M. C. Synthesis, characterization and application of goethite mineral as an adsorbent. **J. of Environm. Chemical Engineering**, v. 1, p. 281 – 289, 2013.

Jonsson, C. M.; Persson, P.; Sjöberg, S. e Loring, J. S. Adsorption of glyphosate on goethite ( $\alpha$ -FeOOH): surface complexation modeling combining spectroscopic and adsorption data. **Environ. Sci. Technol.**, v. 42, p. 2464 – 2469, 2008.

Lehninger A. L.; Nelson D. L. e Cox, M. M. **Principles of Biochemistry**. 2 ed. New York: Worth Publishers, 1993, 1011p.

Liu, H.; Chen, T.; Qing, C.; Xie, Q.; Frost, R. Confirmation of the assignment of vibrations of goethite: an ATR and IES study of goethite structure. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 116, p. 154 – 159, 2013.

Liu, H.; Chen, T.; Frost, R. An overview of the role of the goethite surfaces in the environment. **Chemosphere**, v. 103, p. 1 – 11, 2014.

Nakamoto, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. 3 ed. New York: John Willey & Sons, 1978, 387p.

Norén, K. e Persson, P. Adsorption of monocarboxylates at the water/ goethite interface: the importance the hydrogen bonding. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 71, p. 5717 – 5730, 2007.

Norén, K.; Loring, J. S. e Persson, P. Adsorption of alpha amino acids at the water/goethite interface. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 319, p. 416–428, 2008.

Oliveira, L. C. A.; Fabris, J. D.; Pereira, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 123 – 130, 2013.

Prélot, B.; Villieras, F.; Pelletier, M; Gérard, G.; Gaboriaud, F.; Ehrhardt, J. J.; Perrone, J.; Fedoroff, M.; Jeanjean, J.; Lefèvre, G.; Mazerolles, L.; Pastol, J. L.; Rouchaud, J. C. e Lindecker, C. Morphology and surface heterogeneities in synthetic goethites. **J. of Colloid and Interface Science**, v. 261, p. 244 – 254, 2003.

Rodríguez-Lazcano, Y.; Maté, B.; Gálvez, O; Herrero, J. V.; Tanarro, I; Escribano, R. Solid L- $\alpha$ -alanine: spectroscopic properties and theoretical calculations. **J. of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer**, v. 113, n. 11, p. 1266 – 1275, 2012.

Rosado, M. T. S.; Duarte, L. R. S e Fausto, R. Vibrational spectra (FT-IR, Raman, MI-IR) of  $\alpha$ - and  $\beta$ -alanine. **J. Molecular Struct.**, v. 410 – 411, p. 343 – 348, 1997.

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

Schwertmann, U. e Cornell, R.M. The Iron Oxides: structure, properties, reactions and uses. 2ed. Germany: VCH, 2003, 694p.

Usman, M.; Abdelmoula, M; Fauri, P.; Ruby, C.; Hanna, K. Transformation of various kinds of goethite into magnetite: effect of chemical and surface properties. **Geoderma**, v. 197/198, p. 9 – 16, 2013.

Wade, M. L.; Agresti, D. G.; Wdowiak, T. J. e Armendarez, L. P. A Mössbauer investigation of iron-rich terrestrial hydrothermal vent systems: Lessons for Mars exploration. **Journal of Geophysical Research**, v. 104, p. 8489–8507, 1999.

Wolpert, M. e Hellwig, P. Infrared spectra and molar adsorption of coefficient of 20 alpha amino acids in aqueous solutions in the spectral range from 1800 to 500cm<sup>-1</sup>. **Spectrochim. Acta Part A**, v. 64, p. 987 – 1001, 2006.

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

Zaia, D. A. M., Zaia, C. T. B. V. e de Santana H. Which Amino Acids Should Be Used in Prebiotic Chemistry Studies? **Origins of Life and Evolution of the Biosphere**, v. 38, p. 469–488, 2008.

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

## 1 CONCLUSÃO GERAL

O estudo sobre a formação de aminoácidos na Terra primitiva e os fatores que levam à formação de peptídeos é um assunto extremamente importante para a química prebiótica e, portanto para a compreensão de como a vida originou-se em nosso planeta. De acordo com Bernal, os minerais tiveram um importante papel na pré-concentração de biomoléculas no mar da Terra primitiva assim como na sua posterior condensação para a formação de biopolímeros. Inúmeros experimentos são feitos em água do mar simulando um ambiente primitivo. Portanto entender a influência da concentração salina e pH no processo de adsorção de biomoléculas em minerais, como descrito no capítulo III, é de suma importância para o entendimento das reações que levam à formação destas moléculas. Os resultados mostraram que a adsorção dos aminoácidos glicina,  $\alpha$ -alanina e  $\beta$ -alanina em montmorilonita- $\text{Na}^+$  foi dependente da salinidade e pH. Isso sugere a redução da adsorção dos aminoácidos no mineral em oceanos prebióticos, os quais poderiam ter sido mais salinos que as condições testadas. Os aminoácidos também formaram complexos com metais na água do mar afetando a adsorção do metal em montmorilonita- $\text{Na}^+$ . A dissolução da montmorilonita- $\text{Na}^+$  foi reduzida na presença de aminoácidos, com a  $\beta$ -Ala sendo a mais efetiva.

No capítulo IV verificamos que a goethita atuou concentrando os cátions K e Mg da solução; estes efeitos poderiam ter desempenhado um importante papel na formação de peptídeos. A goethita mostrou baixa adsorção de Gly e  $\alpha$ -Ala. Por outro lado, a  $\beta$ -Ala (aminoácido não-protéico) foi altamente adsorvido pela goethita. O aumento da força iônica nas soluções de água do mar artificial diminuiu a adsorção de aminoácidos na goethita. O  $\text{Na}^+$ , devido a sua maior proporção na água do mar em relação aos outros íons, foi o que mais influenciou a adsorção dos aminoácidos sobre o mineral. A  $\beta$ -Ala aumentou a adsorção de K e Ca na goethita.

A investigação das interações de aminoácidos protéicos e não protéicos com goethita, como descrito no capítulo V, é importante para confirmação dos resultados analíticos. Os espectros mostram que os parâmetros analisados para a goethita pura estão de acordo com a literatura. Nas amostras de goethita e aminoácido, os resultados dos espectros mostraram que houve adsorção dos aminoácidos na superfície do mineral.