



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

REGIANE TAMIRES DAMASCENO GUIMARÃES

**ADSORÇÃO DE HISTIDINA EM MONTMORILLONITA  
MODIFICADA COM ADENINA:  
UMA INVESTIGAÇÃO DE QUÍMICA PREBIÓTICA**

---

Londrina  
2019

REGIANE TAMIREZ DAMASCENO GUIMARÃES

**ADSORÇÃO DE HISTIDINA EM MONTMORILLONITA  
MODIFICADA COM ADENINA  
UMA INVESTIGAÇÃO DE QUÍMICA PREBIÓTICA**

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

Orientador: Prof. Dr. Dimas A. M. Zaia  
Co-orientador: Prof. Me. Rafael Block Samulewski

Londrina  
2019

REGIANE TAMIREZ DAMASCENO GUIMARÃES

**ADSORÇÃO DE HISTIDINA EM MONTMORILLONITA MODIFICADA  
COM ADENINA**

UMA INVESTIGAÇÃO DE QUÍMICA PREBIÓTICA

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

**BANCA EXAMINADORA**

---

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

---

Profa. Dra. Cristine E. A. Carneiro  
Universidade Federal do Oeste da Bahia –  
UFOB

---

Profa. Dra. Roberta Antigo Medeiros  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 08 de julho de 2019.

*Dedico esse trabalho aos meus pais Ronaldo e Rita, e ao meu irmão Ronaldinho, por todo apoio, por acreditarem em mim e sempre me incentivarem a buscar conhecimento científico.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Dimas Augusto Morozin Zaia por todos os ensinamentos durante esse tempo me orientando, pela paciência e confiança depositada em mim. É encantador perceber através da sua área de pesquisa como o conhecimento pode mudar as pessoas.

Ao Prof. Me. Rafael Block Samulewski, pela co-orientação. Obrigada por se tornar um amigo, estar sempre disposto a ajudar, ensinar e compartilhar momentos de ideias excepcionais. Sua participação nesse trabalho com certeza elevou significativamente o potencial de sucesso do mesmo.

Agradeço também ao Me. Rodrigo de Carvalho Pereira por todas as discussões sobre o trabalho e as contribuições que esses momentos refletiram nos resultados.

Aos amigos do Laboratório de Química Prebiótica, Bruno, Luis Henrique, João Paulo, Fernanda e Bruna por todas as contribuições e momentos que compartilhamos juntos. É sempre bom estar rodeada de tantas mentes brilhantes!

Aos meus amigos, Carlos, Gabriel Rainer, Adriana, Natália, Lucca, Gabriel Junquetti, Jaqueline, e a Prof<sup>a</sup>. Dra. Elen J. R. Sartori do Laboratório LAES, por todos os momentos de descontração e apoio.

Agradeço aos meus pais, Rita de Cássia D. Guimarães e Ronaldo Guimarães, meu irmão Ronaldinho, minha cunhada/irmã Jéssica, e minhas avós Meire e Fátima, por sempre me incentivarem a buscar conhecimento e me apoiarem em todos os momentos. Seus exemplos de vida me encantam e encorajam a ser como vocês. Vocês foram essenciais para que esse trabalho de fato acontecesse. E ao restante da família, em especial, minha querida prima-irmã, Priscila Guimarães, pelas inúmeras vezes em que se dispôs a me ouvir e me incentivar.

Ao meu namorado e companheiro de laboratório Julio Cesar S. Cardoso, pelo apoio nos incontáveis dias de experimentos e finalização desse trabalho. Sua paciência e compreensão foram fundamentais. É um privilégio poder dividir a vida com você.

A família Silveira, pelas noites de domingo e outros momentos em que passamos discutindo ciência, seja ela qual for. Vocês são inspiração!

Agradeço ao Prof. Dr. Marcelo Silveira, pela contribuição e pelo tempo que disponibilizou para ajudar nas correções desse trabalho.

Ao Prof. Me. Ricardo M. Reche Ribeiro, por durante oito anos consecutivos de aula (do ensino médio a graduação), apresentar a química de maneira tão especial, me incentivar e acreditar em mim. E sua esposa Prof<sup>a</sup>. Dra. Simone Fujii, por além de todos os ensinamentos, me acolher sempre como parte da família. A química não seria tão bonita sem vocês.

E a todos que, de alguma maneira, contribuíram na construção e realização deste trabalho, muito obrigada.

*” Durante toda a sua vida, estudara o universo, mas desprezara sua mais clara mensagem: para criaturas tão pequenas como nós, a vastidão só é suportável através do amor.”*  
*Livro O contato – Carl Sagan (1934-1996)*

GUIMARÃES, Regiane Tamires Damasceno. **Adsorção de histidina em montmorillonita modificada com adenina:** uma investigação de química prebiótica. 2019. 72f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

## RESUMO

A origem da vida a partir de matéria inanimada ainda é uma questão em aberto, sendo que nosso conhecimento a esse respeito é ainda muito pouco. Em busca disso, a química prebiótica procura estudar e compreender de que forma as reações químicas podem ter contribuído para a origem da vida. Os minerais possuem uma grande relevância para a química prebiótica, pois podem ter fornecido proteção para as biomoléculas, catalisando suas reações, e, através da pré concentração das mesmas, podem ter desempenhado o papel de um código genético primitivo. A montmorillonita, mineral utilizado, mostrou-se capaz de adsorver a biomolécula adenina e, posteriormente, adsorver o aminoácido histidina. A cinética de adsorção apontou duas etapas de reação, uma rápida (60 min a 4.320 min), seguindo o modelo de pseudoprimeira ordem, seguida por uma etapa mais lenta (7.200 min a 10.080 min) de pseudosegunda ordem. A partir da cinética, dois tempos foram utilizados para a realização das isotermas: uma hora e sete dias. Os resultados da etapa mais rápida (uma hora) mostraram que, embora não seja uma reação favorecida termodinamicamente, com valores de energia livre de Gibbs variando entre 5 e 10 ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) nas temperaturas de 20, 35 e 50°C, elas ocorrem por conta do deslocamento do equilíbrio com o aumento de concentrações de histidina, enquanto as isotermas da etapa lenta, apresentaram valores negativos, mostrando uma reação mais favorável, variando entre -5 e -11 ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ). As isotermas da primeira etapa, se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir-Freundlich, enquanto as da segunda ao modelo de Langmuir. Todo estudo nos forneceu informações essenciais para química prebiótica, mostrando que o tempo e o meio reacional devem ser levados em consideração.

**Palavras-chave:** Química prebiótica. Mineral. Base nitrogenada. Aminoácido. Adsorção.

GUIMARÃES, Regiane Tamires Damasceno. **Adsorption of histidine in montmorillonite modified with adenine**: an investigation of prebiotic chemistry. 2019. 72p. Dissertation (Master's Degree in Chemistry) – State University of Londrina, Londrina, 2019.

### ABSTRACT

The origin of life from inanimate matter is an open question, and our knowledge in this respect is very limited. In search for answers, prebiotic chemistry seeks to understand how chemical reactions may have contributed to the origin of life. Minerals are most likely relevant to prebiotic chemistry, because they may have provided protection for biomolecules against degradation by UV radiation and hydrolyze, catalyzed reactions, pre-concentrate biomolecules from prebiotic seas and may have acted as a primitive genetic code. Adenine was adsorbed onto montmorillonite, after histidine was also adsorbed onto montmorillonite. The adsorption kinetics indicated two reaction steps, a one fast (60 min at 4,320 min), following the pseudofirstorder order model, followed by a slower step (7,200 min at 10,080 min) following the pseudosecondorder model. From the kinetics, two times were used to perform the isotherms: one hour and seven days. The results of the fastest step (one hour) showed that, although not a thermodynamically favored reaction, with Gibbs free energy values ranging from 5 to 10 ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) at temperatures of 20, 35 and 50 ° C, they occur due to the displacement of the equilibrium with the increase of histidine concentrations, as well as the slow stage isotherms, presented negative values, showing a more favorable reaction, varying between -5 and -11 ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ). The isotherms of the first stage step, fit better to the Langmuir-Freundlich model, while the second stage to the Langmuir model. Every study provided us with essential information for prebiotic chemistry, showing that reaction time and means should be taken into account.

**Key words:** Prebiotic chemistry. Mineral. Nitrogenous base. Amino acid. Adsorption.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Experimento realizado por Francesco Redi. (A) – Recipiente aberto, propício para a entrada de moscas. (B) – Recipiente fechado .....	16
<b>Figura 2</b> – Esquema proposto por Aleksandr I. Oparin e John B. S. Haldane.....	17
<b>Figura 3</b> – Molécula geral de um aminoácido.....	18
<b>Figura 4</b> – Molécula do aminoácido Histidina .....	20
<b>Figura 5</b> – Molécula da base nitrogenada adenina.....	23
<b>Figura 6</b> – Estrutura do mineral montmorillonita.....	26
<b>Figura 7</b> – Porcentagem de histidina adsorvida em razão do pH.....	37
<b>Figura 8</b> – Esquema do pKa da histidina.....	38
<b>Figura 9</b> – Cinética de adsorção da histidina.....	40
<b>Figura 10</b> – Pseudoprimeira ordem da cinética de adsorção da histidina .....	41
<b>Figura 11</b> – Pseudosegunda ordem da cinética de adsorção da histidina.....	42
<b>Figura 12</b> – Isotermas de adsorção em uma hora.....	45
<b>Figura 13</b> – Isotermas de adsorção em sete dias.....	54
<b>Figura 14</b> – Adsorção dos cátions e ânions da água do mar no mineral durante a adsorção .....	62

## LISTA DE QUADROS

<b>Quadro 1</b> – Aminoácidos classificados conforme seu grupo .....	19
<b>Quadro 2</b> – Evolução dos minerais .....	24
<b>Quadro 3</b> – Possíveis fatores que interferem na adsorção .....	50
<b>Quadro 4</b> – Fatores que interferem na adsorção de sete dias .....	60

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Valores de $pK_1$ (-COOH), $pK_2$ (-NH <sub>3</sub> ), $pK_R$ e $pI$ para o aminoácido histidina.....	20
<b>Tabela 2</b> – Quantidade de aminoácidos de fontes exógenas e endógenas.....	21
<b>Tabela 3</b> – Valores de $pK_a$ para a base nitrogenada adenina .....	23
<b>Tabela 4</b> – Ponto de carga zero dos minerais.....	38
<b>Tabela 5</b> – Parâmetros cinéticos para o gráfico de pseudoprimeira ordem da adsorção de histidina .....	41
<b>Tabela 6</b> – Parâmetros cinéticos para o gráfico de pseudosegunda ordem.....	43
<b>Tabela 7</b> – $R^2$ dos modelos aplicados para as isotermas de adsorção .....	44
<b>Tabela 8</b> – Parâmetros obtidos para a isoterma de SIPs .....	46
<b>Tabela 9</b> – $R_L$ obtido para as isotermas de SIPs no mineral sem modificação .....	47
<b>Tabela 10</b> – $R_L$ obtido para as isotermas de SIPs no mineral modificado com adenina em água ultrapura .....	48
<b>Tabela 11</b> – $R_L$ obtido para as isotermas de SIPs no mineral modificado com adenina em água do mar 4.0 10% .....	48
<b>Tabela 12</b> – Parâmetros termodinâmicos obtidos das isotermas de SIPs .....	50
<b>Tabela 13</b> – Cálculo termodinâmico para possíveis interações .....	51
<b>Tabela 14</b> – Valores do sistema linear .....	52
<b>Tabela 15</b> – Comparação entre os valores experimentais e o sistema linear .....	52
<b>Tabela 16</b> – $R^2$ dos modelos aplicados para as isotermas de adsorção .....	53
<b>Tabela 17</b> – Parâmetros obtidos para as isotermas de Langmuir .....	55
<b>Tabela 18</b> – $R_L$ obtido para as isotermas de Langmuir no mineral sem modificação .....	56
<b>Tabela 19</b> – $R_L$ obtido para as isotermas de Langmuir no mineral modificado com adenina em água ultrapura.....	57
<b>Tabela 20</b> – $R_L$ obtido para as isotermas de Langmuir no mineral modificado com adenina em água do mar 4.0 Ga 10%.....	57
<b>Tabela 21</b> – Parâmetros termodinâmicos obtidos das isotermas de Langmuir .....	59
<b>Tabela 22</b> – Valores do sistema linear para as isotermas de sete dias .....	61
<b>Tabela 23</b> – Comparação entre os valores experimentais e o sistema linear das isotermas de sete dias.....	61

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	15
1.1	Considerações Gerais .....	15
1.2	Aminoácidos .....	18
1.3	Bases nitrogenadas .....	22
1.4	Minerais .....	23
1.5	Água do mar .....	26
1.6	Adsorção.....	27
1.7	Adsorção de biomoléculas sobre superfícies minerais .....	27
1.8	Isotermas .....	29
1.9	Modelagem cinética .....	30
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	31
2.1	Objetivo Geral.....	31
2.2	Objetivos Específicos .....	31
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	32
3.1	Mineral.....	32
3.2	Reagentes .....	32
3.3	Ponto de carga zero (PCZ) .....	32
3.4	Água do mar .....	32
3.5	Modificação do mineral .....	32
3.6	Ajuste de pH .....	33
3.7	Cinética de adsorção da histidina .....	33
3.8	Isotermas de adsorção da histidina em montmorillonita sem e com modificação.....	33
3.9	Quantificação de íons da água do mar 4.0 Ga .....	34
3.10	Modelagem matemática.....	34
3.11	Espectroscopia UV .....	34
3.12	Espectroscopia no infravermelho.....	34
3.13	Parâmetros termodinâmicos .....	35

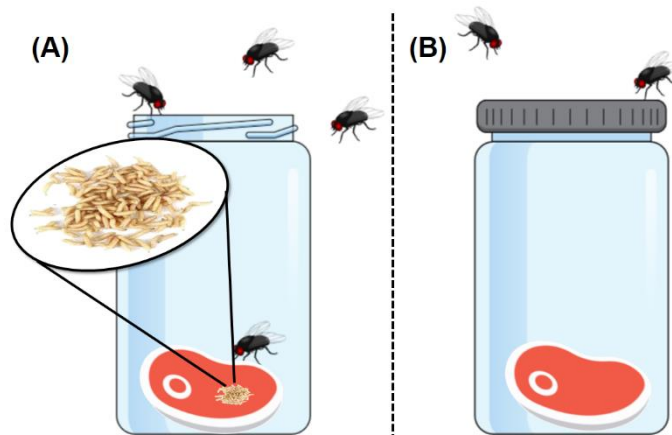
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	36
4.1	Modificação do mineral.....	36
4.2	Dependência da adsorção de histidina com o pH.....	37
4.3	Cinética de adsorção.....	39
4.4	Isotermas de adsorção.....	43
4.4.1	Isotermas de adsorção na primeira faixa de tempo.....	44
4.4.2	Isotermas de adsorção na segunda faixa de tempo.....	53
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	64
5.1	Relevância desse trabalho para química prebiótica.....	64
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	66

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Considerações Gerais

Desde os primórdios o homem se questiona sobre como a vida teria surgido. Essa questão envolve não só a ciência, mas também filosofia e até religião. Até o início do século XIX, a teoria da geração espontânea era facilmente aceita para sanar as questões sobre a origem da vida, visto que, a partir de matéria em putrefação, poderia surgir um ser vivo. Baseado nisso, a comunidade científica não se preocupava em buscar mais respostas, ainda que alguns experimentos (realizados antes mesmo do século XIX) demonstravam o contrário a teoria de geração espontânea. Um exemplo, foi Francesco Redi (1626-1697), que em 1668 realizou um experimento simples, porém esclarecedor, que por sua vez colocava em dúvida a teoria da geração espontânea. Ao fechar um recipiente em que havia um pedaço de carne, Redi isolou seu experimento e percebeu que ele não gerava seres vivos, já que o mesmo experimento, sem a vedação adequada e em contato com moscas, gerava larvas (Figura 1). A sociedade por sua vez permaneceu dividida por um certo tempo, já que, na metade do século XVIII, o padre jesuíta e naturalista John Turberville Needham (1713-1781), em um experimento em que aquecia a água até seu ponto de ebulição e lacrava o recipiente, verificava a presença de micro-organismos. Louis Pasteur (1822-1895) realizou uma série de experimentos que mostraram que os micro-organismos responsáveis pela fermentação e degradação de alimentos provinham da contaminação do ambiente; quando essa contaminação era evitada, o alimento se mantinha intacto. John Tyndall (1820-1893), por sua vez, comprovou a resistência dos micro-organismos em alta temperatura. Após essa série de comprovações de Pasteur e Tyndall, a teoria de geração espontânea foi deixada de lado pelos cientistas em meados do século XIX (ZAIA, 2003).

**Figura 1** – Experimento realizado por Francesco Redi. (A) – Recipiente aberto, propício para a entrada de moscas. (B) – Recipiente fechado



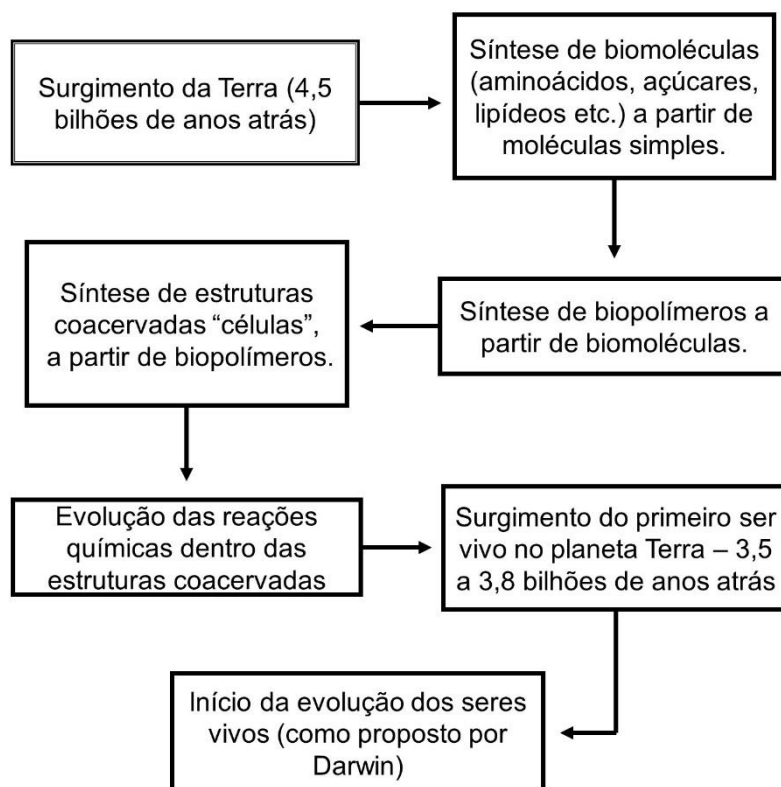
Fonte: A autora

A ideia de uma sopa primordial, sugerida por Darwin (1809-1882), dominou o século XX. Na qual inicialmente moléculas orgânicas poderiam evoluir quimicamente e chegar até a origem da vida no planeta, entretanto essa ideia nunca chegou a ser desenvolvida por Darwin. Por um período de quase 60 anos, a questão sobre a origem da vida não foi mais levantada. Em 1924 e 1928, o bioquímico russo Aleksandr I. Oparin (1894-1980) e o geneticista inglês John B. S. Haldane (1892-1964) propuseram um esquema (Figura 2) para estudar a origem da vida, baseando-se no seguinte: moléculas simples reagiriam entre si e formariam moléculas mais complexas (aminoácidos, açúcares, ácidos nucleicos, lipídeos, etc.). Após milhões de anos seria gerado um acúmulo dessas moléculas formando biopolímeros (peptídeos, polissacarídeos, nucleotídeos, etc.) que continuariam reagindo entre si, formando estruturas coacervadas, que, por sua vez, lembram as estruturas celulares. As reações que continuariam acontecendo (por milhões de anos) dentro dessas estruturas seriam complexas e poderiam ser consideradas vivas (ZAIA; ZAIA, 2008).

Stanley Lloyd Miller (1930-2007) e Harold Clayton Urey (1893-1981), em 1953, com seu experimento, comprovaram que a hipótese de Oparin-Haldane, na qual substâncias orgânicas poderiam ser obtidas através de substâncias inorgânicas simples, poderia estar correta. Uma mistura de gases (metano, amônia e hidrogênio) simularia a atmosfera primitiva e os eletrodos gerariam faíscas que simulariam os raios e também seriam fonte de energia para as reações e um frasco com água simularia o mar. Após semanas de reação, uma análise química indicou a existência

de alguns aminoácidos ( $\alpha$ -alanina,  $\beta$ -alanina e  $\alpha$ -aminoácido-n-butírico). Sendo os mesmos blocos construtores das proteínas, o experimento mostrou que uma mistura simples de substância inorgânicas (gases) foi capaz de gerar moléculas essenciais aos seres vivos. Podemos dizer que o experimento de Miller e Urey iniciou a química prebiótica (MILLER, 1953).

**Figura 2** – Esquema proposto por Aleksandr I. Oparin e John B. S. Haldane



**Fonte:** A autora

A química prebiótica, por sua vez, estuda, então, reações e processos que podem ter contribuído para a origem da vida. Para tal, as condições prebióticas da Terra (existentes há 3,8 bilhões de anos) devem ser utilizadas. Os ambientes estudados em química prebiótica são: reações com misturas gasosas, reações em estado sólido, ciclos de hidratação e desidratação, reações em solução aquosa e hidrotermais (LAZCANO; MILLER, 1996).

Bernal propôs que minerais podem ter desempenhado um papel importante na fase prebiótica, sendo que ele foi um dos primeiros a sugerir que eles poderiam ter superado o problema da diluição das moléculas no mar. Os minerais poderiam também ter fornecido uma proteção (contra degradação, hidrólise e radiação

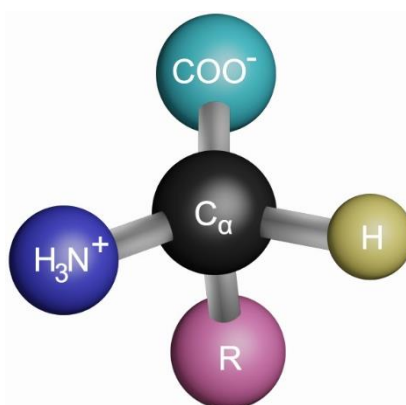
ultravioleta), catalisadores de biopolímeros e uma formação de um pré-código genético (BERNAL, 1951). Alguns trabalhos (LAHAV, 1994; LAMBERT, 2008) mostram que minerais conseguem adsorver biomoléculas (bases nucleicas, aminoácidos) comprovando a hipótese de Bernal.

## 1.2 Aminoácidos

Através de ligações entre aminoácidos, são formadas as proteínas. Nesse contexto podemos entender sua importância para os seres vivos, já que as proteínas são peças chaves na construção e manutenção do que conhecemos atualmente como vida. O funcionamento das células vivas depende de milhões de reações que por sua vez são catalisadas por biocatalisadores – que são em sua maioria proteínas chamadas de enzimas. Considerando a continuidade biológica, podemos assumir que os aminoácidos possam ter servido como blocos construtores de alguns biocatalisadores primitivos no qual teriam estruturas e funcionamento similares as proteínas contemporâneas (LAHAV, 1994).

Os aminoácidos são compostos que apresentam um grupo amina e um grupo carboxila (Figura 3), com uma única exceção da prolina, que contém um grupo imino no lugar do grupo amina. Diferem-se uns dos outros variando estrutura, tamanho e carga elétrica em suas cadeias laterais ou grupos R (NELSON; COX, 2014).

**Figura 3** – Molécula geral de um aminoácido



**Fonte:** A autora

Pode-se classificar os aminoácidos com base na polaridade do grupamento R presente na estrutura. Existem cinco classes principais: (1) com grupos R apolares, (2) com R aromáticos, (3) com grupos R neutros, (4) com grupos R carregados positivamente, (5) com grupos R carregados negativamente. O Quadro 1 traz os

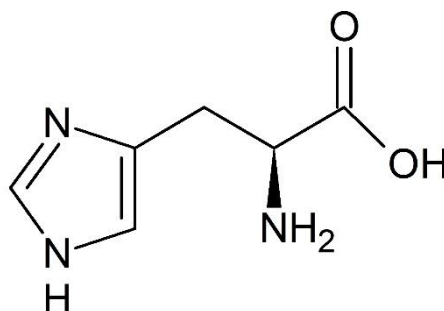
vinte aminoácidos essenciais separados com base nessas quatro classes (NELSON; COX, 2014).

**Quadro 1** – Aminoácidos classificados conforme seu grupo

Grupo	Aminoácido	Abreviação/Símbolo
<b>R apolar (1)</b>	Glicina	Gly G
	Alanina	Ala A
	Prolina	Pro P
	Valina	Val V
	Leucina	Leu L
	Isoleucina	Ile I
	Metionina	Met M
<b>R aromático (2)</b>	Fenilalanina	Phe F
	Tirosina	Tyr Y
	Triptofano	Trp W
<b>R neutro (3)</b>	Serina	Ser S
	Treonina	Thr T
	Cisteína	Cys C
	Asparagina	Asn N
	Glutamina	Gln Q
<b>R carregado positivamente (4)</b>	Lisina	Lys K
	Histidina	His H
	Arginina	Arg R
<b>R carregado negativamente (5)</b>	Aspartato	Asp D
	Glutamato	Glu E

**Fonte:** A autora

Cada grupo ionizável de um aminoácido pode existir em um de dois estados: carregado ou neutro, e a carga elétrica no grupo funcional é determinada pela relação entre seu  $pK_a$  e o pH da solução. A histidina (Figura 4) possui um grupo imidazol aromático e uma cadeia lateral ionizável com  $pK_a$  próximo da neutralidade, por isso pode ser positivamente carregada (forma protonada) ou não carregada em pH 7,00 e seus resíduos facilitam muitas reações catalisadas por enzimas, que funcionam como doadores/receptores de prótons (NELSON; COX, 2014).

**Figura 4** – Molécula do aminoácido Histidina

Fonte: A autora

Uma propriedade dos aminoácidos a ser considerada é seu comportamento ácido-básico em solução aquosa, quando apresentam cargas tanto positivas quanto negativas na mesma molécula. Quando em conjunto com os grupos ionizáveis R, os grupos amino e carboxila dos aminoácidos funcionam como ácidos e bases fracas. Quando um aminoácido ausente de um grupo R ionizável é dissolvido em meio aquoso e pH neutro, ele permanece na solução como um íon bipolar ou zwitterion, podendo agir como ácido ou base. O valor de  $pK_a$  (logaritmo negativo da constante de dissociação para grupamentos  $-COOH$ ,  $-NH_3^+$  e  $-R$ ) para cada etapa de ionização do aminoácido utilizado nesse estudo, e o valor de  $pI$  (pH em que o aminoácido apresenta carga líquida igual a zero) são dados na Tabela 1. Quando em pH acima do valor de  $pI$ , os aminoácidos se tornam aniônicos e abaixo, catiônicos (NELSON; COX, 2014).

**Tabela 1** – Valores de  $pK_1$  ( $-COOH$ ),  $pK_2$  ( $-NH_3^+$ ),  $pK_R$  e  $pI$  para o aminoácido histidina

Aminoácido	$pK_1$	$pK_2$	$pK_R$	$pI$
Histidina	1,82	9,17	6,00	7,59

Fonte: A autora.

Alguns experimentos comprovam que aminoácidos podem ser sintetizados em condições de reação que existiram na Terra primitiva (MILLER, 1953, 1987; HENNET; HOLM; ENGEL, 1992), deixando claro então que aminoácidos de fontes endógenas provavelmente foram sintetizados a partir de várias fontes possíveis na Terra prebiótica, como fontes hidrotermais submarinas, soluções aquosas, substâncias no estado sólido submetidas a aquecimento por vulcões ou radiação e

mistura de gases (FERRIS et al., 1978; BASIUK; NAVARRO-GONZALEZ; BASIUK, 1998; HOLM; ANDERSSON 2005; PLANKENSTEINER et al., 2005, 2006; ZAIA; ZAIA; SANTANA, 2008). Foram também encontrados em materiais extraterrestres (meteoritos) que foram trazidos a Terra (CRONIN, 1998). Dose (1975), traz estimativas de que a concentração de aminoácidos no oceano primordial, foi de aproximadamente  $10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>, levando em consideração os processos de produção e destruição no qual estavam sujeitos.

Assumindo então, que essas biomoléculas existiram na Terra primitiva e assumindo sua importância para reações que podem ter dado origem a vida, podemos questionar que aminoácidos devem ser usados para simular reações que possam nos ajudar a entender melhor como essas reações aconteceram. Zaia, Zaia e Santana (2008) traz uma revisão de aminoácidos sintetizados pelas possíveis fontes exógenas e endógenas, assim como sua abundância relativa. A Tabela 2 (baseada em ZAIA; ZAIA; SANTANA, 2008) traz os valores de abundância para cada aminoácido e com base nela vemos que a Histidina foi sintetizada em reações na Terra primitiva (ZAIA, 2012).

**Tabela 2** – Quantidade de aminoácidos de fontes exógenas e endógenas

Quantidade relativa de aminoácidos		
Fontes exôgenas	Gly	1,00
	AIB	0,500 - 3,00
	γ-ABA, β-Ala e Ala	0,500 - 1,50
	Glu, Ser e Iva	0,500 - 1,00
	β-ABA e Asp	0,200 - 0,800
	α-ABA e Val	0,100 - 0,300
Fontes endôgenas	Gly	1,00
	Ala	0,300 - 2,00
	β-Ala, Ile e Val	0,050 - 0,300
	Ser, Glu, Pro, Asp, α-ABA e homo-Ser	0,020 - 0,150
	Leu, Phe, Thr, Cys, Met, Arg, Lys, Nor-Leu, His and γ-ABA	0,010 - 0,050

Fonte: A autora.

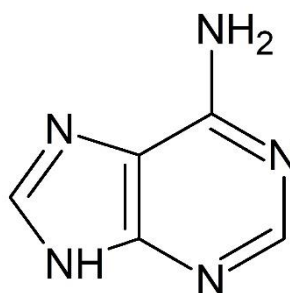
A concentração de Gly foi tomada como 1,00. ABA, ácido amino-n-butírico; AIB, ido amino-isobutico; Ala, alanina; Asn, asparagina; Arg, arginina; Asp, ácido aspártico; Cys, cisteína; Gln, glutamina; Glu, ido glutico; Gly, glicina; His, histidina; Ile, isoleucina; Iva, isovalina; Leu, leucina; Lis, lisina; Met, metionina; Phe, fenilalanina; Pro, prolina; Ser, serina; Thr, treonina; Trp, triptofano; Tyr, tirosina; Val, valine.

### 1.3 Bases nitrogenadas

Os nucleotídeos são constituintes dos ácidos nucleicos: ácido desoxirribonucleico (DNA) e ácido ribonucleico (RNA), repositórios moleculares da informação genética. A estrutura das proteínas gera um produto da informação, que, por sua vez, é programado na sequência nucleotídica dos ácidos nucleicos da célula. Essa capacidade de armazenar e transmitir informação genética (de geração a geração) é uma condição fundamental para a vida (NELSON; COX, 2014).

O DNA e RNA são duas macromoléculas que carregam o material genético encontrado em todos os seres vivos. A informação carregada para as células é estrutural, ou seja, uma sequência de diferentes monômeros ao longo do biopolímero linear (LAHAV, 1994). Essa informação química pode ser transmitida e reproduzida, se mantendo no tempo e levando consigo o que é e como a vida funciona, e o que foi selecionado por ela durante toda a sua evolução. Embora DNA e RNA provavelmente não tenham se formado logo nas etapas iniciais da vida (produtos de reações catalisadas), o primeiro sistema genético provavelmente pode ter tido alguma semelhança com o RNA, ou seja, o sistema genético atual pode ter sido antecedido por um sistema mais simplificado, passando por um processo longo de evolução até o estágio atual (CAIRNS-SMITH, 1982; SHAPIRO, 2000; LAHAV, 1994). Com base nisso, se torna lógico observar as bases nitrogenadas, que conferem individualidade química as unidades monoméricas do DNA e RNA.

DNA e RNA possuem três componentes característicos: base nitrogenada, pentose e fosfato. Tanto o DNA quanto o RNA contêm duas bases púricas principais, adenina (A) e guanina (G). A Figura 5 traz a estrutura da base purínica adenina. As bases podem, dependendo do seu pH, ocorrer em duas ou mais formas tautoméricas. O pH do meio afeta diretamente o estado de ionização das bases e cada estágio de ionização é dado por seu valor de pKa (NELSON; COX, 2014). A Tabela 3 traz esses valores para a base nitrogenada utilizada nesse trabalho.

**Figura 5** – Molécula da base nitrogenada adenina

Fonte: A autora

A partir da condensação de HCN é possível sintetizar abioticamente purinas e pirimidinas (em menor quantidade), e as mesmas reações podem produzir aminoácidos (MENCK; OLIVEIRA, 2001; LEVY et al., 2000). Na Terra prebiótica, por sua vez, a adenina foi encontrada em meteoritos e experimentos simulando ambientes prebióticos sintetizaram bases (HUA et al., 1995, LAROWE; REGNIER. 2008; BENETOLI et al., 2008).

**Tabela 3** – Valores de pK<sub>a</sub> para a base nitrogenada adenina

Base	Valores de pK <sub>a</sub>		
Adenina	< 1	4,1	9,8

Fonte: A autora.

#### 1.4 Minerais

No contexto prebiótico, os minerais possuem uma grande importância sendo que foram formados em grande quantidade em eras geológicas primitivas (REYNOLDS, 1988). Bernal (1951) foi um dos primeiros a propor essa importância dos minerais dentro da busca pela origem da vida, participando na pré-concentração de biomoléculas e posteriormente uma condensação formando biopolímeros. Muitos ambientes prebióticos são propostos utilizando minerais associados a cada um (LAHAV, 1994). O Quadro 2 (HAZEN; FERRY, 2010) mostra a evolução dos minerais de acordo com a evolução da Terra prebiótica.

**Quadro 2 – Evolução dos minerais**

Era	Ano	Número de espécies
Era pré-nebulosa	>4,6	12
<b>Era - evolução planetária (&gt;4,55 Ga)</b>		
Condritos primários	>4,56 Ga	60
Transformação de planetesimal e acondrito	>4,56 a 4,55 Ga	250
<b>Era - reorganização da crosta (&gt;4,55 Ga)</b>		
Evolução das rochas ígneas	4,55 a 4,0 Ga	350 a 500
Formação de granito e pegmatito	4,0 a 3,5 Ga	1000
Placas tectônicas	>3,0 Ga	1500
<b>Era - surgimento das primeiras formas de vida (&gt;2,5 Ga e atualmente)</b>		
Mundo biológico anóxico	3,9 a 2,5 Ga	1500
Oxidação planetária	2,5 a 1,9 Ga	>4000
Oceano intermediário	1,9 a 1,0 Ga	>4000
Glaciação planetária	1,0 a 0,542 Ga	>4000
Era fanerozóica de biomineralização	0,542 Ga e atualmente	4400+

Fonte: Hazen e Ferry, 2010.

Uma das características dos minerais é a atividade catalítica e especificidade que exibem para determinadas reações, dessa maneira podem auxiliar a síntese de moléculas ou decompor as mesmas (SCHOONEN; SMIRNOV; COHN, 2004). É plausível então que os minerais possam ter participado ativamente na síntese de moléculas orgânicas complexas na Terra primitiva. Como catalisadores, eles podem reduzir a energia de ativação das reações para formação dessas moléculas orgânicas (CARNEIRO, 2012).

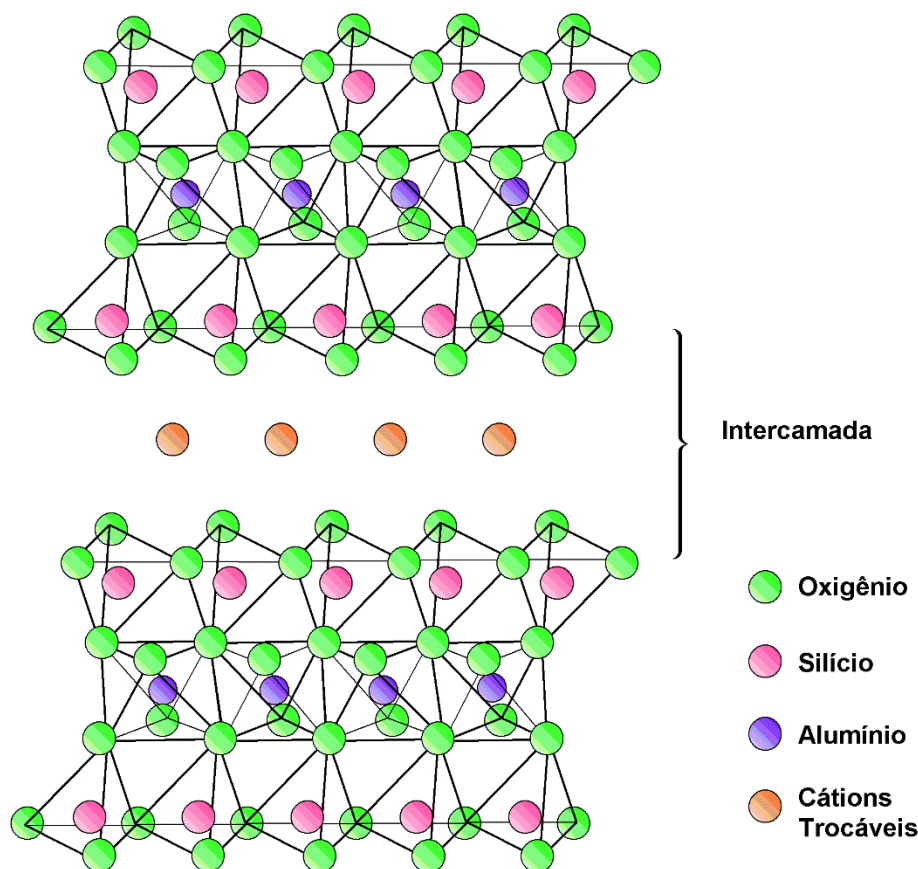
Aproximadamente doze tipos de minerais existiam no período de acreção (4,55 Ga) e não havia ainda indício de vida. A evolução mineral começou a ser significativa no período entre 4 e 3,5 Ga, quando já podiam ser encontrados aproximadamente 500 tipos de minerais, juntamente com os primeiros organismos vivos. Os minerais presentes nesse estágio pertenciam aos grupos dos filossilicatos, sulfatos, hidróxidos e carbonatos. Esse grande número de novos minerais e suas diferentes características fazem então que a hipótese de Bernal seja aceitável. Considerando cada mineral e suas próprias características, como: presença de poros, carga variável, carga permanente, capacidade de adsorção, entre outras, cada um, poderia contribuir de maneira diferente e de acordo com sua característica.

Ou seja, minerais que poderiam estar contribuindo em diferentes graus no aumento da complexidade das moléculas (HAZEN et al., 2008).

Dentre os minerais que podem estar associados a evolução da vida, a montmorilonita está entre os mais utilizados, na categoria de argilo-silicatos (LAHAV, 1994). A montmorillonita tem uma estrutura em folhas e camadas, sendo cada camada composta por dois diferentes tipos de folha estrutural: octaédrica e tetraédrica (Figura 6). Juntas, as duas folhas formam uma camada. Pode-se unir várias camadas em um cristalito de argila por meio de cátions intercalados, por força de Van der Waals, ligação de hidrogênio ou força eletrostática (UDDIN, 2018).

A adsorção eletrostática, ou seja, a adsorção de ânions e cátions sobre uma superfície carregada positivamente ou negativamente, é tida como a primeira etapa de uma variedade de reações consideradas prebióticas. Essa carga elétrica (dos íons orgânicos e da superfície dos minerais) depende do pH do meio. Em um determinado valor de pH, a quantidade de cargas positivas e negativas são iguais, esse valor de pH (característico de cada argila/mineral) é chamado de ponto de carga zero ( $p_{cz}$ ). As cargas dependentes de pH geralmente são geradas principalmente pelos grupamentos silanol (Si-OH) e aluminol (Al-OH) que são grupos funcionais de superfície nos argilo-minerais (MEURER, 2000).

**Figura 6 – Estrutura do mineral montmorillonita**



Fonte: A autora

### 1.5 Água do mar

Um importante componente para as reações prebióticas seria a água do mar, que, por sua vez, poderia ser um meio reacional. Izawa et al., por meio de vários experimentos de lixiviação sequencial de amostras de meteoritos do lago Tagish, sugeriram que as concentrações de Ca e Mg nos oceanos prebióticos eram maiores que as de Na (como é recentemente) (IZAWA et al., 2010).

Para a adsorção de bases e aminoácidos em minerais, deve se levar em conta a força iônica e interações entre diferentes sais. Baseado nas análises de Izawa, Zaia (2012) propôs uma proporção de sais da água do mar de 4.0Ga. Essa proporção mostra concentrações maiores de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  e, por meio dela, pode-se estudar os efeitos de múltiplos sais encontrados na água do mar, na adsorção de aminoácidos e bases de ácidos nucleicos em minerais, já que essa adsorção poderia fornecer uma melhor compreensão da Terra prebiótica.

## 1.6 Adsorção

Adsorção pode ser definida como um processo de concentração ou acumulação de uma substância em uma interface. É identificado como adsorvente o material usado para a adsorção e adsorvato a substância adsorvida (PORPINO, 2009).

A adsorção pode ser física ou química. A adsorção física acontece por meio das forças de van der Waals e interações eletrostáticas. Na adsorção química ocorrem ligações entre a molécula/íon (adsorvato) e o sólido (adsorvente), ou seja, ligações químicas se unem à superfície do adsorvente (AHMAD; HAMEED; AZIZ, 2007).

Algumas técnicas analíticas podem ser utilizadas para determinar a quantidade de soluto adsorvido num sólido, como a espectroscopia UV, por exemplo, que utiliza a concentração do soluto que permanece na solução após a adsorção.

## 1.7 Adsorção de biomoléculas sobre superfícies minerais

A adsorção seria a primeira etapa de uma série de reações prebióticas (LAHAV, 1994), sendo que os minerais, em razão da sua superfície eletricamente carregada, podem adsorver moléculas orgânicas, concentrando-as e fornecendo um ambiente catalítico para a formação de moléculas complexas, como peptídeos e proteínas, e também moléculas informacionais auto-replicantes, os nucleotídeos/RNA (BERNAL, 1951; RAO et al., 1980; CAIRNS-SMITH, 1982; FERRIS, 1993).

A partir da hipótese de Bernal (1951), quando sugeriu que os minerais teriam um papel importante na origem da vida participando de processos de seleção e pré concentração de monômeros e posteriormente uma condensação formando biopolímeros, diversos estudos foram e vêm sendo realizados. Estudos envolvendo a formação de aminoácidos e sua condensação para a formação de peptídeos/proteínas, assim como os estudos envolvendo bases nitrogenadas adsorvidas sobre minerais, são relevantes para a química prebiótica pois a maior parte das reações dos seres vivos atuais envolvem essas biomoléculas (DARNELL; LODISH; BALTIMORE, 1990).

RNA e DNA são moléculas capazes de armazenar informação genética e por esse motivo são indispensáveis para a evolução química que começou com o surgimento da vida na Terra. As reações que formaram essas moléculas requereram algumas condições específicas, como síntese e concentração de precursores, polimerização, proteção contra degradação e potencial de se multiplicar e evoluir. A química prebiótica tem como um dos seus objetivos compreender como as bases nitrogenadas, após formadas, foram protegidas da degradação, ocasionando a formação de nucleotídeos de ácidos nucleicos e sua presença no material genético dos seres vivos (FRANCHI; FERRIS; GALLORI, 2003).

Sabendo então a importância dos minerais para a preservação e evolução das biomoléculas e conseqüentemente pro surgimento da vida, a adsorção dessas moléculas sobre minerais/argilas poderia protegê-las da hidrólise e dos fótons UV. Muitos trabalhos sobre adsorção, tanto de aminoácidos como bases nitrogenadas, têm sido publicados. Entre eles, para a adsorção de aminoácidos, encontram-se por exemplo, diversos aminoácidos sobre argilas (JACKSON, 1971; PAECHT-HOROWITZ, 1978; AUFDENKAMPE et al., 2001; DING; HENRICH, 2002; BENETOLI et al., 2007; JABER et al., 2014); aminoácidos sobre hematita/magnetita e ferridrita (BEN-TALEB et al., 1994; VIEIRA et al., 2011); sobre sílica/quartzo/areia (BASIUK; GROMOVOY, 1996; BASIUK, 2002; ZAIA; VIEIRA; ZAIA, 2002; CHURCHILL; 2004); aminoácidos sobre sedimentos de rio e mar (HENRICH; SUGAI, 1993; MONTLUÇON; LEE, 2001; DING; HENRICH, 2002); sobre calcita/albita/hidróxipatita (TANAKA et al., 1989; CHURCHILL; TENG; HAZEN, 2004); Ala/Cys/His/Met sobre zeólitas (CARNEIRO et al., 2011a); aminoácidos sobre goetita (FARIAS et al., 2016); cisteína e cistina sobre FeS<sub>2</sub> (SUZUKI et al., 2018) e aminoácidos sobre rutilo (LEE; SVERJENSKY; HAZEN, 2014). Para bases (purínicas e pirimidínicas), encontramos trabalhos de adsorção sobre: argilas (LAHAV; CHANG, 1976; PEREZGASGA et al., 2005; WINTER; ZUBAY, 1995; BENETOLI et al., 2008; CARNEIRO et al., 2011b); sobre zeólitas (BAÚ et al., 2012; ANIZELLI et al., 2015; ANIZELLI et al., 2016; VILLAFANE-BARAJAS et al., 2018).

Apesar de conhecermos vários trabalhos de adsorção de aminoácidos ou bases nitrogenadas em minerais, uma pré-adsorção de base nitrogenada em um mineral e posteriormente a adsorção de um aminoácido ainda é pouco estudada. Com base nisso, essas adsorções foram realizadas afim de compreender melhor se uma base nitrogenada poderia influenciar ou não na adsorção de aminoácidos e a

relevância de todos os fatores da adsorção para a química prebiótica. E a partir disso, pensarmos na possibilidade de um pré código genético.

## 1.8 Isotermas

A adsorção da histidina em montmorillonita pode ser compreendida por meio de isotermas de adsorção, que relacionam a quantidade adsorvida à fase sólida ( $\theta$ ) com sua concentração na solução (C), em uma temperatura constante. Existem diversos modelos de isotermas de adsorção, como o de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich (SIPs), que foram os modelos utilizados neste trabalho. O modelo de Langmuir sugere que adsorção aconteça em monocamadas, sem interação lateral entre as moléculas sorvidas. Freundlich assume uma adsorção heterogênea, justificada devido à diversidade dos sítios de sorção ou natureza diversa dos íons sorvidos, livres ou hidrolisados. Quando associados, o modelo de Langmuir-Freundlich descreve tanto o comportamento de adsorção em monocamadas quanto em multicamadas, que é adequado para modelar efeitos de sorção dependentes do pH (DOTTO et al., 2011).

O modelo de Langmuir é expresso pela seguinte equação:

$$q_e = \frac{Q_m \times (K_L \times C_e)}{1 + (K_L \times C_e)} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde  $q_e$  é a quantidade adsorvida por grama do adsorvente;  $K_L$  é a constante de Langmuir que dá a capacidade de adsorção teórica na monocamada;  $Q_m$  é a constante relacionada com a energia de adsorção; e  $C_e$  é concentração do adsorvato no equilíbrio.

A isoterma de Freundlich é expressa como:

$$q_e = K_F \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq. 2}$$

Onde  $q_e$  é a quantidade adsorvida por grama do adsorvente;  $K_F$  é constante de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção; e  $n$  é um parâmetro empírico relacionado à intensidade de adsorção; se  $1 < n < 10$ , a adsorção é favorável.

E, por último, temos a isoterma de Langmuir-Freundlich (SIPs), que é dada pela equação:

$$q_e = \frac{Q_m \times (K_L \times C_e)^n}{1 + (K_L \times C_e)^n} \quad \text{Eq. 3}$$

Que utiliza a constante de Langmuir  $K_L$  e o parâmetro empírico de Freundlich  $n$ .

### 1.9 Modelagem cinética

Pode-se utilizar vários modelos cinéticos para descrever a adsorção de um adsorvato sobre um adsorvente, como: ordem zero, pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem, difusão intrapartícula e Elovich (AHMAD; HAMEED; AZIZ, 2007).

No modelo cinético de pseudoprimeira ordem, a equação não linearizada é expressa por:

$$q_t = q_e \times (e^{-1 \times K \times t}) \quad \text{Eq. 4}$$

Sendo  $k$  a constante da taxa de adsorção do modelo pseudoprimeira- ordem ( $\text{min}^{-1}$ ),  $q_e$  e  $q_t$  demonstram a quantidade adsorvida de corante ( $\text{mg g}^{-1}$ ) no equilíbrio e no instante de tempo  $t$ , respectivamente.

Para o modelo de pseudosegunda ordem a equação utilizada foi:

$$q_t = t / \left( \frac{1}{k \times q_e^2} + \frac{t}{q_e} \right) \quad \text{Eq. 5}$$

Sendo  $k$  a constante da taxa de adsorção de pseudosegunda ordem ( $\text{min g/mg}$ ),  $q_e$  a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $q_t$  a quantidade adsorvida no instante  $t$ .

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Estudo termodinâmico e cinético da adsorção de histidina em montmorillonita e montmorillonita modificada com adenina em condições de química prebiótica.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Modificar o mineral montmorillonita por meio da adsorção de adenina e estudar a interação da histidina utilizando-se de técnicas espectroscópicas.
- Investigar e comparar o perfil de isotermas de adsorção da histidina no mineral e no mineral modificado com adenina a partir de diferentes modelos.
- Estudar as propriedades termodinâmicas da montmorillonita após a adsorção de histidina.
- Entender de que forma a modificação de minerais e a adsorção de biomoléculas e aminoácidos poderia ter contribuído para a origem da vida.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Mineral

O mineral utilizado foi Montmorillonite-KSF (CAS-1318-93-0, Acros Organics) peneirada através de 53  $\mu\text{m}$  e saturada com cloreto de sódio.

#### 3.2 Reagentes

A base nitrogenada adenina e o aminoácido histidina utilizados neste estudo foram de grau analítico P.A.

#### 3.3 Ponto de carga zero (PCZ)

Para determinação do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  dos minerais foram preparados dois tubos eppendorf de 1,5 mL. Ao primeiro tubo foram adicionados 50 mg de mineral e 250  $\mu\text{L}$  de água ultrapura e ao segundo tubo foram adicionados 50 mg de mineral e 250  $\mu\text{L}$  de solução de KCl 1,0 mol  $\text{L}^{-1}$ . Em seguida, esses tubos foram deixados em agitação por 30 minutos, seguido de repouso por 24 horas. A leitura do pH foi realizada em pHmetro, modelo íon pHB 500. Para o cálculo do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  foi utilizada a equação 6 (UEHARA, 1979).

$$\text{pH}_{\text{pcz}} = 2 \text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{Eq. 6}$$

#### 3.4 Água do mar

Como descrito por Zaia (2012), foi utilizada a água do mar artificial 4.0 Ga, com a seguinte composição química em g  $\text{L}^{-1}$ :  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,271 g),  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,500 g),  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2,50 g), KBr (0,050 g),  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (0,400 g),  $\text{MgSO}_4$  (15,00 g); com o pH  $\approx 6$  e diluída para uma solução 10%.

#### 3.5 Modificação do mineral

A modificação do mineral foi realizada com temperatura mantida constante a 30°C. Foram adicionados a um erlenmeyer 5 g de montmorillonita e uma solução de 250 mL de adenina 720  $\mu\text{g mL}^{-1}$  em água ultrapura. O experimento foi repetido utilizando-se uma solução de adenina 720  $\mu\text{g mL}^{-1}$  em água do mar 10%. Após isso, o mineral foi filtrado, congelado e liofilizado para utilização na adsorção de histidina,

obtendo-se, então, dois diferentes sorventes para a histidina, sendo: montmorillonita modificada com adenina em água ultrapura e montmorillonita modificada com adenina em água do mar 4.0 Ga (10%).

### **3.6 Ajuste de pH**

Os estudos de pH foram realizados em triplicata, temperatura controlada de 25°C e agitação constante, durante 24 horas. A solução de histidina foi preparada em diferentes faixas de pH (2,00; 3,00; 4,00; 5,00; 6,00; 7,00 e 8,00), utilizando solução de hidróxido de sódio (0,1 mol L<sup>-1</sup>) e ácido clorídrico (0,1 mol L<sup>-1</sup>). Em tubos falcon de 15 mL, foram adicionados 50 mg de mineral e 5 mL da solução de histidina 720 µg mL<sup>-1</sup>. O experimento foi realizado utilizando o mineral sem modificação, modificado com adenina e variando a solução de histidina em água ultrapura e água do mar 4.0 10%.

### **3.7 Cinética de adsorção da histidina**

Os estudos cinéticos de adsorção de histidina nos diferentes minerais obtidos foram realizados em triplicatas, temperatura controlada de 25°C e agitação constante, com uma duração de 168 horas. Adicionou-se a tubos eppendorf 10 mg de mineral e 1 mL da solução de histidina 720 µg mL<sup>-1</sup>, com pH definido entre 4,00 e 5,0, retirando-se alíquotas nos tempos determinados para a quantificação do aminoácido adsorvido. Os experimentos foram realizados utilizando mineral sem modificação, modificado com adenina, variando também a solução de histidina em água ultrapura e água do mar 4.0 Ga 10% para cada mineral.

### **3.8 Isotermas de adsorção da histidina em montmorillonita sem e com modificação**

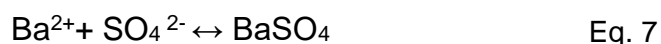
As isotermas de adsorção foram feitas em triplicata, com temperatura controlada, a partir do preparo da solução de histidina em água ultrapura e água do mar em diferentes concentrações (20, 40, 60, 80, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 µg mL<sup>-1</sup>). Para o ensaio, 1 mL de solução foi adicionado a 10 mg do mineral. Cada tubo foi deixado em banho termostático por 1 hora e, após isso, centrifugados por 15 minutos a 6000 rpm e o mineral e sobrenadante foram armazenados separadamente para posterior análise. Os experimentos foram

repetidos para os minerais modificados, todos em triplicata, em três temperaturas, 20, 35 e 50°C, respectivamente. Para as isotermas realizadas no tempo de 168 horas, foram realizados os mesmos procedimentos, alterando apenas o tempo deixado em banho termostático.

### 3.9 Quantificação de íons da água do mar 4.0 Ga

As análises de quantificação de íons de sódio, potássio e cálcio em água do mar 4.0 Ga, foram realizadas em um Fotômetro de Chama AJ Micronal – B462.

Para análise de quantificação sulfato em água do mar 4.0 Ga, foi utilizado método gravimétrico que se baseia na precipitação de sulfato de bário mediante a adição lenta de uma solução cloreto de bário a uma solução de sulfato (ZENEBO; PASCUET, 2008).



Para quantificar os íons de magnésio a técnica de titulação por complexação foi utilizada. A concentração do magnésio foi determinada subtraindo a concentração de cálcio obtida através do fotômetro de chama (ZENEBO; PASCUET, 2008).

### 3.10 Modelagem matemática

Para a modelagem dos experimentos de cinética e das isotermas de adsorção foram utilizados métodos de regressão lineares, utilizando os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem, e os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich (SIPs), utilizando os *softwares* matlab 2016 e origin 8.5.

### 3.11 Espectroscopia UV

O espectrofotômetro Spectrum SP-2000UV UV-VIS foi utilizado na quantificação de adenina e histidina, em um comprimento de onda igual a 260 nm e 212 nm respectivamente. Os cálculos foram realizados utilizando-se uma curva padrão feita previamente.

### 3.12 Espectroscopia no infravermelho

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

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

### **3.13 Parâmetros termodinâmicos**

Os parâmetros termodinâmicos para este estudo foram determinados a partir dos resultados obtidos através das isotermas de adsorção de SIPS não linear.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Modificação do mineral

A modificação do mineral consistiu na adsorção da base nitrogenada adenina em montmorillonita conforme descrito na metodologia no item 3.5. De acordo com outros trabalhos, como vimos no item 1.7 da introdução, a adsorção de bases nitrogenadas já vem sendo estudada há algum tempo, já que esse tema é de grande relevância para química prebiótica.

Não foi necessário um estudo de pH para adsorção de adenina, já que baseado em outros trabalhos (VILLAFANE-BARAJAS et al., 2018; BENETOLI et al., 2008; PEREZGASGA et al., 2005), uma adsorção em quantidades satisfatórias ocorre em valores menores de pH (abaixo de 6,00). O pH da solução, tanto antes como após a adsorção, estava entre 4,00 e 5,00. Os resultados mostraram que cerca de 89% de adenina adsorveu tanto em água ultrapura quanto em água do mar 4.0 10%. Essa adsorção, em função do pH, pode ser explicada pelas cargas envolvidas. No pH entre 4,00 e 5,00 a adenina está carregada positivamente (ver valores de  $pK_a$ ; Tabela 3), e a montmorillonita está carregada negativamente. A diferença de cargas resulta então em uma adsorção alta, já que se tentássemos adsorver em valores de pH maiores (acima de 7,00) as cargas negativas aumentariam na base nitrogenada, resultando numa diminuição da adsorção. Villafañe-Barajas et al. (2018), em um estudo de adsorção verificou também que a montmorillonita é carregada negativamente (com cargas permanentes), favorecendo a adsorção por forças eletrostáticas com bases nitrogenadas. Benetoli et al. (2008) e Carneiro et al. (2011), estudando adsorção de bases em argilas, citam que a interação foi através do grupo  $NH_2^+$ .

É importante ressaltar a relevância do estudo de adsorção de bases nitrogenadas em minerais, como discutido no tópico 1.7 da introdução, para compreendermos de que maneira os minerais contribuíram nas reações para a origem da vida e se realmente essa adsorção acontece de forma efetiva. Com o resultado obtido de adsorção de adenina, podemos concluir que a mesma seria uma candidata (dentre as outras bases presentes no RNA/DNA) para a evolução química.

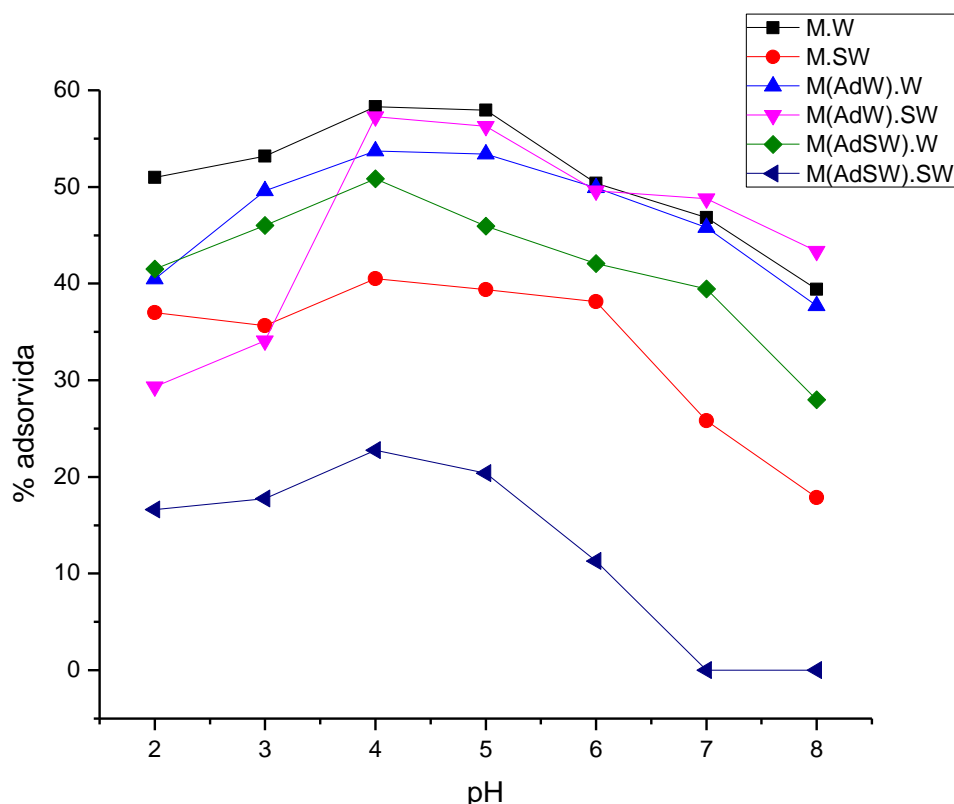
Apesar da literatura atual trazer vários trabalhos que envolvam adsorção de bases nitrogenadas em minerais, poucos trabalhos (SOWERBY; PETERSEN;

HOLM, 2002) foram realizados com pré-adsorção de uma base nitrogenada e posteriormente adsorção de um aminoácido. Com base nisso, foi realizada a modificação do mineral com adenina, afim de discutir como a mesma vai interferir (ou não) nos próximos resultados.

#### 4.2 Dependência da adsorção de histidina com o pH

Afim de compreender e definir o melhor pH para a adsorção de histidina, foi realizado um estudo da dependência da adsorção da histidina com o pH. A Figura 7 mostra a porcentagem de adsorção em cada pH, ficando evidente que a melhor faixa de pH para a adsorção foi entre 4,00 e 5,00. A Figura 8 apresenta um esquema da variação das cargas da histidina com o pH do meio. Este esquema ajuda a melhor compreender do pH baixo ter obtido uma melhor resposta para a adsorção e o pH em meio básico não apresentar uma adsorção considerável.

**Figura 7** – Porcentagem de histidina adsorvida em razão do pH

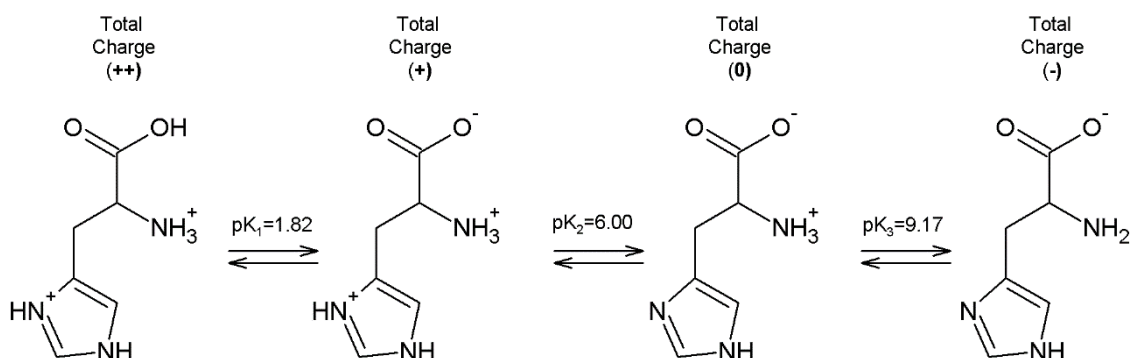


Fonte: A autora

M.W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita; M.SW - histidina em água do mar 4.0 (10%) adsorvida em montmorillonita; M(AdW).W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água ultrapura; M(AdW).SW- histidina em água do mar

4.0 10% adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água ultrapura; M(AdSW).W-histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água do mar 4.0 10%; M(AdSW).SW- histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água do mar 4.0 10%.

**Figura 8 – Esquema do pKa da histidina**



Fonte: A autora

O ponto de carga zero é o valor de pH em que a quantidade de cargas positivas e negativas sobre o mineral são iguais. Então, em pH acima do  $pH_{pcz}$ , os minerais utilizados estão carregados negativamente; e em pH abaixo do  $pH_{pcz}$ , os minerais utilizados estão carregados positivamente. De acordo com a Figura 8, a histidina no pH entre 4,00 e 5,00 está carregada positivamente. A montmorillonita no pH entre 4,00 e 5,00 está carregada negativamente (Tabela 4). Portanto, forças eletrostáticas favoreceram a adsorção da histidina sobre a montmorillonita na faixa de pH utilizado (Tabela 4, Figura 8).

**Tabela 4 – Ponto de carga zero dos minerais**

PCZ (ponto de carga zero)		
Mont Na	Mont+Ad (H <sub>2</sub> O)	Mont+Ad (S.W)
0,54	0,59	1,12

Fonte: A autora

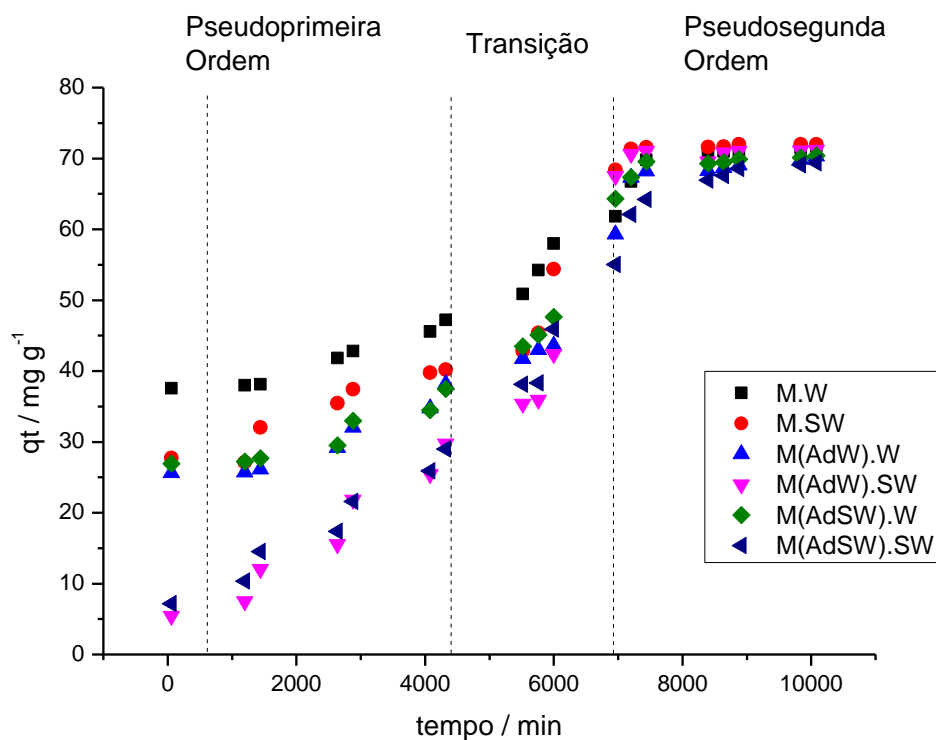
Mont Na – montmorillonita sem modificação; Mont+Ad (H<sub>2</sub>O) – montmorillonita com adenina adsorvida em água ultrapura; Mont+Ad (S.W) – montmorillonita com adenina adsorvida em água do mar 4.0 (10%)

Devemos ressaltar alguns pontos de como o ajuste de pH foi realizado, que estão relacionados a química prebiótica. Em experimentos para compreensão de como a evolução das moléculas podem ter contribuído para a origem da vida, é essencial que algumas condições que simulam a Terra primitiva sejam seguidas. Um exemplo é o ácido clorídrico e hidróxido de sódio serem utilizados para o realizar o

ajuste de pH, já que não poderíamos usar uma solução tampão (muito mais recorrente em experimentos de ajuste de pH), pois não existia há 4,0 Ga, enquanto meios ácidos ou básicos são mais aceitáveis para a química prebiótica.

### **4.3 Cinética de adsorção**

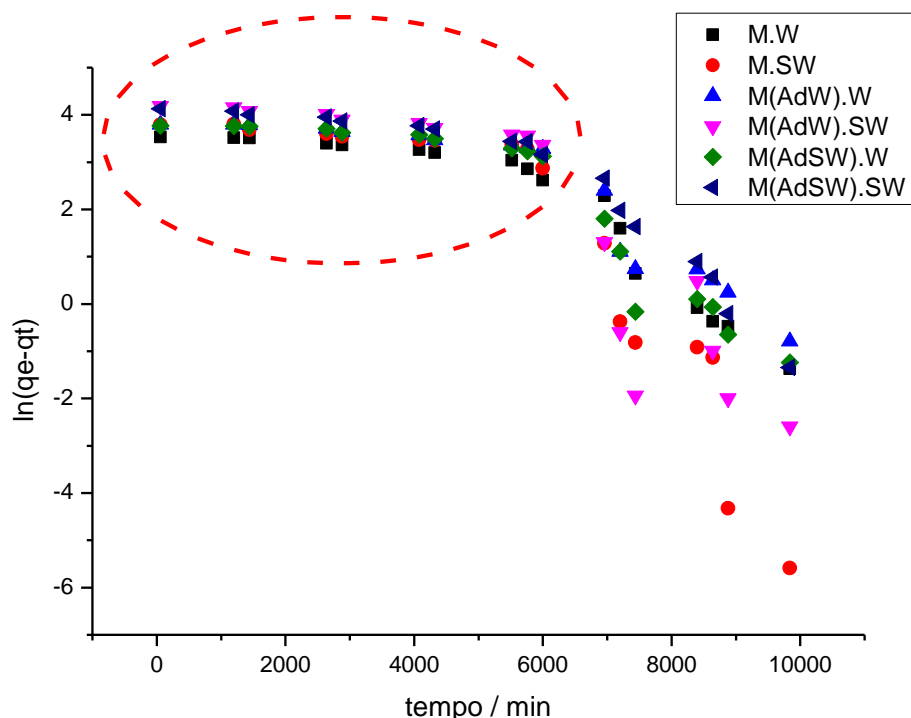
Durante todo o período do experimento (0 min a 10.080 min), foram testadas todas as equações para os modelos não lineares de pseudoprimeira, pseudosegunda, ordem zero, Elovich e difusão intrapartícula, mas nenhum modelo forneceu bons resultados do coeficiente de correlação linear da reta ( $R^2$ ). Sendo assim, os dados obtidos foram divididos em quatro regiões de tempo: 0 min a 60 min, 60 min. a 4320 min, 4320 min a 7.200 min e 7.200 min a 10.080 (Figura 9). Na faixa de tempo de 0 min até 60 min, não há alterações dos dados de adsorção, demonstrando uma reação muito rápida. Essa fase rápida de adsorção pode ter ocorrido devido às forças eletrostáticas, ou seja, devido à carga negativa do mineral e positiva do aminoácido. Indicando que essa etapa de adsorção pode ter ocorrido provavelmente nas lamelas (intercamadas) de cada mineral, já que as cargas do mesmo ficam nas intercamadas. Esse assunto será mais bem discutido nos dados termodinâmicos (item 4.4.1). Podemos comparar a histidina com adenina nessa fase, já que a adenina também é carregada positivamente (VILLAFANE-BARAJAS et al., 2018). Após esse tempo, a adsorção ocorre de maneira diferente para cada situação (Figura 10 e 11).

**Figura 9 – Cinética de adsorção da histidina**

Fonte: A autora

M.W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita; M.SW - histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita; M(AdW).W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água ultrapura; M(AdW).SW- histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água ultrapura; M(AdSW).W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água do mar 4.0 10%; M(AdSW).SW- histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água do mar 4.0 10%.

Conforme os dados obtidos, os resultados foram separados em duas regiões (60 min a 4.320 min e 7.200 min a 10.080 min) para o uso do método de linearização, a fim de calcular os parâmetros cinéticos separadamente. Dos modelos testados para a região de 60 min a 4.320 min, o modelo de pseudoprimeira ordem forneceu os melhores resultados (Figura 10 e Tabela 5).

**Figura 10** – Pseudoprimeira ordem da cinética de adsorção da histidina

Fonte: A autora

M.W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita; M.SW - histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita; M(AdW).W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água ultrapura; M(AdW).SW- histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água ultrapura; M(AdSW).W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água do mar 4.0 10%; M(AdSW).SW- histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água do mar 4.0 10%.

**Tabela 5** – Parâmetros cinéticos para o gráfico de pseudoprimeira ordem da adsorção de histidina

Mineral	k (min <sup>-1</sup> )	qe (mg g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
M.W	8,13x10 <sup>-5</sup>	36,28	0,91471
M.SW	8,76x10 <sup>-5</sup>	46,08	0,91245
M(AdW).W	7,66x10 <sup>-5</sup>	47,74	0,84476
M(AdW).SW	10,07x10 <sup>-5</sup>	69,28	0,91895
M(AdSW).W	6,38x10 <sup>-5</sup>	45,74	0,83063
M(AdSW).SW	9,95x10 <sup>-5</sup>	64,39	0,95022

Fonte: A autora

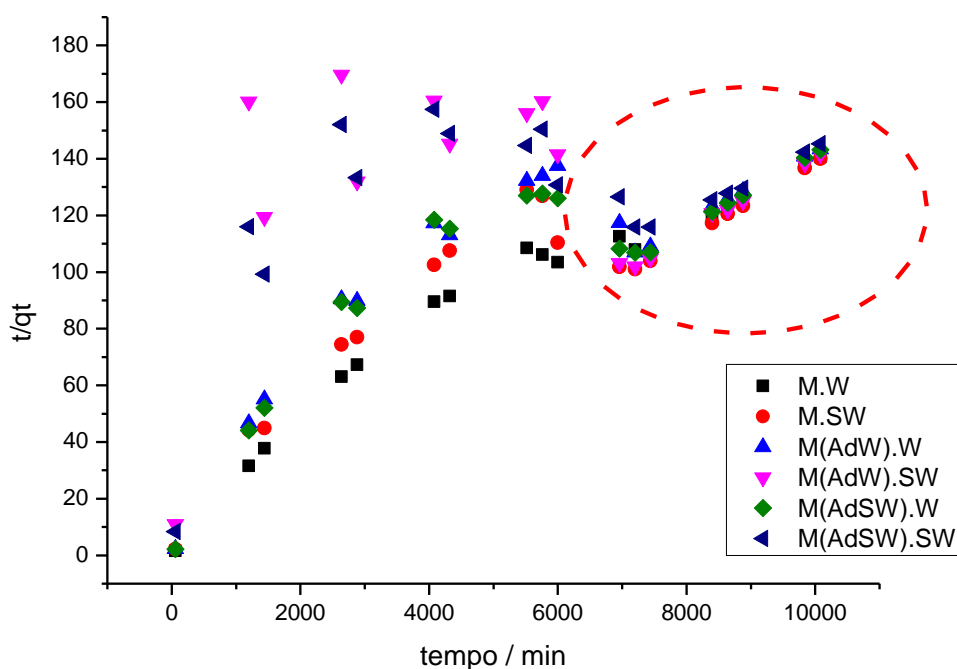
M.W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita; M.SW - histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita; M(AdW).W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água ultrapura; M(AdW).SW- histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água ultrapura; M(AdSW).W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água do mar

4.0 10%; M(AdSW).SW- histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água do mar 4.0 10%.

Os dados mostrados na Tabela 5, de constante de velocidade, indicam que a reação de adsorção é mais rápida quando é realizada em água do mar. Em alguns casos em que há adenina pré-adsorvida no mineral e a solução de histidina é em água do mar, ainda que a adsorção seja menor, a reação é mais rápida e há aumento da quantidade adsorvida no equilíbrio. Esse modelo cinético normalmente se aplica ao início do processo de adsorção, onde a concentração de sítios livres no adsorvente é muito maior do que a de sítios ocupados pela molécula do adsorvato. Assim, podemos entender que há no início da adsorção, uma competição entre histidina, adenina e os íons da água do mar carregados positivamente, uma vez que os menores valores de adsorção são encontrados nos casos em que os sítios foram ocupados pela adenina pré-adsorvida e as reações ocorrem em meio de água do mar 4.0 10%. Ou seja, a competição pode ser explicada da seguinte maneira: em adsorções da histidina no mineral, onde não há adenina pré-adsorvida ou não ocorre em solução de água do mar, a histidina teria mais sítios disponíveis para adsorver em maior quantidade no mineral.

Dos modelos testados para a região de 7.200 min a 10.080 min, o modelo de pseudosegunda ordem forneceu os melhores resultados (Figura 11 e Tabela 6).

**Figura 11** – Pseudosegunda ordem da cinética de adsorção da histidina



Fonte: A autora

M.W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita; M.SW - histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita; M(AdW).W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água ultrapura; M(AdW).SW- histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água ultrapura; M(AdSW).W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água do mar 4.0 10%; M(AdSW).SW- histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água do mar 4.0 10%.

**Tabela 6** – Parâmetros cinéticos para o gráfico de pseudosegunda ordem

Mineral	k (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	qe (mg g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
M.W	7,77x10 <sup>-6</sup>	83,13	0,98581
M.SW	5,81x10 <sup>-5</sup>	73,69	0,99984
M(AdW).W	1,15x10 <sup>-5</sup>	77,82	0,998
M(AdW).SW	6,61x10 <sup>-5</sup>	72,52	0,99563
M(AdSW).W	1,58x10 <sup>-5</sup>	76,16	0,99527
M(AdSW).SW	2,91x10 <sup>-6</sup>	95,06	0,98098

Fonte: A autora

M.W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita; M.SW - histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita; M(AdW).W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água ultrapura; M(AdW).SW- histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água ultrapura; M(AdSW).W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água do mar 4.0 10%; M(AdSW).SW- histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água do mar 4.0 10%.

Admitindo que a reação de adsorção relativa ao modelo de pseudoprimeira ordem tenha entrado em equilíbrio após a fase de transição (Figura 9), a histidina agora está se ligando ao mineral de maneira diferente. O modelo de pseudosegunda ordem presume que a reação é de natureza química, com uma interação mais forte entre adsorvente e adsorvato.

#### 4.4 Isotermas de adsorção

Para os experimentos de isotermas de adsorção, foram utilizadas duas faixas de tempo. A primeira foi de 0 min a 60 min para que apenas a etapa rápida fosse descrita termodinamicamente e para que outras reações secundárias não sobrepusessem os dados dessa primeira etapa (conforme observado na modelagem cinética dos dados). A segunda faixa de tempo foi de 0 a 168 horas, para que entendêssemos que de maneira o tempo interfere na reação de adsorção da histidina.

#### 4.4.1 Isotermas de adsorção na primeira faixa de tempo

Os dados da Tabela 7 com os coeficientes de correlação da reta ( $R^2$ ) mostram que, dentre os modelos utilizados (Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich-SIPs), o que apresentou melhor ajuste para as isotermas foi SIPs. Outros autores observam que, para isotermas de adsorção realizadas em montmorillonita, o modelo que mais se adequa é o de Langmuir ou Freundlich (BHATTACHARYYA; GUPTA, 2006; BENETOLI et al. 2008.)

**Tabela 7** –  $R^2$  dos modelos aplicados para as isotermas de adsorção

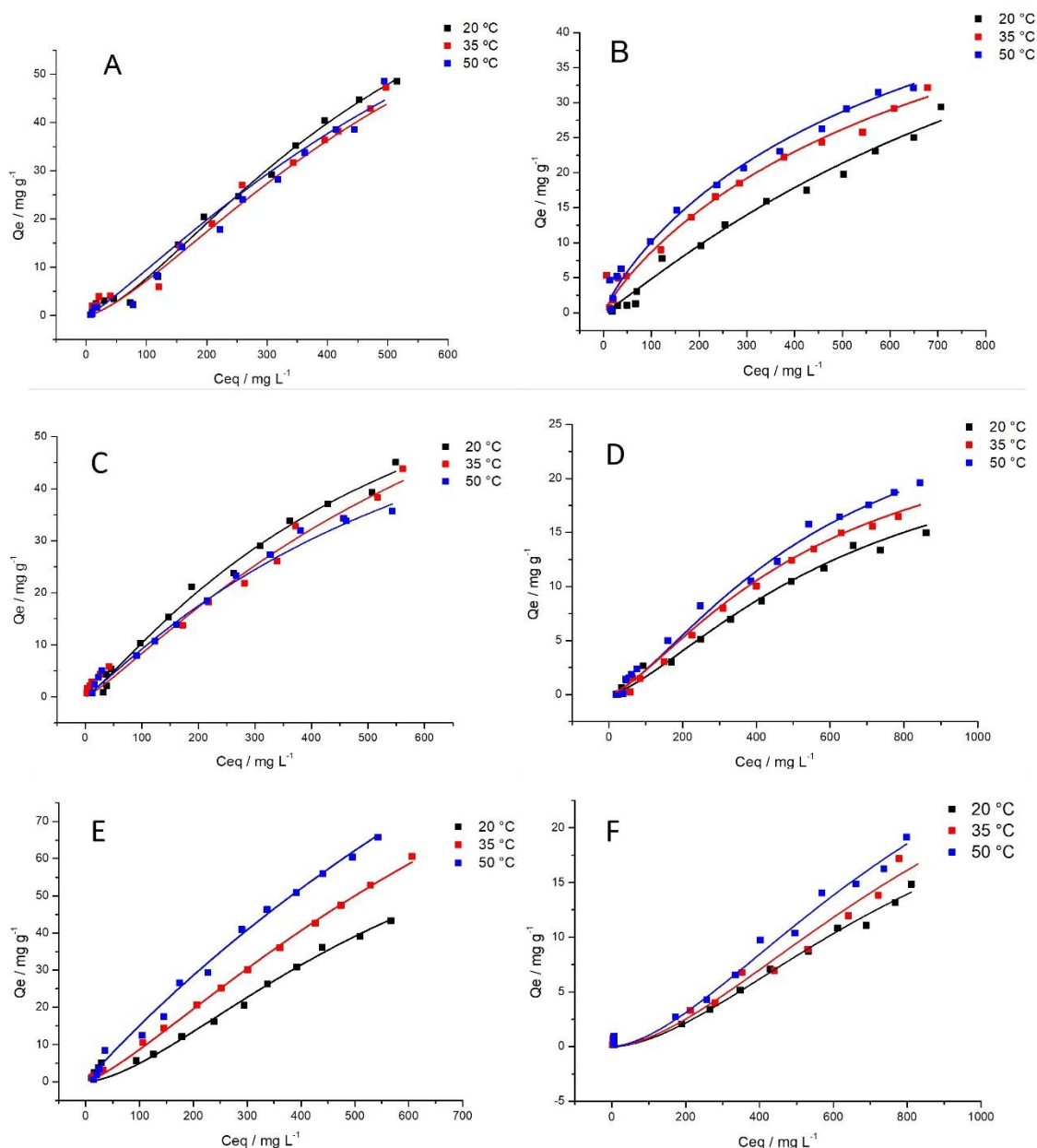
Mineral	Modelo	Temperatura		
		20	35	50
M.W	Langmuir	0,9874	0,9620	0,9765
	Freundlich	0,9893	0,9629	0,9921
	SIPs	<b>0,9935</b>	<b>0,9485</b>	<b>0,9920</b>
M.SW	Langmuir	0,9809	0,9687	0,9713
	Freundlich	0,9791	0,9704	0,9804
	SIPs	<b>0,9926</b>	<b>0,6784</b>	<b>0,9638</b>
M(AdW).W	Langmuir	0,9914	0,8992	0,9446
	Freundlich	0,9873	0,9270	0,9674
	SIPs	<b>0,9926</b>	<b>0,9336</b>	<b>0,9638</b>
M(AdW).SW	Langmuir	0,9655	0,9777	0,8236
	Freundlich	0,9616	0,9778	0,8504
	SIPs	<b>0,9899</b>	<b>0,9629</b>	<b>0,9386</b>
M(AdSW).W	Langmuir	0,9871	0,9999	0,9774
	Freundlich	0,9883	0,9998	0,9890
	SIPs	<b>0,9925</b>	<b>0,9999</b>	<b>0,9899</b>
M(AdSW).SW	Langmuir	0,9204	0,9663	0,9534
	Freundlich	0,9574	0,9411	0,9561
	SIPs	<b>0,9539</b>	<b>0,9857</b>	<b>0,9689</b>

Fonte: A autora

M.W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita; M.SW - histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita; M(AdW).W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água ultrapura; M(AdW).SW- histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água ultrapura; M(AdSW).W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água do mar 4.0 10%; M(AdSW).SW- histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água do mar 4.0 10%.

A Figura 12 mostra as isotermas para todos os minerais em diferentes temperaturas ajustadas no modelo de Langmuir-Freundlich/SIPs, assim como a Tabela 8 mostra todos os parâmetros obtidos através das isotermas de adsorção.

**Figura 12 – Isotermas de adsorção em uma hora**



Fonte: A autora

A- Adsorção de histidina (água ultrapura) em montmorillonita; B- Adsorção de histidina (água do mar 4.0 Ga 10%) em montmorillonita; C- Adsorção de histidina (água ultrapura) em montmorillonita modificada com adenina em água ultrapura; D- Adsorção de histidina (água do mar 4.0 Ga 10%) em montmorillonita modificada com adenina em água ultrapura; E- Adsorção de histidina (água ultrapura) em montmorillonita modificada com adenina em água do mar 4.0 Ga 10%; F- Adsorção de histidina (água do mar 4.0 Ga 10%) em montmorillonita modificada com adenina em água do mar 4.0 Ga 10%.

**Tabela 8** – Parâmetros obtidos para a isoterma de SIPs

Mineral	Temperatura (°C)	Qmax (mg/g <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub>	n	R <sup>2</sup>
M.W	20	96,26	0,00199	1,512	0.9935
	35	100,01	0,00169	1,435	0.9485
	50	120,00	0,00131	1,210	0.9920
M.SW	20	70,77	0,00093	1,104	0.9926
	35	72,85	0,00106	0,916	0.6784
	50	80,11	0,00106	0,901	0.9638
M(AdW).W	20	85,66	0,00186	1,179	0.9926
	35	97,47	0,00139	1,200	0.9336
	50	84,71	0,00149	1,100	0.9638
M(AdW).SW	20	34,39	0,00096	1,164	0.9899
	35	36,79	0,00133	1,213	0.9629
	50	30,62	0,00175	1,641	0.9386
M(AdSW).W	20	92,21	0,00165	1,590	0.9925
	35	168,00	0,00102	1,274	0.9999
	50	303,6	0,00051	1,343	0.9891
M(AdSW).SW	20	30,55	0,00113	1,726	0.9539
	35	39,56	0,00110	1,670	0.9857
	50	42,17	0,00108	1,650	0.9689

Fonte: A autora

M.W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita; M.SW - histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita; M(AdW).W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água ultrapura; M(AdW).SW- histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água ultrapura; M(AdSW).W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água do mar 4.0 10%; M(AdSW).SW- histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água do mar 4.0 10%.

Os valores de Qmax (Tabela 8) que foram obtidos no tempo de 0 a 60min, são referentes à etapa rápida de adsorção (item 4.3), mostrando que a histidina provavelmente adsorve nas intercadas do mineral. De acordo com Belbel et al. (2018), Chang, Jiang e Li (2018); Carazo et al. (2018) e Akyuz e Akyuz (2017), quando realizaram adsorções em montmorillonita, obtiveram valores de Qmax próximos aos da Tabela 8 e observaram que essas adsorções eram nas intercadas da montmorillonita, confirmado através de análises de DRX.

Uma característica essencial da isoterma de Langmuir pode ser expressa pelo fator de separação  $R_L$  (equação 8), que é um parâmetro calculado utilizado para dizer o quão favorável a reação estudada é. Valores de  $R_L > 1$  indicam que o processo é desfavorável,  $R_L = 1$  indica uma isoterma linear  $0 < R_L < 1$  indica que o

processo é favorável e  $R_L = 0$  indica que o processo é irreversível. As Tabelas 9 a 11 mostram que, em baixas concentrações de histidina, os valores de  $R_L$  são muito próximos a 1, indicando que a adsorção é pouco favorável. Em maiores concentrações, os valores aparecem próximos a 0,5, indicando maior tendência a uma reação de adsorção (FERRERO, 2010; DOTTO et al. 2011). Esses dados mostram que o sistema é sensível à concentração de histidina, ou seja, a adsorção é favorecida pelo aumento da concentração de histidina.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Eq. 8}$$

**Tabela 9** –  $R_L$  obtido para as isotermas de SIPs no mineral sem modificação

$C_0 / \text{mg.L}^{-1}$	M.W			M.SW		
	20°C	35°C	50°C	20°C	35°C	50°C
20	0,96174	0,96734	0,97447	0,98168	0,97930	0,97930
40	0,92630	0,93675	0,95021	0,96402	0,95944	0,95944
60	0,89338	0,90803	0,92713	0,94699	0,94036	0,94036
80	0,86272	0,88103	0,90514	0,93054	0,92203	0,92203
100	0,83410	0,85558	0,88417	0,91466	0,90440	0,90440
200	0,71541	0,74761	0,79239	0,84274	0,82549	0,82549
300	0,62629	0,66383	0,71788	0,78131	0,75924	0,75924
400	0,55692	0,59694	0,65617	0,72823	0,70284	0,70284
500	0,50138	0,54230	0,60423	0,68190	0,65424	0,65424
600	0,45591	0,49682	0,55991	0,64111	0,61192	0,61192
700	0,41801	0,45838	0,52165	0,60492	0,57475	0,57475
800	0,38592	0,42546	0,48828	0,57261	0,54183	0,54183
900	0,35841	0,39695	0,45893	0,54357	0,51248	0,51248
1000	0,33456	0,37202	0,43290	0,51733	0,48614	0,48614

Fonte: A autora

M.W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita; M.SW - histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita.

**Tabela 10**– RL obtido para as isotermas de SIPs no mineral modificado com adenina em água ultrapura

$C_o / \text{mg.L}^{-1}$	M(AdW).W			M(AdW).SW		
	20°C	35°C	50°C	20°C	35°C	50°C
20	0,96419	0,97299	0,97106	0,98112	0,97409	0,96628
40	0,93086	0,94740	0,94375	0,96294	0,94949	0,93475
60	0,89975	0,92312	0,91794	0,94542	0,92610	0,90522
80	0,87066	0,90006	0,89350	0,92853	0,90383	0,87750
100	0,84338	0,87812	0,87032	0,91223	0,88261	0,85143
200	0,72918	0,78272	0,77042	0,83862	0,78989	0,74129
300	0,64222	0,70602	0,69109	0,77600	0,71480	0,65638
400	0,57379	0,64300	0,62657	0,72209	0,65274	0,58893
500	0,51854	0,59032	0,57307	0,67518	0,60060	0,53405
600	0,47299	0,54561	0,52798	0,63399	0,55617	0,48852
700	0,43480	0,50720	0,48948	0,59754	0,51787	0,45015
800	0,40232	0,47384	0,45620	0,56505	0,48450	0,41736
900	0,37435	0,44460	0,42717	0,53592	0,45517	0,38903
1000	0,35002	0,41876	0,40161	0,50964	0,42918	0,36430

Fonte: A autora

M(AdW).W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água ultrapura; M(AdW).SW- histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água ultrapura.

**Tabela 11** – RL obtido para as isotermas de SIPs no mineral modificado com adenina em água do mar 4.0 10%

$C_o / \text{mg.L}^{-1}$	M(AdSW).W			M(AdSW).SW		
	20°C	35°C	50°C	20°C	35°C	50°C
20	0,96805	0,98001	0,98995	0,97790	0,97847	0,97886
40	0,93809	0,96080	0,98010	0,95675	0,95785	0,95859
60	0,90992	0,94233	0,97045	0,93650	0,93809	0,93914
80	0,88339	0,92456	0,96098	0,91709	0,91912	0,92047
100	0,85837	0,90744	0,95170	0,89847	0,90090	0,90253
200	0,75188	0,83056	0,90785	0,81566	0,81967	0,82237
300	0,66890	0,76570	0,86787	0,74683	0,75188	0,75529
400	0,60241	0,71023	0,83126	0,68871	0,69444	0,69832
500	0,54795	0,66225	0,79761	0,63898	0,64516	0,64935
600	0,50251	0,62035	0,76658	0,59595	0,60241	0,60680
700	0,46404	0,58343	0,73787	0,55835	0,56497	0,56948
800	0,43103	0,55066	0,71124	0,52521	0,53191	0,53648
900	0,40241	0,52138	0,68646	0,49579	0,50251	0,50710
1000	0,37736	0,49505	0,66335	0,46948	0,47619	0,48077

Fonte: A autora

M(AdSW).W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água do mar 4.0 10%; M(AdSW).SW- histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água do mar 4.0 10%.

Analisando os dados sem adenina pré-adsorvida no mineral, a reação em água ultrapura é favorecida entalpicamente, e por se tratar de uma adsorção a ordem do sistema aumenta, diminuindo a entropia do mesmo, como mostrados na Tabela 12. Quando analisamos a adsorção em água do mar, observamos o inverso, já que a entropia aumenta, embora não sejam positivos (com exceção do penúltimo caso), são valores de entropia maiores do que os valores da adsorção em água ultrapura. Nesses casos, isso ocorre porque os íons da água do mar são hidratados e quando adsorvidos liberam água, liberando essa esfera de hidratação e desorganizando o sistema. Então nessa etapa, mesmo que seja uma adsorção e a ordem do sistema tenda-se a aumentar, ela diminui. Em relação à interação dos íons da água do mar com o mineral, ela aumenta conforme a temperatura aumenta, mostrando um processo endotérmico. Com base nisso, podemos concluir que três episódios alteram a termodinâmica da reação: água do mar em solução, adenina e os íons da água do mar pré-adsorvidos. A adsorção apenas de histidina em montmorillonita em água ultrapura é um processo exotérmico e com entropia negativa.

**Tabela 12** – Parâmetros termodinâmicos obtidos das isotermas de SIPs

Mineral	Temperatura (°C)	$K_{eq}$	$\Delta G$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J mol <sup>-1</sup> )
M.W	20	0,1005	5,79		
	35	0,0956	6,20	-2,31	-26,76
	50	0,0925	6,59		
M.SW	20	0,0554	7,29		
	35	0,0609	7,40	4,46	-9,29
	50	0,0650	7,57		
M(AdW).W	20	0,0796	6,37		
	35	0,0743	6,87	-2,79	-30,30
	50	0,0720	7,28		
M(AdW).SW	20	0,0238	9,42		
	35	0,0270	9,55	5,31	-13,47
	50	0,0288	9,82		
M(AdSW).W	20	0,0761	6,49		
	35	0,1001	6,08	13,67	23,73
	50	0,1241	5,77		
M(AdSW).SW	20	0,0168	10,29		
	35	0,0192	10,45	8,44	-6,18
	50	0,0227	10,48		

Fonte: A autora

M.W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita; M.SW - histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita; M(AdW).W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água ultrapura; M(AdW).SW- histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água ultrapura; M(AdSW).W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água do mar 4.0 10%; M(AdSW).SW- histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água do mar 4.0 10%.

Analisando todos os dados, podemos montar uma tabela comparativa (Quadro 3).

**Quadro 3** – Possíveis fatores que interferem na adsorção

Fatores	Entalpia	Entropia
Água do mar	Aumenta	Aumenta
Adenina	Aumenta	Diminui
Íons da água pré-adsorvidos	Aumenta	Aumenta

Fonte: A autora

Analisando o que possivelmente pode ocorrer em cada situação, temos que, em água do mar, os íons interagem com a histidina em solução. Para ela interagir com o mineral, energia deve ser fornecida ao sistema para quebrar essa interação.

Os íons que antes estavam interagindo com a histidina são liberados para a solução e aumentam a entropia do sistema. Provavelmente, a adenina ocupa os mesmos sítios da histidina (adsorvendo nas intercamadas), diminuindo a entropia do sistema, mas em geral podemos notar que dos três fatores a adenina é o que menos influencia na adsorção. E por fim os íons pré-adsorvidos aumentam a entalpia do sistema por facilitar a interação da histidina com o mineral, conforme mostram os valores de  $Q_{max}$  (Tabela 8), quando há adenina pré-adsorvida em água do mar. Aumentando também a desordem do sistema, com o aumento de entropia.

Utilizando os dados experimentais obtidos, um cálculo termodinâmico pode ser considerado. Admitindo as interações possíveis com a histidina, sendo: Histidina - Montmorillonita = A, Histidina - Água do mar 4.0 = B, Histidina - Adenina = C, Histidina - Íons da água do mar pré adsorvidos = D, e calculando os valores de H e S (Tabela 13). De acordo com cada situação e valor experimental de cada isoterma, obtemos os dados mostrados na Tabela 14.

**Tabela 13** – Cálculo termodinâmico para possíveis interações

Isoterma	$\Delta H_{Final} =$	$\Delta S_{Final} =$
M.W	HA	SA
M.SW	HA + HB	SA + SB
M(AdW).W	HA + HC	SA + SC
M(AdW).SW	HA + HB + HC	SA + SB + SC
M(AdSW).W	HA + HC + HD	SA + SC + SD
M(AdSW).SW	HA + HB + HC + HD	SA + SB + SC + SD

**Fonte:** A autora

M.W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita; M.SW - histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita; M(AdW).W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água ultrapura; M(AdW).SW- histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água ultrapura; M(AdSW).W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água do mar 4.0 10%; M(AdSW).SW- histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água do mar 4.0 10%.

Resolvendo o sistema linear utilizando os dados experimentais e os valores de HA e HB como parâmetros iniciais, obtêm-se os dados da Tabela 14.

**Tabela 14** – Valores do sistema linear

	H	S
A	-2,3	-26,8
B	8,2	17,5
C	0,9	-6
D	16,3	54

Fonte: A autora

$\Delta H$  - kJ mol<sup>-1</sup> e  $\Delta S$  - J mol<sup>-1</sup>. A- Histidina-Montmorillonita, B- Histidina-Água do mar 4.0, C- Histidina-Adenina, D- Histidina-Ions da água do mar pré adsorvidos.

A Tabela 15 compara os valores obtidos do sistema linear com os valores experimentais.

**Tabela 15** – Comparação entre os valores experimentais e o sistema linear

Mineral	Experimental		Sistema linear		Desvio ( $\Delta$ )	
	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta H$	$\Delta S$
M.W	-2,3	-26,8	-2,3	-26,8	0	0
M.SW	4,4	-9,2	5,9	-9,3	1,5	0,1
M(AdW).W	-2,7	-30,3	-1,4	-32,8	1,3	2,5
M(AdW).SW	5,3	-13,5	6,8	-15,3	1,5	1,9
M(AdSW).W	13,6	23,7	14,9	21,2	1,3	2,5
M(AdSW).SW	8,4	-6,1	23,1	38,7	14,7	32,5

Fonte: A autora

$\Delta H$  - kJ mol<sup>-1</sup> e  $\Delta S$  - J mol<sup>-1</sup>. M.W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita; M.SW - histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita; M(AdW).W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água ultrapura; M(AdW).SW- histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água ultrapura; M(AdSW).W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água do mar 4.0 10%; M(AdSW).SW- histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água do mar 4.0 10%.

Os dados obtidos mostram boa correlação, exceto na última comparação, quando a adsorção é realizada em montmorillonita com adenina pré adsorvida em água do mar 4.0 Ga 10% com histidina também em água do mar, que envolve mais interações do que as outras adsorções, logo deixando o sistema um pouco mais complexo de ser compreendido. Logo, podemos admitir que a separação dos valores de entalpia e entropia em A, B, C e D são correlatadas com os valores experimentais. Esses valores fornecem uma compreensão melhor de cada interação estudada, mostrando que a entalpia e entropia de cada adsorção está variando conforme as interações nela envolvidas. Por exemplo, para o cálculo da adsorção de histidina (em água ultrapura) em montmorillonita modificada com adenina também

em água ultrapura, as interações levadas em consideração são da histidina com o mineral e histidina com adenina. Embora o valor de HC seja positivo, essa interação não supera o valor de HA, ou seja, a interação da adenina não interfere na adsorção, como já havíamos discutido acima.

#### 4.4.2 Isotermas de adsorção na segunda faixa de tempo

A Tabela 16 mostra os coeficientes de correlação da reta ( $R^2$ ) para as isotermas de adsorção realizadas em 168 horas. Dentre os modelos utilizados, o que apresentou melhor ajuste para as isotermas foi o de Langmuir. Como discutido no tópico 4.4.1, quando a montmorillonita é utilizada para isotermas de adsorção é comum que o modelo de Langmuir se adeque mais. Mesmo nas isotermas de uma hora, pode-se observar que apesar do modelo de Sips ter oferecido melhores resultados, as isotermas seguem mais o modelo de Langmuir, já que Sips nada mais é que uma adsorção que pode ocorrer tanto no modelo de Langmuir quanto de Freundlich (como falado no tópico 1.8 da introdução).

**Tabela 16** –  $R^2$  dos modelos aplicados para as isotermas de adsorção

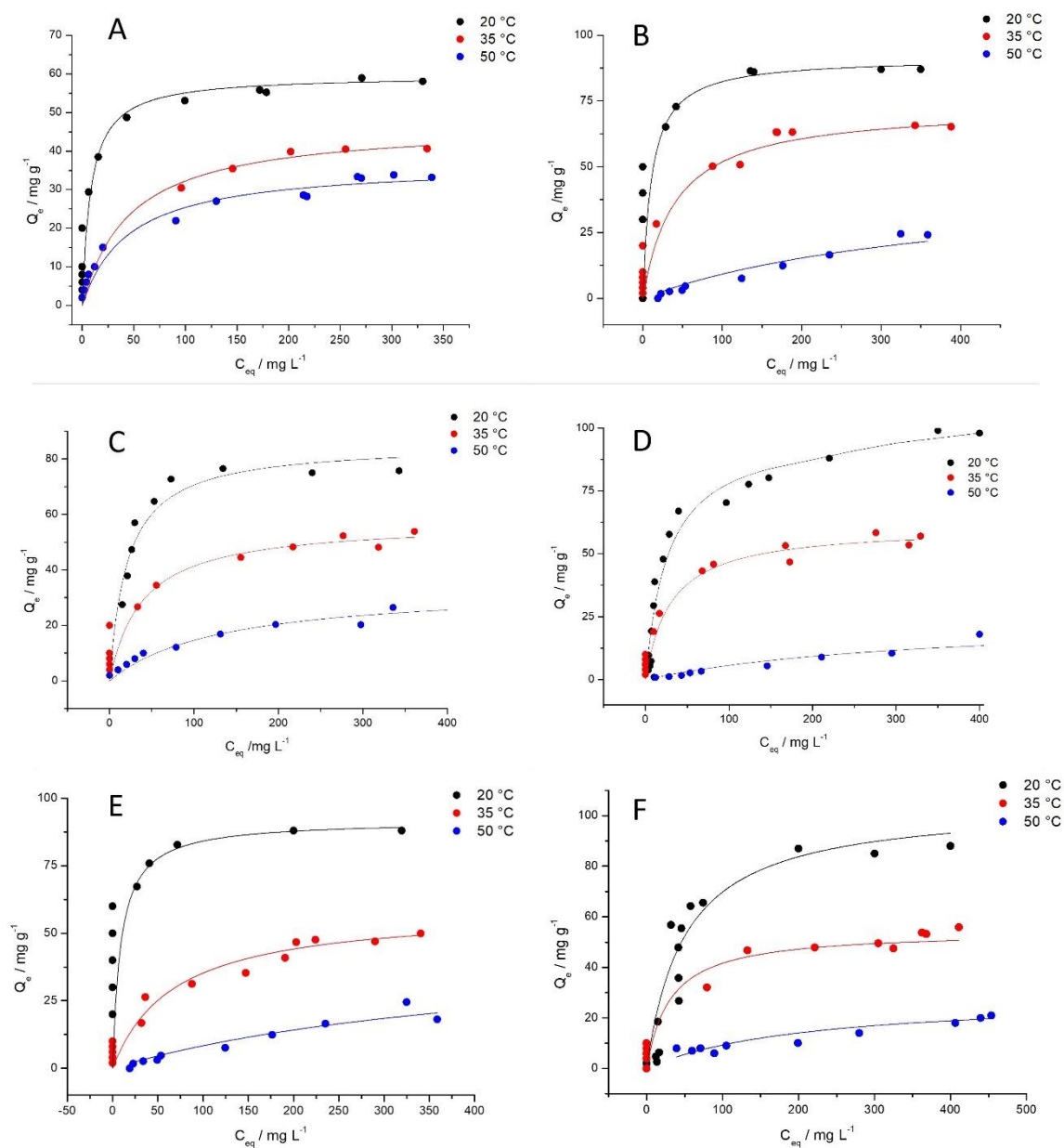
Mineral	Modelo	Temperatura		
		20	35	50
M.W	Langmuir	<b>0,9271</b>	<b>0,9723</b>	<b>0,9169</b>
	Freudlich	0,9119	0,9640	0,8822
	SIPs	0,9119	0,9629	0,8758
M.SW	Langmuir	<b>0,9494</b>	<b>0,9262</b>	<b>0,9702</b>
	Freudlich	0,9489	0,9072	0,9225
	SIPs	0,9226	0,9114	0,9797
M(AdW).W	Langmuir	<b>0,9130</b>	<b>0,9382</b>	<b>0,9264</b>
	Freudlich	0,8287	0,8440	0,8277
	SIPs	0,9029	0,9356	0,9086
M(AdW).SW	Langmuir	<b>0,9454</b>	<b>0,9469</b>	<b>0,9139</b>
	Freudlich	0,7826	0,9219	0,8955
	SIPs	0,8908	0,9215	0,8765
M(AdSW).W	Langmuir	<b>0,9195</b>	<b>0,9243</b>	<b>0,9702</b>
	Freudlich	0,8865	0,8975	0,9325
	SIPs	0,8898	0,8708	0,9698
M(AdSW).SW	Langmuir	<b>0,9027</b>	<b>0,9137</b>	<b>0,8462</b>
	Freudlich	0,8618	0,8943	0,8462
	SIPs	0,8673	0,8954	0,9147

Fonte: A autora

M.W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita; M.SW - histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita; M(AdW).W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água ultrapura; M(AdW).SW- histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água ultrapura; M(AdSW).W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água do mar 4.0 10%; M(AdSW).SW- histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água do mar 4.0 10%.

A Figura 13 mostra as isotermas em diferentes temperaturas ajustadas ao modelo de Langmuir, e a Tabela 17 mostra os parâmetros obtidos através dessas isotermas de adsorção.

**Figura 13 – Isotermas de adsorção em sete dias**



Fonte: A autora.

A- Adsorção de histidina (água ultrapura) em montmorillonita; B- Adsorção de histidina (água do mar 4.0 Ga 10%) em montmorillonita; C- Adsorção de histidina (água ultrapura) em montmorillonita modificada com adenina em água ultrapura; D- Adsorção de histidina (água do mar 4.0 Ga 10%) em montmorillonita modificada com adenina em água ultrapura; E- Adsorção de histidina (água ultrapura) em montmorillonita modificada com adenina em água do mar 4.0 Ga 10%; F- Adsorção de histidina (água do mar 4.0 Ga 10%) em montmorillonita modificada com adenina em água do mar 4.0 Ga 10%.

**Tabela 17** – Parâmetros obtidos para as isotermas de Langmuir

Mineral	Temperatura (°C)	Qmax (mg/g <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>
M.W	20	59,88	0,11920	0,9271
	35	49,68	0,05777	0,9723
	50	36,77	0,02225	0,9169
M.SW	20	91,19	0,09150	0,9494
	35	72,97	0,02456	0,9262
	50	45,57	0,00243	0,9702
M(AdW).W	20	85,47	0,04860	0,9130
	35	57,24	0,02610	0,9382
	50	34,01	0,00756	0,9264
M(AdW).SW	20	98,97	0,03713	0,9454
	35	60,84	0,03305	0,9469
	50	29,97	0,00294	0,9139
M(AdSW).W	20	91,76	0,11070	0,9195
	35	59,07	0,01482	0,9243
	50	46,75	0,00218	0,9702
M(AdSW).SW	20	104,7	0,02078	0,9027
	35	54,47	0,03242	0,9137
	50	28,80	0,00477	0,8462

Fonte: A autora

M.W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita; M.SW - histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita; M(AdW).W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água ultrapura; M(AdW).SW- histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água ultrapura; M(AdSW).W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água do mar 4.0 10%; M(AdSW).SW- histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água do mar 4.0 10%.

As isotermas se ajustarem mais ao modelo de Langmuir nos fornece a informação de que a montmorillonita possui sítios de adsorção específicos. A quantidade máxima adsorvida (Qmax) nos fornece a informação de que, em geral, a histidina adsorve em maiores quantidades quando a temperatura é menor. Quando em solução de histidina em água do mar 4.0 Ga 10% os valores de Qmax são maiores do que quando a adsorção foi realizada em água ultrapura. Indicando então que, os íons da água do mar influenciam na adsorção de histidina.

Comparando com os dados de uma hora (Tabela 8), com o aumento do tempo de adsorção o que ocorre é totalmente o inverso. Na reação de adsorção de uma hora, quanto maior a temperatura, maior o  $Q_{max}$ . E quando a reação ocorre em água do mar 4.0 Ga 10%, os valores de  $Q_{max}$  caem consideravelmente em relação a adsorção em água ultrapura.

Os dados das Tabelas de  $R_L$  para as isotermas de uma hora (Tabelas 9 a 11), mostraram que em concentrações menores a reação é desfavorável, e quanto maior a concentração de histidina em solução, mais próximo de 0,5 ou  $<0,5$  os valores se aproximam, indicando uma reação mais favorável. As Tabelas 18 a 20, trazem os dados de  $R_L$  para as isotermas de sete dias, mostrando que quanto maior o tempo de adsorção fornecido a reação, melhores são os resultados obtidos, já que nas isotermas de sete dias até em concentrações menores de histidina os valores de  $R_L$  são inferiores a 1.

**Tabela 18** –  $R_L$  obtido para as isotermas de Langmuir no mineral sem modificação

$C_o / \text{mg.L}^{-1}$	M.W			M.SW		
	20°C	35°C	50°C	20°C	35°C	50°C
20	0,29551	0,46395	0,69204	0,35336	0,67060	0,95363
40	0,17337	0,30204	0,52910	0,21459	0,50444	0,91138
60	0,12267	0,22390	0,42827	0,15408	0,40427	0,87271
80	0,09491	0,17789	0,35971	0,12019	0,33729	0,83718
100	0,07740	0,14756	0,31008	0,09852	0,28935	0,80444
200	0,04026	0,07966	0,18349	0,05181	0,16915	0,67286
300	0,02720	0,05455	0,13029	0,03515	0,11950	0,57827
400	0,02054	0,04148	0,10101	0,02660	0,09239	0,50700
500	0,01650	0,03346	0,08247	0,02139	0,07530	0,45137
600	0,01379	0,02804	0,06969	0,01789	0,06355	0,40674
700	0,01184	0,02413	0,06033	0,01537	0,05497	0,37014
800	0,01038	0,02118	0,05319	0,01348	0,04843	0,33958
900	0,00924	0,01887	0,04756	0,01200	0,04328	0,31369
1000	0,00832	0,01702	0,04301	0,01081	0,03912	0,29146

Fonte: A autora

M.W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita; M.SW - histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita

**Tabela 19** – RL obtido para as isotermas de Langmuir no mineral modificado com adenina em água ultrapura

$C_o / \text{mg.L}^{-1}$	M(AdW).W			M(AdW).SW		
	20°C	35°C	50°C	20°C	35°C	50°C
20	0,50710	0,65703	0,86866	0,57386	0,60205	0,94447
40	0,33967	0,48924	0,76781	0,40238	0,43066	0,89478
60	0,25536	0,38971	0,68795	0,30981	0,33523	0,85005
80	0,20458	0,32383	0,62313	0,25186	0,27442	0,80959
100	0,17065	0,27701	0,56948	0,21218	0,23229	0,77280
200	0,09328	0,16077	0,39809	0,11868	0,13141	0,62972
300	0,06419	0,11325	0,30600	0,08238	0,09162	0,53135
400	0,04892	0,08741	0,24851	0,06308	0,07032	0,45956
500	0,03953	0,07117	0,20921	0,05111	0,05706	0,40486
600	0,03316	0,06002	0,18064	0,04296	0,04801	0,36180
700	0,02856	0,05189	0,15893	0,03705	0,04143	0,32701
800	0,02508	0,04570	0,14188	0,03257	0,03644	0,29833
900	0,02235	0,04083	0,12814	0,02906	0,03253	0,27427
1000	0,02016	0,03690	0,11682	0,02623	0,02937	0,25381

Fonte: A autora

M(AdW).W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água ultrapura; M(AdW).SW- histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água ultrapura.

**Tabela 20** – RL obtido para as isotermas de Langmuir no mineral modificado com adenina em água do mar 4.0 Ga 10%

$C_o / \text{mg.L}^{-1}$	M(AdSW).W			M(AdSW).SW		
	20°C	35°C	50°C	20°C	35°C	50°C
20	0,31114	0,77137	0,95822	0,70641	0,60665	0,91281
40	0,18423	0,62783	0,91979	0,54609	0,43539	0,83960
60	0,13086	0,52933	0,88433	0,44508	0,33954	0,77727
80	0,10146	0,45754	0,85150	0,37560	0,27827	0,72355
100	0,08285	0,40290	0,82102	0,32489	0,23574	0,67677
200	0,04322	0,25227	0,69638	0,19395	0,13362	0,51146
300	0,02923	0,18362	0,60459	0,13824	0,09323	0,41105
400	0,02209	0,14434	0,53419	0,10739	0,07159	0,34360
500	0,01775	0,11891	0,47847	0,08780	0,05811	0,29516
600	0,01483	0,10109	0,43328	0,07425	0,04890	0,25869
700	0,01274	0,08792	0,39588	0,06433	0,04221	0,23025
800	0,01117	0,07779	0,36443	0,05674	0,03713	0,20743
900	0,00994	0,06975	0,33761	0,05076	0,03314	0,18874
1000	0,00895	0,06321	0,31447	0,04591	0,02992	0,17313

Fonte: A autora

M(AdSW).W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água do mar 4.0 10%; M(AdSW).SW- histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água do mar 4.0 10%.

De acordo com a energia livre de Gibbs, reações são espontâneas quando  $\Delta G < 0$ . Analisando os dados termodinâmicos obtidos pelas isotermas de sete dias (Tabela 21), podemos concluir que todas as reações de adsorção são espontâneas, apesar do  $\Delta S$  ser negativo. Ainda analisando o  $\Delta S$ , podemos notar que quando comparados aos das isotermas de uma hora (Tabela 12) o sistema em geral está mais organizado. Podemos atribuir esse fator ao tempo. Como analisamos na cinética de reação, quando deixamos que a adsorção continue após a etapa rápida e atinja seu tempo máximo, a adsorção se comporta de maneira diferente, se encaixando no modelo de pseudosegunda ordem, e assim presumimos que a reação é de natureza química, fornecendo uma ligação mais forte entre adsorvente e adsorvato. Ou seja, se o tempo fornecido para que a adsorção ocorra for maior, isso favorecerá o sistema e a adsorção pode ocorrer de forma mais efetiva, fornecendo melhores resultados, o inverso do que ocorre nas isotermas de uma hora. Isso mostra que para essa adsorção em específico, o tempo é de grande importância para que o sistema entre em equilíbrio.

**Tabela 21** – Parâmetros termodinâmicos obtidos das isotermas de Langmuir

Mineral	Temperatura (°C)	$K_{eq}$	$\Delta G$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J mol <sup>-1</sup> )
M.W	20	58,60	-9,92		
	35	44,94	-9,74	-15,41	-18,62
	50	32,62	-9,36		
M.SW	20	94,25	-11,07		
	35	66,85	-10,76	-25,31	-48,10
	50	36,12	-9,63		
M(AdW).W	20	79,12	-10,65		
	35	58,35	-10,41	-16,12	-18,60
	50	42,84	-10,09		
M(AdW).SW	20	86,64	-10,87		
	35	67,24	-10,78	-18,87	-26,94
	50	42,38	-10,06		
M(AdSW).W	20	84,28	-10,80		
	35	56,08	-10,31	-35,05	-81,88
	50	22,38	-8,35		
M(AdSW).SW	20	115,51	-11,57		
	35	54,30	-10,23	-35,47	-81,66
	50	29,86	-9,12		

Fonte: A autora

M.W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita; M.SW - histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita; M(AdW).W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água ultrapura; M(AdW).SW- histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água ultrapura; M(AdSW).W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água do mar 4.0 10%; M(AdSW).SW- histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água do mar 4.0 10%.

Em sete dias, as reações são exotérmicas. E como discutimos acima nos valores de  $Q_{max}$ , podemos notar pelos parâmetros termodinâmicos mais uma vez que o aumento da temperatura desfavorece a adsorção e espontaneidade da reação. A equação 9 – de Van't Hoff (ATKINS; PAULA, 2012) – utilizada para calcular o  $\Delta H$  e  $\Delta S$ , relaciona a variação de temperatura com a variação da constante de equilíbrio. A partir dos dados, conseguimos analisar que os valores de  $K_{eq}$  para as isotermas de sete dias são maiores do que 1, nos fornecendo a informação de que mais uma vez um tempo maior favorece a reação de adsorção. Diferente dos valores de  $K_{eq}$  das isotermas de um dia, que são todos abaixo de 1.

$$\ln(K) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left[ \frac{1}{T} \right] + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \text{Eq. 9}$$

Considerando o que foi discutido para as isotermas de uma hora, quando concluímos que três fatores alteram a termodinâmica da reação, essa relação também pode ser feita para a etapa de adsorção em sete dias, como mostra a o Quadro 4.

**Quadro 4** – Fatores que interferem na adsorção de sete dias

<b>Fatores</b>	<b>Entalpia</b>	<b>Entropia</b>
Água do mar	Diminui	Diminui
Adenina	Aumenta	Aumenta
Íons da água pré-adsorvidos	Diminui	Diminui

Fonte: A autora.

Em água do mar, quando a reação dispõe de um tempo maior, a histidina interage mais facilmente com o mineral, visto que a entropia do sistema diminui, ou seja, ele está mais organizado, diferente dos valores de entalpia e entropia para as isotermas de uma hora que aumentavam, mostrando o inverso do que acontece em sete dias. Em relação a adenina, a análise continua a mesma, podemos perceber pelos valores que a mesma não influencia consideravelmente na reação de adsorção da histidina. Os íons da água do mar por sua vez, que antes (isotermas de uma hora) aumentava também ambos os valores, dessa vez contribui de alguma forma na reação já que quando presentes, a entalpia da reação diminui, assim como o  $\Delta G$  se torna mais negativo, indicando uma reação mais espontânea.

Os cálculos termodinâmicos, utilizando os valores experimentais obtidos, também foram feitos para as isotermas de sete dias, considerando as mesmas interações descritas no tópico 4.4.1, que são: Histidina - Montmorillonita = A, Histidina - Água do mar 4.0 = B, Histidina - Adenina = C, Histidina - Íons da água do mar pré adsorvidos = D. A Tabela 22 traz os resultados do sistema linear que foram calculados seguindo a tabela 13 do tópico 4.4.1, também utilizando HA e HB como parâmetros iniciais.

**Tabela 22** – Valores do sistema linear para as isotermas de sete dias

	H	S
A	-15,41	-18,62
B	-9,90	-29,48
C	-0,70	4,1
D	-16,60	-54,72

Fonte: A autora

$\Delta H$  - kJ mol<sup>-1</sup> e  $\Delta S$  - J mol<sup>-1</sup>. A- Histidina-Montmorillonita, B- Histidina-Água do mar 4.0, C- Histidina-Adenina, D- Histidina-Íons da água do mar pré adsorvidos.

A Tabela 23 compara os resultados do sistema linear com os valores obtidos experimentalmente.

**Tabela 23** – Comparação entre os valores experimentais e o sistema linear das isotermas de sete dias.

Mineral	Experimental		Sistema linear		Desvio ( $\Delta$ )	
	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta H$	$\Delta S$
M.W	-15,41	-18,62	-15,41	-18,62	0	0
M.SW	-25,31	-48,10	-25,31	-48,10	0	0
M(AdW).W	-16,12	-18,60	-16,12	-14,52	0	4,08
M(AdW).SW	-18,87	-26,94	-26,02	-44,00	7,15	17,06
M(AdSW).W	-35,05	-81,88	-32,72	-69,24	2,33	12,64
M(AdSW).SW	-35,47	-81,66	-42,62	-98,72	7,15	17,06

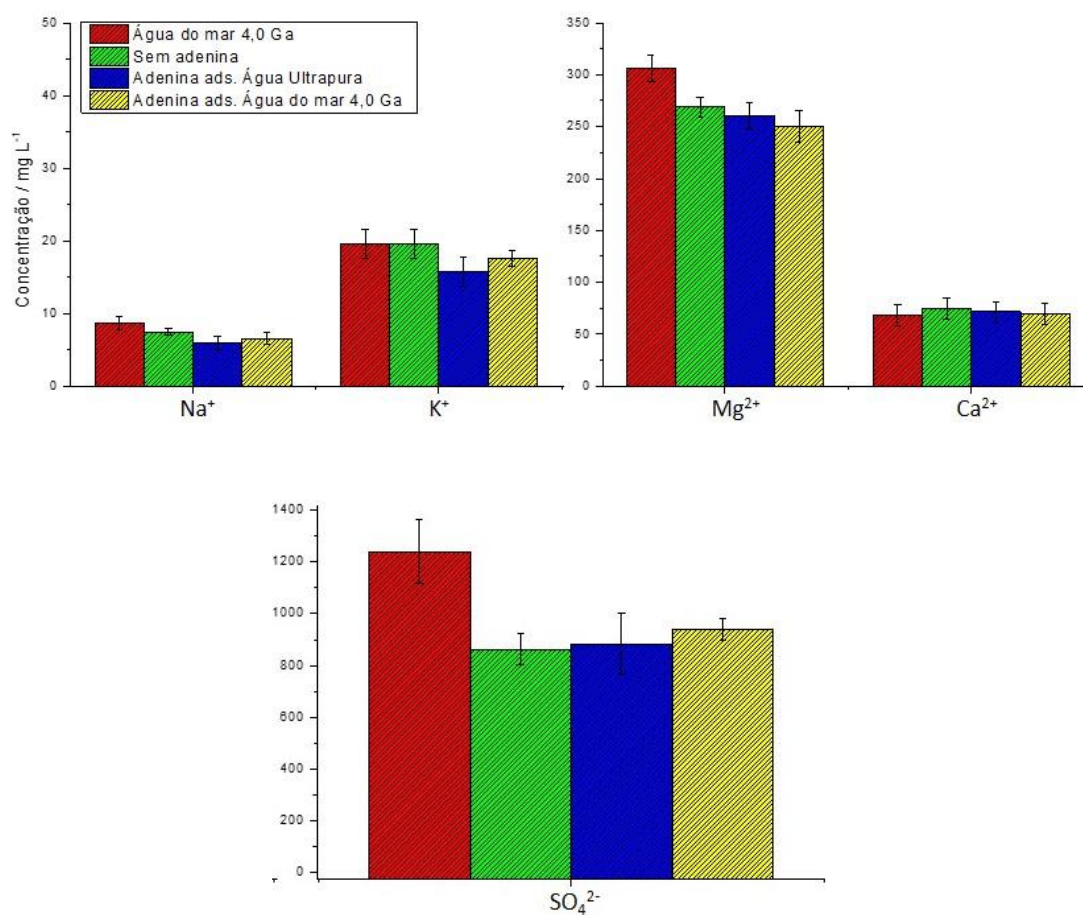
Fonte: A autora

$\Delta H$  - kJ mol<sup>-1</sup> e  $\Delta S$  - J mol<sup>-1</sup>. M.W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita; M.SW - histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita; M(AdW).W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água ultrapura; M(AdW).SW- histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água ultrapura; M(AdSW).W- histidina em água ultrapura adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água do mar 4.0 10%; M(AdSW).SW- histidina em água do mar 4.0 10% adsorvida em montmorillonita modificada com adenina em água do mar 4.0 10%.

Assim como nas isotermas de uma hora, os dados obtidos mostram boa correlação. E esse sistema linear, comprova alguns dados discutidos anteriormente. Novamente conseguimos notar que quando se trata da interação histidina-adenina, a mesma não possui valores de entalpia e entropia que consigam superar outras interações envolvidas na reação. E quando analisamos as adsorções em que há interação histidina-íons da água do mar pré adsorvidos e histidina-água do mar, percebemos que essas duas interações são mais significativas que as demais interações envolvidas na adsorção.

Em decorrência dos resultados obtidos, notamos que os íons da água do mar mostraram que interferem em algumas adsorções e a Figura 14 traz a relação de íons que adsorvem no mineral.

**Figura 14** – Adsorção dos cátions e ânions da água do mar no mineral durante a adsorção



Fonte: A autora

A interação da histidina com a montmorillonita ocorre por interação eletrostática, o que pode levar a adsorção de cátions e ânions para o equilíbrio de carga. A interação com o mineral pode ser explicada por uma sequência de interações: Inicialmente há interação do magnésio com a superfície do mineral por atração eletrostática, o sulfato por sua vez adsorve junto por atração com o magnésio, adsorvendo, portanto, os dois.

Os cátions sódio, potássio e cálcio não apresentaram valores significativos de adsorção.

## 5 CONCLUSÃO

De um modo geral, vimos que a montmorillonita, após adsorver adenina, também adsorve histidina, mostrando que mesmo que a base nitrogenada já esteja adsorvida, a montmorillonita ainda possui sítios de adsorção livres. As duas divisões de tempo para as isotermas, mostraram que a água do mar 4.0 Ga, influencia a adsorção, seja ela pré adsorvida com a adenina ou em solução juntamente com a histidina.

Os dados de uma hora, mostraram que apesar da adsorção ser pouco favorável, ela acontece conforme o aumento da concentração de histidina, ou seja, o sistema é sensível a histidina. Enquanto os dados das isotermas em sete dias, forneceram resultados de uma reação de adsorção muito mais favorável (com  $\Delta G$  negativos) e um sistema organizado com entropia baixa.

A adenina, em geral, não apresenta uma relevância significativa quando presente nas adsorções. Diferente dos íons da água do mar pré adsorvidos, que quando presentes no sistema, contribuíram na adsorção e isso pode ser visto pela comparação dos parâmetros termodinâmicos.

### 5.1 Relevância desse trabalho para química prebiótica

A cinética mostrou que diferente de muitas adsorções, a histidina possui um tempo máximo mais longo. Através disso conseguimos obter dados termodinâmicos das duas etapas de adsorção e compreender melhor o que influencia nessa adsorção, afim de assim entendermos a relevância prebiótica do trabalho.

Era conhecido que minerais podem adsorver bem a base nitrogenada adenina, após este estudo, pode ser comprovado que, além de adsorver a base, também pode se adsorver um aminoácido (histidina), ou seja, prebioticamente um mineral poderia ter servido como pré-concentração dessas biomoléculas para que um pré-código genético fosse formado. A partir dessa informação podemos questionar o seguinte: quantos aminoácidos poderiam ser adsorvidos juntamente com uma base nitrogenada? E será que poderíamos notar uma seletividade do mineral em relação a esses aminoácidos para sanarmos a questão dos vinte aminoácidos essenciais?

Em geral, o mais importante a ser analisado é a questão que gira em torno do tempo. Embora sete dias pareça atualmente muito para uma adsorção acontecer de

forma efetiva, quando colocamos esse tempo em relação ao tempo de evolução da Terra, não é uma reação demorada. Com isso podemos concluir que quando estamos falando de química prebiótica é importante não apenas estudar uma adsorção, mas atentar-se a todos os fatores que podem fornecer uma compreensão melhor de como tudo ocorreu, um exemplo disso é levar em consideração o tempo das reações.

O fato de os íons pré-adsorvidos no mineral influenciarem na adsorção é interessante porque é muito provável que existissem íons pré-adsorvidos nos minerais se considerarmos por exemplo a hipótese de Darwin de uma sopa reacional. Mesmo que haja entropia negativa a diminuição do valor da entalpia (para as isotermas de sete dias) mostra que há favorecimento da reação de alguma forma quando os íons são pré-adsorvidos. Isso pode ser observado da seguinte forma, em trabalhos que sugerem experimentos para simular condições prebióticas, o meio reacional em que ele acontece também deve ser levado em consideração, já que vários artigos fornecem informações sobre o oceano primitivo.

## 6 REFERÊNCIAS

AHMAD, A. A.; HAMEED, B. H.; AZIZ, N. Adsorption of direct dye on palm ash: Kinetic and equilibrium modeling. **Journal of Hazardous Materials**, n. 141, p. 70-76, 2007.

AKYUZ, S.; AKYUZ, T. Investigation of adsorption of 5-Chlorouracil onto montmorillonite: An IR. and Raman spectroscopic study. **Applied Clay Science**, v. 164, p. 54-57, Nov. 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2017.08.018>. Acesso em: 23 ago. 2018.

ANIZELLI, P. R.; BAÚ, J. P. T.; GOMES, F. P.; DA COSTA, A. C. S.; CARNEIRO, C. E.; ZAIA, C. T. B.; ZAIA, D. A. M. A prebiotic chemistry experiment on the adsorption of nucleic acids bases onto a natural zeolite. **Origins of Life and Evolution of Biospheres**, v. 45, n. 3, p. 289-306, 2015.

ANIZELLI, P. R.; BAÚ, J. P. T.; VALEZI, D. F.; CANTON, L. C.; CARNEIRO, C. E.; DI MAURO, E.; GALANTE, D.; BRAGA, A. H.; RODRIGUES, F.; CORONAS, J.; CASADO-COTERILLO, C.; ZAIA, C. T. B. V.; ZAIA, D. A. M. Adenine interaction with and adsorption on Fe-ZSM-5 zeolites: a prebiotic chemistry study using different techniques. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 226, p. 493-504, 2016.

ATKINS, P.; PAULA, L. de. A segunda lei. In: **Físico-Química: fundamentos**. 9. ed. Colorado: GSA, 2012. p. 94-95.

AUFDENKAMPE, A. K.; HEDGES, J. I.; RICHEY, J. E.; KRUSCHE, A. V.; LLERENA, C. A. Sorptive fractionation of dissolved organic nitrogen and amino acids onto fine sediments within the Amazon Basin. **Limnology and Oceanography**, v. 46, n. 8, p. 1921-1935, 2001.

BASIUK, V. A. Adsorption of biomolecules on silica. **Encyclopedia of Surface and Colloid Science**, p. 277-293. Ponisseril Somassundaran (ed) Marcell Dekker Inc., New York, 2002.

BASIUK, V. A.; GROMOVOY, T. Y. Comparative study of amino acid adsorption on bare and octadecyl silica from water using high-performance liquid chromatography. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 118, n. 1-2, 127-140, 1996.

BASIUK, V. A.; NAVARRO-GONZALEZ, R.; BASIUK, E. V. Behavior of amino acids when volatilized in the presence of silica gel and pulverized basaltic lava. **Origins of Life and Evolution of the Biosphere**, v. 28, n. 2, 167-193, 1998.

BAÚ, J. P. T.; CARNEIRO, C. E.; DE SOUZA JUNIOR, I. G.; DE SOUZA, C. M.; DA COSTA, A. C.; DI MAURO, E.; ZAIA, C. T. B. V.; CORONAS, J.; CASADO, C.; DE SANTANA, H.; ZAIA, D. A. M. Adsorption of adenine and thymine on zeolites: FT-IR and EPR spectroscopy and X-ray diffractometry and SEM studies. **Origins of Life and Evolution of Biospheres**, v. 42, n. 1, p. 19-29, 2012.

BELBEL, A.; KHARROUBI, M.; JANOT, J.-M.; ABDESSAMAD, M.; HAOUZI, A.; LEFKAIER, I. K.; BALME, S. Preparation and characterization of homoionic

montmorillonite modified with ionic liquid: Application in dye adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 558, p. 219-227, Dec. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.08.080>. Acesso em: 23 out. 2018.

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

BENETOLI, L. O. B., SOUZA, C. M. D. de, SILVA, K. L., SOUZA JR., I. G.; SANTANA, H. de; PAESANO JR., A.; COSTA, A. C. S. da; ZAIA, C. T. B. V.; ZAIA, D. A. M. Amino acid interaction with and adsorption on clays: FTIR and Mössbauer spectrometry and X-ray diffractometry investigations. **Origins of Life and Evolution of Biospheres**, v. 37, n. 6, p. 479-493, Dec. 2007.

BEN-TALEB, A.; VERA, P.; DELGADO, A. V.; GALLARDO, V. Electrokinetic studies of monodisperse hematite particles: effects of inorganic electrolytes and amino acids. **Materials chemistry and physics**, v. 37, n. 1, p. 68-75, 1994.

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

BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Adsorption of Fe(III) from water by natural and acid activated clays: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. **Adsorption**, v. 12, n. 3, p. 185-204, 2006.

CAIRNS-SMITH, A. G. Genetic takeover: and the mineral origins of life, **Cambridge University Press, 1982**.

CARAZO, E.; BORREGO-SÁNCHEZ, A.; SÁNCHEZ-ESPEJOA, R.; GARCÍA-VILLÉNA, F.; CEREZOA, P.; AGUZZIA, C.; VISERASA, C. Kinetic and thermodynamic assessment on isoniazid/montmorillonite adsorption. **Applied Clay Science** 165, p. 82-90, Dec. 2018.

CARNEIRO, C. E. A. **Interação de aminoácidos e bases de ácidos nucléicos com minerais: um estudo de química prebiótica**. 2012. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012. Disponível em: <http://www.bibliotecadigital.uel.br/document/?code=vtls000179602>. Acesso em: 23 out. 2018.

CARNEIRO, C. E. A.; BERNDT, G.; SOUZA JUNIOR, I.G. de; SOUZA, C. M. D. de; PAESANO JUNIOR, A.; COSTA, A. C. S. da; DI MAURO, E.; SANTANA, H. de; ZAIA, C. T. B.; ZAIA, D. A. M. Adsorption of adenine, cytosine, thymine, and uracil on sulfide-modified montmorillonite: FT-IR, Mössbauer and EPR spectroscopy and X-ray diffractometry studies. Orig. **Origins of Life and Evolution of Biospheres**, v. 41, n. 5, p. 453-468, Oct. 2011b.

CARNEIRO, C. E.; DE SANTANA, H.; CASADO, C.; CORONAS, J.; ZAIA, D. A. M. Adsorption of amino acids (Ala, Cys, His, Met) on zeolites: Fourier transform infrared and Raman spectroscopy investigations. **Astrobiology**, v. 11, n. 5, p. 409-418, 2011a.

CHANG, P.-H.; JIANG, W.-T.; LI, Z. Mechanism of tyramine adsorption on Ca-montmorillonite. **Science of the Total Environment**, v. 642, p. 198-207, Nov. 2018.

CHURCHILL, H.; TENG, H.; HAZEN, R. M. Correlation of pH-dependent surface interaction forces to amino acid adsorption: Implications for the origin of life. **American Mineralogist**, v. 89, n. 7, 1048-1055, 2004.

CRONIN, J. R. Clues from the origin of the solar system: meteorites. **The molecular origins of life**, p. 119-146, 1998.

DARNELL, J.; LODISH D.; BALTIMORE, D. Molecular Cell Biology Scientific American Books. **New York**, p. 771-777, 1990.

DING, X.; HENRICHS, S. M. Adsorption and desorption of proteins and polyamino acids by clay minerals and marine sediments. **Marine Chemistry**, v. 77, n. 4, p. 225-237, 2002.

DOSE, K., Peptides and amino acids in the primordial hydrosphere. **BioSystems**, v. 6, p. 224-228, 1975.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. de A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1193-1199, 2011.

FARIAS, A. P. S. F.; CARNEIRO, C. E. A; FONSECA, I. C. de B.; ZAIA, C. T. B. V.; ZAIA, D. A. M. The adsorption of amino acids and cations onto goethite: a prebiotic chemistry experiment. **Amino Acids**, v. 48, p. 1401-1412, 2016.

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

FERRIS, J. P. Catalysis and prebiotic RNA synthesis. **Origins of Life and Evolution of the Biosphere**, v. 23, n. 5-6, p. 307-315, 1993.

FERRERO, F. Adsorption of Methylene Blue on magnesium silicate: Kinetics, equilibria and comparison with other adsorbents. **Journal of Environmental Sciences**, v. 22, n. 3, p. 467-473, 2010.

FRANCHI, M.; FERRIS, J. P.; GALLORI, E. Cations as mediators of the adsorption of nucleic acids on clay surfaces in prebiotic environments. **Origins of Life and Evolution of the Biosphere**, v. 33, n. 1, p. 1-16, 2003.

HAZEN, R. M.; FERRY, J. M. Mineral evolution: Mineralogy in the fourth dimension. **Elements**, v. 6, n. 1, p. 9-12, 2010.

HAZEN, R. M.; PAPINEAU, D.; BLEEKER, W.; DOWNS, R. T.; FERRY, J. M.; MCCOY, T. J.; SVERJENSKY, D. A.; YANG, H. Mineral evolution. **American Mineralogist**, v. 93, n. 11-12, p. 1693-1720, 2008.

HENNET, R. C.; HOLM, N. G.; ENGEL, M. H. Abiotic synthesis of amino acids under hydrothermal conditions and the origin of life: a perpetual phenomenon? **Naturwissenschaften**, v. 79, n. 8, p. 361-365, 1992.

HENRICHS, S. M.; SUGAI, S. F. Adsorption of amino acids and glucose by sediments of Resurrection Bay, Alaska, USA: functional group effects. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 57, n. 4, p. 823-835, 1993.

HOLM, N. G.; 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, n. 4, p. 444-460, 2005.

HUA, L. L.; KOBAYASHI, K.; OCHIAI, E. I.; GEHRKE, C. W.; GERHARDT, K. O.; PONNAMPERUMA, C. Identification and quantification of nucleic acid bases in carbonaceous chondrites. **Origins of Life and Evolution of Biospheres**, v. 16, p. 226-227, 1986.

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

JABER, M.; GEORGELIN, T.; BAZZI, H.; COSTA-TORRO, F.; LAMBERT, J. F.; BOLBACH, G.; CLODIC, G. Selectivities in adsorption and peptidic condensation in the (arginine and glutamic acid)/montmorillonite clay system. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 44, p. 25447-25455, 2014.

JACKSON, T. A. Preferential polymerization and adsorption of L-optical isomers of amino acids relative to D-optical isomers on kaolinite templates. **Chemical Geology**, p. 295-309, 1971.

LAHAV, N. Minerals and the origin of life: Hypotheses and experiments in heterogeneous chemistry. **Heterogenous Chemical Reviews**, 1, p. 159-179, 1994.

LAHAV, N.; CHANG, S. The possible role of solid surface area in condensation reactions during chemical evolution: reevaluation. **Journal of molecular evolution**, v. 8, n. 4, p. 357-380, 1976.

LAMBERT, J. F. Adsorption and polymerization of amino acids on mineral surfaces: a review. **Origins of Life and Evolution of Biospheres**, v. 38, n. 3, p. 211-242, 2008.

LAROWE, D. E.; REGNIER, P. Thermodynamic Potential for the Abiotic Synthesis of Adenine, Cytosine, Guanine, Thymine, Uracil, Ribose, and Deoxyribose in Hydrothermal Systems. **Origins of Life and Evolution of Biospheres**, v. 38, p. 383-397, 2008.

LAZCANO, A.; MILLER, S. L. The Origin and Early Evolution Review of Life: Prebiotic Chemistry, the Pre-RNA World, and Time. **Cell**, v. 85, p. 793-798, June 14, 1996.

LEE, N.; SVERJENSKY, D. A.; HAZEN, R. M. Cooperative and competitive adsorption of amino acids with Ca<sup>2+</sup> on rutile ( $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>). **Environmental science & technology**, v. 48, n. 16, p. 9358-9365, 2014.

LEVY, M.; MILLER, S. L.; BRINTON, K.; BADA, J. L.; Prebiotic synthesis of adenine and amino acids under Europa – like conditions. **Icarus**, 145, p. 609-613, 2000.

MENCK, C. F.; OLIVEIRA, M. C.; O mundo RNA e a origem da complexidade da vida. Em: Sérgio Matioli (Org). **Biologia molecular e evolução**. Ribeirão Preto: Holos Editora Ltda – ME, p.11-14, 2001.

MEURER, E. J.; Fundamentos de Química do solo. 1. Ed. Porto Alegre: **Gênese**, 2000.

MILLER, S. L. Which organic compounds could have occurred on the prebiotic earth? In **Cold Spring Harbor Symposia on Quantitative Biology**, v. 52, p. 17-27, 1987.

MILLER, S. L. A production of amino acids under possible primitive earth conditions. **Science**, v. 117, n. 3046, p. 528-529, May 15, 1953.

MONTLUÇON, D. B.; LEE, C.; Factors affecting lysine sorption in a coastal sediment. **Organic Geochemistry**, 32, p. 933-942, 2001.

NELSON, D. L.; COX, M. **Princípios de bioquímica de Lehninger**. 6. ed. São Paulo: Artmed, 2014.

PAECHT-HOROWITZ, M. Clay catalyzed polymerization of amino acid adenylates and its relationship to biochemical reactions. **Origin of Life**, p. 289-295, 1978.

PEREZGASGA, L.; SERRATO-DÍAZ, A.; NEGRON-MENDOZA, A.; DE PABLO GALÁN, L.; MOSQUEIRA, F. G. Sites of adsorption of adenine, uracil, and their corresponding derivatives on sodium montmorillonite. **Origins of Life and Evolution of Biospheres**, v. 35, n. 2, 91-110, 2005.

PLANKENSTEINER, K.; REINER, H.; RODE, B. M. Prebiotic chemistry: the amino acid and peptide world. **Current Organic Chemistry**, v. 9, n. 12, p.1107-1114, 2005.

PLANKENSTEINER, K.; REINER, H.; RODE, B. M. Amino acids on the rampant primordial Earth: electric discharges and the hot salty ocean. **Molecular diversity**, v. 10, n. 1, p. 3-7, 2006.

PORPINO, K. K. P. **Biossorção de ferro (II) por casca de caranguejo *Ucides Cordatus***. 2009. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009. Disponível em: [http://www.quimica.ufpb.br/posgrad/dissertacoes/Dissertacao\\_Karina\\_Karla.pdf](http://www.quimica.ufpb.br/posgrad/dissertacoes/Dissertacao_Karina_Karla.pdf). Acesso em: 23 out. 2018.

RAO, M.; ODOM, D. G.; ORO, J. Clays in prebiological chemistry. **Journal of Molecular Evolution**, v. 15, n. 4, p. 317-331, 1980.

REYNOLDS JR., R. C.; Clay minerals and the origin of life. Em: Cairn-Smith, A. G.; Hartman, H.; (eds)., Cambridge: Cambridge University Press, p 46, 1988.

SCHOONEN, M.; SMIRNOV, A.; COHN, C. A perspective on the role of minerals in prebiotic synthesis. **AMBIO: A Journal of the Human Environment**, v. 33, n. 8, p. 539-552, 2004.

SHAPIRO, R.; A replicator was not involved in the origin of life. **International Union of Biochemistry and Molecular Biology**: Life, 49, p. 173-176, 2000.

SOWERBY, S. J.; PETERSEN, G. B.; HOLM, N. G. Primordial coding of amino acids by adsorbed purine bases. **Origins of Life and Evolution of the Biosphere**, v. 32, n. 1, p. 35-46, 2002.

SUZUKI, T.; YANO, T. A.; HARA, M.; EBISUZAKI, T. Cysteine and cystine adsorption on FeS<sub>2</sub> (100). **Surface Science**, 674, p. 6-12, 2018.

TANAKA, H.; MIYAJIMA, K.; NAKAGAKI, M.; SHIMABAY, S.; Interaction of aspartic acid, alanine and lysine with hydroxyapatite. **Chemical Pharmaceutical Bulletin**, 37, p. 2897-2901, 1989.

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

UEHARA, G. In: Mineralo-Chemical properties of oxisols BEINROTH, F. H.; PARAMANANTHAN, S. **Second International soil classification workshop – Part I: Malaysia**, p. 45-60, 1979.

VILLAFANE-BARAJAS, S. A.; BAÚ, J. P. T.; COLÍN-GARCÍA, M.; NEGRÓN-MENDOZA, A.; HEREDIA-BARBERO, A.; PI-PUIG, T.; ZAIA, D. A. M. Salinity Effects on the Adsorption of Nucleic Acid Compounds on Na-Montmorillonite: a Prebiotic Chemistry Experiment. **Origins of Life and Evolution of Biospheres**, v. 48, p. 181-200, 2018.

VIEIRA, A. P.; BERNDT, G.; DE SOUZA JUNIOR, I. G.; Di MAURO, E.; PAESANO, A.; DE SANTANA, H.; DA COSTA, A. C. S.; ZAIA, C. T. B. V.; 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, n. 1, p. 205-214, 2011.

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

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

ZAIA, D. A. M.; VIEIRA, H. J.; ZAIA, C. T. B. V. Adsorption of L-amino acids on sea sand. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 13, n. 5, p. 679-681, 2002.

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

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

ZENEBON, O.; PASCUET, N. S. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. In **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**, 4 ed. 1 ed. digital. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.