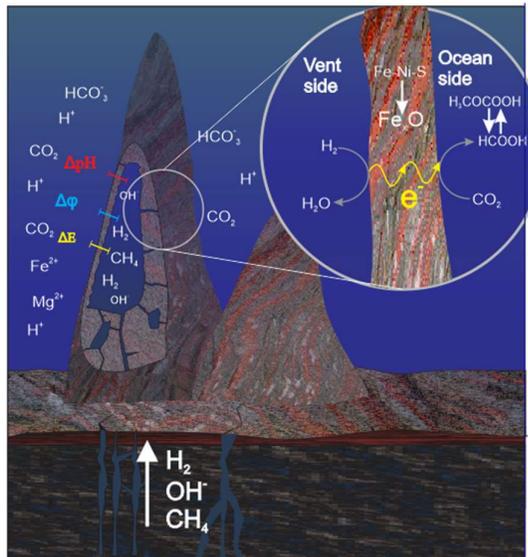


Thiago Altair Ferreira

**ELETROCHEMICAL ASPECTS OF MODELS OF CARBON-FIXATION
FOR THE EMERGENCE OF LIFE ON EARLY EARTH**



São Carlos

Junho de 2023

Resumo

FERREIRA, Thiago Altair. ELETROCHEMICAL ASPECTS OF MODELS OF CARBON-FIXATION FOR THE EMERGENCE OF LIFE ON EARLY EARTH. 2023. Tese (Doutorado em Ciências. Área de concentração: Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

Os sistemas vivos apresentam, de modo geral, certa especificidade cinética e termodinâmica nos seus processos vitais. Universalmente, a força motriz de gradientes quimiosmóticos e eletroquímicos naturais em células são acoplados a diversas vias metabólicas por sistemas enzimáticos. Dada esta característica, há o chamado modelo das fontes hidrotermais alcalinas para a emergência da vida na Terra primitiva. Neste, é defendido que a especificidade citada pode ter análogos em sistemas geológicos, as fontes hidrotermais alcalinas (FHA), cujo arranjo de componentes minerais e parâmetros físico-químico pode ter sido o requisito para a emergência dos mecanismos da vida na Terra prebiótica. Propomos, portanto o estudo eletroquímico desta hipótese para a emergência da vida. O trabalho se foca no conceito da interface entre fonte hidrotermal e o oceano primitivo, e na redução de CO₂ conforme modelos de transdução pela via de acetil-CoA (Wood-Ljungdahl, WL), uma via universalmente presente no genoma dos seres vivos conhecidos. Para este estudo, abordamos o uso de minerais de ferro, de estrutura similar a sítios ativos de enzimas, em condições de gradientes eletroquímicos, de temperatura e pH, condição característica da interface geológica citada. Foi primeiramente realizada uma revisão da literatura do modelo FHA focando em trabalhos experimentais e nas principais questões sobre emergência da vida que o modelo busca responder. Desenvolvemos, então, protocolos experimentais detalhados e reprodutíveis que serviram para obtermos resultados e abrem para trabalhos futuros que visem explorar novas propostas que vêm sendo apresentadas na literatura da área. Obtivemos resultados experimentais usando de técnicas como a voltametria cíclica e de espectroscopia de impedância eletroquímica. A partir destas, tivemos informações sobre a estabilidade e atividade de diferentes minerais de ferro, apresentados em trabalhos na literatura no contexto do modelo das FHA, para formação de intermediários da via WL. Os resultados também abrem para estudo do mecanismo de transferência eletrônica que pode ter se dado naquela interface e pode ter envolvido diferentes fases de minerais de ferro.

Palavras-chave: Origem da vida, Transdução, Eletroquímica, eletrocatalise, protometabolismo, fontes hidrotermais alcalinas.

Abstract

FERREIRA, Thiago Altair. ELETROCHEMICAL ASPECTS OF MODELS OF CARBON-FIXATION FOR THE EMERGENCE OF LIFE ON EARLY EARTH. 2023. Tese (Doutorado em Ciências. Área de concentração: Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

Living systems generally exhibit a certain kinetic and thermodynamic specificity in their vital processes. Universally, the driving force of natural chemiosmotic and electrochemical gradients in cells are coupled to diverse metabolic pathways by enzymatic systems. Considering this characteristic, there is the so-called alkaline hydrothermal vents model for the emergence of life on the early Earth. According to that hypothesis, the cited specificity may have analogues in geological systems, the alkaline hydrothermal vents (AHVs), whose arrangement of mineral components and physicochemical parameters may have been the requirement for the emergence of mechanisms of life on the prebiotic Earth. We, therefore, propose the electrochemical study of that model for the emergence of life. This work focuses on the concept of the interface between hydrothermal vent and the early ocean, and the CO₂ reduction according to transduction models based on the acetyl-CoA (Wood-Ljungdahl, WL) pathway, which is universally present in the genome of known living things. For this study, we approached the use of iron minerals, similar in structure to enzyme active sites, under conditions of electrochemical, temperature, and pH gradients, typical condition of the aforementioned geological interface. We first conducted a literature review of the AHV model focusing on experimental work and on the main questions about emergence of life that the model currently seeks to answer. We then developed detailed and reproducible experimental protocols that served to obtain results and open for future work aimed at exploring new proposals that have been presented in the literature of the area. We obtained experimental results using techniques such as cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. From these, we had information about the stability and activity of different iron

minerals, presented in the literature in the context of the AHV model, for the formation of intermediates of the WL pathway. The results also open for study of the electron transfer mechanism that may have taken place at that interface and may have involved different phases of iron minerals.

Keywords: Origins of life, Transduction, Electrochemistry, electrocatalysis, protometabolism, alkaline hydrothermal vents.