UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

CLAUDIO MENDES DIAS DE SOUZA

**Contribuições Químicas à Astrobiologia:
Estudo da Interação entre Biomoléculas e Minerais por
Espectroscopia Raman**

Versão corrigida da tese defendida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
10/08/2017

CLAUDIO MENDES DIAS DE SOUZA

**Contribuições Químicas à Astrobiologia:
Estudo da Interação entre Biomoléculas e Minerais por
Espectroscopia Raman**

*Tese apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de São Paulo para obtenção do Título
de Doutor em Ciências (Programa Química).*

*Orientadora: Profa. Dra. Dalva Lúcia Araújo de Faria
Coorientadora: Profa. Dra. Vera Regina Leopoldo Constantino*

São Paulo
2017

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

d278c de Souza, Claudio Mendes Dias
Contribuições Químicas à Astrobiologia: Estudo da
Interação entre Biomoléculas e Minerais por
Espectroscopia Raman / Claudio Mendes Dias de
Souza. - São Paulo, 2017.
146 p.

Tese (doutorado) - Instituto de Química da
Universidade de São Paulo. Departamento de Química
Fundamental.

Orientador: de Faria, Dalva Lucia Araujo
Coorientador: Constantino, Vera Regina Leopoldo

1. Astrobiologia. 2. Química Prebiótica. 3.
Espectroscopia Raman. 4. Biomoléculas. 5. Hidróxido
Duplo Lamelar. I. T. II. de Faria, Dalva Lucia
Araujo, orientador. III. Constantino, Vera Regina
Leopoldo, coorientador.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

"Contribuições químicas à astrobiologia: estudo da interação entre biomoléculas e minerais por espectroscopia raman"

CLAUDIO MENDES DIAS DE SOUZA

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências - Área: Química.

Aprovado(a) por:

Profa. Dra. Dalva Lúcia Araújo de Faria
(Orientadora e Presidente)

Prof. Dr. Flávio Maron Vichi
IQ - USP

Prof. Dr. Fabio Rodrigues
IQ - USP

Prof. Dr. Marcos Augusto Bizeto
UNIFESP - Diadema

Prof. Dr. Douglas Galante
LNLS

SÃO PAULO
11 de outubro de 2017

*Aos meus pais, João e Cida - os gordinhos,
por todo o apoio e ensinamentos
que não estão nos livros.*

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, gostaria de agradecer a minha orientadora, Prof.^a. Dalva Lúcia Araújo de Faria por toda a liberdade em me permitir estudar este tópico e abrir sua linha de pesquisa para a Astrobiologia. Por toda a supervisão e discussões ao longo destes cinco anos.

À minha coorientadora Prof.^a. Vera Regina Leopoldo Constantino por ter me apresentado esta classe incrível de minerais, por todos os ensinamentos sobre eles e por me acolher no seu grupo como um dos membros.

Aos professores do LEM, Prof. Yoshio Kawano, Prof. Marcia Temperini, Prof. Paulo Sérgio, Prof. Mauro Ribeiro, Prof. Paola Corio e Prof. Romulo Ando, agradeço pelos ensinamentos ao longo destes anos. Ao Paulinho um agradecimento especial por todo o apoio técnico e amizade. Ao Prof. Sala pelo exemplo de pesquisador e ser humano.

Aos demais membros do LEM, especialmente ao Claudio H., Marcelo, Nathalia D'Elboux por toda a ajuda no meu início de doutorado.

Aos membros do LabSol pelo suporte técnico e acolhimento no seu espaço de trabalho, em especial ao Ricardo.

Aos astroferas, membros do Laboratório Quimiosfera, pelo apoio técnico em algumas análises e amizade, cafés e comidas em geral. Um agradecimento especial ao Prof. Fabio Rodrigues por me aturar em seu grupo de pesquisa. Um agradecimento ímpar ao Evandro e ao Gabriel por todo o apoio técnico e intelectual.

À minha esposa Tatiana, por todo o companheirismo, amizade, carinho, paciência e, principalmente, por tornar minha vida redondinha. Em especial à esta tese, por fazer nossos caminhos se cruzarem.

Ao CNPq pela bolsa de doutorado e ao CNPq e FAPESP pelo suporte financeiro que permitiram esta tese.

"But if (and oh, what a big if)..."

Charles Robert Darwin

RESUMO

de Souza, C.M.D. **Contribuições Químicas à Astrobiologia: Estudo da Interação entre Biomoléculas e Minerais por Espectroscopia Raman**, 2017. 144p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Esta tese se insere no contexto da química prebiótica, que estuda a evolução química que ocorreu antes do surgimento da vida na Terra. Tal área pertence ao ramo de pesquisa da Astrobiologia, que estuda o surgimento, a evolução, distribuição e futuro da vida na Terra ou em outro lugar do Universo. Dentre as várias hipóteses abordadas na química prebiótica, a hipótese mineral é foco de estudo deste trabalho, ou seja, se os minerais podem ter agido como preconcentradores ou protetores de moléculas biologicamente relevantes para a química prebiótica e como catalisadores de reações. A classe mineral de hidróxidos duplo lamelares (HDL) é estudada inicialmente considerando se sua síntese seria possível em um ambiente prebiótico. Desta forma, o HDL foi sintetizado por dois métodos de síntese (coprecipitação e reconstrução) e em quatro composições distintas de água do mar sintética, que mimetizam diferentes fases geológicas da Terra, os resultados mostraram a formação deste mineral em todas as composições de água do mar analisadas. Posteriormente, o estudo da interação de biomoléculas com HDL foi feito visando caracterizar se estas poderiam estar inseridas no espaço interlamelar deste mineral. O íon tiocianato, precursor de biomoléculas, e as bases nitrogenadas adenina, timina, e uracila mostraram-se presentes nas amostras de HDL sintetizadas pelos dois métodos, coprecipitação e reconstrução. As amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X, análise termogravimétrica, análise elementar e por espectroscopia vibracional, Raman e no infravermelho. Embora os resultados iniciais indiquem que as biomoléculas possam estar interagindo com o mineral por adsorção e não necessariamente estejam intercaladas, estudos com lavagem das amostras com carbonato de sódio mostraram a troca iônica das biomoléculas pelo ânion inorgânico e sugerem que estas encontravam-se realmente no espaço interlamelar do mineral. Foram feitas então simulações de ambientes extremos nos sistemas HDL + biomoléculas para avaliar se a presença do mineral aumenta a estabilidade das biomoléculas frente a aquecimento, radiação UV-C e radiação ionizante já que tais condições extremas estariam presentes na Terra primitiva.

Palavras-chave: Astrobiologia, Química Prebiótica, Espectroscopia Raman, Biomoléculas, Hidróxido Duplo Lamelar, Minerais.

ABSTRACT

de Souza, C.M.D. **Chemistry in Astrobiology: Study of the interaction between biomolecules with minerals by Raman Spectroscopy.** 2017. 144p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

This thesis subject is related to prebiotic chemistry, which studies the chemical evolution that happened before the origin of life on Earth. This subject belongs to the Astrobiology research area, which studies the origin, evolution, distribution and future of life on Earth and elsewhere in the Universe. Among the many hypothesis that prebiotic chemistry encompass, the mineral hypothesis is the aim of this thesis, that is, if minerals could have had a role in preconcentrating and protecting molecules relevant to prebiotic chemistry, and also if they could have acted as catalysts. The layered double hydroxide (LDH) minerals are studied and the first question is if they could have been synthesized in a prebiotic environment. Four different seawater compositions are analyzed, considering many geological periods of Earth, and two synthesis methods were studied: coprecipitation and reconstruction. The results showed that the LDHs are formed in all seawater types studied. Following these studies, we discuss whether biomolecules could be in the interlayer space of this mineral. Thiocyanate, a biomolecule precursor, and the nucleic acids adenine, thymine and uracil were present in the LDH samples synthesized either by coprecipitation and reconstruction, and they were characterized by X-Ray diffraction, thermogravimetric analysis, elemental analysis and by vibrational spectroscopy: IR and Raman. Although the preliminary results showed that the biomolecules are not necessarily intercalated, but may simply be adsorbed on the minerals, after washing with a sodium carbonate solution, the biomolecules were replaced by the inorganic anion, suggesting that the former was in fact intercalated in the mineral. Extreme conditions simulations were then performed on the LDH plus biomolecules systems to evaluate whether the mineral may act as a protector and stabilize the biomolecules when these were heated or irradiated with UV-C and ionizing radiation, since such scenarios would be common on early Earth.

Keywords: Astrobiology, Prebiotic Chemistry, Raman Spectroscopy, Biomolecules, Layered Double Hydroxides, Minerals.

LISTA DE ABREVIACÕES

Ade	Adenina
AMS	Água do mar sintética
CO₃⁻²	Ânion carbonato
Cop	Método de síntese por coprecipitação de HDL
DNA	Deoxyribonucleic acid
FTIR	Infravermelho por Transformada de Fourier
FT-Raman	Raman por Transformada de Fourier
Gya	Bilhões de anos atrás (do inglês <i>giga years ago</i>)
HDL	Hidróxido Duplo Lamelar
MS	Espectrometria de massas
NASA	<i>National Aeronautics and Space Administration</i>
Rec	Método síntese por reconstrução de HDL
RNA	Ribonucleic acid
rcf	Relative centrifugal force
rpm	Rotações por minuto
SCN	Ânion tiocianato
TGA	Thermogravimetric analysis
Thy	Timina
Ura	Uracila
UV	Ultravioleta
XRD	X ray diffraction

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Principais temas estudados pela astrobiologia.....	18
Figura 1.2 (A) Ilustração de um íon divalente ou trivalente coordenado a íons hidroxila. (B) Estrutura de um hidróxido duplo lamelar (Figura retirada de Rocha <i>et al.</i> ⁹⁵).....	31
Figura 1.3 Ordem de estabilização das lamelas de HDLs por alguns ânions.	32
Figura 1.4. Esquema da reconstrução dos Mg-Al ₂ CO ₃ -HDL (adaptado de Forano <i>et al.</i> ⁹¹).....	34
Figura 1.5. Visão geral esquemática dos papéis que minerais podem ter desempenhado no contexto da química prebiótica. (Figura adaptada de Schoonen <i>et al.</i> ³³)	37
Figura 3.1 Esquema para síntese de HDL por coprecipitação.	45
Figura 3.2 Esquema para síntese de HDL pelo método da reconstrução.	49
Figura 4.1 Difractogramas de raios X para os HDL sintetizados na presença de 4 diferentes composições de água do mar sintética. Em destaque temos: (----) os principais planos de reflexão dos HDL presentes nestas amostras.....	59
Figura 4.2 Difractogramas de raios X obtidos para as amostras de águas do mar sintéticas, para quatro Eras, após tratamento nas mesmas condições das respectivas sínteses dos HDLs.	62
Figura 4.3. Difractogramas de raios X obtidos para as amostras de água do mar 0Gya (composição atual) e para os HDLs sintetizados na sua presença, por coprecipitação e reconstrução.	66
Figura 4.4. Difractogramas de raios X obtidos para as amostras de água do mar 3,2Gya (composição de 3,2 bilhões de anos atrás) e para os HDLs sintetizados na sua presença por coprecipitação e reconstrução.....	67
Figura 4.5. Difractogramas de raios X obtidos para as amostras de água do mar 3,2Gya_Hidro (liofilizada) e para os HDLs sintetizados na sua presença por coprecipitação e reconstrução.	69
Figura 4.6. Difractogramas de raios X obtidos para as amostras de água do mar 4Gya (composição de 4 bilhões de anos atrás) e para os HDLs sintetizados na sua presença por coprecipitação e reconstrução.....	70
Figura 4.7. Resultados de análise termogravimétrica, DTG e espectroscopia de massas dos HDLs sintetizados por coprecipitação na presença das diferentes composições de AMS.....	73
Figura 4.8. Resultados de análise termogravimétrica, DTG e espectroscopia de massas dos HDLs sintetizados por reconstrução na presença das diferentes composições de AMS.	75
Figura 4.9. Espectros FTIR (esquerda) e Raman (direita) dos HDLs sintetizados por coprecipitação na presença das quatro composições de AMS.	76
Figura 4.10. Espectros FTIR (esquerda) e Raman (direita) dos HDLs sintetizados por reconstrução na presença das quatro composições de AMS.	77
Figura 4.11. Difractogramas de raios X das amostras do sistema HDL + SCN ⁻ e HDL + CO ₃ ²⁻ , sintetizados por coprecipitação e reconstrução, em pH=10.	83

Figura 4.12. Resultados de análise termogravimétrica, DTG e espectroscopia de massas dos sistemas HDLs + SCN ⁻	84
Figura 4.13. Espectros FT-Raman (1064 nm) das amostras de HDL + SCN sintetizados por coprecipitação e reconstrução, HDL_CO ₃ _Cop_Ads (experimento de adsorção de íons SCN ⁻ em HDL_CO ₃) e amostras de HDL_CO ₃ _Cop e HDL_CO ₃ _Rec.	88
Figura 4.14. Espectros FT-Raman (1064 nm) do HDL_SCN_Cop lavado com água deionizada e uma solução 0,5 mol.L ⁻¹ de Na ₂ CO ₃	90
Figura 4.15. Estrutura da adenina em diferentes valores de pKa.	92
Figura 4.16. Estrutura da timina em diferentes valores de pKa.	93
Figura 4.17. Estrutura da Uracila em diferentes valores de pKa.	93
Figura 4.18 - Difrátogramas de raios X obtidos para as amostras de HDL_CO ₃ e HDL_Ade sintetizadas por coprecipitação em pH=10 e 11.	94
Figura 4.19. Difrátogramas de raios X obtidos para as amostras HDL_CO ₃ e HDL_Thy, sintetizadas por coprecipitação (pH 10) e reconstrução (pH 11).....	96
Figura 4.20. Difrátogramas de raios X obtidos para as amostras de HDL_CO ₃ e HDL_Ura, sintetizadas por coprecipitação (pH10 e 11) e reconstrução em pH= 11.	98
Figura 4.21. Resultados de análise termogravimétrica, DTG e espectroscopia de massas dos sistemas HDLs + bases nitrogenadas sintetizados por coprecipitação.	100
Figura 4.22. Resultados de análise termogravimétrica, DTG e espectroscopia de massas dos sistemas HDLs + bases nitrogenadas sintetizados por coprecipitação.	101
Figura 4.23 - Espectros FT-Raman (1064 nm) da Adenina, LDH_CO ₃ e HDL_Ade sintetizadas por coprecipitação em pH=10 e 11.....	103
Figura 4.24. Espectros Raman em 785 nm para a timina sólida e amostras de HDL_Thy sintetizadas por coprecipitação em pH=10 e reconstrução em pH= 11.....	104
Figura 4.25. Formas tautoméricas do equilíbrio ceto-enólico da timina.....	105
Figura 4.26. Espectros Raman (1064 nm) das amostras de uracila sem tratamento e liofilizada, e dos HDLs_Ura obtidos em diferentes condições de síntese.....	106
Figura 4.27. Espectros Raman (785 nm) para o HDL_Ade_Cop_pH10 após ser lavado com água deionizada e uma solução 0,5 mol.L ⁻¹ de Na ₂ CO ₃	110
Figura 4.28. Espectros Raman (785 nm) para o HDL_Thy_Cop_pH10 e HDL_Thy_Rec_pH11 após serem lavados com água deionizada e uma solução 0,5 mol.L ⁻¹ de Na ₂ CO ₃	111
Figura 4.29. Espectros Raman (785 nm) para o HDL_Ura_Cop_pH10, HDL_Ura_Cop_pH11, HDL_Ura_2:1_Cop_pH11 e HDL_Ura_Rec_pH11 após serem lavados com água deionizada e uma solução 0,5 mol.L ⁻¹ de Na ₂ CO ₃	113
Figura 4.30. I. Medidas do tamanho da adenina, timina e uracila (as medidas e as respectivas estruturas foram obtidas do GaussView 5.0.) II. Diferentes modos de intercalação das bases no espaçamento interlamelar: a) paralelamente, b) horizontalmente e c) verticalmente.....	114

Figura 4.31. Espectros FT-Raman (1064 nm) das amostras de adenina, timina e uracila, submetidas a irradiação UV-C por dez dias.	117
Figura 4.32. Difrátogramas de Raios X das amostras de HDL_SCN_Cop, HDL_SCN_Rec e HDL_CO ₃ _Cop, obtidos após aquecimento entre 100 – 400 °C por 2h.	119
Figura 4.33. Espectros FT-Raman (1064 nm) das amostras de HDL_SCN_Cop, HDL_SCN_Rec e HDL_CO ₃ _Cop, obtidos após aquecimento entre 100 – 400 °C por 2h.	121
Figura 4.34. Espectros FT-Raman do HDL_0Gya_Cop e HDL_0Gya_Rec após irradiação com raios γ	124
Figura 4.35. Espectros FT-Raman das amostras da adenina pura e HDL_Ade_Cop_pH10 após irradiação com raios γ	125
Figura 4.36. Espectros FT-Raman das amostras de timina pura, HDL_Thy_Cop_pH10 e HDL_Thy_Rec_pH11 após irradiação com raios γ	126

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 Principais hipóteses sobre a origem da vida e suas controvérsias*.....	23
Tabela 1.2. Principais ânions inorgânicos simples e biomoléculas que já foram intercalados em HDLs. (Adaptada de Forano <i>et al.</i> ⁹¹).....	32
Tabela 1.3. Resumo das moléculas tidas como blocos construtores da vida*.....	35
Tabela 3.1 Caracterização do HDL Sigma Aldrich S.A. e seus produtos após calcinação a 500 °C por 5 h.....	41
Tabela 3.2 Reagentes utilizados no preparo dos 4 tipos de água do mar sintéticas.....	42
Tabela 3.3 Composição química das águas do mar sintéticas: 0 Gya ⁷⁷ ; 3,2 Gya hidrotermal ¹⁶⁴ ; 3,2 Gya ¹⁶⁴ ; e 4 Gya ⁷⁶ . Tabela adaptada de Zaia ⁷⁵	42
Tabela 3.4 Quantidades de HDL calcinado e dos íons intercalantes utilizados nas sínteses por coprecipitação.....	46
Tabela 3.5 Quantidades de HDL calcinado e dos íons intercalantes utilizados nas sínteses por reconstrução.....	50
Tabela 3.6 Parâmetros da simulação de irradiação por raios γ , utilizados no estudo dos sistemas HDLs + ânions.....	54
Tabela 4.1 Fases minerais identificadas por difratometria de raios X.....	62
Tabela 4.2 Espaçamentos interlamelares (d_{003}) obtidos a partir de difratometria de raios X e proporção de Mg:Al dos HDLs sintetizados nas quatro composições de água do mar.....	64
Tabela 4.3. Dados da análise termogravimétrica para os HDLs sintetizados por coprecipitação e reconstrução, na presença das AMS.....	71
Tabela 4.4. Dados da análise elementar e da porcentagem de água perdida das amostras de HDL_SCN_Cop, HDL_SCN_Rec e HDL_CO ₃ _Cop.....	86
Tabela 4.5 - Dados do espaçamento interlamelar das amostras de HDL com bases e diferentes métodos de síntese.....	97
Tabela 4.6. Dados de difração de raios X das amostras HDL_SCN_Cop, HDL_SCN_Rec e HDL_CO ₃ _Cop, obtidos após aquecimento entre 100 – 400 °C por 2h.....	120

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	15
1.1	ASTROBIOLOGIA E A QUÍMICA PREBIÓTICA	17
1.2	TERRA PREBIÓTICA	24
1.2.1	Atmosfera	25
1.2.2	Oceanos primitivos	26
1.2.3	Evolução mineral	27
1.2.4	Ambientes hidrotermais	28
1.3	HIPÓTESE MINERAL E INTERAÇÃO BIOMOLÉCULA/HDL	29
1.3.1	HDLs	30
1.3.2	Biomoléculas/blocos construtores da vida	35
1.3.3	Tipos de interação	36
2.	OBJETIVOS	39
3.	MATERIAL, MÉTODOS E EQUIPAMENTOS	41
3.1	MATERIAL	41
3.2	MÉTODOS	43
3.2.1	Métodos para síntese de HDL	43
3.2.1.1	Coprecipitação	44
3.2.1.2	Reconstrução	48
3.2.2	Síntese de HDL em diferentes composições de água do mar	51
3.2.3	Sínteses dos sistemas HDL/biomoléculas	52
3.2.4	Estudo da estabilidade dos sistemas HDL/biomoléculas às condições extremas	52
3.2.4.1	Simulação de temperatura	53
3.2.4.2	Simulação de radiação UV	53
3.2.4.3	Simulação de radiação ionizante	53
3.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	54

3.3.1	Análise elementar	54
3.3.2	Difratometria de raios X	55
3.3.3	Espectroscopia	55
3.3.3.1	FT-Raman	55
3.3.3.2	Microscopia Raman	55
3.3.3.3	FTIR	55
3.3.4	Termogravimetria	56
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
4.1	SÍNTESE DE HDL EM DIFERENTES COMPOSIÇÕES DE ÁGUA DO MAR.....	57
4.2	INTERCALAÇÃO DE SCN ⁻ EM HDL	81
4.3	INTERCALAÇÃO DE BASES NITROGENADAS EM HDL	91
4.4	ESTABILIDADE DOS SISTEMAS HDL/BIOMOLÉCULAS EM CONDIÇÕES EXTREMAS.....	115
4.4.1	Efeito da radiação UV-C	116
4.4.2	Efeito da temperatura.....	118
4.4.3	Radiação ionizante.....	122
5.	CONCLUSÕES.....	129
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	133

1. INTRODUÇÃO

Questionamentos, tais quais: como surgiu a vida em nosso planeta? Será que a vida foi trazida de outro lugar do universo ou surgiu/evoluiu na Terra? Quais são as condições necessárias para o surgimento de vida? Qual o futuro da vida? Têm sido feitos, desde os primórdios, por filósofos, religiosos, cientistas e leigos, e, durante todo este tempo foram incessantes as buscas por respostas. No entanto, estas questões permanecem sem soluções definitivas até os dias atuais ¹⁻⁷.

Charles Darwin, em 1871, foi um dos primeiros cientistas modernos a teorizar, mesmo que brevemente, sobre a origem da vida^{8,9}. Em uma carta enviada ao seu amigo botânico, Joseph Dalton Hooker, Darwin supõe as condições químicas para o surgimento da vida. Um trecho dessa carta é mostrado abaixo:

"But if (and oh, what a big if) we could conceive in some warm little pond, with all sorts of ammonia and phosphoric salts, light, heat, electricity, etc., present that a protein compound was chemically formed, ready to undergo still more complex changes, at the present day such matter would be instantly devoured or absorbed, which would not have been the case before living creatures were formed." ⁸

Alguns anos antes da escrita desta carta por Darwin, experimentos realizados pelo químico francês Louis Pasteur refutaram a abiogênese aristotélica, ou geração espontânea. A geração espontânea consistia basicamente na suposição de que organismos não se originavam apenas de seus progenitores, mas de qualquer ser inanimado. O trabalho de Pasteur em 1862 é tido como golpe final na geração espontânea. No entanto outros pesquisadores produziram gradualmente evidências contra a geração espontânea, como o biólogo Francesco Redi (1668) e o

padre e fisiologista Lazzaro Spallanzani (1768)². A refutação da geração espontânea foi fortemente apoiada pelo desenvolvimento do microscópio, que permitiu por exemplo, a descoberta dos microrganismos pelo holandês Anton van Leeuwenhoek, em 1683^{2,8}.

A descoberta dos microrganismos e estudos posteriores sobre os mesmos, revelou que a vida era muito mais complexa do que se imaginava, o que pode ter influenciado no fato de que, nenhuma nova proposição sobre a origem da vida ter sido proposta no período após a refutação da geração espontânea até 1871 com a famosa carta de Darwin supracitada.

Este pensamento de Darwin voltou a ser discutido somente no início do século XX, quando dois cientistas, independentemente, propuseram um esquema para o estudo da origem da vida, em 1924 e 1929, respectivamente, o bioquímico russo Alexander I. Oparin (1894-1980)¹⁰⁻¹³ e o geneticista inglês J. B. S. Haldane (1892-1964)¹²⁻¹⁴.

Esta proposta é atualmente denominada como hipótese de Oparin-Haldane e pode ser descrita, resumidamente, da seguinte maneira: a partir de moléculas simples (metano, amônia, hidrogênio e água) que reagiriam entre si, ocorreria a formação e o acúmulo de moléculas precursoras da vida (aminoácidos, açúcares, lipídios, bases nitrogenadas) em um processo que provavelmente levaria milhões de anos. Em seguida, estas moléculas reagiriam entre si para formar biopolímeros (moléculas compostas pela repetição de unidades simples, como proteínas, que são sintetizadas a partir de unidades de aminoácidos), o que levaria mais alguns milhões de anos.

Estes biopolímeros então, se combinariam formando o que Oparin chamou de estruturas coacervadas, estas se assemelhariam às células vivas existentes hoje. Com o decorrer do tempo (milhões de anos), reações formando moléculas mais complexas começariam a ocorrer dentro dessas estruturas coacervadas até a formação do primeiro ser vivo no nosso planeta^{2,4,12,13,15}.

Com o desenvolvimento científico alcançado durante todo o século XX em diversas áreas da ciência, o estudo sobre a origem da vida se consolidou e o aparecimento de novas e plausíveis teorias sobre o surgimento da vida foi inevitável. Desde então, diversas áreas do conhecimento, como Biologia, Química, Física, Astronomia, Geologia, entre outras, têm estudado e contribuído na tentativa de responder questões relacionadas à origem da vida. No entanto, o estudo da origem da vida e temas relacionados mostrou-se ser extremamente complexo e interdisciplinar. Dessa forma, compreender a natureza dos processos químicos que levaram à origem da vida na Terra ou em outro lugar no Universo tornou-se um grande desafio intelectual e experimental para a ciência moderna.

1.1 ASTROBIOLOGIA E A QUÍMICA PREBIÓTICA

Astrobiologia é um ramo da ciência que estuda a origem, evolução, distribuição e futuro da vida no Universo¹⁶⁻²⁰. Operacionalmente, a astrobiologia através das diversas áreas do conhecimento (Física, Química, Biologia, Geologia, Astronomia e derivações destas áreas), aborda três questões básicas que, ao longo de gerações, foram feitas de diversas maneiras: Como a vida começou e evoluiu? Existe vida em outros lugares do Universo? Qual é o futuro da vida na Terra e/ou em outro lugar no Universo?

Em 1995 a NASA (*National Aeronautics and Space Administration*) renomeou o seu programa científico Exobiologia, existente há quase 40 anos, o qual tinha como objetivo principal a busca por vida fora da Terra, para astrobiologia. A partir dessa alteração, o termo astrobiologia além de substituir o termo exobiologia, substituiu também, ao longo do tempo, outros termos, tais como xenobiologia, cosmobiologia e bioastronomia^{21,22}. No entanto, alguns países, como a França, ainda utilizam o termo exobiologia em seus programas de pesquisa.

Figura 1.1. Principais temas estudados pela astrobiologia.

Uma visão geral dos temas abordados pela astrobiologia pode ser visualizada na **Figura 1.1**. Nesta figura, observa-se os diferentes temas relacionados à astrobiologia e que têm sido explorados cientificamente, os quais não estão elencados em ordem cronológica e as suas inter-relações foram omitidas para deixar a figura mais clara.

Muitos dos temas mostrados na **Figura 1.1** podem ser agrupados em alguns objetivos científicos gerais^{18–20}, tais como:

- Compreender a natureza e distribuição de ambientes habitáveis no Universo. Identificar a habitabilidade de planetas fora do Sistema Solar, caracterizando aqueles que são observáveis.
- Identificar ambientes (passado ou presente) habitáveis. Sinais de evolução química (química prebiótica) e de vida em outros lugares no nosso Sistema Solar. Determinar a história de quaisquer ambientes com água líquida, ingredientes químicos e fontes de energia que possam ter sustentado sistemas vivos. Explorar crostas, hidrosferas e atmosferas planetárias na busca por qualquer evidência de vida passada e/ou presente.
- Entender como a vida emergiu de precursores cósmicos e planetários. Realizar observações experimentais e teóricas para compreender os princípios físicos e químicos gerais relacionados à origem da vida.
- Entender como a vida na Terra e seu meio ambiente planetário têm co-evoluído ao longo do tempo geológico. Investigar as relações evolutivas entre a Terra e sua biota, relacionando evidências geológicas e biológicas de como a vida evoluiu, respondeu a mudanças ambientais e modificou suas condições ambientais em escala planetária.

- Compreender os mecanismos evolutivos e os limites ambientais da vida. Determinar os mecanismos moleculares, genéticos e bioquímicos que controlam e limitam a evolução, a diversidade metabólica e a aclimatização de vida.
- Compreender os princípios que moldarão o futuro da vida na Terra e/ou em outros planetas.
- Determinar como reconhecer bioassinaturas em outros planetas e nos primórdios da Terra. Identificar bioassinaturas que possam revelar e caracterizar a vida passada ou presente em amostras antigas da Terra, em amostras extraterrestres (*in situ* e em laboratório) e remotamente, medindo atmosferas e superfícies planetárias.

Dentre os objetivos científicos da astrobiologia, o presente trabalho está relacionado especificamente aos que englobam a química prebiótica. A química prebiótica estuda a evolução química ou em outras palavras, o aumento da complexidade química e como essa evolução culminou no surgimento da vida. Em outra definição, feita pela NASA, a química prebiótica é o ramo da química que investiga como a síntese de biomoléculas deve ter ocorrido antes do início da vida^{2,3,23–26}.

Estudos conduzidos na área de química prebiótica devem, experimentalmente, reproduzir os ambientes existentes na Terra primitiva antes do surgimento da vida, ou seja, entre 4,6 e 4,1 - 3,5 bilhões de anos atrás, período no qual a maioria das evidências aponta para o aparecimento das primeiras formas de vida^{27–29}.

Nesse contexto, ambientes simulando a Terra primitiva necessitariam fornecerem algumas condições para que a evolução química ocorresse, isto é, pré-requisitos para a origem da vida^{30–34}. Estes pré-requisitos são apresentados a seguir, acompanhados de uma breve descrição de cada um deles:

- *Fonte de energia* – a energia necessária para a formação de moléculas orgânicas complexas a partir de moléculas simples na Terra primitiva estaria presente em diversas formas, tais como: descargas elétricas, raios cósmicos, raios UV, impacto de meteoros e cometas, radioatividade, desequilíbrios químicos, vulcanismo^{35,36}.
- *Proteção* – após formação de biomoléculas, estas necessitariam de proteção ou seriam destruídas pelo contínuo fluxo de energia, principalmente na forma de radiação ultravioleta do Sol. Essa proteção dar-se-ia em águas mais profundas ou em fendas nas rochas, em sedimentos, ou mesmo adsorvidas nos minerais;
- *Pré-concentração de compostos* – a diluição das biomoléculas no oceano primitivo tornaria a evolução molecular impossível, assim supõe-se a existência de mecanismos que favorecessem a pré-concentração de compostos, sendo estes, provavelmente evaporação ou congelamento de pequenas lagoas, adsorção sobre minerais e penetração em estruturas coacervadas.
- *Catálise* – muitas reações químicas são favorecidas por catalisadores. As seguintes substâncias poderiam atuar como catalisadores primitivos: argilas, metais de transição e pequenas moléculas orgânicas. No início, alguns catalisadores teriam favorecido a origem de moléculas mais complexas e, posteriormente, determinadas reações ocorreriam auxiliadas por catalisadores confinados no interior de membranas.

Experimentos envolvendo biomoléculas prebióticas (e a própria química prebiótica) tiveram início após um experimento realizado em 1953, no qual o químico Stanley Lloyd Miller em colaboração com seu orientador, Harold Clayton Urey, simularam uma atmosfera primitiva (gases), oceano (água) e descargas elétricas (fonte de energia) e a partir de uma mistura de

moléculas gasosas simples (metano, amônia, hidrogênio e vapor d'água) foram sintetizadas moléculas mais complexas, como aminoácidos, que são essenciais a todos os seres vivos³⁷⁻³⁹.

Desde a sua origem, a química prebiótica, aborda experimentalmente as diversas condições, meios reacionais, fontes de energia, tipos de moléculas disponíveis na Terra primitiva e como essas moléculas interagiram nesses ambientes formando estruturas de complexidade e funcionalidade crescente até a formação do primeiro ser vivo¹³. Desse modo, diversas hipóteses já foram propostas e que abordam diferentes caminhos que poderiam alcançar este objetivo.

Atualmente, algumas hipóteses são mais amplamente discutidas na literatura sobre a origem da vida^{13,40,41}, tais como: *mundo RNA*⁴², *metabolismo primitivo (autotrófico*⁴³ *ou heterotrófico*^{10,14,44}), *compartimentalização*⁴⁵⁻⁴⁸, *mineral*⁴⁹⁻⁵², *sistemas hidrotermais*⁵³⁻⁵⁵ *panspermia*⁵⁶ etc. A **Tabela 1.1** apresenta algumas controvérsias e contribuições entre as principais hipóteses para o surgimento da vida na Terra^{57,58}.

Apesar de serem apenas hipóteses, existem muitas controvérsias sobre a importância e ordem que cada uma tem ou pode ter tido na origem do primeiro ser vivo. Algumas dessas controvérsias incluem, por exemplo, o que foi mais importante num primeiro instante, o desenvolvimento de um metabolismo complexo (o qual forneceria condições energéticas para o aumento da complexidade das reações químicas e seus produtos) ou um código genético primitivo (que pudesse garantir a passagem de informação para as gerações seguintes).

Mesmo dentre os defensores de uma hipótese, pode haver opiniões distintas, como no caso do metabolismo, no qual existem os defensores das ideias de um metabolismo simples e uma química prebiótica complexa (heterotróficos) contra os defensores de um metabolismo complexo e um ambiente químico simples (autotróficos).

Tabela 1.1 Principais hipóteses sobre a origem da vida na Terra e suas controvérsias*.

Modelo A	versus	Modelo B
Origem: heterotrófica (química prebiótica complexa e metabolismo simples)		Origem: autotrófica (ambiente químico simples e metabolismo complexo)
Primeira etapa: Genética (polímeros autoreplicantes)		Primeira etapa: Metabolismo (mecanismos bioenergéticos primitivos)
Células: invenções posteriores (células são simples compartimentos para os sistemas replicadores)		Células: invenções iniciais (células são elementos necessários para bioenergética)
Origem da vida: mineral (minerais foram importantes para origem da vida)		Origem da vida: não mineral (minerais não foram importantes para origem da vida)

*Tabela adaptada de Peretó, 2005⁵⁷

Recentemente, Stüeken *et al.* propuseram que no que diz respeito a origem da vida, a Terra deva ser estudada como um reator químico global. Uma vez que a origem da vida foi um processo complexo que resultou em uma transformação global do nosso planeta, os autores defendem que seja razoável concluir que o desenvolvimento do primeiro ser vivo tenha exigido interações complexas entre muitos processos e cenários em escala global. Portanto, as hipóteses da Tabela 1.1 não necessariamente precisam ser excludentes, sendo que cada uma delas pode ter desempenhado um papel importante em alguns dos processos que tenha levado à transição da química à biologia⁵⁹.

As reais condições e etapas nas quais a evolução química pode ter ocorrido e culminou na primeira forma de vida, permanecem e provavelmente devam permanecer desconhecidas, uma vez que além de desconhecermos como surgiu a vida, não temos informações sobre formas transientes de vida que podem ter existido na Terra primitiva. Logo, a reprodução de todos os

passos e condições que levaram ao surgimento da primeira forma de vida não é necessariamente o objetivo principal da química prebiótica, mas sim sintetizar uma forma de vida, experimentalmente, supondo as condições que poderiam ter existido ou existam ainda hoje em algum lugar do Universo. Esta ideia pode ser resumida pelas palavras de Eschenmoser e Kiskun^{60,61}:

“...o objetivo da química experimental etiológica (etiologia é estudo científico das causas) não é, primariamente, o de delinear o percurso ao longo do qual nasceu e se desenvolveu nossa forma de vida, mas sim, de modo mais geral, o de encontrar fortes evidências experimentais, por meio da construção de modelos artificiais de sistemas químicos viventes, a favor do fato de que a vida pode nascer como resultado da organização da matéria orgânica.”⁶¹

Seguindo esta linha de pensamento, no tópico seguinte serão apresentadas e discutidas as condições físico-químicas, fontes de energia e algumas características de alguns ambientes que podem ter existido na Terra Prebiótica.

1.2 TERRA PREBIÓTICA

Determinar quando, onde e em quais condições a vida surgiu na Terra pode parecer uma tarefa impossível de ser cumprida, visto que este acontecimento pode ter ocorrido há mais de 4 bilhões de anos e poucas evidências daquela época ainda estão presentes e intactas para estudos. No entanto, este deve ser o primeiro passo a ser dado em direção a tentativa de resolução da questão sobre a origem da vida.

Com o avanço tecnológico ao longo do século XX e início do XXI, atualmente sabe-se muito mais sobre a origem e evolução do nosso planeta do que, por exemplo Oparin e Haldane, quando propuseram a hipótese sobre a origem da vida no início do século XX.

Cronologicamente, considera-se o espaço temporal entre 4,6 bilhões de anos atrás (formação da Terra⁶²) e 4,1-3,5 bilhões de anos atrás (primeiras evidências de vida^{27,63-65}) como o tempo no qual a evolução química teria ocorrido.

Logo, conhecer as condições físicas, químicas e geológicas da Terra primitiva nesse período de 460 ou 1060 milhões de anos mostra-se como parte fundamental dos estudos sobre origem da vida e deve ser levado em consideração no desenvolvimento das hipóteses e teorias desse tema. Abaixo são mostradas as principais condições da Terra primitiva:

1.2.1 Atmosfera

A atmosfera da Terra pode ter desempenhado papel fundamental na criação dos blocos de construção da vida. Sua importância foi pela primeira vez demonstrada por Miller em 1953, que utilizou uma atmosfera redutora em seus experimentos contendo (CH_4 , NH_3 , H_2 , H_2O)⁶⁶. Posteriormente, verificou-se que as condições utilizadas por Miller e Urey não estavam totalmente corretas, atualmente, é mais aceito que a atmosfera da Terra primitiva teria sido fracamente redutora, na qual estariam presentes majoritariamente gases como o N_2 e CO_2 ^{67,68}. O experimento realizado por Miller e Urey foi repetido utilizando-se a composição gasosa atualizada e novamente foram sintetizados aminoácidos e outras moléculas de interesse prebiótico, a grande diferença foi a menor variedade e quantidade de biomoléculas formadas⁶⁹.

No entanto, o estado redox da atmosfera Hadeana (período geológico entre 4,6 e 3,8 bilhões de anos) permanece controverso, pois depende (entre outros fatores) da taxa de escape do

hidrogênio da atmosfera, o que ainda permanece incerto⁶⁸. Modelos atuais para a atmosfera primitiva apontam desde uma atmosfera redutora, com até 30% de H₂⁷⁰ até uma atmosfera quase neutra, dominada por N₂, CO₂, CO e H₂O, com menores quantidades de H₂, SO₂, CH₄ e H₂S.

Atualmente a atmosfera protege a vida na Terra da radiação UV Solar. É conhecido que no Hadeano, o Sol produzia radiação na faixa UV (100-400 nm) mais intensa do que nos dias atuais⁷¹ e ao mesmo tempo, a Terra ainda não tinha uma camada protetora de ozônio⁶⁷. Assim, na ausência de um escudo protetor, a radiação UV Solar poderia favorecer a síntese ou decompor moléculas durante reações químicas prebióticas, tanto na baixa atmosfera, quanto na superfície terrestre ou oceânica.

1.2.2 Oceanos primitivos

Quando os oceanos surgiram na Terra e quais seus volumes ou extensões ainda são desconhecidos, mas existem evidências geoquímicas a partir de zircões (ZrSiO₄) do Hadeano que poderia existir água líquida há 4,4 Gya ^{72,73}. Outros dados apontam que, devido as altas temperaturas da Terra e aos intensos bombardeamentos por asteroides e cometas (últimos ocorridos entre 4,1 e 3,8 Gya) seria mais provável que oceanos primitivos tenham se formado e estabilizado somente a partir de 4 Gya⁷⁴.

No contexto da química prebiótica, é importante conhecer a composição dos oceanos primitivos desde sua formação até, aproximadamente, 3,5 Gya, período no qual ocorreu a evolução química e deve ter surgido a vida, uma vez que as primeiras evidências de vida são de 4,1 a 3,5 Gya^{27,63-65}.

Atualmente, existem diversas proposições para a composição dos oceanos primitivos e sua evolução^{75,76}. Dentre as diversas composições sugeridas na literatura, destacamos 4 tipos, as

quais são representativas de três Eras geológicas diferentes: 4 Gya (Hadeano), 3,2 e 3,2 Gya hidrotermal (Arqueano) e 0 Gya (moderna).

Izawa e cols.⁷⁷ realizaram diversos experimentos de lixiviação de amostras de meteoritos encontradas no Lago Tagish (Canadá), e seus estudos mostraram que a composição do oceano primitivo (4 Gya) era mais rica em cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} do que em Na^+ . De Ronde e cols.⁷⁸ estudaram a composição química de inclusões fluídicas encontradas na África do Sul (datadas de 3,2 Gya), que foram identificadas como sendo oriundas de águas oceânicas e de fontes hidrotermais, e determinaram que uma das composições encontradas é semelhante às hidrotermais modernas. A última composição representa os oceanos modernos, a qual é mais rica em cátions Na^+ e Cl^- ⁷⁹.

São poucos os experimentos envolvendo minerais e biomoléculas simulando condições prebióticas e que utilizam alguma composição de água do mar, a grande maioria utiliza água deionizada ou soluções de NaCl ⁸⁰. Dessa maneira, como será mostrado no decorrer do texto, foram selecionadas para este estudo, 4 tipos de composições de água do mar, as quais foram sugeridas na revisão de Zaia⁸⁰ e têm como principais diferenças suas composições e valores de pH.

1.2.3 Evolução mineral

Assim como os oceanos, mares e a atmosfera, a grande maioria dos minerais nem sempre existiram na Terra. Atualmente sabe-se que estes sistemas evoluíram conjuntamente e suas alterações ao longo do tempo estavam interligadas e tiveram influência direta nos diferentes ambientes formados ao longo da história da Terra e nas condições existentes hoje em dia^{81,82}.

Hoje existe mais de 4500 tipos de minerais na Terra, mas durante a acreção, isto é, a formação da Terra (4,56 Gya) eram entre 12 - 60 tipos, em seguida, após aproximadamente 10

milhões de anos, já existiam em torno de 250 minerais, esta diversificação é atribuída à alteração/diferenciação planetesimal. Após 500 milhões de ano (entre 4,55 e 4 Gya) ocorreu a evolução ígnea e passou a existir cerca de 350-500 tipos de minerais e entre 4 e 3,5 Gya houve a fase granitização, neste momento da história da terra já existiam cerca de 1000 minerais^{83,84}. Assim, em pouco mais de 1 Gya já haviam sido formados, aproximadamente, 100 vezes mais minerais do que existia na formação da Terra. Todas as fases da evolução mineral e os tipos de minerais presentes em cada fase podem ser encontradas nos trabalhos recentes de Hazen e cols⁸²⁻⁸⁴

Portanto, ao considerar a participação de minerais em reações químicas prebióticas e seus ambientes estudados, deve-se levar em consideração que tipos de minerais poderiam estar presentes, em relação ao tempo geológico da Terra, disponibilidade e locais onde poderiam estar presentes.

1.2.4 Ambientes hidrotermais

Ambientes hidrotermais são vulcões e estão localizados no fundo dos oceanos e também na superfície da Terra, mas ao invés de expelirem lava, expõem fluídos aquecidos. O processo consiste de águas oceânicas que percolam por frestas da crosta terrestre até entrarem em contato com a câmara magmática ou mesmo o magma no interior da Terra, onde é superaquecida e retorna à superfície do fundo oceânico lixiviando as paredes destas frestas, carregando diversos metais e minerais e sofrendo alterações físico-químicas no caminho até a superfície. Estes fluídos superaquecidos (40 a 400 °C) entram em contato com a água do fundo do mar gerando gradientes de temperatura, pressão, pH e composição de íons, metais e minerais ao redor de suas chaminés. Tais chaminés são formadas pelo depósito de metais e minerais, formando uma estrutura semelhante em forma a um vulcão.

Os ambientes hidrotermais ou *hydrothermal vents* descritos acima, existiram na Terra primitiva e ainda existem atualmente⁸⁵. Os ambientes hidrotermais podem ser de dois tipos: *fumarolas negras* – são caracterizadas pelo baixo valor de pH (ácidos), altas temperaturas, podem chegar a 400 °C e são ricas em sulfetos de diversos metais (Fe, Cu, Zn, etc). Os sulfetos presentes nos fluidos dessas fumarolas precipitam ao entrar em contato com a água mais fria formando uma “nuvem negra” no fundo oceânico. *Fumarolas brancas* – seu fluido hidrotermal tem pH básico, temperatura entre 40 e 100 °C e é composto principalmente por óxidos de cálcio, bário e silício, sulfato e carbonato.

Um dos principais sítios de hidrotermais, que foi descoberto em 2000, é chamado *Lost City Hydrothermal Field* (LCHF), localizado no meio do oceano atlântico, é caracterizado por fumarolas brancas de carbonato que chegam a 60 metros acima do fundo oceânico, têm valores de pH entre 9 – 10 e temperatura entre 40 e 75 °C⁸⁶.

Ambientes hidrotermais têm sido sugeridos como um dos mais plausíveis onde a vida pode ter surgido^{53,87}. A razão da importância destes ambientes para o estudo da origem da vida, é devido, principalmente, a sua característica de fornecer gradientes de temperatura, pressão, pH e composição de íons e minerais ao redor de suas fumarolas e no caminho que seu fluido percorre até a superfície oceanica^{88,89}. Ao longo destes gradientes podem ser formados diferentes microambientes com condições específicas para diversos tipos de reações prebióticas^{89,90}.

1.3 HIPÓTESE MINERAL E INTERAÇÃO BIOMOLÉCULA/HDL

A hipótese mineral da origem da vida teve início a partir do trabalho de Bernal^{49,91}, o qual sugeriu que minerais poderiam ter desempenhado um papel importante na seleção, concentração e proteção de biomoléculas, em soluções diluídas, permitindo a estas participarem do

processo que pode ter levado ao surgimento da vida. Esta importância é devido, principalmente, por minerais apresentarem características vantajosas, tais como: possuírem estruturas ordenadas, alta capacidade de adsorção, proteção contra radiação UV, hidrólise, altas temperaturas, entre outros fatores, e capacidade de atuar como moldes para a polimerização de biomoléculas^{33,51,91-93}.

1.3.1 HDL

Hidróxidos duplos lamelares, HDLs ou *layered double hydroxides*, LDHs são uma classe de minerais da família das argilas aniônicas e podem ser encontrados tanto na natureza, onde são formados a partir do intemperismo de basaltos ou precipitação em fontes de águas salinas, quanto serem sintetizados em laboratório⁹⁴. A fórmula geral dos HDLs é mostrada na **Fórmula 1.1**:

1.1:

onde M^{2+} e M^{3+} são, respectivamente, cátions di e trivalentes; x representa a razão $M^{3+} / (M^{3+} + M^{2+})$ e A é um ânion com carga m^{95,96}. Dentre os principais tipos de HDLs existentes na natureza o mais abundante é a hidrotalcita, cuja formula é: $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot H_2O$.

A **Figura 1.2** (A) mostra a coordenação dos cátions di ou trivalente aos íons OH^- e em (B) uma representação da estrutura dos HDLs. A estrutura dos HDLs é similar a estrutura da brucita ($Mg(OH)_2$), que é um mineral natural e estruturalmente formado por um arranjo octaédrico de cátions Mg^{2+} coordenados com ânions OH^- , que compartilham arestas, resultando em camadas neutras. Substituindo isomórficamente cátions Mg^{2+} (divalentes) por cátions Al^{3+} (trivalentes) ocorre o aparecimento de cargas positivas na superfície das lamelas, sendo necessária a presença de ânions intercalados entre estas lamelas para reestabelecer a eletroneutralidade, possibilitando o empilhamento destas e resultando na estrutura dos HDLs⁹⁷.

Figura 1.2 (A) Ilustração de um íon divalente ou trivalente coordenado a íons hidroxila. (B) Estrutura de um hidróxido duplo lamelar (Figura fornecida e traduzida por Rocha *et al.*⁹⁸)

Diferentes tipos de HDLs podem ser formados, dependendo dos cátions que compõem suas lamelas e dos ânions intercalados em seu domínio interlamelar. Entre os cátions que podem formar os HDLs podemos citar os cátions divalentes (Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+}), trivalentes (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} , La^{3+} , V^{3+} , Sb^{3+} , Y^{3+} , In^{3+}) e poucos monovalentes (Li^+) e tetravalentes (Ti^{4+} e Zr^{4+})⁹⁴. No domínio interlamelar dos HDLs podem ser intercalados diferentes tipos de ânions, como inorgânicos simples, orgânicos, poliméricos, complexos, macrocíclicos, polioximetálatos e biomoléculas⁹⁹. A **Tabela 1.2** apresenta os principais ânions inorgânicos comuns e biomoléculas que já foram intercalados em HDLs.

Tabela 1.2. Principais ânions inorgânicos simples e biomoléculas que já foram intercalados em HDLs. (Adaptada de Forano *et al.*⁹⁴)

Classe de ânions	Fórmula ou exemplos	Referências
Inorgânicos	Haletos, CO_3^{2-} , NO_3^- , OH^- , SO_4^{2-} , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, H_2AlO_3^-	100–102
	PO_3^{2-} , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , $\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$	103,104–106
	AsO_3^-	107
	Boratos e tetraboratos	108,109
	ClO_4^-	110
	TcO_4^- , ReO_4^-	111
	MnO_4^-	112,113
	CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	107,114,115
	MoO_4^{2-}	116
	HVO_4^{2-} , VO_4^{3-}	107,113
	Ânion Silicato	113,117
Biomoléculas	Diversos aminoácidos	118–123
	DNA com 100-500 pares de base	124,125
	CMP, AMP, GMP, ATP, ADP e espécies correlatas	126,127

As lamelas dos HDLs podem ser estabilizadas em maior ou menor grau dependendo do ânion intercalado. Esta estabilização é consequência da carga, densidade de carga e da capacidade de realizar ligação de hidrogênio^{94,128}. A **Figura 1.3** apresenta a ordem crescente de estabilização para alguns ânions.

Figura 1.3 Ordem de estabilização das lamelas de HDLs por alguns ânions.

Além dos ânions supracitados, moléculas de água também estão presentes nos HDLs e são encontradas no domínio interlamelar, associadas aos ânions intercalados e também interagindo

via ligação de hidrogênio com os grupos hidroxilas; assim como podem estar adsorvidas à superfície dos HDLs^{94,129}.

Essa diversidade de tipos de HDLs que podem ser formados é uma característica importante dessa classe mineral, permitindo que as mais versáteis aplicações dos HDLs sejam possíveis em diversas áreas do conhecimento, tais como armazenamento de energia, captura de CO₂, catálise, indústria de cimento e área medicinal/farmacológica⁹⁴.

Recentemente, HDLs têm sido sugeridos em estudos sobre a origem da vida, pois suas estruturas poderiam atuar como pré-concentradores de biomoléculas, tais como aminoácidos e bases nitrogenadas^{41,130–133}. Além disso, Greenwell e Convey^{132,134} propuseram que HDLs poderiam atuar como armazenadores primordiais informacionais, seguindo a hipótese de Cairn-Smith^{50,51} de que o primeiro “gene” primitivo pode ter sido uma estrutura mineral.

Outra característica importante dos HDLs é que pode desempenhar um importante papel em estudos de química prebiótica é o “efeito memória estrutural” que estes minerais podem apresentar. O “efeito memória estrutural” ou reconstrução é a capacidade que estes minerais têm de se reconstruir após serem calcinados a temperaturas entre 500 – 600 °C por algumas horas. Neste processo toda a água, hidroxilas e o ânion intercalante são eliminados, restando apenas um óxido misto de Mg e Al⁹⁴.

A **Figura 1.4** apresenta um esquema do processo de reconstrução de HDL de Mg-Al-CO₃ que permite a observação das diferentes etapas da reconstrução.

Figura 1.4. Esquema da reconstrução dos Mg-Al₂CO₃-HDL (adaptado de Forano *et al.*⁹⁴)

O primeiro passo ocorre entre 100 e 250 °C, no qual a água de hidratação é perdida (etapa 1). Entre 300 e 500 °C acontece a desidroxilação, isto é, ocorre o colapso das camadas de hidróxidos e, concomitantemente a este processo o íon carbonato é eliminado na forma de gás carbônico (etapa 2). No final da etapa 2 obtém-se um óxido duplo de Mg-Al e, neste ponto, caso se continue o aumento da temperatura haverá a formação de espinélio, MgAl₂O₄, e MgO (etapa 3b), mas interrompendo-se o aquecimento e resfriando o óxido duplo de Mg-Al (etapa 3a) podemos reidratá-lo na presença de um novo ânion, obtendo-se assim um novo produto (etapa 4b) ou podemos reidratar o óxido duplo de Mg-Al na presença de íons carbonato e obter o nosso reagente inicial, Mg-Al₂CO₃-HDL (etapa 4a)⁹⁴.

1.3.2 Biomoléculas/blocos construtores da vida

Biomoléculas, por definição, são compostos químicos sintetizados por seres vivos, e que participam da estrutura e do funcionamento da matéria viva. São, na sua maioria, compostos orgânicos, cujas massas são formadas em grande parte por carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O), nitrogênio (N), fósforo (P) e enxofre (S)¹³⁵.

A vida como a conhecemos, utiliza os elementos supracitados, que são organizados para formar os quatro principais tipos de biomoléculas, que estão presentes em todas as formas de vida. A **Tabela 1.3** ilustra estas biomoléculas, seus polímeros, suas funções nos seres vivos e possíveis ambientes e condições de suas sínteses no contexto prebiótico¹³⁵.

Tabela 1.3. Resumo das moléculas tidas como blocos construtores da vida*.

Monômero/ Polímero	Função biológica principal	Possível fonte prebiótica		Ref.
		Cenários	Fonte de Energia	
Aminoácidos Proteínas	Catálise e estrutural	Atmosfera/Oceano, continentes, vulcões terrestres, síntese extraterrestre (meteoros), hidrotermais	Raios, impactos, calor	66,136,137
Nucleotídeo DNA, RNA	Informação genética	Lagoa de evaporação, síntese extraterrestre (meteoros)	Evaporação, calor, UV	138–141
Lipídeos Ácidos Graxos	Armazenamento de energia e estrutural	Hidrotermais, síntese extraterrestre (meteoros)	Serpentinização (Fischer- Tropsch), calor	142
Açúcar Polissacarídeos	Fonte de energia	Hidrotermais, síntese extraterrestre (meteoros), atmosfera/oceanos, fluxos alcalinos	Serpentinização (Fischer- Tropsch), raios, calor	142,143

*Tabela adaptada de Stüeken e cols.⁵⁹

Diferentes fontes de energia para reações prebióticas.

A primeira obtenção de uma biomolécula por via sintética, isto é, abioticamente, foi realizada pelo químico alemão Friedrich Wöhler em 1828, que sintetizou por acidente a uréia a partir de cianato de potássio e o sulfato de amônio, com os quais objetivava obter cianeto de amônio¹⁴⁴. Até então acreditava-se que as moléculas orgânicas só pudessem ser obtidas a partir de seres vivos, ou seja, bioticamente.

Desde a síntese de Wöhler e principalmente do experimento de Miller em 1953, diversas biomoléculas foram obtidas abioticamente em laboratório^{145,146}. No entanto, esta não é tida como a única fonte de biomoléculas que pudessem ter sido utilizadas durante a evolução química, alguns autores sugerem que uma grande quantidade de matéria orgânica (cerca de $10^7 - 10^9$ Kg/ano¹³⁶), incluindo biomoléculas possam ter sido trazidas para a Terra por cometas e meteoritos^{143,147-149}.

Zaia et al. revisaram a síntese simulando condições endógenas e exógenas de aminoácidos (isto é, aminoácidos sintetizados nas condições terrestres e nas condições espaciais, respectivamente) e suas relativas abundâncias, concluindo que a mistura de aminoácidos sintetizados em condições exógenas é diferente da composição de aminoácidos nos seres vivos atuais, ao contrário dos aminoácidos sintetizados em condições endógenas¹⁵⁰.

Em relação às biomoléculas aqui estudadas, diversos experimentos investigaram a síntese de aminoácidos¹⁵⁰⁻¹⁵⁶ e bases nitrogenadas DNA/RNA^{153,157-161} sob diversas condições endógenas e exógenas.

1.3.3 Tipos de interação

Segundo Lahav (1929 -) o processo de adsorção (física ou química) é o primeiro estágio de uma grande variedade de reações prebióticas⁹¹, pois minerais podem adsorver moléculas orgânicas em ambiente aquoso, concentrá-las e fornecer um ambiente catalítico de ocorrência

natural para a formação de moléculas orgânicas complexas. A **Figura 1.5** ilustra alguns dos papéis que minerais podem ter desempenhado durante a evolução química.

Figura 1.5. Visão geral esquemática dos papéis que minerais podem ter desempenhado no contexto da química prebiótica. (Figura adaptada de Schoonen et al.³³)

O processo de adsorção é definido como um aumento na concentração de adsorbato, isto é, uma espécie molecular gasosa, substância dissolvida ou líquida que é adsorvida sobre a superfície sólida de um adsorvente¹⁶². Nesse processo, um fator importante é que, dependendo do pH em que se encontram, as superfícies de diferentes minerais podem estar carregadas positiva ou negativamente favorecendo a interação com diversos tipos de moléculas em suas formas aniônicas ou catiônicas, por exemplo aminoácidos, ácidos nucleicos, açúcares, entre outras. Essa interação eletrostática (adsorção física) pode resultar na formação de uma ligação covalente (adsorção química) ou continuar sendo apenas eletrostática.

Como dito anteriormente, o processo de adsorção é dito como primeiro passo para que possa ocorrer uma reação química, sendo que os passos subsequentes podem resultar em: a) polimerização entre os adsorbatos³³; b) transferência direta de elétrons entre os adsorbatos ou via

adsorvente³³; e c) reação fotoquímica³³. Todas essas reações podem ter contribuído para a química prebiótica e são minuciosamente discutidas na literatura^{92,163}.

Outro processo que tem ganhado espaço nessa discussão é o da intercalação de biomoléculas em meios interlamelares ou em cavidades de minerais^{41,130-132}, sendo os principais exemplos destes minerais as argilas catiônicas (montmorilonita e bentonita) e argilas aniônicas (hidróxidos duplos lamelares). A intercalação é definida como uma inclusão reversível, sem ligação covalente, de uma molécula em uma matriz sólida de outro composto, que possui uma estrutura lamelar¹⁶².

Do ponto de vista de relevância para a reatividade, o processo de intercalação é uma alternativa ao processo de adsorção, sendo que uma de suas vantagens é uma maior labilidade das moléculas intercaladas ou dos subprodutos formados, uma vez que as moléculas adsorvidas quimicamente, mesmo após terem reagido, podem permanecer ligadas à superfície do mineral (visto que as ligações covalentes são difíceis de serem quebradas)¹⁶⁴.

Uma característica do processo de intercalação é que minerais, tais como os hidróxidos duplos lamelares, podem ser sintetizados concomitantemente ao processo de intercalação ou sofrer um processo de reconstrução após calcinação, sendo que ambos os processos facilitam a inserção das moléculas de interesse^{165,166}.

Portanto, foram apresentadas algumas das principais condições da Terra primitiva e alguns dos componentes que poderiam estar presentes. Muitas destas informações são utilizadas nas discussões subsequentes para descrição do estudo da síntese e interação de HDLs com bases nitrogenadas e o íon tiocianato.

2. OBJETIVOS

A presente tese visou estudar e caracterizar a interação entre HDL de Mg^{2+} e Al^{3+} e biomoléculas no contexto da química prebiótica, analisando sua importância como armazenador, protetor e possível catalisador de reações químicas.

Como objetivos específicos, almejou-se:

Estudar e caracterizar a síntese de HDL em diferentes composições de água do mar, simulando condições da Terra primitiva.

Caracterizar e estudar a intercalação das bases nitrogenadas e do íon tiocianato em HDL.

Estudar a estabilidade térmica dos sistemas HDL + bases nitrogenadas e HDL+SCN⁻.

Avaliar a participação do HDL como protetor das biomoléculas após os tratamentos que simulam condições extremas e relevantes no contexto da astrobiologia.

3. MATERIAL, MÉTODOS E EQUIPAMENTOS

3.1 MATERIAL

Todos os reagentes utilizados neste estudo têm pureza analítica.

Nas sínteses dos HDLs e dos HDLs intercalados com biomoléculas, todos os sais e as biomoléculas utilizadas foram provenientes da Sigma Aldrich com grau de pureza >99% e foram utilizados como recebidos. O HDL, comercialmente adquirido também da Sigma Aldrich, foi utilizado, após processo de calcinação (500 °C por 5 h), na síntese dos sistemas lamelares intercalados com biomoléculas pelo método da reconstrução e foi previamente caracterizado por análise elementar (CHN) e por espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-AES), ver **Tabela 3.1**.

Tabela 3.1 Caracterização do HDL Sigma Aldrich S.A. e seus produtos após calcinação a 500 °C por 5 h.

Amostra	% C*	% N*	% H*	% Mg**	% Al**	Mg/Al
¹ HDL_SA	5,1	0	4,2	22,6	9,3	2,4
² HDL_SA_Calc_2014 ^a	0,6	0	2,3	30,2	13,3	2,3
² HDL_SA_Calc_2015 ^a	0,5	0	2,3	30,3	12,7	2,4
² HDL_SA_Calc_2016 ^a	0,6	0	1,8	32,5	13,6	2,4

*Análise elementar CHN. ** Espectrometria de emissão óptica com plasma – ICP-AES. ¹HDL Sigma Aldrich. ²HDL Sigma Aldrich calcinado a 500°C/5h. ^a HDLs calcinados utilizando a mesma metodologia, mas em anos diferentes.

Já no preparo dos 4 tipos de água do mar sintéticas (AMS) os reagentes utilizados, suas respectivas origens e grau de pureza estão listados na **Tabela 3.2**; os tipos e quantidades de sais utilizados estão listados na **Tabela 3.3**.

Tabela 3.2 Reagentes utilizados no preparo dos 4 tipos de água do mar sintéticas.

Reagente	Fórmula química	Procedência	Pureza / %
Cloreto de sódio	NaCl	Merck	99,6
Cloreto de magnésio	MgCl ₂	Synth	99
Brometo de potássio	KBr	Sigma Aldrich	99
Sulfato de cálcio	CaSO ₄	Synth	99
Ácido bórico	H ₃ BO ₃	Merck	99,8
Iodeto de potássio	KI	Merck	99,5
Cloreto de amônio	NH ₄ Cl	Synth	99,5
Cloreto de estrôncio	SrCl ₂ .6H ₂ O	Sigma Aldrich	99
Cloreto de cálcio	CaCl ₂	Sigma Aldrich	98
Hidróxido de potássio	KOH	Merck	85
Hidróxido de sódio	NaOH	Sigma Aldrich	98
Sulfato de sódio	Na ₂ SO ₄	Sigma Aldrich	99
Sulfato de potássio	K ₂ SO ₄	Sigma Aldrich	99
Sulfato de magnésio	MgSO ₄	Sigma Aldrich	99,5

Tabela 3.3 Composição química das águas do mar sintéticas: 0 Gya⁷⁹; 3,2 Gya hidrotermal⁷⁸; 3,2 Gya⁷⁸; e 4 Gya⁷⁷. Tabela adaptada de Zaia⁸⁰.

Período (Bilhões de anos atrás / Gya)	Composição (g L ⁻¹)	pH
0	NaCl (28,57 g), MgCl ₂ (3,88 g), KBr (0,103 g), CaSO ₄ (1,308 g), K ₂ SO ₄ (0,832 g), H ₃ BO ₃ (0,028 g) e MgSO ₄ (1,787 g)	≈ 8,0
3,2 (Hidrotermal)	NaCl (37,05 g), KBr (0,31 g), KI (0,01 g), NH ₄ Cl (0,61 g), SrCl ₂ (0,04 g), CaCl ₂ (6,26 g), KOH (1,07 g) e NaOH (0,2 g)	≈ 12,0
3,2	NaCl (19,9 g), MgCl ₂ (10,35 g), KBr (0,268 g), KI (0,006 g), NH ₄ Cl (0,273 g), SrCl ₂ (1,205 g), CaCl ₂ (34,12 g) e Na ₂ SO ₄ (0,333 g)	≈ 6,5
4	MgCl ₂ (0,5 g), KBr (0,05 g), K ₂ SO ₄ (0,4 g), MgSO ₄ (15,0 g), CaCl ₂ (2,5 g) e Na ₂ SO ₄ (0,271 g)	≈ 6,0

No preparo de todas as soluções foi utilizada água deionizada (Millipore – Direct-Q 3UV). No caso das soluções utilizadas diretamente nas sínteses e nas lavagens pós sínteses, esta água deionizada foi aquecida e borbulhou-se nitrogênio gasoso, objetivando eliminar ao máximo o gás carbônico dissolvido.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Métodos para síntese de HDL

Os hidróxidos duplos lamelares podem ser produzidos utilizando diferentes métodos de síntese, que podem ser classificados como métodos diretos e indiretos. Dentre os métodos mais utilizados destacam-se como *métodos diretos*: coprecipitação (pH variável ou constante), método do sal-óxido, síntese hidrotérmica, método sol-gel, síntese por hidrólise induzida^{95,110,167,168} e como *métodos indiretos*: troca iônica direta; troca iônica em meio ácido e reconstrução^{169,170}.

Neste trabalho, foram utilizados somente os métodos de síntese por coprecipitação e reconstrução, porque além de serem alguns dos métodos mais populares para sínteses de HDL estes dois métodos exibem algumas condições que podem ter existido na Terra primitiva, por exemplo:

- o método de coprecipitação pode ser relacionado a um sistema tal qual as hidrotermais, que permitem gradientes de concentração de sais inorgânicos, de temperatura e pH. Logo, um ambiente aquoso, que contenha os cátions Al^{+3} , Mg^{+2} ou outros cátions que possam formar HDLs e tenha pH elevado, pode ser propício para a formação de HDL e, estando presentes biomoléculas nesse ambiente, existe a possibilidade de que estas sejam intercaladas nesses minerais;

- já no caso do método por reconstrução, um ambiente prebiótico provável seria um ambiente que tenha sofrido processos de hidratação/desidratação, isto é, que em algum momento

já foi um ambiente aquoso no qual houve a formação do HDL como sugerido no parágrafo acima, em seguida tenha passado por um processo de seca, sendo exposto a altas temperaturas, em torno de 500 °C (por radiação, vulcanismo ou impactos de objetos como meteoritos) e ser novamente hidratado na presença de ânions inorgânicos ou biomoléculas, formando novamente o HDL.

Assim, ambos os métodos de síntese podem ter desempenhado algum papel durante a evolução química na Terra primitiva e nos próximos tópicos, estes dois métodos de síntese serão descritos detalhadamente.

3.2.1.1 Coprecipitação

O método de síntese dos HDL por coprecipitação^{95,110,167} é baseado na adição concomitante dos sais precursores de alumínio e magnésio à uma solução contendo ânions (intercalante) e com o pH ajustado e mantido constante (pH~10) com NaOH (0,2 mol.L⁻¹).

A síntese foi realizada utilizando o aparato mostrado na **Figura 3.1**, que é composto por um balão de três bocas, contendo uma solução do intercalante (ânions carbonato ou biomoléculas) e dois funis de adição, um contendo uma solução de NaOH 0,2 mol.L⁻¹ e outro contendo cloreto de magnésio e cloreto de alumínio. As concentrações de intercalante, MgCl₂ e AlCl₃ são calculadas segundo a estequiometria do HDL (**Fórmula 3.1**) e dependem do volume final esperado. Por exemplo, no caso das sínteses que tinham como objetivo obter 2 g de HDL com carbonato (CO₃⁻²) como produto final, as massas dos sais utilizados foram de: 0,240 g de Na₂CO₃, 2,02 g de MgCl₂ e 0,8 g de AlCl₃. No preparo das soluções de Na₂CO₃ ou das biomoléculas foi utilizada 1,5 vezes a quantidade necessária pela estequiometria do HDL.

Figura 3.1 Esquema para síntese de HDL por coprecipitação.

Fórmula

3.1

na qual:

X = ânion intercalante: íon carbonato (CO_3^{2-}) ou biomolécula com 1 ou 2 cargas negativas)

A **Tabela 3.4** apresenta um resumo das concentrações de intercalantes e sais que foram utilizados nas sínteses de HDL por coprecipitação. Todas as amostras foram sintetizadas em duplicatas. Para manter a temperatura em 50 °C e uma agitação vigorosa foi utilizada uma placa aquecedora com agitação magnética, juntamente com um banho de silicone. O controle do pH foi feito com um eletrodo inserido no balão.

Tabela 3.4 Quantidades de HDL calcinado e dos íons intercalantes utilizados nas sínteses por coprecipitação.

Amostra/ Sigla*	AlCl ₃ .6H ₂ O / mmol	MgCl ₂ .6H ₂ O / mmol	intercalante / mmol	
HDL_CO ₃ _Cop	19,87	6,62	4,97	
HDL_SCN_Cop	18,18	6,06	9,09	
HDL_Ade_Cop	14,77	4,92	7,39	
HDL_Thy_Cop	15,11	5,04	7,55	
HDL_Ura_Cop	15,66	5,22	7,83	
HDL_Ura_2:1_Cop	12,67	6,33	9,5	
HDL_4Gya_Cop	19,87	6,62	Cl ⁻	13,89
			SO ₄ ⁻²	32,21
			BO ₃ ⁻³	0,10
HDL_3,2HGya_Cop	19,87	6,62	Cl ⁻	189,67
			OH ⁻	6,017
			Br ⁻	0,65
			BO ₃ ⁻³	0,00
			I ⁻	0,015
HDL_3,2Gya_Cop	19,87	6,62	Cl ⁻	298,27
			SO ₄ ⁻²	0,58
			Br ⁻	0,562
			I ⁻	0,01
HDL_0Gya_Cop	19,87	6,62	Cl ⁻	142,59
			SO ₄ ⁻²	7,31
			Br ⁻	0,217
			BO ₃ ⁻³	0,11

*As siglas utilizadas representam, respectivamente: mineral sintetizado_ânion intercalado ou tipo de água do mar sintética_método de síntese_pH da síntese.

O balão do sistema acima descrito foi vedado e borbulhou-se com nitrogênio gasoso antes e durante todo o processo. Este procedimento teve como objetivo padronizar a síntese do HDL contendo íons carbonato e também biomoléculas, visando diminuir a quantidade de íons

carbonato (oriundos do CO₂ do ar) dissolvidos nas soluções, os quais têm preferência de intercalação no HDL em relação às biomoléculas.

A síntese foi realizada adicionando-se lentamente as duas soluções contendo os íons Al⁺³ e Mg⁺² sobre a solução contendo os íons de carbonato ou biomoléculas e o pH foi mantido em aproximadamente 10. Após o final da síntese, o sistema foi mantido sob temperatura de 50 °C e agitação por 24 horas. Em seguida o produto obtido foi centrifugado (7800 rpm = 6814 rcf), o sobrenadante foi descartado e ao precipitado foi adicionada água deionizada, livre de CO₂, para ressuspensão do HDL e remoção do excesso de íons carbonato ou biomoléculas da solução. Este procedimento foi realizado 10 vezes para garantir que os íons carbonato ou as biomoléculas não estivessem mais em solução. Após a lavagem, o HDL foi seco em um dessecador na presença de sílica gel por 7 dias, onde ficou armazenado até ser analisado.

As condições experimentais acima descritas resultaram da otimização das seguintes variáveis:

Temperatura - As primeiras sínteses foram realizadas à temperatura ambiente, entretanto, como ocorre uma grande variação nesta temperatura durante um período de 24 horas (tempo da síntese) e alguns trabalhos sugerem que manter a temperatura constante entre 50 e 80 °C resulta em uma melhora dos rendimentos deste método de coprecipitação, a temperatura das sínteses aqui realizadas foi mantida em 50 °C.

Agitação pós-síntese – As primeiras sínteses foram realizadas com somente uma hora de agitação pós-síntese, este tempo foi alterado para 24 horas após o término da síntese, mantendo-se a temperatura em 50 °C e fluxo constante de nitrogênio.

Quantidade de intercalante – Este foi outro fator alterado; nas primeiras sínteses foi utilizada uma quantidade estequiométrica do ânion intercalante (carbonato, adenina ou timina) que

foi modificada para 1,5 vezes a quantidade estequiométrica. Esta estequiometria está relacionada com a fórmula estrutural do HDL, **Fórmula 3.1**.

Água deionizada – No início das sínteses, água somente deionizada (Millipore – Direct-Q 3UV) foi utilizada no preparo de todas as soluções. No entanto, a partir das tentativas e dificuldades encontradas na intercalação das biomoléculas (alta concentração de íons carbonato intercaladas, provavelmente, oriundos do CO₂ do ar), a água deionizada passou a ser aquecida (~100 °C) e borbulhada com nitrogênio gasoso, objetivando eliminar ao máximo o gás carbônico dissolvido.

3.2.1.2 Reconstrução

O método de síntese de HDL por reconstrução utiliza da característica do efeito memória dessa classe de mineral, no qual o HDL contendo íons carbonato intercalados é aquecido, perdendo suas moléculas de água, hidroxilas e carbonato, restando apenas uma mistura de óxidos de magnésio e alumínio¹⁶⁹. Ao ser novamente hidratado em meio básico e na presença de um íon intercalante, por exemplo, as próprias hidroxilas presentes no meio alcalino, o HDL é novamente formado e recupera sua estrutura original, tendo agora um outro intercalante.

Este procedimento inicia-se com a calcinação de 5 g de HDL da Sigma Aldrich a 500 °C por 5 horas em mufla, resultando em uma mistura sólida de óxidos de magnésio e alumínio em um produto, cuja massa é de aproximadamente 55 % da massa original, a **Equação 3.1** ilustra este processo. Em seguida este material é resfriado à temperatura ambiente e armazenado em dessecador até ser utilizado.

Equação 3.1

Para o processo de síntese por reconstrução foi utilizado um balão de fundo redondo, aquecido em banho maria, contendo óleo mineral, por uma placa aquecedora acoplada com agitação magnética e um pHmetro para ajuste do pH da solução (**Figura 3.1**). No balão, foram adicionados os intercalantes (ânions inorgânicos ou biomoléculas) para obtenção de 2 g de HDL (ver **Tabela 3.5**), em seguida, foi adicionada água deionizada decarbonatada até que o volume fosse suficiente para que o eletrodo entrasse em contato com a solução. O pH foi ajustado para 10 com solução de NaOH (0,2 mol.L⁻¹) e em seguida foi adicionado 1,0 g de HDL calcinado; o sistema foi fechado e permaneceu a 50 °C e sob agitação por 24 h.

Figura 3.2 Esquema para síntese de HDL pelo método da reconstrução.

Tabela 3.5 Quantidades de HDL calcinado e dos íons intercalantes utilizados nas sínteses por reconstrução.

Amostra / sigla*	Massa HDL calcinado / g	Ânion Intercalante# / mmol
HDL_CO ₃ _Rec	1,12	CO ₃ ⁻² 5,56
HDL_SCN_Rec	1,12	SCN ⁻ 10,18
HDL_Ade_Rec	1,12	Ade ⁻ 8,27
HDL_Thy_Rec	1,12	Thy ⁻ 8,46
HDL_Ura_Rec	1,12	Ura ⁻ 8,77
HDL_4Gya_Rec	1,12	Cl ⁻ 13,89
		SO ₄ ⁻² 32,21
		BO ₃ ⁻³ 0,10
HDL_3,2HGya_Rec	1,12	Cl ⁻ 189,67
		OH ⁻ 6,017
		Br ⁻ 0,65
		I ⁻ 0,015
HDL_3,2Gya_Rec	1,12	Cl ⁻ 298,27
		SO ₄ ⁻² 0,58
		Br ⁻ 0,562
		I ⁻ 0,01
HDL_0Gya_Rec	1,12	Cl ⁻ 142,59
		SO ₄ ⁻² 7,31
		Br ⁻ 0,217
		BO ₃ ⁻³ 0,11

*As siglas utilizadas representam, respectivamente: mineral sintetizado_ânion intercalado ou tipo de água do mar sintética_método de síntese_pH da síntese.

#No caso das diferentes AMS, os ânions descritos são os que podem ser intercalados.

Após o final da síntese, o produto obtido foi centrifugado (7800 rpm = 6814 rcf), o sobrenadante foi descartado e ao precipitado foi adicionada água deionizada para ressuspensão do HDL e remoção do excesso dos íons carbonato ou das biomoléculas da solução. Este procedimento foi realizado 10 vezes para garantir que os íons carbonato e as biomoléculas não estivessem mais

em solução. Após a lavagem, o HDL foi seco em dessecador sob vácuo por 7 dias, onde ficou armazenado até ser analisado. Todas as amostras foram sintetizadas em duplicatas.

3.2.2 Síntese de HDL em diferentes composições de água do mar

A composição química e a quantidade dos sais que compõem os 4 tipos de água do mar sintéticas (AMS) utilizadas neste estudo são mostradas na **Tabela 3.3** e os respectivos sais foram adicionados na mesma ordem em que são citados, para preparo de 1 litro de cada AMS.

Para cada uma das composições de água do mar foram realizadas, no mesmo dia, duas sínteses de HDL, uma pelo método da reconstrução e outra por coprecipitação. Tanto a síntese por coprecipitação quanto por reconstrução, foram realizadas conforme descrito, respectivamente, nos tópicos **3.2.1.1** e **3.2.1.2**, com a substituição das soluções contendo ânions carbonato ou biomoléculas por 250 mL de cada uma das soluções de AMS e o pH dessas soluções foi ajustado para o valor de, aproximadamente, 10 com solução de NaOH ($0,2 \text{ mol.L}^{-1}$) ou HCl ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$). O restante do procedimento seguiu exatamente como descrito nos tópicos **3.2.1.1** e **3.2.1.2**, e os produtos obtidos foram secos em dessecador sob vácuo por 7 dias, onde permaneceram armazenados até serem analisados. Todas as amostras foram sintetizadas em duplicatas.

Além disso, uma alíquota (500 mL) de todas os quatro tipos de água do mar sintéticas foi submetida às mesmas condições de síntese dos HDL (pH, temperatura, tempo de agitação, lavagens por centrifugação e secagem), e os produtos foram utilizados como brancos/padrões para avaliar a influência das condições de síntese nas respectivas AMS. Com exceção da AMS simulando 3,2 bilhões de anos (3,2 Gya) hidrotermal, que não formou precipitados após o processo de síntese e teve sua solução liofilizada, todas as demais composições de AMS formaram

precipitados, que passaram pelo processo de lavagem e foram secos em dessecador sob vácuo por 7 dias, onde ficaram armazenados até serem analisados.

3.2.3 Sínteses dos sistemas HDL/biomoléculas

Os experimentos de intercalação das biomoléculas (adenina (Ade), timina (Thy) e uracila (Ura). Também foram realizados experimentos visando a intercalação de íons tiocianato (SCN^-), que apesar de não serem propriamente uma biomolécula, são utilizados como blocos construtores de biomoléculas em muitos processos. Em todos os casos, as sínteses ocorreram por coprecipitação (3.2.1.1) e reconstrução (3.2.1.2), e um resumo das sínteses realizadas estão resumidos nas **Tabela 3.4** e **Tabela 3.5**, respectivamente.

Na tentativa de resolver o impasse sobre a intercalação das bases nitrogenadas e do íon tiocianato, foi realizado um experimento, aqui denominado lavagem água e sal, no qual uma alíquota de 200 mg de cada um dos sistemas HDLs aqui sintetizados foi lavada com duas soluções diferentes, uma de água deionizada e descarbonatada e outra de uma solução 0,5 mol.L⁻¹ de Na₂CO₃. Em seguida, foram agitadas por 24 h, no caso das amostras submetidas à solução salina, o sobrenadante foi descartado e ao precipitado foi adicionada água deionizada para ressuspensão do HDL e remoção do excesso dos íons carbonato ou das biomoléculas/tiocianato da solução. Este procedimento foi realizado 10. Após a lavagem, o HDL foi seco em dessecador sob vácuo por 7 dias, onde ficou armazenado até ser analisado.

3.2.4 Estudo da estabilidade dos sistemas HDL/biomoléculas às condições extremas

Os HDLs sintetizados foram submetidos a algumas condições extremas, tais como: alta temperaturas, ciclo de hidratação/desidratação, radiação UV e radiação ionizante.

3.2.4.1 Simulação de temperatura

O experimento foi realizado utilizando 300 mg de cada amostra sólida, colocadas em um béquer (25 mL) e aquecidos em uma estufa (Tecnal TE393/I) a 70 °C por 15 dias sem controle da atmosfera.

3.2.4.2 Simulação de radiação UV

Os experimentos foram realizados utilizando uma alíquota de amostra sólida acondicionada em porta amostra de alumínio, com diâmetro de aproximadamente 2 mm, sobre um recipiente de vidro, mantido à temperatura constante de 20 °C com o auxílio de banho termostático (Quimis Q214M3). O sistema inteiro foi levado a uma câmara com as lâmpadas UV-C Phillips (λ = 254 nm) e irradiado por 10 dez dias seguidos com uma dose total de 3007 J / cm², determinada com um radiômetro Vilber Lourmat RMX-3W.

3.2.4.3 Simulação de radiação ionizante

A exposição à radiação gama (Cobalto-60) foi realizada no Centro de Tecnologia das Radiações do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN. Foi utilizado um irradiador Gama Multipropósito, ⁶⁰Co. As doses e taxas de irradiação que foram utilizadas nos experimentos são listadas na **Tabela 3.6** e foram estimadas tanto pela posição da amostra no irradiador quanto por dosímetros PMMA (polimetilmetacrilato).

Tabela 3.6 Parâmetros da simulação de irradiação por raios gama, utilizados no estudo dos sistemas HDLs + ânions.

Amostras	Dose total / kGy	Taxa da dose / kGy/min
Ânions puros	10	0,2
HDL + Ânions	100	0,2

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Todas as análises espectroscópicas foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM) do Instituto de Química da USP; as análises de difratometria de raios X e termogravimétricas foram realizadas no Laboratório de Sólidos Lamelares (LabSoL), sob supervisão da Prof.^a Dra. Vera R. L. Constantino e as análises elementares foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da USP.

3.3.1 Análise elementar

A análise elementar de todas as amostras foi realizada na Central Analítica do Instituto de Química da USP. A concentração dos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio foi analisada por combustão em instrumento Perkin-Elmer CHN 2400. No caso dos demais elementos as amostras foram previamente dissolvidas em solução de ácido nítrico 1 % (v/v) e as análises foram feitas por espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado, ICP-AES (Spectro Analytical Instruments Ciros CCD).

3.3.2 Difratometria de raios X

Os difratogramas de raios X de todas as amostras foram obtidos em difratômetro Rigaku Miniflex e a fonte geradora de raios X utilizada foi um ânodo de cobre ($K\alpha = 1,542 \text{ \AA} / 8,047 \text{ keV}$). A tensão utilizada foi de 30 kV e a corrente de 15 mA. A varredura foi realizada entre 3 e 70° com passos de 0,02° por segundo.

3.3.3 Espectroscopia

3.3.3.1 FT-Raman

Foi utilizado o instrumento Bruker RFS-100/S, equipado com detector de Germânio resfriado com nitrogênio líquido. Os espectros foram obtidos com resolução de 4 cm^{-1} utilizando um laser de $\text{Nd}^{3+}/\text{YAG}$ para emissão de radiação com comprimento de onda de 1064 nm.

3.3.3.2 Microscopia Raman

Foi empregado um microscópio Raman Renishaw inVia Reflex, acoplado a um microscópio Leica DM2500 M. Este equipamento é dotado de detector CCD (600x400 pixels, Andor) resfriado termoeletricamente. Foram empregadas nas análises as linhas laser de comprimento de onda 632,8 nm (He-Ne, Renishaw) e 785 nm (laser de diodo, Renishaw) e usou-se rede de difração de 1200 linhas/mm.

3.3.3.3 FTIR

Os espectros FTIR foram obtidos com um espectrômetro Bruker Alpha que possui óptica de KBr e detector DTGS, utilizando o acessório para ATR Platinum (Bruker) de uma única

reflexão e com cristal de diamante; a resolução utilizada foi de 4 cm^{-1} e tipicamente 512 espectros foram co-adicionados.

3.3.4 Termogravimetria

As análises termogravimétricas (TGA) e análise térmica diferencial ou calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas utilizando um equipamento TGA/DSC - Netzsch 490 PC com espectrômetro de massas acoplado (Aeolos QMS 403C). As medidas foram realizadas utilizando ar sintético como gás de purga com uma vazão de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e a faixa de aquecimento foi da temperatura ambiente até $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos da interação de biomoléculas com o hidróxido duplo lamelar. São também discutidas as sínteses de HDL em condições prebióticas, os processos de intercalação do íon tiocianato, das biomoléculas em HDLs e em seguida os resultados dos sistemas HDL/biomoléculas submetidos a simulações em diferentes condições extremas.

4.1 SÍNTESE DE HDL EM DIFERENTES COMPOSIÇÕES DE ÁGUA DO MAR

A síntese de HDLs constituídos por Mg^{2+} e Al^{3+} é, normalmente, realizada em elevados valores de pH ($\geq 9,5$), sob temperaturas maiores do que 50 °C e submetidas a forte agitação mecânica^{96,100,167}. Essas condições são muito semelhantes às encontradas em ambientes hidrotermais, como discutido no **Capítulo 1.2.4**, que tem sido apontados como um dos principais ambientes nos quais a evolução química pode ter ocorrido^{53,54}. Dessa maneira, o estudo da síntese de HDLs em diferentes composições de águas do mar sintéticas (AMS), que representam diferentes Eras geológicas da Terra, somadas aos parâmetros característicos de síntese deste mineral, visam mimetizar ambientes hidrotermais primordiais.

Antes de iniciar a discussão dos resultados, algumas reflexões serão feitas em relação à síntese de HDL, às diferentes composições de água do mar (ver **Tabela 3.3**) e sobre os resultados esperados, por exemplo: i) ocorrerá a formação do HDL nestas condições experimentais? Se sim, poderá ocorrer a formação de outros produtos? Estas questões são relevantes, principalmente devido às diferentes composições de águas do mar que contém diversos cátions, tais como os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , que poderiam concorrer com o magnésio na formação do HDL por coprecipitação, e o próprio íon Mg^{2+} , uma vez que este cátion está presente em excesso em 3 das 4 composições de

AMS utilizadas. De forma semelhante, surge a dúvida ii), qual dos ânions (ao todo são 6 diferentes ânions) terá preferência para estabilizar as lamelas do HDL? Além da concorrência por um lugar na estrutura do HDL o excesso de íons altera a força iônica do meio reacional, gerando o questionamento iii), como esta alteração pode influenciar na formação do mineral almejado? Outra dúvida que ocorre, naturalmente, sobre o presente sistema diz respeito ao questionamento iv): qual método de síntese obterá maior êxito na síntese de HDL nas diferentes composições de AMS? Além disso, a partir de uma visão otimista, na qual ocorrerá a formação do HDL, pode-se refletir sobre v), quais seriam a importância e as implicações desse resultado para a química prebiótica? Em suma, estes questionamentos visam facilitar e nortear as discussões que vêm a seguir e não necessariamente terão uma resposta definitiva ou conclusiva, podendo inclusive gerar novas indagações sobre estes sistemas aqui estudados.

Os resultados obtidos por difratometria de raios X (XRD - *X ray diffraction*) mostram que houve a formação de HDL nas 4 composições de água do mar sintética e em ambos os métodos de síntese utilizados. Na **Figura 4.1** pode-se observar os picos $d_{(001)}$ [(003) e (006)] e $d_{(011)}$ [(012) e (015)] com respectivos valores, aproximados, de 2θ 11° , 22° , 35° e 46° , que são característicos de HDLs e estão relacionados ao empilhamento das lamelas na direção do eixo cristalográfico c e com o padrão de empilhamento das lamelas. Além desses picos, também pode-se observar o pico em, aproximadamente, 2θ 60° que é referente ao plano $d_{(110)}$, o qual está relacionado ao parâmetro de rede, a_0 , obtido a partir de equação $a_0=2d(110)$, e corresponde à distância entre os dois cátions metálicos da estrutura dos HDLs¹²⁹.

De maneira geral, o perfil dos difratogramas apresentados na **Figura 4.1** está de acordo com o esperado para os HDLs de magnésio e alumínio com simetria romboédrica^{94,97}. No entanto, comparando estes resultados quanto ao método de síntese e as quatro diferentes composições de

AMS, os picos característicos dos HDLs observados apresentam diferentes intensidades, deslocamentos em relação aos valores de 2θ e larguras a meia altura (FWHM, *full width at half maximum*), que podem ser analisados em relação a defeitos estruturais dos HDLs. Apesar do alargamento de picos nos difratogramas de raios X ser sempre associado ao tamanho do cristalito e a equação de Scherrer ser amplamente empregada para a obtenção desse tamanho, outros fatores relacionados a defeitos estruturais também causam o mesmo efeito¹⁷¹, daí a importância em diferenciá-los. Dentre os defeitos mais comuns estão as falhas de empilhamento, a interestratificação e a turbostraticidade^{172,173}.

Figura 4.1 Difratogramas de raios X para os HDL sintetizados em 4 diferentes composições de água do mar sintética. Em destaque temos: (---) os principais planos de reflexão dos HDL presentes nestas amostras.

Os HDLs podem ser classificados como tendo 3 polítipos principais, $3R_1$, 2H e 1H relacionados aos tipos de sequência do empilhamento das lamelas⁹⁷. Sendo o polítipo $3R_1$ um sistema romboédrico, com o parâmetro “c” da célula hexagonal igual a três vezes o espaçamento basal, pertencendo ao grupo espacial $R\bar{3}m$, os outros polítipos são o 2H e 1H, que tem um sistema hexagonal, com “c” igual a duas vezes e uma vez o espaçamento basal, respectivamente. Os polítipos 2H e 1H estão relacionados com uma variedade de HDLs altamente hidratados^{94,97}. Recentemente, um polítipo $3R_2$ foi reportado para HDL de magnésio e alumínio sintetizados por tratamento hidrotermal dos seus respectivos óxidos¹⁷⁴.

Dados de simulação publicados na literatura¹⁷⁵ mostram que para um HDL de Mg/Al = 2,0 a presença de falhas de empilhamento (diferentes sequências de empilhamento ou polítipos) não afeta as linhas (00l) nem o dublete nítido e fino entre 2θ 60 e 62° atribuídos aos planos (11l), mas aparecem no XRD como picos assimétricos entre 2θ 30 e 55° [planos referentes às reflexões (h0l) e (0kl)].

A interestratificação surge da formação de hidróxidos com estruturas unitárias, por exemplo os hidróxidos $Mg(OH)_2$ e $Al(OH)_3$, precipitados concomitantemente aos HDLs levando à variação na distância de repetição ao longo da direção de empilhamento (eixo c). A interestratificação afeta diretamente os planos (00l), principalmente em relação à largura desses picos¹⁷².

Em relação à turboestratificação ou desordem turbostrática, esta emerge da orientação aleatória de sucessivas lamelas de HDLs na direção de empilhamento, sendo que, mesmo baixas porcentagens desta desordem geram um drástico alargamento das reflexões (0kl) e adicionalmente afetam o plano (113)¹⁷².

Neste contexto, analisando os difratogramas da **Figura 4.1** pode-se inferir em relação à interestratificação, que as amostras HDL_4Gya_Cop (4.1a), HDL_4Gya_Rec (4.1e), HDL_0Gya_Cop (4.1d) e HDL_3,2Gya_Cop (4.1c) apresentam picos mais largos em relação aos demais HDLs, o que evidencia um efeito de interestratificação maior nestas amostras. Tal efeito está de acordo com discussões subsequentes, que mostram que todos os HDLs aqui formados, com exceção do sintetizado em AMS 3,2Gya_Hidro, foram formados concomitantemente com a brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

O efeito turbostrático pode ser observado em maior ou menor grau nos HDLs da **Figura 4.1**, com exceção dos HDL_3,2Gya_Hidro_Cop (4.1b), HDL_3,2Gya_Cop (4.1c) e HDL_0Gya_Cop (4.1d), todos os demais apresentaram deformação, alargamento ou mesmo desaparecimento do pico (113), indicando que estas amostras podem ter suas lamelas distribuídas aleatoriamente em relação ao eixo c.

Já no caso das falhas de empilhamento (*stacking fault*), foi possível observar este efeito em todas as amostras na **Figura 4.1.**, devido a assimetria dos picos referentes às reflexões (h0l) e (0kl), na região de 2θ entre 30 e 55°, indicando que estes HDLs têm diferentes sequências de empilhamento.

Além dos picos característicos dos HDLs, todos os difratogramas apresentados na **Figura 4.1** mostram outros picos; isto significa que outras fases minerais foram formadas durante o processo de síntese. Para identificar estas outras fases presentes nos difratogramas dos HDLs, foram utilizados os resultados de XRD dos sólidos obtidos a partir da AMS submetidas às mesmas condições sintéticas dos HDLs (temperatura, pressão, pH, tempo de agitação e processos de lavagem). Nestas condições, ocorreu a precipitação de um sólido branco nos produtos obtidos após o processo de lavagem, com exceção da amostra H₂Omar_3,2Gya_Hidro, que não precipitou após

a síntese e para obter uma alíquota sólida dos sais em solução foi realizada liofilização da solução após o final do processo.

Os produtos formados por precipitação a partir das AMS submetidas às condições acima descritas foram estudados por XRD e os resultados são mostrados na **Figura 4.2**; na **Tabela 4.1** é apresentado um resumo das fases minerais encontradas junto com o HDL.

Tabela 4.1 Fases minerais identificadas por difratometria de raios X.

Amostra	Mineral	Fórmula
H ₂ Omar_0Gya	Brucita	Mg(OH) ₂
H ₂ Omar_3,2Gya	Brucita	Mg(OH) ₂
H ₂ Omar_3,2Gya_Hidro	Halita e Silvita	NaCl e KCl
H ₂ Omar_4Gya	Brucita	Mg(OH) ₂

Figura 4.2 Difratogramas de raios X obtidos para as amostras de águas do mar sintéticas, para quatro Eras, após tratamento nas mesmas condições das respectivas sínteses dos HDLs.

Dentre as fases minerais formadas nas AMS após processo de síntese, a brucita - $\text{Mg}(\text{OH})_2$, foi formada em 3 das 4 amostras; este mineral é precursor de HDLs (ver **Capítulo 1.3.1**). Este fato pode ter ocorrido devido a três fatores associados: o excesso de íons magnésio na composição das águas do mar 0, 3,2 e 4 Gya (1,35 g, 2,64 g e 3,16 g de Mg^{2+} respectivamente, para $\text{H}_2\text{Omar}_0\text{Gya}$, $\text{H}_2\text{Omar}_{3.2\text{Gya}}$ e $\text{H}_2\text{Omar}_{4\text{Gya}}$), o alto valor do pH da síntese e também ao baixo valor do produto de solubilidade da brucita ($K_{\text{PS}}=5,6 \times 10^{-12}$). Assim, é esperado que nestas condições tenha ocorrido a formação desse mineral concomitantemente à dos HDLs. No caso da $\text{H}_2\text{Omar}_{3,2\text{Gya_Hidro}}$ que não contém magnésio em sua composição, foram identificados, após liofilização, os minerais halita (NaCl) e silvita (KCl), ambos com alta solubilidade em meio aquoso. Esta precipitação, apesar de ter sido forçada via liofilização, foi realizada visando fornecer informações sobre as fases que poderiam formar-se para essa composição de água do mar.

A **Tabela 4.2** apresenta alguns dados dos HDLs sintetizados, como valores de espaçamento interlamelar e a proporção dos cátions Mg/Al contidos nestas amostras. Os valores de espaçamentos mostrados não apresentaram diferenças, sendo os menores e maiores espaçamentos, respectivamente, 3,0 Å ($\text{HDL}_{3,2\text{Gya_Hidro_Rec}}$ e $\text{HDL}_{3,2\text{Gya_Rec}}$) e 3,5 Å ($\text{HDL}_{4\text{Gya_Rec}}$).

Tabela 4.2 Espaçamentos interlamelares $d_{(003)}$ obtidos a partir de difratometria de raios X e proporção de Mg:Al dos HDLs sintetizados nas quatro composições de água do mar.

Amostras	Método de síntese	2 θ	$D_{(003)} / \text{\AA}$	Distância interlamelar	Mg/Al
HDL_0Gya	Cop	10,9	8,1	3,3	3,9
	Rec	11,1	8,0	3,2	3,3
HDL_3,2Gya	Cop	11,1	8,0	3,2	6,1
	Rec	11,4	7,8	3,0	3,7
HDL_3,2Gya_Hidro	Cop	11,1	8,0	3,2	3,0
	Rec	11,4	7,8	3,0	2,1
HDL_4Gya	Cop	11,0	8,0	3,2	6,0
	Rec	10,6	8,3	3,5	3,3

*Valores obtidos após subtração da espessura da lamela, 4,77 Å^{99,100}.

Em relação aos valores das proporções entre os cátions obtidas, pode-se notar que alguns valores estão muito distantes da proporção esperada, Mg/Al de 3. Esta foi a proporção calculada para a síntese por coprecipitação do HDL_CO₃ utilizado no processo de calcinação. Mesmo no caso dos HDLs sintetizados na presença da AMS de 3,2Gya_Hidro, que não possui o íon magnésio em sua composição, houve o único valor menor que a proporção esperada, ocorrida na amostra HDL_3,2Gya_Hidro_Rec. No caso dos valores obtidos da proporção Mg/Al superiores ao esperado, já foi mostrado que nos HDLs sintetizados na presença de H₂Omar_0Gya, H₂Omar_3.2Gya e H₂Omar_4Gya ocorreu a precipitação de brucita, logo, esse excesso de íons Mg²⁺ é explicado pela presença desse mineral. O que essas três composições de AMS tem em comum é a alta quantidade de íons Mg²⁺ em suas composições conforme dados mostrados na **Tabela 3.3**.

Outra informação que os dados da proporção de Mg:Al mostram é que, os HDLs sintetizados via coprecipitação forneceram valores maiores do que os obtidos por reconstrução,

indicando maior presença de magnésio nessas amostras (**Tabela 4.2**). Este fato pode estar relacionado ao fato de que na síntese por reconstrução os cátions participantes da estrutura dos HDLs já estão interligados na forma do óxido misto de magnésio e alumínio enquanto via coprecipitação todos os íons estão livres na solução. Este fato também pode ser corroborado pelos dados de XRD mostrados na sequência da discussão, no difratograma do HDL_4Gya_Cop que os picos da brucita são mais intensos do que os do próprio HDL formado, diferentemente do que ocorre no HDL_4Gya_Rec.

Após identificar as fases adicionais formadas nas AMS submetidas às condições de síntese, serão analisados os resultados de difratometria de raios X da formação dos HDLs em cada uma das composições de AMS utilizadas (**Figura 4.3 a Figura 4.6**).

Nos difratogramas da **Figura 4.3**, os HDLs sintetizados por coprecipitação e reconstrução em água do mar sintética com composição atual (H₂Omar_0Gya) apresentam os picos d_{001} (003), (006), (012) e (015) com respectivos valores de 2θ 11,1°, 22,3°, 34,9° e 45,8° para o HDL_0Gya_Cop e 2θ 11,2°, 23,1°, 34,4° e 46,5° para o HDL_0Gya_Rec, que são característicos dos HDLs. Observando a largura dos picos à meia altura, pode-se afirmar que o HDL obtido por coprecipitação apresentou melhor cristalinidade e um maior grau de empacotamento do que o HDL obtido por reconstrução. A partir dos valores de 2θ para o plano (003) e utilizando a Lei de Bragg ($n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$) calculou-se o espaçamento interlamelar dessas duas amostras, obtendo-se os valores de 8,1 e 8,0 Å, respectivamente. Este procedimento foi utilizado para o cálculo do espaçamento interlamelar das demais amostras e são apresentados na **Tabela 4.2**.

Figura 4.3. Difrátogramas de raios X obtidos para as amostras de água do mar 0Gya (composição atual) e para os HDLs sintetizados na sua presença, por coprecipitação e reconstrução.

Além da formação do HDL_0Gya_Cop e HDL_0Gya_Rec, nos difratogramas mostrados na **Figura 4.3** podem-se observar picos referentes à brucita em 2θ 19° , 38° , 51° , 59° , 62° e 68° , os quais têm baixa intensidade e picos alargados, indicando baixa cristalinidade em relação aos picos do HDL. Este mineral foi identificado a partir da correlação dos seus picos característicos com o banco de dados do difratômetro Rigaku Miniflex. Xu e Lu¹⁷⁶ estudaram a formação de HDLs na presença de NaCl ou NaHCO₃ via síntese hidrotermal a partir dos óxidos de magnésio e alumínio, e observaram que ocorre a formação de outras fases além dos respectivos HDLs e dentre estas fases encontram-se a brucita – Mg(OH)_{2(s)} e o óxido de magnésio - MgO_(s). Eles observaram ainda que, aumentando a proporção inicial MgO:Al₂O₃ de 2:1 para 6:1 ocorre um aumento da presença de brucita e uma diminuição da cristalinidade do HDL formado¹⁷⁶.

Os difratogramas de raios X dos HDLs sintetizados na presença de água do mar com composição química de 3,2 bilhões de anos atrás ($H_2Omar_{3.2Gya}$) são mostrados na **Figura 4.4**. De maneira geral, os resultados são semelhantes aos obtidos para os HDLs em H_2Omar_{0Gya} (**Figura 4.3**), também mostrando que a amostra HDL_3.2Gya_Cop apresenta maior cristalinidade do que a obtida por reconstrução; outra semelhança é que além dos picos característicos dos HDLs foram observados os picos referentes à presença de brucita, sendo que nos difratogramas dos HDLs obtidos em $H_2Omar_{3.2Gya}$ os picos da brucita são mais intensos, mesmo quando comparados aos demais HDLs sintetizados em outras composições de água do mar (**Figura 4.4**). Em relação ao espaçamento interlamelar, os dados da **Tabela 4.2** mostram que o valor de espaçamento interlamelar da amostra HDL_3,2Gya_Rec é levemente menor do que o obtido via coprecipitação (7,8 e 8,0 Å, respectivamente).

Figura 4.4. Difratogramas de raios X obtidos para as amostras de água do mar 3,2Gya (composição de 3,2 bilhões de anos atrás) e para os HDLs sintetizados na sua presença por coprecipitação e reconstrução.

As sínteses de HDLs realizadas na presença de água do mar com composição de 3,2 bilhões de anos atrás provenientes de ambientes hidrotermais (H₂Omar_3.2Gya_Hidro) apresentaram resultados de XRD diferentes dos obtidos para as duas amostras anteriormente discutidas (H₂Omar_0Gya e H₂Omar_3.2Gya). A principal diferença foi que os difratogramas das amostras de HDL sintetizadas em H₂Omar_3.2Gya_Hidro apresentados na **Figura 4.5**, mostram apenas os picos de difração característicos dos HDLs e não ocorre o aparecimento de outras fases minerais, assim como ocorreu para esta composição de água do mar pura (H₂Omar_3,2Gya), na qual não houve precipitação após o tratamento e somente após liofilização foram identificados os minerais halita (NaCl) e silvita (KCl), como pode ser observado na **Figura 4.5**.

Considerando os valores de intensidade (1142 e 1161 cps) e largura dos picos a meia altura (2θ 0,525° e 0,610°) dos HDLs obtidos por coprecipitação e reconstrução na **Figura 4.5** pode-se dizer que os produtos obtidos, tanto por coprecipitação quanto por reconstrução, apresentaram cristalinidades similares. No entanto, os valores dos espaçamentos interlamelares apesar de serem próximos, são ligeiramente menores para o HDL obtido via coprecipitação do que para o obtido via reconstrução (7,8 e 8,0 Å), valores idênticos aos observados para o sistema HDL_3,2Gya, discutido anteriormente (**Tabela 4.2**).

Figura 4.5. Difrátogramas de raios X obtidos para as amostras de água do mar 3,2Gya_Hidro (liofilizada) e para os HDLs sintetizados na sua presença por coprecipitação e reconstrução.

A **Figura 4.6** mostra os resultados de XRD dos HDLs sintetizados na presença de água do mar, cuja composição química remete a 4 bilhões de anos atrás (H₂Omar_4Gya). Nota-se que ocorre a presença dos picos característicos do HDL, além de picos atribuídos à brucita, mas a intensidade dos picos dos HDLs (coprecipitado ou reconstruído) é menor do que as intensidades das outras amostras discutidas anteriormente, o que implica diretamente em uma baixa cristalinidade desses HDLs obtidos na presença de H₂Omar_4Gya. Outra informação que pode ser obtida a partir do difratogramas da **Figura 4.6**, é que os picos característicos da brucita (2θ 19°, 38°, 51° e 59°) tem uma intensidade relativa maior nessas amostras do que nos demais HDLs obtidos nas outras composições de AMS, fato observado principalmente para o HDL_4Gya_Cop.

Como mostrado na **Tabela 4.2**, o valor do espaçamento interlamelar do HDL_4Gya_Rec (3,5 Å) é o maior valor, quando comparado aos obtidos nas demais composições

de água do mar, isso pode indicar que além dos ânions, moléculas de água também estão intercaladas.

Figura 4.6. Difractogramas de raios X obtidos para as amostras de água do mar 4Gya (composição de 4bilhões de anos atrás) e para os HDLs sintetizados na sua presença por coprecipitação e reconstrução.

Uma análise geral dos resultados de difratometria de raios X confirma que houve a formação dos HDLs, via coprecipitação e reconstrução, em todas as composições de água do mar sintéticas e que, com exceção dos HDLs sintetizados na presença da AMS que representa 3,2Gya_Hidro, todas as demais sínteses mostraram a presença de outros minerais, principalmente brucita.

Os resultados obtidos por análise termogravimétrica (TGA) são mostrados na **Figura 4.7** e **Figura 4.8**, respectivamente, para os HDLs obtidos por coprecipitação e reconstrução. Estas análises visaram estudar a estabilidade térmica destes HDLs sintetizados, relacionando o método de síntese e as diferentes composições de AMS em que foram obtidos.

Para os HDLs sintetizados via coprecipitação e reconstrução, as curvas de TGA mostradas na **Figura 4.7** e **Figura 4.8** apresentam de maneira geral, três etapas de perda de massa. As faixas de temperatura de cada uma destas etapas foram de 30 a 282 °C (desidratação), 248 a 527 °C (desidroxilação e descarbonatação) e 873 a >1000 °C (perda de SO₂), e são mostradas para cada uma das amostras na **Tabela 4.3**, na qual também são apresentados os valores de perda de água para estas amostras.

Tabela 4.3. Dados da análise termogravimétrica para os HDLs sintetizados por coprecipitação e reconstrução, na presença das AMS.

Amostras		Perda de H ₂ O (etapa 1) / %	Faixa de temperatura		
			Etapa 1 / °C	Etapa 2 / °C	Etapa 3 / °C
Coprecipitação	HDL_0Gya	12	30 – 257	282 – 466	–
	HDL_3,2Gya	11,1	30 – 262	272 – 449	–
	HDL_3,2Gya_Hidro	15,1	30 – 263	282 – 471	–
	HDL_4Gya	14	30 – 279	318 – 527	873 – >1000
Reconstrução	HDL_0Gya	10,7	30 – 257	248 – 504	895 – >1000
	HDL_3,2Gya	10,7	30 – 250	280 – 441	–
	HDL_3,2Gya_Hidro	13,6	30 – 260	272 – 464	–
	HDL_4Gya	9,4	30 – 282	291 – 489	890 – >1000

A **Figura 4.7** e a **Figura 4.8** ilustram os dados mostrados na **Tabela 4.3** para a etapa 1, nesta etapa ocorreu a perda de água adsorvida ou intercalada dos HDLs^{94,99,129}, e não houve diferença significativa quanto à faixa de temperatura de perda de água para os HDLs, independentemente do método de síntese ou da composição de AMS. No entanto, em relação à quantidade de água perdida houve algumas diferenças, primeiro entre as duas metodologias, porque foram observadas perdas de água menores para todos os HDLs sintetizados por reconstrução. Considerando a estequiometria de um HDL tipo hidrotalcita, Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O, são

esperados, aproximadamente, 12% de água neste mineral^{194,99,129}. No caso dos HDLs sintetizados na presença das AMS 0Gya e 3,2Gya os valores obtidos estão muito próximos ao esperado para a hidrotalcita.

Outras diferenças significativas ocorreram, para os HDLs sintetizados em AMS 3,2Gya_Hidro e 4Gya. No primeiro caso, não houve diferença entre os dois métodos utilizados, o que chamou a atenção foi a quantidade de água perdida 15,1 % e 13,6 %, respectivamente, para coprecipitação e reconstrução. Já no caso dos HDLs sintetizados na presença de AMS 4Gya ocorreu uma grande diferença entre os dois métodos utilizados: por coprecipitação foi observada uma perda de 14 % de água, um dos três maiores valores de perda de água, enquanto que o HDL sintetizado por reconstrução teve apenas 9,4 % de água perdida, o menor valor observado entre todos os HDLs sintetizados.

Figura 4.7. Resultados de análise termogravimétrica, DTG e espectrometria de massas dos HDLs sintetizados por coprecipitação na presença das diferentes composições de AMS.

A etapa 2 é caracterizada pela perda conjunta das hidroxilas e, geralmente, do ânion intercalante nos HDLs^{94,97,99}, como é o caso dos ânions NO_3^- e CO_3^{2-} intercalados em Mg-Al-HDL que são perdidos entre 200 e 450 °C¹⁰⁰. No caso dos HDLs aqui estudados ocorreu a perda simultânea das hidroxilas e do intercalante (principalmente íons CO_3^{2-}) na faixa de 250 a 527 °C como pode ser observado na **Figura 4.7** e **Figura 4.8**, assim como na **Tabela 4.3**. Destas amostras, três se destacam por apresentarem suas perdas em temperaturas mais elevadas, são elas,

HDL_0Gya_Rec, HDL_4Gya_Cop e HDL_4Gya_Rec. São também estas amostras que apresentaram uma perda de massa entre 870 – 1000 °C (etapa 3), que os dados de espectrometria de massas mostraram ser devido à perda de $\text{SO}_{2(g)}$, indicando, portanto, que nestas amostras existem, tanto íons carbonato quanto sulfato intercalados. Vale ressaltar que, com exceção da AMS 3,2Gya_Hidro, todas as demais possuem ânions SO_4^{2-} em suas composições, 0Gya (2,81 g), 3,2Gya (0,23 g) e 4Gya (12,38 g), assim, já seria esperado que este ânion estivesse intercalado, sobretudo nas AMS 0Gya e 4Gya, devido à grande quantidade de ânions sulfato nessas composições.

Uma hipótese para esta maior estabilidade das amostras HDL_0Gya_Rec, HDL_4Gya_Cop e HDL_4Gya_Rec é feita com base na estabilização das lamelas de HDLs feita pelos íons sulfato, que por meio da atração eletrostática manteria as lamelas do HDL estáveis por um faixa maior de temperatura, dificultando a saída de $\text{CO}_{2(g)}$ do espaço interlamelar. Esta hipótese baseia-se no fato de que além da perda do CO_2 (g) em maiores temperaturas, também a desidroxilação ocorreu a maiores temperaturas, indicando que a estrutura das lamelas pode ter sido mantida em valores maiores de temperatura. Constantino e Pinnavaia¹⁰⁰ estudaram a intercalação de diferentes ânions em HDL-Mg_Al, inclusive do íon sulfato, e mostraram que HDL_ SO_4 apresentou maior estabilidade térmica frente a HDLs intercalados com íons CO_3^{2-} e NO_3^- , sendo que na temperatura de 450 ° ainda é possível observar uma fração de estruturas lamelares. Os autores atribuem a maior estabilidade térmica dos HDL_ SO_4 à formação de ligações cruzadas entre o ânion sulfato e as lamelas do HDL que ocorre por volta de 250 °C¹⁰⁰.

Os íons carbonato aqui intercalados em todos os HDLs, em maior ou menor quantidade, geralmente são tidos como um contaminante na síntese de HDLs. No presente trabalho não foi diferente e medidas foram tomadas para evitá-lo (ver tópicos 3.2.1.1 e 3.2.1.2), no entanto,

pensando na contextualização do ambiente primitivo da Terra, $\text{CO}_{2(g)}$ seria abundante na atmosfera e poderia estar dissolvido nos oceanos^{67,68}.

Figura 4.8. Resultados de análise termogravimétrica, DTG e espectroscopia de massas dos HDLs sintetizados por reconstrução na presença das diferentes composições de AMS.

Nos espectros FTIR das amostras dos HDLs obtidos por coprecipitação (**Figura 4.9**), podem ser observadas bandas em 1106, 1365, 1634, 3420 e 3698 cm^{-1} . As bandas em 1630 e 3378 cm^{-1} são atribuídas, respectivamente, à deformação angular (δ H–O–H) e ao estiramento (ν O–H)

da água¹⁷⁷ e são observadas para todos os HDLs, mostrando que todos estão hidratados, fato que já foi mostrado pelos dados da TGA. A bandas em 1365 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{CO}_3^{2-}$) é atribuída ao estiramento antisimétrico do ânion carbonato¹⁷⁷; este dado concorda com os resultados de TGA, que mostraram a presença deste ânion, como um contaminante, em todos os HDLs aqui estudados. As bandas restantes, em 1106 e 3698 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento antisimétrico ($\nu_{\text{as}}\text{SO}_4^-$) do íon sulfato¹⁷⁷ e ao estiramento ($\nu\text{O-H}$) do íon hidroxila, respectivamente. A presença e o formato da banda da hidroxila mostram que este ânion está livre, isto é, tendo poucas interações com outras moléculas, podendo assim pode estar intercalado nos HDLs, ou fazer parte da estrutura do HDL.

Figura 4.9. Espectros FTIR (esquerda) e Raman (direita) dos HDLs sintetizados por coprecipitação na presença das quatro composições de AMS.

Na **Figura 4.9** também são mostrados os espectros Raman (1064 nm) para os HDLs sintetizados por coprecipitação, os quais apresentam bandas em 284, 446, 470, 548, 612, 951, 982 e 1062 cm^{-1} . As bandas em 470 e 548 cm^{-1} são características dos HDLs e atribuídas aos modos translacionais do Al-OH e Mg-OH ^{97,178}, estas bandas não sofreram alterações e mantiveram o mesmo valor para todas as composições de AMS. As bandas em 446, 612, 982 cm^{-1}

são atribuídas, respectivamente, aos modos ν_2 e ν_4 (deformação angular) e ν_1 (estiramento simétrico) do íon SO_4^{2-} 100,177. Estas bandas características do íon sulfato estão presentes e são intensas, principalmente, nos espectros dos HDLs sintetizados na presença das AMS 0Gya e 4Gya, aparecem com menor intensidade no espectro do HDL_3,2Gya e não estão presentes no espectro do HDL_3,2Gya_Hidro. Estes resultados que mostram a presença de sulfato, estão de acordo com os obtidos por FTIR e concordam parcialmente com os dados de TGA, uma vez que só o HDL_4Gya apresentou perda de SO_2 após o aquecimento. Em 1062 cm^{-1} é mostrado o estiramento simétrico (ν_1) do íon carbonato que, como discutido nos resultados FTIR, está presente como contaminação, em todos os HDLs sintetizados por coprecipitação.

Figura 4.10. Espectros FTIR (esquerda) e Raman (direita) dos HDLs sintetizados por reconstrução na presença das quatro composições de AMS.

Os espectros FTIR e Raman dos HDLs sintetizados por reconstrução são mostrados na **Figura 4.10**. Estes resultados são muito similares aos obtidos para os HDLs sintetizados por coprecipitação e, dessa forma, para evitar redundância na discussão de resultados, só serão destacadas as pequenas diferenças dos resultados espectroscópicos entre as duas metodologias

utilizadas e será feito um resumo das conclusões alcançadas. Os espectros FTIR confirmam a presença de carbonato nestas amostras, além das bandas características da água. Em relação ao íon hidroxila, somente o HDL_3,2Gya_Hidro não apresentou a banda deste íon em 3698 cm^{-1} . Já em relação aos espectros Raman, as amostras apresentaram uma diminuição significativa na intensidade das bandas, no entanto, todos os valores são muito similares aos obtidos para os HDLs sintetizados por coprecipitação. Logo, foram identificadas as bandas do HDL e do carbonato em todos os espectros. Com exceção do HDL_3,2Gya_Hidro_Rec todos os demais HDLs apresentaram as bandas características do íon sulfato.

Diante dos resultados supracitados, faz-se necessária uma análise e discussão sobre suas implicações. Sim, houve a formação dos HDLs nas quatro composições de AMS e em relação à caracterização, segue abaixo uma discussão para cada AMS.

Nas sínteses realizadas na presença da AMS 0Gya, os dados de XRD mostraram que o HDL_0Gya_Cop apresentou uma melhor cristalinidade do que o HDL_0Gya_Rec; outro resultado do XRD foi mostrar a formação de brucita neste sistema. Em relação aos ânions intercalados foi mostrado que estão intercalados os íons sulfato e carbonato (contaminação), conforme resultados obtidos via TGA (mostrou a presença de sulfato somente para o HDL_0Gya_Rec), FTIR e Raman.

No caso dos HDL_3,2Gya_Cop e HDL_3,2Gya_Rec, o HDL obtido por coprecipitação também apresentou melhor cristalinidade frente ao reconstruído, além disso, os XRD mostraram a formação da brucita, que neste caso está muito mais cristalina e em maior quantidade do que a obtida para AMS 0Gya. Os dados de TGA mostraram que os HDLs formados nessa composição de AMS, apresentaram a menor faixa de temperatura da etapa 2, na qual ocorre desidroxilação e perda do ânion, neste caso de íons carbonato, fato que indica que estes HDLs são menos estáveis

termicamente. Os dados espectroscópicos indicam que o ânion carbonato está presente em ambos os HDLs e que pequenas quantidades do íon sulfato também está intercalada.

Os HDLs sintetizados em AMS 3,2Gya_Hidro, apresentaram os resultados que destoaram dos demais, principalmente devido à composição da AMS utilizada. Esta composição, representativa dos ambientes hidrotermais de 3,2 bilhões de anos atrás, diferentemente da demais, não tem o cátion Mg^{2+} e o ânion SO_4^{2-} . Assim, estes HDLs foram formados sem a presença de outras fases minerais e apresentaram cristalinidade semelhante para os dois métodos de síntese. Outro fato que chamou a atenção foi que estes HDLs tiveram altos valores de concentração de água e, entre os ânions intercalados, só foi possível identificar o carbonato, tanto por TGA quanto por FTIR e Raman.

Ao fazer a análise dos resultados dos HDLs obtidos em AMS 4Gya, pode-se observar que os HDLs obtidos apresentaram baixa cristalinidade e picos intensos da brucita em seus difratogramas, sendo que o HDL_4Gya_Cop ainda apresentou uma cristalinidade menor do que o reconstruído. As análises TGA, FTIR e Raman mostraram que nestes HDLs estão intercalados os ânions carbonato, sulfato e hidroxila. As análises TGA também mostraram que ambos os HDLs (Cop e Rec) apresentaram maior estabilidade térmica, quando comparados aos demais HDLs aqui sintetizados, tendo temperaturas iniciais da etapa 2 (perda de hidroxila e de intercalantes) a partir de 330 °C e com máximos em 394 e 442 °C, respectivamente, para HDL_4Gya_Cop e HDL_4Gya_Rec. Este fato pode estar relacionado aos diversos ânions intercalados, que poderiam, em conjunto, fornecer uma maior estabilidade às lamelas dos HDLs. Além disso, o HDL_4Gya_Rec apresentou o maior valor de espaçamento lamelar, 8,3 Å e uma menor quantidade de água, 9,4%, o que pode indicar que a presença dos diferentes ânions intercalados (CO_3^{2-} e SO_4^{2-}) pode ter inibido a presença de moléculas de água no espaçamento interlamelar.

Para finalizar, será feita uma breve discussão sobre os questionamentos norteadores do início do capítulo.

- i) Ocorrerá a formação do HDL nestas condições experimentais?

Sim, ocorreu a formação dos HDLs em todas as composições de AMS.

- ii) Qual dos ânions (ao todo são 6 diferentes ânions) terá preferência para estabilizar as lamelas do HDL?

O único ânion que foi identificado em todos os HDLs formados foi o carbonato e o segundo íon mais intercalado foi o íon sulfato, identificado em 6 dos 8 HDLs formados.

- iii) Como a força iônica do meio reacional pode influenciar na formação dos HDLs?

A força iônica das AMS é 0,73; 1,63; 0,84 e 0,59 mol.L⁻¹, respectivamente, para H₂Omar_0Gya, H₂Omar_3,2Gya, H₂Omar_3,2Gya_Hidro e H₂Omar_4Gya, e não foi encontrada nenhuma relação entre estes valores e os diferentes resultados obtidos nas sínteses dos HDLs.

- iv) Qual método de síntese obterá maior êxito na síntese de HDL nas diferentes composições de AMS?

Êxito, no sentido de produzir o HDL, foi alcançado por ambos os métodos. Já no sentido de obtenção de um HDL mais cristalino, pode-se dizer que os HDLs obtidos por coprecipitação obtiveram melhor cristalinidade, sendo mais cristalino em 2 de 4 composições de AMS (H₂Omar_0Gya e H₂Omar_3,2Gya), uma vez que em

H₂Omar_3,2Gya_Hidro os resultados são similares e somente em H₂Omar_4Gya o HDL obtido por reconstrução teve melhor cristalinidade.

- v) Quais seriam a importância e as implicações desse resultado para a química prebiótica? A síntese de biomoléculas, minerais e outras substâncias, em condições que simulem às da Terra primitiva, e que possam ter desempenhado um papel importante no aumento da complexidade química é um passo importante no estudo da origem da vida. No caso dos HDLs, principalmente porque, estes resultados contextualizam este mineral em um ambiente prebiótico, isto é, mostra que os HDLs podem ter sido sintetizados nas condições prebióticas aqui simuladas, como por exemplo em ambientes hidrotermais, estando assim, disponíveis para que pudessem interagir com biomoléculas, sendo na suas pré-concentração, proteção ou como substrato para reações químicas.

4.2 INTERCALAÇÃO DE SCN⁻ EM HDL

O íon tiocianato tem sido sintetizado em condições prebióticas, por exemplo, a partir de uma mistura de gases (CH₄, NH₃, H₂O, H₂, N₂, CO₂ e H₂S) submetida a descargas elétricas¹⁷⁹. Outra fonte de tiocianato foi encontrada por pesquisadores que determinaram a presença de tiocianato em Atlantis II Deep Brine, localizada no fundo do mar, em Rift Valley¹⁸⁰.

Em relação ao seu papel como precursor de biomoléculas, a partir de uma mistura de tiocianato de amônio e formaldeído, Perezgasga e cols.¹⁸¹ sintetizaram glicina, alanina, cisteína e metionina. Outros experimentos já foram realizados com tiocianato, simulando condições prebióticas, tais como, síntese de biomoléculas por aquecimento em estado sólido (guanidina)¹⁸², irradiação no ultravioleta¹⁸³ e pré-concentração via adsorção em minerais¹⁸⁴.

No que diz respeito à interação de tiocianato com HDLs muitos trabalhos já estudaram este sistema^{185–188}, no entanto, nenhum destes no contexto da química prebiótica, mas sim envolvendo a remoção do íon tiocianato, visando o tratamento de resíduos industriais. Neste tópico serão discutidos os resultados da intercalação dos íons tiocianato em HDL por coprecipitação e reconstrução; todas as sínteses foram realizadas em pH 10.

A **Figura 4.11** apresenta os difratogramas das amostras HDL_CO₃_Cop, HDL_CO₃_Rec, HDL_SCN_Cop e HDL_SCN_Rec. Para todas estas amostras, observou-se os picos $d_{(001)}$ (003) e (006) e $d_{(011)}$ (012), (015) e (018) com respectivos valores de 2θ 11°, 23°, 35°, 39° e 46°, que são característicos de HDLs e estão relacionados, respectivamente, ao empilhamento das lamelas na direção do eixo cristalográfico c e com o padrão de empilhamento das lamelas. Pode-se observar também um pico em, aproximadamente, 2θ 60,5° que é referente ao plano (110).

As amostras de HDL_SCN obtidas por ambas as metodologias apresentaram, de modo geral, picos mais largos e menos intensos do que os HDL_CO₃, indicando uma menor cristalinidade dos HDL_SCN. Além disso, na amostra HDL_SCN_Rec, pode-se observar um pico em 2θ 43° que pertence ao HDL calcinado utilizado na síntese e que não foi reconstruído. Na amostra HDL_SCN_Cop o alargamento e diminuição da intensidade do pico em 2θ 62° indica que pode estar ocorrendo turboestratificação nesta amostra. Nessa mesma amostra os picos assimétricos entre 30 e 50° mostram que há falha de empilhamento das lamelas.

Os valores de 2θ do plano (003) mostram que não há diferença entre os valores de espaçamento lamelar para as amostras analisadas na **Figura 4.11**, sendo os valores obtidos 7,9, 7,7, 7,8 e 7,7 Å, respectivamente, para HDL_SCN_Cop, HDL_SCN_Rec, HDL_CO₃_Cop e HDL_CO₃_Rec.

Figura 4.11. Difratogramas de raios X das amostras do sistema HDL + SCN^- e HDL + CO_3^{2-} , sintetizados por coprecipitação e reconstrução, em pH=10.

A **Figura 4.12** apresenta os resultados de análise térmica para os HDL_SCN_Cop, HDL_SCN_Rec e HDL_CO₃_Cop, todos sintetizados em pH 10. Como é característico dos HDLs, os dados de TGA mostram duas etapas de perda de massa, entre 30 e 230 °C e entre 260 e 504 °C e, além dessas duas etapas, a amostra HDL_SCN_Rec ainda apresentou uma terceira etapa entre 870 e >1000 °C, a qual também estava presente nas amostras de HDLs sintetizados na presença de água do mar e que continham íons sulfato (**Capítulo 4.1**).

Na primeira etapa houve a perda de moléculas de água e os valores são mostrados na **Tabela 4.4**; pode-se observar uma menor quantidade de água nas amostras contendo os íons tiocianato. Na segunda etapa, observou-se as perdas de hidroxilas e do carbonato, respectivamente, na forma de água e gás carbônico para as amostras HDL_SCN_Cop, HDL_SCN_Rec e HDL_CO₃_Cop. Nota-se assim que ambas as amostras de HDL + SCN^- possuem íons carbonato em suas lamelas.

Figura 4.12. Resultados de análise termogravimétrica, DTG e espectrometria de massas dos sistemas HDLs + SCN⁻ realizadas em ar sintético.

A novidade nos resultados de TGA foi a perda de massa relacionada a outros fragmentos, além da água e do CO₂, na etapa 2. Nesta faixa de temperatura (entre 260 e 504 °C) também ocorreu uma perda de fragmento com relação massa carga, $m/z = 64$, característica do

SO₂, perda mostrada tanto para o HDL_SCN obtido por coprecipitação quanto por reconstrução, e outra perda de massa com $m/z = 60$, atribuída ao fragmento OCS (sulfeto de carbonila) somente na amostra HDL_SCN_Cop¹⁸⁹.

Além dos diferentes tipos de fragmentos produzidos durante o aquecimento, outra diferença observada foi que somente o HDL_SCN_Rec teve uma perda de massa entre 870 e >1000 °C, também atribuída ao $m/z = 64$, semelhante, em relação à faixa de temperatura, à ocorrida para algumas amostras discutidas no **Capítulo 4.1**, nas quais foi observada a saída de SO₂ nas amostras que continham íons sulfato.

Na literatura são encontrados estudos sobre o comportamento térmico do tiocianato de amônio, os quais observam sua decomposição a partir de 160 °C^{189,190}. Ohta e cols, estudaram a decomposição térmica de tiocianato de amônio em atmosfera de argônio, e identificaram a formação de diferentes tipos de fragmento, inclusive contendo oxigênio, tido como uma contaminação do ar nesse caso, obtendo os seguintes fragmentos CS₂ ($m/z = 76$), H₂S ($m/z = 34$), SO₂ ($m/z = 64$), OCS ($m/z = 60$), entre outros¹⁸⁹. Assim, os fragmentos aqui encontrados para as amostras de HDL_SCN_Cop e HDL_SCN_Rec já são esperados como subprodutos da decomposição do íon tiocianato.

Fica claro, portanto, em relação às perdas de massas obtidas via TGA, que existe uma diferença entre os processos ocorridos para o HDL_SCN_Cop e o HDL_SCN_Rec, e esta diferença pode estar relacionada tanto a diferentes interações ocorridas no meio interlamelar quanto a natureza dos dois processos de síntese. Uma possível explicação para este fato é a deslocalização da carga do íon tiocianato, que pode compartilhar sua carga negativa quase que igualmente entre o enxofre e o nitrogênio, permitindo assim ao SCN⁻ atuar como um nucleófilo tanto pelo átomo de S

quanto pelo de N. Neste contexto, o íon tiocianato pode estar interagindo com as lamelas do HDL de diferentes formas e esta interação pode ter relação com o método de síntese empregado.

Outra informação que pode ser obtida dos resultados das TGA mostradas na **Figura 4.12** é em relação à estabilidade que o meio interlamelar fornece para o íon tiocianato. Como discutido acima, o tiocianato de amônio se decompõe em temperaturas relativamente baixas, cerca de 160 °C, mas para o HDL_SCN_Cop e o HDL_SCN_Rec foram observadas perdas de massa relativas ao íon tiocianato entre 340 e 480 °C com temperatura máxima em 396 °C. Portanto, o mineral possibilitou que o íon tiocianato permanecesse estável por mais do que o dobro da sua temperatura normal. No caso inverso, não houve um aumento da estabilidade térmica do HDL na presença do íon tiocianato, uma vez que o HDL_CO₃_Cop apresentou uma estabilidade um pouco superior aos HDL + SCN.

Tabela 4.4. Dados da análise elementar e da porcentagem de água perdida das amostras de HDL_SCN_Cop, HDL_SCN_Rec e HDL_CO₃_Cop.

Amostras	% C*	% N*	% H*	% S	% Mg**	% Al**	Mg/Al	% H ₂ O
HDL_CO ₃ _Cop	2,2	0,2	4,1	-	23,8	8,2	2,9	16,6
HDL_CO ₃ _Rec	2,5	-	3,8	-	22,5	10,8	2,1	15,3
HDL_SCN_Cop	0,8	0,5	4,0	1,0	23,7	9,1	2,6	11,8
HDL_SCN_Rec	2,2	1,0	3,5	2,2	24,7	12,0	2,1	12,0

Na **Tabela 4.4** são mostrados os resultados de análise elementar para as amostras de HDL_SCN_Cop, HDL_SCN_Rec, HDL_CO₃_Cop e HDL_CO₃_Rec. Estes resultados mostram algumas diferenças entre os dois métodos de obtenção do HDL_SCN: primeiro em relação à proporção Mg:Al, que se pretendia ser de 3 e foi de 2,6 no HDL_SCN_Cop e 2,06 no

HDL_SCN_Rec, o que tem implicações diretas na carga superficial das lamelas uma vez que quanto menor essa proporção entre Mg:Al, maior a carga positiva nestas lamelas. Além disso, considerando somente os átomos que compõem o íon tiocianato, pode-se observar que o HDL_SCN_Rec possui mais do que o dobro de íons tiocianato do que o HDL_SCN_Cop. Dados de TGA-MS e espectroscopia Raman mostram que ambas as amostras contêm íons carbonato como contaminante, porém, os espectros Raman indicam que existem mais íons carbonato na amostra do HDL_SCN_Rec, comparando a intensidade relativa das bandas do carbonato com as bandas características do HDL ($\nu_{\text{Al-O-Mg}}$ em 549 cm^{-1}).

Os resultados de espectroscopia Raman das amostras HDL_SCN_Cop, HDL_SCN_Rec, HDL_CO₃_Cop e HDL_CO₃_Rec são mostrados na **Figura 4.13**.

O comportamento vibracional do íon tiocianato (SCN^-) é caracterizado por três modos vibracionais fundamentais: ν_1 , que corresponde ao estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$, que, por se tratar de uma tripla ligação tem alto valor de número de onda, em aproximadamente 2065 cm^{-1} ; a segunda vibração, ν_2 , refere-se à uma deformação angular da molécula, em cerca de 480 cm^{-1} e o terceiro modo, ν_3 , corresponde ao estiramento S–C em torno de 750 cm^{-1} ^{191,192}.

Figura 4.13. Espectros FT-Raman (1064 nm) das amostras de HDL + SCN sintetizados por coprecipitação e reconstrução, HDL_CO₃_Cop_Ads (experimento de adsorção de íons SCN⁻ em HDL_CO₃) e amostras de HDL_CO₃_Cop e HDL_CO₃_Rec.

Nos espectros Raman (**Figura 4.13**) de todas as amostras podem ser visualizadas bandas em 466 e 549 cm⁻¹ atribuídas aos estiramentos Al-O-Al e Al-O-Mg característicos do HDL, e em 1063 cm⁻¹ tem-se uma banda atribuída ao estiramento simétrico do íon carbonato (ν_3 C-O). Nas amostras do HDL_SCN_Cop e HDL_SCN_Rec podem ser visualizadas as bandas características do tiocianato em 748 e 2060 cm⁻¹.

Como mostrado na discussão dos dados de TGA, o HDL_SCN_Cop apresentou perda dos fragmentos OCS e de SO₂ somente na etapa 2 (240 – 520 °C), enquanto o HDL_SCN_Rec perdeu somente o fragmento SO₂ nas etapas 2 e 3 (850 - >1000°C). Além disso, discutiu-se a

possibilidade da carga negativa do íon tiocianato poder estar no S ou no N, logo foi cogitado que o íon tiocianato pudesse estar interagindo com o HDL de maneiras diferentes. Neste contexto, a espectroscopia Raman poderia fornecer evidências que confirmariam esta ideia, mas não foi o que ocorreu.

Os espectros Raman do HDL_SCN sintetizados por coprecipitação e reconstrução não apresentaram diferenças significativas entre seus espectros no que diz respeito a deslocamento ou aparecimento de bandas, o que poderia contribuir para explicar as diferenças entre as duas metodologias mostradas nos resultados de TGA. No entanto, existem algumas diferenças entre as duas amostras de HDL_SCN que merecem ser destacadas, por exemplo, a intensidade relativa da banda ν_1 do íon carbonato (1060 cm^{-1}) em relação à banda do HDL em 549 cm^{-1} .

Nota-se que no espectro do HDL_SCN_Cop a intensidade relativa da banda do carbonato é muito menor do que a observada para no espectro do HDL_SCN_Rec, assim pode-se esperar que no HDL_SCN_Cop exista uma quantidade menor de íons carbonato do que no HDL_SCN_Rec, dado que concorda com os obtidos por análise elementar mostrados na Tabela 4.4. Nos espectros FT-Raman aqui mostrados, a forma de banda referente ao modo ν_1 do íon tiocianato em 2060 cm^{-1} , é distorcida devido às bandas roto-vibracionais de absorção (primeiro sobretom do ν_{OH}) de água (estado gasoso) presente na atmosfera do interior do instrumento.

A amostra HDL_CO₃_Cop_Ads é resultado de um teste realizado para averiguar se íons tiocianato poderiam adsorver no HDL_CO₃_Cop. A motivação deste teste foi um questionamento sobre a possibilidade dos íons tiocianato que estão presentes nas amostras HDL_SCN_Cop e HDL_SCN_Rec (como confirmado por TGA-MS, análise elementar e espectroscopia Raman) estarem adsorvidos nas superfícies externas do HDL, mesmo após o processo de lavagem desses produtos após as sínteses. Portanto, o teste consistiu na ressuspensão

de 200 mg de HDL_CO₃_Cop em uma solução 0,1 mol.L⁻¹ de tiocianato de amônio e agitação por 24 h à temperatura ambiente; em seguida, o sólido foi lavado com água deionizada por 10 vezes, centrifugado e seco em dessecador. O espectro Raman desta amostra (**Figura 4.13**) mostra apenas as bandas do HDL (466 e 549 cm⁻¹) e do íon carbonato (1063 cm⁻¹) e não há indícios das bandas características do íon tiocianato. Logo, este experimento mostra que as chances do tiocianato estar adsorvido na superfície do HDL são mínimas estando, portanto, intercalado.

Além do experimento descrito acima, foi realizado um outro experimento visando confirmar que o íon tiocianato está intercalado no espaço interlamelar do HDL, diferente de alguns trabalhos encontrados na literatura que estudam a remoção de íon tiocianato como poluente e que descrevem a interação do íon tiocianato com HDLs somente como uma adsorção superficial¹⁸⁶ ou como adsorção superficial e intercalação¹⁹³.

Figura 4.14. Espectros FT-Raman (1064 nm) do HDL_SCN_Cop lavado com água deionizada e uma solução 0,5 mol.L⁻¹ de Na₂CO₃.

O experimento consistiu na lavagem do HDL_SCN_Cop com água deionizada e uma solução de carbonato de sódio, $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (mais detalhes no item **3.2.3**). Os resultados obtidos com espectroscopia FT-Raman são mostrados na **Figura 4.14**. Analisando os espectros pode-se observar que o processo de lavagem com água deionizada não alterou o espectro do HDL_SCN_Cop, nem as intensidades relativas entre as bandas do HDL (466 e 549 cm^{-1}), do íon carbonato (1063 cm^{-1}) e do tiocianato (748 e 2060 cm^{-1}). No caso do HDL_SCN_Cop lavado com a solução de carbonato de sódio, houve algumas alterações no espectro Raman obtido, como o desaparecimento das bandas características do íon tiocianato. Também é mostrado um grande aumento na intensidade relativa da banda do carbonato em relação à banda do HDL, ocorrendo inclusive o aparecimento modo ν_4 do carbonato em 692 cm^{-1} atribuído à deformação angular no plano, que também pode ser vista no espectro do HDL_CO₃_Cop. Estes fatos mostram que todo o tiocianato foi substituído por íon carbonato nessa amostra.

A partir das discussões dos resultados aqui apresentados, podemos concluir que o íon tiocianato foi intercalado nos HDLs em ambos os métodos de síntese estudados. No entanto, apesar das inúmeras informações obtidas a partir dos dados de TGA-MS, principalmente relacionadas às diferenças observadas entre os dois métodos de síntese, as quais indicam que o tiocianato tem comportamento térmico distinto, dependendo do método utilizado, os dados de espectroscopia Raman não permitiram complementar os dados da TGA-MS. Assim, permanece uma questão em aberto entender como o íon tiocianato está interagindo no espaçamento interlamelar,

4.3 INTERCALAÇÃO DE BASES NITROGENADAS EM HDL

O estudo da intercalação das bases nitrogenadas adenina, timina e uracila em HDL é descrito aqui pela primeira vez, até onde se tem conhecimento. Neste capítulo, serão apresentados

os resultados da caracterização da interação das bases em HDLs, além de uma discussão sobre se realmente ocorreu a intercalação destas biomoléculas e quais os fatores considerados para confirmar esse processo.

A adenina foi estudada por dois métodos de síntese e em dois valores de pH. No entanto, houve alguns problemas técnicos com as amostras HDL_Ade_Rec e seus resultados serão omitidos da atual discussão, assim, em relação à adenina são apresentados os resultados desta base em dois valores de pH (10 e 11). A razão de alterar o valor do pH da síntese, tanto para a adenina quanto para timina e uracila está relacionada aos seus respectivos valores de pKa, que no caso da adenina é ilustrado na **Figura 4.15**. Devido à proximidade do valor do pKa₂ (9,87) com o pH da síntese (10), optou-se por realizar a síntese também em pH 11, com o objetivo de aumentar a quantidade de adenina desprotonada no meio reacional, mesmo sendo conhecido o efeito de lixiviação de Al³⁺ que pode ocorrer neste valor de pH. O mesmo critério foi utilizado para a timina e uracila, cujas estruturas e valores de pKas¹⁹⁴ são mostrados na **Figura 4.16** e **Figura 4.17**. No entanto, no caso da uracila como veremos adiante, além do pH outras estratégias foram utilizadas visando a intercalação destas bases nos HDLs.

Figura 4.15. Estrutura da adenina em diferentes valores de pH.

Figura 4.16. Estrutura da timina em diferentes valores de pH.

Figura 4.17. Estrutura da uracila em diferentes valores de pH.

Os resultados de difratometria de raios X das bases com HDLs são discutidos na sequência. De modo geral todos os HDLs formados têm simetria romboédrica, $3R_1$ e pode-se observar os picos $d_{(001)}$ (003) e (006), e $d_{(011)}$ (012) e (015) com respectivos valores, aproximados, de 2θ 11° , 22° , 35° e 46° . Além desses picos, também pode-se observar dois picos em, aproximadamente, 2θ 60° , sendo que o plano (110) é relacionado ao parâmetro de rede, a_0 .

Os resultados de difratometria de raios X são apresentados na **Figura 4.18** e mostram que os difratogramas das amostras obtidas em ambos os valores de pHs são muito semelhantes entre si e em relação ao HDL_CO₃_Cop. Além disso, a intensidade e largura dos picos referentes aos planos (003) para ambas as mostras indicam boa cristalinidade e baixo efeito de interestratificação, mas os picos (012), (015) e (018) estão claramente assimétricos o que está relacionado com falha de empilhamento. Ampliando a região do pico $d_{(003)}$, calculou-se distância

do espaçamento interlamelar para essas amostras, 7,7, 7,9 e 7,6 Å, respectivamente, HDL_CO₃_Cop, HDL_Ade_Cop_pH10 e HDL_Ade_Cop_pH11, valores que indicam uma pequena variação entre os HDLs com adenina e o HDL contendo carbonato. No entanto, a diferença entre as duas amostras é grande, pois subtraindo-se o valor da espessura da lamela do HDL (4,77 Å) resta 3,1 e 2,8 Å de espaçamento interlamelar absoluto, portanto a diferença de 0,3 Å, equivale a aproximadamente 10% do espaçamento absoluto da lamela, e é significativa.

Figura 4.18 - Difratogramas de raios X obtidos para as amostras de HDL_CO₃ e HDL_Ade sintetizadas por coprecipitação em pH=10 e 11.

Na **Figura 4.19** são apresentados os resultados de difratometria de raios X para os HDL_CO₃ e HDL_Thy, sintetizados por coprecipitação (pH 10) e reconstrução (pH 11). Com exceção do difratograma HDL_Thy_Rec_pH11, todos os demais apresentaram-se intensos e com picos finos, demonstrando boa cristalinidade dos produtos formados. O HDL_Thy_Rec_pH11

apresenta picos menos intensos e mais alargados, o que pode indicar que ocorreu uma interestratificação nessa amostra. Além disso, a presença do pico em 2θ 43° que é atribuído ao HDL calcinado que foi utilizado nesta síntese e não foi reconstruído, pode estar influenciando na interestratificação observada para esta amostra. No difratograma da amostra HDL_Thy_Cop_pH10 os picos referentes aos planos (012), (015) e (018) são assimétricos e indicam falha de empilhamento das lamelas nesta amostra.

Em relação aos espaçamentos interlamelares, pode-se observar no quadro em destaque na **Figura 4.19**, que os valores de 2θ e consequentemente o espaçamento interlamelar absoluto dos HDL_CO₃_Cop_pH10 e HDL_CO₃_Rec_pH11 são muito próximos, 3 e 2,9 Å, respectivamente. Já no caso das amostras de HDL_Thy_Cop_pH10 e HDL_Thy_Rec_pH11, os valores obtidos foram 3,1 e 2,9 Å, indicando uma diferença menor que 10 %. Esta diferença pode estar relacionada ao alargamento dos picos referentes ao (003) devido à interestratificação na amostra HDL_Thy_Rec_pH11.

Figura 4.19. Difrátogramas de raios X obtidos para as amostras HDL_CO3 e HDL_Thy, sintetizadas por coprecipitação (pH 10) e reconstrução (pH 11).

A **Figura 4.20** mostra os resultados de difratometria de raios X obtidos para os sistemas HDL_CO₃ e HDL_Ura. No caso da uracila, além das sínteses visando a obtenção de HDLs com a proporção Mg/Al = 3, foi realizada uma síntese por coprecipitação com a proporção de Mg:Al = 2, cuja sigla é HDL_Ura_2:1_Cop_pH10. Foi justamente esta amostra que apresentou picos mais intensos, indicando que o produto formado é bem cristalino. O difratograma do HDL_Ura_Cop_pH11 mostra que seu produto, apesar de não ter picos tão intensos quanto o HDL_Ura_2:1_Cop_pH10, apresentou os picos referentes aos planos (00l) intensos, principalmente em comparação aos HDL_Ura_Cop_pH10, e HDL_Ura_Rec_pH11 que tem picos menos intensos e alargados, indicando um menor tamanho dos cristalitos nestas amostras. Além disso, o HDL_Ura_Rec_pH11 apresentou um pico em 2θ 43° atribuído ao HDL calcinado que não

foi reconstruído e o HDL_Ura_Cop_pH10 apresentou um alargamento e diminuição de intensidade do pico referente ao plano (113) 2θ $61,7^\circ$, indicando que esta amostra apresenta turboestratificação, isto é, suas lamelas estão distribuídas aleatoriamente em relação ao eixo c.

Em relação ao espaçamento interlamelar, calculado a partir dos valores de 2θ mostrados no quadro em destaque na **Figura 4.20**, o HDL_Ura_Cop_pH10 apresentou o maior valor de espaçamento absoluto, $3,10 \text{ \AA}$; para as demais amostras os valores foram $2,89 \text{ \AA}$ (HDL_Ura_Cop_pH11), $2,76 \text{ \AA}$ (HDL_Ura_2:1_Cop_pH10) e $2,86 \text{ \AA}$ (HDL_Ura_Rec_pH11).

Tabela 4.5 - Dados do espaçamento interlamelar das amostras de HDL com bases e diferentes métodos de síntese.

Amostras	Método de síntese	2θ	$d_{(003)} / \text{\AA}$	Distância interlamelar
HDL_Ade	Cop_pH10	11,24	7,9	3,1
	Cop_pH11	11,63	7,6	2,8
HDL_Thy	Cop_pH10	11,19	7,9	3,1
	Rec_pH11	11,49	7,7	2,9
HDL_Ura	Cop_pH10	11,13	7,9	3,2
	Cop_pH11	11,49	7,7	2,9
	2:1_Cop_pH10	11,69	7,6	2,8
	Rec_pH11	11,54	7,7	2,9

Figura 4.20. Difrátogramas de raios X obtidos para as amostras de HDL_CO₃ e HDL_Ura, sintetizadas por coprecipitação (pH10 e 11) e reconstrução em pH= 11.

Todos os valores de espaçamento interlamelar dos sistemas HDLs + bases, discutidos acima e resumidos na **Tabela 4.5**, não apresentaram aumento ou até apresentaram diminuição em relação ao HDL com carbonato. Normalmente, o processo de intercalação é acompanhado do deslocamento dos picos da família de plano (00l) para mais baixos valores de 2θ e está relacionado com o tamanho e disposição do íon intercalado entre as lamelas dos HDLs, sendo este aumento determinante para afirmar que um ânion grande está intercalado^{94,97}. Após as apresentações dos resultados de análise térmica e espectroscopia Raman serão discutidos os valores de espaçamentos interlamelares e a intercalação das bases.

Análises termogravimétricas da adenina, timina e uracila (Figura não mostrada) mostrou que as três bases são decompostas quase que totalmente na mesma faixa de temperatura, entre 240 e 390 ° C, tendo máximo de perda de massa em 356, 337 e 345 ° C, respectivamente.

A **Figura 4.21** mostra os resultados da análise termogravimétrica para as amostras de HDLs + bases sintetizadas por coprecipitação. De modo geral, os sistemas estudados HDL_Ade_Cop_pH10, HDL_Thy_Cop_pH10, HDL_Ura_Cop_pH10 e HDL_Ura_2:1_Cop_pH10 apresentaram duas etapas de perda de massa, semelhante ao que ocorre em HDL_CO₃_Cop. Na primeira etapa, ocorreu a perda de moléculas de água entre 50 e 230 °C. Em relação à quantidade de água perdida, na própria figura são listados os valores, que mostram que o HDL_Ade_Cop, HDL_Thy_Cop_pH10 e HDL_Ura_2:1_Cop_pH10 tiveram valores semelhantes de perda de água, em torno de 12%, valor exato da porcentagem esperada de água em HDLs_CO₃ pela sua estequiometria, que é de 12%^{94,99,129}. Já o próprio HDL_Cop e HDL_Ura_Cop_pH10 tiveram valores maiores de desidratação, 14,5 e 16,7%, fato que indica somente que estas amostras tinham mais moléculas de água e não a natureza desta água (adsorvida ou intercalada).

Na segunda etapa, ocorrida entre 280 e 450 ° C ocorreu a desidroxilação e a decomposição do ânion intercalante, fato confirmado pelos espectros de massa dos fragmentos m/z 18 e 44, representando respectivamente a perda de H₂O e CO₂. Um fato que chamou atenção foi uma perda entre 470 e 630 ° ocorrida para a amostra de HDL_Ura_Cop_pH10 e HDL_Thy_Cop_pH10 (no quadro em destaque na **Figura 4.21**) e que foi atribuída somente a CO₂. O fato de apresentar somente perda de CO₂ indica que pode não se tratar da perda das bases, pois esta seria acompanhada também da perda de água. Assim, só resta a hipótese de ter sido uma saída tardia do CO₂.

Figura 4.21. Resultados de análise termogravimétrica, DTG e espectroscopia de massas dos sistemas HDLs + bases nitrogenadas sintetizados por coprecipitação.

Na **Figura 4.22** tem-se os resultados de TGA para as amostras HDL_Thy_Rec_pH11 e HDL_Ura_Rec_pH11. Assim como ocorreu para as amostras coprecipitadas discutidas acima, ocorreram perdas de massa, principalmente, em duas faixas de temperatura, entre 50 e 250 °C (desidratação) e entre 250 e 470 °C características da desidroxilação e decomposição do intercalante. Adicionalmente, ocorreu uma perda de massa entre 470 e 620 °C, com saída apenas

de CO₂, fato que também ocorreu para as amostras HDL_Ura_Cop_pH10 e HDL_Thy_Cop_pH10, no entanto ocorreu para as duas amostras reconstruídas aqui analisadas, HDL_Thy_Rec_pH11 e HDL_Ura_Rec_pH11. Este fato pode estar relacionado à uma perda tardia dos íons carbonato.

Figura 4.22. Resultados de análise termogravimétrica, DTG e espectroscopia de massas dos sistemas HDLs + bases nitrogenadas sintetizados por coprecipitação.

Na **Figura 4.23** são apresentados os espectros Raman obtidos em 1064 nm das amostras da adenina, HDL_CO₃_Cop, HDL_Ade_Cop_pH10 e HDL_Ade_Cop_pH11. Nos

espectros das amostras HDL_Ade_Cop, em ambos os valores de pH, são observadas, além das bandas características do HDL em 470 e 549 cm^{-1} atribuídas aos estiramentos Al-O-Al e Al-O-Mg¹⁷⁷ e da banda em 1060 cm^{-1} atribuída ao estiramento simétrico do carbonato ($\nu_{\text{sym}} \text{CO}_3^{2-}$)¹⁷⁷.

As bandas características da adenina em 723, 942, 1248, 1333, 1483 cm^{-1} , atribuídas à respiração do anel, deformação angular C-H, estiramento C-N + deformação angular C-H/N-H, deformação angular C-H e N-H, e estiramento C-NH₂, respectivamente¹⁹⁵. No entanto, as bandas da adenina são mais intensas no espectro da amostra HDL_Ade_Cop_pH10 do que na amostra HDL_Ade_Cop_pH11.

Outro fato que chama atenção é que entre estas duas amostras existe uma diferença entre as intensidades relativas da banda em 1060 cm^{-1} atribuída ao íon carbonato, tendo a banda em 549 cm^{-1} (ν Al-O-Mg) como parâmetro para comparação. Nota-se que a banda referente ao carbonato tem uma intensidade menor na amostra HDL_Ade_Cop_pH10, fato que indica que nesta amostra pode-se ter uma quantidade menor de íons carbonato e uma maior concentração de adenina, o que explicaria também as bandas mais intensas da adenina nesta amostra em relação a HDL_Ade_Cop_pH11.

Figura 4.23 - Espectros FT-Raman (1064 nm) da Adenina, LDH_CO3 e HDL_Ade sintetizadas por coprecipitação em pH=10 e 11.

Nos espectros Raman mostrados na **Figura 4.24** pode-se visualizar as bandas características do HDL, que estão presentes em ambas as amostras de HDL_Thy em 470 e 549 cm^{-1} e são atribuídas aos estiramentos Al-O-Al e Al-O-Mg, respectivamente. Em 1060 cm^{-1} ocorre o aparecimento da banda característica do grupo CO_3^{2-} . Observa-se ainda que a intensidade relativa da banda dos íons carbonato em relação à banda do HDL em 549 cm^{-1} é muito maior para a amostras de HDL_Thy_Rec_pH11 do que da amostra de HDL_Thy_Cop_pH10, indicando que pode haver mais íons carbonato intercalados na amostra reconstruída.

Figura 4.24. Espectros Raman em 785 nm para a timina sólida e amostras de HDL_Thy sintetizadas por coprecipitação em pH=10 e reconstrução em pH= 11.

No que se refere à timina, houve um aumento significativo da intensidade relativa das suas bandas na amostra HDL_Thy_Rec_pH11, principalmente nas bandas em 616, 742, 805, 984, 1355/1382, 1591 e 1672 cm^{-1} atribuídas, respectivamente, à deformação angular fora do plano N-H, deformação angular C-N-C, estiramento e deformação do anel, deformação angular N-H, ao estiramento C=N e estiramento C=O¹⁹⁵.

É conhecido que ocorre equilíbrio tautomérico ceto-enólico (ver **Figura 4.25**) para a timina em soluções com valores de pH acima do pK_{a2} (9,8)¹⁹⁶. Como as sínteses dos sistemas HDL_Thy foram realizadas em pHs 10 e 11 pode-se observar o aparecimento de uma banda característica da forma enólica, além do deslocamento das demais bandas nos espectros mostrados na **Figura 4.24** em relação ao espectro da timina. A banda em 1591 cm^{-1} , mostrada em ambos os espectros do sistema HDL_Thy é atribuída ao estiramento C=N do anel pirimídico da timina na

forma enólica¹⁹⁶. Este fato indica que existe um equilíbrio entre os tautômeros da timina e que ambos estejam interagindo com o HDL; ainda não é possível afirmar, entretanto, se estas interações ocorrem somente no espaço interlamelar, na superfície do HDL ou em ambos.

Figura 4.25. Formas tautoméricas do equilíbrio ceto-enólico da timina.

Na **Figura 4.26** são apresentados os resultados de espectroscopia Raman dos sistemas HDL_Ura. Em todos os HDL_Ura mostrados, independente do pH ou método de síntese, podem ser visualizadas as bandas características do HDL em 470 e 555 cm^{-1} e do íon carbonato em 1060 cm^{-1} . Todas as demais bandas pertencem à uracila sólida ou à uracila liofilizada a partir de uma solução em pH 11.

Figura 4.26. Espectros Raman (1064 nm) das amostras de uracila sem tratamento e liofilizada, e dos HDLs_Ura obtidos em diferentes condições de síntese.

Considerando a intensidade relativa das bandas da uracila em relação às bandas do HDL (555 cm^{-1}) e dos íons carbonato (1060 cm^{-1}), as bandas das amostras de HDL_Ura_rec_pH11 e HDL_Ura_2:1_Cop_pH11 mostram-se mais intensas do que as das amostras HDL_Ura_Cop em pH 10 e 11. No entanto, apesar do fato de ambos terem bandas mais intensas, os espectros obtidos das amostras HDL_Ura_rec_pH11 e HDL_Ura_2:1_Cop_pH11 apresentam algumas diferenças, como, por exemplo: no espectro da HDL_Ura_rec_pH11 as bandas em 1207 e 1559 cm^{-1} que estão presentes somente nesta amostra e não são observadas no espectro da uracila sólida, mas sim no espectro da uracila em pH 11 liofilizada. Este fato pode indicar que nessa amostra, a uracila encontra-se em equilíbrio entre a forma desprotonada e protonada, já que as demais bandas atribuídas à base nitrogenada são características da uracila sólida (790 , 962 , 1102 e 1647 cm^{-1} que

são atribuídas, respectivamente, à deformação angular fora do plano C-H, deformação angular do anel, estiramento do anel e estiramento C=C do anel). Outra diferença, é que ocorreu o desaparecimento da banda em 1715 cm^{-1} atribuída ao estiramento C=O¹⁹⁷.

Nas demais amostras, HDL_Ura_2:1_Cop_pH10, HDL_Ura_Cop_pH10 e HDL_Ura_Cop_pH11 os espectros Raman são semelhantes ao da uracila sólida com exceção da banda em 1290 cm^{-1} . Esta banda está presente no espectro da amostra liofilizada (em pH11) como uma banda bem fraca, que se intensificou no HDL.

De uma maneira geral, os resultados espectroscópicos mostraram que a uracila está interagindo com o HDL e que tanto a metodologia de síntese quanto a proporção de Mg:Al podem influenciar a natureza dessa interação.

Até este ponto, tem-se resultados inconclusivos sobre se as três bases estão intercaladas ou não, uma vez que os resultados de XRD mostraram que não ocorreu aumento do espaçamento interlamelar dos HDLs, enquanto que os dados espectroscópicos evidenciam que as bases estão de alguma forma interagindo com os HDLs.

Na sequência são apresentados os resultados de análise elementar para os HDLs + bases sintetizados por coprecipitação. No caso dos HDLs + Ade, na amostra HDL_Ade_Cop_pH10 existe somente 1,4 % de carbono nessa amostra, sendo que o esperado, considerando que todos os ânions intercalantes fosse de adenina, seria de 14,7 % de carbono em massa. Se for considerado que os resultados de espectroscopia Raman mostram que carbonato está presente nos espectros dessa amostra, podemos concluir que a quantidade de carbono referente aos ânions da adenina é menor do que 1,4 %.

A análise elementar mostra que a concentração de carbono e nitrogênio (% massa) das amostras HDL_Thy_Cop_pH10 e HDL_Thy_Rec_pH11 aumentou de 1,19% para 4,65 % de

carbono e de 0,1 % para 1,39 % de nitrogênio, respectivamente. Como será discutido adiante, íons carbonato estão presentes nessas amostras de HDL + Thy e assim, pode-se considerar a quantidade de nitrogênio como marcador para estimar a quantidade de timina presente nessas amostras. Se tivéssemos 100% de timina intercalada no HDL, a quantidade (em % massa) teórica de nitrogênio seria de 7,07%, logo a quantidade de timina que está presente na amostra HDL_Thy_Rec_pH11 é de 19,7% da quantidade esperada.

Resultados de análise elementar mostram que a concentração de carbono e nitrogênio (% massa) entre as amostras HDL_Ura_Cop_pH10 e HDL_Ura_Rec_pH11 aumentou de 2,3% para 4,5 % de carbono e de 0,31 % para 3,64 % de nitrogênio, respectivamente. Considerando a quantidade de nitrogênio como marcador da presença de uracila, se tivéssemos 100% de uracila intercalada no HDL, a quantidade (em % massa) teórica de nitrogênio seria de 7,29%, logo a quantidade de uracila que está presente na amostra HDL_Thy_Rec_pH11 pode chegar a 49,9% da quantidade esperada, este resultado foi maior do que o obtido para o mesmo sistema HDL + Thy (19,7%).

Desta forma, apesar dos resultados de difratometria de raios X não terem mostrado nenhuma alteração do espaçamento basal dessas amostras, os resultados de análise elementar e espectroscopia Raman mostram que tanto a timina quanto a uracila podem estar presentes nos respectivos HDLs.

Não existem dados na literatura sobre a intercalação de bases nitrogenadas em HDLs para comparação com os resultados aqui obtidos; existem apenas trabalhos envolvendo a intercalação de nucleotídeos (blocos construtores dos ácidos nucleicos, DNA e RNA, constituídos por uma das bases nitrogenadas, um açúcar e um grupo fosfato¹³⁵) em HDLs^{132,134}. Nestes estudos, devido ao tamanho das moléculas de nucleotídeos, após a intercalação os dados de difratometria

de raios X mostram que ocorre um grande aumento do espaçamento interlamelar, evidenciando a intercalação dessas moléculas^{132,134,198}.

No caso aqui estudado, como os dados de XRD não mostraram alterações significativas do espaçamento interlamelar, meios alternativos foram utilizados com objetivo de confirmar que as bases nitrogenadas se encontram intercaladas entre as lamelas dos HDLs.

Na tentativa de resolver este impasse, foi realizado um experimento denominado lavagem água e sal no qual uma alíquota de 200 mg de cada um dos sistemas HDLs + bases nitrogenadas foi lavada com duas soluções diferentes, uma de água deionizada e descarbonatada e outra de uma solução 0,5 mol.L⁻¹ de Na₂CO₃.

A **Figura 4.27** apresenta os espectros Raman para o HDL_Ade_Cop_pH10, é possível observar que a amostra após ser lavada com a solução salina apresenta somente as bandas características do HDL, em 470 e 549 cm⁻¹ atribuídas aos estiramentos Al-O-Al e Al-O-Mg¹⁷⁷ e da banda em 1060 cm⁻¹ atribuída ao estiramento simétrico do carbonato ($\nu_{\text{sym}} \text{CO}_3^{2-}$)¹⁷⁷.

Na amostra lavada com água deionizada pode-se observar, além da presença das bandas do HDL e do íon carbonato, as bandas características da adenina em 723, 942, 1248 e 1333cm⁻¹, atribuídas à respiração da molécula, deformação angular C-H, estiramento C-N + deformação angular C-H/N-H e deformação angular C-H e N-H, respectivamente¹⁹⁵. As bandas da adenina, apesar de pouco intensas e/ou mostradas nos espectros como ombros, são as mesmas que foram observadas para o HDL_Ade_Cop_pH10, mostrando que o processo de lavagem com água deionizada não alterou o espectro da adenina, assim pode-se inferir que a adenina está intercalada no HDL.

Figura 4.27. Espectros Raman (785 nm) para o HDL_Ade_Cop_pH10 após ser lavado com água deionizada e uma solução 0,5 mol.L⁻¹ de Na₂CO₃.

No que se refere à timina, os espectros das amostras, HDL_Thy_Cop_pH10 e HDL_Thy_Rec_pH11, são mostradas na **Figura 4.28** (esquerda). A amostra HDL_Thy_Cop_pH10, lavada com água deionizada e com solução de carbonato de sódio, apresentou somente as bandas do HDL em 470 e 549 cm⁻¹ e a banda em 1060 cm⁻¹ do íon tiocianato, previamente atribuídas. Além disso, em ambas as amostras lavadas, a banda do íon carbonato teve um aumento significativo da sua intensidade em relação à banda do HDL em 549 cm⁻¹, efeito observado principalmente na amostra lavada com a solução de carbonato de sódio.

Na amostra HDL_Thy_Rec_pH11 o efeito da lavagem foi diferente ao ocorrida para o HDL_Thy coprecipitado. Pode observar na **Figura 4.28** (direita) que a amostra de HDL_Thy_Rec_pH11 lavada com água deionizada as bandas da timina ainda estão presentes em 616, 755, 805, 984, 1355, 1672 cm⁻¹ atribuídas, respectivamente, à deformação angular fora do plano N-H, deformação angular C-N-C, estiramento e deformação do anel, deformação angular N-H e estiramento C=O¹⁹⁵. Estas bandas são relativamente intensas, algumas delas até mais intensas

do que as observadas no HDL_Thy_Rec_pH11 não lavado, como é o caso da bandas em 616 e 1672 cm^{-1} . Outro fato que chamou a atenção foi que, ao contrário das amostras estudadas anteriormente nessa discussão, a banda do íon carbonato manteve-se intensa, sem perda aparente de intensidade relativa.

No HDL_Thy_Rec_pH11 lavado com o carbonato de sódio, foram observadas somente as bandas do HDL (470 e 549 cm^{-1}) e do íon carbonato (1060 cm^{-1}).

Figura 4.28. Espectros Raman (785 nm) para o HDL_Thy_Cop_pH10 e HDL_Thy_Rec_pH11 após serem lavados com água deionizada e uma solução 0,5 mol.L⁻¹ de Na₂CO₃.

Quanto aos sistemas HDL + Ura, a **Figura 4.29** apresenta todos os espectros Raman para os quatro sistemas estudados, HDL_Ura_Cop_pH10, HDL_Ura_Cop_pH11, HDL_Ura_2:1_Cop_pH11 e HDL_Ura_rec_pH11. Os espectros Raman da HDL_Ura_Cop_pH11 após as lavagens com água deionizada e com solução de carbonato de sódio, apresentou somente as bandas do HDL em 470 e 549 cm^{-1} e a banda do carbonato em 1060 cm^{-1} ($\nu_{\text{sym}} \text{CO}_3^{2-}$). Já as amostras HDL_Ura_2:1_Cop_pH11 e HDL_Ura_rec_pH11 apresentaram resultados similares

quando lavadas com água deionizada: seus espectros Raman continuam mostrando as bandas da uracila em 790, 1237 e 1392 cm^{-1} que são atribuídas a deformação angular fora do plano C-H, deformação angular C-H e estiramento C-N. Além das bandas do HDL (470 e 549 cm^{-1}) e do íon carbonato (1060 cm^{-1}). Já quando estas amostras são lavadas com a solução de carbonato de sódio, tem comportamentos distintos, uma vez que no caso do espectro da amostra HDL_Ura_2:1_Cop_pH11, somente as bandas do HDL e do íon carbonato são observadas, enquanto o HDL_Ura_rec_pH11 apresenta, mesmo que com pouca intensidade uma banda em 790 cm^{-1} (deformação angular C-H) da uracila.

Os espectros Raman da amostra HDL_Ura_Cop_pH10 também mostrados na **Figura 4.29** indicam que quando esta amostra é tratada com a solução de carbonato de sódio, apenas as bandas do HDL e do íon carbonato podem ser visualizadas. Quando esta mesma amostra é lavada com água deionizada, o espectro obtido é surpreendentemente similar ao da uracila, contendo inclusive bandas que não apareciam antes da lavagem. No entanto, ainda pode ser vista a banda do íon carbonato em 1060 cm^{-1} , mas as bandas do mineral já não aparecem, como em (470 cm^{-1}) ou está sobreposta pelas intensas bandas da uracila em 549 cm^{-1} . Este fato, sugere a formação de micro cristais da base durante o processo de lavagem, uma vez que a solubilidade da Uracila em água é limitada¹⁹⁴.

Resumindo este experimento, com exceção das amostras HDL_Thy_Cop_pH10 e HDL_Ura_Cop_pH11, todas as demais ainda apresentaram as bandas das respectivas bases após as lavagens com água deionizada e não foi possível visualizar estas mesmas bandas após a lavagem com a solução de carbonato de sódio (com exceção do HDL_Ura_Rec_pH11, que mostrou uma banda da uracila em seu espectro). Logo, pode-se tirar algumas conclusões deste experimento: os resultados indicam que as bases são trocadas por íons carbonato após a lavagem com o sal, devido

à sua maior capacidade de estabilizar as lamelas dos HDLs^{94,97}, enquanto as amostras lavadas apenas com água deionizada, na maioria dos casos, não substituíram as bases nitrogenadas (caso estas estejam intercaladas ou adsorvidas quimicamente) ou a ação do solvente não foi suficiente para dissolver as bases precipitadas ou quebrar as interações eletrostáticas de uma eventual adsorção física da base no HDL.

Figura 4.29. Espectros Raman (785 nm) para o HDL_Ura_Cop_pH10, HDL_Ura_Cop_pH11, HDL_Ura_2:1_Cop_pH11 e HDL_Ura_Rec_pH11 após serem lavados com água deionizada e uma solução 0,5 mol.L⁻¹ de Na₂CO₃.

Seja qual for o caso, os fatos, apesar de não serem definitivos e irrefutáveis, tendem a indicar que em alguns dos casos supracitados, as bases estão intercaladas no HDL. Na tentativa de

justificar esta suposição, a discussão que segue visa trazer mais alguns elementos que possam ajudar a esclarecer o caso até aqui apresentado.

A **Figura 4.30.I** mostra os resultados do cálculo das medidas aproximadas da largura e comprimento da adenina (4,15 e 6,9 Å), uracila (4,7 e 5,1 Å) e timina (4,4 e 5,5 Å) respectivamente. Nota-se que estas medidas das bases não são compatíveis com os espaçamentos interlamelares observados para os HDL + bases. Neste contexto só existem duas opções: a) as bases não estão intercaladas ou b) elas estariam intercaladas paralelamente às lamelas, como indica a imagem a) na **Figura 4.30.II**.

Figura 4.30. I. Medidas do tamanho da adenina, timina e uracila (as medidas e as respectivas estruturas foram obtidas do GaussView 5.0.) **II.** Diferentes modos de intercalação das bases no espaçamento interlamelar: a) paralelamente, b) horizontalmente e c) verticalmente.

Seguindo esta linha de pensamento, a intercalação das bases seria possível em modo plano (*flat*) devido a alguns fatores: a) *hibridização* – a hibridização sp^2 dos átomos de carbono e

nitrogênio nas bases faz com que estas sejam planares; b) *deslocalização da carga negativa* - ao serem desprotonadas, a carga negativa resultante não fica localizada somente em um átomo ou grupo, mas sim deslocalizada no anel; e c) *valor da espessura* – os valores das espessuras das bases são da ordem de 2 vezes o raio covalente do carbono, aproximadamente 1,5 Å para adenina e uracila e um pouco maior para a timina, que possui um grupo metila, aproximadamente, 2,5 Å. Estes valores são compatíveis com os espaçamentos interlamelares mostrados para os HDLs + bases.

4.4 ESTABILIDADE DOS SISTEMAS HDL/BIOMOLÉCULAS EM CONDIÇÕES EXTREMAS

As análises dos resultados das simulações extremas foram subdivididas de acordo com o tipo de energia utilizada, para facilitar as discussões.

Deve-se notar que nem todos os sistemas até aqui sintetizados e estudados serão analisados nos tópicos seguintes, mas todos os sistemas e as biomoléculas individualmente, aqui mostrados foram submetidos às condições extremas (temperatura, ciclos de hidratação/desidratação, radiação UV-C e radiação ionizante).

Apesar disso, diversos sistemas não responderam ou não apresentaram modificações frente às condições; de modo análogo, algumas das simulações extremas não estavam adequadas ou não foram aplicadas corretamente. Por exemplo, tanto a radiação UV-C quanto a radiação com raios gama poderiam ter sido realizadas nas amostras em solução aquosa, o que aumentaria a reatividade dos sistemas estudados. No entanto, não houve tempo hábil para estes estudos, que poderão ser realizados em outra oportunidade.

Assim, nos próximos tópicos serão discutidos os resultados mais relevantes e que de alguma forma contribuíram no contexto da química prebiótica ou para o aprimoramento das simulações subsequentes.

4.4.1 Efeito da radiação UV-C

A radiação ultravioleta (UV) e suas faixas de energia são divididas em UV-A (400 - 320 nm), UV – B (320 – 280 nm), UV – C (280 -100 nm) e UV - vácuo (200 – 10 nm). O Sol é a principal fonte deste tipo de radiação. Atualmente, boa parte dessa radiação é bloqueada pela camada de ozônio da Terra, no entanto, na Terra primitiva esta pode ter sido uma das principais fontes de energia para as reações prebióticas.

Neste contexto, os experimentos foram realizados utilizando uma alíquota de adenina, timina e uracila, sólidas acondicionadas em porta amostra de alumínio, com diâmetro de aproximadamente 2 mm (porta amostra que será utilizada nas medidas espectroscópicas ao final da irradiação), sobre um recipiente de vidro, mantido à temperatura constante de 20 °C com o auxílio de banho termostático. O sistema inteiro foi levado a uma câmara com as lâmpadas UV-C Phillips ($\lambda = 254$ nm) e irradiado por 10 dez dias seguidos com uma dose total de 3 KJ.cm⁻².

Os resultados de espectroscopia Raman (1064 nm) das bases nitrogenadas irradiadas são mostrados na **Figura 4.31**.

Analisando os espectros das três bases pode-se claramente observar que não ocorreu nenhuma alteração, em relação às frequências observadas ou intensidades relativas das bandas da adenina, timina ou uracila.

Figura 4.31. Espectros FT-Raman (1064 nm) das amostras de adenina, timina e uracila, submetidas a irradiação UV-C por dez dias.

Apesar de ser um exemplo de experimento que não modificou em nada as bases nitrogenadas após dez dias de irradiação e também não modificou os demais sistemas que foram submetidos à esta radiação (dados não mostrados), estes dados são aqui discutidos, primeiro para ilustrar o raciocínio que as simulações das condições extremas seguiram, devido ao fato que após análise dos resultados obtidos, decidiu-se então submeter os sistemas à uma radiação mais energética, no caso a irradiação ionizante (**Tópico 4.4.3**), e, segundo, porque era esperado que nestas condições houvesse uma maior reatividade das bases nitrogenadas, já que é sabido que estas absorvem, exatamente, nessa faixa do espectro UV, por exemplo, adenina (260 nm), timina (264 nm) e uracila (259 nm)^{194,199}.

4.4.2 Efeito da temperatura

O efeito da temperatura sobre os HDLs sintetizados foi simulado de duas maneiras distintas: via experimentos de hidratação e desidratação, realizados a 50 °C (resultados não mostrados devido a não alteração espectral das amostras estudadas nestas condições) e somente por aquecimento das amostras, seja pontualmente (em uma temperatura de cada vez), com análise *ex situ* dos produtos formados, seja por rampas de aquecimento com análise espectroscópica *in situ*, em ambos os casos as faixas de temperaturas estudadas variaram entre 30 a 500 °C.

Neste tópico serão discutidos os resultados obtidos pelo aquecimento pontual das amostras de tiocianato intercalado em HDL por coprecipitação e reconstrução, que foram discutidos no **Capítulo 4.2**.

As mostras de HDL_SCN_Cop, HDL_SCN_Rec, HDL_CO₃_Cop foram aquecidas a 100, 200, 300 e 400 °C por 2 horas, os resultados de difratometria de raios X e espectroscopia FT-Raman (1064 nm) são mostrados na **Figura 4.32** e **Figura 4.33**, respectivamente.

A partir do difratogramas de raios X pode-se observar que o HDL_CO₃_Cop começa a se decompor entre 200 e 300 °C e em 400 °C exibe o padrão do HDL_CO₃ calcinado⁹⁷. Analisando a reflexão d₀₀₃ ao longo do aquecimento podemos observar na **Tabela 4.6** que até 200 °C ocorre um leve aumento do espaçamento interlamelar do HDL_CO₃_Cop; esta expansão pode estar relacionada à dilatação térmica das lamelas do HDL.

As amostras HDL_SCN_Cop e HDL_SCN_Rec aquecidas também tem seus resultados de difratometria de raios X mostrados na **Figura 4.32**. Pode-se observar que estas amostras exibem comportamento um pouco distinto entre si, pois apesar de ambas ainda serem estáveis a 300 °C, somente o HDL_SCN_Cop ainda exibe vestígios dos picos característicos do HDL em 400 °C.

Figura 4.32. Difratomogramas de Raios X das amostras de HDL_SCN_Cop, HDL_SCN_Rec e HDL_CO₃_Cop, obtidos após aquecimento entre 100 – 400 °C por 2h.

Outra diferença, diz respeito aos valores do espaçamento interlamelar observados (**Tabela 4.6**): no HDL_SCN_Cop, praticamente não houve alteração do espaçamento interlamelar durante todo o aquecimento, já no caso do HDL_SCN_Rec até 200 °C ocorre uma leve expansão, seguida de contração do espaçamento em 300 °C. Os dados de TGA (**Capítulo 4.2**) confirmam este fato, pois mostram que o HDL_SCN_Cop é um pouco mais estável do que o HDL_SCN_Rec. Quando se trata da comparação entre os HDL_SCN coprecipitado e reconstruído e o

HDL_CO₃_Cop, o processo de aquecimento aqui discutido mostra que os HDL_SCN são bem mais estáveis do que o HDL contendo íons carbonato, uma vez que os difratogramas dos HDL_SCN mostram que estas amostras mantem suas estruturas em 300 °C (Cop e Rec) e 400 °C (Cop), enquanto que o HDL_CO₃_Cop em 300 °C já não apresenta os picos característicos do HDL.

Tabela 4.6. Dados de difração de raios X das amostras HDL_SCN_Cop, HDL_SCN_Rec e HDL_CO₃_Cop, obtidos após aquecimento entre 100 – 400 °C por 2h.

Amostras	Temperatura /°C	2 θ	d ₀₀₃ /Å	Distância interlamelar / Å
HDL_CO ₃ _Cop	25	11,41	7,8	3,0
	100	11,36	7,8	3,0
	200	11,08	8,0	3,2
	300	12,95	6,8	2,1
	400	--		
HDL_SCN_Cop	25	11,21	7,9	3,1
	100	11,17	7,9	3,1
	200	11,14	7,9	3,2
	300	11,19	7,9	3,1
	400	--		
HDL_SCN_Rec	25	11,51	7,7	2,9
	100	11,59	7,6	2,9
	200	11,18	7,9	3,1
	300	11,78	7,5	2,7
	400	--		

Os espectros Raman do HDL_CO₃_Cop mostrados na **Figura 4.33** exibem as bandas características do HDL (472 e 549 cm⁻¹) e do carbonato em (696 e 1061 cm⁻¹). Ao longo do aquecimento nota-se uma diminuição mais acentuada na intensidade das bandas do íon carbonato do que em ambas do mineral. Em 200 °C ocorre uma intensificação da banda em 1361 cm⁻¹, que pode ser atribuída ao modo ν_3 do carbonato e atribuída ao estiramento antisimétrico do C-O¹⁷⁷. Em 400 °C observa-se somente uma banda em torno de 1080 cm⁻¹ que ainda pode ser atribuída ao carbonato.

No caso dos sistemas HDL_SCN_Cop e HDL_SCN_Rec aquecidos, os espectros Raman (1064 nm) são mostrados também na **Figura 4.33**; pode-se visualizar que ambas as amostras exibem as bandas do HDL (466 e 549 cm^{-1}), do íon carbonato (1063 cm^{-1}) e do íon tiocianato (748 e 2060 cm^{-1}). Todas estas bandas ainda estão presentes somente até 300 °C em ambas as amostras, e acima dessa temperatura observa-se apenas um fundo de luminescência. Assim como ocorreu para a amostras do HDL_CO₃, há um leve aumento da intensidade da banda em 1361 cm^{-1} (ν_{as} C-O) do carbonato, com o aumento da temperatura.

Figura 4.33. Espectros FT-Raman (1064 nm) das amostras de HDL_SCN_Cop, HDL_SCN_Rec e HDL_CO₃_Cop, obtidos após aquecimento entre 100 – 400 °C por 2h.

Dados da TGA e MS, apresentados no **Capítulo 4.2** mostraram que a decomposição térmica do tiocianato gerou os fragmentos do SO₂ e OCS, no HDL_SCN_Cop e SO₂ no HDL_SCN_Rec, em ambos os casos na faixa de temperatura entre 350 – 500 °C, mas não foi possível visualizar mais detalhes sobre a degradação do tiocianato nos respectivos espectros Raman aqui mostrados.

Os resultados aqui discutidos, serviram como uma extensão dos dados discutidos no **Capítulo 4.2**, principalmente em relação ao comportamento térmico dos sistemas HDL_SCN e do íon tiocianato intercalado, mesmo que o caminho térmico seja diferente entre a TGA e os aquecimentos aqui realizados. Mostrou-se aqui, que a intercalação dos íons tiocianato confere uma mútua estabilidade (matriz e intercalado), que pode ser importante quando se considera os ambientes prebióticos e suas diversas fontes de energia. Logo, os HDLs além de servirem como pré-concentradores de íons tiocianato, podem também atuar como protetores dessas moléculas.

4.4.3 Radiação ionizante

A primeira tentativa de estudar os sistemas HDL + biomoléculas e as biomoléculas puras foi submetê-los, em estado sólido, à radiação UV-C (254 nm). No **Tópico 4.4.1.**, foi apresentando um exemplo dos resultados obtidos, concluindo-se que seria necessária uma exposição a fontes de maiores energias, para estudar o efeito do HDL sobre a estabilidade das bases nitrogenadas e do íon tiocianato.

A radiação UV se estende de 10 a 400 nm, já a radiação gama aqui estudada tem comprimento de onda menor que 0,01 nm. Outra diferença entre estes dois tipos de energia é o grau de penetração, sendo que o comprimento de onda da radiação gama é da mesma ordem do

tamanho dos átomos, o que lhe permite penetrar em muitos materiais, diferentemente da radiação UV cujo efeito é, majoritariamente, superficial.

Neste contexto foram irradiadas com doses de 10 e 100 kGy, em estado sólido, as seguintes amostras: HDL_0Gya_Cop e HDL_0Gya_Rec; adenina pura e HDL_Ade_Cop_pH10; timina pura, HDL_Thy_Cop_pH10 e HDL_Thy_Rec_pH11. Após a irradiação, todas as amostras foram analisadas por espectroscopia FT-Raman. Em seguida será feita uma análise descritiva das alterações que podem estar ocorrendo em cada conjunto de amostras.

A **Figura 4.34** mostra os espectros FT-Raman das amostras de HDL_0Gya_Cop e HDL_0Gya_Rec após irradiação com raios gama, com doses de 10 e 100 kGy. Em ambas as amostras podem ser observadas as bandas do HDL (469 e 549 cm^{-1}) e dos íons carbonato e sulfato em 1060 e 982 cm^{-1} , respectivamente. Nota-se que após a irradiação na amostra sintetizada por coprecipitação ocorre o aparecimento de uma banda em 1100 cm^{-1} , que é devida à composição dos íons presentes e é atribuída ao estiramento antissimétrico do íon sulfato. No caso do HDL_0Gya_Rec, não há o aparecimento de nenhuma banda nova, a única alteração notada foi em relação à inversão da intensidade relativa das bandas dos íons carbonato e tiocianato após as irradiações a 10 e 100 kGy, o que poderia indicar que uma parte dos íons sulfato está sendo decomposta após as irradiações. No entanto, se esta suposição estivesse correta deveríamos observar uma diferença entre os espectros das duas doses aplicadas, uma vez que um foi irradiado com uma dose final 10x maior, o que não ocorre.

Figura 4.34. Espectros FT-Raman (1064 nm) do HDL_0Gya_Cop e HDL_0Gya_Rec após irradiação com raios γ .

Os espectros FT-Raman das amostras da Adenina e da HDL_Ade_Cop_pH10 são mostrados na **Figura 4.35**. Após análises de todos os espectros, concluiu-se que não houve nenhuma alteração no espectro da adenina pura, assim como já havia ocorrido nos experimentos com radiação UV-C mostrados no **Tópico 4.41**. No caso HDL_Ade_Cop_pH10 antes da irradiação notava-se a presença das bandas características do HDL em 470 e 549 cm^{-1} , da banda em 1060 cm^{-1} do íon carbonato ($\nu_{\text{sym}} \text{CO}_3^{2-}$)¹⁷⁷ e as bandas características da adenina em 723, 942, 1248, 1333, 1483 cm^{-1} . Após a irradiação com as doses de 10 e 100 KGy, algumas bandas da adenina desapareceram, como as em 942, 1248 e 1483 cm^{-1} e outras diminuíram drasticamente suas intensidades, 723 e 1333 cm^{-1} .

A degradação da adenina pode estar relacionada à radiólise de moléculas de água presentes no espaçamento interlamelar (~13% de água, dados TGA, **Capítulo 4.3**). Alguns trabalhos na literatura mostram que, em solução aquosa, a adenina sofre degradação por radiação gama e atribuem este fato aos radicais produzidos pela radiólise da água^{200–202}. Isto sugere, que nos

próximos estudos, seria interessante comparar os resultados aqui obtidos com a adenina irradiada em solução aquosa.

Figura 4.35. Espectros FT-Raman (1064 nm) das amostras da adenina pura e HDL_Ade_Cop_pH10 após irradiação com raios γ .

Na **Figura 4.36**, os espectros FT-Raman mostram os resultados da timina, HDL_Thy_Cop_pH10 e HDL_Thy_Rec_pH11 após irradiação com raios γ . Assim como ocorreu para a adenina, não houve modificações nos espectros da timina pura. Outra amostra que não apresentou modificações espectrais foi o HDL_Thy_Cop_pH10.

Figura 4.36. Espectros FT-Raman (1064 nm) das amostras de timina pura, HDL_Thy_Cop_pH10 e HDL_Thy_Rec_pH11 após irradiação com raios γ .

No HDL_Thy_Rec_pH11 algumas alterações foram observadas. Além da bandas do HDL e do íon carbonato, pode-se visualizar no espectro do HDL_Thy_Rec_pH11 antes da irradiação com raios γ , as seguinte bandas: 616, 742, 805, 984, 1349/1386, 1591 e 1672 cm^{-1} atribuídas, respectivamente, à deformação angular fora do plano N-H, deformação angular C-N-C, estiramento e deformação do anel, deformação angular N-H, ao estiramento C=N e estiramento C=O¹⁹⁵. Após as irradiações, a houve uma intensificação de diversas bandas da timina, sendo que as bandas em 616, 1371, 1674 e 3071 cm^{-1} se destacaram entre as bandas intensificadas. A banda

em 1371, não é encontrada no espectro puro da timina, no entanto ela aparece e é bem intensa, e pode ser a soma das 1349 e 1386 cm^{-1} ambas atribuídas à deformação angular do N-H. Outro fato observado, foi que a intensificação das bandas da timina está diretamente relacionada com a quantidade da dose de radiação γ recebida.

As diversas alterações ocorridas no espectro Raman do HDL_Thy_Rec_pH11, ilustram uma diferença fundamental em relação ao ocorrido com o HDL_Ade_Cop_pH10 e as demais amostras aqui mostradas, pois sinaliza que o efeito da radiação sobre as amostras de HDL/bases nitrogenadas não é somente negativo, isto é, de degradação. Até mesmo as amostras puras das bases e os HDL/bases que não tiveram alterações podem nos trazer informações sobre, pelo menos, a estabilidade tanto destas bases quanto dos HDL/bases frente a radiação gama.

5. CONCLUSÕES

A presente tese investigou a interação de HDLs e biomoléculas no âmbito da química prebiótica. Para contextualizar os HDLs, inicialmente foi estudada sua síntese em condições semelhantes às da Terra primitiva. As interações entre HDLs e biomoléculas (bases nitrogenadas) e precursores de biomoléculas (tiocianato) foram estudadas e caracterizadas, para em seguida serem utilizadas como parâmetros de comparação, nos experimentos envolvendo os sistemas HDLs obtidos, e as simulações de condições extremas.

HDLs foram sintetizados, por coprecipitação e reconstrução, em 4 composições de água do mar sintéticas simulando Eras geológicas distintas da Terra. Em todos os casos foi possível obter o mineral, em graus diferentes de cristalinidade, e na maioria dos casos com contaminantes como a brucita devido ao excesso de íons Mg^{2+} nas composições das AMS. Os HDLs formados tiveram como íons intercalantes, o carbonato (uma contaminação) e sulfato. A composição de água do mar simulando ambientes hidrotermais de 3,2 bilhões de anos atrás teve resultados diferenciados, por não possuir em sua composição íons Mg^{2+} e SO_4^{2-} , e não apresentaram outras fases minerais. Além disso, a obtenção deste mineral nestas condições é importante para a química prebiótica pois indica que poderia haver formação de HDLs em ambientes marinhos, como por exemplo em hidrotermais que reúnem muitas das condições utilizadas neste experimento.

A intercalação de tiocianato em HDLs já foi estudada anteriormente, mas aqui é realizada com um enfoque em astrobiologia, pois este íon é um precursor importante de biomoléculas fundamentais para a evolução química. Foi possível obter HDLs com o íon tiocianato e as análises termogravimétricas mostram uma estabilidade superior do íon quando interagindo com o mineral. Além disso foi possível observar um comportamento térmico diferente entre os

métodos de síntese, o que pode indicar que o íon tiocianato interage de maneira distinta em cada caso, uma vez que produziu diferentes produtos após o aquecimento. As evidências espectroscópicas após a lavagem do sistema com água deionizada e com solução de carbonato permitem inferir que os íons encontram-se realmente intercalados pois são substituídos pelo carbonato no espaço interlamelar, mas as bandas características do SCN^- continuam presentes ao lavar-se o sistema só com água.

A intercalação das bases adenina, timina e uracila em HDL é descrita aqui pela primeira vez na literatura. Os dados de difratometria de raios-X não mostram alterações no espaçamento interlamelar dos HDLs sintetizados na presença das bases, e o íon carbonato foi detectado como contaminante em todas as amostras analisadas. No entanto, o espaçamento interlamelar é compatível com a presença das bases, se estas encontrarem-se intercaladas paralelamente às lamelas nos sistemas investigados. Isso seria possível devido a algumas características destas moléculas como a deslocalização da carga, sua geometria planar pela hibridização sp^2 dos átomos do(s) anel(is) e sua espessura compatível com o espaçamento da lamela. A análise dos espectros Raman das amostras HDL + bases permitiu determinar que estas estão presentes nestes sistemas, e novamente foi possível, a partir do teste de lavagem com água deionizada ou solução de carbonato, confirmar que as bases estão intercaladas, pois ocorre a troca com o íon carbonato, mas as bases nitrogenadas permanecem nos sistemas lavados apenas com água deionizada.

As simulações de condições extremas foram realizadas para alguns dos sistemas acima estudados. Nos testes com radiação UV-C não houveram alterações nos espectros das amostras, devido provavelmente às condições experimentais escolhidas, *i.e.* a irradiação de amostras somente em estado sólidos. As simulações de altas temperaturas confirmaram os resultados obtidos por

TGA do sistema HDL + tiocianato, mostrando a estabilização térmica que este mineral confere ao íon, e vice-versa.

As amostras submetidas a radiação ionizante (radiação gama) apresentaram os resultados mais interessantes desta série de simulações. As bases puras mostraram-se inertes quando irradiadas, mas os sistemas HDL + bases apresentaram diferenças nos espectros indicando que em alguns sistemas a base foi degradada. Assim, pode-se afirmar que o ambiente propiciado pelo HDL para as bases nitrogenadas, altera a reatividade destas moléculas, provavelmente devido à radiólise da água que está presente no meio interlamelar do mineral.

Desta forma, o estudo da interação do HDL com biomoléculas mostrou que este mineral desempenhou um papel de pré-concentrador e, para alguns sistemas, estabilizador de biomoléculas em um contexto prebiótico.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Raulin-Cerceau, F.; Maurel, M.-C.; Schneider, J. "From panspermia to bioastronomy, the evolution of the hypothesis of universal life" , *Origins of Life and Evolution of Biospheres* **1998**, 28 (4), 597–612.
- (2) Zaia, D. A. M. "Da geração espontânea à química prebiótica" , *Química Nova* **2003**, 26 (2), 260–264.
- (3) Lazcano, A. "The origins of life" , *Natural History* **2006**, 115, 36–41.
- (4) Tirard, S. "Origin of Life and Definition of Life, from Buffon to Oparin" , *Origins of Life and Evolution of Biospheres* **2010**, 40, 215–220.
- (5) Luisi, P. L.; Ruiz-Mirazo, K. "Open Questions on the Origins of Life: Introduction to the Special Issue" , *Origins of Life and Evolution of Biospheres* **2010**, 40, 353–355.
- (6) Fishkis, M. "Emergence of Self-Reproduction in Cooperative Chemical Evolution of Prebiological Molecules" , *Origins of Life and Evolution of Biospheres* **2011**, 41, 261–275.
- (7) Benner, S. A. "Defining Life" , *Astrobiology* **2010**, 10, 1021–1030.
- (8) Pereto, J.; Bada, J. L.; Lazcano, A. "Charles Darwin and the Origin of Life" , *Origins of Life and Evolution of Biospheres* **2009**, 39, 395–406.
- (9) Follmann, H.; Brownson, C. "Darwin's warm little pond revisited: from molecules to the origin of life" , *Naturwissenschaften* **2009**, 96, 1265–1292.
- (10) Oparin, A. I. "Modern Views on the Origin of Life" , *Scientia* **1960**, 95, 322–326.
- (11) Miller, S. L.; Schopf, J. W.; Lazcano, A. "Oparin's origin of life": Sixty years later" , *Journal of Molecular Evolution* **1997**, 44, 351–353.
- (12) Deamer, D. W.; Fleischaker, G. R. C. N.-H. 2nd F. Q. . O. 1994 A. *Origins of life : the central concepts*; Jones and Bartlett Publishers: Boston, 1994.
- (13) Lazcano, A. "Historical Development of Origins Research" , *Cold Spring Harbor Perspectives in Biology* **2010**, 2.
- (14) Haldane, J. B. S. "The Facts of Life" , *British Journal of Sociology* **1954**, 5, 88–89.
- (15) Pascal, R.; Boiteau, L.; Forterre, P.; Gargaud, M.; Lazcano, A.; Lopez-Garcia, P.; Moreira, D.; Maurel, M. C.; Pereto, J.; Prieur, D.; Reisse, J. "Prebiotic chemistry - Biochemistry - Emergence of life (4.4-2 Ga)" , *Earth Moon and Planets* **2006**, 98, 153–203.
- (16) Marais, D. J. D.; Allamandola, L. J.; Benner, S. A.; Boss, A. P.; Deamer, D.; Falkowski, P. G.; Farmer, J. D.; Hedges, S. B.; Jakosky, B. M.; Knoll, A. H.; Liskowsky, D. R.; Meadows, V. S.; Meyer, M. A.; Pilcher, C. B.; Nealson, K. H.; Spormann, A. M.; Trent, J. D.; Turner, W. W.; Woolf, N. J.; Yorke, H. W. "The NASA astrobiology roadmap" , *Astrobiology* **2003**, 3, 219–235.
- (17) Des Marais, D. J.; Nuth, J. A.; Allamandola, L. J.; Boss, A. P.; Farmer, J. D.; Hoehler,

- T. M.; Jakosky, B. M.; Meadows, V. S.; Pohorille, A.; Runnegar, B.; Spormann, A. M. "The NASA Astrobiology Roadmap" , *Astrobiology* **2008**, 8, 715–730.
- (18) Domagal-Goldman, S. D.; Wright, K. E.; Adamala, K.; Arina de la Rubia, L.; Bond, J.; Dartnell, L. R.; Goldman, A. D.; Lynch, K.; Naud, M.-E.; Paulino-Lima, I. G. "The Astrobiology Primer v2. 0" , *Astrobiology* **2016**, 16 (8), 561–653.
- (19) Hays, L.; Archenbach, L.; Bailey, J.; Barnes, R.; Barros, J.; Bertka, C.; Boston, P.; Boyd, E.; Cable, M.; Chen, I. 2015.
- (20) Horneck, G.; Walter, N.; Westall, F.; Grenfell, J. L.; Martin, W. F.; Gomez, F.; Leuko, S.; Lee, N.; Onofri, S.; Tsiganis, K. "AstRoMap European astrobiology roadmap" , *Astrobiology* **2016**, 16 (3), 201–243.
- (21) Blumberg, B. S. "The NASA astrobiology institute: Early history and organization" , *Astrobiology* **2003**, 3, 463–470.
- (22) Dick, S. J. "Origins and development of NASA's exobiology program, 1958-1976" , *Acta Astronautica* **2009**, 65, 1–5.
- (23) Lambert, J. F.; Sodupe, M.; Ugliengo, P. "Prebiotic chemistry" , *Chemical Society Reviews* **2012**, 41, 5373–5374.
- (24) Ehrenfreund, P.; Cleaves, H. J. "Origin of life" , *Towards Other Earths: Darwin/Tpf and the Search for Extrasolar Terrestrial Planets, Proceedings* **2003**, 539, 195–203.
- (25) Pross, A. "How Does Biology Emerge From Chemistry?" , *Origins of Life and Evolution of Biospheres* **2012**, 42, 433–435.
- (26) Lazcano, A.; Bada, J. L. "The 1953 Stanley L. Miller experiment: Fifty years of prebiotic organic chemistry" , *Origins of Life and Evolution of Biospheres* **2003**, 33, 235–242.
- (27) Mojzsis, S. J.; Arrhenius, G.; McKeegan, K. D.; Harrison, T. M.; Nutman, A. P.; Friend, C. R. L. "Evidence for life on Earth before 3,800 million years ago" , *Nature* **1996**, 384 (6604), 55.
- (28) Southam, G.; Rothschild, L. J.; Westall, F. In *Geology and Habitability of Terrestrial Planets*; Springer, 2007; pp 7–34.
- (29) Jortner, J. "Conditions for the emergence of life on the early Earth: summary and reflections" , *Philosophical Transactions of the Royal Society B-Biological Sciences* **2006**, 361, 1877–1891.
- (30) De Duve, C. *Vital dust: the origin and evolution of life on earth*; Basic Books, 1995.
- (31) Lahav, N. *Biogenesis: theories of life's origin*; Oxford University Press on Demand, 1999.
- (32) Morowitz, H. J. *Beginnings of cellular life: metabolism recapitulates biogenesis*; Yale University Press, 2004.
- (33) Schoonen, M.; Smirnov, A.; Cohn, C. "A perspective on the role of minerals in prebiotic synthesis" , *Ambio* **2004**, 33, 539–551.

- (34) Hazen, R. M. *Genesis: the scientific quest for life's origin*; National Academies Press, 2005.
- (35) Russell, M. J.; Barge, L. M.; Bhartia, R.; Bocanegra, D.; Bracher, P. J.; Branscomb, E.; Kidd, R.; McGlynn, S.; Meier, D. H.; Nitschke, W. "The drive to life on wet and icy worlds" , *Astrobiology* **2014**, 14 (4), 308–343.
- (36) Chyba, C. F. "The Violent Environment of the Origin of Life - Progress and Uncertainties" , *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **1993**, 57, 3351–3358.
- (37) Miller, S. L. "A Production of Amino Acids under Possible Primitive Earth Conditions" , *Science* **1953**, 117, 528–529.
- (38) Lazcano, A.; Bada, J. L. "The 1953 Stanley L. Miller experiment: Fifty years of prebiotic organic chemistry" , *Origins of Life and Evolution of Biospheres* **2003**, 33, 235–242.
- (39) Johnson, A. P.; Cleaves, H. J.; Dworkin, J. P.; Glavin, D. P.; Lazcano, A.; Bada, J. L. "The Miller volcanic spark discharge experiment" , *Science* **2008**, 322, 404.
- (40) Bernal, J. D. C. N.-J. or A. B. R. R. Q. . B. *The origin of life*; Weidenfeld & Nicolson: London, 1967.
- (41) Rauchfuss, H. *Chemical evolution and the origin of life*, 1st ed.; Springer: New York, 2008.
- (42) Joyce, G. F. "Rna Evolution and the Origins of Life" , *Nature* **1989**, 338, 217–224.
- (43) Wachtershauser, G. "Groundworks for an Evolutionary Biochemistry - the Iron Sulfur World" , *Progress in Biophysics & Molecular Biology* **1992**, 58, 85–201.
- (44) Oparin, A. I. C. N.-H. 2nd F. Q. . O. A. *The chemical origin of life*; C. C. Thomas: Springfield, Ill., 1964.
- (45) Maynard Smith, J.; Szathmáry, E. C. N.-R. Q. . M. A. Y. 1995 B. B. 016/01 B. B. 016/02 H. E. 115/MAY L. 575 M. 575 M. A. Y. S. 652 S. M. I. 4 C. 586 M. A. Y. H. 575 S. B. / 24 / M. A. Y. S. S. S. T. G. E. N. 459. O. W. M. 53. . (M) W. 575 S. *The major transitions in evolution*; W.H. Freeman/Spektrum: Oxford, 1995.
- (46) Segre, D.; Ben-Eli, D.; Deamer, D. W.; Lancet, D. "The lipid world" , *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **2001**, 31, 119–145.
- (47) Deamer, D.; Dworkin, J. P.; Sandford, S. A.; Bernstein, M. P.; Allamandola, L. J. "The first cell membranes" , *Astrobiology* **2002**, 2, 371–381.
- (48) Hanczyc, M. M.; Szostak, J. W. "Replicating vesicles as models of primitive cell growth and division" , *Current Opinion in Chemical Biology* **2004**, 8, 660–664.
- (49) Bernal, J. D. "The Physical Basis of Life" , *Proceedings of the Physical Society of London Section A* **1949**, 62, 537–558.
- (50) Cairns-Smith, A. G. C. N.-J. or A. B. R. R. Q. . C. 1982 J. or A. B. R. R.-S. O. Q. . C. 1982. *Genetic takeover and the mineral origins of life*; Cambridge University Press: Cambridge ; New York, 1982.

- (51) Cairns-Smith, A. G.; Hartman, H. C. N.-J. or A. B. R. R. Q. 625. . C. 1986. *Clay minerals and the origin of life*; Cambridge University Press: Cambridge Cambridgeshire ; New York, 1986.
- (52) Orgel, L. E. "Polymerization on the rocks: Theoretical introduction" , *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **1998**, 28, 227–234.
- (53) Corliss, J. B.; Baross, J. A.; Hoffman, S. E. "An hypothesis concerning the relationships between submarine hot springs and the origin of life on earth" , *Oceanologica Acta, Special Issue* **1981**.
- (54) Holm, N. G. "Chapter 1 Why are hydrothermal systems proposed as plausible environments for the origin of life?" , *Origins of Life and Evolution of Biospheres* **1992**, 22 (1), 5–14.
- (55) Macleod, G.; Mckeown, C.; Hall, A. J.; Russell, M. J. "Hydrothermal and Oceanic Ph Conditions of Possible Relevance to the Origin of Life" , *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **1994**, 24, 19–41.
- (56) Crick, F. H. C.; Orgel, L. E. "Directed Panspermia" , *Icarus* **1973**, 19, 341–346.
- (57) Pereto, J. "Controversies on the origin of life" , *International Microbiology* **2005**, 8, 23–31.
- (58) Zaia, D. A. M.; Zaia, C. T. B. V. "Some controversies on the origin of life" , *Quimica Nova* **2008**, 31, 1599–1602.
- (59) Stüeken, E. E.; Anderson, R. E.; Bowman, J. S.; Brazelton, W. J.; Colangelo-Lillis, J.; Goldman, A. D.; Som, S. M.; Baross, J. A. "Did life originate from a global chemical reactor?" , *Geobiology* **2013**, 11 (2), 101–126.
- (60) Eschenmoser, A.; Volkan Kisakürek, M. "Chemistry and the origin of life" , *Helvetica Chimica Acta* **1996**, 79 (5), 1249–1259.
- (61) Luisi, P. L. *The emergence of life: from chemical origins to synthetic biology*; Cambridge University Press, 2016.
- (62) Cameron, A. G. W. "Planetary science: Birth of a Solar System" , *Nature* **2002**, 418 (6901), 924–925.
- (63) Schopf, J. W. "Microfossils of the Early Archean Apex chert: new evidence of the antiquity of life" , *Science* **1993**, 260 (5108), 640–646.
- (64) Rosing, M. T. "13C-depleted carbon microparticles in> 3700-Ma sea-floor sedimentary rocks from West Greenland" , *Science* **1999**, 283 (5402), 674–676.
- (65) Bell, E. A.; Boehnke, P.; Harrison, T. M.; Mao, W. L. "Potentially biogenic carbon preserved in a 4.1 billion-year-old zircon" , *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2015**, 112 (47), 14518–14521.
- (66) Miller, S. L. "A Production of Amino Acids under Possible Primitive Earth Conditions" , *Science* **1953**, 117, 528–529.
- (67) Kasting, J. F. "Earth's early atmosphere" , *Science* **1993**, 920–926.

- (68) Kasting, J. F.; Howard, M. T. "Atmospheric composition and climate on the early Earth" , *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences* **2006**, 361 (1474), 1733–1742.
- (69) Cleaves, H. J.; Chalmers, J. H.; Lazcano, A.; Miller, S. L.; Bada, J. L. "A reassessment of prebiotic organic synthesis in neutral planetary atmospheres" , *Origins of Life and Evolution of Biospheres* **2008**, 38, 105–115.
- (70) Tian, F.; Toon, O. B.; Pavlov, A. A.; De Sterck, H. "A hydrogen-rich early Earth atmosphere" , *Science* **2005**, 308 (5724), 1014–1017.
- (71) Cockell, C. S. "The ultraviolet history of the terrestrial planets—implications for biological evolution" , *Planetary and Space Science* **2000**, 48 (2), 203–214.
- (72) Wilde, S. A.; Valley, J. W.; Peck, W. H.; Graham, C. M. "Evidence from detrital zircons for the existence of continental crust and oceans on the Earth 4.4 Gyr ago" , *Nature* **2001**, 409 (6817), 175.
- (73) Mojzsis, S. J.; Harrison, T. M.; Pidgeon, R. T. "Oxygen-isotope evidence from ancient zircons for liquid water at the Earth's surface 4,300 Myr ago" , *Nature* **2001**, 409 (6817), 178.
- (74) Lunine, J. I. "Physical conditions on the early Earth" , *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences* **2006**, 361 (1474), 1721–1731.
- (75) Holland, H. D. *The chemical evolution of the atmosphere and oceans*; Princeton University Press, 1984.
- (76) Komiya, T.; Hirata, T.; Kitajima, K.; Yamamoto, S.; Shibuya, T.; Sawaki, Y.; Ishikawa, T.; Shu, D.; Li, Y.; Han, J. "Evolution of the composition of seawater through geologic time, and its influence on the evolution of life" , *Gondwana Research* **2008**, 14 (1), 159–174.
- (77) Izawa, M. R. M.; Nesbitt, H. W.; MacRae, N. D.; Hoffman, E. L. *Composition and evolution of the early oceans: Evidence from the Tagish Lake meteorite*; 2010; Vol. 298.
- (78) De Ronde, C. E. J.; Channer, D. M. deR.; Faure, K.; Bray, C. J.; Spooner, E. T. C. "Fluid chemistry of Archean seafloor hydrothermal vents: Implications for the composition of circa 3.2 Ga seawater" , *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1997**, 61 (19), 4025–4042.
- (79) Brown, E.; Colling, A.; Park, D.; Phillips, J.; Rothery, D.; Wright, J. M. *Seawater: Its Composition, Properties and Behaviour*; Middle Ages; Open University Course Team. Oxford, 2004.
- (80) 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* **2012**, 11 (4), 229–234.
- (81) Kasting, J. F.; Catling, D. "Evolution of a habitable planet" , *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* **2003**, 41 (1), 429–463.
- (82) Hazen, R. M.; Sverjensky, D. A. "Mineral surfaces, geochemical complexities, and

- the origins of life” , *Cold Spring Harbor Perspectives in Biology* **2010**, 2 (5), a002162.
- (83) 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* **2008**, 93 (11–12), 1693–1720.
- (84) Hazen, R. M.; Bish, D. L.; Sverjensky, D. A.; Elmore, S. C. “Clay mineral evolution” , *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **2010**, 74, A389–A389.
- (85) Martin, W.; Baross, J.; Kelley, D.; Russell, M. J. “Hydrothermal vents and the origin of life” , *Nature Reviews Microbiology* **2008**.
- (86) Kelley, D. S.; Karson, J. A.; Blackman, D. K.; Fruh-Green, G. L. “An off-axis hydrothermal vent field near the Mid-Atlantic Ridge at 30 degrees N” , *Nature* **2001**, 412 (6843), 145.
- (87) Wächtershäuser, G. “Evolution of the first metabolic cycles” , *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1990**, 87 (1), 200–204.
- (88) Martin, W.; Russell, M. J. “On the origin of biochemistry at an alkaline hydrothermal vent” , *Philosophical Transactions of the Royal Society B-Biological Sciences* **2007**, 362, 1887–1925.
- (89) Simoneit, B. R. T. “Prebiotic organic synthesis under hydrothermal conditions: an overview” , *Space Life Sciences: Steps toward Origin(S) of Life* **2004**, 33, 88–94.
- (90) Bernstein, M. “Prebiotic materials from on and off the early Earth” , *Philosophical Transactions of the Royal Society B-Biological Sciences* **2006**, 361, 1689–1700.
- (91) Lahav, N. “Minerals and the Origin of Life - Hypotheses and Experiments in Heterogeneous Chemistry” , *Heterogeneous Chemistry Reviews* **1994**, 1, 159–179.
- (92) Lambert, J. F. “Adsorption and polymerization of amino acids on mineral surfaces: A review” , *Origins of Life and Evolution of Biospheres* **2008**, 38, 211–242.
- (93) Bishop, J. L.; Murad, E. “Characterization of minerals and biogeochemical markers on Mars: A Raman and IR spectroscopic study of montmorillonite” , *Journal of Raman Spectroscopy* **2004**, 35, 480–486.
- (94) Forano, C.; Hibino, T.; Leroux, F.; Taviot-Gueho, C. “.1 layered double hydroxides” , *Developments in Clay Science* **2006**, 1, 1021–1095.
- (95) Cavani, F.; Trifirò, F.; Vaccari, A. “Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications.” , *Catalysis Today* **1991**, 11 (2), 173–301.
- (96) Crepaldi, E. L.; Valim, J. B. “Layered double hydroxides: structure, synthesis, properties and applications” , *Química Nova* **1998**, 21 (3), 300–311.
- (97) Duan, X.; Evans, D. G. C. N.-J. or A. B. R. R.-S. O. Q. O. L. 2006. *Layered double hydroxides*; Springer: Berlin ; New York, 2005.
- (98) Rocha, M. A.; Petersen, P. A. D.; Teixeira-Neto, E.; Petrilli, H. M.; Leroux, F.; Taviot-Gueho, C.; Constantino, V. R. L. “Layered double hydroxide and sulindac coiled and scrolled nanoassemblies for storage and drug release” , *Rsc Advances* **2016**, 6, 16419–16436.

- (99) Braterman, P. S.; Xu, Z. P.; Yarberry, F. "Layered double hydroxides (LDHs)" , *Handbook of Layered Materials* **2004**, 373–474.
- (100) Constantino, V. R. L.; Pinnavaia, T. J. "Basic properties of $Mg_{2+} 1-xAl_{3+} x$ layered double hydroxides intercalated by carbonate, hydroxide, chloride, and sulfate anions" , *Inorganic Chemistry* **1995**, 34 (4), 883–892.
- (101) Xu, Z. P.; Zeng, H. C. "Ionic Interactions in Crystallite Growth of CoMgAl-hydrotalcite-like Compounds" , *Chemistry of Materials* **2001**, 13 (12), 4555–4563.
- (102) Lukashin, A.; Kalinin, S.; Nikiforov, M.; Privalov, V.; Eleseev, A.; Vertegel, A.; Tret'yakov, Y. "Influence of the preparation conditions on the structure of layered double hydroxides" , *Doklady Akademii Nauk*. **1999**, 364, 77–79.
- (103) Vichi, F. M.; Alves, O. L. "Preparation of Cd/Al layered double hydroxides and their intercalation reactions with phosphonic acids" , *Journal of Materials Chemistry* **1997**, 7 (8), 1631–1634.
- (104) Costantino, U.; Casciola, M.; Massinelli, L.; Nocchetti, M.; Vivani, R. "Intercalation and grafting of hydrogen phosphates and phosphonates into synthetic hydrotalcites and a.c.-conductivity of the compounds thereby obtained" , *Solid State Ionics* **1997**, 97 (1), 203–212.
- (105) Badreddine, M.; Legrouri, A.; Barroug, A.; De Roy, A.; Besse, J. P. "Ion exchange of different phosphate ions into the zinc–aluminium–chloride layered double hydroxide" , *Materials Letters* **1999**, 38 (6), 391–395.
- (106) Ookubo, A.; Ooi, K.; Tani, F.; Hayashi, H. "Phase Transition of Cl--Intercalated Hydrotalcite-like Compound during Ion Exchange with Phosphates" , *Langmuir* **1994**, 10 (2), 407–411.
- (107) Kovanda, F.; Kováčsová, E.; Koloušek, D. "Removal of Anions from Solution by Calcined Hydrotalcite and Regeneration of Used Sorbent in Repeated Calcination-Rehydration-Anion Exchange Processes" , *Collect. Czech. Chem. Commun* **1999**, 64 (9), 1517–1528.
- (108) Lin, J.-T.; Tsai, S.-J.; Cheng, S. "Beckmann Rearrangement of Cyclohexanone Oxime over Borate-Pillared LDHs" , *Journal of the Chinese Chemical Society* **1999**, 46 (5), 779–787.
- (109) Li, L.; Ma, S.; Liu, X.; Yue, Y.; Hui, J.; Xu, R.; Bao, Y.; Rocha, J. "Synthesis and Characterization of Tetraborate Pillared Hydrotalcite" , *Chemistry of Materials* **1996**, 8 (1), 204–208.
- (110) Miyata, S. "The syntheses of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties I: The systems Mg_{2+} - Al_{3+} - NO_3^- , Mg_{2+} - Al_{3+} - Cl^- , Mg_{2+} - Al_{3+} - ClO_4^- , Ni_{2+} - Al_{3+} - Cl^- and Zn_{2+} - Al_{3+} - Cl^- " , *Clays and Clay Minerals* **1975**, 23, 369–375.
- (111) *Radiochimica Acta* . 1999, p 57.
- (112) YAMAGISHI, T.; OYANAGI, Y.; NARITA, E. "Removal and Fixation of Harmful Oxometalates Ions by Formation of Layered Hydrotalcite-like Compounds and Their

- Heat-treatment” , *NIPPON KAGAKU KAISHI* **1993**, 25 (4), 89–92.
- (113) Sato, T.; Wakabayashi, T.; Shimada, M. “Adsorption of various anions by magnesium aluminum oxide of (Mg_{0.7}Al_{0.3}O_{1.15})” , *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **1986**, 25 (1), 89–92.
- (114) Depège, C.; Forano, C.; Roy, A. de; Besse, J. P. “[Cu-Cr] Layered Double Hydroxides Pillared by CrO₄ 2- and Cr₂O₇ 2- Oxometalates” , *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1994**, 244 (1), 161–166.
- (115) Malherbe, F.; Bigey, L.; Forano, C.; de Roy, A.; Besse, J.-P. “Structural aspects and thermal properties of takovite-like layered double hydroxides pillared with chromium oxo-anions” , *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1999**, No. 21, 3831–3839.
- (116) Twu, J.; Dutta, P. K. “Raman spectroscopic studies of intercalated molybdate ions in layered metal hydroxides” , *Chemistry of Materials* **1992**, 4 (2), 398–401.
- (117) Depège, C.; El Metoui, F.-Z.; Forano, C.; de Roy, A.; Dupuis, J.; Besse, J.-P. “Polymerization of Silicates in Layered Double Hydroxides” , *Chemistry of Materials* **1996**, 8 (4), 952–960.
- (118) Ikeda, T.; Amoh, H.; Yasunaga, T. “Stereoselective exchange kinetics of L- and D-histidines for chloride ion in the interlayer of a hydrotalcite-like compound by the chemical relaxation method” , *Journal of the American Chemical Society* **1984**, 106 (20), 5772–5775.
- (119) Aisawa, S.; Takahashi, S.; Ogasawara, W.; Umetsu, Y.; Narita, E. “Direct intercalation of amino acids into layered double hydroxides by coprecipitation” , *Journal of Solid State Chemistry* **2001**, 162, 52–62.
- (120) AISAWA, S.; TAKAHASHI, S.; OGASAWARA, W.; UMETSU, Y.; NARITA, E. “COPRECIPITATION BEHAVIOR OF AMINO ACIDS WITH Zn-Al LAYERED DOUBLE HYDROXIDE PRECIPITATES” , *Clay Science* **2000**, 11 (3), 317–328.
- (121) Fudala, Á.; Pálinkó, I.; Kiricsi, I. “Preparation and Characterization of Hybrid Organic-Inorganic Composite Materials Using the Amphoteric Property of Amino Acids: Amino Acid Intercalated Layered Double Hydroxide and Montmorillonite” , *Inorganic Chemistry* **1999**, 38 (21), 4653–4658.
- (122) Fudala, Á.; Pálinkó, I.; Kiricsi, I. “Amino acids, precursors for cationic and anionic intercalation synthesis and characterization of amino acid pillared materials” , *Journal of Molecular Structure* **1999**, 482, 33–37.
- (123) Whilton, N. T.; Vickers, P. J.; Mann, S. “Bioinorganic clays: synthesis and characterization of amino- and polyamino acid intercalated layered double hydroxides” , *Journal of Materials Chemistry* **1997**, 7 (8), 1623–1629.
- (124) Choy, J.-H.; Park, J.-S.; Kwak, S.-Y.; Jeong, Y.-J.; Han, Y.-S. “Layered Double Hydroxide as Gene Reservoir” , *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2000**, 341 (2), 425–

429.

- (125) Choy, J.-H.; Kwak, S.-Y.; Park, J.-S.; Jeong, Y.-J.; Portier, J. "Intercalative Nanohybrids of Nucleoside Monophosphates and DNA in Layered Metal Hydroxide" , *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121 (6), 1399–1400.
- (126) Choy, J.-H.; Kwak, S.-Y.; Park, J.-S.; Jeong, Y.-J. "Cellular uptake behavior of [[gamma]-32P] labeled ATP-LDH nanohybrids" , *Journal of Materials Chemistry* **2001**, 11 (6), 1671–1674.
- (127) Kuma, K.; Paplawsky, W.; Gedulin, B.; Arrhenius, G. "Mixed-valence hydroxides as bioorganic host minerals" , *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **1989**, 19 (6), 573–601.
- (128) Miyata, S. "Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds" , *Clays Clay Miner* **1983**, 31 (4), 305–311.
- (129) Bergaya, F.; Theng, B. K. G.; Lagaly, G. C. N.-620. 19. 22 B. L. S. T. I. (B) 620. 19. 1 B. L. D. S. C. 3579. 06783. no. 1. *Handbook of clay science*; Elsevier: Amsterdam ; London, 2006.
- (130) Greenwell, H. C.; Coveney, P. V. "Layered double hydroxide minerals as possible prebiotic information storage and transfer compounds" , *Origins of Life and Evolution of Biospheres* **2006**, 36, 13–37.
- (131) Greenwell, H. C.; Jones, W.; Rugen-Hankey, S. L.; Holliman, P. J.; Thompson, R. L. "Efficient synthesis of ordered organo-layered double hydroxides" , *Green Chemistry* **2010**, 12, 688.
- (132) Swadling, J. B.; Coveney, P. V.; Greenwell, H. C. "Stability of free and mineral-protected nucleic acids: Implications for the RNA world" , *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **2012**, 83, 360–378.
- (133) Grégoire, B.; Erastova, V.; Geatches, D. L.; Clark, S. J.; Greenwell, H. C.; Fraser, D. G. "Insights into the behaviour of biomolecules on the early Earth: The concentration of aspartate by layered double hydroxide minerals" , *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2016**, 176, 239–258.
- (134) Greenwell, H. C.; Coveney, P. V. "Layered double hydroxide minerals as possible prebiotic information storage and transfer compounds" , *Origins of Life and Evolution of Biospheres* **2006**, 36, 13–37.
- (135) Lehninger, A. L.; Nelson, D. L.; Cox 5th Floor) QD415 .L44 2008, M. M. C. N.-R.-S. R. R. (Adams. *Lehninger principles of biochemistry*, 5th ed.; W.H. Freeman: New York, 2008.
- (136) Chyba, C.; Sagan, C. "Endogenous production, exogenous delivery and impact-shock synthesis of organic molecules: an inventory for the origins of life" , *Nature* **1992**, 355 (6356), 125.
- (137) Tingle, T. N.; Hochella, M. F. "Formation of reduced carbonaceous matter in basalts and xenoliths: Reaction of COH gases on olivine crack surfaces" , *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1993**, 57 (14), 3245–3249.

- (138) Kvenvolden, K.; Lawless, J.; Pering, K.; Peterson, E.; Flores, J.; Ponnamperna, C.; Kaplan, I. R.; Moore, C. "Evidence for extraterrestrial amino-acids and hydrocarbons in the Murchison meteorite" , *Nature* **1970**, 228 (5275), 923–926.
- (139) Orgel, L. E. "The origin of life - a review of facts and speculations" , *Trends in Biochemical Sciences* **1998**, 23, 491–495.
- (140) Zubay, G.; Mui, T. "Prebiotic synthesis of nucleotides" , *Origins of Life and Evolution of Biospheres* **2001**, 31 (1), 87–102.
- (141) Powner, M. W.; Gerland, B.; Sutherland, J. D. "Synthesis of activated pyrimidine ribonucleotides in prebiotically plausible conditions" , *Nature* **2009**, 459, 239–242.
- (142) Deamer, D. W. "The origin of cellular life" , *Planets and Life: The Emerging Science of Astrobiology*, Edited by WT Sullivan III and J. Baross, Cambridge University Press, Cambridge, UK **2007**.
- (143) Benner, S. A.; Kim, H. J.; Kim, M. J.; Ricardo, A. "Planetary Organic Chemistry and the Origins of Biomolecules" , *Cold Spring Harbor Perspectives in Biology* **2010**, 2.
- (144) Kauffman, G. B.; Chooljian, S. H. "Friedrich Wöhler (1800–1882), on the bicentennial of his birth" , *The Chemical Educator* **2001**, 6 (2), 121–133.
- (145) Cleaves, H. J.; Antonio, L. In *Chemical Evolution II: From the Origins of Life to Modern Society*; ACS Symposium Series; American Chemical Society, 2014; Vol. 1025, pp 17–43.
- (146) Caglioti, L.; Micskei, K.; Palyi, G. "First Molecules, Biological Chirality, Origin(s) of Life" , *Chirality* **2011**, 23, 65–68.
- (147) Burton, A. S.; Stern, J. C.; Elsila, J. E.; Glavin, D. P.; Dworkin, J. P. "Understanding prebiotic chemistry through the analysis of extraterrestrial amino acids and nucleobases in meteorites" , *Chemical Society Reviews* **2012**, 41, 5459–5472.
- (148) Oro, J.; Mills, T.; Lazcano, A. "Comets and Life in the Universe" , *Life Sciences and Space Research Xxv (4)* **1994**, 15, 81–90.
- (149) Orgel, L. E. "Comments on Directed Panspermia and Seawater and Origin of Life - Reply" , *Icarus* **1974**, 21, 518.
- (150) Zaia, D. A. M.; Zaia, C. T. B. V; De Santana, H. "Which Amino Acids Should Be Used in Prebiotic Chemistry Studies?" , *Origins of Life and Evolution of Biospheres* **2008**, 38, 469–488.
- (151) Brack, A. "From interstellar amino acids to prebiotic catalytic peptides: A review" , *Chemistry & Biodiversity* **2007**, 4, 665–679.
- (152) Sephton, M. A.; Botta, O. "Extraterrestrial organic matter and the detection of life" , *Space Science Reviews* **2008**, 135, 25–35.
- (153) Ferris, J. P.; Joshi, P. C.; Edelson, E. H.; Lawless, J. G. "Chemical Evolution .30. Hcn - Plausible Source of Purines, Pyrimidines and Amino-Acids on Primitive Earth" , *Journal of Molecular Evolution* **1978**, 11, 293–311.
- (154) Plankensteiner, K.; Reiner, H.; Rode, B. M. "Prebiotic chemistry: The amino acid

- and peptide world” , *Current Organic Chemistry* **2005**, *9*, 1107–1114.
- (155) Plankensteiner, K.; Reiner, H.; Schranz, B.; Rode, B. M. “Prebiotic formation of amino acids in a neutral atmosphere by electric discharge” , *Angewandte Chemie-International Edition* **2004**, *43*, 1886–1888.
- (156) 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* **2005**, *5*, 444–460.
- (157) Martins, Z.; Botta, O.; Fogel, M. L.; Sephton, M. A.; Glavin, D. P.; Watson, J. S.; Dworkin, J. P.; Schwartz, A. W.; Ehrenfreund, P. “Extraterrestrial nucleobases in the Murchison meteorite” , *Earth and Planetary Science Letters* **2008**, *270*, 130–136.
- (158) Saladino, R.; Crestini, C.; Costanzo, G.; Negri, R.; Di Mauro, E. “A possible prebiotic synthesis of purine, adenine, cytosine, and 4(3H)-pyrimidinone from formamide: Implications for the origin of life” , *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2001**, *9*, 1249–1253.
- (159) Saladino, R.; Crestini, C.; Costanzo, G.; DiMauro, E. “Advances in the prebiotic synthesis of nucleic acids bases: Implications for the origin of life” , *Current Organic Chemistry* **2004**, *8*, 1425–1443.
- (160) 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* **2008**, *38*, 383–397.
- (161) Costanzo, G.; Saladino, R.; Crestini, C.; Ciciriello, F.; Di Mauro, E. “Formamide as the main building block in the origin of nucleic acids” , *Bmc Evolutionary Biology* **2007**, *7*.
- (162) Chemistry, I. U. of P. and A. N. V.-2. 3. . 2014.
- (163) Singireddy, S.; Gordon, A. D.; Smirnov, A.; Vance, M. A.; Schoonen, M. A. A.; Szilagyi, R. K.; Strongin, D. R. “Reduction of Nitrite and Nitrate to Ammonium on Pyrite” , *Origins of Life and Evolution of Biospheres* **2012**, *42*, 275–294.
- (164) Marsh, G. E. “The problem of the ‘prebiotic and never born proteins’” , *International Journal of Astrobiology* **2013**, *12*, 94–98.
- (165) Khan, A. I.; O’Hare, D. “Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applicationsBasis of a presentation given at Materials Discussion No. 5, 22–25 September 2002, Madrid, Spain” , *Journal of Materials Chemistry* **2002**, *12*, 3191–3198.
- (166) Constantino, V. R. L.; Barbosa, C. A. S.; Bizeto, M. A.; Dias, P. M. “Intercalation compounds involving inorganic layered structures” , *Anais Da Academia Brasileira De Ciencias* **2000**, *72*, 45–49.
- (167) Crepaldi, E. L.; Pavan, P. C.; Valim, J. B. “Comparative study of the coprecipitation methods for the preparation of layered double hydroxides” , *Journal of the Brazilian*

- Chemical Society* **2000**, 11 (1), 64–70.
- (168) Taylor, R. M. “The rapid formation of crystalline double hydroxy salts and other compounds by controlled hydrolysis” , *Clay Miner* **1984**, 19 (4), 591–603.
- (169) Miyata, S. In *Clays and Clay Minerals*; Citeseer, 1980.
- (170) Nakayama, H.; Wada, N.; Tsuchioka, M. “Intercalation of amino acids and peptides into Mg–Al layered double hydroxide by reconstruction method” , *International Journal of Pharmaceutics* **2004**, 269 (2), 469–478.
- (171) Britto, S.; Joseph, S.; Vishnu Kamath, P. “Distinguishing crystallite size effects from those of structural disorder on the powder X-ray diffraction patterns of layered materials” , *Journal of Chemical Sciences* **2010**, 122 (5), 751–756.
- (172) Thomas, G. S.; Kamath, P. V. “Line broadening in the PXRD patterns of layered hydroxides: The relative effects of crystallite size and structural disorder” , *Journal of Chemical Sciences* **2006**, 118 (1), 127–133.
- (173) Radha, A. V.; Kamath, P. V.; Shivakumara, C. “Conservation of order, disorder, and ‘crystallinity’ during anion-exchange reactions among layered double hydroxides (LDHs) of Zn with Al” , *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, 111 (13), 3411–3418.
- (174) Newman, S. P.; Jones, W.; O’Connor, P.; Stamires, D. N. “Synthesis of the 3R 2 polytype of a hydrotalcite-like mineral” , *Journal of Materials Chemistry* **2002**, 12 (2), 153–155.
- (175) Shivaramaiah, R.; Navrotsky, A. “Energetics of order–disorder in layered magnesium aluminum double hydroxides with interlayer carbonate” , *Inorganic Chemistry* **2015**, 54 (7), 3253–3259.
- (176) Xu, Z. P.; Lu, G. Q. “Hydrothermal synthesis of layered double hydroxides (LDHs) from mixed MgO and Al₂O₃: LDH formation mechanism” , *Chemistry of Materials* **2005**, 17 (5), 1055–1062.
- (177) Klopogge, J. T.; Wharton, D.; Hickey, L.; Frost, R. L. “Infrared and Raman study of interlayer anions CO₃²⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ and ClO₄⁻ in Mg/Al-hydrotalcite” , *American Mineralogist* **2002**, 87 (5–6), 623–629.
- (178) Klopogge, J. T.; Hickey, L.; Frost, R. L. “FT-Raman and FT-IR spectroscopic study of synthetic Mg/Zn/Al-hydrotalcites” , *Journal of Raman Spectroscopy* **2004**, 35 (11), 967–974.
- (179) Raulin, F.; Toupance, G. “The role of sulphur in chemical evolution” , *Journal of Molecular Evolution* **1977**, 9 (4), 329–338.
- (180) Dowler, M. J.; Ingmanson, D. E. “Thiocyanate in Red Sea brine and its implications” , *Nature* **1979**, 279 (5708), 51–52.
- (181) Perezgasga, L.; Silva, E.; Lazcano, A.; Negrón-Mendoza, A. “The sulfocyanic theory on the origin of life: towards a critical reappraisal of an autotrophic theory” , *International Journal of Astrobiology* **2003**, 2 (4), 301–306.

- (182) Zaia, D. A. M.; de Santana, H.; Toppan, R.; Zaia, C. T. B. V. "Synthesis of guanidine from ammonium thiocyanate in solid state" , *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2004**, 15, 190–198.
- (183) de Santana, H.; Pelisson, L.; Janiaski, D. R.; Zaia, C. T. B. V.; Zaia, D. A. M. "UV Radiation and the reaction between ammonium and thiocyanate under prebiotic chemistry conditions" , *Journal of the Serbian Chemical Society* **2010**, 75, 1381–1389.
- (184) de Santana, H.; Ivashita, F. F.; Paesano, A.; de Souza, I. G.; da Costa, A. C. S.; Benetoli, L. O. B.; Carneiro, C. E. A.; Zaia, D. A. M. "Cysteine, Thiourea and Thiocyanate Interaction with Clays: FT-IR and Mossbauer Spectroscopy and X-ray Diffractometry Investigations" , *Origins of Life and Evolution of Biospheres* **2009**, 39, 274–275.
- (185) YANG, M.; ZHANG, X.; WU, T.; CAO, N.; WEI, N.; WANG, J. "Adsorption removal of thiocyanate from aqueous solution by calcined hydrotalcite" , *Journal of Environmental Sciences* **2006**, 18 (1), 23–28.
- (186) Li, Y.; Gao, B.; Wu, T.; Chen, W.; Li, X.; Wang, B. "Adsorption kinetics for removal of thiocyanate from aqueous solution by calcined hydrotalcite" , *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, 325 (1), 38–43.
- (187) Pode, R.; Popovici, E.; Reisz, E.; Cocheci, L.; Seftel, E. M.; Pode, V. "Sorption characteristics of phosphate and thiocyanate anions on multicomponent Mg/Ni-Al-type hydrotalcites" , *Revue Roumaine de Chimie* **2008**, 53 (3), 207–215.
- (188) Aguirre, N. V.; Vivas, B. P.; Montes-Morán, M. A.; Ania, C. O. "Adsorption of thiocyanate anions from aqueous solution onto adsorbents of various origin" , *Adsorption Science & Technology* **2010**, 28 (8–9), 705–716.
- (189) Ohta, M.; Hirai, S.; Kato, H.; Sokolov, V. V.; Bakovets, V. V. "Thermal decomposition of NH_4SCN for preparation of Ln_2S_3 ($\text{Ln} = \text{La}$ and Gd) by sulfurization" , *Materials Transactions* **2009**, 50 (7), 1885–1889.
- (190) Karchmer, J. H. "Analytical chemistry of sulfur and its compounds" **1970**.
- (191) Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*; by Gerhard Herzberg; Van Nostrand Reinhold, 1945.
- (192) KINELL, P.-O.; STRANDBERG, B. "Infrared and Raman Spectra of Some Systems Containing Thiocyanate Groups" , *ACTA CHEMICA SCANDINAVICA* **1959**, 13 (8), 1607–1622.
- (193) Wu, T.; Sun, D.; Li, Y.; Zhang, H.; Lu, F. "Thiocyanate removal from aqueous solution by a synthetic hydrotalcite sol" , *Journal of Colloid and Interface Science* **2011**, 355 (1), 198–203.
- (194) Lide, D. R. 84th ed. CRC press 2004.
- (195) Santamaria, R.; Charro, E.; Zacarias, A.; Castro, M. "Vibrational spectra of nucleic acid bases and their Watson-Crick pair complexes" , *Journal of Computational*

Chemistry **1999**, 20, 511–530.

- (196) Rivas, L.; Sánchez-Cortés, S.; García-Ramos, J. V. “Raman structural study of thymine and its 2'-deoxy-ribosyl derivatives in solid state, aqueous solution and when adsorbed on silver nanoparticles” , *Physical Chemistry Chemical Physics* **2002**, 4, 1943–1948.
- (197) Yarasi, S.; Billingham, B. E.; Loppnow, G. R. “Vibrational properties of thymine, uracil and their isotopomers” , *Journal of Raman Spectroscopy* **2007**, 38 (9), 1117–1126.
- (198) Desigaux, L.; Belkacem, M. Ben; Richard, P.; Cellier, J.; Léone, P.; Cario, L.; Leroux, F.; Taviot-Guého, C.; Pitard, B. “Self-Assembly and Characterization of Layered Double Hydroxide/DNA Hybrids” , *Nano Letters* **2006**, 6, 199–204.
- (199) Voet, D.; Gratzer, W. B.; Cox, R. A.; Doty, P. “Absorption spectra of nucleotides, polynucleotides, and nucleic acids in the far ultraviolet” , *Biopolymers* **1963**, 1 (3), 193–208.
- (200) Gorin, G.; Lehman, C.; Mannan, C. A.; Raff, L. M.; Scheppele, S. E. “Radiolysis of adenine in dilute neutral aqueous solution” , *The Journal of Physical Chemistry* **1977**, 81 (4), 304–307.
- (201) Yamamoto, O.; Fuji, I. “Degradation of adenine in aqueous solution containing 3HHO. Comparison with 60Co gamma-radiolysis” , *Journal of Radiation Research* **1986**, 27 (1), 130–139.
- (202) Feng, H. B.; Yang, M. D.; Hu, H. S.; Huang, H. P. “Radiolysis of aqueous solution of thiocyanate by gamma-rays” , *Huan Jing Ke Xue= Huanjing Kexue/[bian Ji, Zhongguo Ke Xue Yuan Huan Jing Ke Xue Wei Yuan hui“ Huan Jing Ke Xue” bian Ji Wei Yuan Hui.]* **2008**, 29 (6), 1578–1581.

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Nome: Claudio Mendes Dias de Souza

Local e data de nascimento: São Paulo, 14 de março de 1982

FORMAÇÃO ACADÊMICA

- 2012 - Presente** Doutorado em Química
Universidade de São Paulo
Título: *Contribuições químicas à astrobiologia: Estudo da Interação entre Biomoléculas e Minerais por Espectroscopia Raman*
Orientação: Prof.^a. Dr. Dalva L. A. de Faria
Coorientação: Prof.^a. Dr. Vera R. L. Constantino
- 2010 - 2012** Mestrado em Química
Universidade Estadual de Londrina
Título: *Interação de forsterita-91 e da cisteína em condições de química prebiótica utilizando diferentes técnicas espectroscópicas, químicas e mineralógicas*
Orientação: Prof. Dr. Dimas A. M. Zaia
- 2005 - 2010** Bacharelado em Química
Universidade Estadual de Londrina
Londrina – Paraná – Brasil

FINANCIAMENTOS E BOLSAS

- 2005-2006** Bolsa de iniciação científica - IC/UEL.
- 2006-2007** Bolsa de iniciação científica - PIBIC/CNPq.
- 2010-2012** Bolsa de mestrado - CAPES.
- 2012- 2016** Bolsa de doutorado - CNPq.

PUBLICAÇÕES

1. Benetoli, Luis Otávio de B.; Souza, Claudio Mendes Dias de; da Silva, K. L.; de Souza Jr., I. G.; Santana, Henrique de; Paesano Jr., A.; da Costa, A. C. S.; Zaia, Cássia T. B. V.; Zaia, Dimas A. M. *Amino acid interaction with and adsorption on clays: FT-IR and Mössbauer spectroscopy and X-ray*. Origins of Life and Evolution of the Biosphere, v. 37, n. 6, p. 479-493, 2007.
2. Santana, Henrique de; Paesano Jr., Andrea; Costa, Antonio C. S. da; di Mauro, Eduardo; Souza, Ivan G.; Ivashita, Flávio S.; Souza, Claudio M. D. de; Zaia, Cássia T. B. V.; Zaia, Dimas A. M. *Cysteine, thiourea and thiocyanate interactions with clays: FT-IR, Mössbauer and EPR spectroscopy and X-ray diffractometry studies*. Amino Acids. v. 38, n. 4, p. 1089-1099, 2010.
3. Carneiro, Cristine E. A.; Berndt, Graciele; Souza Junior, Ivan G.; Souza, Claudio M. D.; Paesano, Andrea; Costa, Antonio C. S.; di Mauro, Eduardo; Santana, Henrique; Zaia, Cássia T. B. V.; Zaia, Dimas A. M. *Adsorption of Adenine, Cytosine, Thymine, and Uracil on Sulfide-Modified Montmorillonite: FT-IR, Mössbauer and EPR Spectroscopy and X-Ray Diffractometry Studies*. Origins of Life and Evolution of the Biosphere. v.41, n. 5, p. 453 - 468, 2011.
4. Baú, J. P. T.; Carneiro, C. E. A.; Souza Junior, I. G.; Souza, C. M. D.; Costa, A. C. S.; Mauro, E.; Zaia, C. T. B. V.; Coronas, J.; Casado, C.; Santana, H.; Zaia, D. A. M. *Adsorption of adenine and thymine on zeolites: FT-IR and EPR Spectroscopy and X-Ray diffractometry and SEM studies*. Origins of Life and Evolution of the Biosphere, v. 42, n. 1 p. 19-29, 2012.
5. Carneiro, Cristine E. A. ; Ivashita, Flávio F. ; de Souza, Ivan Granemann ; de Souza, Claudio M. D. ; Paesano, Andrea ; da Costa, Antonio C. S. ; di Mauro, Eduardo ; de Santana, Henrique ; Zaia, Cássia T. B. V. ; Zaia, Dimas A. M. . *Synthesis of goethite in solutions of artificial seawater and amino acids: a prebiotic chemistry study*. International Journal of Astrobiology, v. 12, p. 149-160, 2013
6. de Souza, Claudio M. D. ; Carneiro, Cristine E. A. ; Baú, João Paulo T. ; da Costa, Antonio C. S. ; Ivashita, Flávio F. ; Paesano, Andrea ; di Mauro, Eduardo ; de Santana, Henrique ; Holm, Nils G. ; Neubeck, Anna ; Zaia, Cássia T. B. V. ; Zaia, Dimas A. M. *Interaction of forsterite-91 with distilled water and artificial seawater: a prebiotic chemistry experiment*. International Journal of Astrobiology, v. 12, p. 135-143, 2013.
7. Carneiro, Cristine E.A. ; Machado, Carla F.C. ; de Souza, Ivan G. ; Paesano, Andrea ; Di Mauro, Eduardo; Da Costa, Antonio Carlos S. ; de Souza, Claudio M.D. ; de Santana, Henrique ; Zaia, Dimas A.M. *Modification of montmorillonite with sodium sulfide for prebiotic chemistry studies: Characterization using spectroscopy methods and X-ray diffractometry*. Applied Clay Science, v. 86, p. 18-22, 2013