UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

EVANDRO PEREIRA DA SILVA

Estudo espectroscópico da intercalação de aminoácidos em hidróxidos duplos lamelares: perspectivas astrobiológicas

Versão corrigida da Dissertação conforme Resolução CoPGr 5890

O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
14/02/2017

EVANDRO PEREIRA DA SILVA

Estudo espectroscópico da intercalação de aminoácidos em hidróxidos duplos lamelares: perspectivas astrobiológicas

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Química

Orientadora: Profa. Dra. Dalva Lúcia Araújo de Faria

São Paulo

2017

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Silva, Evandro Pereira da
S586e Estudo espectroscópico da intercalação de aminoácidos em hidróxidos duplos lamelares : perspectivas astrobiológicas / Evandro Pereira da Silva. -- São Paulo, 2017.
138p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Faria, Dalva Lúcia Araújo de

1. Espectroscopia Raman 2. Argilas 3. Exobiologia I. T. II. Faria, Dalva Lúcia Araújo de, orientador.

543.08584 CDD

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

"Estudo espectroscópico da intercalação de aminoácidos em hidróxidos duplos lamelares: perspectivas astrobiológicas"

EVANDRO PEREIRA DA SILVA

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências - no Programa de Química.

Aprovado (a) por:

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

Prof. Dr. Flávio Maron Vichi
IQ - USP

Prof. Dr. Marcos Augusto Bizeto
UNIFESP - Diadema

SÃO PAULO
05 de maio de 2017

Dedico este trabalho aos meus avós

Elice, Terezinha e Tião,

por tudo que eles sempre fizeram por mim

AGRADECIMENTOS

A minha orientadora Dalva, por me auxiliar no meu crescimento científico e compreender da melhor maneira possível todas as limitações que tive durante o tempo que trabalhamos juntos.

Ao Fabio e o Douglas, ambos me incentivaram a iniciar esse trabalho e sempre abriram diversas oportunidades para que conseguisse realiza-lo.

Ao Jorge, por me ajudar a iniciar este trabalho e lutar para que eu conseguisse adaptar meus horários para a realização das matérias.

A Vera, pelo grande auxílio, principalmente na fase inicial do trabalho, onde houve uma grande dificuldade na síntese dos produtos.

Ao Claudio, por toda a parceria durante este trabalho, ajuda e crescimento.

Ao Gabriel, por estar sempre ao lado com seu grande conhecimento em diversas áreas.

A toda equipe que passou pelo Astrolab, e o aprendizado que obtive com cada um de vocês.

A todo o grupo do Quimiosfera, onde existe uma parceria gigantesca entre todos os membros, o que faz o dia-a-dia ser muito mais agradável.

A Equipe do LEM e do LaSol, que sempre me ajudaram com discussões, no aprendizado no uso de equipamentos e sugestões.

A Nathy, Ricardo e Fernando, por me ajudarem a aprender e utilizar novas técnicas e como interpreta-las.

A equipe do OBAM, onde iniciei este trabalho, gostei muito de trabalhar com vocês.

A PRP e ao IAG, pela oportunidade.

Ao NAP-Astrobiologia e a seus membros, pelo grande compartilhamento de conhecimento.

A Capes, CNPq e Fapesp, pelo financiamento das instalações utilizadas.

“Quem planta tâmaras, não colhe tâmaras”
Ditado árabe

RESUMO

Silva, E.P. **Estudo espectroscópico da intercalação de aminoácidos em hidróxidos duplos lamelares: perspectivas astrobiológicas**. 2017. 130p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Entender como se originou a vida é um dos desafios propostos pela astrobiologia. Este trabalho busca compreender como argilas aniônicas do tipo hidróxidos duplos lamelares (LDH) interagem com alguns aminoácidos quando submetido a condições presentes no passado do nosso planeta. Para tanto, foi estudada a interação dos aminoácidos cisteína (cys), cistina (cyss) e ácido glutâmico (glu) com duas variações de LDHs: hidrotalcita, que consistem em um LDH de Mg e Al (LDHal), e as piroauritas, um LDH de Mg e Fe III (LDHfe). Os LDHs foram sintetizados com cada um dos três aminoácidos por coprecipitação (cop) e reconstrução (rec). Todos os compostos produzidos foram submetidos a irradiação com UV-C (254 nm), longa exposição à temperatura de 70 °C e ciclos de hidratação e dessecação a 70 °C, tentando simular condições próximas à Terra primitiva.

Os resultados obtidos indicam que os aminoácidos estão presentes no espaço interlamelar dos LDHs. Sendo que os LDHfe e os LDHal_glu se mostraram mais inertes, não sofrendo variações significativas com as simulações prebióticas. Para os LDHal_cys ocorreu a formação de ligações do tipo S-S durante a síntese; a irradiação UV-C afetou de maneira distinta os LDHs cop e rec, sendo que apenas nos reconstruídos ocorreu a formação de SO_4^{-2}. A simulação de temperatura causou o rompimento das ligações S-S e a formação de ligações S-H, enquanto os ciclos de hidratação, ao que tudo indicam, acarretam a liberação da cisteína do meio interlamelar. Essas características presentes no LDHal_cys estão, em partes, também presentes para os LDHal_cyss.

De maneira geral, os LDHs são eficientes na intercalação de aminoácidos e estáveis quanto à temperatura e, em alguns casos, a radiação UV-C. Desta forma os LDHs se mostram como um mineral que pode ter tido a sua importância na Terra prebiótica, sendo aptos a atuar na retenção de aminoácidos, resistência a algumas das condições presentes e com a possibilidade de liberar estas biomoléculas novamente no ambiente, tornando-as disponíveis para o aumento de complexidade química.

Palavras-chave: Astrobiologia; Hidróxido Duplo Lamelar; Aminoácido; Espectroscopia Raman; Química Prebiótica.

ABSTRACT

Silva, E.P. **Spectroscopic study of amino acid intercalation in layered double hydroxides: astrobiological perspectives.** 2017. 130p. Masters Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Understanding how life originated is one of the challenges proposed by astrobiology. This work aims to understand how layered double hydroxides (LDH), a type of anionic clay, may interact with amino acids when submitted to conditions present in prebiotic Earth. It was studied the interaction between amino acids cysteine (cys), cystine (cyss) and glutamic acid (glu) with two LDHs variations: hydrotalcite, LDH of Mg and Al (LDHal), and pyroaurite, a LDH of Mg and Fe III (LDHfe). LDHs were synthesized with each of the three amino acids by coprecipitation (cop) and reconstruction (rec). All the LDHs produced were submitted to UV-C irradiation (254 nm), long exposure to the temperature of 70 °C and cycles of hydration and desiccation at 70 °C, trying to simulated the conditions presents in primordial Earth.

The results indicate that amino acids are present in the interlayer region of LDHs. Since LDHfe and LDHal_glu were shown to be more inert, they did not undergo significant variations with the prebiotic simulations. For LDHal_cys the formation of S-S type bonds occurred during the synthesis; the UV-C irradiation differently affected the LDHs cop and rec, being that only in the reconstructed the formation of SO_4^{-2} occurred. The temperature simulation induced breakage of the S-S bonds and formation of S-H bonds, whereas the hydration cycles leaded to the release of cysteine from the interlamellar space. These features present in LDHal_cys are, partially, also present for the LDHal_cyss.

In general, LDHs are efficient in the intercalation of amino acids, stable in temperature and, in some cases, to UV-C radiation. In this manner, the LDHs may have been important minerals in the prebiotic Earth, being able to act in the retention of amino acids, resisting to some of the prevailing conditions and possibly releasing these biomolecules back into the environment, making them available for increasing chemical complexity.

Keywords: Astrobiology; Layered Double Hydroxides; Amino Acids; Raman Spectroscopy; Prebiotic Chemistry.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LDH – Layered double hydroxide / hidróxido duplo lamelar
Hidrotalcita - LDH de Mg^{2+} e Al^{3+}
Piroaurita - LDH de Mg^{2+} e Fe^{3+}

LDHal_CO_3_cop - LDH de Mg^{2+} e Al^{3+} com íons carbonato por coprecipitação
LDHal_CO_3_rec - LDH de Mg^{2+} e Al^{3+} com íons carbonato por reconstrução
LDHfe_CO_3_cop - LDH de Mg^{2+} e Fe^{3+} com íons carbonato por coprecipitação
LDHal_NO_3_cop - LDH de Mg^{2+} e Al^{3+} com íons nitrato por coprecipitação
LDHal_CO_3_aldrich - LDH de Mg^{2+} e Al^{3+} com íons carbonato da Sigma-Aldrich

LDHal_cys_cop - LDH de Mg^{2+} e Al^{3+} com cisteína por coprecipitação
LDHal_cys_rec - LDH de Mg^{2+} e Al^{3+} com cisteína por reconstrução
LDHfe_cys_cop - LDH de Mg^{2+} e Fe^{3+} com cisteína por coprecipitação
LDHfe_cys_rec - LDH de Mg^{2+} e Fe^{3+} com cisteína por reconstrução

LDHal_glu_cop - LDH de Mg^{2+} e Al^{3+} com ác. glutâmico por coprecipitação
LDHal_glu_rec - LDH de Mg^{2+} e Al^{3+} com ác. glutâmico por reconstrução
LDHfe_glu_cop - LDH de Mg^{2+} e Fe^{3+} com ác. glutâmico por coprecipitação
LDHfe_glu_rec - LDH de Mg^{2+} e Fe^{3+} com ác. glutâmico por reconstrução

LDHal_cyss_cop - LDH de Mg^{2+} e Al^{3+} com cistina por coprecipitação
LDHal_cyss_rec - LDH de Mg^{2+} e Al^{3+} com cistina por reconstrução
LDHfe_cyss_cop - LDH de Mg^{2+} e Fe^{3+} com cistina por coprecipitação
LDHfe_cyss_rec - LDH de Mg^{2+} e Fe^{3+} com cistina por reconstrução

Sumário

1 Introdução 11

1.1 Como surgiu a vida? 11

1.2 O que é vida? 17

1.3 Origem da vida 19

1.4 Ambientes prebióticos 25

1.5 Moléculas de interesse prebiótico 27

1.6 Minerais 30

2 Objetivos 35

3 Material e Métodos 36

3.1 Síntese dos hidróxidos duplos lamelares 36

3.2 Aminoácidos 41

3.3 Experimentos de simulação da Terra prebiótica: 42

3.4 Técnicas de análises 43

4 Resultados e discussão 47

4.1 LDHs com carbonato 47

4.2 Estudo dos aminoácidos 53

4.3 LDHs com cisteína 57

4.4 LDHs com cistina 74

4.5 LDHs com ácido glutâmico 85

4.6 Comparação com a literatura 95

4.7 Simulação prebióticas de irradiação UV 99

4.8 Simulação prebióticas de temperatura e ciclo de hidratação 106

5 Conclusões.....126

6 Referências 131

1 Introdução

1.1 Como surgiu a vida?

Como a vida se originou em nosso planeta é uma questão que intriga a humanidade desde os tempos mais primordiais. Por muitos anos este assunto foi tratado com muito misticismo e influenciado pelas diversas religiões, sendo que ainda atualmente a perspectiva religiosa é de grande influência para a maioria da população mundial quando se pensa sobre o tema. Embora nos dias atuais os mitos de criação não sejam levados no sentido literal por grande parte dos seguidores dessas crenças, para muitos a necessidade de uma força superior ainda se mostra necessária para que o mundo possa existir, característica compreensível, visto que as religiões trazem as respostas para duas perguntas inquietantes da natureza humana: “de onde viemos?” e “para onde vamos?”.

O trabalho aqui apresentado está diretamente relacionado com a origem da vida, para tanto, em carácter introdutório, nos próximos parágrafos será apresentada a evolução da compreensão humana sobre este tema. Diversos pensamentos ao longo da história da humanidade serão abordados, desde as visões religiosas, passando ao princípio da origem a partir de matéria abiótica e indo até as hipóteses melhor fundamentadas que a ciência atual nos fornece.

De acordo com o trabalho publicado pelo Pew Research Center (Pew-Research-Center 2012), apresentado na figura 1.1, os quatro maiores grupos religiosos no mundo atualmente são Cristianismo (31,5 %), Islamismo (23,2 %), Hinduísmo (15,0 %) e Budismo (7,1 %). Estes quatro grupos juntos totalizam 76,8 % da população mundial.

Uma quantia de 6,9 % representa as outras religiões agrupadas enquanto, uma grande parcela da população mundial (16,3 %), estão classificados como não afiliados e são constituídos de ateus, agnósticos e pessoas que não se identificam com nenhuma instituição religiosa, embora muitas vezes possuam crenças.

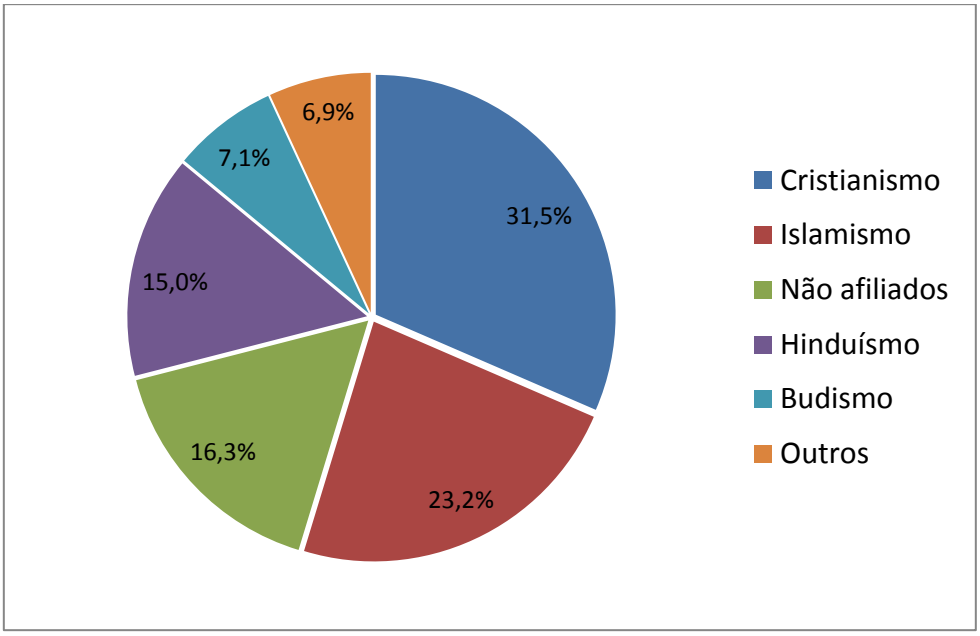


Figura 1.1 – Crenças pelo mundo (Pew-Research-Center 2012)

Adiante estará sucintamente descrita a interpretação da origem da vida segundo estes grandes grupos religiosos e posteriormente a evolução científica na busca para esta resposta.

1.1.1 Origem da vida segundo os grupos religiosos mais influentes no mundo

Segundo o Cristianismo, Judaísmo e o Islamismo, a existência de todo o Universo, a vida e tudo que conhecemos ocorreu devido à vontade de Deus, que criou tudo em um breve período de tempo.

No Hinduísmo, três Deuses são responsáveis pela criação, preservação e destruição do mundo: Brahma, Vishnu e Shiva, respectivamente, sendo que após a

destruição o Universo é recriado. As pessoas possuem um “eu” verdadeiro (atman), também referido como alma ou espírito, que é eterno e sua essência está além da nossa existência (BBC 2009).

Para o Budismo, a visão do espaço e do tempo é cíclica, ou seja, o mundo surge, sobrevive por um tempo, é destruído e depois se refaz. O Universo simplesmente existe, não tendo um criador. A vida é uma constante que passa por diferentes reinos ou encarnações, descritos em um diagrama conhecido como a Roda da Vida (Bhavachakra) (BBC 2009).

1.1.2 A evolução dos conceitos científicos sobre a origem da vida

Uma das primeiras hipóteses sobre a origem da vida sem preceitos religiosos é baseada em sua geração espontânea a partir de materiais inanimados. Para diversos filósofos gregos como Tales, Demócrito, Epícuro, Lucrécio e Platão, a vida é uma propriedade da matéria que surge quando as condições se mostram propícias. Aristóteles (381-322 A.C.) reuniu as ideias que já estavam presentes na Grécia, assim como informações de outros locais do mundo como China, Babilônia, Índia e Egito, para formular a teoria da geração espontânea (Wilkins 2004). Esta teoria propõe que certos objetos inanimados podem gerar vida, assim, carne podre poderia gerar moscas e trapos sujos poderiam gerar ratos. Esta teoria prevaleceu durante a Idade Média e o Renascimento, sendo inclusive sustentada por grandes pensadores, como René Descartes e Isaac Newton. No século XVII, o médico Jan Baptist van Helmont efetuou experiências sobre a geração espontânea e devido à ausência de rigor científico, as experiências reforçaram a veracidade da teoria ao invés de questioná-la (Van Helmont and Van Helmont 1966).

As primeiras experiências que forneceram evidências contrárias à geração espontânea foram realizadas pelo médico Francesco Redi (1626-1698), que mostrou que as moscas só surgiam em carnes em putrefação quando moscas pousavam nela, sendo que com o impedimento das moscas de pousarem, as larvas não apareciam (Redi 1996). No mesmo período, Antoine van Leeuwenhoek (1632-1723) desenvolveu o microscópio e permitiu pela primeira vez a visualização de micro-organismos (Egerton 2006). A presença de micro-organismos em locais que apresentavam nutrientes foi interpretada pelos pensadores da época como mais uma “prova” da geração espontânea, sendo publicado por Pouchet em 1860 um tratado sobre a teoria da geração espontânea, suportando-a com diversos exemplos (Roll-Hansen 1979).

Apenas no século XIX o médico francês Louis Pasteur demonstrou experimentalmente, de maneira indiscutível, que os micro-organismos não são gerados espontaneamente e sim resultados de contaminação do meio exterior (Porter 1961). Dessa forma ficou provado que a vida não se gera sozinha, mas sim a partir de outras formas de vida preexistentes, porém essa constatação não explica como essas formas de vida preexistentes surgiram.

Os estudos contemporâneos para a compreensão da origem da vida agregam trabalho de pesquisadores de diversas áreas do conhecimento como a biologia, química, física, astronomia, geologia entre outros. Apesar dos esforços empregados até o momento, essa questão continua sendo um campo amplo de investigações, mostrando-se como um tema complexo, desafiador e ainda sem resposta (Zaia 2003, Zaia 2004, Hays 2015).

Uma das hipóteses de como a vida pode ter surgido no planeta Terra é a Teoria da Panspermia (também conhecida como Hipótese Exógena da Origem da Vida), que

foi proposta por Kelvin no século XIX e depois retomada por Arrhénius no século XX (Arrhenius 1903). Esta teoria parte do princípio que a vida surgiu em outro local do Universo, como outro planeta, lua, asteroide, etc. e chegou até a Terra através de meteoritos *ou* poeira cósmica, aqui encontrando condições propícias ao seu desenvolvimento. Infelizmente a hipótese exógena para o surgimento da vida na Terra não considera sua origem em si, apenas a transfere para outro local do Universo (Crick and Orgel 1973, Raulin-Cerceau *et al.* 1998, Napier 2004).

Os trabalhos considerando a hipótese da origem endógena da vida (origem da vida na Terra) iniciaram-se no século XX quando Haldane e Oparin, trabalhando independentemente um ao outro, usaram como base a Teoria da Evolução (Darwin 1859) para concluir que a vida se originou de um único ser vivo e a partir dele evoluiu e se diversificou nas formas presentes hoje (Haldane 1929, Oparin 1938). Ambos formularam a hipótese de que houve um aumento da complexidade das moléculas presentes, até a formação dos compostos essenciais para a vida e posteriormente a união deste para a formação do primeiro ser vivo. Eles apontam que a vida se forma espontaneamente, porém de uma forma complexa, lenta e gradual. Todo este processo ocorreu em um ambiente químico distinto do atual, onde a atmosfera não teria uma presença significativa de oxigênio (não oxidante) e os oceanos atuavam como um vasto laboratório químico. Este tipo de pensamento deu origem ao conceito de química prebiótica, ou seja, nas reações químicas que teriam ocorrido nos primórdios do planeta Terra e teriam culminado na formação da primeira forma de vida.

Em 1953 Urey e Miller, a fim de testar a hipótese de Oparin e Haldane, realizaram um experimento simulando a composição e ambiente da Terra primordial. Em um sistema fechado, água líquida era constantemente aquecida, sendo seu vapor

misturado a uma atmosfera contendo hidrogênio, amônia e metano, os quais eram submetidos a descargas elétricas, simulando raios. Após as descargas o sistema passava por um condensador e a água retornava à fase líquida, conforme a figura 1.2 abaixo (Miller 1953).

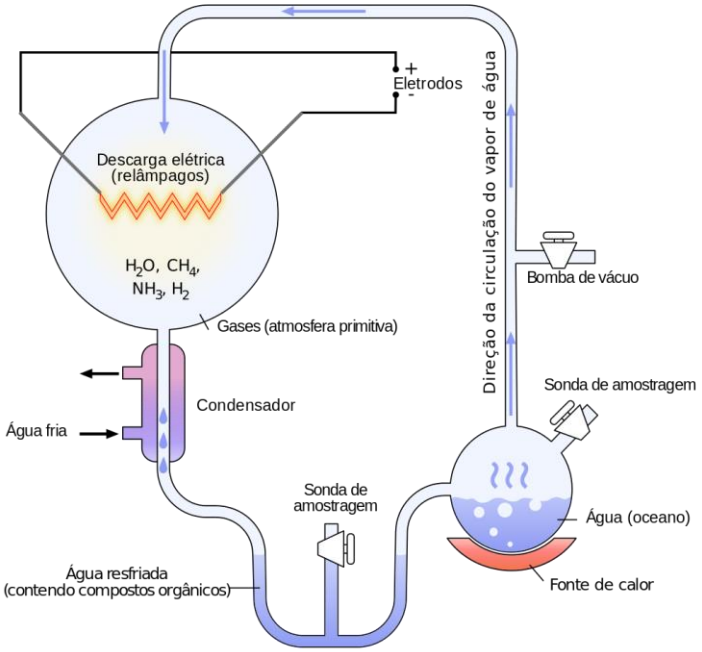


Figura 1.2 – Experimento de Urey / Miller (wikimedia commons)

Após um período de tempo com o experimento em andamento, a água em fase líquida apresentou moléculas que são fundamentais para a vida, como os aminoácidos glicina, alanina e ácido aspártico (Miller 1953).

O trabalho de Urey e Miller posteriormente foi contestado devido ao fato da atmosfera utilizada no experimento ser distinta da que hoje se acredita que tenha existido na Terra primitiva, mas, de qualquer modo, isto não tira a importância histórica que o experimento tem e os diversos estudos que se iniciaram na área após a sua publicação.

Buscar compreender como a vida se originou é responder a inquietude da natureza dos homens, é ir atrás do desconhecido, é desmistificar crenças em busca da verdade, mas, acima de tudo, é uma simples consequência da ambição humana, em sua eterna busca por conhecimento sobre tudo que os rodeia.

1.2 O que é vida?

Para compreendermos as teorias e hipóteses de como a vida teve sua origem, temos que definir o que é vida. Esta pergunta não é trivial como pode parecer, sendo que há diversas tentativas de definições distintas, devido às limitações que cada uma delas apresenta.

Uma das definições mais bem aceitas hoje é a utilizada pelo Instituto de Astrobiologia (NAI – NASA Astrobiology Institute) da NASA (Agência Espacial Americana - *National Aeronautics and Space Administration*), uma das instituições pioneiras e mais influentes mundialmente na pesquisa em astrobiologia. Esta definição, que foi utilizada previamente por Horowitz e Miller (Horowitz and Miller 1962) define a vida como “um sistema químico, autossustentável, autocontido e apto a sofrer evolução darwiniana” (Des Marais *et al.* 2008). Ela atrela o que é vivo diretamente à capacidade de evoluir segundo os preceitos de Charles Darwin, ou seja, com a característica de gerar descendentes que ao acaso podem ter características genéticas distintas dos pais e que através da seleção natural, os mais aptos a deixar descendentes cujos genes prevalecerão na população perante os menos aptos (Darwin 1859).

Outra definição de vida bem aceita na ciência é a autopoiese, termo definido pelos chilenos Francisco Varela e Humberto Maturana que caracteriza a vida como uma

rede fechada de processos que se auto-regenera e se auto-reproduz, ou seja, produz a mesma rede que a criou (Maturana and Varela 1991). Essa pode ser considerada uma das definições mais simples de vida, englobando sistemas químicos de pouca complexidade.

Há além dessas, uma definição baseada na Segunda Lei da Termodinâmica, que nos diz que o universo tende sempre ao estágio de maior entropia, ou seja, maior dispersão de energia. Quando olhamos para um ser vivo, mais precisamente a célula, observamos um alto nível de organização que parece ir contra o aumento da entropia previsto na Segunda Lei da Termodinâmica. Porém, se prestarmos atenção no metabolismo de uma célula, podemos notar que para a manutenção desse sistema altamente organizado uma grande quantidade de energia é consumida, o que gera um aumento significativo na entropia do meio ao qual este sistema vivo está inserido (Nicolis and Prigogine 1977). A produção de energia intracelular (produção de ATP), formação de proteínas e demais estruturas ocorrem com o consumo de recursos presente no ambiente externo, que podem ser desde moléculas de glicose até a radiação eletromagnética emitida pelo Sol. A consequência deste aumento de ordem nas células gera calor emitido para o meio externo, assim como a liberação de moléculas simples em maior quantidade, o que favorece o aumento da entropia do ambiente.

No trabalho publicado por Jeremy L. England, a ideia de Prigogine é expandida e levantada a hipótese de que a existência de vida seria uma consequência natural do ambiente para melhor dispersar a energia presente, ocorrendo a sua origem sempre que houver as condições necessárias, visto que ela é um sistema químico eficiente para o aumento da entropia no universo (England 2013).

1.3 Origem da vida

As pesquisas sobre a origem da vida atualmente estão inseridas nos estudos relacionados à astrobiologia, uma nova abordagem da ciência que se ocupa do surgimento, dispersão, evolução, passado e futuro da vida (Soffen 1999), conforme melhor apresentado nos parágrafos abaixo.

O termo Astrobiologia foi criado pela *NASA* em 1998, substituindo diversos outros termos que vinham sendo empregados, como exobiologia, xenobiologia, cosmobiologia e bioastronomia (Paulino-Lima and Lage, Blumberg 2003), uniformizando assim a nomenclatura utilizada e aumentando os temas abordados, que englobam: a busca de exoplanetas e compreensão de sua origem, formação e composição; a exploração espacial, a fim de conhecer melhor os diversos ambientes que existem fora do nosso planeta; o estudo de microrganismos presentes nos ambientes mais extremos da Terra, compreendendo melhor os limites da vida que conhecemos e estudando os mecanismos de adaptação que estes organismos desenvolveram (que podem vir a ser semelhantes a mecanismos de sobrevivência em ambientes extraterrestres); evolução da vida terrestre, buscando compreender a sua capacidade de adaptação para se manter de maneira mais eficiente em um ambiente; paleobiologia, responsável por compreender o passado da vida no nosso planeta; e a química prebiótica, que será mais detalhadamente discutida adiante.

Quando se estuda a origem da vida, podemos abordar essa problemática de duas formas distintas: da vida atual, regressando até a sua origem (abordagem conhecida como *top down*, em português, de cima para baixo); ou partindo de um ambiente puramente químico e buscando compreender os processos que ocorreram

até formar a vida (*botton up*, em português, de baixo para cima) (Rasmussen *et al.* 2004).

A abordagem *top down* é mais comumente pesquisada por biólogos, onde há uma busca pelo organismo mais simples que teria mantido um metabolismo ativo e pela compreensão dos mínimos mecanismos necessários para sustentar a vida. Podemos dizer que esta abordagem busca reconstruir algo similar ao LUCA (último ancestral comum universal - *last universal common ancestor*) e ao mesmo tempo busca compreender caminhos metabólicos antigos, assim como os processos moleculares que ocorriam nos organismos mais primitivos.

A abordagem por baixo, *botton up*, busca compreender como um ambiente contendo apenas moléculas simples proporcionou a interação entre elas, levando ao aumento gradual da complexidade do meio. Ela também procura entender como o aumento de complexidade levou à formação de processos autocatalíticos que se desenvolveram até dar origem a um sistema que pode ser considerado vivo.

Os primeiros milhões de anos desde a formação do planeta Terra foram extremamente inóspitos para formas de vida, com altas temperaturas e grande incidência de meteoros. Durante esta fase houve diversas evaporações completas dos oceanos, sendo a última há 4,2 bilhões de anos. Durante o período de 4,0 a aproximadamente 3,8 bilhões de anos ocorreu o evento conhecido como bombardeio pesado tardio, época onde a Terra sofreu uma grande incidência de meteoros, o que provavelmente extinguiria qualquer forma de vida caso alguma tenha se formado anteriormente a esta época (figura 3.1). Por tal motivo, o processo de origem da vida teria início após este evento, sendo que uma das evidências mais antigas de formas de vida data de aproximadamente 3,5 bilhões de anos atrás (Schopf 1993), o que significa

que em 300 milhões de anos a química prebiótica teria levado ao desenvolvimento de organismos vivos. Este intervalo de tempo, porém, pode vir a ser muito menor segundo os trabalhos publicados por Dauphas *et al.* (Dauphas *et al.* 2004) e Rosing *et al.* (Rosing and Frei 2004) que apresentam evidências indiretas de metabolismos fotossintetizantes que datam de pelo menos 3,7 bilhões de anos atrás.

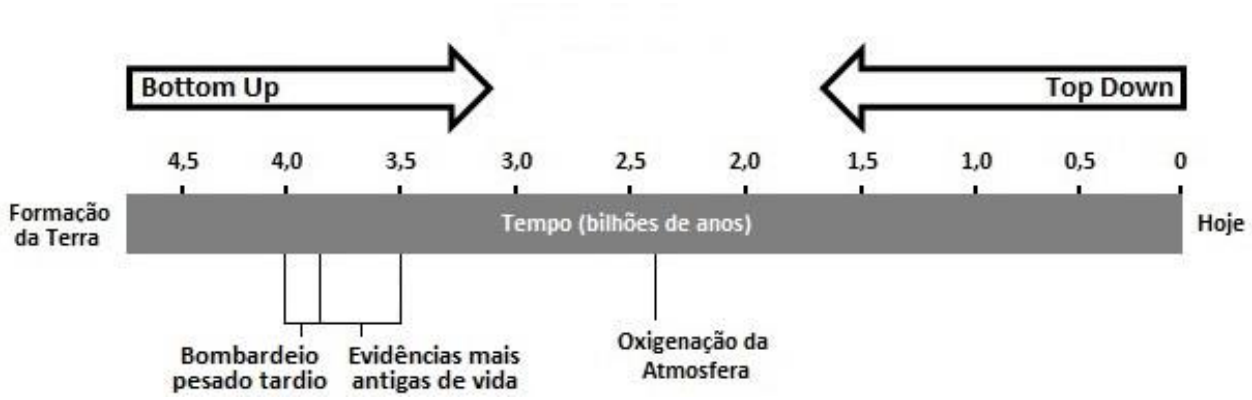


Figura 1.3 – Evolução temporal da Terra

1.3.1 Metabolismo

Uma questão envolvida acerca das formas de vida primitiva da Terra diz respeito ao seu metabolismo, que poderia ser autotrófico (organismos vivos que através da fixação de moléculas simples produzem compostos orgânicos complexos como carboidratos, gorduras e proteínas) ou heterotrófico (organismos vivos que não fixam carbono e utilizam compostos orgânicos complexos no seu metabolismo, obtendo-os através de outras formas de vida, sejam elas autotróficas ou heterotróficas). As vertentes que apontam para a origem autotrófica defendem que este primeiro organismo possuía uma bioquímica avançada, apta para compensar a escassez de biomoléculas complexas presentes no meio em que estava inserido. Isto ocorre com uma maior complexidade de seu sistema químico, afinal são necessárias diversas rotas

metabólicas adicionais para converter uma forma simples de energia em combustível celular, como ocorre na fotossíntese ou na quimiossíntese. Em contrapartida o ambiente em que este organismo se encontra pode ser pobre em nutrientes, sem grande oferta de moléculas complexas e fontes de energia. Já as vertentes científicas que apontam para a origem heterotrófica partem do pressuposto de que o primeiro ser vivo possuía um sistema bioquímico simples, pois não haveria em seu interior a transformação de moléculas mais simples em nutrientes e combustível celular. Dessa forma, embora o sistema seja simplificado em relação ao autotrófico, ele requer um ambiente externo com maior complexidade e disponibilidade de biomoléculas (Forterre and Gribaldo 2007, Zaia and Zaia 2008).

1.3.2 Compartimentalização / Mundo dos lipídeos

Esta teoria parte do pressuposto que um dos primeiros sistemas auto replicantes que se desenvolveram na Terra primitiva foram o de compostos lipídicos que formavam estruturas similares às membranas celulares que temos atualmente (Segré *et al.* 2001). As membranas lipídicas seriam formadas, expandidas com a adição de mais lipídios e posteriormente com o aumento do tamanho se romperiam formando duas estruturas de tamanho e composição lipídica similar. A hipótese do mundo dos lipídios defende a origem das membranas antes das outras características de uma forma de vida, partindo do suposto que um sistema de informação (DNA ou RNA) precisa ser contido para armazenar a informação adequadamente.

1.3.3 Mundo de proteínas

Há uma vertente de pensamento na química prebiótica que parte do princípio de que antes que um sistema de informação genética fosse gerado houve uma grande quantidade de moléculas com funções similares às atuais proteínas, que de alguma forma interagiam entre si formando uma espécie de metabolismo (protometabolismo) (Andras and Andras 2005). Com o passar do tempo este “metabolismo” começa de alguma forma a interagir e/ou formar moléculas que contenham informação genética, dando início a um sistema químico semelhante à vida.

1.3.4 Mundo de RNA

A teoria do mundo de RNA considera que a evolução química que ocorreu na Terra primitiva gerou um sistema biológico mais simples do que a vida que conhecemos atualmente, onde a informação genética seria baseada apenas em moléculas de RNA, ao invés das fitas duplas de DNA (Gilbert 1986).

O RNA por ser uma molécula mais simples que o DNA, seria mais facilmente gerado espontaneamente. Após serem formadas, moléculas de RNA dariam início ao processo de auto-replicação, gerando cada vez mais compostos similares. Com o passar do tempo um sistema de informação genética auto-replicável estaria ativo e interagindo com o ambiente ao seu redor e provavelmente iniciando a catálise proteica (função atual de diversas moléculas de RNA).

Supõe-se que este sistema biológico complexo contendo apenas RNA passou a sofrer processos evolutivos (Darwin 1859), tornando-o mais apto de se manter no ambiente, até que houve a origem das formas de vida semelhantes às atuais (com moléculas de DNA).

No livro Origins of life de Freeman Dyson, a improbabilidade da união do mundo de RNA com o mundo das proteínas é abordada, partindo do pressuposto que se estas duas hipóteses ocorreram de modo independente uma da outra, a probabilidade para os dois mundos passarem a interagir de maneira tão efetiva como ocorre em um organismo vivo é extremamente baixa. O autor propõe então que um metabolismo em funcionamento acabou gerando como subproduto moléculas de RNA. Então o mundo de RNA surge como um produto do metabolismo, até que eventualmente os dois passam a se unir e interagir diretamente, dando origem a algo que com o tempo evoluiria até chegar ao que hoje entendemos como vida (Dyson 1999).

1.3.5 Teoria do Ferro/Enxofre

A teoria do mundo de ferro-enxofre proposto por Wächtershäuser supõe que a vida teria se originado em torno do mineral pirita (FeS_2), que seria responsável por adsorver moléculas, catalisar reações e fornecer energia para reações químicas passíveis de ocorrer em sua superfície, podendo inclusive atuar como um receptor de elétrons (Wächtershäuser 1988, Wächtershäuser 1988, Wächtershäuser 1998). Segundo Wächtershäuser, com estas características citadas, a pirita atenderia a diversas necessidades presentes no ambiente prebiótico que podem vir a favorecer o surgimento da vida em seu entorno.

1.3.6 Fontes Hidrotermais

Fontes hidrotermais são regiões do leito oceânico onde há atividade geológica constante, com liberação de materiais do interior do planeta. Diversos pesquisadores atribuem uma grande importância a esses sistemas para a origem da vida devido a

várias características presentes (Martin and Russell 2003, Martin *et al.* 2008, Kurihara *et al.* 2011, Ignatov and Mosin 2013), como: fonte de energia constante, devido ao material em alta temperatura expelido, o que pode favorecer a ocorrência de reações químicas; presença de minerais, que interagem com as moléculas do meio, podendo atuar como catalisador na formação de novos compostos ou concentradores das espécies químicas de interesse; gradiente de temperatura e pH ao longo dos minerais presentes, fator que gera regiões com diferenças físico-químicas significativas; devido a este fato, reações desfavoráveis para uma região de uma fonte hidrotermal poderiam ocorrer em outra, sendo que há o constante intercâmbio de materiais produzidos em regiões distintas, devido à difusão da água por todo o sistema.

1.4 Ambientes prebióticos

Para realizar um estudo adequado de química prebiótica e compreender as reações que poderiam ter propiciado a origem da vida, devem ser levadas em consideração as divergências que existiam no planeta Terra há 4 bilhões de anos em relação à Terra atual. Algumas destas características, assim como possíveis ambientes que estavam presentes, estão descritos abaixo:

1.4.1 Radiação

Definir com precisão a incidência de radiação no nosso planeta a bilhões de anos atrás não é uma tarefa trivial, há modelos simulando as diferentes possíveis atmosferas da Terra primordial e como elas influenciariam na absorção da radiação emitida pelo sol jovem (Miller 1987, Cnossen *et al.* 2007). De forma geral a radiação incidente na

superfície do planeta possuía uma maior intensidade que a atual e também era mais danosa, pois frequências mais energéticas da radiação ultravioleta estavam presentes.

1.4.2 Temperatura

Conforme citado acima, a Terra primitiva possuía uma atmosfera distinta da atual, sendo que variações na composição desta afetam diretamente características como o efeito estufa (capacidade de reter calor) e efeito albedo (capacidade da atmosfera refletir energia eletromagnética incidente). Devido à dificuldade de caracterização da atmosfera, determinar uma temperatura exata da época em que ocorreu a química prebiótica é muito desafiador, podendo ser empregados diferentes modelos para se estimar faixas de valores (Sagan 1977). Além da provável maior temperatura média da superfície terrestre, também haviam diversas regiões com atividade vulcânica em maior frequência e intensidade do que ocorre atualmente, ou seja, diversos nichos de maior temperatura.

1.4.3 Ciclos hídricos

O ciclo da água já estava presente, secas e cheias eram características de alguns ambientes, assim como nos dias atuais. Lagoas de dessecação são ambientes muito investigados em química prebiótica, podendo ocorrer de diversas formas, como (i) poças de água causadas pela chuva, (ii) locais próximos à margem de rios e lagos, onde na estação chuvosa há presença de água e na seca, ausência e (iii) regiões próximas aos oceanos, que alagam durante a maré alta e secam na maré baixa (Lahav *et al.* 1978, Nelson *et al.* 2001, Zaia 2004).

1.4.4 Composição dos oceanos

A composição dos oceanos primordiais distinguia-se das atuais devido a composições diferentes de rochas presentes nos leitos oceânicos, apresentando variações nas concentrações e nos íons presentes. O trabalho de Zaia (Zaia 2012) faz uma revisão sobre as diferentes composições já publicadas na literatura desta água, assim como maneiras de simulá-las em laboratório.

1.4.5 Menor variedade mineral

A grande variedade de minerais que existem atualmente em nosso planeta é consequência da oxigenação da atmosfera que ocorreu há aproximadamente 2,4 bilhões de anos. Esta oxigenação é considerada uma das alterações mais significativa que a vida já ocasionou ao planeta, pois foi consequência do metabolismo de obtenção de energia dos micro-organismos fotossintetizantes. Antes deste evento estima-se que a variedade mineral presente fosse menor do que 1500 minerais, valor abaixo dos atuais que ultrapassam 4300 minerais (Hazen *et al.* 2008).

1.5 Moléculas de interesse prebiótico

As moléculas de maior interesse prebiótico são aquelas que possuem grande importância para o metabolismo dos seres vivos, como por exemplo, o DNA e o RNA que atuam como sistemas de informação genética; as membranas lipídicas, para a compartimentalização das células; o ATP, uma molécula utilizada como fonte de energia para o metabolismo; as proteínas, que possuem função estrutural e enzimática; e os açúcares, fonte de átomos e energia para o metabolismo. Assim como essas

moléculas, também são de grande importância as moléculas mais simples que as formam, como os aminoácidos (constituintes das proteínas) e as bases nitrogenadas (unidades que formam o DNA e o RNA).

Essas moléculas e biomoléculas fundamentais para o surgimento da vida podem ter sua origem na Terra primordial ou mesmo no meio interestelar, tendo chegado ao nosso planeta através de meteoros (Kuzicheva and Simakov 1999, Brack 2007, Zaia, Zaia *et al.* 2008).

1.5.1 DNA e RNA (Ácido Nucleico)

São moléculas químicas formadas pela polimerização de diversos nucleotídeos, que por sua vez são compostos formados por uma pentose (açúcar), um grupo fosfato e uma base nitrogenada. Em um sistema vivo o DNA armazena o genoma do organismo, trazendo toda sua informação genética, necessária para controlar seu metabolismo. Já o RNA apresenta diversas funções, como regulação da expressão gênica, catálise de proteínas e armazenamento de informação.

As bases nitrogenadas, representadas abaixo, são moléculas que possuem grande importância na formação do DNA e RNA, sendo que a sequência em que estão dispostas codificam as informações genéticas; também é através delas que ocorrem as ligações de união da dupla fita de DNA. Elas podem ser divididas em dois diferentes grupos: as purinas (adenina e guanina) e as pirimidinas (citosina, timina e uracila, sendo a timina encontrada apenas do DNA e a uracila no RNA).

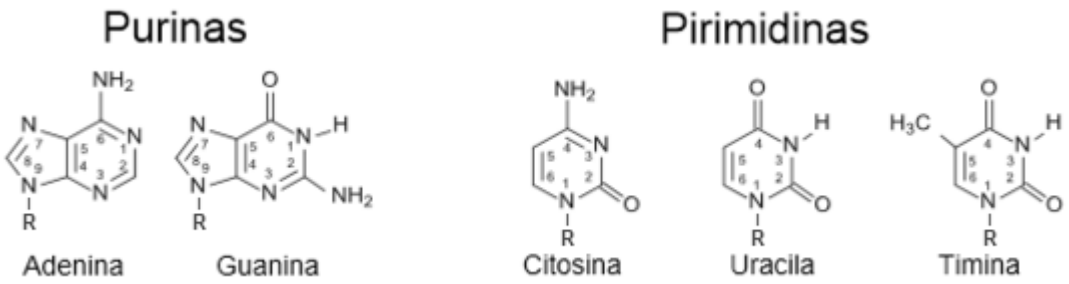


Figura 1.4 – Bases nitrogenadas

1.5.2 Membranas lipídicas

São estruturas químicas formadas por lipídios (moléculas com uma região apolar, hidrofóbica, e outra polar, hidrofílica) que criam em seu meio interno uma região distinta do meio externo (ambiente). As membranas presentes nos organismos vivos são do tipo bicamada lipídica, onde diversos lipídios se orientam em duas camadas, sendo que na parte interna desta camada estão os grupamentos hidrofóbicos, enquanto na área externa da camada estão os grupos hidrofílicos.

1.5.3 Açúcares

São as fontes primárias de energia em diversos metabolismos, sendo consumido na produção de ATP. O ATP, adenosina trifosfato, é uma das principais fontes de energia utilizada pelo metabolismo dos organismos; através de reações químicas, esta molécula é convertida de maneira exógena a ADP (adenosina bifosfato) e fosfato inorgânico (Pi), fornecendo desta maneira a energia necessária em diversas reações metabólicas.

1.5.4 Proteínas

São polímeros formados pela união de diversos aminoácidos, unidos através da ligação peptídica, na qual a amina de um aminoácido se liga à carboxila de outro, liberando uma molécula de água. As proteínas atuam nos seres vivos de maneira estrutural, formando estruturas celulares, e de maneira enzimática, catalisando com grande especificidade as mais diversas reações que ocorrem em um organismo.

1.5.4.1 Aminoácidos

Os aminoácidos são moléculas químicas formadas por uma estrutura base de um carbono ligado a uma amina, uma carboxila e um grupamento R, que difere de um aminoácido para outro. Para a formação das proteínas nos seres vivos são utilizados 20 aminoácidos distintos, embora uma quantidade muito maior destes exista na natureza. Neste trabalho serão utilizados três aminoácidos distintos, a cisteína, cistina e o ácido glutâmico.

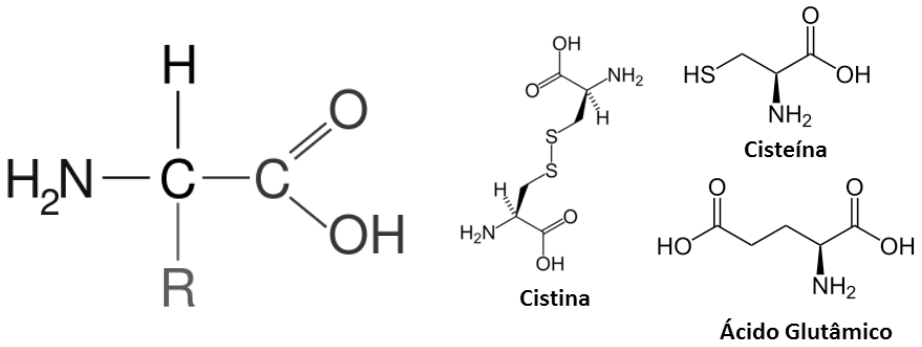


Figura 1.5 – Estrutura básica dos aminoácidos e aminoácidos utilizados

1.6 Minerais

A importância dos minerais para a origem da vida vem sendo destacada por diversos autores da literatura, inclusive algumas propostas já foram apresentadas

anteriormente neste texto. Por ser uma classe de compostos com diversas características físico-químicas específicas, os minerais podem ter desempenhado os mais diversos papeis em química prebiótica, destacando-se a retenção e concentração de moléculas, proteção a estresses físicos e químicos, catálise de reações, aceptor final de elétrons, etc. (Zaia 2004, Ferris 2005, Zaia and Zaia 2006, Lambert 2008, Hud 2009).

Uma grande vantagem dos minerais em astrobiologia deve-se ao fato deles serem extremamente abundantes, estando presentes nos mais diversos locais do planeta Terra e muitas vezes em grandes quantidades, ou seja, além das diversas funções que eles podem desempenhar, estão facilmente disponíveis no ambiente.

As argilas são um grupo de minerais já conhecido por apresentar interações que podem ter sido importantes para a formação de moléculas biológicas mais complexas: trabalhos com argilas do tipo catiônicas apresentaram resultados onde houve a síntese e o prolongamento de cadeias de peptídeos, gerando produtos que se assemelham às proteínas (Paecht-Horowitz 1976, Collins *et al.* 1988, Bujdak *et al.* 1994, Bujdák *et al.* 1995, Bujdák *et al.* 1996, Bujdák *et al.* 1996, Ferris *et al.* 1996). Outros trabalhos com argilas mostram a capacidade destes minerais em adsorver ácidos nucleicos em sua superfície, o que pode ter sido importante para a retenção dos mesmos no ambiente prebiótico (Frondel 1941, Reichle 1986, Ferris and Hagan Jr 1986, Perezgasga *et al.* 1996, Aisawa *et al.* 2005, Perezgasga *et al.* 2005, Greenwell and Coveney 2006, Oh *et al.* 2006, Thyveetil *et al.* 2008, Carneiro *et al.* 2011).

Dentro do grupo das argilas aniônicas há os hidróxidos duplos lamelares (LDHs), que possuem características peculiares, como a possibilidade de acomodarem espécies carregadas negativamente (ânions) entre suas lamelas (Crepaldi and Valim 1998). Tal

característica as difere da grande maioria das argilas que tendem a serem catiônicas (Navarrete and Sprung , Miyata 1980, Braterman *et al.* 2004, Bravo-Suárez *et al.* 2004, Kirkpatrick al. 2005). Os LDHs são um grupo de compostos descritos com mais detalhes adiante, cujas possíveis aplicações em astrobiologia estão pouco presentes na literatura.

1.6.1 Hidróxidos duplos lamelares (LDHs)

Os hidróxidos duplos lamelares são argilas do tipo aniônicas, com estrutura derivada da brucita, um mineral de fórmula $Mg(OH)_2$, porém, nos LDHs alguns átomos de Mg são substituídos por um metal trivalente, como o Al^{3+} ou Fe^{3+}. Com essa substituição, a rede formada por metal e grupos OH fica desestabilizada eletricamente, passando a apresentar uma carga positiva devido a troca de um cátion 2+ (bivalente) por um 3+ (trivalente). A fim de estabilizar o sistema, ânions são retidos entre as lamelas (camadas) do mineral, sendo o carbonato (CO_3^{2-}) facilmente encontrado no ambiente para esta estabilização devido à sua alta disponibilidade e elevada relação carga/área. O sistema pode ser estabilizado por ânions distintos ou mesmo moléculas carregadas negativamente, como aminoácidos (Taylor 1973, Crepaldi and Valim 1998). Mais adiante, na figura 1.6, há um esquema tridimensional da estrutura dos hidróxidos duplos lamelares. Em relação a nomenclatura, os LDHs formados por magnésio e alumínio são denominados hidrotalcitas ($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$) enquanto os formados por magnésio e ferro são denominados piroauritas ($Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$).

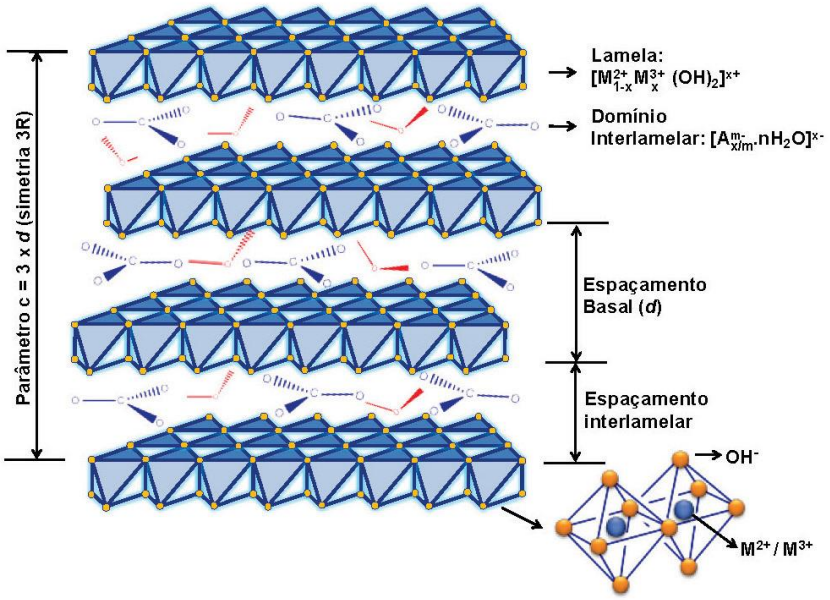


Figura 1.6 – Estrutura dos LDHs, extraído de Cunha *et al.* (2010) (Cunha, Ferreira *et al.* 2010).

1.6.2 Interação dos LDHs com aminoácidos

A interação dos aminoácidos com os diferentes minerais pode ocorrer de duas maneiras distintas: adsorção e intercalação. A adsorção ocorre quando moléculas dispersas interagem com a superfície externa do mineral, sendo que tal interação pode ocorrer devido a interações químicas, como as forças de van der Waals, ou físicas, como a atração eletrostática. A intercalação ocorre quando os compostos químicos ficam retidos no espaço interlamelar, ou seja, ficam em um ambiente confinado criado pelas camadas do mineral, estando sujeitos a um meio químico diferente do meio externo. Nos hidróxidos duplos lamelares, material de estudo deste trabalho, a intercalação ocorre através de interações químicas, assim sendo, os aminoácidos foram estudados na forma aniônica, sendo eles os responsáveis por estabilizarem as cargas positivas presentes nas lamelas do LDH, estas constituídas de hidróxidos de metais bi e tri valentes.

A reatividade química de uma molécula adsorvida, intercalada ou livre pode ser diferente uma da outra, assim como é possível que certas reações químicas sejam favorecidas ou apenas ocorram em uma dessas situações. Os minerais além de serem aptos para reterem substâncias, também podem atuar como catalisadores, favorecendo a ocorrência de reações químicas. A intercalação de aminoácidos no espaço interlamelar dos hidróxidos duplos lamelares já foi reportada na literatura por diferentes pesquisadores. Nos resultados publicados tanto por Nakayama, quanto Aisawa, diversos aminoácidos foram intercalados em LDHs de magnésio e alumínio, através das técnicas de reconstrução (Nakayama *et al.* 2004) e coprecipitação (Aisawa *et al.* 2001). Dentre os aminoácidos utilizados em ambos os artigos, o ácido glutâmico está presente, sendo este aminoácido também estudado no trabalho aqui apresentado.

A cisteína e a cistina são dois aminoácidos também utilizados neste trabalho cuja intercalação com LDHs de magnésio e alumínio já foi reportado por um grupo de pesquisadores chineses (Wei *et al.* 2007). Nos trabalhos desse grupo, a intercalação é realizada durante a síntese por uma coprecipitação em pH variável, sendo que em dois dos três trabalhos há o estudo da oxidação *in situ* dos aminoácidos (Wei *et al.* 2006, Chen *et al.* 2009). Embora a síntese dos aminoácidos de interesse com LDHs de magnésio e alumínio já tenha sido reportada, não há aplicações desses sistemas em condições prebióticas. Os hidróxidos duplos lamelares de magnésio e ferro III estão menos presentes na literatura que as hidrotalcitas, sendo que não foram encontrados artigos acadêmicos tratando da intercalação de aminoácidos estudados nestes sistemas.

2 Objetivos

Este trabalho busca compreender como minerais do tipo hidróxidos duplos lamelares presentes na Terra primordial poderiam ter interagido com moléculas de interesse biológico para o desenvolvimento da vida no planeta. Para isso, são objetivos específicos desta dissertação:

2.1 – Estudar a interação dos aminoácidos cisteína, cistina e ácido glutâmico com dois hidróxidos duplos lamelares distintos, um de magnésio e alumínio e outro de magnésio e ferro.

2.2 – Compreender as diferenças entre os diversos sistemas LDH/aminoácidos sintetizados por duas metodologias diferentes (coprecipitação e reconstrução).

2.3 – Analisar o comportamento dos diferentes sistemas produzidos frente a simulações de condições ambientais similares às presentes no ambiente prebiótico, como temperatura, radiação e ciclos de hidratação.

3 Material e Métodos

3.1 Síntese dos hidróxidos duplos lamelares

Para o procedimento de síntese dos LDHs foram utilizados os reagentes: nitrato de alumínio nonahidratado (Sigma-Aldrich ≥ 98%), nitrato de magnésio hexahidratado (Sigma-Aldrich 98-102%), nitrato de ferro nonahidratado (Sigma-Aldrich ≥ 98%), hidrotalcita (Sigma-Aldrich), hidróxido de sódio (Sigma-Aldrich ≥ 97%), carbonato de sódio (Sigma-Aldrich ≥ 99,95-100,05%), ácido glutâmico (Sigma-Aldrich ≥ 99,5%), cisteína (Sigma-Aldrich 97%), cistina (Sigma-Aldrich ≥ 99,7%), nitrogênio gasoso (Air Products 99,2%) e água deionizada (Merck Millipore, Direct-Q 3 UV).

Os minerais do tipo hidróxidos duplos lamelares (LDH) de Mg^{2+} e Al^{3+} (hidrotalcita) e de Mg^{2+} e Fe^{3+} (piroaurita) foram sintetizados para o estudo da interação com os aminoácidos, conforme as duas metodologias de sínteses descritas abaixo.

3.1.1 Coprecipitação

A síntese do hidróxido duplo lamelar por coprecipitação ocorre quando os dois sais solúveis de metal (um bivalente e outro trivalente) são adicionados simultaneamente em uma solução aquosa, alcalina, do ânion que se deseja intercalar no espaço interlamelar. O procedimento experimental para essa síntese dos LDHs por coprecipitação está descrita abaixo, assim como as massas de sais utilizadas em cada uma das sínteses (Tabela 3.1).

Tabela 3.1 – Massas utilizadas na síntese por coprecipitação

Ânion de intercalação	Composto	Nitrato de Magnésio	Nitrato de Alumínio	Nitrato de Ferro	Molécula intercalante
Carbonato	LDHal_CO_3_cop	2,55 g	1,24 g	-	0,175 g Na_2CO_3
Cisteína	LDHal_cys_cop	1,96 g	0,95 g	-	0,308 g cisteína
Cistina	LDHal_cyss_cop	1,50 g	0,73 g	-	0,469 g cistina
Ác. glutâmico	LDHal_glu_cop	1,84 g	0,90 g	-	0,351 g ác glutâmico
Carbonato	LDHfe_CO_3_cop	2,13 g	-	1,12 g	0,294 g Na_2CO_3
Cisteína	LDHfe_cys_cop	1,83 g	-	0,96 g	0,288 g cisteína
Cistina	LDHfe_cyss_cop	1,42 g	-	0,747 g	0,444 g cistina
Ác. glutâmico	LDHfe_glu_cop	1,72 g	-	0,90 g	0,328 g ác glutâmico

A solução contendo o íon a ser intercalado foi colocada em balão de três bocas, teve o pH ajustado para 10 e foi aquecida até 50 °C. Posteriormente, uma solução dos metais bivalente e trivalente e outra solução alcalina (0,2 $mol \cdot L^{-1}$ de hidróxido de sódio), foram adicionadas gota a gota usando dois funis de separação, mantendo a dispersão com intensa agitação. Durante todo o procedimento o sistema permaneceu fechado, na presença de uma atmosfera artificial de nitrogênio. O pH foi controlado *in situ* durante a adição (variando o volume da solução de NaOH adicionada) e mantido sempre entre 9 e 10. Ao término da adição da solução de metais, adicionou-se NaOH até estabilização do pH em 10. Terminado este procedimento, a solução resultante permaneceu por 24 horas a 50 °C, mantendo-se a intensa agitação e atmosfera de nitrogênio (figura 3.1).

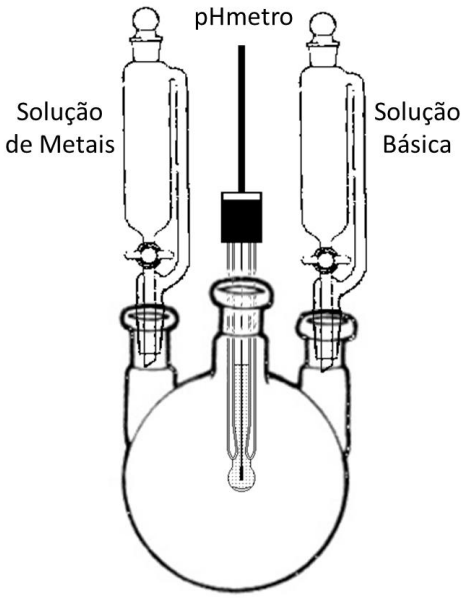


Figura 3.1: Esquema da síntese por coprecipitação

3.1.2 Reconstrução

A síntese por reconstrução dos hidróxidos duplos lamelares foi feita a partir da reidratação de um LDH previamente calcinado (500 °C) com uma solução aquosa do ânion que se deseja intercalar no mineral. O procedimento desta metodologia de síntese de LDHs está descrita abaixo, assim como as massas dos reagentes utilizadas em cada uma das reconstruções (Tabela 3.2).

A hidrotalcita comercial do fornecedor Sigma-Aldrich foi utilizada para a técnica de intercalação por reconstrução do mineral contendo Mg e Al, enquanto que para o LDH com Mg e Fe foi calcinada uma piroaurita previamente sintetizada por coprecipitação. O LDH desejado foi calcinado a 500 °C por um período de 5 horas e com este procedimento há a desestruturação das lamelas, formando um óxido-hidróxido. Este óxido-hidróxido possui uma característica conhecida como efeito memória, ou seja, quando ele é reidratado na presença de ânions, o LDH é

reconstruído, sendo os ânions presentes em solução retidos no espaço interlamelar para a estabilização da estrutura (Nakayama *et al.* 2004).

Tabela 3.2 – Massas utilizadas na síntese por reconstrução

Ânion de intercalação	**Composto**	**LDH Calcinado**	**Sal**
Carbonato	LDHal_CO_3_rec	0,56 g	0,907 g Na_2CO3
Cisteína	LDHal_cys_rec	0,56 g	1,93 g Cisteína
Cistina	LDHal_cyss_rec	0,56 g	3,84 g Cistina
Ác. glutâmico	LDHal_glu_rec	0,56 g	2,35 g Ác. Glutâmico
Cisteína	LDHfe_cys_rec	0,49 g	0,60 g Cisteína
Cistina	LDHfe_cyss_rec	0,50 g	1,20 g Cistina
Ác. glutâmico	LDHfe_glu_rec	0,50 g	0,73 g Ác. Glutâmico

Com a adição do material que se deseja intercalar à água deionizada, foi obtido uma solução aquosa que teve seu pH ajustado para 9,5 e em seguida adicionou-se o LDH calcinado. O sistema foi fechado em uma atmosfera artificial de nitrogênio e submetido a uma intensa agitação a 50 °C. A solução foi mantida nestas circunstâncias por 24 horas.

3.1.3 Lavagem

Após a síntese, os LDHs foram lavados diversas vezes para remover o excesso de íons adsorvidos na superfície; este procedimento tem início ao término das 24 horas de envelhecimento, sendo o produto das sínteses recolhido em tubo *falcon* de 50 mL para iniciar-se o procedimento de lavagem. A lavagem ocorre à temperatura ambiente

usando-se uma centrífuga que opera a 7197 rcf por 10 minutos. Após cada centrifugação a fase líquida foi descartada e a fase sólida foi suspendida em água deionizada descarbonatada e agitada por 30 segundos. Este procedimento ocorre até se constatar a ausência de aminoácido na fase líquida (cerca de 6 a 8 repetições), por análise colorimétrica usando ninidrina, conforme será detalhado adiante. Após a lavagem, o produto é seco em dessecador na presença de sílica, sendo posteriormente macerado em almofariz até o sólido ter a aparência de um pó de granulação homogênea.

A verificação da presença de aminoácidos na água de lavagem foi feita com ninidrina, conforme descrito abaixo.

Primeiramente produziu-se a solução de ninidrina fresca adicionando-se 2 g de ninidrina, 75 mL de DMSO (dimetilsulfóxido) e 25 mL de solução 4 $mol \cdot L^{-1}$ de acetato de sódio. Esta solução é borbulhada com nitrogênio e estocada em geladeira.

Para a verificação da presença de aminoácidos em 1 mL de amostra adiciona-se 1 mL da solução de ninidrina (acima). Após a adição a mistura é levada à temperatura da água em ebulição por 10 minutos e, posteriormente, os frascos são retirados e colocados em um banho de gelo (para parar a reação). Após o banho de gelo, são adicionados ao produto 5 mL de solução de etanol/água 50% e o conjunto é agitado por 15 segundos. A análise é realizada através de um espectrofotômetro, utilizando a medida de absorbância no comprimento de onda de 570 nm (Sun *et al.* 2006).

3.2 Aminoácidos

Aminoácidos puros e preparados em diferentes condições foram utilizados nos experimentos de maneira comparativa para compreender o que ocorre com a biomolécula na ausência do LDH. Os diferentes aminoácidos foram utilizados na forma pura, e em solução aquosa em diferentes pHs. Maiores detalhes estão presentes abaixo na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Aminoácidos utilizados

Abreviação	Aminoácido	Estado Físico	pH
Glu	Ác. Glutâmico	Sólido (puro)	-
Glu pH 6	Ác. Glutâmico	Sol. Aquosa	6
Glu pH 10	Ác. Glutâmico	Sol. Aquosa	10
Glu pH 11	Ác. Glutâmico	Sol. Aquosa	11
Cys	Cisteína	Sólido (puro)	-
Cys pH 6	Cisteína	Sol. Aquosa	6
Cys pH 10	Cisteína	Sol. Aquosa	10
Cys pH 11	Cisteína	Sol. Aquosa	11
Cyss	Cistina	Sólido (puro)	-
Cyss pH 6	Cistina	Sol. Aquosa	6
Cyss pH 10	Cistina	Sol. Aquosa	10
Cyss pH 11	Cistina	Sol. Aquosa	11

3.3 Experimentos de simulação da Terra prebiótica:

Após a síntese e lavagem dos materiais, os mesmos foram submetidos a diferentes simulações do ambiente prebiótico, as quais estão descritas abaixo.

3.3.1 Simulação de temperatura

Neste experimento de simulação busca-se compreender como a temperatura presente em alguns ambientes da Terra primordial poderia ter afetado o sistema argila/aminoácido sintetizado.

As amostras utilizadas foram os diversos LDHs sintetizados com os aminoácidos pelas duas metodologias distintas, sendo empregado como controle os LDHs intercalado com carbonato por coprecipitação e os aminoácidos puros. Para a realização do experimento, 0,3 gramas de cada amostra foram colocadas em um recipiente de vidro e levados a uma estufa Tecnal TE393/I na temperatura de 70 °C por 15 dias.

3.3.2 Simulação de ciclo de hidratação / desidratação

Este experimento visa avaliar como ciclos de hidratação / desidratação que poderiam ter acontecido em lagoas de dessecação, ou ambientes similares, onde sucessivamente ocorre o acúmulo de água, seguido de sua evaporação. Simulando regiões prebióticas suscetíveis a ciclos hídricos sazonais, como chuva, cheia ou maré.

Similar ao experimento citado acima, as amostras utilizadas foram os diversos LDHs sintetizados com os aminoácidos pelas duas metodologias distintas e empregado como controle os LDHs intercalado com carbonato por coprecipitação e os aminoácidos

puros. O experimento foi realizado utilizando 0,3 gramas de cada amostra em um recipiente de vidro e levados a uma estufa Tecnal TE393/I à 70 °C por 15 dias. A cada dia, no mesmo horário, foi adicionado, com o auxílio de uma micropipeta Eppendorf, 1 mL de água deionizada (Bujdák *et al.* 1996).

3.3.3 Simulação de radiação

A incidência de radiação no passado da Terra era mais intensa do que é atualmente e este experimento visa compreender como essa energia incidente na crosta do planeta poderia afetar os sistemas em estudo.

Novamente, as mesmas amostras das simulações anteriores foram utilizadas, que são os LDHs sintetizados com os aminoácidos pelas duas metodologias distintas, utilizando os LDHs intercalados com carbonato por coprecipitação e os aminoácidos puros como controle. A realização do experimento, foi feita utilizando a amostra sólida em um porta amostra com diâmetro de aproximadamente 2 mm sobre um recipiente de vidro mantido à temperatura constante de 20 °C com o auxílio do banho ultratermostático Quimis Q214M3. O sistema inteiro foi levado à câmara com as lâmpadas UVC Phillips e irradiado até a dose de 777,04 J / cm^2 em λ = 254 nm, medida realizada com um radiômetro Vilber Lourmat RMX-3W.

3.4 Técnicas de análises

Os materiais, sempre secos e macerados, foram caracterizados pelas diversas técnicas de análise descritas abaixo.

3.4.1 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 Nd^{3+}/YAG com comprimento de onda de 1064 nm.

3.4.2 Microscopia Raman

Um microscópio Raman Renishaw inVia Reflex, acoplado ao microscópio Leica DM2500 M. Este equipamento é dotado de detector CCD (600x400 pixels) resfriado termoeletricamente. Nas análises foi empregada rede de difração de 1200 linhas e os comprimentos de onda de excitação foram 632,8 nm (He-Ne, Renishaw) e 785 nm (laser de diodo, Renishaw).

3.4.3 FTIR

Os espectros FTIR foram obtidos com um espectrômetro Bruker Alpha, utilizando o acessório para ATR Platinium (Bruker) de uma única reflexão e com cristal de diamante, sendo que tipicamente a resolução foi de 4 cm^{-1} e 512 varreduras.

As análises abaixo discutidas foram realizadas no Laboratório de Sólidos Moleculares do Instituto de Química da USP.

3.4.4 Difratometria de raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos em difratômetro Rigaku Miniflex e a fonte geradora de raios X utilizada foi um ânodo de cobre (K_α = 1,542 Å / 8,047 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.

3.4.5 Análise térmica

Um equipamento TGA/DSC - Netzsch 490 PC Luxx com espectroscopia de massas acoplada (Aeolos QMS 403C) foi empregado nas análises térmicas. As medidas foram realizadas utilizando ar sintético como gás de purga com uma vazão de 50 $mL \cdot min^{-1}$ e faixa de aquecimento da temperatura ambiente até 1000 °C (1300 °C para compostos que contenham enxofre) com uma taxa de aquecimento de 10 $°C \cdot min^{-1}$.

As análises abaixo foram realizadas no Laboratório do Grupo de Pesquisa em Química Analítica Instrumental do Instituto Química da USP.

3.4.6 Eletroforese capilar com espectrometria de massas

As análises foram realizadas em instrumento Agilent 7100 Capillary Electrophoresis, com ionização por *electrospray,* acoplado com um espectrômetro de massas quadrupolo (Agilent 6430 Tripe quad LC/MS).

3.4.6.1 Desintercalação dos aminoácidos

Os aminoácidos foram separados do hidróxido duplo lamelar através de uma troca iônica com carbonato, a fim de analisar por eletroforese capilar acoplada com espectroscopia de massas o que pode ter ocorrido em seu interior após a síntese e simulações de temperatura e ciclo de hidratação / desidratação.

Para essa análise, 24 mg dos diferentes LDHs sintetizados com aminoácido pelas duas metodologias distintas foram colocados em um microtubo tipo eppendorf, ao qual adicionou-se 1 mL de solução aquosa de carbonato de sódio (Na_2CO_3) 0,2 $mmol \cdot L^{-1}$. O sistema foi mantido com agitação por 24 horas. Posteriormente o material foi separado por centrifugação e a solução foi analisada por eletroforese capilar com detecção por espectrometria de massas.

As análises abaixo foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da USP.

3.4.7 Análise Elementar

Os elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio foram analisados por combustão em instrumento Perkin-Elmer CHN 2400. Para os elementos magnésio, alumínio, ferro e enxofre as análises foram feitas por espectroscopia de emissão atômica com plasma induzido, ICP-AES (Spectro Analytical Instruments Ciros CCD), após os compostos serem dissolvidos em solução de ácido nítrico 1% (v/v).

4 Resultados e discussão

4.1 LDHs com carbonato

As hidrotalcitas e piroauritas feitas coprecipitação e reconstrução foram analisadas pelas diversas técnicas citadas no Capítulo 3. Para os LDHs com Mg e Al os resultados de difratometria de raios X (figura 4.1) e espectroscopia Raman (figura 4.2) estão mostrados abaixo.

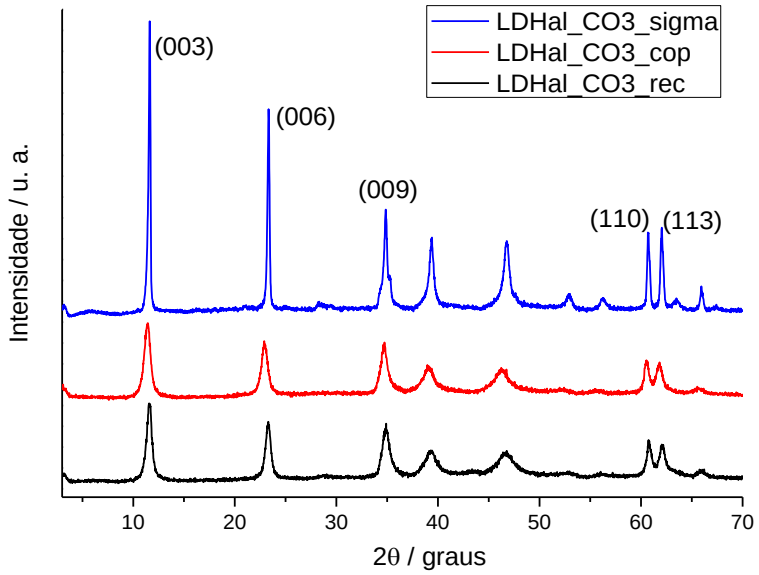


Figura 4.1: XRD de LDHal_CO3 comercial e sintetizado por coprecipitação e reconstrução

Os difratogramas (figura 4.1) apresentam grande similaridade para as duas metodologias de síntese, indo ao encontro dos resultados já publicados na literatura para LDHs de estrutura $3R_1$ (rede romboédrica de três camadas, com célula unitária hexagonal) (Newman *et al.* 2002). Na figura também está presente, para comparação, o difratograma do LDHal_CO3_sigma, o qual apresenta uma menor largura de pico a meia altura e maior intensidade, consequentemente, uma melhor cristalinidade.

Entretanto, análises FT-Raman deste material (em Anexo) identificaram a presença de ligações C-H em *ca.* 2900 cm^{-1}, as quais provavelmente são contaminações provenientes de algum material orgânico utilizado na rota de síntese pela Sigma-Aldrich (talvez o responsável pela alta cristalinidade). Houve tentativa de contato com o fabricante para maiores informações sobre a síntese do produto, porém sem resposta.

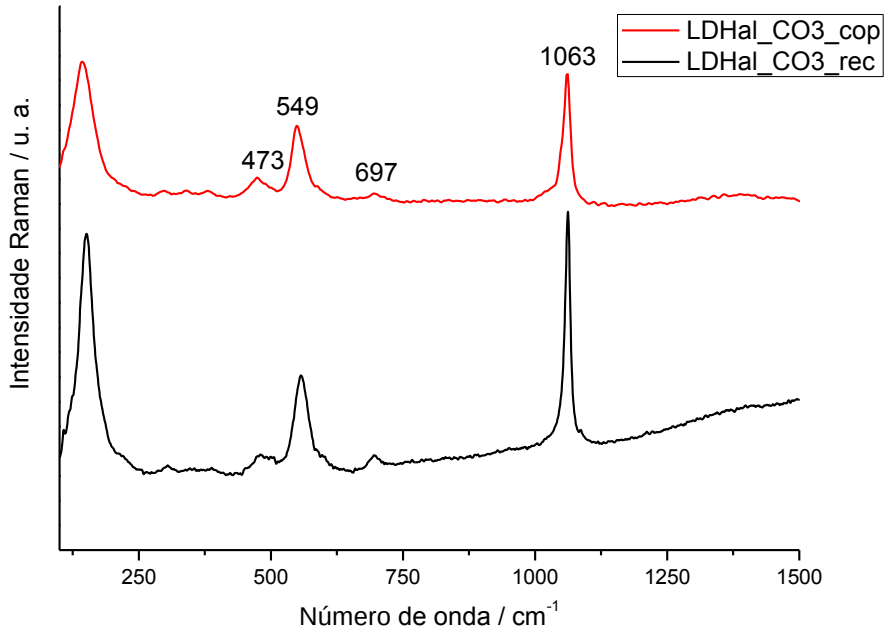


Figura 4.2: Espectros FT-Raman de LDHal_CO3 sintetizado por coprecipitação e reconstrução

Nos espectros FT-Raman acima, podemos observar a presença das bandas características de hidrotalcita em 473 cm^{-1} e 549 cm^{-1} (modos de translação de Al-OH e Mg-OH), 697 cm^{-1} (ν_4 CO_3^{2-}) e 1063 cm^{-1} (ν_1 CO_3^{2-}) (Kloprogge *et al.* 2004).

Estas análises apresentadas mostram que ambas as metodologias de síntese utilizadas geraram produtos com características cristalinas e espectroscópicas similares.

Os resultados das análises de XRD e de espectroscopia Raman para os LDHs de Fe e Mg intercalados com carbonato são apresentados adiante. De modo

semelhante ao ocorrido para a hidrotalcita, os difratogramas também são similares para as duas metodologias de sínteses da piroaurita (figura 4.3), apresentando evidências de que as técnicas concordam entre si no que tange ao LDH formado. Nos difratogramas apresentados há um contínuo aumento da linha base, fato ocorrido devido à fluorescência dos íons de Fe causada pela fonte de cobre (Kα em 1,54 Å). Comparando as duas metodologias, o LDHfe_CO_3_cop apresenta melhor cristalinidade, conforme pode ser observado pela maior intensidade e menor largura de banda no XRD. Embora a síntese por reconstrução do LDH contendo ferro gere bandas no espectro FT-Raman características de outras fases (conforme comentado adiante), o perfil do XRD está de acordo com o esperado para os hidróxidos duplos lamelares de simetria romboédrica $3R_1$ (Newman *et al.* 2002). A ausência de picos provenientes de outras fases no difratograma mostra que ou elas estão presentes em uma concentração insuficiente para sua detecção por XRD ou são amorfas ou encobertas pela fluorescência.

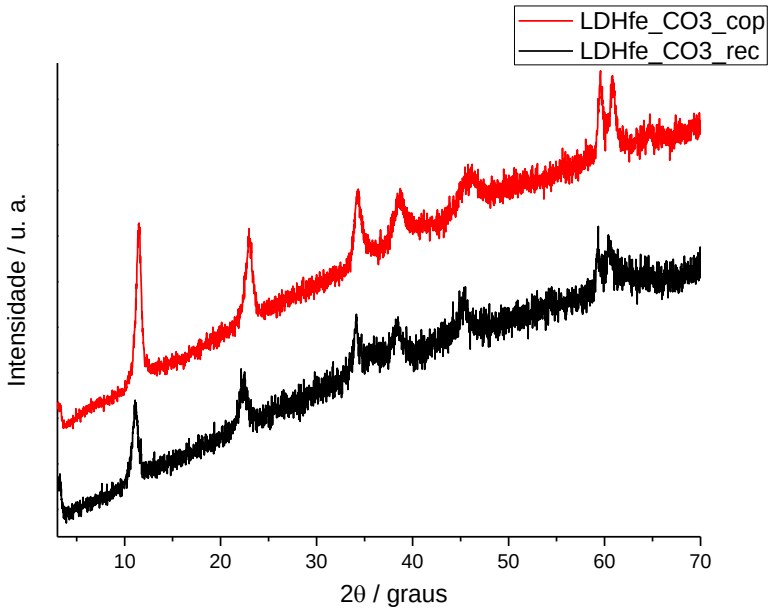


Figura 4.3: XRD de LDHfe_CO3 sintetizado por coprecipitação e reconstrução

Na figura 4.4 podem ser notadas no espectro do LDHfe_CO_3_cop bandas em 288, 457 e 529 cm^{-1} (modos de translação de Mg-OH e Fe-OH, este último inferido com base nos dados apresentados para o Zn, Mg e Al no trabalho publicado por Kloprogge) e 1059 cm^{-1} (ν_1 CO_3^{2-}) (Kloprogge *et al.* 2004), as quais são similares às apresentadas pelo LDHal_CO_3. Observa-se que as bandas dos modos de translação do Mg-OH e Fe-OH estão presentes em um número de onda inferior para as translações de Mg-OH e Al-OH, fato proveniente do fato do ferro possuir maior massa, sendo ele o responsável pela presença da banda em menor comprimento de onda. O LDHfe_CO_3_rec apresenta bandas no espectro Raman nas mesmas posições citadas acima, porém elas são mais largas, indicando menor cristalinidade, além de apresentar um fundo do espectro diferente e a presença de bandas em 334 e 1333 cm^{-1}; tais fatores indicam que este procedimento leva à formação de outras fases. Observando os espectros Raman e comparando o fundo de luminescência e o formato das bandas não presentes no LDHfe_CO_3_cop, duas espécies minerais prováveis de estarem presentes são a γ-Fe2O3 (maghemita) e principalmente o δ-FeOOH (De Faria *et al.* 1997). A formação de tais minerais provavelmente ocorreu durante o processo de calcinação, onde houve a desestruturação das lamelas, que podem não ter se restruturado durante a reidratação.

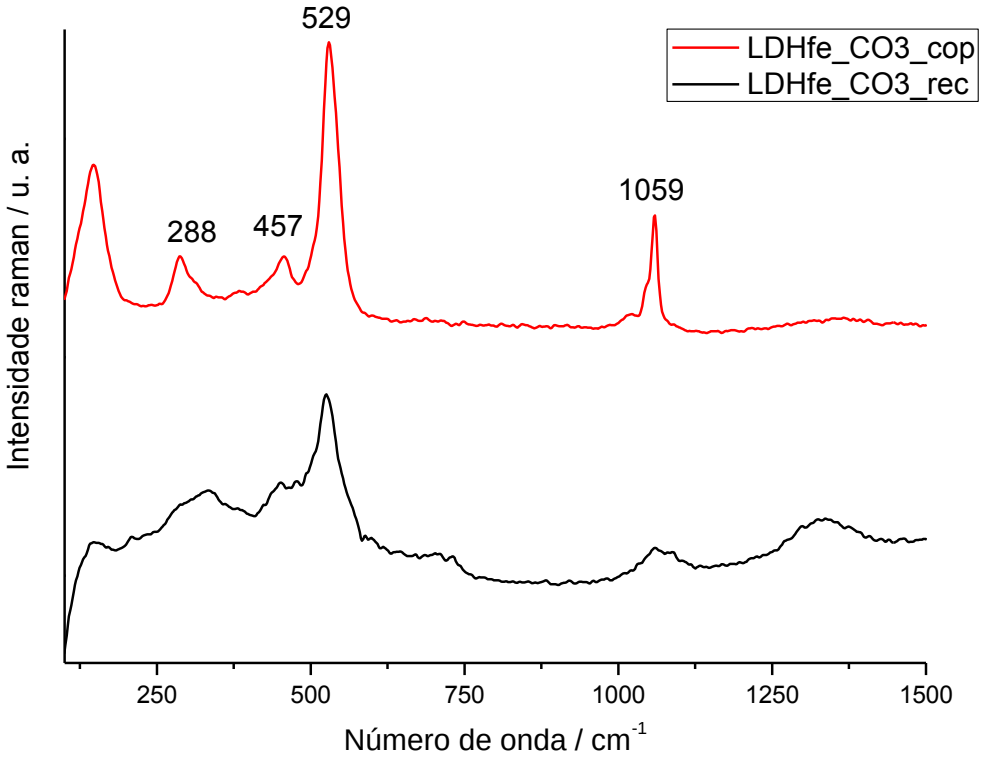
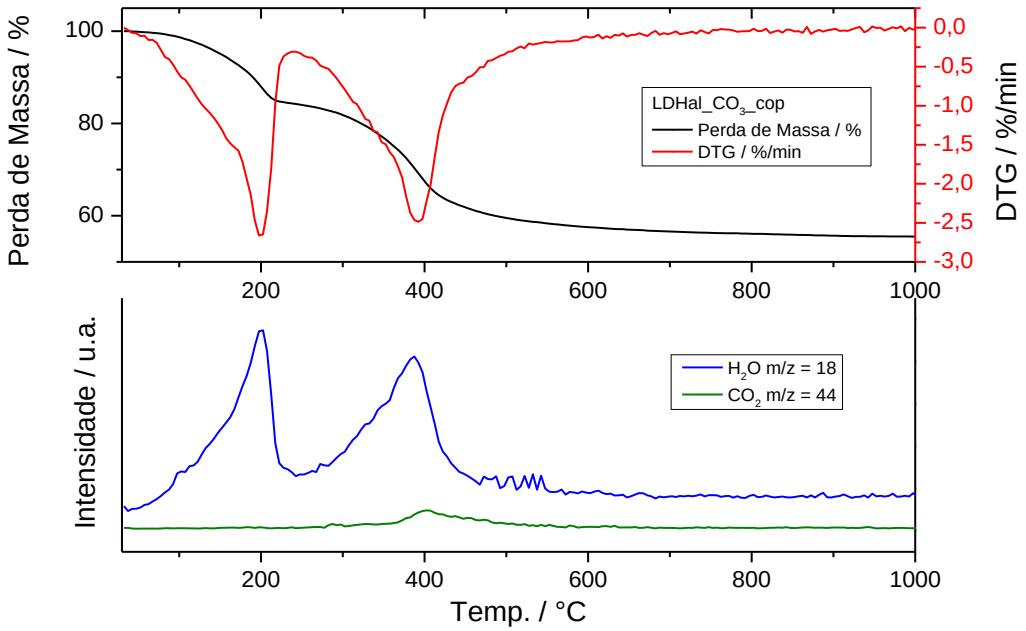


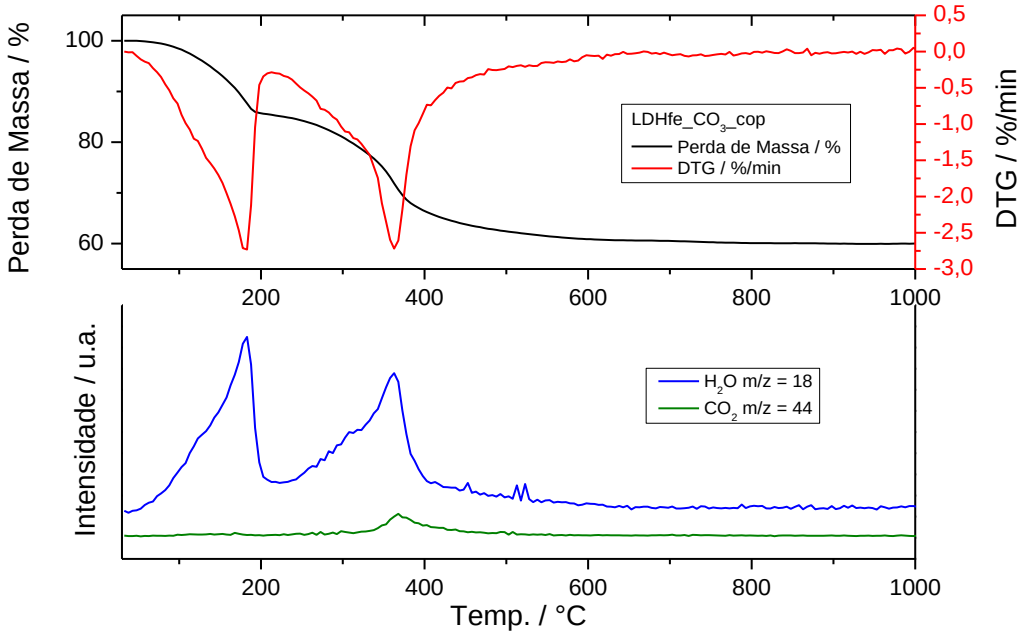
Figura 4.4: Espectros FT-Raman de LDHfe_CO3 sintetizado por coprecipitação e reconstrução

Não foram encontrados na literatura trabalhos com hidróxidos duplos lamelares de ferro III e magnésio sintetizados pela metodologia de reconstrução, fato que pode ser uma consequência desta metodologia de síntese, que gera outras fases além do LDH.

Abaixo, na figura 4.5 estão as análises termogravimétricas dos LDHs (Al/Mg e Fe/Mg) com carbonato produzidos por coprecipitação. Podemos observar uma grande semelhança no padrão de perda de massa nas curvas TG e DTG para os compostos contendo Al e Fe.



(A)



(B)

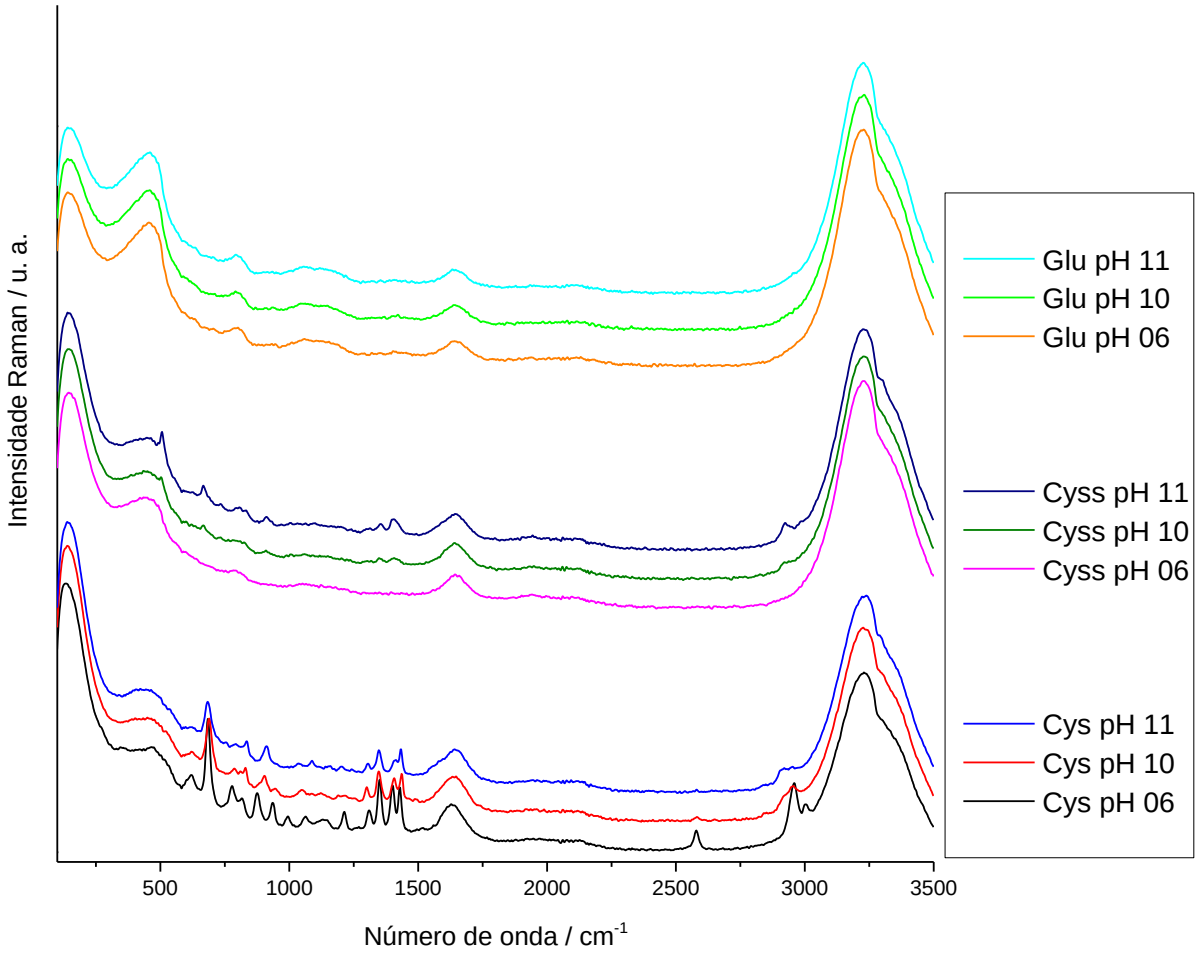
Figura 4.5: Curvas termogravimétricas do LDHal_CO3_cop (A) e LDHfe_CO3_cop (B)

De acordo com a espectrometria de massas acoplada, há liberação de grandes quantidades de água em 200 e 390 °C para o LDHal e 180 e 365 °C para o LDHfe. A primeira liberação é referente à água presente no meio interlamelar (cerca de 15%) e a segunda à desestruturação dos OHs das lamelas, a qual ocorre simultaneamente com a liberação do carbonato interlamelar, na forma de gás carbônico. Como mostrado nas curvas de TG-MS, onde são observadas bandas em *ca.* 200 °C e 390 °C com relação a carga/massa 18 (H_2O) e *ca.* 390 °C com relação a c/m de 44 (CO_2). Com exceção do LDHfe_CO_3_rec, que conforme descrito, apresentou mais de uma fase mineral, todos os demais LDHs intercalados com carbonato estão de acordo com o já reportado na literatura. Estes materiais serão utilizados como um padrão para controle dos demais materiais sintetizados na presença dos aminoácidos.

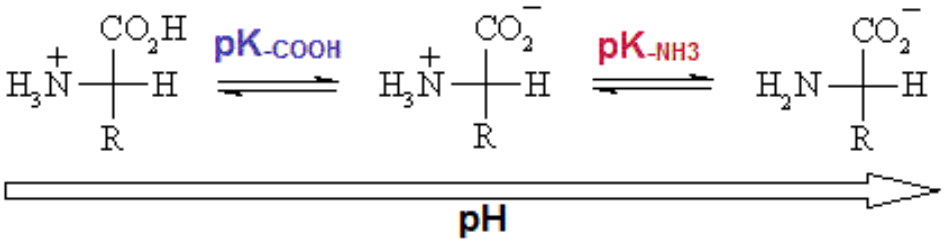
4.2 Estudo dos aminoácidos

Sabe-se que a variação do pH em solução aquosa afeta a forma como um aminoácido está presente, havendo variações na protonação de seus grupamentos. Com o objetivo de verificar o efeito do pH nos espectros Raman dos aminoácidos estudados, soluções saturadas em três diferentes pHs (6, 10 e 11) foram preparadas para a cisteína, cistina e ácido glutâmico. Para comparação também foram utilizados aminoácidos na forma pura e liofilizada (após serem solubilizados e terem seu pH ajustado para 10, o pH da síntese). As soluções e os sólidos liofilizados foram analisados por espectroscopia FT-Raman e os espectros estão apresentados abaixo na figura 4.6 (A). Para auxiliar nesta comparação, segue adiante a figura 4.6 (B)(C) e a

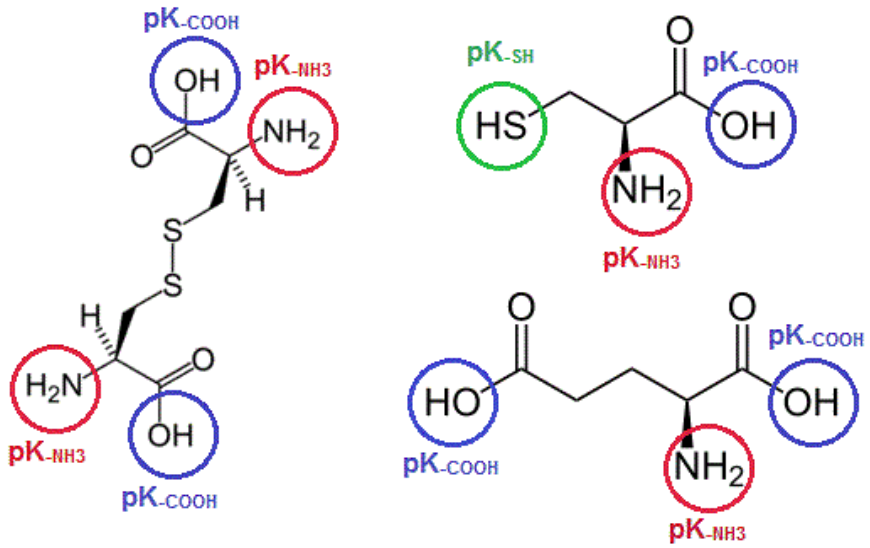
tabela 4.1 as estruturas químicas dos aminoácidos estudados em diferentes pHs, assim como seus respectivos valores de pKa (Edsall and Wyman 1958).



(A)



(B)



(C)

Figura 4.6: Comparação dos espectros FT-Raman de soluções, em diferentes pHs, de cisteína, cistina e ácido glutâmico (A), estrutura química dos aminoácidos em diferentes pHs (B) e estruturas químicas dos aminoácidos estudados e seus respectivos grupos que sofrem protonação e desprotonação (C).

Tabela 4.1: Valores de pKa de cisteína, cistina e ácido glutâmico

Aminoácido	**pK_{-COOH}**	**pK_{-NH3}**	**pK_{-SH}**
Cisteína	1,71	10,78	8,33
Cistina	1,65 / 2,26	7,85 / 9,85	-
Ácido Glutâmico	2,19 / 4,25	9,67	-

Com o aumento do pH na solução de cisteína, podemos observar a diminuição da banda em 2578 cm^{-1} (estiramento da ligação S-H), uma consequência direta da desprotonação do grupo S-H (pKa 8,33); a desprotonação do grupamento SH pode favorecer a formação de cistina através de uma ligação do tipo S-S entre duas cisteínas.

Em relação à cistina, há um aumento na banda em 505 cm^{-1} com o aumento do pH, banda referente ao estiramento S-S; é importante salientar que a solubilidade da cistina aumenta significativamente com o aumento do pH, devido à desprotonação dos

grupos $–NH_3^+$, momento no qual o aminoácido deixa de ter carga neutra e passa a ter carga -1 ou -2. A diferença, portanto, na intensidade entre as bandas presentes em pH 10 e 11 pode ser devido a uma menor concentração de aminoácido na solução de pH 10. O ácido glutâmico não apresentou diferenças espectrais nos três valores de pH.

A seguir, na figura 4.7, estão os espectros FT-Raman para os aminoácidos puros e liofilizados a partir de soluções em pH10.

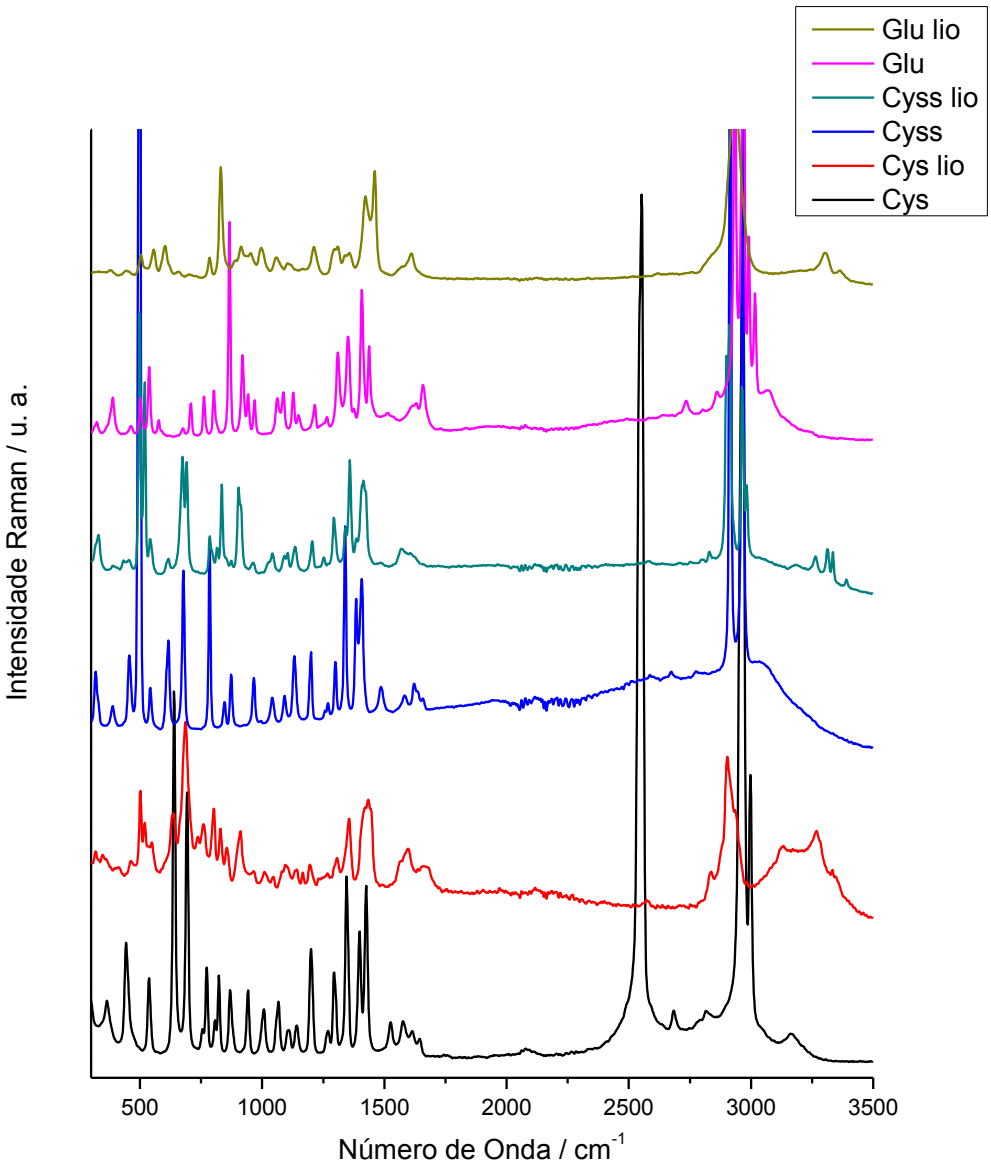


Figura 4.7: Comparação dos espectros FT-Raman de cisteína, cistina e ácido glutâmico puros e liofilizados a partir de solução em pH 10

Podemos observar que os três aminoácidos apresentam grandes alterações quando comparados ao material liofilizado. Uma desvantagem deste método, e o que pode vir a ser o responsável por parte das alterações, é o fato do pH ter sido ajustado com uma solução de NaOH (base utilizada na síntese) e durante a secagem ocorre a formação de sais orgânicos com os íons Na^+ presentes. Devido a este motivo é importante tomar muito cuidado com a utilização dos dados dos aminoácidos liofilizados como controle de material, ou mesmo inferir as atribuições as bandas presentes. De maneira geral, para os três aminoácidos, há uma grande variação na intensidade e posição das bandas, entretanto algumas alterações merecem um maior destaque, como a diminuição da banda em 2552 cm^{-1} (S-H) e o aparecimento de bandas em 505 e 3268 cm^{-1} para a cisteína; a diminuição na intensidade da banda em 505 cm^{-1} e o aparecimento de bandas em 3312 cm^{-1} para a cistina; assim como o aparecimento de uma banda em 3303 cm^{-1} para a ácido glutâmico liofilizado.

Em relação a cisteína e a cistina, observa-se que embora haja uma variação nas intensidades relativas das bandas, suas posições são muito semelhantes no FT-Raman, com exceção das bandas referentes a ligação SS (505 cm^{-1}) e SH (2552 cm^{-1}). Este fato ocorre devido ao fato da cistina ser a união de duas cisteínas por uma ligação SS, ou seja, elas apresentam as mesmas ligações químicas entre seus átomos, apresentando modos de vibrações similares.

4.3 LDHs com cisteína

Dentre os aminoácidos estudados em suas interações com os LDHs sintetizados, os resultados obtidos para a cisteínas serão descritos adiante, começando pelos

resultados de análise elementar por combustão (C, N e H) e absorção atômica ICP-AES (S, Mg, Al e Fe), apresentados, a média de duas medidas, abaixo na tabela 4.2. A porcentagem de água foi extraída das análises termogravimétricas com espectrometria de massas acoplada.

Tabela 4.2: Análise elementar dos LDHs intercalados com cisteína (% em massa)

Composto	% C	% H	% N	% S	% Al	% Fe	% Mg	% água	nm²/carga
LDHal_CO_3_cop	2,43	4,20	0,09	-	8,50	-	23,07	15,59	0,33
LDHfe_CO_3_cop	2,28	3,85	0,13	-	-	15,57	20,43	14,59	0,33
LDHal_cys_cop	4,05	4,15	1,23	1,69	8,01	-	21,22	14,72	0,32
LDHal_cys_rec	6,95	4,22	1,51	4,77	8,75	-	19,11	12,51	0,28
LDHfe_cys_cop	2,72	3,52	1,63	1,71	-	16,47	20,88	10,12	0,32
LDHfe_cys_rec	3,41	3,70	0,33	1,44	-	16,90	21,57	12,54	0,32

Utilizando os dados fornecidos pela tabela 4.2, podemos notar que a proporção molar de Mg^{2+} e Al^{3+} é de aproximadamente 2:1 na metodologia de reconstrução e 3:1 na coprecipitação, essa variação influencia na carga das lamelas, sendo que a reconstrução possuí uma maior carga por unidade de área, ou seja, pode abrigar em seu interior mais espécies aniônicas por área. Tal fator ocorreu devido ao fato do LDH da Sigma-Aldrich ter sido utilizado como produto a ser calcinado na metodologia de reconstrução, no qual a proporção real de Mg^{2+}/Al^{3+} diferiu da fórmula fornecida pelo fabricante, em que a proporção era de 3:1.

Referente à intercalação dos aminoácidos, como a única fonte de enxofre presente é a cisteína, é possível correlacionar a porcentagem de enxofre presente com

a porcentagem de cisteína. Para o LDHal_cys_rec houve uma maior quantidade de cisteína presente em relação ao LDHal_cys_cop, o que vai ao encontro do que foi dito anteriormente, ou seja, que a reconstrução gera uma maior carga por área da lamela, logo pode acondicionar mais espécies negativas em seu interior. O LDHfe_cys_cop apresentou uma porcentagem ligeiramente maior de enxofre em relação ao LDHfe_cys_rec, embora a diferença não tenha sido tão acentuada como o ocorrido para os LDHs sintetizados com alumínio; uma provável causa deste efeito é a formação de outras fases minerais não lamelares durante o processo de reconstrução, as quais não necessitam de ânions para sua estabilização. Em relação à proporção de nitrogênio e enxofre, ela é maior nas metodologias de coprecipitação do que nas de reconstrução devido ao fato da coprecipitação ser realizada com sais percursores de nitrato, o qual é parcialmente mantido na estrutura da argila. Tal característica desta rota de síntese será melhor discutida adiante, em conjunto com os resultados obtidos por FT-Raman.

Os XRDs obtidos para as amostras sintetizadas com carbonato e cisteína estão na figura 4.8. Os perfis do difratogramas apresentam grande similaridade com os da literatura para a hidrotalcita com simetria romboédrica ($3R_1$) (Newman *et al.* 2002). Com a presença do aminoácido observa-se uma diminuição na intensidade e o aumento da largura de banda à meia altura, consequência de uma diminuição da cristalinidade do LDH. Foram observadas pequenas variações na posição do pico (d_{003}) de 2θ = 11,44° (LDHal_CO3_cop) para 2θ = 11,59° no LDHal_cys_cop e para 2θ = 11,69° no LDHal_cys_rec, porém essas variações foram poucos expressivas, não alterando significativamente o espaço interlamelar (2,93 Å, 2,83 Å e 2,76 Å, respectivamente). Outra alteração presente é o aumento da diferença entre as intensidades relativas dos

picos em *ca.* 60,5° e 62°, que é referente ao empilhamento do mineral, e está de acordo com a menor cristalinidade apresentada.

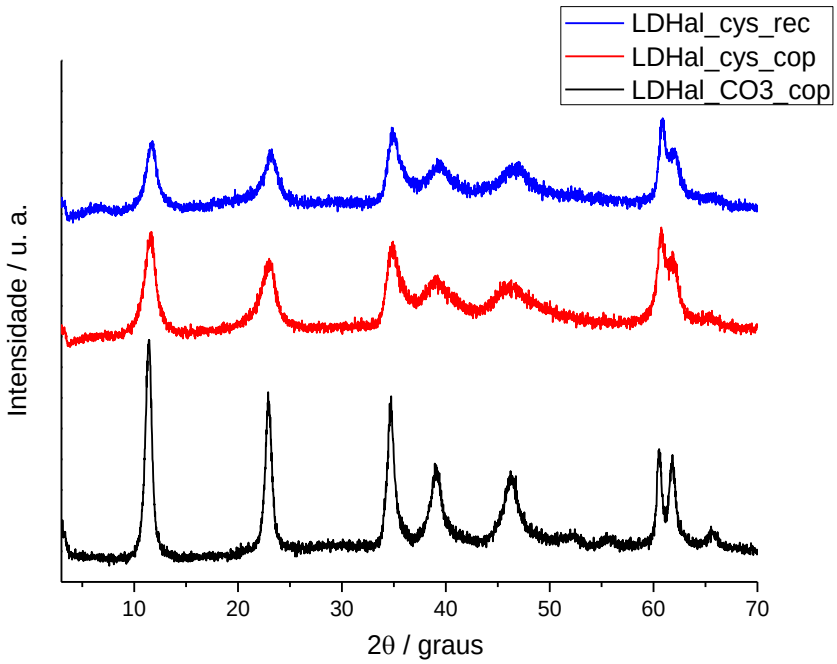


Figura 4.8: Comparação do XRD de LDHs de Mg e Al sintetizados com carbonato e cisteína

Ainda em relação à cristalinidade, outra característica peculiar que difere os produtos das duas metodologias de síntese ocorre macroscopicamente, uma vez que a intercalação do LDH_cys_cop gera um material com aparência muito mais cristalina (pequenos cristais translúcidos) do que a do LDH_cys_rec (pó branco de aspecto microcristalino).

A figura 4.9 mostra os espectros FT-Raman dos LDHs contendo alumínio e magnésio intercalados com cisteína e carbonato. A comparação dos espectros mostra que para a argila com o aminoácido, tanto no LDH coprecipitado quanto no reconstruído, são observadas as bandas em 505 cm^{-1} (ν SS), 667 (ν SH), 797 cm^{-1} (δ CH_2), 836 cm^{-1} (δ CO_2), 1308 cm^{-1} (δ CH), 1356 cm^{-1} (ν CO_2), 1401 cm^{-1} (δ CH_2), 1586 cm^{-1} (δ NH_3^+) e 2909 cm^{-1} (ν CH), com exceção da 505 (melhor discutida adiante),

todas provenientes da cisteína (Pawlukojć *et al.* 2005). Apesar dessas similaridades, as diferentes metodologias utilizadas para a síntese dos intercalatos originaram diferenças espectrais, como pode ser observado na figura, em que para o LDHal_cys_rec há uma maior intensidade das bandas citadas. A maior magnitude da banda em 505 cm^{-1} mostra uma maior presença de ligações do tipo S-S, consequência de uma maior concentração de cistina nas amostras (Kodati and Tu 1990). A cistina é formada pela união de duas moléculas de cisteína, através de uma ligação S-S, e pode ter ocorrido tanto no meio interlamelar quanto durante o procedimento de síntese, pois nos dois métodos o pH da solução (pH 10) fica acima do valor do pKa do grupo SH, que é de 8,3 (Williams *et al.* 2004), desta forma o enxofre está desprotonado, estando disponível para interagir com o enxofre de outras cisteínas. Desta forma, pode-se inferir que nas sínteses com cisteína, também há a presença de moléculas de cistina.

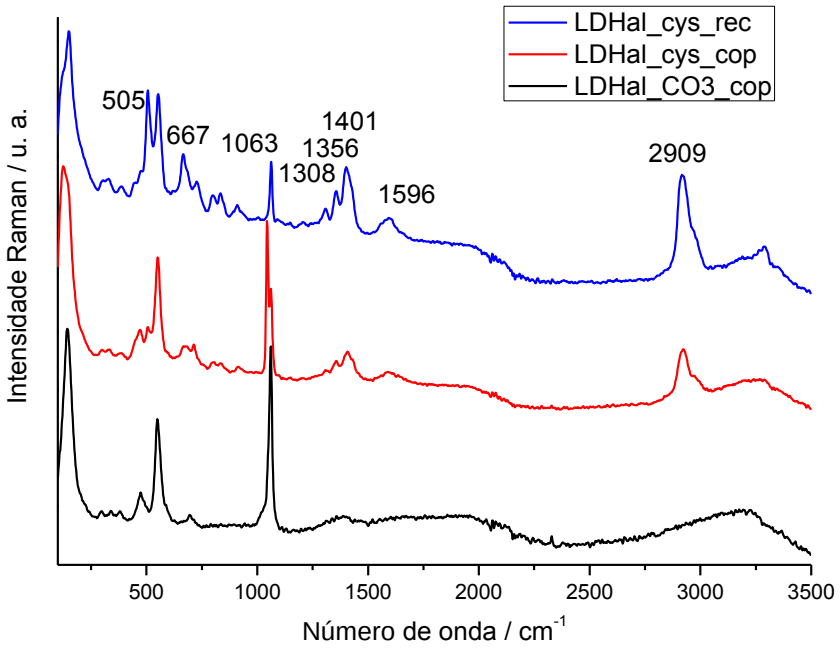


Figura 4.9: Comparação dos espectros FT-Raman de LDHs de Mg e Al sintetizados com carbonato e cisteína

Na figura 4.9 podemos observar outra alteração que ocorre na região de 1040 e 1070 cm^{-1}, no qual no LDHal_cys_cop observa-se uma banda intensa em 1044 cm^{-1} e outra em 1063 cm^{-1}, quanto que no LDH_cys_rec observa-se apenas o pico em 1063 cm^{-1}. Esta diferença espectral entre as duas metodologias de síntese também ocorre para o LDHal_CO_3 (figura 4.1), onde há um ombro quase imperceptível na banda com comprimento de onda 1063 cm^{-1}, que não é observado no LDHal_CO_3_rec. A banda em 1063 cm^{-1} é atribuída ao modo vibracional ν_1 do CO_3^{2-} (Kloprogge *et al.* 2004), já a banda em 1044 cm^{-1} corresponde ao modo vibracional ν_1 do NO_3^- (Kloprogge *et al.* 2002) presente no meio interlamelar e proveniente dos sais de nitrato utilizados como precursores na metodologia de coprecipitação. Também em relação a banda do carbonato, em 1063 cm^{-1}, para ambas metodologias ela possui uma menor intensidade relativa em relação a banda da matriz (549 cm^{-1}) para os LDHs sintetizados com cisteína, o que pode ser interpretado como uma menor presença de carbonato no meio interlamelar devido à presença do aminoácido.

De maneira geral o espectro FT-Raman do LDHal_cys_rec apresenta as bandas da cisteína com uma intensidade maior do que quando comparado com o LDHal_cys_cop, assim como uma maior banda da cistina em 505 cm^{-1} (S-S).

Na análise por espectroscopia de absorção no infravermelho apresentada abaixo, figura 4.10, há grande similaridade dos modos vibracionais dos hidróxidos duplos lamelares intercalados com carbonato e cisteína. A presença da cisteína gerou um aumento na intensidade relativa da banda em 547 cm^{-1} (modos de translação de Mg-OH e AL-OH) quando comparada com a banda em 637 cm^{-1} (ν_4 CO_3^{2-}) e o aparecimento de outra banda em 1594 cm^{-1} (ν R-COO^-), que se sobrepôs à banda em

1638 cm^{-1} (δ H_2O) (Kloprogge *et al.* 2004, Wei *et al.* 2006). Há, além disso, uma grande sobreposição de bandas, o que torna a discussão dos espectros FTIR dificultada.

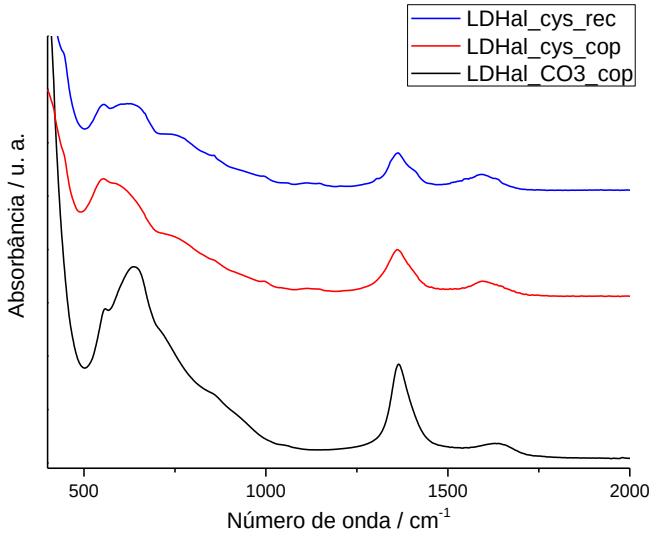


Figura 4.10: Comparação dos espectros FTIR de LDHs de Al e Mg sintetizados com carbonato e cisteína

Não foi possível obter espectros Raman dos LDHs de Mg e Fe com cisteína, pois as amostras apresentavam um alto fundo de luminescência, ocultando as possíveis bandas presentes, apesar de várias tentativas usando potências de laser menores (para evitar a luminescência favorecida pela irradiação) e tempos de aquisição mais longos (também favorece a uma menor luminescência da amostra). As análises também foram realizadas em microscópio Raman (633 e 785 nm), ambas com resultados insatisfatórios, similares aos obtidos em 1064 nm (FT-Raman). Durante o processo de síntese do LDHfe_cys_cop houve diversas mudanças na coloração da solução, começando incolor, indo para o roxo em aproximadamente 5 minutos, mantendo uma tonalidade azul pálida durante a maior parte do tempo em que ocorria a adição dos metais e, ao final da adição, a coloração era de um azul mais fraco em relação ao anterior. Durante o tempo de envelhecimento (50 °C / 24 horas) a cor da suspensão atingiu uma tonalidade amarelo mostarda após 1-2 horas, posteriormente

um tom mostarda/mel (2-5 horas) finalizando com uma cor terra/mostarda ao término das 24 horas de envelhecimento (coloração característica das piroauritas). As variações de coloração durante a síntese são provavelmente provenientes da interação da cisteína com os íons de ferro III, visto que apenas foi presenciada quando estes dois compostos estavam presentes na mesma solução, ocorrendo provavelmente através de uma interação do Fe^{3+} com o enxofre desprotonado.

Analogamente ao ocorrido para o LDHal_cys, os difratogramas (figura 4.11) são similares quando os LDHfe_cys e LDHfe_CO_3 são comparados e com isso pode-se inferir que a estrutura cristalina dos LDHs está sendo formada, mesmo com a incapacidade de analisar o material por espectroscopia Raman. Com o mineral intercalado com aminoácido, é visível uma diminuição na intensidade dos picos e o aumento na largura de banda, mudanças essas, levemente mais pronunciadas no LDHfe_cys_cop. Conforme discutido anteriormente, tal alterações são consequências de uma diminuição de cristalinidade.

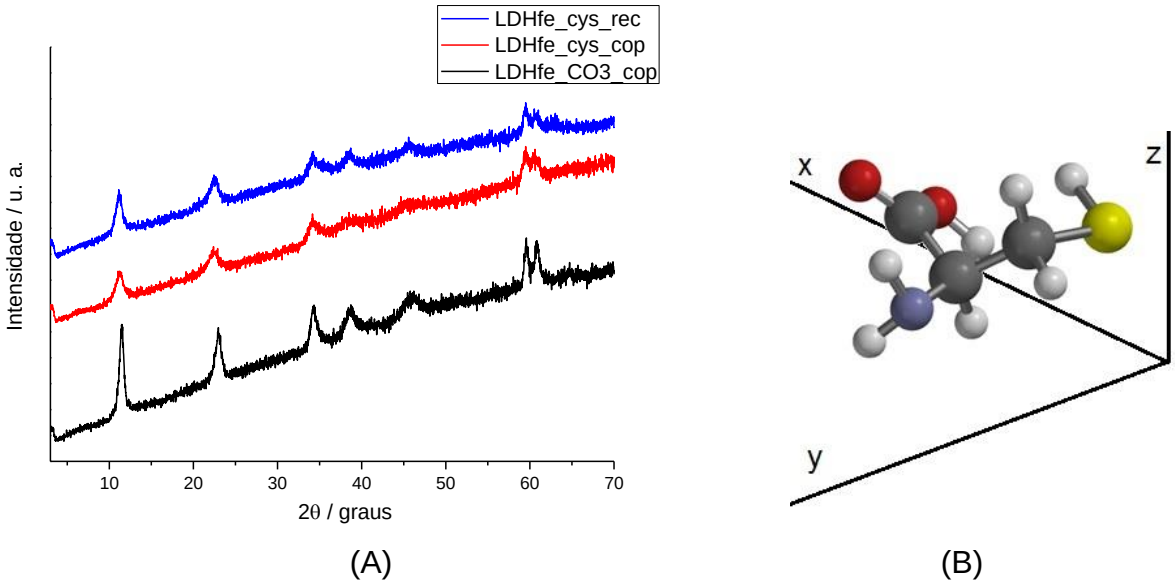


Figura 4.11: Comparação dos XRD de LDHs de Fe e Mg sintetizados com carbonato e cisteína (A) e molécula de cisteína em um plano cartesiano (B)

Os valores de d_{003} obtidos nas figuras 4.8 e 4.11A foram utilizados para realizar os cálculos do espaçamento entre as lamelas dos hidróxidos duplos lamelares (tabela 4.3) através da equação de Bragg ($n \lambda = 2 d \text{ sen } \theta$), sendo considerado o valor da largura das lamelas do LDH como sendo 0,48 nm (Prevot *et al.* 1998) e λ = 0,154 nm (alvo de cobre).

Com o auxílio do software *Gauss View* as medidas da cisteína (figura 4.11B) foram obtidas, diversos valores para as dimensões foram encontrados, sendo utilizados neste trabalho os maiores deles, que são 4,37 Å de para o eixo x, 4,46 Å de no eixo y e 2,48 Å no eixo z. Quando comparamos o valor do eixo z da cisteína com o espaço interlamelar, notamos que é possível a presença do aminoácido mesmo sem a alteração do espaçamento entre as lamelas.

Tabela 4.3: Comparação do d_{003} dos XRD de LDHs intercalados com carbonato e cisteína

Composto	**2θ / graus**	**d_{003} / Å**	**Espaçamento Interlamelar / Å**
LDHal_co_3_cop	11,4	7,75	2,95
LDHfe_co_3_cop	11,5	7,69	2,89
LDHal_cys_cop	11,6	7,62	2,82
LDHal_cys_rec	11,7	7,55	2,75
LDHfe_cys_cop	11,3	7,82	3,02
LDHfe_cys_rec	11,2	7,89	3,09

Abaixo, na tabela 4.4, estão apresentadas as proporções em mol dos átomos que constituem as lamelas do LDH, assim como da água presente no meio interlamelar.

Os cálculos foram realizados com base nas massas atômicas e com os valores obtidos nas análises elementares e TG-MS, padronizados utilizando a fórmula do LDH como $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2]^{x+}$ $(A^{n-})_{x/n} \cdot zH_2O$ (Frondel 1941, Cunha *et al.* 2010) e considerando a carga basal da lamela de +1, ou seja, a quantidade de íons presentes para que a carga da lamela seja de +1, lembrando que esta composição de átomos se repete diversas vezes ao longo da lamela.

Tabela 4.4: Proporção molar entre constituintes dos LDHs quando a carga basal da lamela é +1

Composto	**Mg (mol)**	**M^{3+} (mol)**	**H_2O (mol)**	**OH (mol)**
LDHal_CO_3_cop	3,00	1,00	3,48	8,00
LDHfe_CO_3_cop	3,00	1,00	3,24	8,00
LDHal_cys_cop	3,00	1,00	2,40	8,00
LDHal_cys_rec	2,45	1,00	2,38	6,90
LDHfe_cys_cop	2,85	1,00	2,15	7,69
LDHfe_cys_rec	3,00	1,00	2,80	8,00
LDHal_cyss_cop	3,00	1,00	2,32	8,00
LDHal_cyss_rec	2,33	1,00	2,43	6,67
LDHfe_cyss_cop	2,85	1,00	2,58	7,69
LDHfe_cyss_rec	3,00	1,00	2,92	8,00
LDHal_glu_cop	3,17	1,00	2,13	8,33
LDHal_glu_rec	2,33	1,00	2,20	6,67
LDHfe_glu_cop	3,00	1,00	2,04	8,00
LDHfe_glu_rec	3,00	1,00	2,48	8,00

De acordo com os dados da tabela 4.3, o espaçamento entre as lamelas dos materiais produzidos são próximos de 3 Å, tamanho não suficiente para acomodar os

ânions hidratados de carbonato ou nitrato hidratados (3,94 Å e 3,35 Å, respectivamente) (Nightingale Jr 1959). Isso sugere que embora estes íons estejam na forma hidratada durante o início do procedimento de síntese, parte da água de solvatação não é intercalada no LDH junto com o ânion, fato corroborado pelos dados apresentados na tabela 4.4, na qual a quantidade de moléculas de água presente é inferior a 3,5 por carga da lamela, para todos os compostos sintetizados.

O espaço interlamelar é limitado pela relação área/carga (tabela 4.2), consequência do excesso de carga positiva proveniente dos íons trivalentes em sua estrutura (conforme descrito no tópico 1.6.1), sendo que para a estabilização é necessária a presença de ânions que possam ser acomodados nesse espaço. Desta forma, ânions como o íon carbonato, conseguem estabilizar uma área da lamela ocupando menos espaço que um aminoácido, tanto por ser menor, quanto por ser bivalente; uma consequência disto é um maior espaço disponível para ser ocupado por moléculas neutras, como a água. Desta forma, observa-se uma relação em que a presença de ânions que possuem uma maior densidade de carga ocupa uma menor área superficial do LDH, portanto geram um menor impedimento estérico, proporcionando mais espaço para as moléculas neutras, além de possuir uma maior afinidade por moléculas de água. Isto é evidenciado na proporção de moléculas de água por carga da lamela do LDH, conforme apresentado na tabela 4.4, a qual apresenta valores maiores para os LDHs intercalados com carbonato. A comparação da quantidade de água presente nos LDHs sintetizados na presença dos aminoácidos é diferente para as hidrotalcitas e piroauritas. Nos LDHs de Mg e Al, a diferença entre a quantidade de água presente no meio interlamelar para a amostra preparada por reconstrução e coprecipitação é inferior a 0,1 molécula/carga (tabela 4.4), sendo os

valores para a cisteína e cistina são próximos entre si e levemente superior ao do ácido glutâmico. Para a síntese dos LDHs de Mg e Fe com aminoácidos, há uma maior presença de água quando a metodologia utilizada é a reconstrução; muito provavelmente o motivo dessa diferença é o fato de na reconstrução ter ocorrido a formação de diferentes fases e estas possuírem uma maior afinidade por moléculas de água do que o LDH.

Na figura 4.12, os espectros de absorção no infravermelho dos LDHfe_cys apresentaram poucas diferenças em relação aos LDHfe_CO_3 e as de maior destaque são a presença de uma banda em 997 cm^{-1} e uma maior intensidade relativa na banda presente em 1617 cm^{-1}. É também notada uma variação na posição das bandas quando a cisteína está presente, como a posição 542 cm^{-1} (LDHfe_cys) ao invés de 557 cm^{-1} (LDHfe_CO_3_cop) e 652 cm^{-1} (LDHfe_cys) ao invés de 694 cm^{-1} (LDHfe_CO_3_cop), porém essas são bandas largas e claramente constituídas por mais de um componente, o que dificulta a discussão dos espectros.

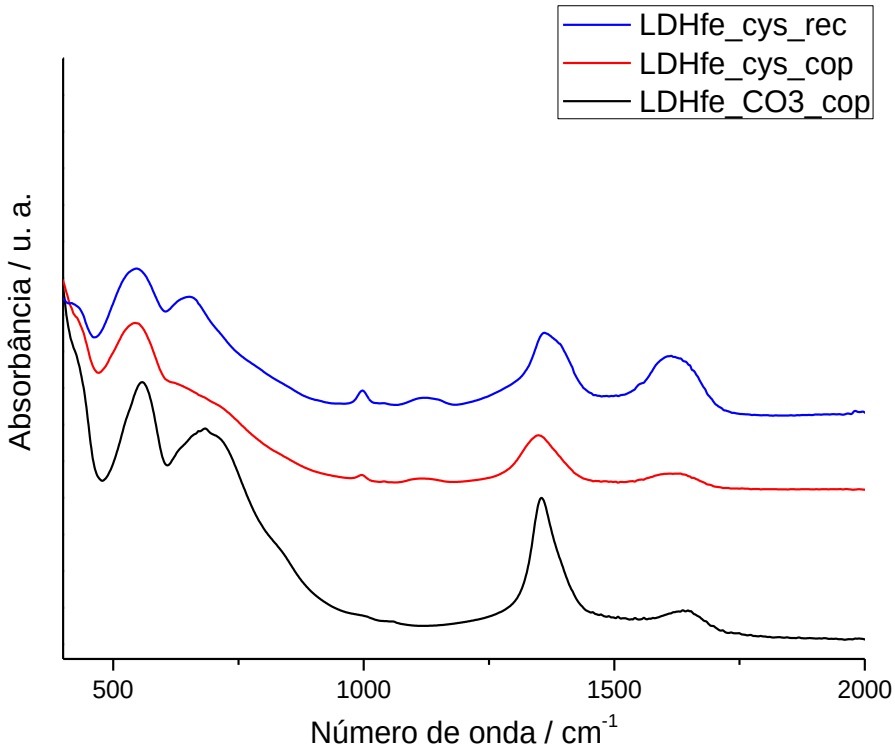
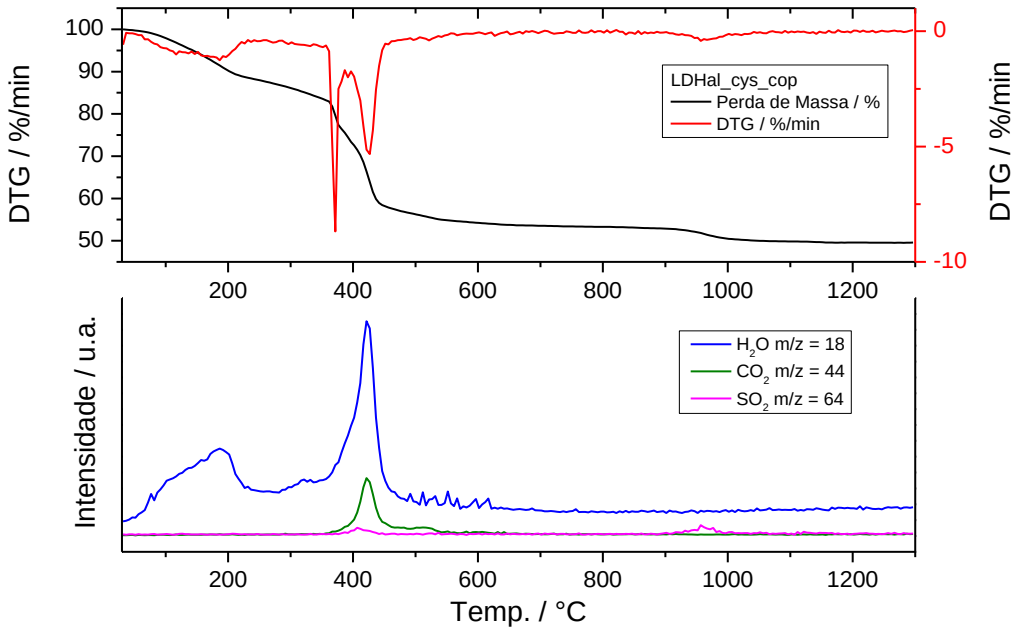
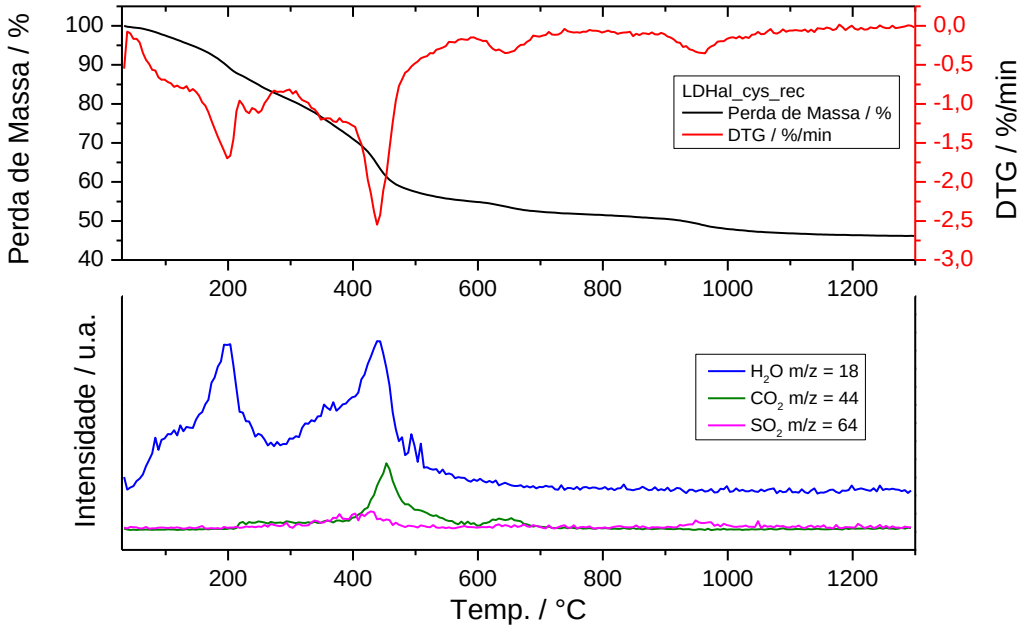


Figura 4.12: Comparação dos espectros FTIR de LDHs de Fe e Mg sintetizados com carbonato e cisteína

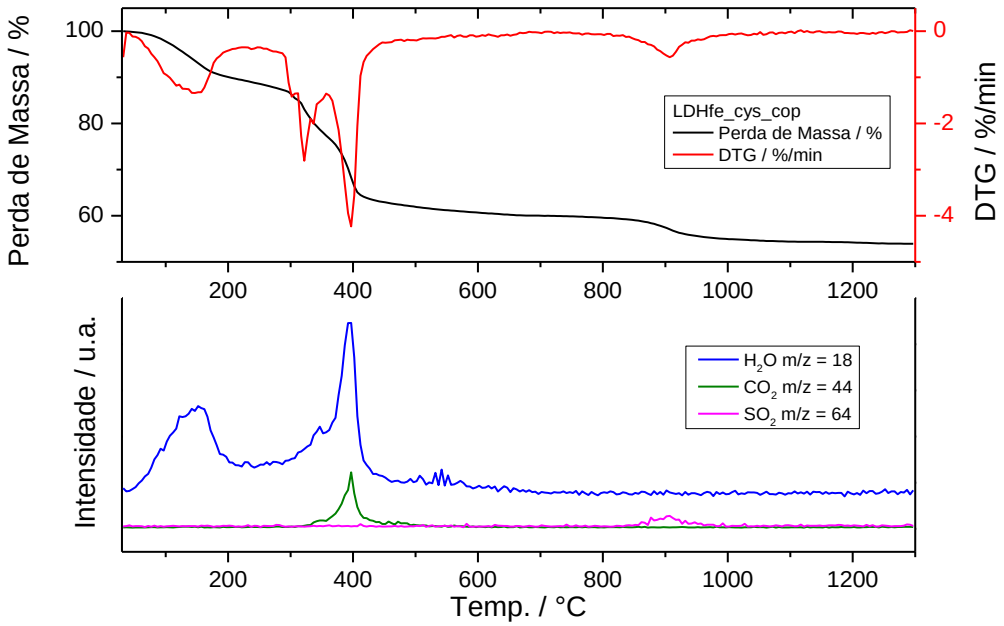
As análises termogravimétricas dos LDHs intercalados com cisteína estão abaixo na figura 4.13. Podemos observar que para os LDHs sintetizados por reconstrução (figuras 4.13-B e 4.13-D) há uma perda de massa mais expressiva abaixo de 200 °C, nesta faixa de temperatura ainda não houve a desestruturação do hidróxido duplo lamelar, portanto, é proveniente da liberação das moléculas de água do meio interlamelar. É importante salientar que os materiais após a secagem foram guardados de maneira isolada de umidade e antes de iniciar o procedimento de aquecimento da TG-MS, há a estabilização do sistema na balança levemente aquecida, o que favorece à liberação de água fracamente adsorvida na superfície.


DTG / %/min
100
90
80
70
60
50
0
-5
-10
LDHal_cys_cop
Perda de Massa / %
DTG / %/min
200
400
600
800
1000
1200
Intensidade / u.a.
H2O m/z = 18
CO2 m/z = 44
SO2 m/z = 64
Temp. / °C

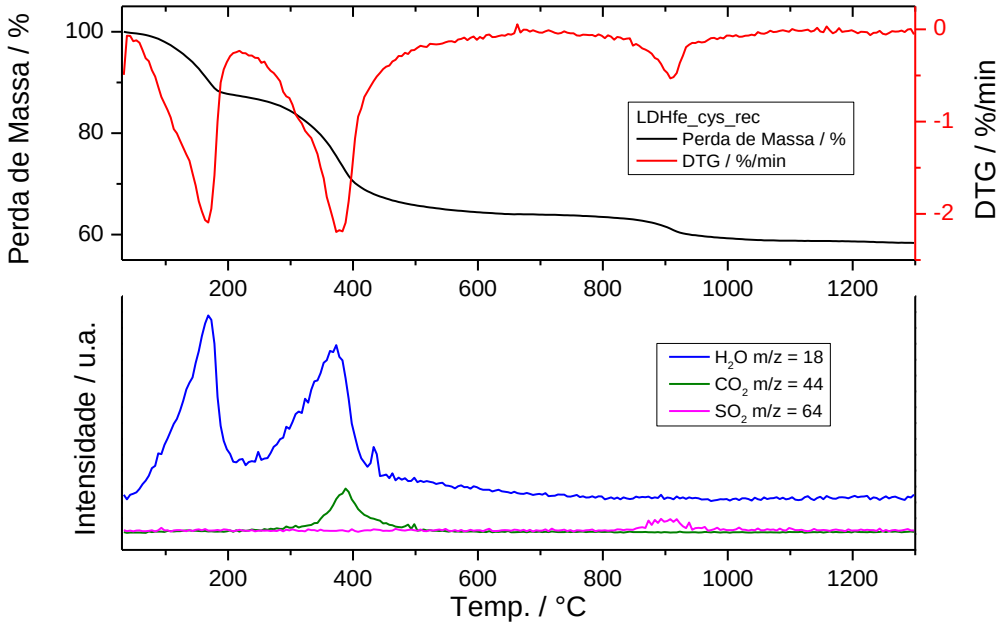
(A)


Perda de Massa / %
100
90
80
70
60
50
40
0,0
-0,5
-1,0
-1,5
-2,0
-2,5
-3,0
DTG / %/min
LDHal_cys_rec
Perda de Massa / %
DTG / %/min
200
400
600
800
1000
1200
Intensidade / u.a.
H2O m/z = 18
CO2 m/z = 44
SO2 m/z = 64
Temp. / °C

(B)



(C)



(D)

Figura 4.13: Análises termogravimétricas dos LDHs intercalados com cisteína: LDHal_cys_cop (A), LDHal_cys_rec (B), LDHfe_cys_cop (C), LDHfe_cys_rec (D).

Em todas as análises termogravimétricas reportadas acima há uma liberação de massa tardia, em aproximadamente 900 °C. De acordo com os dados obtidos pela espectroscopia de massas acoplada essa liberação ocorre na forma de SO_2, consequência da liberação do enxofre da degradação de cisteína (o aminoácido é a única fonte de enxofre nas amostras).

Segundo os dados apresentados na figura 4.13, a liberação de carbono das amostras de LDH com cisteína inicia-se próximo à 350 °C, ou seja, neste momento há o início da degradação da cisteína. Tal fato mostra que a degradação térmica da cisteína é protegida pela matriz de LDH, seja ela de Mg/Al ou Mg/Fe, pois quando a cisteína pura é levada à análise termogravimétrica, sua degradação inicia-se na temperatura de 226 °C. Assim, fica evidenciado que a cisteína pura no ambiente se degrada termicamente mais de 100 °C antes de quando ela está intercalada em um hidróxido duplo lamelar. Para o LDHal_cys_rec há duas liberações de carbono na forma de CO_2, a primeira citada anteriormente e uma segunda na temperatura de *ca.* 640 °C. O enxofre proveniente da cisteína é liberado na forma de SO_2 em duas temperaturas distintas, uma em torno de 400 °C, junto com a degradação das lamelas, e outra em aproximadamente 950 °C, a qual provavelmente ocorreu devido a formação de SO_4^{2-} durante o processo de aquecimento, sendo este oxidado apenas em temperaturas mais elevadas.

Tais característica proporcionam uma vantagem no ambiente prebiótico, no qual a presença de LDHs poderia vir a evitar a degradação da cisteína frente a efeitos adversos de alta temperatura, como nicho ambiental de temperatura elevada, colisões de meteoritos, ventes termais, atividade vulcânica nas proximidades, dentre outros.

Em resumo, na síntese dos hidróxidos duplos lamelares na presença de cisteína, o material foi lavado diversas vezes até não ser detectado aminoácidos na água de lavagem, retirando os materiais adsorvidos na superfície e, mesmo assim, o aminoácido foi detectado por espectroscopia FT-Raman, a qual também apresentou uma diminuição na banda do carbonato, o que pode ser interpretado como a presença de outras espécies no espaço interlamelar. A análise termogravimétrica apresentou liberação de carbono (na forma de CO_2) apenas após a temperatura de desnaturação das lamelas (cerca de 100°C mais elevada do que a temperatura de degradação da cisteína pura), aminoácidos que estivessem adsorvidos na superfície provavelmente seriam degradados antes disto; o XRD não apresentou alterações no espaçamento interlamelar, mas conforme citado anteriormente, a cisteína possuí tamanho suficiente para estar presente na estrutura da argila. Em relação a área por carga das lamelas (tabela 4.2), ela possuí um valor superior à área de superfície da cisteína (cerca de 0,195 nm^2, para obter tal valor, a cisteína foi considerada como um paralelepípedo, no qual suas arestas são a distâncias máximas entre os átomos mais distantes nos três eixos de um plano cartesiano). Além da presença de uma menor quantidade de água presente no meio interlamelar em relação à síntese com carbonato, consequência de um maior impedimento estérico gerado pela cisteína que possuí um maior tamanho e menor densidade de carga. A soma de todos estes fatores é compatível e reforça a hipótese de que ocorra a intercalação da cisteína nos hidróxidos duplos lamelares sintetizados e não apenas sua adsorção nas superfícies externas da lamela.

4.4 LDHs com cistina

Os resultados de análise elementar dos LDHs intercalados com cistina estão a seguir na tabela 4.5.

Tabela 4.5: Análise elementar dos LDHs intercalados com cistina (% em massa)

Composto	% C	% H	% N	% S	% Al	% Fe	% Mg	% água	nm²/carga
LDHal_cyss_cop	6,51	4,11	1,97	5,05	7,92	-	20,92	10,51	0,32
LDHal_cyss_rec	3,25	4,21	0,52	4,13	9,61	-	20,56	13,07	0,28
LDHfe_cyss_cop	2,06	3,61	1,50	0,89	-	16,14	20,01	12,12	0,32
LDHfe_cyss_rec	3,29	3,68	0,38	2,05	-	16,25	21,27	13,18	0,33

Similarmente ao ocorrido com a intercalação de cisteína, a metodologia de preparação do LDH de alumínio e magnésio por reconstrução apresenta uma proporção maior de Al^{+3}, o que implica em uma maior carga das lamelas, conforme já citado no tópico anterior, isto ocorre devido ao uso do LDH da Sigma-Aldrich como precursor para a síntese do LDHal_cyss_rec. De acordo com a tabela 4.5, a quantidade de enxofre, e consequentemente de cistina, é menor para o LDHal_cyss_rec em relação ao LDHal_cyss_cop, contrariamente ao que ocorreu com o LDHal_cys. De modo análogo ao ocorrido para a relação nitrogênio/enxofre nos LDH sintetizados com cisteína, há uma maior proporção de nitrogênio nas metodologias de coprecipitação, devido aos sais percursores serem de nitrato (fonte de nitrogênio).

Os XRDs expostos nas figuras 4.14 e 4.15 são similares aos já apresentados para os LDHs de Al^{3+} e Fe^{3+} intercalados tanto com carbonato quanto com cisteína, apresentando estrutura cristalina do tipo romboédrica ($3R_1$).

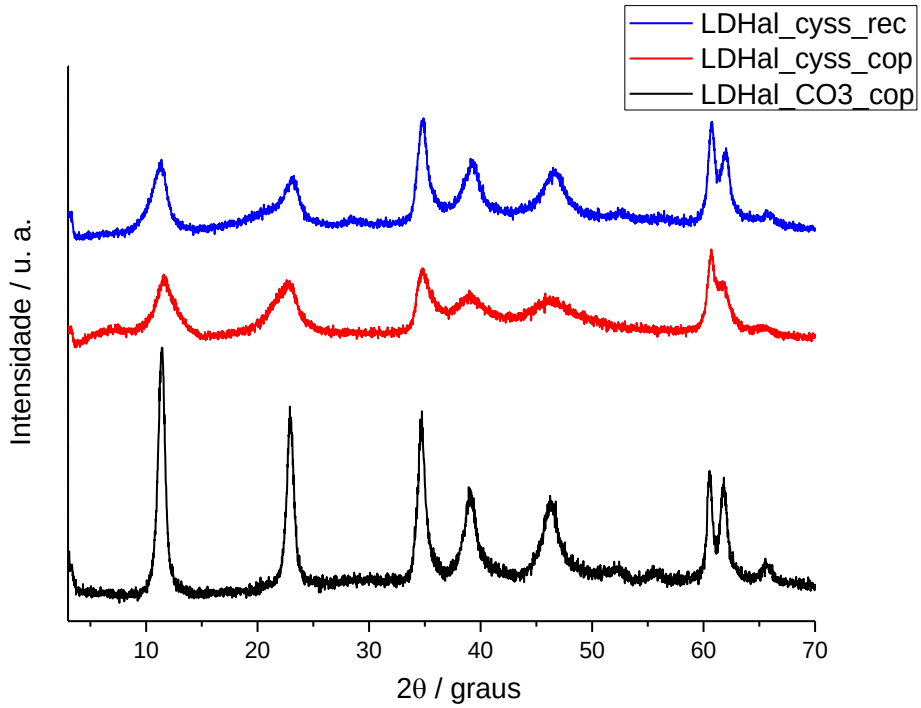


Figura 4.14: Comparação dos XRD de LDHs de Al e Mg sintetizados com carbonato e cistina

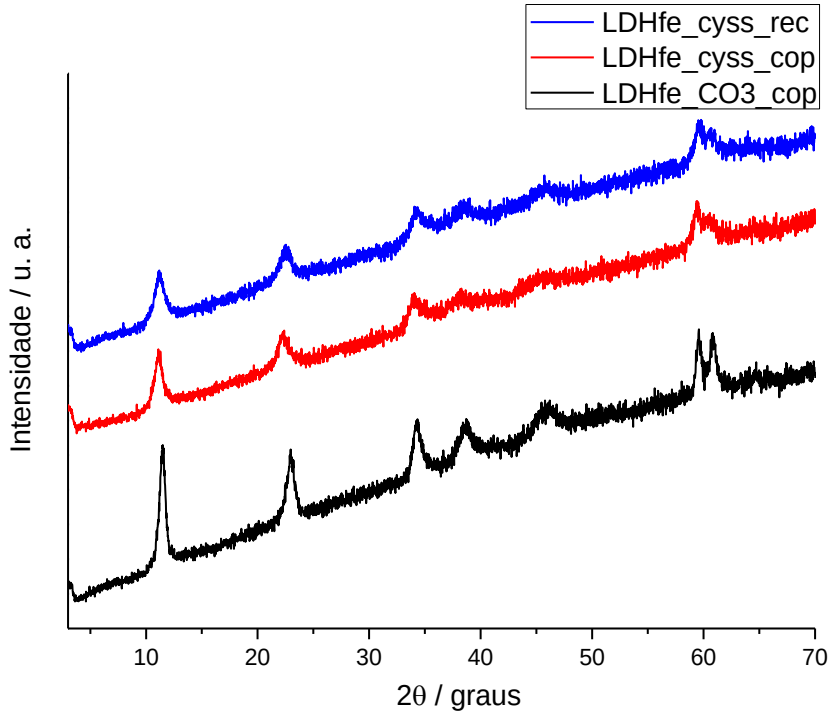


Figura 4.15: Comparação dos XRD de LDHs de Fe e Mg sintetizados com carbonato e cistina

A intercalação da cistina no LDHs, tanto de Al/Mg quanto Fe/Mg, ocasiona uma menor cristalinidade do que quando o carbonato está intercalado, conforme observado no XRD pela diminuição de intensidade, alargamento dos picos e maior diferença de intensidade relativa dos picos em *ca.* 60,5° e 62° (para o LDHal) e *ca.* 59,6° e 60,8° (para o LDHfe), que representam uma diferença no empilhamento. Quando se compara a largura dos picos dos LDHal_cys com os LDHal_cyss, observa-se para a os LDHs com cisteína há uma maior intensidade e menor largura de pico (mais cristalinos), já os LDHfe_cyss possuem largura de banda similares ao do LDHfe_cys_rec, enquanto o LDHfe_cys_cop possuí uma cristalinidade pior entre os quatro.

Segundo o mesmo procedimento adotado para a cisteína na tabela 4.3, os dados de d_{003} obtidos no XRD foram utilizados para o cálculo do espaço interlamelar com o auxílio da equação de Bragg e estão apresentados adiante na tabela 4.6.

Tabela 4.6: Comparação do d_{003} dos XRD de LDHs intercalados com carbonato e cistina

Composto	**2θ / graus**	**d_{003} / Å**	**Espaçamento Interlamelar / Å**
LDHal_cyss_cop	11,7	7,55	2,75
LDHal_cyss_rec	11,3	7,82	3,02
LDHfe_cyss_cop	11,1	7,96	3,16
LDHfe_cyss_rec	11,2	7,89	3,09

Com o software *Gauss View* foram realizadas as medidas da cistina, considerando-a posicionada em um plano cartesiano, no qual os eixos estão nas direções das moléculas mais distantes entre si, ela apresentou os valores de 4,7 Å no eixo x, 9,46 Å no eixo y e 2,68 Å no eixo z. Sendo o valor do eixo z compatível com o

espaço interlamelar, mostrando a possibilidade da presença de cistina nos LDHs sintetizados.

Os espectros FT-Raman do LDHal_cyss representados abaixo na figura 4.16 apresentam bandas similares aos LDHal_cys, mostrados na figura 4.9, lembrando que estes aminoácidos possuem ligações muito similares e que durante o procedimento de síntese dos LDHs na presença de cisteína, ocorre a formação de cistina. O LDHal_cyss_cop foi plotado após ter a sua linha base corrigida, devido a discrepância da mesma com a linha base dos demais compostos, por este motivo na legenda do gráfico o nome está com asterisco (o gráfico sem a correção da linha base pode ser visualizado nas figuras 4.35 e 4.46). Na figura adiante os modos vibracionais do carbonato e do nitrato podem ser observados em 1063 e 1044 cm^{-1} respectivamente, assim como as bandas da cistina em 505 cm^{-1} (ν SS), 667 cm^{-1} (ν SH), 803 cm^{-1} (δ CH_2), 834 cm^{-1} (δ CO_2), 1308 cm^{-1} (δ CH), 1358 cm^{-1} (ν CO_2), 1405 cm^{-1} (δ CH_2) 1602 cm^{-1} (δ NH_3^+) e 2921 cm^{-1} (ν CH) (Kodati and Tu 1990, Pawlukojć *et al.* 2005). Similar ao ocorrido para o LDHal_cys, houve uma diminuição na intensidade relativa da banda do carbonato (1063 cm^{-1}) em relação a banda do LDH (549 cm^{-1}) para os LDHs sintetizados com cistina, tal variação indica uma menor presença de carbonato no meio interlamelar, que pode ter ocorrido devido à presença de cistina.

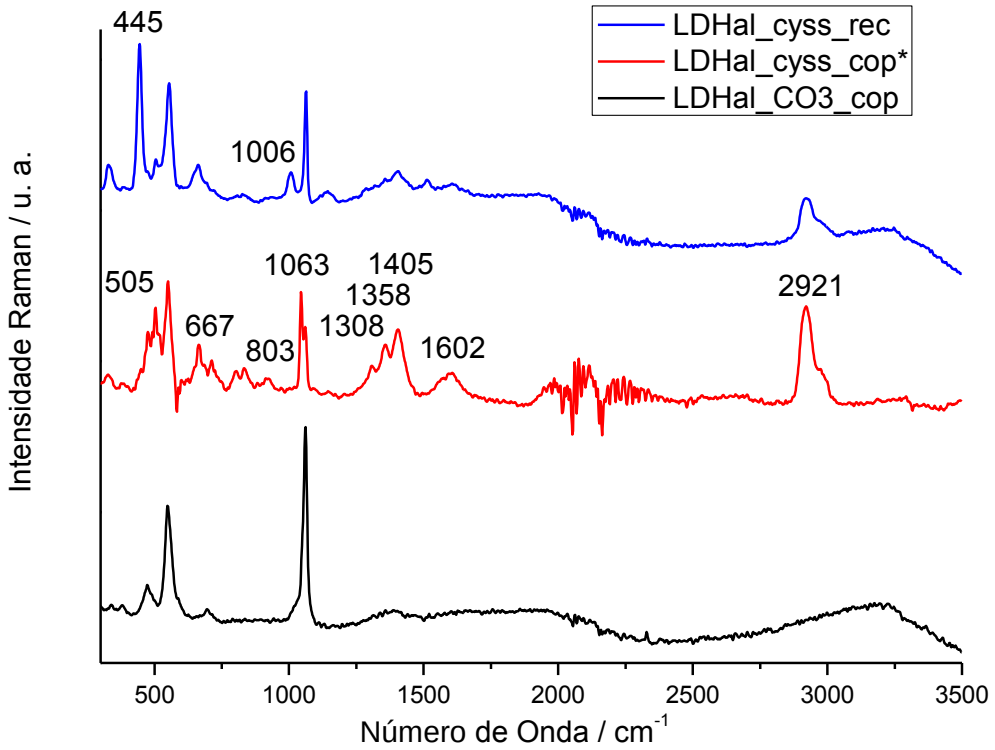


Figura 4.16: Comparação dos espectros FT-Raman de LDHs de Al e Mg sintetizados com carbonato e cistina

Na figura 4.16 acima, o material preparado por coprecipitação apresenta as bandas referentes ao aminoácido em maior intensidade, quando comparado com o LDHal_cyss_rec, o que vai ao encontro dos resultados apresentados anteriormente para a análise elementar. Outro ponto em que a análise elementar é relacionada com o espectro FT-Raman é em relação à presença de nitrogênio, visto que no LDHal_cyss_cop há um pico intenso em 1044 cm^{-1}, característico no nitrato, precursor da síntese. No LDHal_cyss_rec há o aparecimento das bandas em 445 e 1006 cm^{-1}, para as quais não foi encontrada atribuições na literatura.

Na figura 4.17 abaixo estão representados os espectros FT-Raman dos LDHfe_cyss, sendo que estes não apresentaram uma intensa luminescência como ocorreu para os LDHfe_cys.

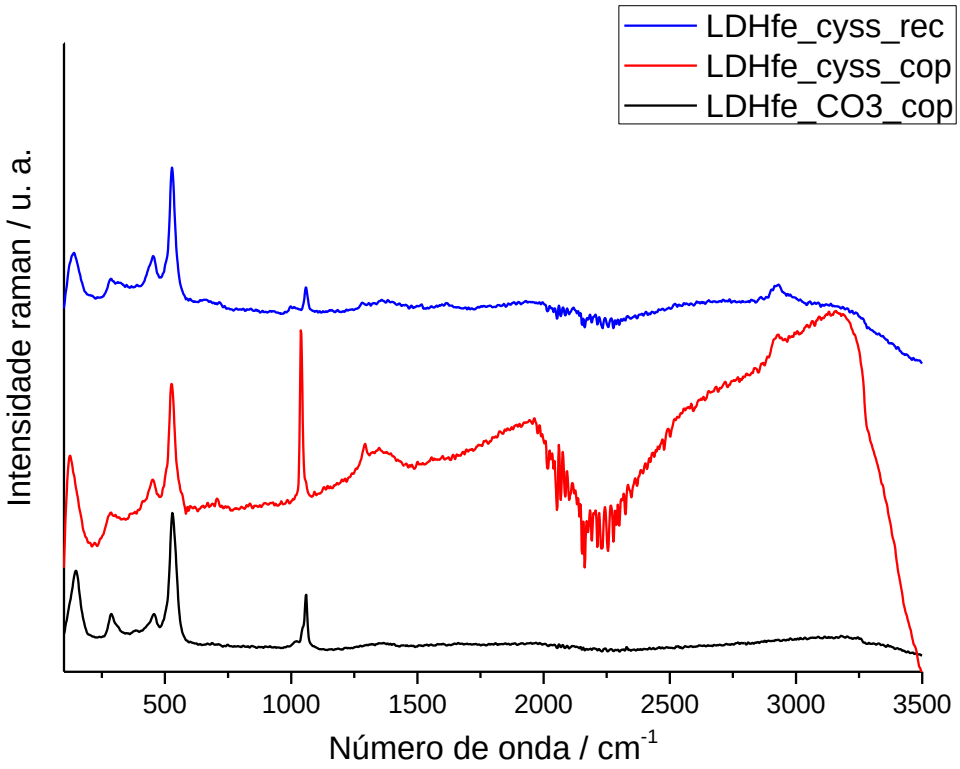


Figura 4.17: Comparação dos espectros FT-Raman de LDHs de Fe e Mg sintetizados com carbonato e cistina

As bandas presentes e identificadas com facilidade são características da piroaurita (457 e 529 cm^{-1}), no coprecipitado também é facilmente percebido a banda do NO_3^- (1041 cm^{-1}). A banda referente ao ν_1 CO_3^{2-} está presente em 1059 cm^{-1} e as bandas da cistina são observadas nas posições 1292 cm^{-1} (δ CH_2) e 2923 cm^{-1} (ν C-H). Embora as sínteses com cisteína, discutidas no tópico anterior, tenham produzido moléculas de cistina no produto, elas foram incapazes de produzir LDHs de Fe/Mg aptos a serem analisados por FT-Raman, devido a uma grande luminescência. Com isto, podemos inferir que embora os produtos das sínteses com cisteína e cistina apresentem muitas similaridades, as moléculas de cisteína interagem de forma diferente das moléculas de cistina na produção do mineral, provavelmente devido à presença do grupo S^-.

A espectroscopia de absorção no infravermelho foi usada para os compostos minerais sintetizados em conjuntos com a cistina e gerou os espectros apresentado nas figuras 4.18 e 4.19. Similarmente ao ocorrido para os LDHs com cisteína, as bandas formadas são largas e constituídas com mais de um componente, sendo difícil uma diferenciação eficiente de todos os modos vibracionais.

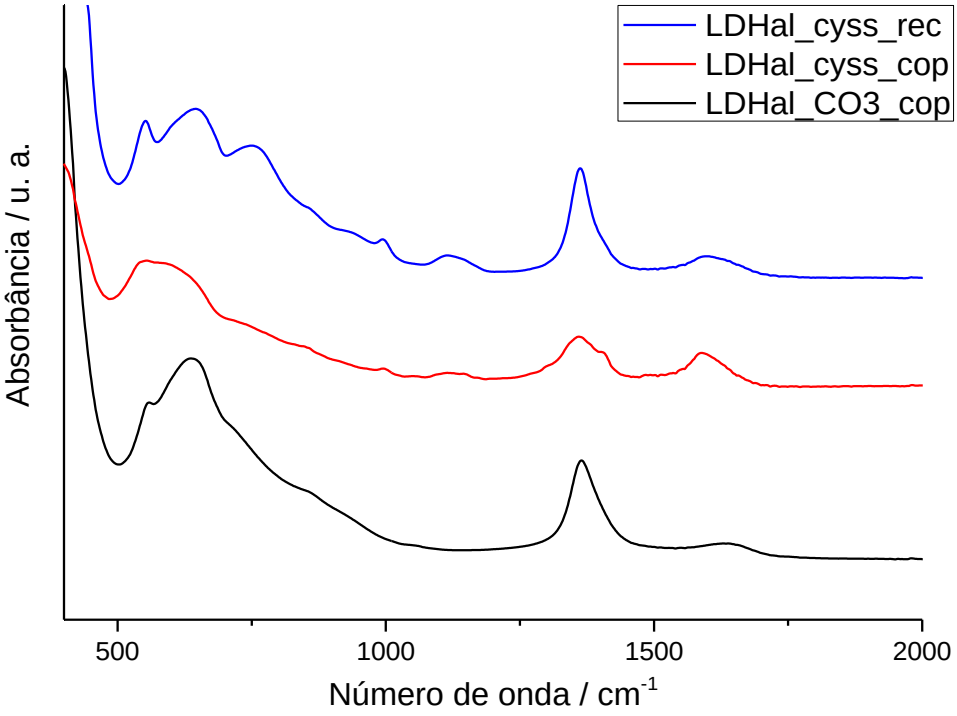


Figura 4.18: Comparação dos espectros FTIR de LDHs de Al e Mg sintetizados com carbonato e cistina

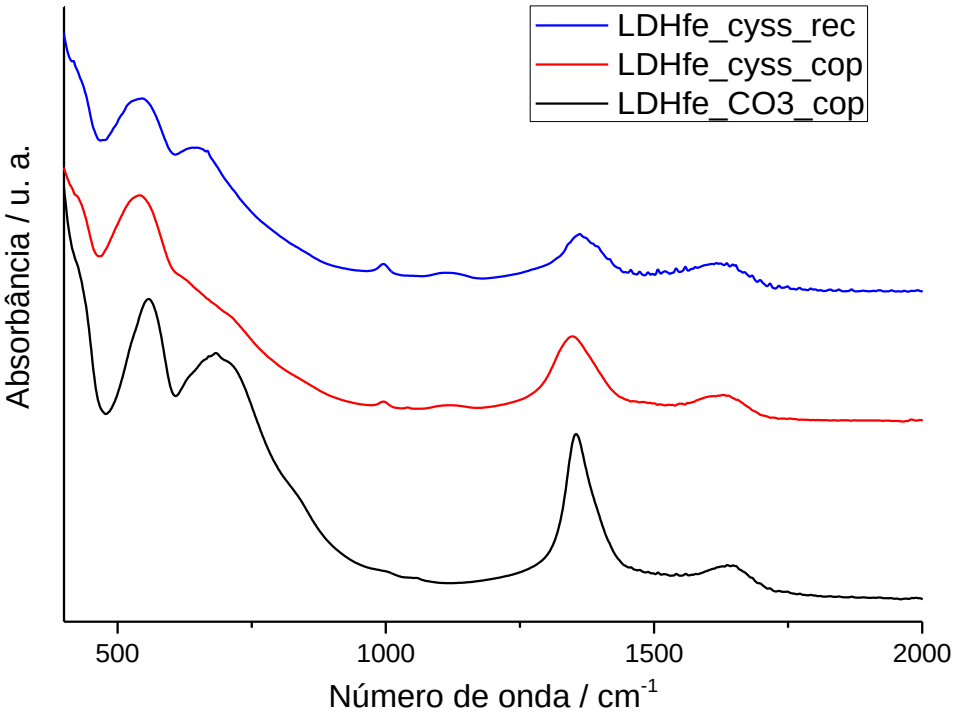
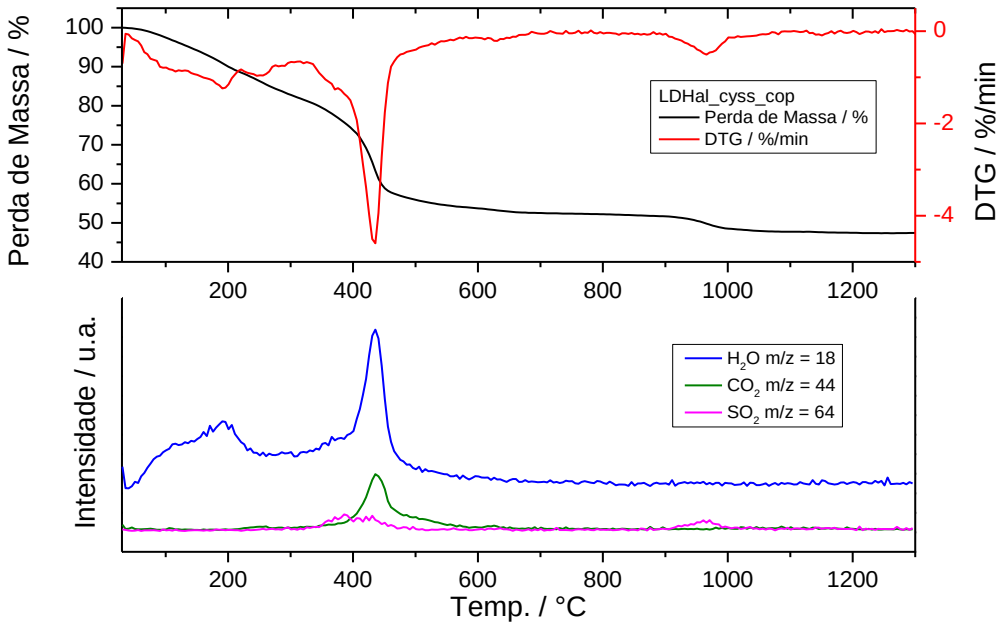


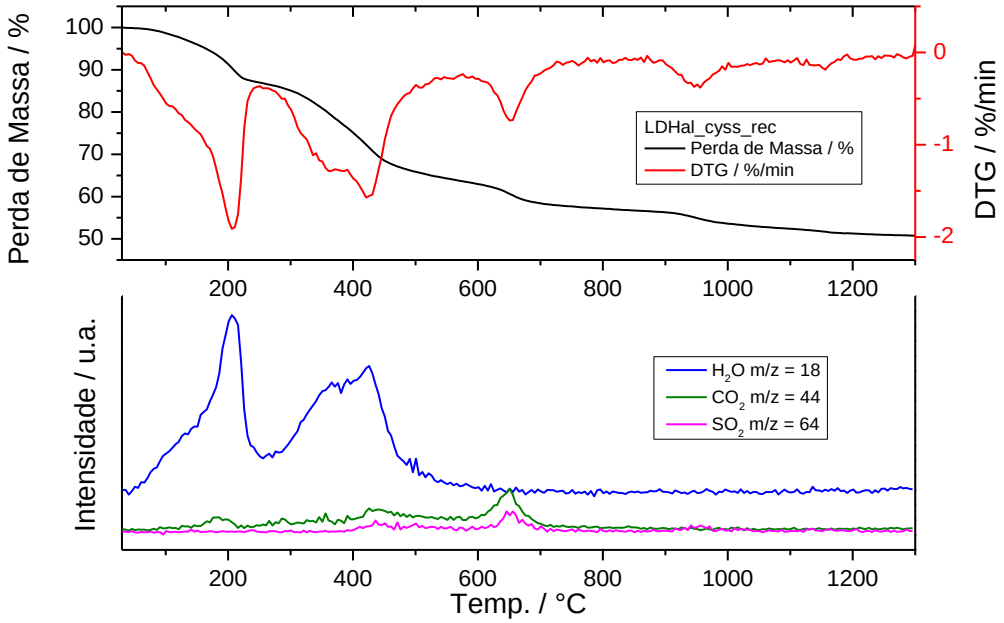
Figura 4.19: Comparação dos espectros FTIR de LDHs de Fe e Mg sintetizados com carbonato e cistina

Na figura 4.18 foi notada para ambas os métodos de síntese a presença de uma banda em 1592 cm^{-1} (ν R-COO^-), que aparentemente esta se sobrepondo à banda em 1635 cm^{-1} (δ H_2O) do LDHal_CO_3. Foi observado na síntese com cistina a presença de bandas em 993 cm^{-1}. Para os LDHfe_cyss (figura 4.19) as alterações espectrais foram similares, com o aparecimento de pequenas bandas em 995 cm^{-1}, e a não visualização da banda em 683 cm^{-1} (pode estar coberta), além da presença de uma banda em 650 cm^{-1} para a técnica de coprecipitação, a qual não foi identificada no LDHfe_cyss_rec.

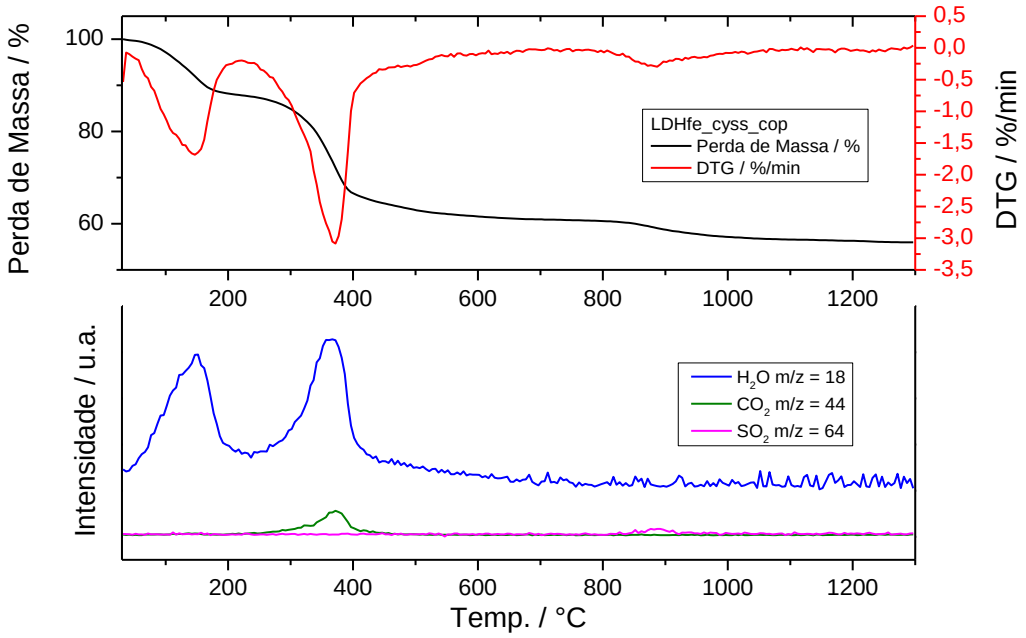
Na figura 4.20 adiante estão presentes as análises termogravimétricas dos LDHs intercalados com a cistina, que também apresentam resultados similares aos da intercalação da cisteína, mostrados na figura 4.13.


Perda de Massa / %
DTG / %/min
LDHal_cyss_cop
Perda de Massa / %
DTG / %/min
Intensidade / u.a.
H2O m/z = 18
CO2 m/z = 44
SO2 m/z = 64
Temp. / °C

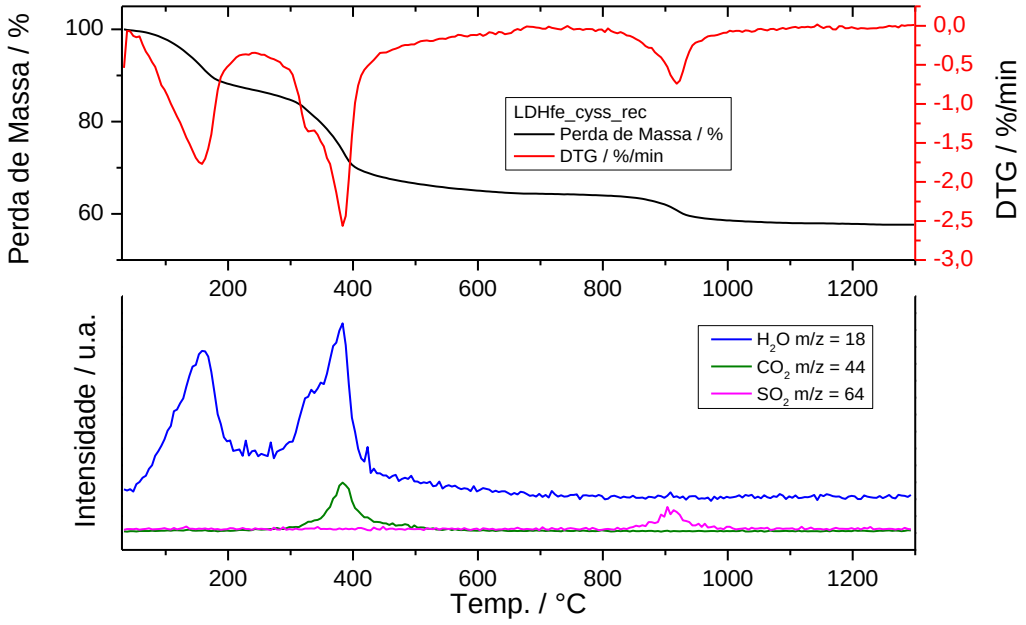
(A)


Perda de Massa / %
DTG / %/min
LDHal_cyss_rec
Perda de Massa / %
DTG / %/min
Intensidade / u.a.
H2O m/z = 18
CO2 m/z = 44
SO2 m/z = 64
Temp. / °C

(B)



(C)



(D)

Figura 4.20: Análises termogravimétricas dos LDHs intercalados com cistina: LDHal_cyss_cop (A), LDHal_cyss_rec (B), LDHfe_cyss_cop (C), LDHfe_cyss_rec (D).

Nos LDHal_cyss a maior quantidade de água do meio interlamelar é liberada até uma temperatura de *ca.* 200 °C, enquanto para os LDHfe_cyss isto ocorre até aproximadamente 170 °C. A liberação do carbono na forma de CO_2 ocorre na faixa de 400 °C para os LDHs com Fe^{3+} e 450 °C para os LDHs com Al^{3+}, sendo que de maneira semelhante ao ocorrido com a cisteína, no LDHal_cyss_rec há outra liberação de carbono *ca.* de 650 °C. Para o enxofre, na forma de $SO_{2,}$ a liberação ocorre em torno de 400 e 900 °C para os LDHs com ferro e cerca de 450 e 960 °C para os LDHs com Al^{3+}.

De maneira geral os dados obtidos para os hidróxidos duplos lamelares na presença de cistina são similares aos resultados da intercalação da cisteína. Os espectros FT-Raman apresentam a diminuição da banda do carbonato simultaneamente ao fato de apresentar as bandas de cistina, mesmo após as diversas lavagens. Os difratogramas, embora similares ao do LDH intercalado com carbonato, apresentam espaço interlamelar superior ao tamanho da cistina. Os dados de TG-MS também mostram liberação de matéria orgânica na forma de gás carbônico em temperatura mais elevada do que ocorreria para a cistina não intercalada. O valor da área superficial da cistina disponível para a estabilização da lamela é de 0,38 nm^2 quando o aminoácido este posicionado horizontalmente no espaçamento interlamelar. Esta área é superior em relação à unidade de área por carga das lamelas (*ca.* 0,38 nm^2), entretanto, o pH utilizado foi 10 e neste valor tanto as carboxilas (pKa 1,65 e 2,26) quanto as aminas (pKa 7,85 e 9,85) estão desprotonadas (Williams *et al.* 2004), ou seja, a carga do ânion é de -2, sendo uma cistina apta a estabilizar duas unidades de área por carga na argila (de 0,56 nm^2 a 0,66 nm^2), portanto sendo comportada pelo sistema. Mesmo considerando que em pH 10 apenas 50% do material está duplamente desprotonado na segunda amina, podemos inferir que em média para cada duas

cistinas presentes a carga será de -3 e área superficial disponível para estabilização de 0,76 nm^2 (área de duas cistinas somadas), nestas condições, duas cistinas neutralizariam três cargas positivas das lamelas, ou seja, três unidades de área por carga, que ocupariam uma área de 0,84 a 0,99 nm^2, dependendo do LDH (tabela 4.4). A presença de água no meio é inferior para o LDH com carbonato, consequência de um maior impedimento estérico gerado pelo maior tamanho do aminoácido e sua menor densidade de carga. Com base nestes dados acima, de maneira similar ao ocorrido para a cisteína, pode-se inferir que a cistina está presente no espaço entre as lamelas do LDH.

4.5 LDHs com ácido glutâmico

A intercalação do ácido glutâmico nos LDHs foi investigada pelas mesmas técnicas de análise elementar reportadas antes e os resultados estão apresentadas abaixo na tabela 4.7.

Tabela 4.7: Análise elementar dos LDHs intercalados com ácido glutâmico (% em massa)

Composto	% C	% H	% N	% Al	% Fe	% Mg	% água	nm²/carga
LDHal_glu_cop	5,80	4,38	1,67	7,98	-	22,26	9,19	0,34
LDHal_glu_rec	6,61	4,66	1,23	9,13	-	19,53	11,90	0,28
LDHfe_glu_cop	2,30	3,61	1,57	-	16,43	21,58	9,10	0,33
LDHfe_glu_rec	4,77	3,85	0,80	-	15,95	20,57	11,16	0,33

Diferentemente do ocorrido para os aminoácidos que contém enxofre, não temos como quantificar adequadamente o ácido glutâmico presente. Sabemos que o ácido

glutâmico possuí a fórmula química $C_5H_9NO_4$, logo a quantificação de carbono e nitrogênio ajudaria a identificá-lo, mas é importante levar em consideração o carbono proveniente dos ânions CO_3^{2-} e o nitrogênio do NO_3^-, o que dificulta esse procedimento. A presença de ânions provenientes do ácido glutâmico é evidenciada pela maior quantidade de C e N quando os LDHal_glu e LDHfe_glu são comparados com os LDHs sintetizados com carbonato, devido à quantidade de átomos presentes em cada aminoácido. Isto ocorre em relação ao carbono por que em cada molécula de ácido glutâmico, há cinco átomos de C para cada carga negativa, enquanto no carbonato temos um átomo de C para uma carga -2, ou seja, a estabilização da lamela com carbonato utiliza menos átomos de carbono do que quando realizada com o aminoácido. Segundo os dados da tabela 4.7, nos LDHs com o cátion Al^{3+} há uma provável maior intercalação do aminoácido frente aos LDH contendo Fe^{3+}, devido à maior quantidade de carbono e nitrogênio presente (fato de acordo com os espectros FT-Raman, discutidos mais adiante).

Nos difratogramas de raios X mostrados na figura 4.21 são observados dois valores de 2θ para d_{003} nas duas metodologias de síntese, sendo 8,0° e 11,6° para o LDHal_glu_cop e 8,3° e 12,9° para o LDHal_glu_rec. A presença destes dois picos pode ser uma consequência do fato do mineral apresentar mais de uma fase cristalina, uma com valor de 2θ menor e outra com 2θ semelhante aos outros materiais sintetizados neste trabalho. Essa explicação é suportada pelo fato de que após um tratamento térmico há a alteração no padrão do difratograma, que volta a apresentar apenas um valor de 2θ, próximo a 11,5° (descrito adiante em 4.9 - Simulação prebióticas de temperatura e ciclo de hidratação).

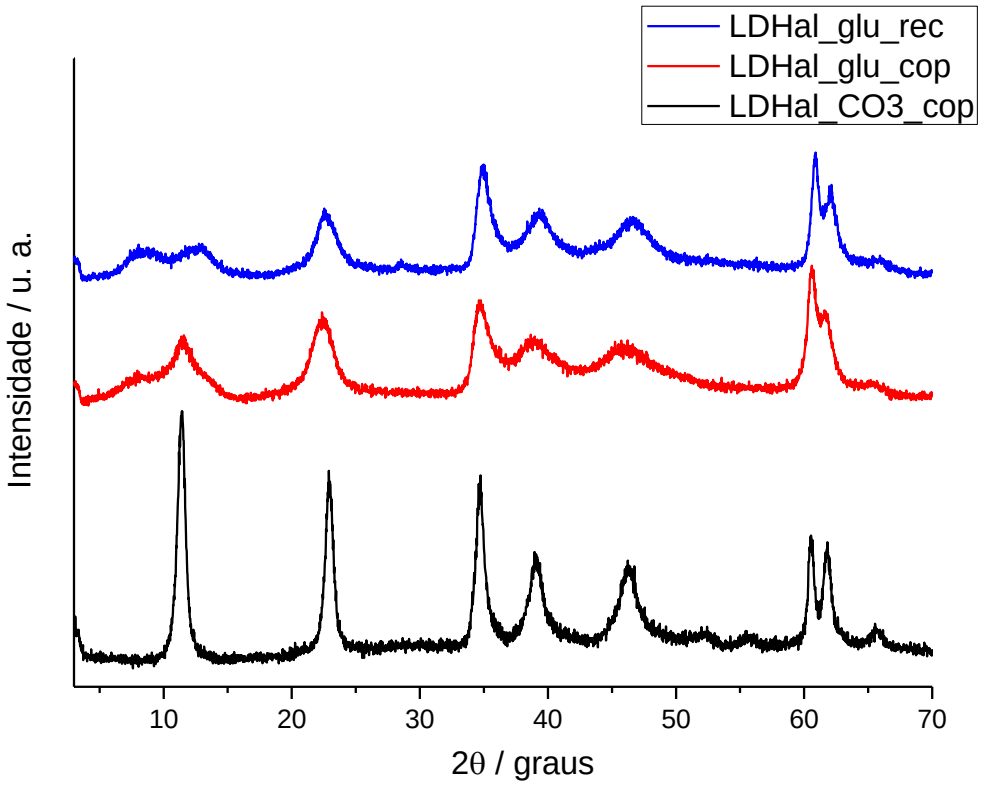


Figura 4.21: Comparação dos XRD de LDHs de Al e Mg sintetizados com carbonato e ácido glutâmico

Os difratogramas para as piroauritas (figura 4.22) intercaladas com ácido glutâmico seguiram o mesmo padrão dos demais LDHs estudados, o que leva a concluir que apresentam simetria romboédrica; a menor intensidade e largura de banda superior ao mineral sem a presença de aminoácido é consequência de uma menor cristalinidade da argila intercalada com a biomolécula.

Os valores de 2θ obtidos das figuras 4.21 e 4.22 foram aplicados na equação de Bragg para o cálculo do espaçamento interlamelar e são apresentados abaixo na tabela 4.8.

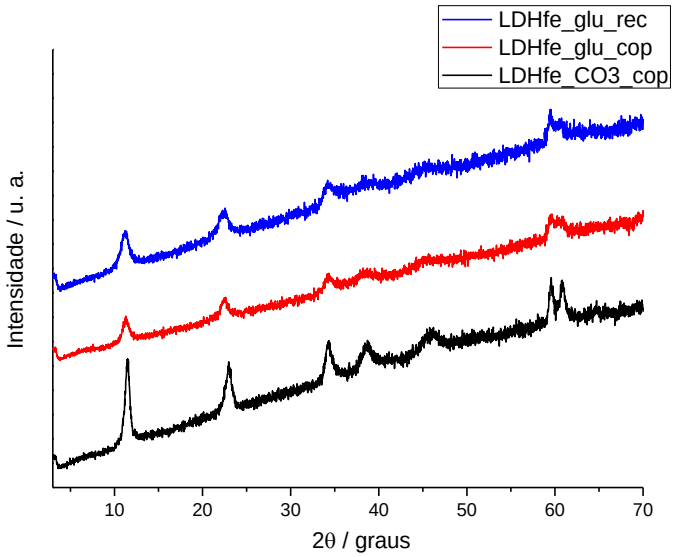


Figura 4.22: Comparação dos XRD de LDHs de Fe e Mg sintetizados com carbonato e ácido glutâmico

Tabela 4.8: Comparação do d_{003} dos XRD de LDHs intercalados com carbonato e ácido glutâmico

Composto	**2θ / graus**	**d_{003} / Å**	**Espaçamento Interlamelar / Å**
LDHal_glu_cop	8,0 / 11,6	11,04 / 7,62	6,24 / 2,82
LDHal_glu_rec	8,3 / 12,9	10,64 / 6,85	5,84 / 2,05
LDHfe_glu_cop	11,3	7,82	3,02
LDHfe_glu_rec	11,2	7,89	3,09

Conforme comentado acima, os diferentes valores de d_{003} para as duas sínteses de LDHal_glu apresentam dois diferentes valores de 2θ e, portanto, dois valores de espaçamentos interlamelares, estando ambos representados na tabela 4.8. Quando os valores de espaçamento interlamelar são comparados com as medidas do ácido glutâmico calculadas usando o *Gauss View*, considerando um plano cartesiano, (6,36 Å no eixo x, 3,93 Å no eixo y e 2,68 Å no eixo z) constata-se que não seria possível a intercalação do aminoácido no LDHal_glu_rec se estivesse presente apenas a fase de maior valor de 2θ. Com base nestes resultados, infere-se que a intercalação do ácido

glutâmico neste sistema altera a distância das lamelas a fim de acomodar as espécies no ambiente interlamelar.

A análise por espectroscopia FT-Raman mostra que a presença do ácido glutâmico com os LDHs ocorre tanto para os minerais produzidos com Mg e Al, quanto para os produzidos com Mg e Fe. Conforme apresentado na figura 4.23, a presença do aminoácido pode ser evidenciada pelo surgimento das bandas em 941 (δ COO^-), 1412 (ν_1 COO^-) e 2933 cm^{-1} (ν CH_2), característicos dos modos vibracionais do ácido glutâmico (Shurvell and Bergin 1989). É importante destacar que quando as bandas características dos íons CO_3^{2-} é mais intensa no LDHal_glu_rec, enquanto a banda do NO_3^- é mais intensa no LDHal_glu_cop, indo de acordo com os dados das porcentagens de carbono e nitrogênio obtidas das análises elementares (tabela 4.7). Para o ácido glutâmico também ocorreu uma diminuição na banda em 1063 cm^{-1} em relação a banda em 549 cm^{-1}, que pode indicar a presença de glu entre as lamelas.

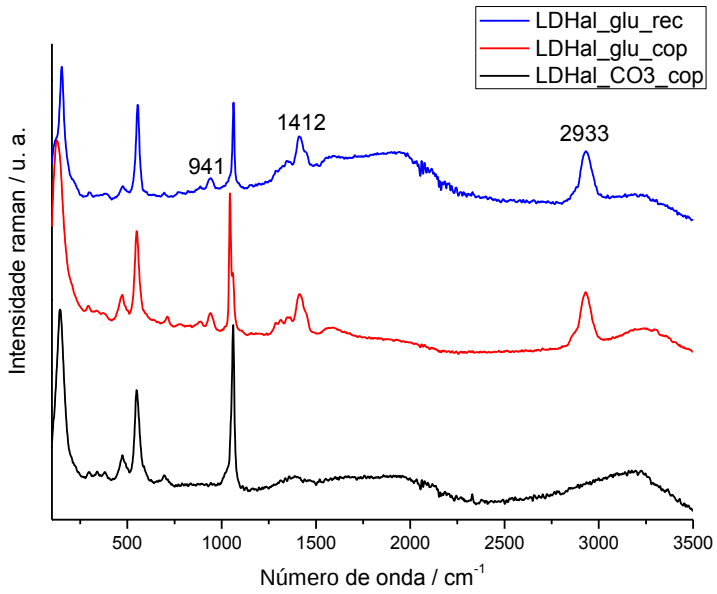


Figura 4.23: Comparação dos espectros FT-Raman de LDHs de Al e Mg sintetizados com carbonato e ácido glutâmico

Na figura 4.24 o ácido glutâmico nos LDHs de ferro e magnésio apresenta bandas menos intensas quando comparadas com os LDHs de alumínio e magnésio. No LDHfe_glu_rec temos um maior ruído no espectro, provavelmente devido aos problemas já citados desta síntese, entretanto ela apresenta bandas do aminoácido em maior intensidade do que o LDHfe_glu_cop, o que é confirmado pela porcentagem de carbono na tabela 4.7. A metodologia de coprecipitação apresenta uma alta intensidade na banda do NO_3^- (1043 cm^{-1}), a qual também está de acordo com a porcentagem de nitrogênio apresentado na tabela 4.7. De maneira similar ao que ocorre para o LDHfe_cyss, a banda em 1059 cm^{-1}, referente ao ν_1 CO_3, apresenta baixa intensidade para os LDHfe_glu.

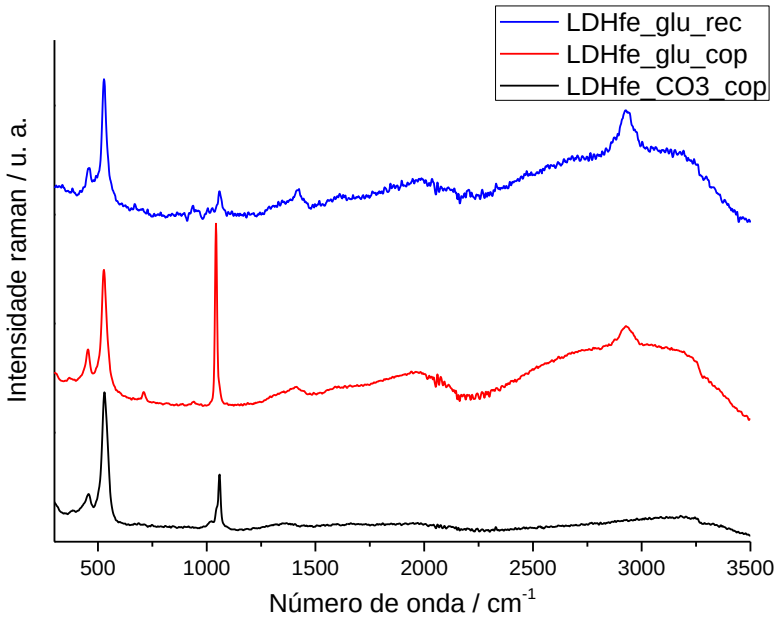


Figura 4.24: Comparação dos espectros FT-Raman de LDHs de Fe e Mg sintetizados com carbonato e ácido glutâmico

As figuras 4.25 e 4.26 abaixo apresentam os espectros FTIR dos LDHs_glu. Pode-se observar uma grande similaridade destes resultados com os já apresentados para a intercalação da cisteína e cistina (figuras 4.10, 4.12, 4.18 e 4.19), lembrando que

a interpretação dos espectros é difícil devido à grande largura e sobreposição de bandas.

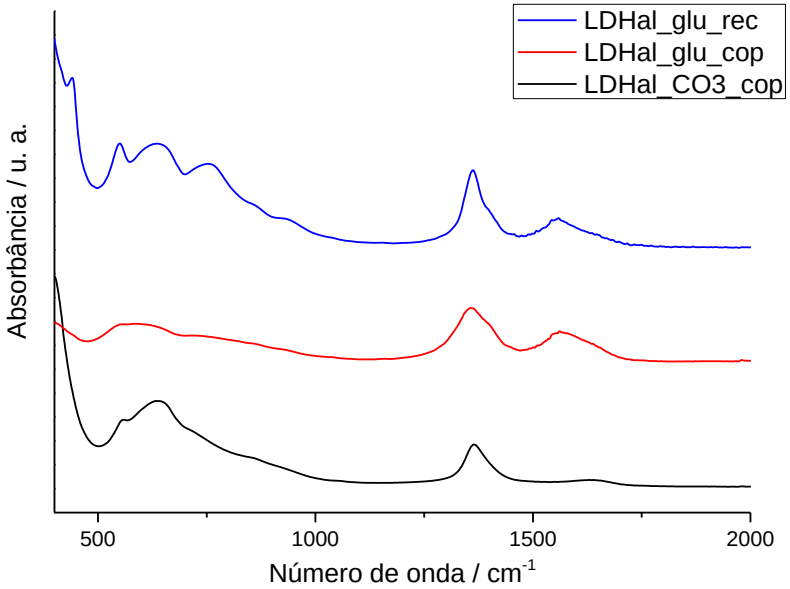


Figura 4.25: Comparação dos espectros FTIR de LDHs de Al e Mg sintetizados com carbonato e ácido glutâmico

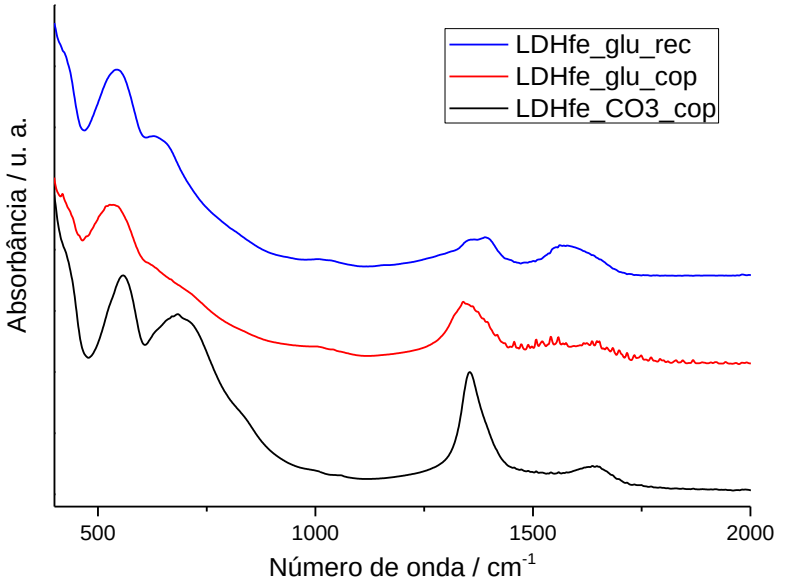
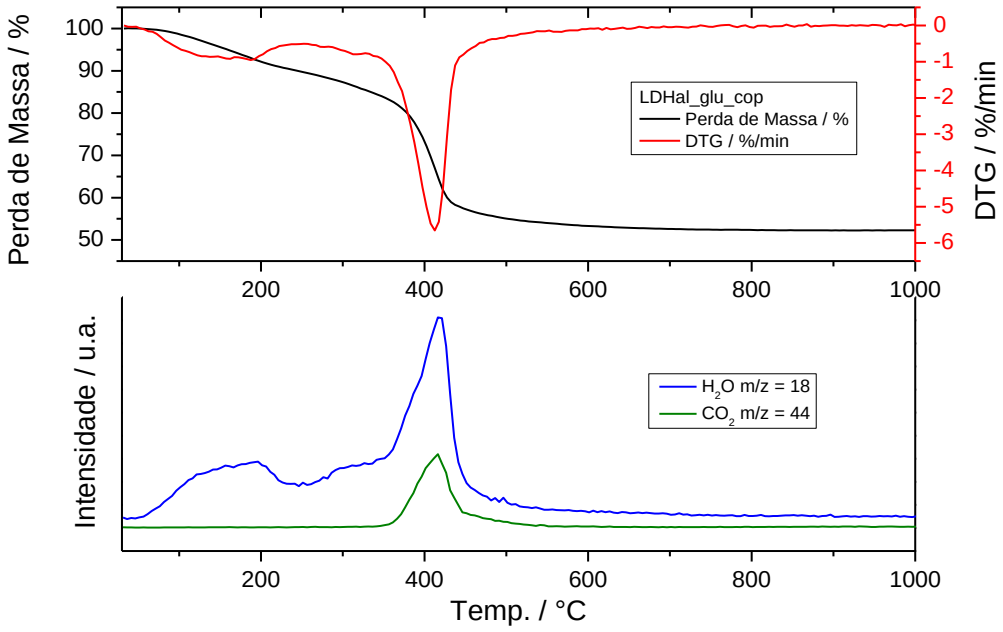
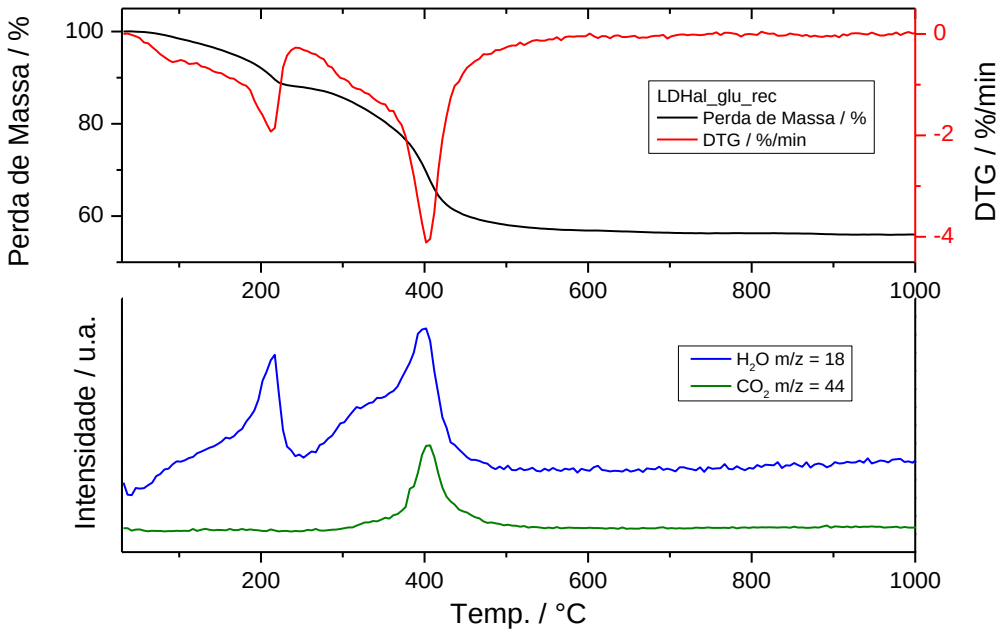


Figura 4.26: Comparação dos espectros FTIR de LDHs de Fe e Mg sintetizados com carbonato e ácido glutâmico

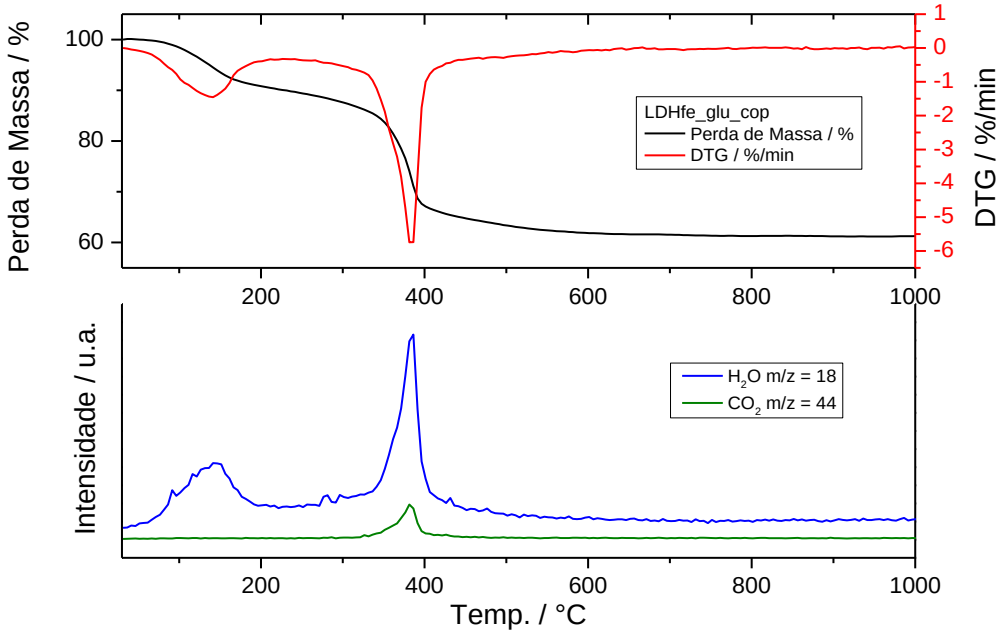
Abaixo, na figura 4.27, estão presentes os resultados das análises termogravimétricas dos LDHs sintetizados na presença de ácido glutâmico.



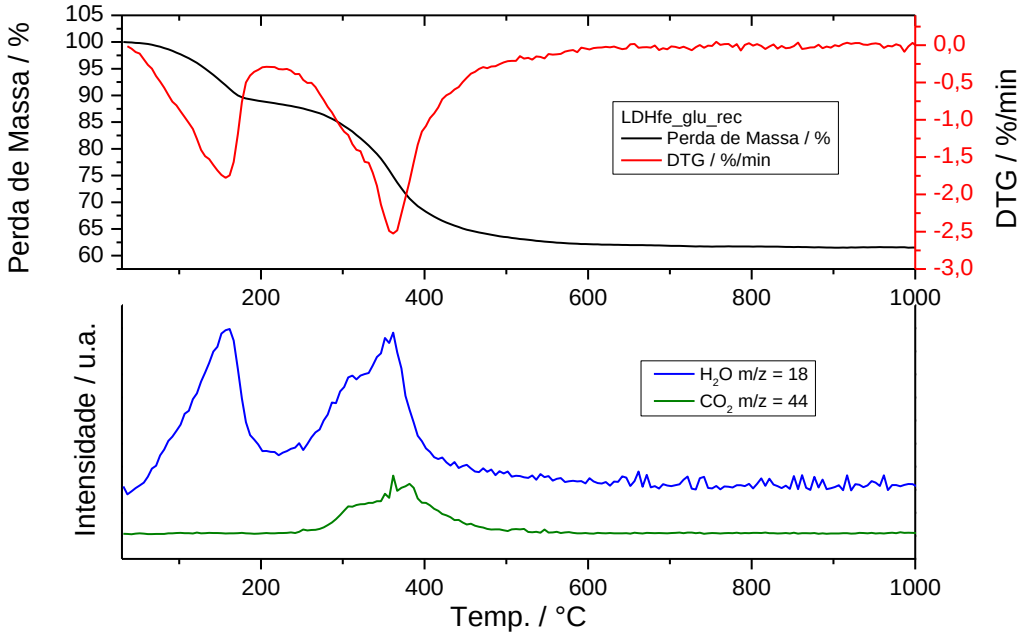
(A)



(B)



(C)



(D)

Figura 4.27: Análises termogravimétricas dos LDHs intercalados com ácido glutâmico: LDHal_glu_cop (a), LDHal_glu_rec (b), LDHfe_glu_cop (c), LDHfe_glu_rec (d).

Podemos observar que as metodologias de reconstrução, tanto para o LDH com Al^{+3} quanto para o Fe^{3+}, apresentam uma maior quantidade de água no meio interlamelar quando comparada com a coprecipitação, evidenciado pela maior queda de massa em torno de 200 °C segundo a espectrometria de massas, a massa liberada nesta faixa é apenas de água. Na segunda perda de massas há desestruturação das lamelas, degradação do aminoácido e liberação dos materiais presentes no espaço interlamelar, o que ocorre na forma de água e gás carbônico.

A interação do ácido glutâmico com as argilas aniônicas estudadas foi em parte similar aos dados obtidos para a cisteína e cistina, o que mostra que os hidróxidos duplos lamelares interagem de maneira similar com todos os aminoácidos estudados. Características similares comprovam a intercalação do glu, como (i) a presença das bandas nos espectros FT-Raman mesmo após seguidas lavagens do material; (ii) no FT-Raman, a menor intensidade relativa da banda do carbonato para os LDH com ácido glutâmico em relação ao LDH com carbonato, podendo indicar a presença do aminoácido no meio interlamelar, ocupando o lugar que poderia ser ocupado pelo carbonato; (iii) a temperatura de liberação de matéria orgânica na forma de gás carbônico é maior do que em relação ao ácido glutâmico puro e (iv) o XRD apresenta espaço interlamelar suficiente para abrigar o aminoácido em seu interior, ocorrendo inclusive um aumento do espaço interlamelar dos LDHal_glu em relação ao LDHal_CO_3. A estabilização do sistema é possível devido à área superficial do ácido glutâmico (0,25 nm^2) ser inferior à relação área de superfície das lamelas (tabela 4.6), e há menor quantidade de água no meio interlamelar quando comparado com o LDH sintetizado com carbonato, fato que ocorre devido a um maior impedimento estérico, pois o aminoácido possuí menor densidade de carga e maior tamanho que o carbonato.

Com estes fatores apresentados, podemos supor que o ácido glutâmico está presente no espaço interlamelar das argilas sintetizadas.

4.6 Comparação com a literatura

Os diferentes sistemas estudados apresentam muitas características similares entre si, mas quando estes resultados são comparados com os já apresentados na literatura obtidos por Wei *et al.* (Wei *et al.* 2006, Wei *et al.* 2007, Chen *et al.* 2009), pode-se notar uma discrepância dos espectros Raman, onde os autores reportam a presença de um pico em 1054 cm^{-1} para o LDH intercalado com cisteína por coprecipitação utilizando sais de nitrato como precursores. Conforme citado anteriormente no tópico 4.2, observamos a presença de dois picos nesta região, um em 1063 e outro em 1044 cm^{-1}. Possivelmente devido a uma melhor resolução espectral utilizada em nossas análises tenhamos conseguido separar a banda obtida por Wei *et al.*, visto que utilizando alisamento de pontos (*smoothing*) do software *GRAMS* (que piora a resolução espectral artificialmente) foi possível verificar que a união das bandas 1044 e 1063 ocorre exatamente em 1054 cm^{-1}, indicando a presença duas bandas Raman na região anteriormente reportada apenas como uma.

Apesar disso, os difratogramas de raios X do LDHal_cys aqui reportados apresentaram uma grande divergência quando comparados com os fornecidos na literatura por Wei *et al.* (LDHal_cys_cop - Wei *et al.*) *(Wei et al. 2006)*, sendo o perfil de todo o XRD diferente, o que foi atribuído pelos autores a uma rede hexagonal com simetria romboédrica *R-3m*, ao invés de $3R_1$. Parte destas diferenças estão representadas abaixo na Tabela 4.9. Os cálculos realizados para obter o espaçamento

entre as lamelas dos hidróxidos duplos lamelares foram realizados novamente com a equação de Bragg, considerando-se 0,48 nm como a largura das lamelas do LDH (Prevot *et al.* 1998).

Tabela 4.9: Comparação dos XRD dos LDHal_cys sintetizados com os reportados por Min Wei *et al.*

Composto	**2θ / graus**	**d_{003} / Å**	**Espaçamento Interlamelar / Å**
LDHal_CO_3_cop	11,4	7,75	2,95
LDHal_cys_cop	11,6	7,62	2,82
LDHal_cys_rec	11,7	7,55	2,75
LDHal_cys_cop - Wei *et al.*	8,8	10,04	5,24
LDHal_cys_cop_lit	7,7 / 11,7	11,47 / 7,55	6,67 / 2,75

Conforme comentado acima, a diferença entre os difratogramas de raios X aqui apresentados com os reportados na literatura não se restringem apenas à diferença de espaçamento interlamelar, mas ao perfil do difratograma como um todo. Com a finalidade de reproduzir o produto sintetizado por Wei *et al.*, foi realizada uma síntese utilizando a mesma metodologia por eles descrita (LDHal_cys_cop_lit), a qual consiste em uma coprecipitação sem o controle de pH em tempo real, na qual os precursores, na proporção 2:1 (Mg:Al), são adicionados diretamente em uma solução contendo o aminoácido e posteriormente o pH é ajustado para 10,5; a solução foi então mantida por 24h sob agitação e temperatura de 50 °C. Abaixo, na figura 4.28, estão representados os espectros FT-Raman comparativos do LDHal_cys_cop sintetizado pelas duas metodologias de coprecipitação.

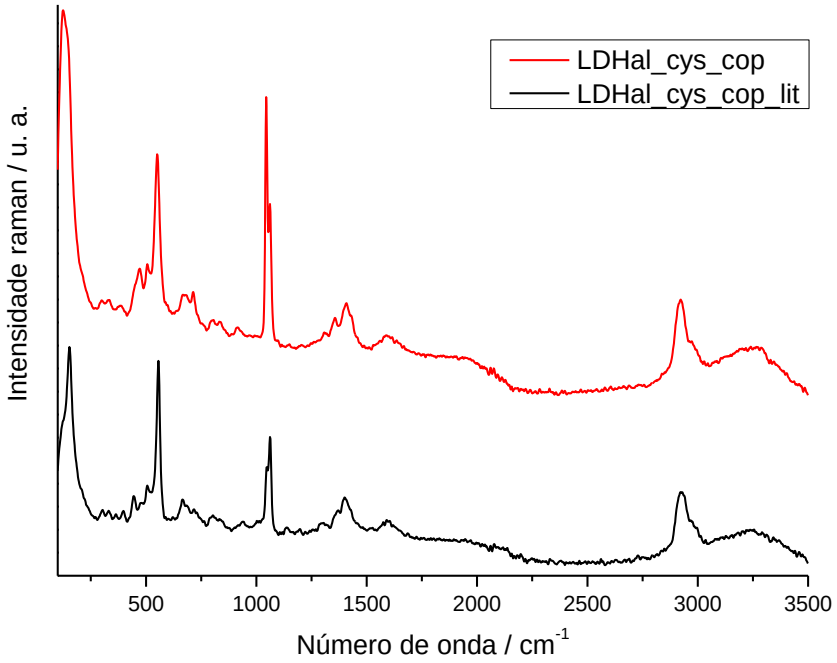


Figura 4.28: Comparação dos espectros FT-Raman de LDHs de Al e Mg sintetizados com cisteína por diferentes metodologias de coprecipitação

Embora as duas diferentes metodologias de coprecipitação apresentam similaridade nos espectros FT-Raman, pode ser observado para o LDHal_cys_cop uma maior intensidade na banda em 1044 cm^{-1} (ν NO_3). Os modos de vibração já descritos para o LDHal_cys_cop também estão presentes em uma intensidade superior do que no LDHal_cys_cop_lit, indicando uma maior concentração de cisteína na metodologia padrão utilizada nesta dissertação.

No XRD obtidos, figura 4.29, pode-se notar o surgimento de um pequeno pico em 2θ = 7,7° para o LDHal_cys_cop_lit. Este pico, embora de intensidade consideravelmente inferior ao 2θ = 11,7°, pode representar o surgimento de uma nova fase mineral, com espaçamento interlamelar maior, a qual pode comportar a cisteína em uma orientação diferente no espaço interlamelar.

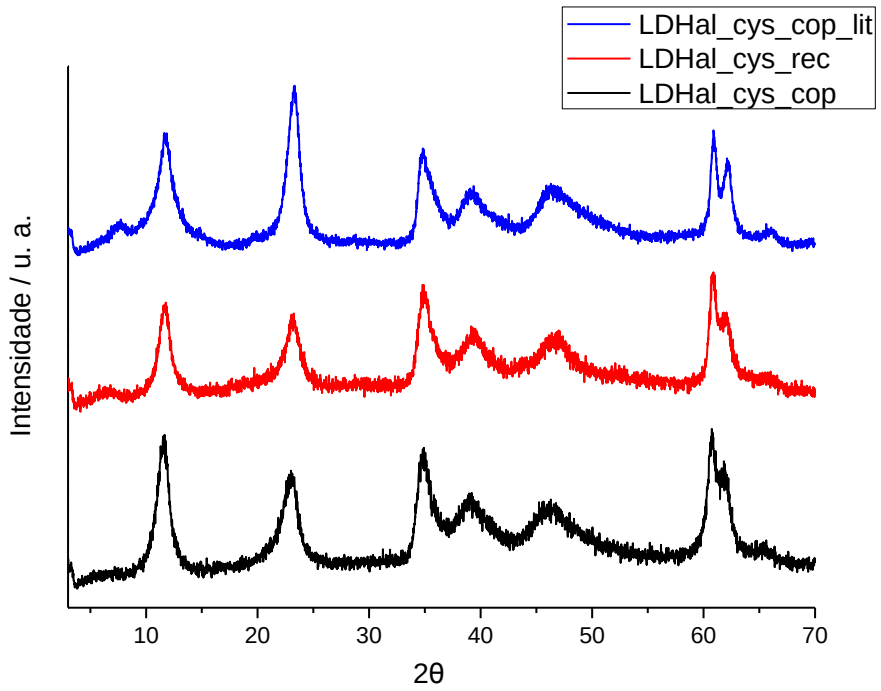


Figura 4.29: Comparação dos difratograma de raios X de LDHs de Al e Mg sintetizados com cisteína por reconstrução e diferentes metodologias de coprecipitação

Abaixo, na figura 4.30 está o XRD para o LDH de Mg e Al intercalado com cisteína produzido por Wei *et al.*, o difratograma apresentado foi recortado da figura 1 do artigo e adaptado com o auxílio do software *Paint* da *Microsoft* (Wei *et al.* 2006).

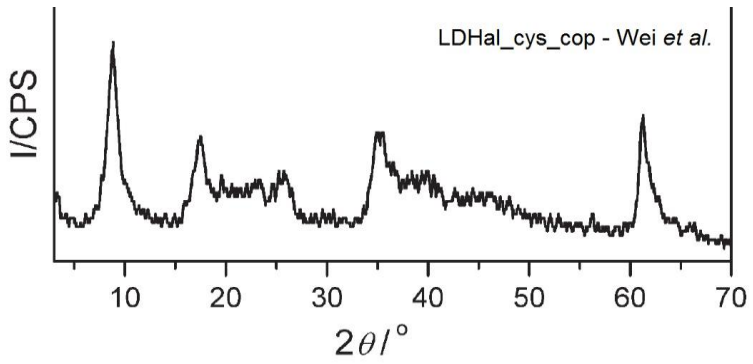


Figura 4.30: Difratograma de raios X apresentado por Wei *et al. (Wei, Shi et al. 2006)*

Os difratogramas de raios X do LDHal_cys_cop reportados na literatura por Wei *et al.* apresentam um perfil distinto do que foi obtido utilizando a mesma metodologia,

tal divergência nos resultados pode ter ocorrido devido a descrição insuficiente da parte experimental do artigo. Essa diferença na difratometria de raios X ocorreu devido a variações presentes na estrutura cristalina das lamelas dos hidróxidos duplos lamelares.

4.7 Simulação prebióticas de irradiação UV

Os sistemas de hidróxidos duplos lamelares sintetizados com os diferentes aminoácidos pelas duas técnicas distintas foram submetidos à radiação UV-C (λ = 254 nm) por 62 horas seguidas, totalizando uma dose de 777 J / cm^2. Para o controle do experimento foram utilizados os LDHs de carbonato coprecipitados (figura 4.31), assim como os aminoácidos puros (figura 4.32). Como a irradiação no ultravioleta tem baixa penetração, pode-se defini-la como um processo de superfície, onde a camada superficial do substrato protege o material que está abaixo, evitando que este sofra dano. Devido a esta característica, os materiais foram irradiados diretamente no porta-amostra de alumínio do equipamento FT-Raman, sendo que após o experimento a superfície foi analisada. Infelizmente as outras técnicas empregadas anteriormente não puderam ser aplicadas nesta simulação, pois a manipulação para colocar a amostra nos equipamentos traria material abaixo da superfície para ser analisado, podendo gerar resultados falsos.

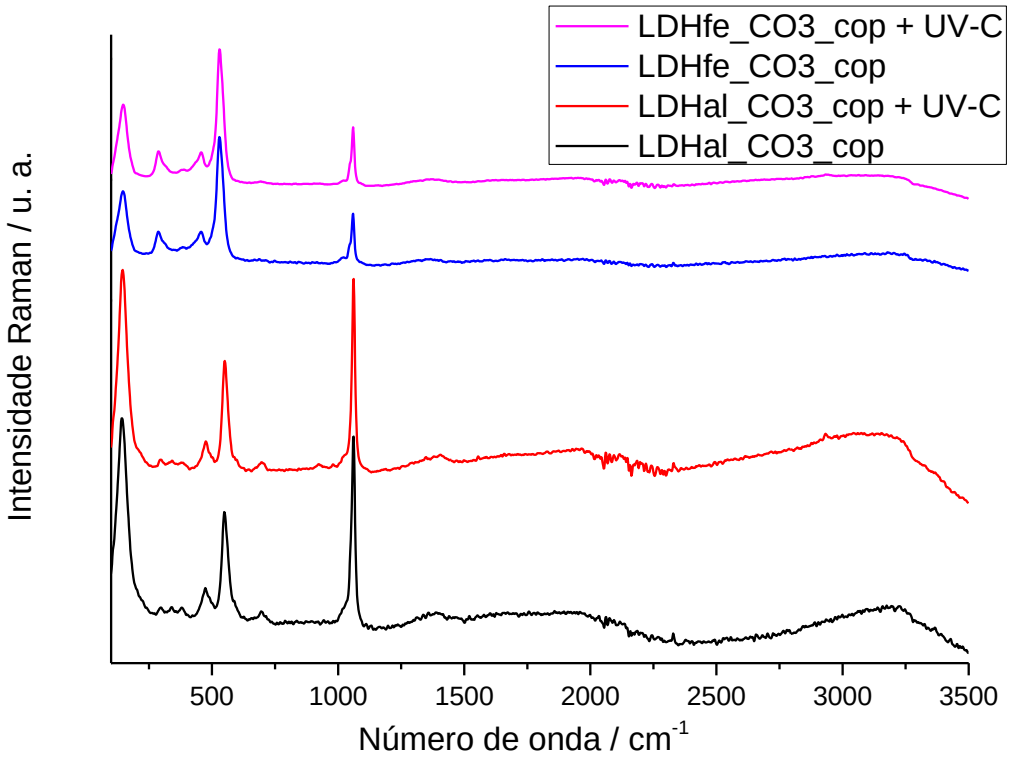


Figura 4.31: Comparação FT-Raman dos LDHal_CO_3_cop e LDHfe_CO_3_cop controle e irradiados

Conforme mostra a figura 4.31, para os LDHs de magnésio e alumínio, assim como para o de magnésio e ferro, não houve alterações espectroscópicas causadas pela radiação ultravioleta.

Na figura 4.32, pode-se observar que a cisteína e cistina passam a apresentar um fundo de luminescência após a irradiação, o qual não está presente no ácido glutâmico. Para a cisteína houve o surgimento de duas bandas, com baixa intensidade, em 499 e 2916 cm^{-1}, as quais são atribuídas ao estiramento da ligação SS e CH, respectivamente. Conforme observado no mesmo gráfico, o espectro da cistina possuí uma grande intensidade na banda 499 e 2915 cm^{-1}, desta forma, uma pequena quantidade de cistina pode ser facilmente detectada pela espectroscopia FT-Raman em

1064 nm. No caso da cistina e do ácido glutâmico, não houve alterações em bandas com a radiação aplicada, mantendo similares os espectros antes e após o experimento.

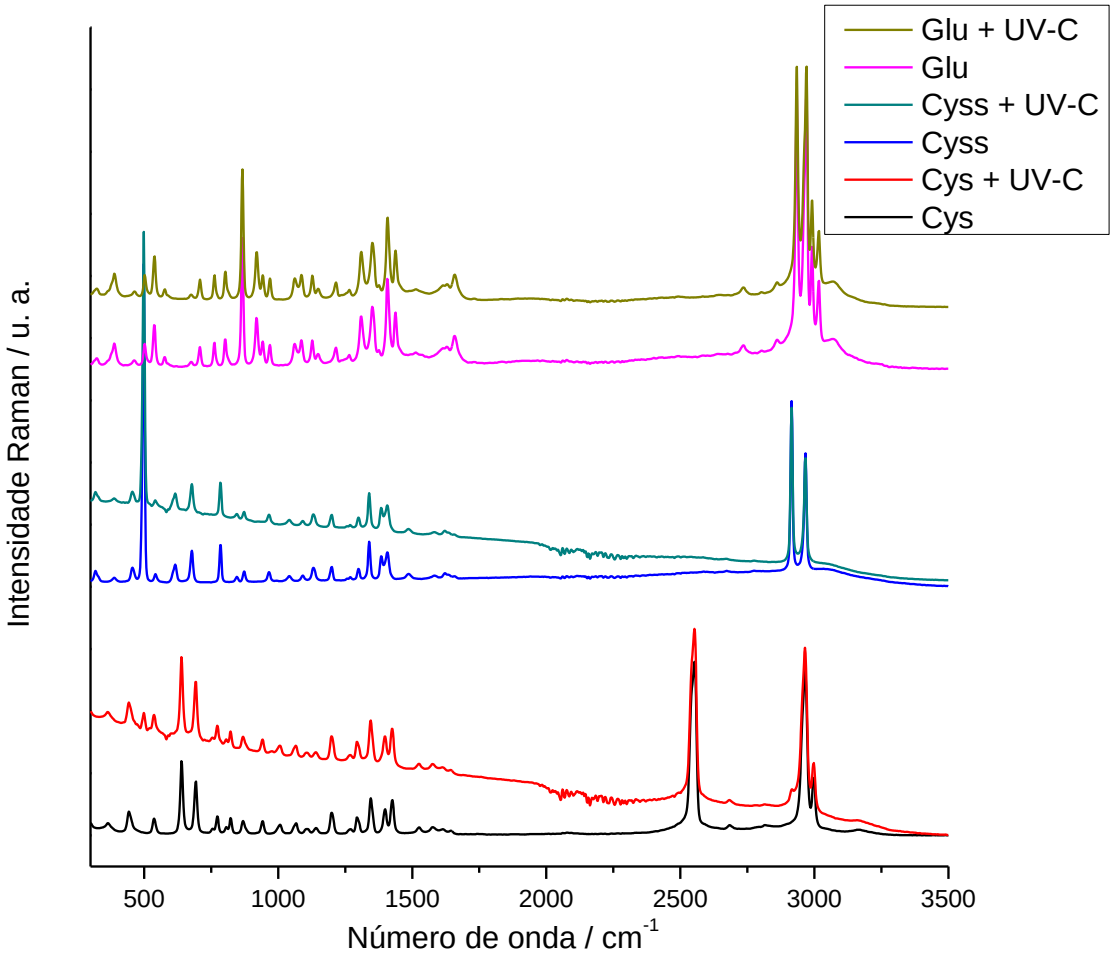


Figura 4.32: Comparação dos espectros FT-Raman dos aminoácidos controle e irradiados

Os resultados apresentados nas duas figuras acima mostram que, com exceção das bandas em 499 e 2916 cm^{-1} da cisteína, não há mudanças pela irradiação dos aminoácidos puros ou nos LDH_CO_3. Desta forma, quaisquer outras alterações causadas pelas radiação UV-C nos sistemas de LDHs sintetizados na presença de aminoácidos ocorrem devido à presença simultânea destes dois compostos. Adiante, na figura 4.33, estão os espectros FT-Raman para a irradiação dos LDHs de magnésio e alumínio com cisteína.

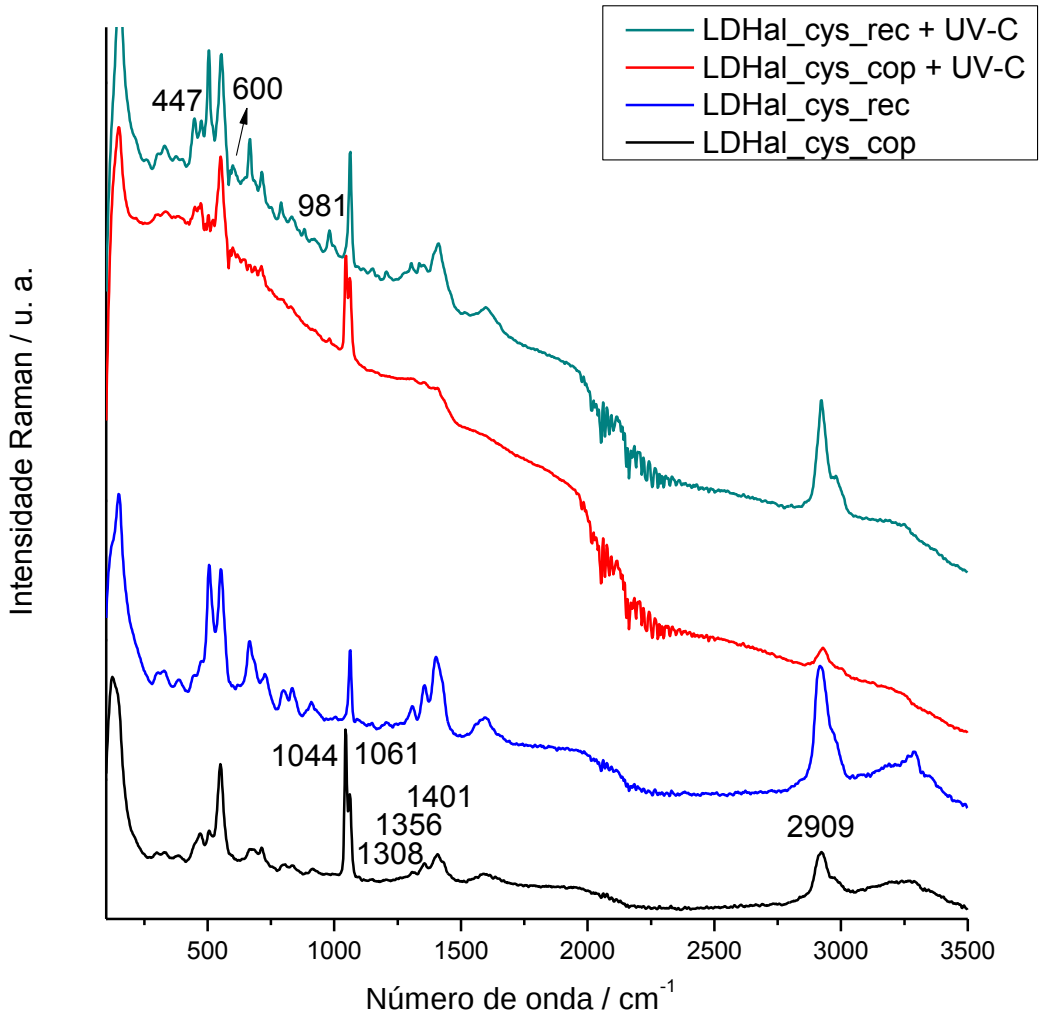


Figura 4.33: Comparação dos espectros FT-Raman dos LDHal_cys controle e irradiados

Em ambos os LDHal_cys houve o aumento da luminescência, que pode ser observada pelo formato das curvas acima. No LDHal_cys_cop nota-se uma diminuição das bandas do aminoácido em 1308, 1356, 1401 e 2909 cm^{-1}; esta menor intensidade pode ocorrer pela degradação da cisteína ou ser aparente e decorrer do aumento da luminescência, visto que não há a formação de novas bandas. Outra alteração espectral perceptível ocorre com as intensidades relativas das bandas em 1044 cm^{-1} (ν_1 NO_3^-) e 1061 cm^{-1} (ν_1 CO_3^{2-}), tal fator pode ser devido a liberação do nitrato presente (provavelmente na forma de NO_x), favorecido pela irradiação. Para o LDHal_cys_rec há

a diminuição da largura de banda nos modos vibracionais da cisteína e uma diminuição em suas intensidades, similar ao que ocorre para o LDHal_cys_cop, é provável que tal fator ocorra devido à degradação de parte da cisteína, conforme será comentado adiante. No LDHal_cys_rec também ocorre o aumento na intensidade relativa da banda em 1061 cm^{-1} (ν_1 CO_3^{2-}), mostrando uma maior presença de carbonato, assim como o aparecimento de outras bandas em 447, 600 e 981 cm^{-1}, bandas características dos modos de vibração do sulfato (δ SO_4^{2-}, δ SO_4^{2-} e ν SO_4^{2-}, respectivamente).

Na figura 4.34 estão os espectros FT-Raman dos LDHs de ferro reconstruídos com cisteína irradiados; um fato interessante é que este material sem a irradiação apresentava uma luminescência tão elevada que não foi possível realizar análise por Raman, conforme apresentado no tópico 4.2. Com a análise apresentada abaixo, podemos afirmar que a radiação UV-C degradou, ao menos parcialmente a espécie química, que era responsável pela luminescência.

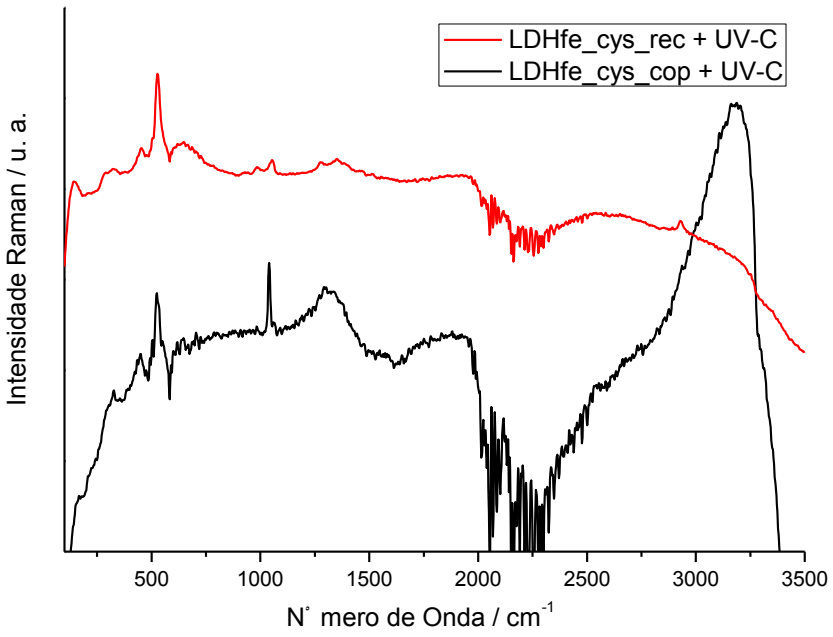


Figura 4.34: Espectros FT-Raman dos LDHfe_cys irradiados

Para o LDHfe_cys_rec irradiado, observamos um espectro similar aos apresentados para as reconstruções de piroauritas com os outros aminoácidos. As bandas referentes à estrutura do LDH, e suas respectivas atribuições, estão presentes em 452 e 527 cm^{-1} (modos de translação de Mg-OH e Fe-OH), 986 cm^{-1} (ν SO_4^{2-}), 1054 cm^{-1} (ν_1 CO_3^{2-}), 1278 cm^{-1} (δ CH), 1352 cm^{-1} (ν CO_2) e 2930 cm^{-1} (ν CH). Bandas que podem ser atribuídas à cistina intercalada estão presentes no ombro em 505 cm^{-1} (S-S) e nos modos vibracionais de CH em 2929 cm^{-1}, sendo está última também podendo ser proveniente da cisteína. O LDHfe_cys_cop irradiado apresenta bandas em 452 e 527 cm^{-1} (Mg-OH e Fe-OH) e em 1040 cm^{-1}, sendo sua atribuição difícil de ser realizada devido às dificuldades apresentadas para este material, mas a mais provável é o ν_1 NO_3^-.

As análises FT-Raman da irradiação dos LDHal_cyss estão representadas adiante na figura 4.35. Os resultados são similares aos apresentados para os LDHal_cys, sendo que as bandas referentes ao aminoácido passaram a apresentar uma menor intensidade, seja devido ao aumento da luminescência e/ou a degradação da cistina. Novamente, na síntese por reconstrução há o aparecimento, para a argila irradiada, das bandas em 602 e 982 cm^{-1}, δ SO_4^{2-} e ν SO_4^{2-}, respectivamente.

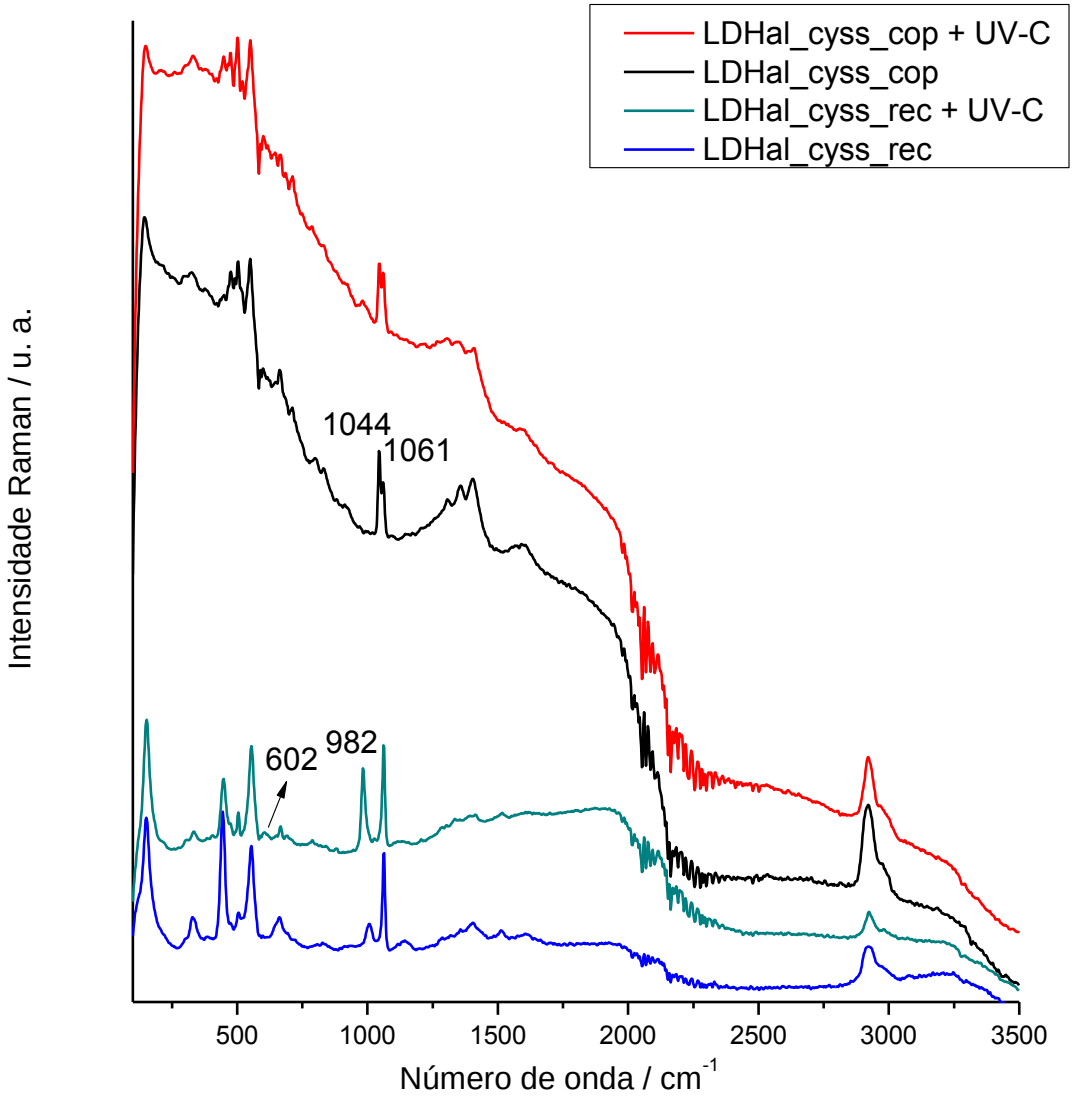


Figura 4.35: Comparação dos espectros FT-Raman dos LDHal_cyss controle e irradiados

No LDHal_cyss_cop houve também a diminuição na altura relativa da banda do nitrato (1044 cm^{-1}) em relação à do carbonato (1061 cm^{-1}), provavelmente devido a sua degradação pela radiação UV-C.

As bandas em *ca.* 600 e 982 cm^{-1} apareceram para os dois minerais contendo aminoácidos e sintetizados por reconstrução, sendo elas, respectivamente, provenientes da deformação angular e estiramento no íon SO_4^{2-}. Embora as duas metodologias apresentem espectros similares, as bandas do sulfato estão presentes

apenas na reconstrução, uma explicação para isto é o fato de na reconstrução não haver íons de nitrato presentes, que poderiam atuar como um protetor da radiólise, sendo degradado primariamente. Concluindo, os íons nitrato são degradados nos LDHs sintetizados por coprecipitação (diminuição da banda em 1044 cm^{-1}), protegendo o aminoácido; como na reconstrução não há íons nitrato, a radiação degrada o aminoácido, formando entre os subprodutos, o sulfato.

Os outros sistemas sintetizados apresentaram apenas variações na luminescência quando submetidos a radiação UV-C por 62 horas; devido a tal fato, seus espectros FT-Raman não foram apresentados. O motivo para a maior estabilidade dos outros sistemas pode dever-se ao fato do ácido glutâmico ser mais estável nas condições simuladas (provavelmente devido à ausência de enxofre). As piroauritas, por sua vez, podem ter se mostrado sem alterações na espectroscopia FT-Raman por dois motivos: devido à menor quantidade de aminoácido presente, as alterações seriam menos significativas e, portanto, abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado, ou devido a proteção dos aminoácidos pelo LDH de Mg e Fe, evitando alterações em sua estrutura. É importante lembrar, de qualquer forma, que no caso das piroauritas outras fases se formaram, em especial no caso da reconstrução, o que dificulta bastante a discussão.

4.8 Simulação prebióticas de temperatura e ciclo de hidratação

Os experimentos de simulação de efeito de temperatura e de ciclos de hidratação foram realizados em conjunto, pois ambos experimentos apresentam a mesma temperatura (70 °C) e duração (15 dias). Adiante, nas figuras 4.36 e 4.37 estão,

respectivamente, apresentados os XRDs e os espectros FT-Raman dos LDHs sintetizados com carbonato, que foram utilizados para verificar como a matriz reage às condições do experimento.

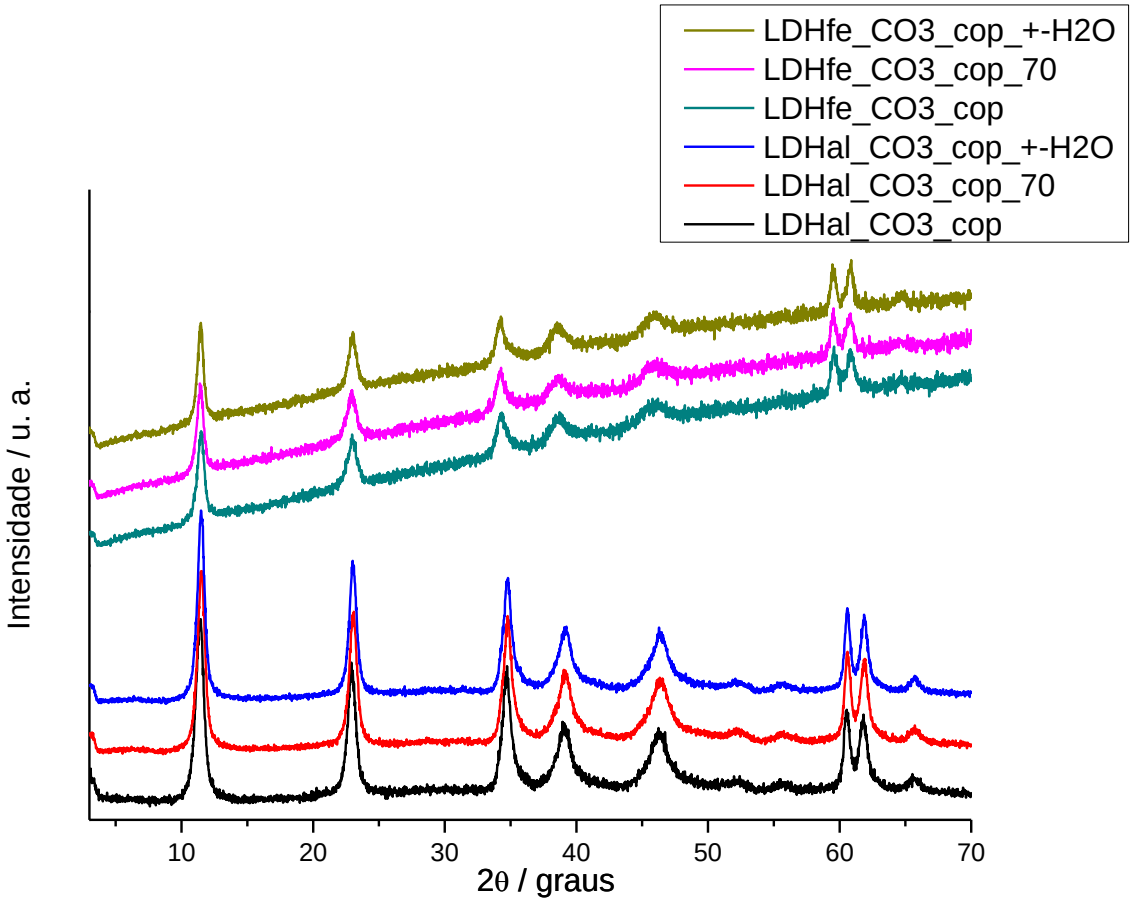


Figura 4.36: Comparação dos XRD dos LDH_CO_3 controle, aquecido e hidratado

Observa-se pela figura 4.36 que a simulações de temperatura e ciclos de hidratação não causaram alterações nos difratogramas dos LDHal_CO_3_cop e LDHfe_CO_3_cop. O mesmo ocorreu com os espectros FT-Raman abaixo.

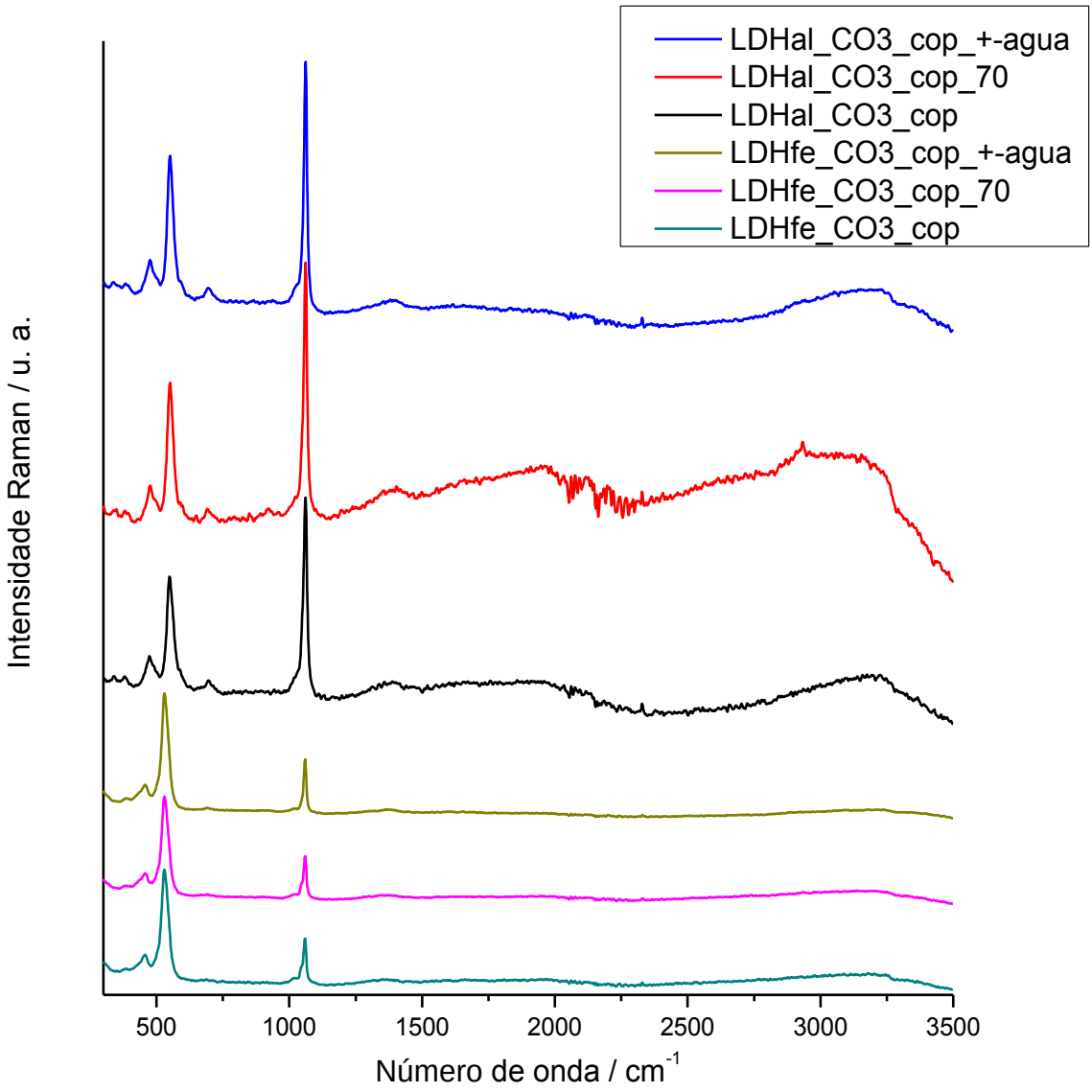


Figura 4.37: Comparação dos espectros FT-Raman dos LDH_CO_3 controle, aquecido e hidratado

Analogamente ao ocorrido no experimento de irradiação UV-C, os LDHs de magnésio e ferro intercalados com os três diferentes aminoácidos não apresentaram alteração nem nos difratogramas nem nos espectros Raman. Devido a este fato eles não estão representados neste capítulo, mas os XRD e os espectros FT-Raman obtidos podem ser visualizados no Anexo. As análises por FTIR também não apresentaram resultados significativos e também estão no Anexo.

Os aminoácidos cisteína, cistina e ácido glutâmico também foram analisados isoladamente para se verificar a influência das simulações sem os LDHs. Na figura 4.38 observa-se o XRD destes materiais, os quais apresentam mudanças mínimas, sendo que as variações tendem a ser na intensidade relativa de alguns picos, não alterando significativamente a estrutura cristalina do material.

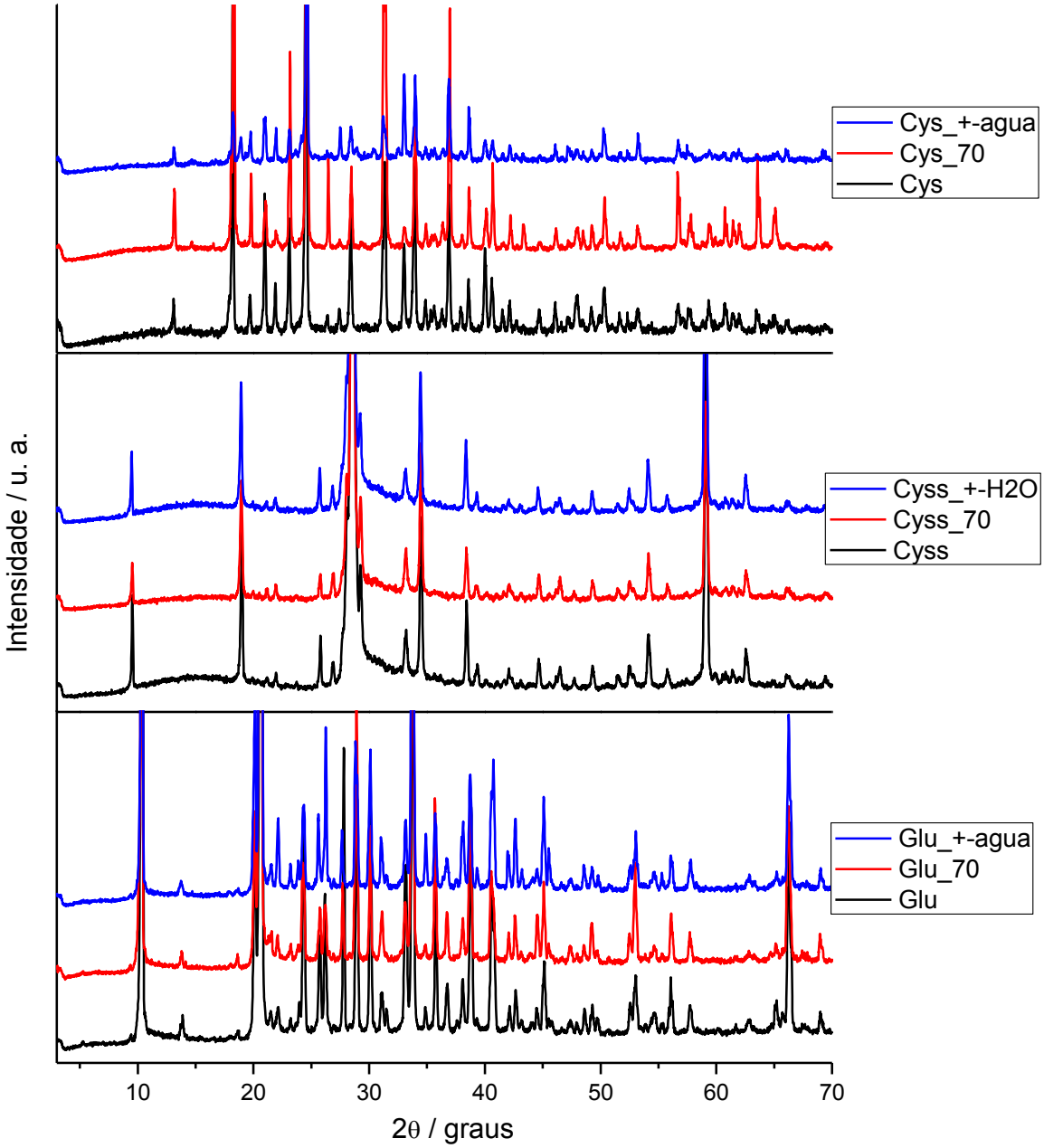


Figura 4.38: Comparação dos XRD dos aminoácidos puros, aquecidos e hidratados

A mudança mais expressiva ocorreu com a cisteína após os ciclos de hidratação, no qual o XRD apresentou diversos picos com intensidade significativamente inferior e até mesmo o aparecimento e desaparecimento de alguns picos, também pouco intensos. De maneira geral, não há variações significativas nos difratogramas, as alterações provavelmente são provenientes de uma pequena alteração no empacotamento ou na estrutura cristalina, devido as repetidas solubilizações e cristalizações sofridas, ou talvez seja devido à formação de hidrato dos aminoácidos.

Adiante na figura 4.39 estão os espectros FT-Raman dos três diferentes aminoácidos estudados. Similar ao ocorrido na difração de raios X, não houve alterações nos espectros da cistina e do ácido glutâmico na simulação do efeito da temperatura e dos ciclos de hidratação. A cisteína sofreu alteração apenas após os ciclos de hidratação, passando a apresentar uma banda em 499 cm^{-1} (S-S); esta banda já foi citada diversas vezes ao longo deste trabalho e é referente à formação de cistina.

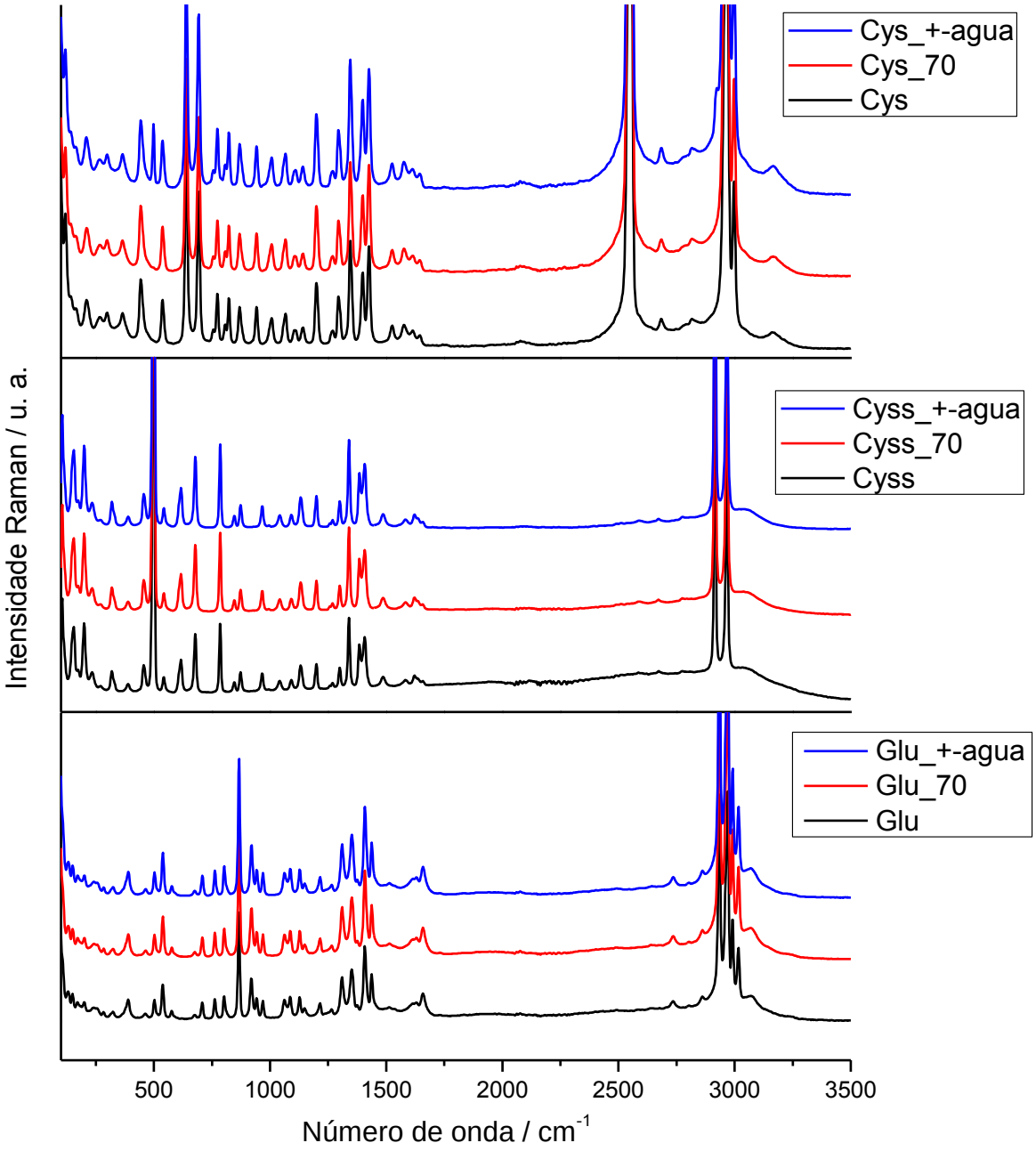


Figura 4.39: Comparação dos espectros FT-Raman dos aminoácidos puros, aquecidos e hidratados

Com base nos resultados apresentados para os LDHs intercalados com carbonato e para os aminoácidos puros, não há alterações causadas pelos experimentos em 70 °C e ciclos de hidratação. A exceção ocorre no caso da cisteína

hidratada/desidratada, que tende à formação de uma pequena quantidade de cistina, visto que em seu FT-Raman a banda S-S, em 499 cm^{-1}, é pouco intensa.

As análises dos LDHs sintetizados na presença dos aminoácidos estão representadas adiante. Os XRDs (figura 4.40, 4.41) mostram que após os ciclos de hidratações ocorre o aparecimento de novos picos para ambos os LDHal_cys em 14,2, 16,5, 19,8 e 20,6 °, e para os LDHal_cyss_cop em 14,2, 16,5, 18,9, 20,6 e 28,6 °, sendo que o LDHal_cyss_rec não apresentou novos picos. Não foi possível identificar o que seria esta nova fase cristalina presente.

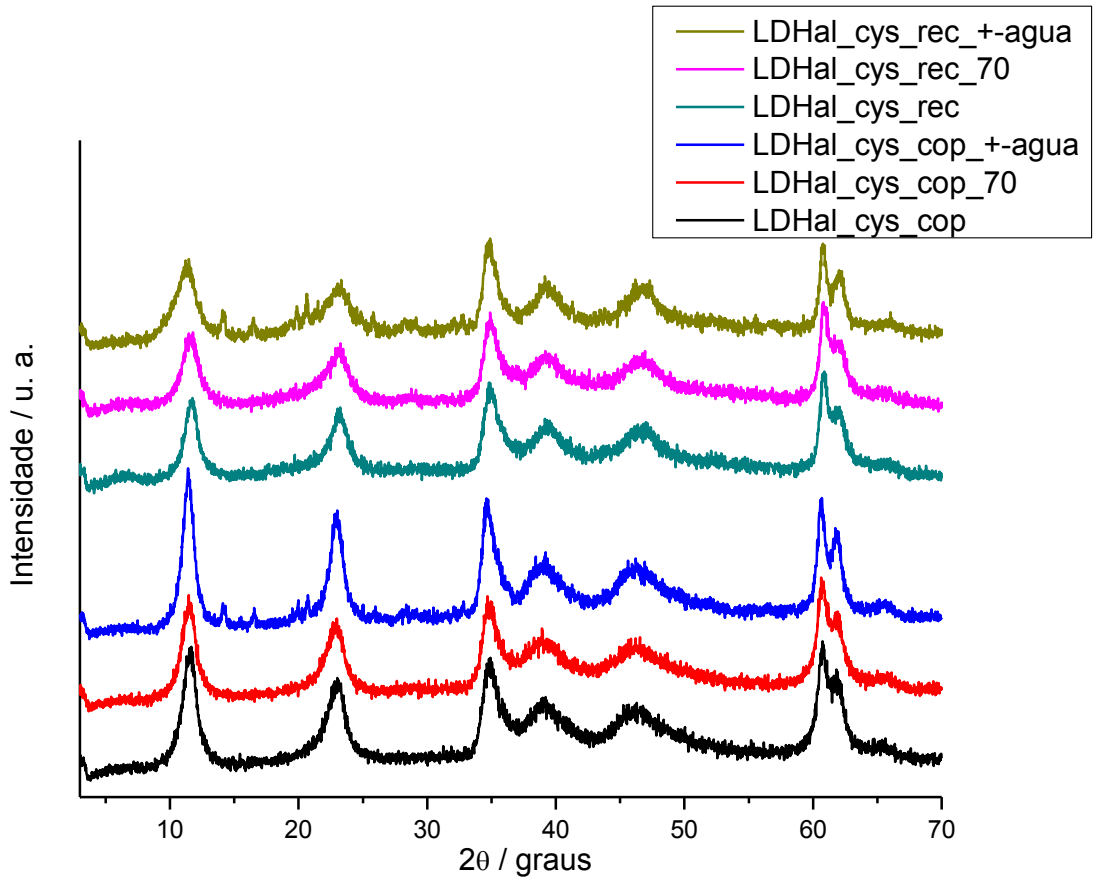


Figura 4.40: Comparação dos XRD dos LDH_cys controle, aquecido e hidratado

Também foi observado que para os LDHs coprecipitados na presença de cisteína e cistina, o experimento com a hidratação/desidratação geraram uma diminuição na largura dos picos e maior intensidade, consequência de um aumento da cristalinidade.

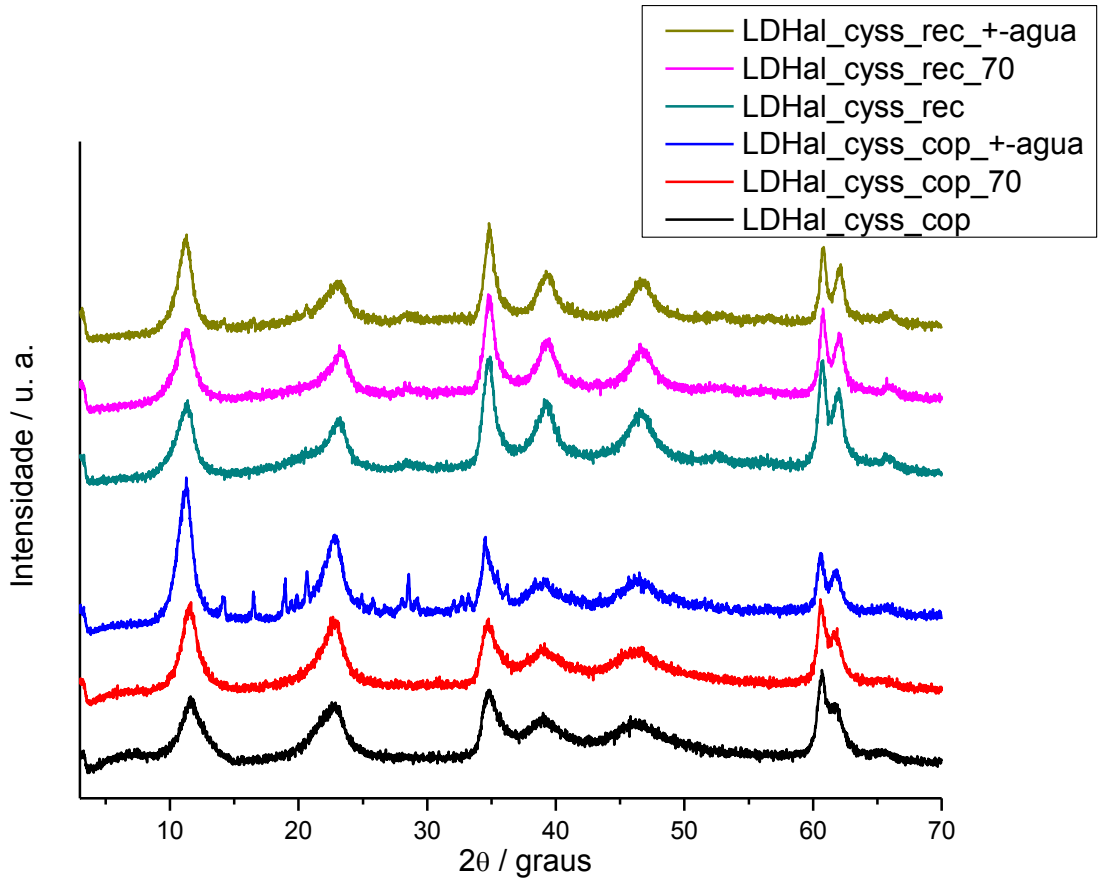


Figura 4.41: Comparação dos XRD dos LDH_cyss controle, aquecido e hidratado

Conforme já discutido no tópico 4.4, os XRDs dos LDHs contendo ácido glutâmico apresentam peculiaridade de possuírem duas fases distintas, sendo elas com valores de 2θ de 8,0° e 11,6° para o LDHal_glu_cop e 8,3° e 12,9° para o LDHal_glu_rec. Com os experimentos de temperatura e ciclos de hidratação, houve o desaparecimento da fase com menor valor de 2θ, mantendo apenas a que apresenta um maior valor, ou seja, a que possuí um menor espaçamento interlamelar, conforme observado na figura 4.42.

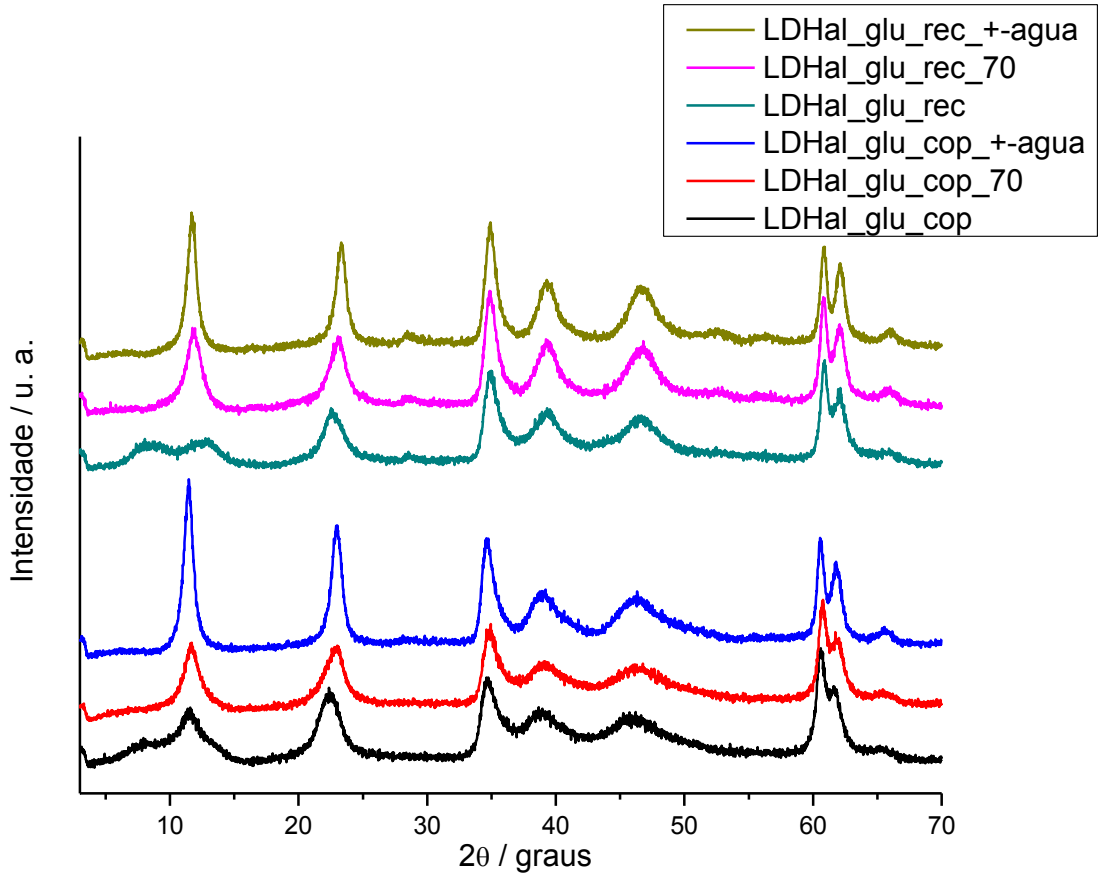


Figura 4.42: Comparação dos XRD dos LDH_glu controle, aquecido e hidratado

Desta forma, podemos inferir que o as simulações utilizadas favorecem a homogeneização do produto, o aumento de sua cristalinidade (diminuição na largura e aumento de intensidade dos picos), e não havendo, para o ácido glutâmico, o aparecimento de novas fases cristalinas durante estes procedimentos.

A seguir estão apresentados os espectros FT-Raman obtidos para os LDHs de magnésio e alumínio. No Anexo estão presentes as figuras dos LDHs de ferro e magnésio após as simulações do efeito de temperatura e dos ciclos de hidratação, visto que eles se apresentaram inertes, com exceção do LDHfe_cys_rec, que anteriormente não apresentava espectro devido a alta luminescência.

Na figura 4.43 estão retratados os espectros obtidos para o LDHal_cys_cop e pode-se observar que para a simulação do efeito de temperatura há o surgimento de

uma banda em 2556 cm^{-1}, referente à vibração da ligação S-H, simultaneamente à diminuição da banda em 505 cm^{-1} (ligação S-S). Podemos supor que está ocorrendo o rompimento de ligações S-S (cistina) e o protonamento dos átomos de enxofre, dando origem a uma ligação S-H. Nesta simulação também há o aumento das bandas em 1392 cm^{-1} (ν CO_2 ou δ CH_2) e 1580 cm^{-1} (δ NH_3^+). Para o sistema hidratado/desidratado, também há o desaparecimento das ligações S-S (505 cm^{-1}), entretanto não ocorre a formação de S-H, neste segundo caso também ocorreu a diminuição significativa do nitrato interlamelar (redução da banda em 1044 cm^{-1}) e o aparecimento de bandas em 1005 cm^{-1} e 3295 cm^{-1} (ν_4 NH_3^+). Em ambas as simulações prebióticas testadas houve o aumento da intensidade das bandas em 472 e 717 cm^{-1}, sendo os dois aumentos menos acentuados da simulação térmica.

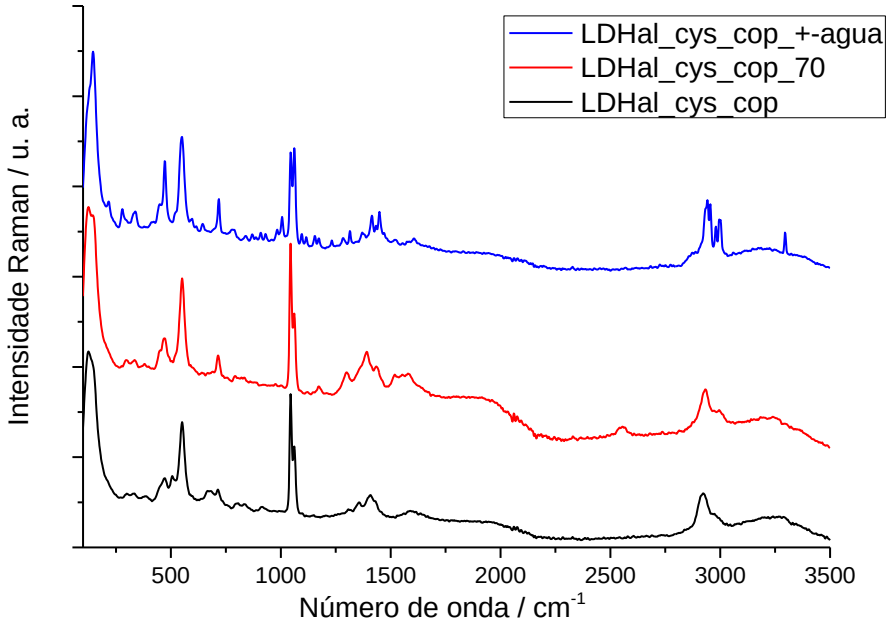


Figura 4.43: Comparação dos espectros FT-Raman dos LDHal_cys_cop controle, aquecido e hidratado

Para os LDHal_cys_cop também ocorreu o aparecimento de diversas outras bandas ao longo de todo o espectro para a simulação de ciclos de hidratação, as quais

aparentam estar com melhor resolução do que para o LDH controle e aquecido a 70 °C; tais bandas são observadas principalmente nas regiões de entre 1300 e 1700 cm^{-1} e 2880 e 3020 cm^{-1}. Uma hipótese levantada para explicar o aparecimento dessas bandas seria devido ao fato do aminoácido ter sido liberado do espaço interlamelar, tendo sido substituído por íons carbonato durante os ciclos de hidratação e passando a estar presente na superfície do LDH. A intensidade relativa da banda em 1063 cm^{-1} (CO_3^{2-}) é maior neste caso.

As alterações presentes nos espectros FT-Raman são perceptíveis facilmente nos espectros reportados, entretanto, sua atribuição não é trivial, visto que não são provenientes de modos vibracionais esperados, como o da ligação pepitídica, em *ca.* 1650 cm^{-1}.

A seguir, a figura 4.44 apresenta os espectros FT-Raman para o LDHal_cys_rec, os quais possuem grande similaridade com os do LDHal_cys_cop, como por exemplo a diminuição das bandas em 505 cm^{-1} (S-S) e o aumento das bandas em 472 e 717 cm^{-1} para os dois experimentos, o aumento das bandas em 1392 cm^{-1} (ν CO_2 ou δ CH_2) e 1580 cm^{-1} (δ NH_3^+) e aparecimento da banda em 2556 cm^{-1} (ν SH) para o tratamento térmico e em 1006 cm^{-1} e 3296 cm^{-1} (ν_4 NH_3^+) para os ciclos de hidratação. Similarmente ao que ocorreu para o LDHal_cys_cop, a reconstrução também apresentou diversas bandas mais bem definidas (melhor resolução), que pode-se supor serem provenientes da presença de aminoácido na superfície da amostra, o que ocorreria através da desintercalação.

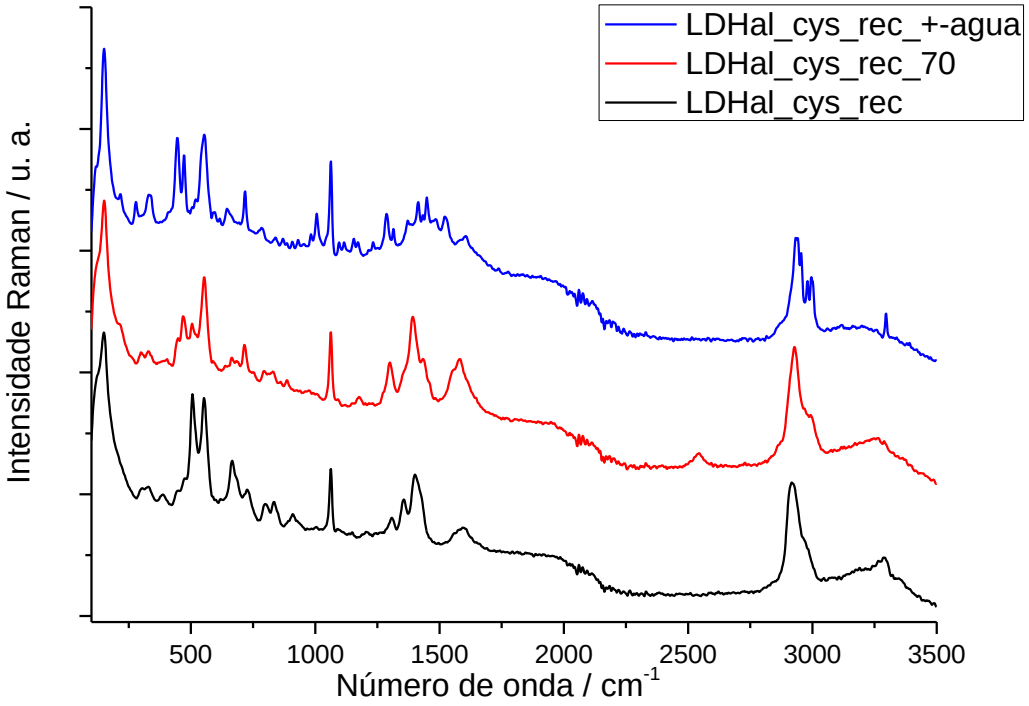


Figura 4.44: Comparação dos espectros FT-Raman dos LDHal_cys_rec controle, aquecido e hidratado

O comportamento Raman dos dois LDHs de magnésio e alumínio foram similares, conforme o que era esperado. Além do comentado acima, não foi possível atribuir as demais alterações espectrais e buscou-se uma nova abordagem através da liberação dos compostos intercalados na argila e posterior análise por espectrometria de massas. Os resultados estão apresentados a seguir, na figura 4.45.

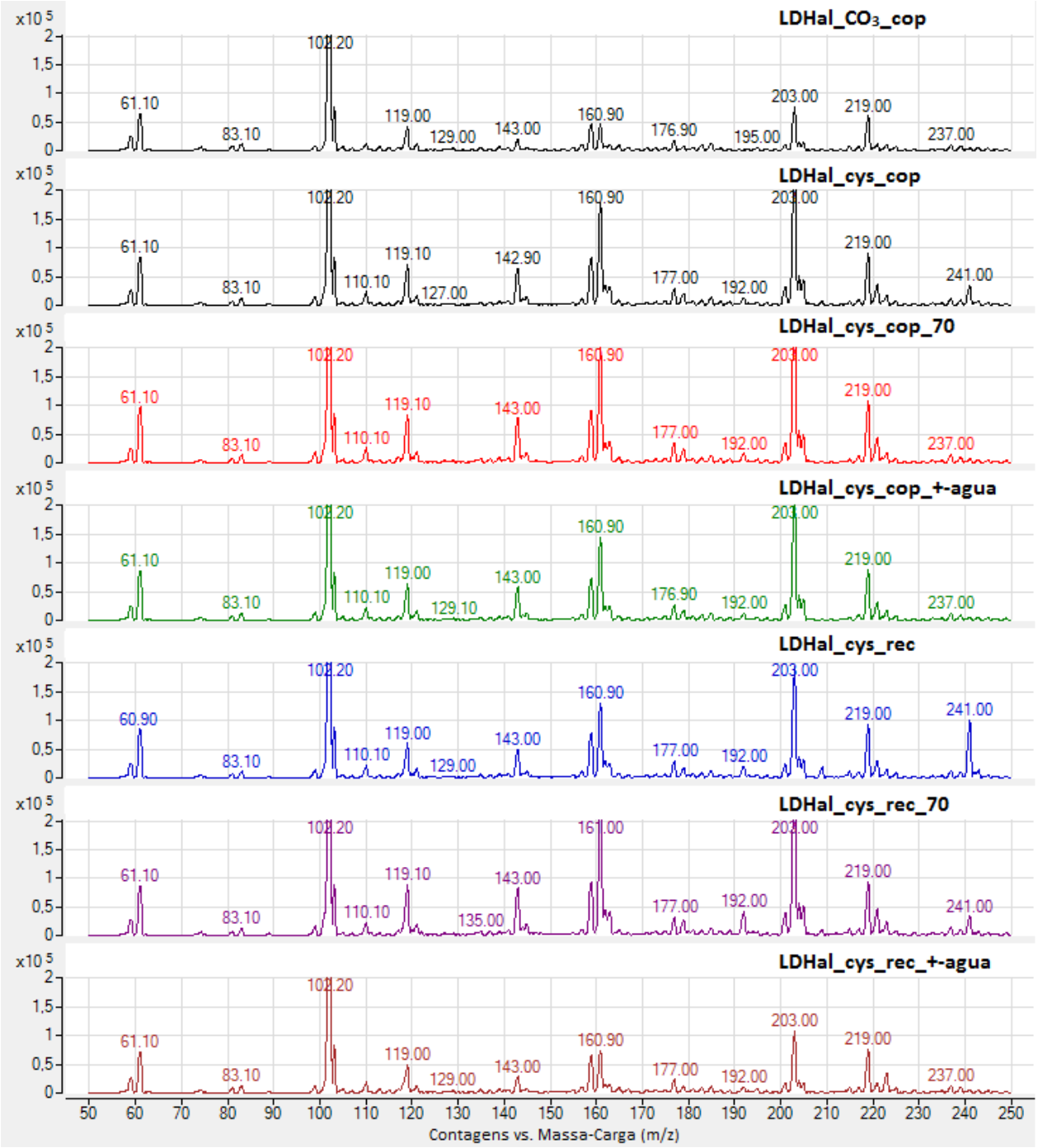


Figura 4.45: Comparação da espectrometria de massas dos LDHal_cys controle, aquecido e hidratado

Segundo os dados presentes na figura acima, observa-se uma diminuição na quantidade de compostos com a relação massa/carga de 241 para as simulações aplicadas. Esta massa atômica é referente à cistina formada na intercalação da cisteína

e podemos comparar este resultado com os já apresentados com a diminuição da intensidade da banda em 505 cm^{-1} nos espectros FT-Raman.

Para os LDHal sintetizados na presença de cistina, a análise FT-Raman da simulação térmica e de hidratação apresentou algumas similaridades com os resultados obtidos para o LDHal_cys. Abaixo na figura 4.46, temos os espectros do LDHal_cyss_cop.

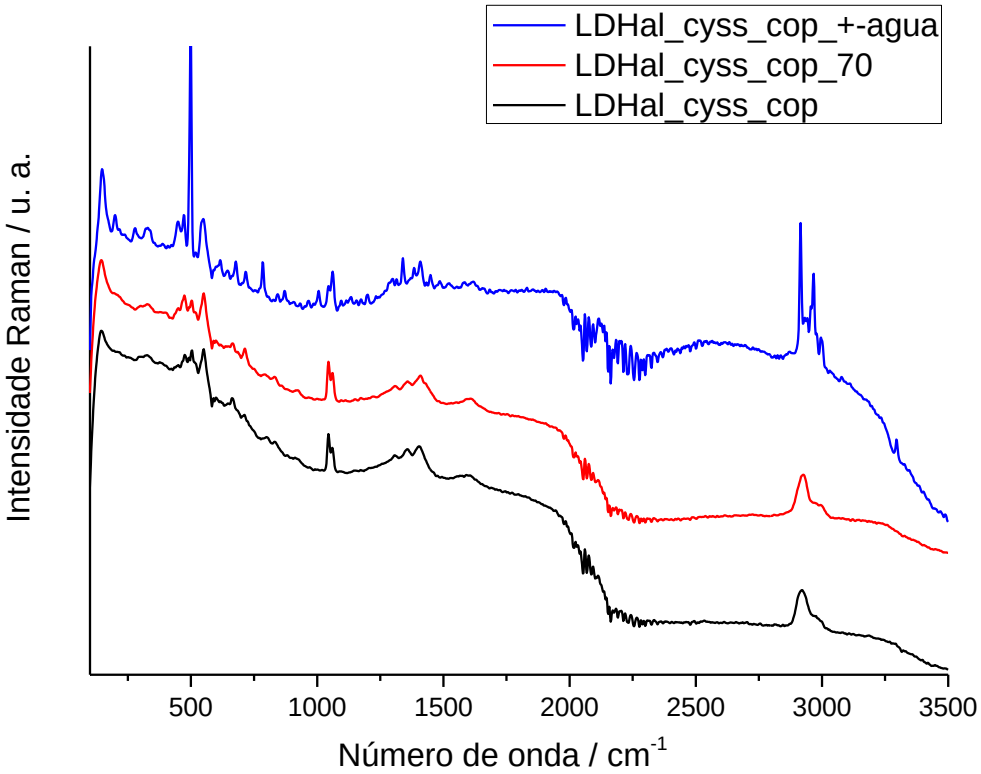


Figura 4.46: Comparação dos espectros FT-Raman dos LDHal_cyss_cop controle, aquecido e hidratado

Na simulação térmica apenas houve a intensificação da banda em 714 cm^{-1} e diferentemente do ocorrido para o LDHal_cys_cop, não ocorre a diminuição da banda em 505 cm^{-1} (S-S) nem o surgimento de uma banda em 2556 cm^{-1}, referente à vibração da ligação S-H. Para a simulação dos ciclos de hidratação/desidratação houve diminuição na intensidade do modo vibracional do nitrato em 1044 (ν NO_3) cm^{-1}, a

intensificação da banda em 714 cm^{-1} e o aparecimento de diversas bandas em 499, 677, 784, 1006, 1240 e 3294 cm^{-1} (ν_4 NH_3^+). Nesta simulação aparentemente ocorreu a intensificação e deslocamento da banda em 505 cm^{-1} para 499 cm^{-1}. O aumento significativo da intensidade relativa da vibração da ligação SS, somado ao grande número de bandas que surgiram ao longo de todo o espectro (principalmente nas regiões de entre 1300 e 1700 cm^{-1} e 2880 e 3020 cm^{-1}), podemos inferir que similarmente ao suposto para os LDHs_cys, aparenta estar ocorrendo uma substituição do aminoácido no meio interlamelar, liberando-o para a superfície do LDH.

Adiante na figura 4.47 estão os espectros FT-Raman para as simulações de temperatura e hidratação para o LDHal_cyss_rec.

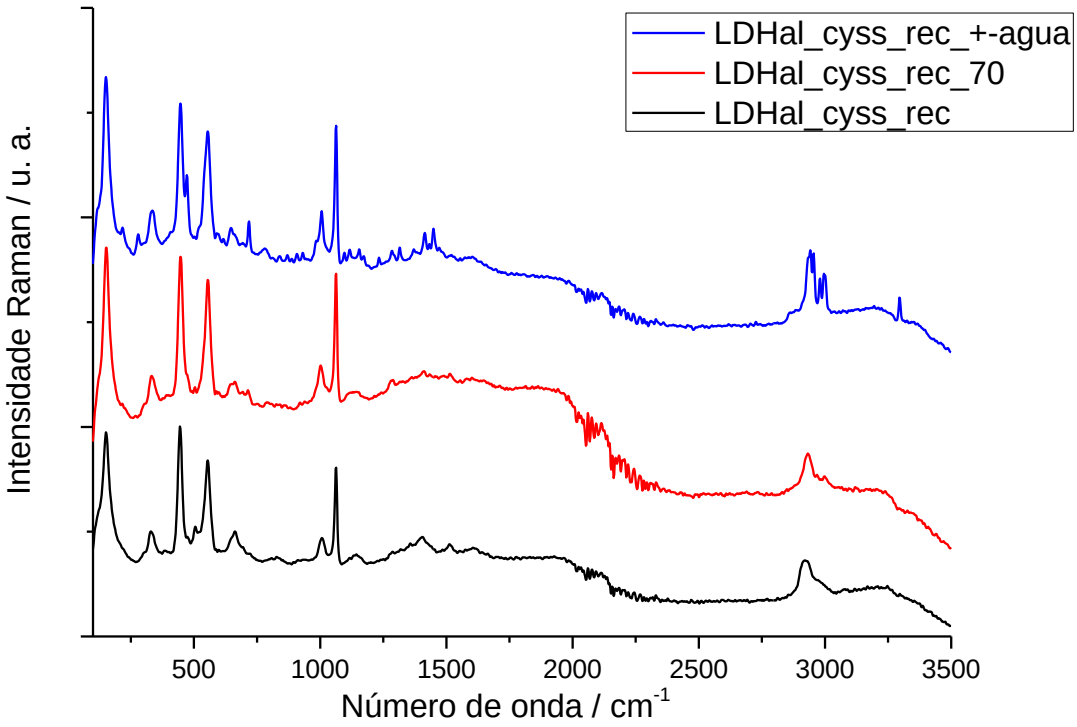


Figura 4.47: Comparação dos espectros FT-Raman dos LDHal_cyss_rec controle, aquecido e hidratado

O LDHal_cyss_rec apresentou similaridades com o LDHal_cys_rec, como a diminuição das bandas em 505 cm^{-1} (S-S) para a simulação do efeito de temperatura e dos ciclos de hidratação, nesta última também ocorreu o aparecimento de diversas bandas ao longo de todo o espectro, que podem ser atribuídas a liberação do aminoácido para a superfície do LDH, conforme apresentado anteriormente.

A seguir, na figura 4.48 estão os resultados da espectrometria de massas para as simulações contendo LDH sintetizados na presença de cistina.

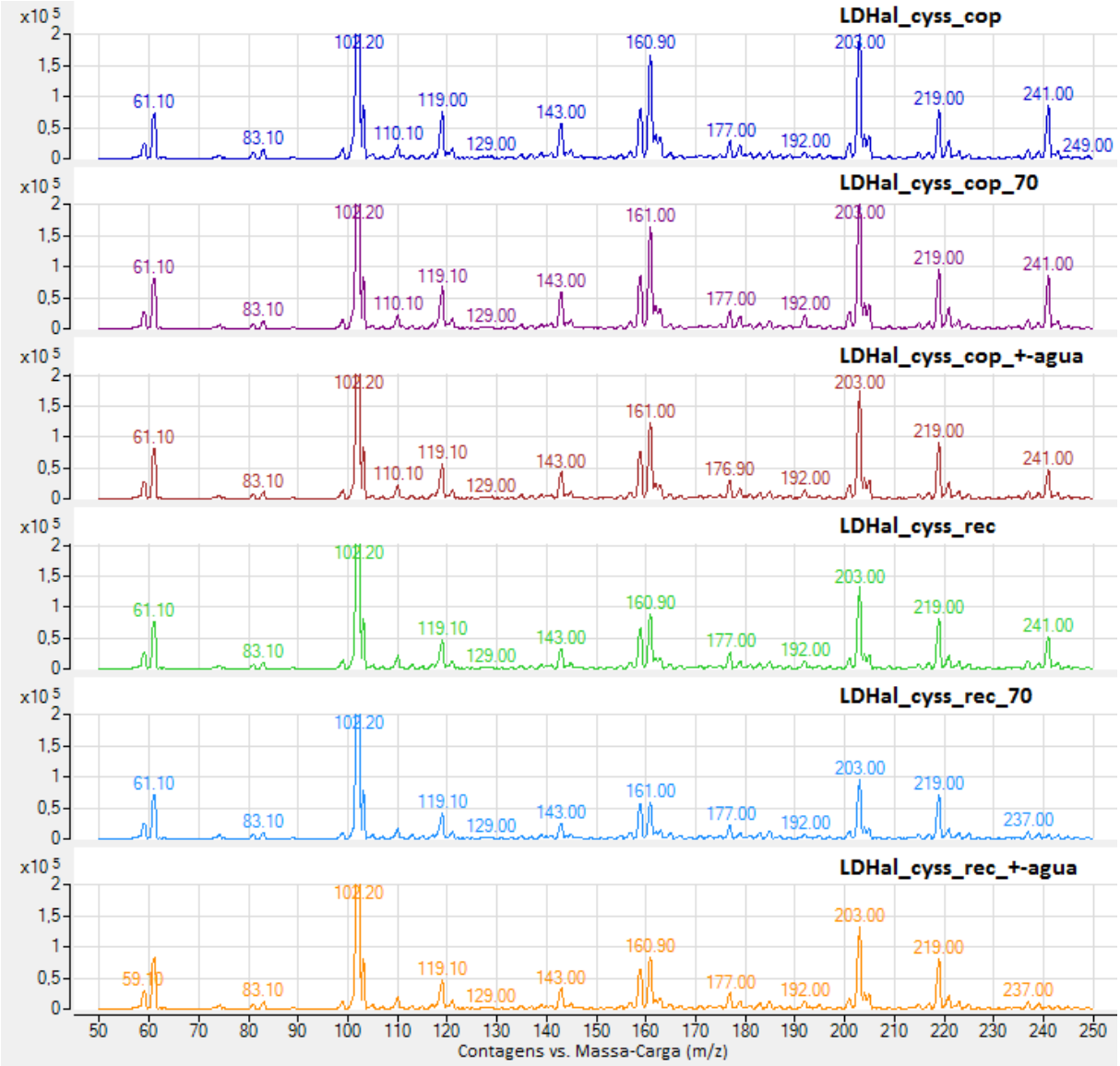


Figura 4.48: Comparação da espectrometria de massas dos LDHal_cyss controle, aquecido e hidratado

De acordo com a figura acima, o LDHal_cyss_cop não apresentou uma diminuição da quantidade de cistina (massa carga = 241) na comparação do controle com o material mantido sob aquecimento, o que está de acordo com o apresentado para o FT-Raman, na figura 4.46. No experimento de hidratação podemos observar uma diminuição na quantidade de cistina pela espectrometria de massas, entretanto esse resultado se contradiz com o apresentado para o FT-Raman, onde há a intensificação da banda em 498 cm^{-1}, característica das ligação S-S. Esta aparente contradição pode ser atribuída a hipótese levantada anteriormente, na qual o aminoácido foi substituído no espaçamento interlamelar, passando a estar presente na superfície do LDH, portanto aumentando significativamente a intensidade de suas bandas no espectro Raman. Para o LDHal_cyss_rec há a diminuição na quantidade de cistina para ambas as simulações, de acordo com o Raman apresentado na figura 4.47.

Na figura 4.49 adiante estão representados os espectros FT-Raman para os LDHs sintetizados com ácido glutâmico para as duas metodologias de síntese. Observa-se que a banda em 1044 cm^{-1}, referente aos íons nitrato, tem sua intensidade diminuída no LDHal_glu_cop após as duas simulações (temperatura e hidratação), sendo mais acentuada após os ciclos de hidratação. Para o LDHal_glu_cop também foi observada a diminuição das bandas referentes ao aminoácido nos experimentos com ciclos de hidratação (região de *ca.* de 1300 a 1500 cm^{-1} e *ca.* 2800 a 3000 cm^{-1}).

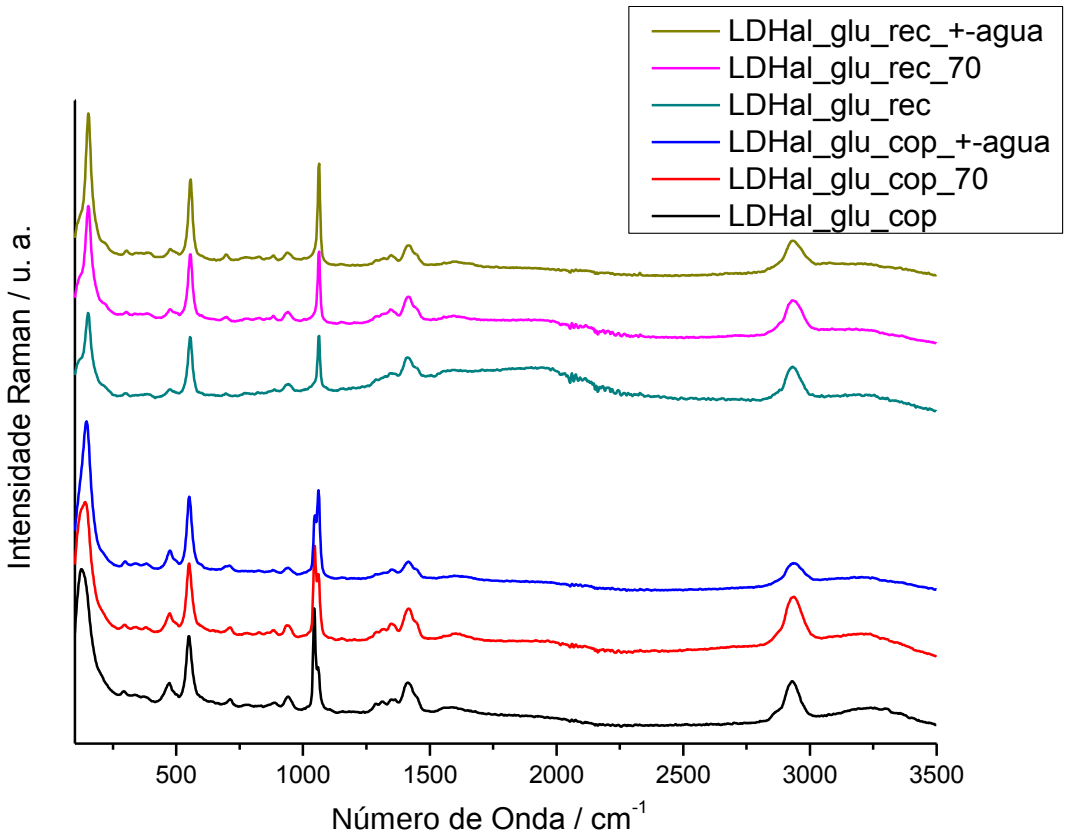


Figura 4.49: Comparação dos espectros FT-Raman dos LDHal_glu controle, aquecido e hidratado

Adiante, na figura 4.50, estão os espectros FT-Raman para o LDHfe_cys_rec que foram submetidos aos experimentos de simulação térmica e de ciclos de hidratação. Este material não havia gerado espectro Raman satisfatório devido à alta luminescência, mas do mesmo modo que ocorreu na simulação de irradiação, após o experimento houve uma diminuição significativa da luminescência, tornando possível a análise. Conforme comentado, o espectro é similar ao já analisado na figura 4.34, sendo possível identificar bandas presentes em 455 e 528 cm^{-1} (ν Fe-OH e ν Mg-OH), 1058 cm^{-1} (ν_1 CO_3), 1279 e 1360 cm^{-1} (ν CO_2 ou δ CH_2) e 2931 cm^{-1} (ν CH), provenientes do aminoácido (Kloprogge *et al.* 2004).

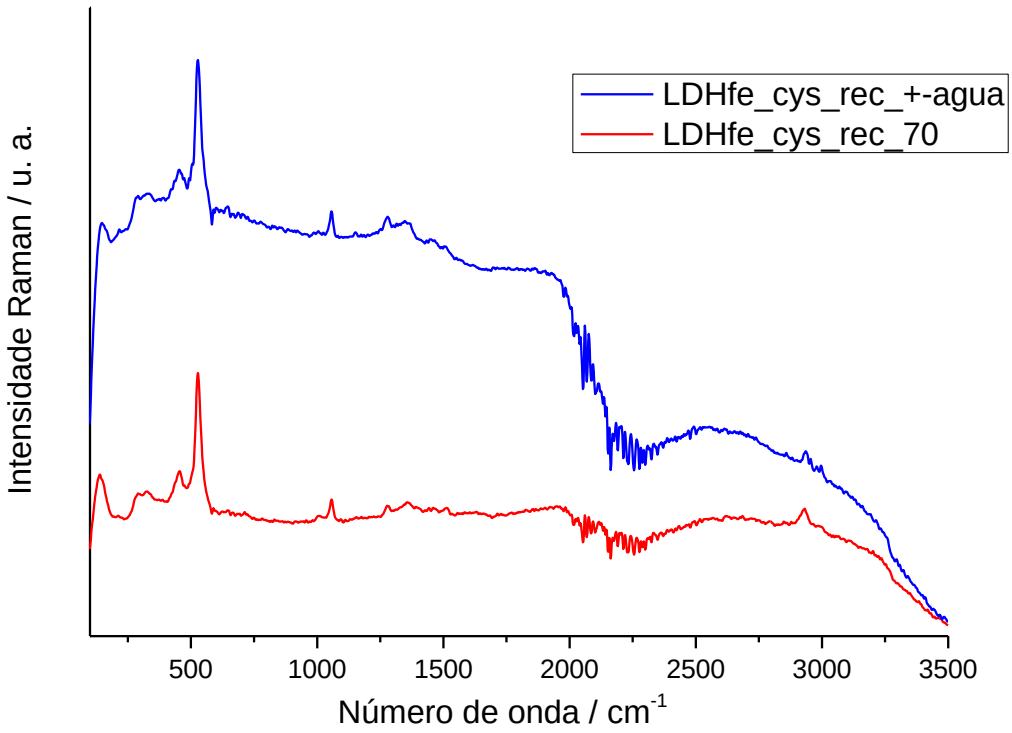


Figura 4.50: Comparação dos espectros FT-Raman dos LDHfe_cys_rec aquecido e hidratado

Diferentemente do que ocorreu para o LDHfe_cys_rec, no LDHfe_cys_cop não houve uma diminuição significativa da luminescência e, portanto, não foi possível a realização da análise por esta técnica.

Resumidamente, as simulações de efeito de temperatura e ciclos de hidratação não apresentaram alterações significativas nos LDHs de magnésio e ferro, embora tenha ocasionado a diminuição da luminosidade no LDHfe_cys_rec. Tal fato pode ter ocorrido devido a uma menor quantidade de aminoácido presente, o que faria com que as alterações sofridas ficassem abaixo do limite de detecção do equipamento, ou devido ao fato de deste tipo de LDH não participar das reações que podem vir a ocorrer com os aminoácidos, visto que quando presente na forma pura eles não apresentaram tais alterações. Para os LDHs de magnésio e alumínio, as simulações de efeito de

temperatura e ciclos de hidratação apresentaram alterações nos espectros FT-Raman, então podemos inferir que este tipo de LDH quando submetido as simulações de efeito de temperatura e ciclos de hidratação favorecem à conversão de cisteína e cistina. Para ambos os aminoácidos, em ambas as metodologias, ocorreu a intensificação da banda em *ca.* 717 cm^{-1} e o aparecimento de uma banda em *ca.* de 1005 cm^{-1} durante os experimentos de efeito da temperatura. Para os LDHs com cisteína ocorreu a diminuição da banda em 505 cm^{-1} (ν SS) o aparecimento da banda em 2556 cm^{-1}, (ν SH), mostrando que o aminoácido passa a estar presente na forma de cisteína protonada. Para os LDHs com cistina, não ocorreu nem a diminuição da banda em 505 cm^{-1}, nem o aparecimento da banda em *ca.* de 2556 cm^{-1}.

Para as simulações de ciclos de hidratação, provavelmente os aminoácidos presentes no ambiente interlamelar são substituídos e liberados para o ambiente, sendo então adsorvidos na superfície dos LDHs ou permanecendo em sua forma cristalina; tal fato seria o responsável pelo aparecimento de diversas bandas ao longo do espectro, pois os modos de vibração dos aminoácidos estariam mais evidentes, podendo inclusive ser identificadas bandas pouco intensas, como a presente em 3295 cm^{-1} (ν_4 NH_3^+).

Para os LDHs sintetizados na presença de ácido glutâmico não correu o aparecimento de bandas, nem evidências de que o aminoácido poderia estar fora do espaçamento interlamelar. Devido a esta ausência de alterações com o ácido glutâmico, podemos concluir que sob as simulações de efeito de temperatura e ciclos de hidratação as alterações ocorrem devido à interação dos LDHs de Mg e Al com os aminoácidos cisteína e cistina, sendo que tais alterações provavelmente acontecem devido à presença do átomo de enxofre nestes aminoácidos.

5 Conclusões

Os resultados obtidos para os LDHs sintetizados com cisteína, cistina e ácido glutâmicos mostram a presença de bandas características dos aminoácidos nos espectros FT-Raman mesmo após a lavagem exaustiva dos produtos das sínteses. Além disso, nos espectros de FT-Raman ocorre diminuição da banda referente ao carbonato (*ca.* 1061 cm^{-1}) quando as bandas dos aminoácidos estão presentes indicando a substituição do ânion intercalado. A menor quantidade de moléculas de água no espaço interlamelar quando comparado com os LDHs com carbonato sugere maior impedimento estérico, causado pelo maior volume do aminoácido. Outra evidência é a que a liberação de CO_2, proveniente da degradação térmica do aminoácido, ocorre na mesma temperatura de desestruturação das lamelas, a qual é maior do que quando o aminoácido está puro. Essas evidências experimentais, somadas ao fato dos aminoácidos possuírem dimensões suficientes para estabilizarem eletricamente as lamelas, dão forte suporte à hipótese de que os aminoácidos estejam presentes no meio interlamelar e não adsorvidos nas superfícies externas dos LDHs.

Os LDHs foram sintetizados por coprecipitação e reconstrução, e as duas metodologias distintas, apesar de apresentarem difratogramas e espectros Raman semelhantes, divergiam em relação à quantidade de aminoácido intercalado e à presença de banda em 1044 cm^{-1} observada no caso da coprecipitação. Tal banda é proveniente dos íons nitrato, cuja presença deve-se aos sais utilizados na síntese.

Para os LDHs intercalados com cisteína, os espectros Raman apresentaram banda em *ca.* 505 cm^{-1}, provenientes das ligações S-S e a presença desta ligação se deve à formação de cistina durante o procedimento de síntese. Para o LDHal_glu houve

a presença de mais de uma fase cristalina, identificada através de dois picos d_{003} nos difratogramas de raios X em *ca.* 8,0 e 12,0 °.

O LDHal_cys_cop diferem da estrutura cristalina já reportada na literatura, apresentando uma simetria distinta, conforme mostrado nos difratogramas de raios X. Uma tentativa de reproduzir os dados anteriormente publicados foi infrutífera, possivelmente devido à descrição incompleta do procedimento de síntese descrito.

As sínteses e caracterizações dos LDHs de Mg e Fe III com cisteína, cistina e ácido glutâmico são inéditas na literatura. A síntese de LDH de ferro e magnésio feita por reconstrução apresentaram claramente a presença de outras fases minerais no espectro Raman, provavelmente γ-Fe2O3 (maghemita) ou δ-FeOOH, porém os resultados obtidos por TG-MS e XRD estão de acordo com os esperados para LDHs, com o que se pode concluir que LDH esteja sendo formado em alguma extensão, juntamente com outras fases amorfas ou em quantidade insuficiente para ser detectada por XRD.

Conforme descrito no Capítulo 1, o ambiente presente na Terra primordial era distinto do atual e as características ambientais, por mais agressivas que possam parecer, foram as presentes durante o processo que deu origem à vida. Desta forma, moléculas de interesse biológico ou precursoras de biomoléculas não só deveriam interagir entre si para aumentar a complexidade química do ambiente, como também deveriam manter-se preservadas e em quantidade (concentração) suficiente.

Os resultados aqui obtidos mostraram que a intercalação dos aminoácidos nos LDHs estudados aumenta a temperatura de degradação térmica dos aminoácidos em *ca.* de 100 °C, conforme evidenciado pelas análises de TG-MS. A maior estabilidade a

altas temperaturas pode ser extremamente importante para a preservação de biomoléculas próximas a géiseres e outras regiões de atividade vulcânica.

Para as simulações do ambiente prebiótico, as metodologias de coprecipitação e reconstrução apresentaram resultados distintos para os LDHs de magnésio e alumínio com cisteína e cistina. Nos experimentos de irradiação ocorreu em ambos os casos a diminuição das bandas características dos aminoácidos e, exclusivamente na reconstrução, houve o aparecimento de bandas em *ca.* de 600 e 982 cm^{-1}, características do sulfato. Como na coprecipitação há a presença de íons nitrato (NO_3^-) provenientes dos sais precursores do LDH, tais ânions aparentam estar atuando como um mecanismo de proteção, sendo consumidos primariamente, protegendo as moléculas de cisteína e cistina nos LDHs sintetizados por coprecipitação. Já para os compostos sintetizados por reconstrução, que não possuem o ânion nitrato, foi observada a formação de sulfato, um subproduto da degradação da cisteína e cistina (única fonte de enxofre presente); o mecanismo pelo qual essa reação ocorreria não foi determinado. Os LDHs intercalados com ácido glutâmico, não apresentaram alterações na simulação de irradiação UV-C, provavelmente devido à ausência de átomos de enxofre. Para os LDHs de magnésio e ferro sintetizados com cisteína, cistina e ácido glutâmico também não houve alterações perceptíveis, que podem ser uma consequência da menor quantidade de aminoácido presente (as alterações estariam abaixo do nível de detecção) ou devido a alguma proteção fornecida pelo LDH de Mg e Fe.

As simulações de efeito de temperatura e ciclos de hidratação não apresentaram alterações nos LDH de Mg e Fe, já os LDHs de Mg e Al aparentam favorecer reações envolvendo a formação (cisteína) ou quebra (cistina) das ligações SS, gerando

alterações nos espectros FT-Raman. Para os experimentos do efeito de temperatura, foi observado para os LDHs de ambos os aminoácidos, e ambas metodologias, a intensificação da banda em 717 cm^{-1} e o aparecimento de outra banda em 1005 cm^{-1}, infelizmente devido à grande dificuldade de caracterização, não foi possível identificar a que modos de vibração essas bandas se referem. Para os LDHal_cys houve a diminuição da intensidade da banda em 505 cm^{-1} (ν SS) e o aparecimento de uma banda em 2556 cm^{-1} (ν SH), o que pode indicar o rompimento de moléculas de cistina e a protonação dos grupos S^- liberados, passando desta forma o aminoácido a estar presente na forma de cisteína protonada; essas variações nas bandas do S-S e S-H não estiveram presentes para os LDHal_cyss. Em relação à simulação dos ciclos de hidratação e desidratação, ocorreu o aparecimento de novos picos no XRD indicando a presença de novas fases cristalinas e diversas bandas no FT-Raman, nas regiões onde estavam presentes as bandas dos aminoácidos puros, entre *ca.* 400 e 1600 cm^{-1} e entre *ca.* 2800 e 3000 cm^{-1}. Foi levantada a hipótese de que tal fato ocorre devido à substituição dos aminoácidos no espaçamento interlamelar por íons CO_3^{2-}, liberando-os no ambiente, no qual eles passariam a ficar na superfície dos LDHs ou como fases cristalinas e desta forma apresentando modos de vibração mais intensos no FT-Raman.

No âmbito da origem da vida os minerais podem ter desempenhado um papel fundamental, atuando na retenção e concentração de moléculas, proteção a estresses físicos e químicos e catálise de reações; inserido neste contexto estão os resultados obtidos para os hidróxidos duplos lamelares, que se mostraram aptos na retenção e estabilização de aminoácidos em altas temperaturas, variação da reatividade no espaço interlamelar e a possibilidade de liberação dos intercalatos. Os resultados obtidos mostram que os LDHs de Mg e Fe e os LDHal_glu apresentaram estabilidade nas

simulações de radiação UV-C, efeito de temperatura e ciclos de hidratação, sendo aptos a reterem os aminoácidos entre suas lamelas, podendo ocorrer a liberação destes através de uma troca iônica com ânions que possuem maior afinidade pelo LDH, como o carbonato. Já os LDHs de Mg e Al intercalados com cisteína e cistina retêm os aminoácidos mesmo quando submetidos a 70 °C por um período longo de tempo e houve a saída dos aminoácidos intercalados após repetidos ciclos de hidratação. Dessa forma, os LDHs poderiam atuar no ambiente prebiótico e estariam aptos para reterem aminoácidos, proporcionando proteção quanto à temperatura e, em alguns casos, radiação; posteriormente podendo liberar estes compostos, tornando-o disponível para outras possíveis reações que venham a ocorrer e possam aumentar a complexidade química do ambiente prebiótico.

6 Referências

Aisawa, S., Y. Ohnuma, K. Hirose, S. Takahashi, H. Hirahara and E. Narita (2005). "Intercalation of nucleotides into layered double hydroxides by ion-exchange reaction." Applied clay science **28**(1): 137-145.

Aisawa, S., S. Takahashi, W. Ogasawara, Y. Umetsu and E. Narita (2001). "Direct intercalation of amino acids into layered double hydroxides by coprecipitation." Journal of Solid State Chemistry **162**: 52-62.

Andras, P. and C. Andras (2005). "The origins of life–the 'protein interaction world'hypothesis: protein interactions were the first form of self-reproducing life and nucleic acids evolved later as memory molecules." Medical hypotheses **64**(4): 678-688.

Arrhenius, S. (1903). "Die verbreitung des lebens im weltenraum." Die Umschau **7**: 481-485.

BBC. (2009). "Buddhism." from http://www.bbc.co.uk/religion/religions/buddhism/beliefs/universe_1.shtml.

BBC. (2009). "Hinduism." from http://www.bbc.co.uk/religion/religions/hinduism/concepts/concepts_1.shtml#h2.

Blumberg, B. S. (2003). "The NASA Astrobiology Institute: early history and organization." Astrobiology **3**(3): 463-470.

Brack, A. (2007). "From interstellar amino acids to prebiotic catalytic peptides: A review." Chemistry & biodiversity **4**(4): 665-679.

Braterman, P. S., Z. P. Xu and F. Yarberry (2004). "Layered double hydroxides (LDHs)." Handbook of layered materials: 373-474.

Bravo-Suárez, J. J., E. A. Páez-Mozo and S. T. Oyama (2004). "Review of the synthesis of layered double hydroxides: a thermodynamic approach." Química Nova **27**(4): 601-614.

Bujdak, J., H. Slosiarikova, N. Texler, M. Schwendinger and B. Rode (1994). "On the possible role of montmorillonites in prebiotic peptide formation." Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly **125**(10): 1033-1039.

Bujdák, J., A. Eder, Y. Yongyai, K. Faybíková and B. M. Rode (1996). "Investigation on the mechanism of peptide chain prolongation on montmorillonite." Journal of inorganic biochemistry **61**(1): 69-78.

Bujdák, J., K. Faybíková, A. Eder, Y. Yongyai and B. M. Rode (1995). "Peptide chain elongation: a possible role of montmorillonite in prebiotic synthesis of protein precursors." Origins of Life and Evolution of the Biosphere **25**(5): 431-441.

Bujdák, J., H. Le Son, Y. Yongyai and B. M. Rode (1996). "The effect of reaction conditions on montmorillonite-catalysed peptide formation." Catalysis letters **37**(3-4): 267-272.

Carneiro, C. E., G. Berndt, I. G. de Souza Junior, C. M. de Souza, A. Paesano Jr, A. C. da Costa, E. di Mauro, H. de Santana, C. T. Zaia and D. A. Zaia (2011). "Adsorption of adenine, cytosine, thymine, and uracil on sulfide-modified montmorillonite: FT-IR, Mössbauer and EPR spectroscopy and X-ray diffractometry studies." Origins of Life and Evolution of Biospheres **41**(5): 453-468.

Chen, Q., S. Shi, X. Liu, L. Jin and M. Wei (2009). "Studies on the oxidation reaction of l-cysteine in a confined matrix of layered double hydroxides." Chemical Engineering Journal **153**: 175-182.

Cnossen, I., J. Sanz-Forcada, F. Favata, O. Witasse, T. Zegers and N. F. Arnold (2007). "Habitat of early life: Solar X-ray and UV radiation at Earth's surface 4–3.5 billion years ago." Journal of Geophysical Research: Planets **112**(E2).

Collins, J. R., G. H. Loew, B. T. Luke and D. H. White (1988). "Theoretical investigation of the role of clay edges in prebiotic peptide bond formation." Origins of Life and Evolution of the Biosphere **18**(1-2): 107-119.

Crepaldi, E. L. and J. B. Valim (1998). "Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações." Química Nova **21**: 300.

Crepaldi, E. L. and J. B. Valim (1998). "Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações." Química Nova **21**(3): 300.

Crick, F. H. and L. E. Orgel (1973). "Directed panspermia." Icarus **19**(3): 341-346.

Cunha, V. R., A. M. d. C. Ferreira, V. R. Constantino, J. Tronto and J. B. Valim (2010). "Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico." Quim. Nova **33**(1): 159-171.

Cunha, V. R. R., A. M. d. C. Ferreira, V. R. L. Constantino, J. Tronto and J. B. Valim (2010). "Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico." Quim. Nova **33**: 159-171.

Darwin, C. (1859). "On the origins of species by means of natural selection." London: Murray **247**.

Dauphas, N., M. van Zuilen, M. Wadhwa, A. M. Davis, B. Marty and P. E. Janney (2004). "Clues from Fe isotope variations on the origin of early Archean BIFs from Greenland." Science **306**(5704): 2077-2080.

De Faria, D. L. A., S. Venâncio Silva and M. T. De Oliveira (1997). "Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides." Journal of Raman spectroscopy **28**(11): 873-878.

Des Marais, D. J., J. A. Nuth III, L. J. Allamandola, A. P. Boss, J. D. Farmer, T. M. Hoehler, B. M. Jakosky, V. S. Meadows, A. Pohorille and B. Runnegar (2008). "The NASA astrobiology roadmap." Astrobiology **8**(4): 715-730.

Dyson, F. (1999). Origins of life, Cambridge University Press.

Edsall, J. T. and J. Wyman (1958). Biophysical chemistry. Vol. 1, Themrodynamics, electrostatics, and the biological significance of the properties of matter, Academic Press.

Egerton, F. N. (2006). "A history of the ecological sciences, part 19: Leeuwenhoek's microscopic natural history."

England, J. L. (2013). "Statistical physics of self-replication." The Journal of chemical physics **139**(12): 121923.

Ferris, J. P. (2005). "Mineral catalysis and prebiotic synthesis: montmorillonite-catalyzed formation of RNA." Elements **1**(3): 145-149.

Ferris, J. P. and W. J. Hagan Jr (1986). "The adsorption and reaction of adenine nucleotides on montmorillonite." Origins of Life and Evolution of the Biosphere **17**(1): 69-84.

Ferris, J. P., A. R. Hill, R. Liu and L. E. Orgel (1996). "Synthesis of long prebiotic oligomers on mineral surfaces."

Forterre, P. and S. Gribaldo (2007). "The origin of modern terrestrial life." HFSP journal **1**(3): 156-168.

Frondel, C. (1941). "he American Mineralogist." The American Mineralogist **26**(5): 295.

Gilbert, W. (1986). "Origin of life: The RNA world." Nature **319**(6055).

Greenwell, H. C. and P. V. Coveney (2006). "Layered double hydroxide minerals as possible prebiotic information storage and transfer compounds." Origins of Life and Evolution of Biospheres **36**(1): 13-37.

Haldane, J. B. S. (1929). "The origin of life." Rationalist Annual **148**: 3-10.

Hays, L. (2015). NASA Astrobiology Strategy.

Hazen, R. M., D. Papineau, W. Bleeker, R. T. Downs, J. M. Ferry, T. J. McCoy, D. A. Sverjensky and H. Yang (2008). "Review Paper. Mineral evolution." American Mineralogist **93**(11-12): 1693-1720.

Horowitz, N. and S. L. Miller (1962). Current theories on the origin of life. Fortschritte der Chemie Organischer Naturstoffe/Progress in the Chemistry of Organic Natural Products/Progrès dans la Chimie des Substances Organiques Naturelles, Springer**:** 423-459.

Hud, N. V. (2009). "Mineral Surfaces: A Mixed Blessing for the RNA World?" Astrobiology **9**(2): 253-255.

Ignatov, I. and O. Mosin (2013). "Possible processes for origin of life and living matter with modeling of physiological processes of bacterium Bacillus subtilis in heavy water as model system." Journal of Natural Sciences Research **3**(9): 65-76.

Kirkpatrick, R. J., A. G. Kalinichev, J. Wang, X. Hou and J. E. Amonette (2005). Molecular modeling of the vibrational spectra of interlayer and surface species of layered double hydroxides. CMS Workshop Lectures, Clay Minerals Society.

Kloprogge, J. T., L. Hickey and R. L. Frost (2004). "FT-Raman and FT-IR spectroscopic study of synthetic Mg/Zn/Al-hydrotalcites." Journal of Raman Spectroscopy **35**: 967-974.

Kloprogge, J. T., L. Hickey and R. L. Frost (2004). "FT-Raman and FT-IR spectroscopic study of synthetic Mg/Zn/Al-hydrotalcites." Journal of Raman Spectroscopy **35**(11): 967-974.

Kloprogge, J. T., D. Wharton, L. Hickey and R. L. Frost (2002). "Infrared and Raman study of interlayer anions CO32–, NO3–, SO42–and ClO4–in Mg/Al-hydrotalcite." American Mineralogist **87**(5-6): 623-629.

Kodati, V. R. and A. T. Tu (1990). "Raman spectroscopic identification of cystine-type kidney stone." Applied spectroscopy **44**(5): 837-839.

Kurihara, K., M. Tamura, K.-i. Shohda, T. Toyota, K. Suzuki and T. Sugawara (2011). "Self-reproduction of supramolecular giant vesicles combined with the amplification of encapsulated DNA." Nature chemistry **3**(10): 775-781.

Kuzicheva, E. and M. Simakov (1999). "Abiogenic synthesis of nucleotides in conditions of space flight of the biosputnik “BION-11”." Advances in Space Research **23**(2): 387-391.

Lahav, N., D. White and S. Chang (1978). "Peptide formation in the prebiotic era: thermal condensation of glycine in fluctuating clay environments." Science **201**(4350): 67-69.

Lambert, J.-F. (2008). "Adsorption and polymerization of amino acids on mineral surfaces: a review." Origins of Life and Evolution of Biospheres **38**(3): 211-242.

Martin, W., J. Baross, D. Kelley and M. J. Russell (2008). "Hydrothermal vents and the origin of life." Nature Reviews Microbiology **6**(11): 805-814.

Martin, W. and M. J. Russell (2003). "On the origins of cells: a hypothesis for the evolutionary transitions from abiotic geochemistry to chemoautotrophic prokaryotes, and from prokaryotes to nucleated cells." Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences **358**(1429): 59-85.

Maturana, H. R. and F. J. Varela (1991). Autopoiesis and cognition: The realization of the living, Springer Science & Business Media.

Miller, S. (1987). Which organic compounds could have occurred on the prebiotic earth? Cold Spring Harbor Symposia on Quantitative Biology, Cold Spring Harbor Laboratory Press.

Miller, S. L. (1953). "A production of amino acids under possible primitive earth conditions." Science **117**(3046): 528-529.

Miyata, S. (1980). "Hydrotalcites in relation to composition." Clays Clay Miner **28**(1): 50-56.

Nakayama, H., N. Wada and M. Tsuhako (2004). "Intercalation of amino acids and peptides into Mg–Al layered double hydroxide by reconstruction method." International journal of pharmaceutics **269**: 469-478.

Napier, W. (2004). "A mechanism for interstellar panspermia." Monthly Notices of the Royal Astronomical Society **348**(1): 46-51.

Navarrete, M. E. C. and R. Sprung "PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROTALCITAS Mg/Al/Cr."

Nelson, K. E., M. P. Robertson, M. Levy and S. L. Miller (2001). "Concentration by evaporation and the prebiotic synthesis of cytosine." Origins of Life and Evolution of the Biosphere **31**(3): 221-229.

Newman, S. P., W. Jones, P. O'Connor and D. N. Stamires (2002). "Synthesis of the 3R 2 polytype of a hydrotalcite-like mineral." Journal of Materials Chemistry **12**(2): 153-155.

Nicolis, G. and I. Prigogine (1977). Self-organization in nonequilibrium systems, Wiley, New York.

Nightingale Jr, E. R. (1959). "Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions." The Journal of Physical Chemistry **63**(9): 1381-1387.

Oh, J.-M., S.-Y. Kwak and J.-H. Choy (2006). "Intracrystalline structure of DNA molecules stabilized in the layered double hydroxide." Journal of Physics and Chemistry of Solids **67**(5): 1028-1031.

Oparin, A. I. (1938). "The origin oflife." English translation.

Paecht-Horowitz, M. (1976). "Clays as possible catalysts for peptide formation in the prebiotic era." Origins of life **7**(4): 369-381.

Paulino-Lima, I. G. and C. d. A. S. Lage "Astrobiologia: definiçao, aplicaçoes, perspectivas e panorama brasileiro." Boletim da Sociedade Astronômica Brasileira **29**(1): 14-21.

Pawlukojć, A., J. Leciejewicz, A. J. Ramirez-Cuesta and J. Nowicka-Scheibe (2005). "L-Cysteine: neutron spectroscopy, Raman, IR and ab initio study." Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy **61**: 2474-2481.

Perezgasga, L., A. Negrón-Mendoza, L. De Pablo-Galán and F. Mosqueira (1996). "Studies on the adsorption of nucleic bases and their derivatives on sodium montmorillonite in the context of prebiotic chemistry." Origins of Life and Evolution of Biospheres **26**(3): 365-366.

Perezgasga, L., A. Serrato-Diaz, A. Negron-Mendoza, L. D. P. Gal'N and F. Mosqueira (2005). "Sites of adsorption of adenine, uracil, and their corresponding derivatives on sodium montmorillonite." Origins of Life and Evolution of Biospheres **35**(2): 91-110.

Pew-Research-Center (2012). "The Global Religious Landscape." The Pew Forum on Religion & Public Life. Pew Research Center.

Porter, J. R. (1961). "LOUIS PASTEUR. ACHIEVEMENTS AND DISAPPOINTMENTS, 1861." Bacteriological reviews **25**(4): 389.

Prevot, V., C. Forano, J. Besse and F. Abraham (1998). "Syntheses and thermal and chemical behaviors of tartrate and succinate intercalated Zn3Al and Zn2Cr layered double hydroxides." Inorganic chemistry **37**(17): 4293-4301.

Rasmussen, S., L. Chen, D. Deamer, D. C. Krakauer, N. H. Packard, P. F. Stadler and M. A. Bedau (2004). "Transitions from nonliving to living matter." Science **303**(5660): 963-965.

Raulin-Cerceau, F., M.-C. Maurel and J. Schneider (1998). "From panspermia to bioastronomy, the evolution of the hypothesis of universal life." Origins of Life and Evolution of the Biosphere **28**(4-6): 597-612.

Redi, F. (1996). Esperienze intorno alla generazione degl'insetti, All'insegna della Stella.

Reichle, W. T. (1986). "Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite)." Solid State Ionics **22**: 135-141.

Roll-Hansen, N. (1979). "Experimental method and spontaneous generation: the controversy between Pasteur and Pouchet, 1859-64." Journal of the history of medicine and allied sciences **34**(3): 273.

Rosing, M. T. and R. Frei (2004). "U-rich Archaean sea-floor sediments from Greenland–indications of> 3700 Ma oxygenic photosynthesis." Earth and Planetary Science Letters **217**(3): 237-244.

SAGAN, C. (1977). "Reducing greenhouses and the temperature history of Earth and Mars."

Schopf, J. W. (1993). "Microfossils of the Early Archean Apex chert: new evidence of the antiquity of life." Science **260**(5108): 640-646.

Segré, D., D. Ben-Eli, D. W. Deamer and D. Lancet (2001). "The lipid world." Origins of Life and Evolution of the Biosphere **31**(1-2): 119-145.

Shurvell, H. F. and F. J. Bergin (1989). "Raman spectra of L (+)-glutamic acid and related compounds." Journal of Raman spectroscopy **20**(3): 163-168.

Soffen, G. (1999). "Astrobiology." Advances in Space Research **23**(2): 283-288.

Sun, S.-W., Y.-C. Lin, Y.-M. Weng and M.-J. Chen (2006). "Efficiency improvements on ninhydrin method for amino acid quantification." Journal of food composition and analysis **19**(2): 112-117.

Taylor, H. F. W. (1973). "Crystal structures of some double hydroxide minerals." Mineralogical Magazine **39**(304): 377-389.

Thyveetil, M.-A., P. V. Coveney, H. C. Greenwell and J. L. Suter (2008). "Computer simulation study of the structural stability and materials properties of DNA-intercalated layered double hydroxides." Journal of the American Chemical Society **130**(14): 4742-4756.

van Helmont, J. B. and F. M. Van Helmont (1966). Ortus Medicinae, Id Est Initia Physicae Inaudita: Progressus medicinae novus, In Morborum Ultionem ad Vitam longam, Huguetan.

Wei, M., J. Guo, Z. Shi, Q. Yuan, M. Pu, G. Rao and X. Duan (2007). "Preparation and characterization of l-cystine and l-cysteine intercalated layered double hydroxides." Journal of materials science **42**: 2684-2689.

Wei, M., Z. Shi, D. G. Evans and X. Duan (2006). "Study on the intercalation and interlayer oxidation transformation of L-cysteine in a confined region of layered double hydroxides." Journal of Materials Chemistry **16**: 2102-2109.

Wilkins, J. S. (2004). "Spontaneous Generation and the Origin of Life." The Talk. Origins Archive.

Williams, R., W. P. Jencks and F. H. Westheimer (2004). pKa data compiled by R. Williams.

Wächtershäuser, G. (1988). "Before enzymes and templates: theory of surface metabolism." Microbiological reviews **52**(4): 452.

Wächtershäuser, G. (1988). "Pyrite formation, the first energy source for life: a hypothesis." Systematic and Applied Microbiology **10**(3): 207-210.

Wächtershäuser, G. (1998). "The case for a hyperthermophilic, chemolithoautotrophic origin of life in an iron–sulfur world." Thermophiles: the keys to molecular evolution and the origin of life: 47-57.

Zaia, D. (2004). "A review of adsorption of amino acids on minerals: Was it important for origin of life?" Amino acids **27**(1): 113-118.

Zaia, D. A. (2003). "Da geração espontânea à química prebiótica." Química Nova **26**(2): 260-264.

Zaia, D. A. and C. T. B. Zaia (2006). "Adsorption of amino acids on minerals and the origin of life." Química Nova **29**(4): 786-789.

Zaia, D. A. and C. T. B. Zaia (2008). "Algumas controvérsias sobre a origem da vida." Quim. Nova **31**(6): 1599-1602.

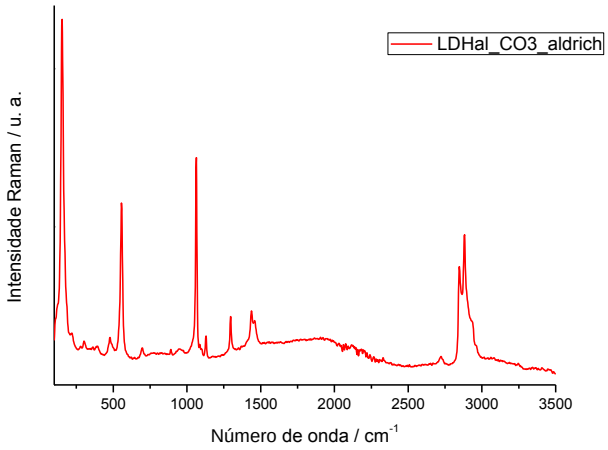
Zaia, D. A., C. T. B. Zaia and H. De Santana (2008). "Which amino acids should be used in prebiotic chemistry studies?" Origins of Life and Evolution of Biospheres **38**(6): 469-488.

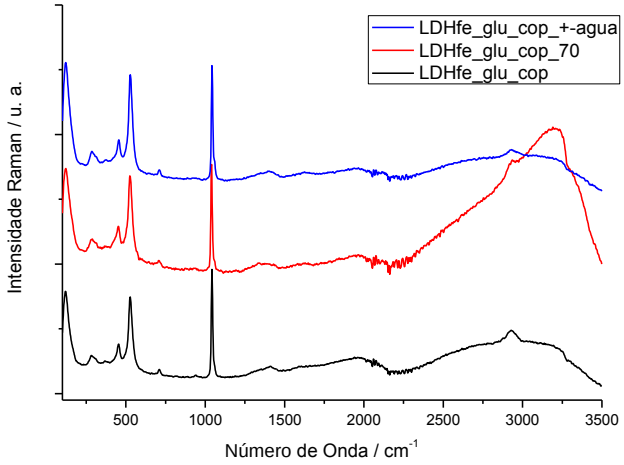
Zaia, D. A. M. (2004). "A origem da vida ea química prebiótica." Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas **25**(1): 3-8.

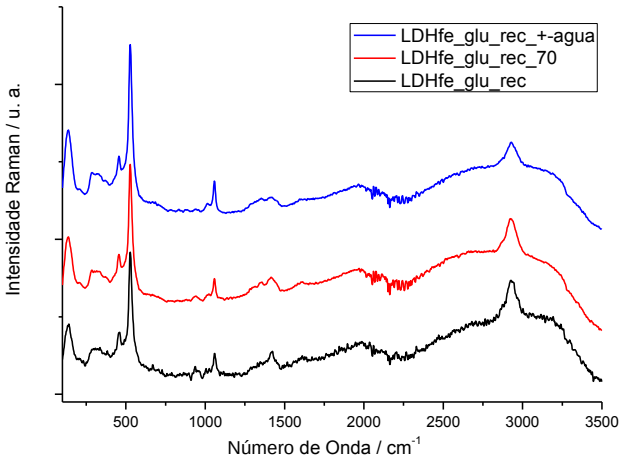
Zaia, D. A. M. (2012). "Adsorption of amino acids and nucleic acid bases onto minerals: a few suggestions for prebiotic chemistry experiments." International Journal of Astrobiology **11**(4): 229-234.

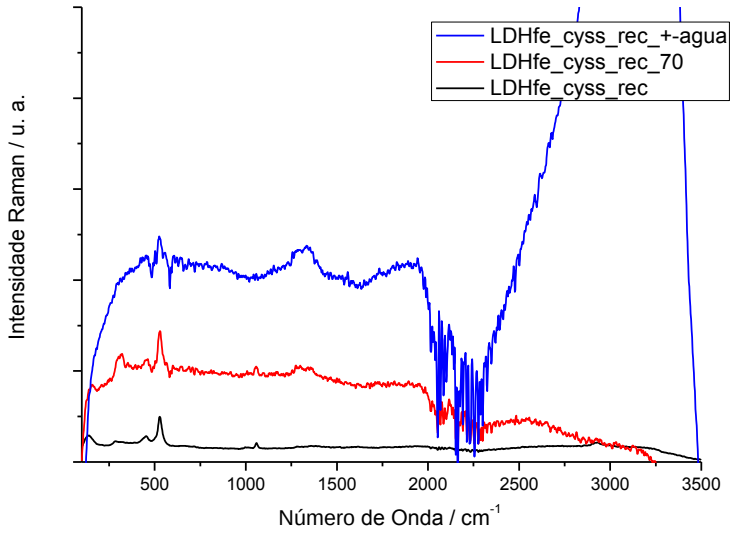
ANEXO

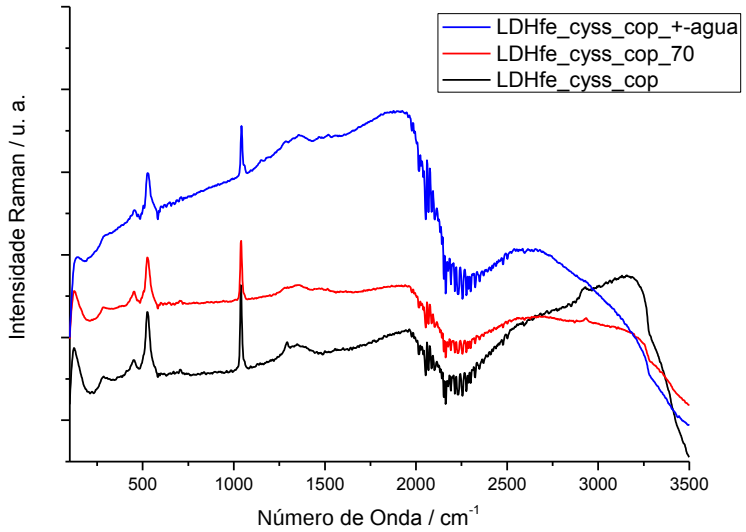
Espectrometria FT-Raman



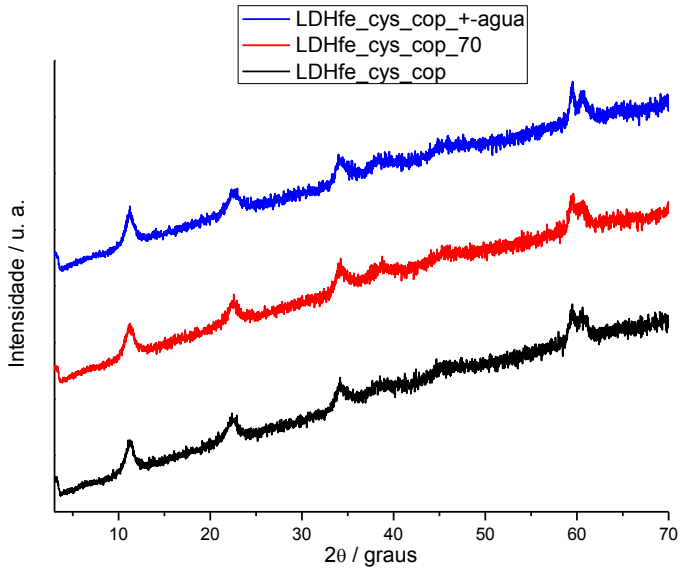


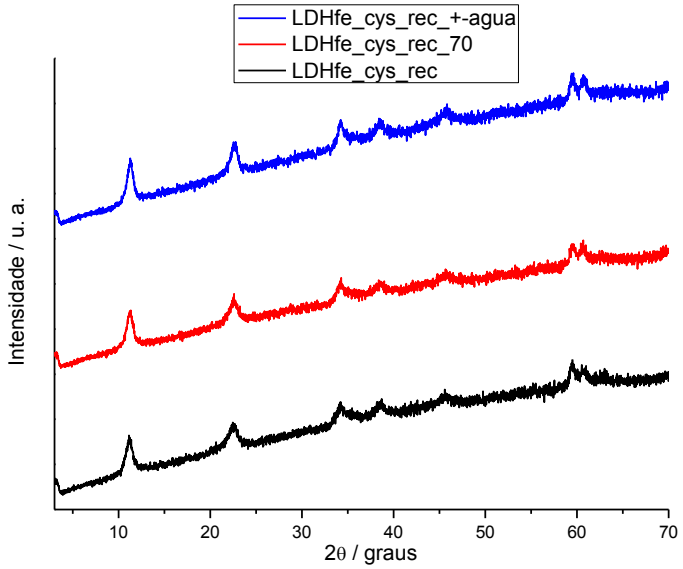


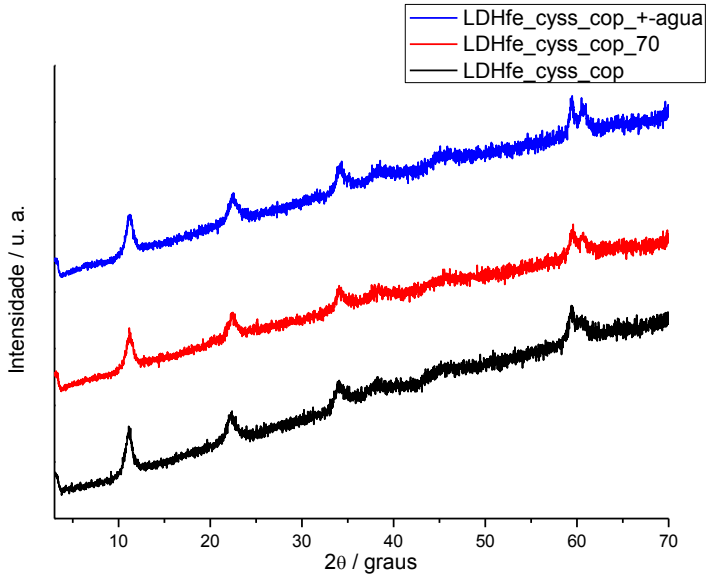

LDHfe_cyss_rec_+-agua
LDHfe_cyss_rec_70
LDHfe_cyss_rec
Intensidade Raman / u. a.
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
Número de Onda / cm-1

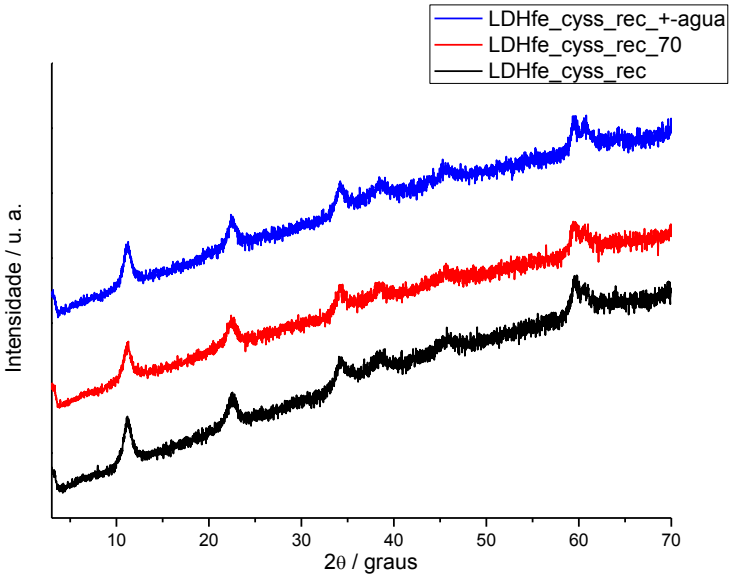

LDHfe_cyss_cop_+-agua
LDHfe_cyss_cop_70
LDHfe_cyss_cop
Intensidade Raman / u. a.
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
Número de Onda / cm-1

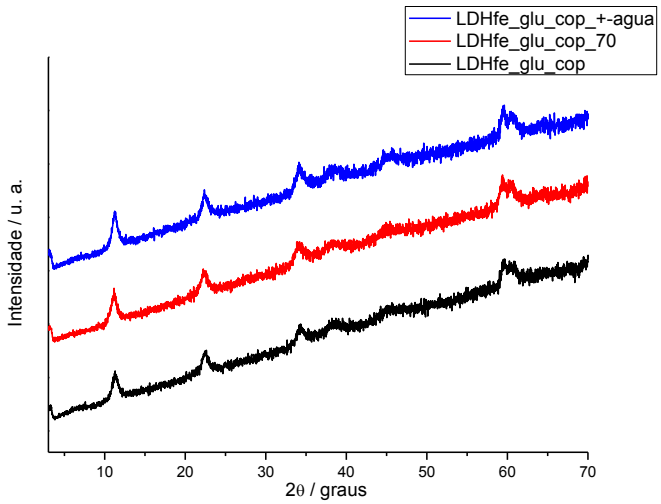
Difração de raios X

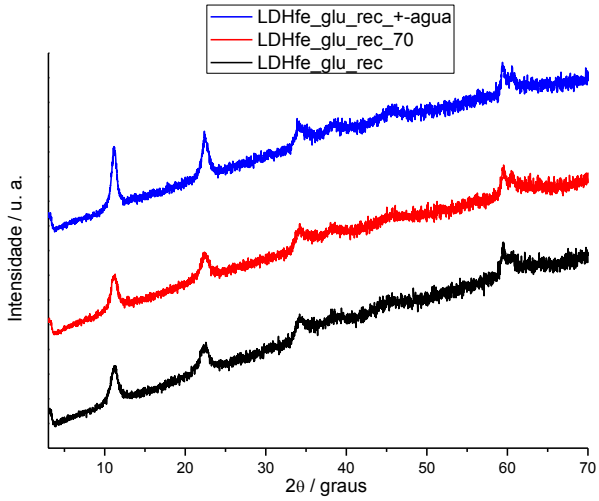




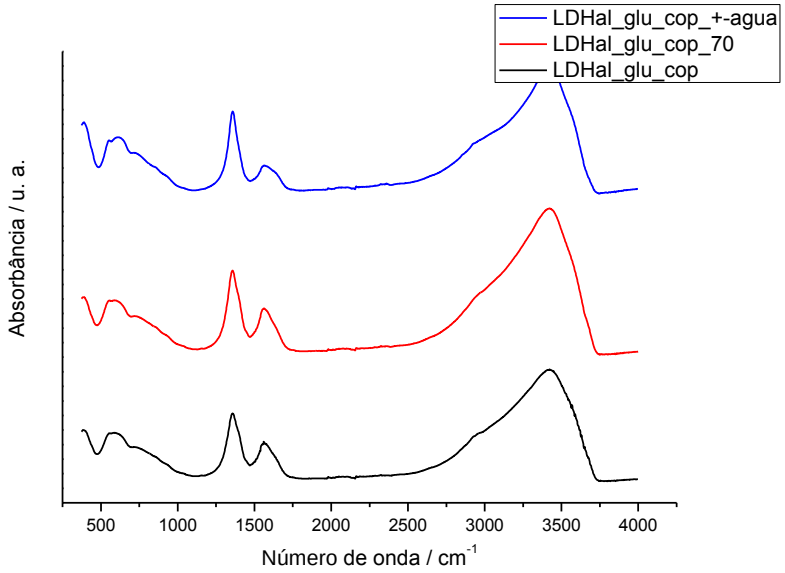


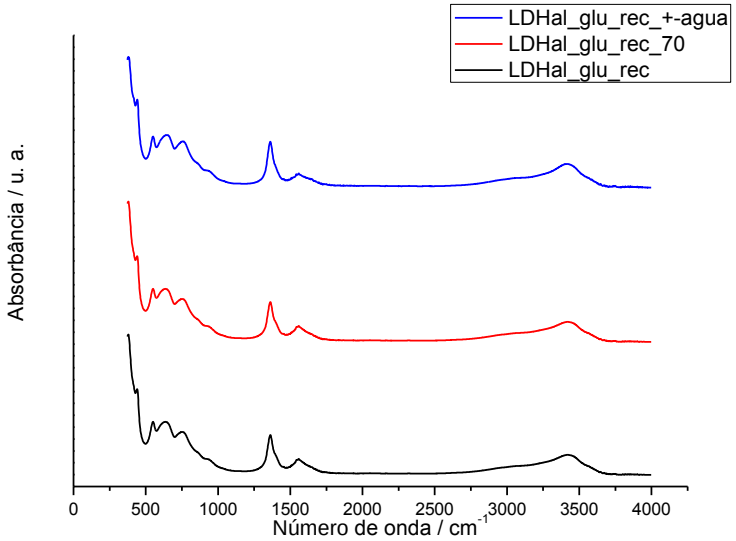

LDHfe_cyss_rec_+-agua
LDHfe_cyss_rec_70
LDHfe_cyss_rec
Intensidade / u. a.
10
20
30
40
50
60
70
2θ / graus

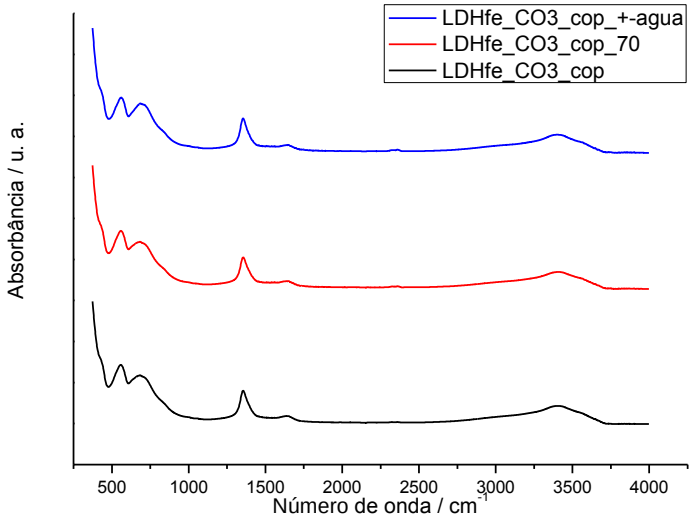

LDHfe_glu_cop_+-agua
LDHfe_glu_cop_70
LDHfe_glu_cop
Intensidade / u. a.
10
20
30
40
50
60
70
2θ / graus

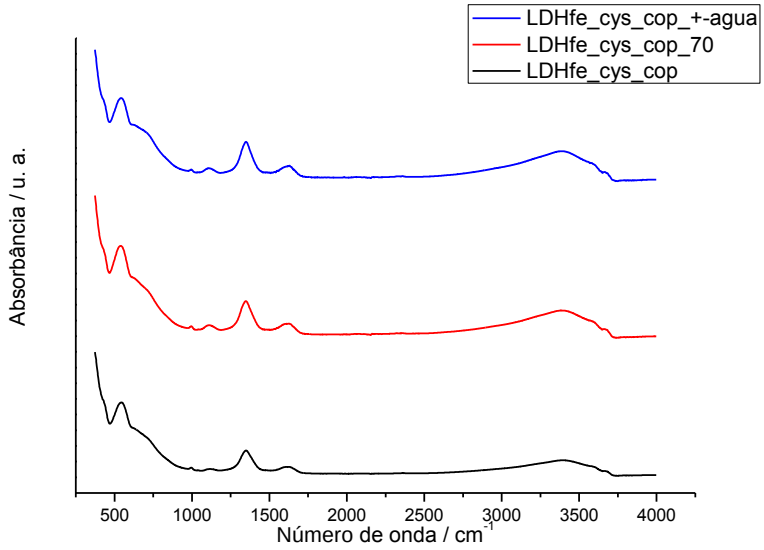

LDHfe_glu_rec_+-agua
LDHfe_glu_rec_70
LDHfe_glu_rec
Intensidade / u. a.
10
20
30
40
50
60
70
2θ / graus

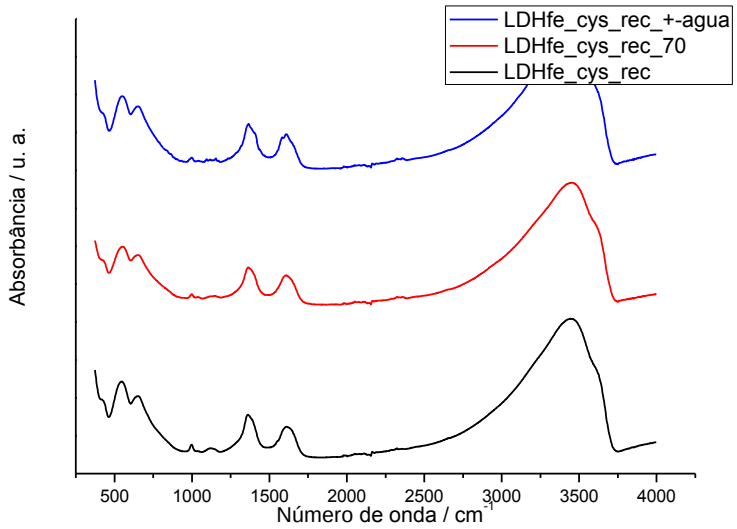
Espectrometria FTIR

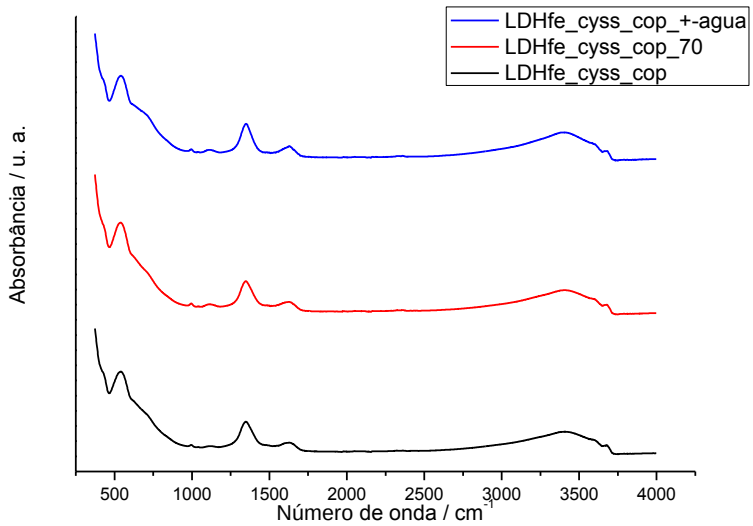


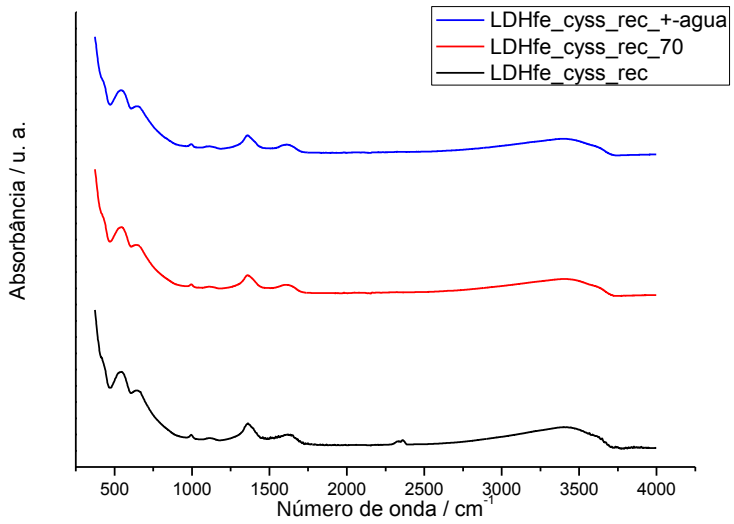


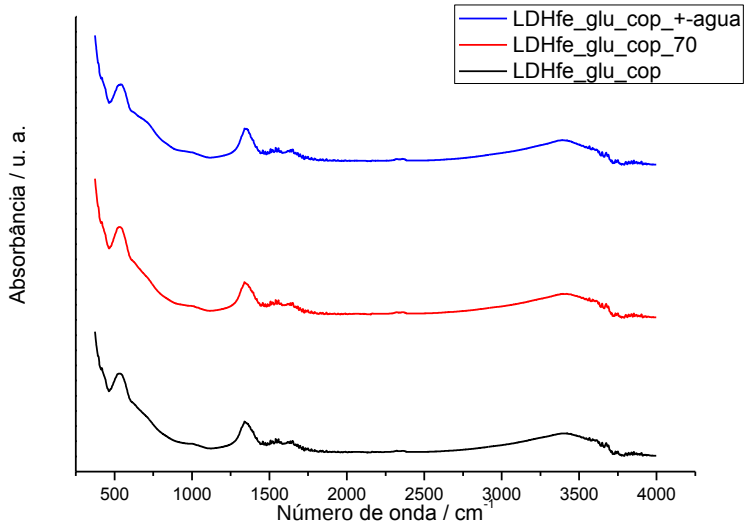


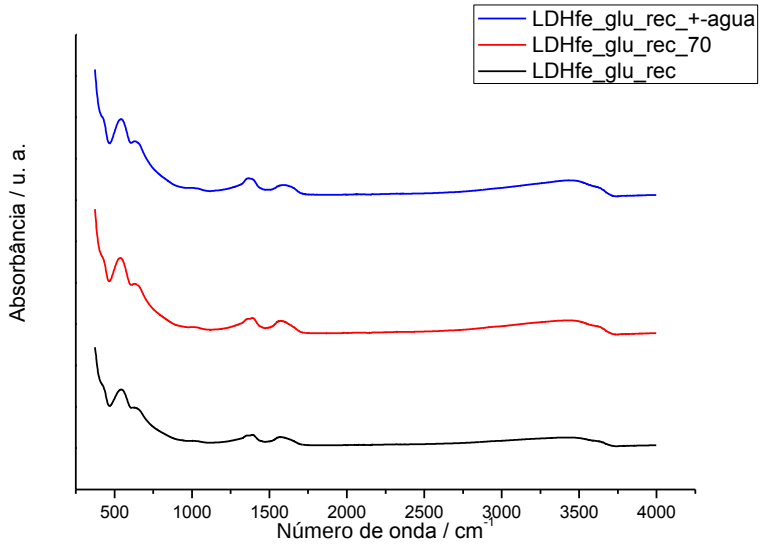

LDHfe_cys_cop_+-agua
LDHfe_cys_cop_70
LDHfe_cys_cop
Absorbância / u. a.
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
4000
Número de onda / cm-1

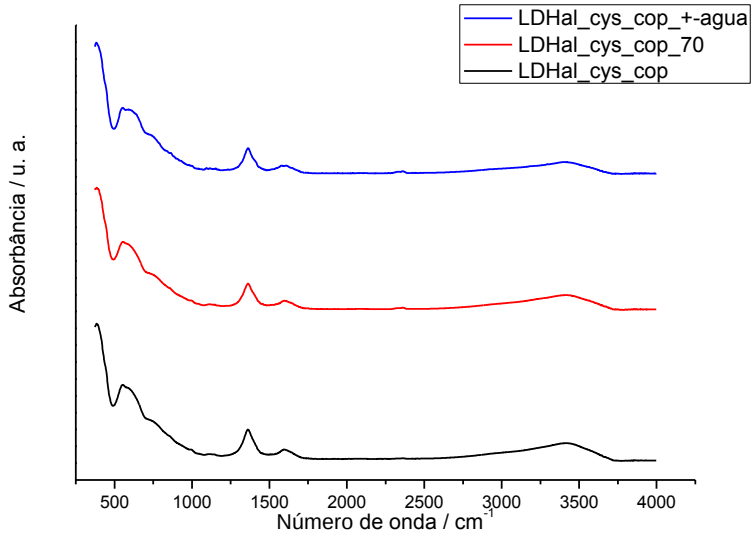

LDHfe_cys_rec_+-agua
LDHfe_cys_rec_70
LDHfe_cys_rec
Absorbância / u. a.
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
4000
Número de onda / cm-1

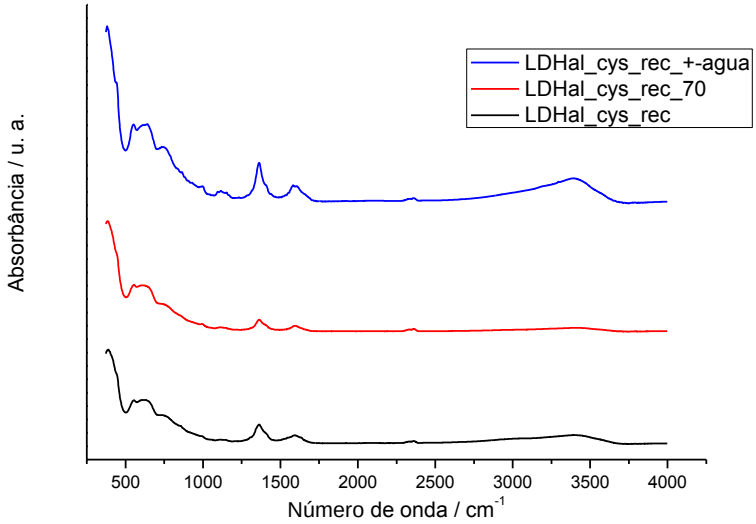

LDHfe_cyss_cop_+-agua
LDHfe_cyss_cop_70
LDHfe_cyss_cop
Absorbância / u. a.
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
4000
Número de onda / cm-1

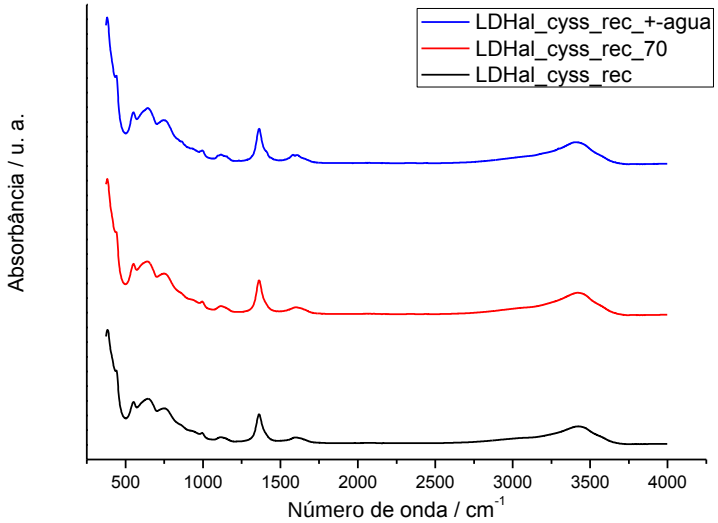

LDHfe_cyss_rec_+-agua
LDHfe_cyss_rec_70
LDHfe_cyss_rec
Absorbância / u. a.
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
4000
Número de onda / cm-1


LDHfe_glu_cop_+-agua
LDHfe_glu_cop_70
LDHfe_glu_cop
Absorbância / u. a.
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
4000
Número de onda / cm-1


LDHfe_glu_rec_+-agua
LDHfe_glu_rec_70
LDHfe_glu_rec
Absorbância / u. a.
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
4000
Número de onda / cm-1


LDHal_cys_cop_+-agua
LDHal_cys_cop_70
LDHal_cys_cop
Absorbância / u. a.
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
4000
Número de onda / cm-1


LDHal_cys_rec_+-agua
LDHal_cys_rec_70
LDHal_cys_rec
Absorbância / u. a.
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
4000
Número de onda / cm-1


LDHal_cyss_rec_+-agua
LDHal_cyss_rec_70
LDHal_cyss_rec
Absorbância / u. a.
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
4000
Número de onda / cm-1