ADSORÇÃO DE COMPOSTOS PREBIÓTICOS EM MONTMORILONITA: ESTUDOS DAS INTERAÇÕES DE AMINOÁCIDOS EM SUPERFÍCIES MINERAIS NO CONTEXTO DA ORIGEM DA VIDA

Manuela de Menezes Ridolfi (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Denys Marcel de Moraes Fertonani (PG), Andrelson Wellington Rinaldi (Orientador). E-mail: awrinaldi@uem.br

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Maringá, PR.

Área e subárea do conhecimento: Química / Físico-Química Inorgânica

Palavras-chave: Adsorção; Materiais Adsortivos; Química Prebiótica;

RESUMO

Este estudo investigou a adsorção dos aminoácidos alanina, arginina e histidina em bentonita (rica em montmorilonita) sob valores de pH 3,0, 5,0 e 7,0, simulando condições de química prebiótica. O mineral foi lavado e ativado com NaCl, e os testes de adsorção foram realizados por 24 h a 25 °C. No entanto, as análises por UHPLC-QTOF-MS/MS foram inconclusivas pois os compostos não puderam ser detectados devido à baixa eficiência de ionização do método analítico empregado. Não sendo possível confirmar se a adsorção ocorreu ou mensurar a influência do pH, indicando a necessidade de ajustes e otimizações instrumentais no método de análise.

INTRODUÇÃO

A investigação sobre a emergência da vida na Terra primitiva sugere que superfícies minerais desempenharam um papel crucial ao concentrar e proteger biomoléculas solúveis, como os aminoácidos, superando o desafio de sua diluição em oceanos primordiais (Hazen, 2005; Ferris, 2006). Nesse cenário, a montmorilonita — principal constituinte da rocha argilosa bentonita usada neste estudo — destaca-se como suporte físico e catalisador devido à sua alta área superficial, carga líquida negativa e capacidade de troca iônica (Ferris, 2006; Ertem, 2004).

Neste contexto, o presente trabalho objetiva realizar estudos iniciais de adsorção de aminoácidos em bentonita, visto que essa é a primeira etapa e a mais importante de uma variedade de reações conseguintes fundamentais neste contexto da Terra primitiva. (Millman et al., 2024)

Para a realização deste estudo, a escolha dos aminoácidos alanina, arginina e histidina decorreu de suas significativas recorrências em trabalhos sobre química prebiótica, garantindo confiabilidade no respaldo teórico para a realização dos testes de adsorção. A seleção dos aminoácidos também foi baseada nas suas diferentes

características ácido-base, ocasionando em distintos comportamentos de interação com a montmorilonita. (Millman et al., 2024; Samulewski; Guimarães; Zaia, 2021).

Contudo, o projeto se propõe a contribuir para uma introdução à pesquisa experimental em química prebiótica. A partir da construção de curvas de calibração para cada aminoácido em diferentes valores de pH, foram determinadas as concentrações das soluções de aminoácidos após o processo de adsorção com amostras de bentonita previamente tratadas e ativadas. A comparação dessas concentrações com os valores iniciais permitiu quantificar os aminoácidos adsorvidos e avaliar a influência do pH sobre o processo de adsorção. (Farias et al., 2014).

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a limpeza da argila, 405,0 g de bentonita bruta foram trituradas em um moinho de facas e homogeneizadas manualmente com a adição de 1,0 L de água destilada, permanecendo posteriormente em repouso por 24 h para a decantação. O sobrenadante foi descartado e mais 1,0 L de água destilada foi adicionado repetindo o processo até o total de 4 lavagens. Em seguida, o material foi seco em estufa por 120 h sob temperatura de 90° C.

Para a ativação da bentonita 100,0 mL de solução de NaCl 1,0 mol/L foram adicionados em uma amostra de 10,0 g, e a solução agitada por 24 h. Em seguida, a mistura foi filtrada e mais 100,0 mL da solução de NaCl foram adicionados. Esse processo foi repetido três vezes. Na quarta vez, a bentonita foi lavada várias vezes com água Mili-Q durante a filtração a vácuo até a ausência de íons cloretos. Para a averiguar a presença desse composto foi realizado testes com nitrato de prata até a solução permanecer límpida. A argila tratada foi então inserida na estufa a 90° por 72 h.

Para a construção da curva de calibração foram preparadas três soluções-estoque de 100 mL com concentração de 100 mg/L, sendo uma para cada aminoácido: alanina, arginina e histidina. A partir da diluição dessas soluções, foram preparadas soluções de 30 mL contendo os três aminoácidos em concentrações iguais de 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e 10,0 mg/L, nos valores de pH de 3,0; 5,0 e 7,0. Cada condição foi preparada em duplicata, totalizando trinta soluções. Dessa forma, foram construídas, por espectrometria de massas, curvas de calibração com cinco pontos em duplicata para cada aminoácido, em três diferentes valores de pH.

Quantificação indireta dos aminoácidos adsorvidos

Para o preparo das amostras destinadas ao estudo de adsorção, as soluções-estoque foram diluídas para o preparo de três soluções de 200 mL e concentração de 10 mg/L para cada aminoácido. As soluções foram fracionadas para o ajuste do pH em 3,0; 5,0 e 7,0, totalizando nove soluções ao todo. Para cada pH, foram preparadas três soluções de 20 mL: uma duplicata com a adição de 10,0 mg de bentonita e uma solução sem o material adsorvente para o controle. Deste modo, foram obtidas nove soluções para cada aminoácido, que foram submetidas ao banho

Dubnoff por 24 h à temperatura constante de 25 °C, e em seguidas, filtradas. Para a quantificação dos aminoácidos adsorvidos, os filtrados foram analisados por espectrometria de massas, e suas concentrações foram determinadas a partir das curvas de calibração de cada aminoácido nos diferentes valores de pH. A partir da concentração inicial de cada aminoácido, determinada antes do processo de adsorção, calculou-se a concentração de aminoácido adsorvido pela diferença entre as concentrações inicial e final.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise realizada por UHPLC-QTOF-MS/MS (Bruker, Darmstadt, Alemanha) não apresentou os íons esperados para a identificação dos aminoácidos de interesse, possivelmente devido à ausência ou baixa eficiência de ionização nas condições analíticas empregadas. Dessa forma, os resultados obtidos não foram suficientes para a detecção e identificação dos compostos-alvo. Ressalta-se que o método analítico encontra-se em fase de desenvolvimento e otimização, sendo necessários ajustes nas condições de ionização e separação cromatográfica para obtenção de resultados satisfatórios.

A Figura 1 apresenta o Espectro de massas de uma solução de aminoácidos, apresentando os principais íons detectados em função da razão massa/carga (m/z). Verifica-se a ausência dos íons que identificam os aminoácidos.

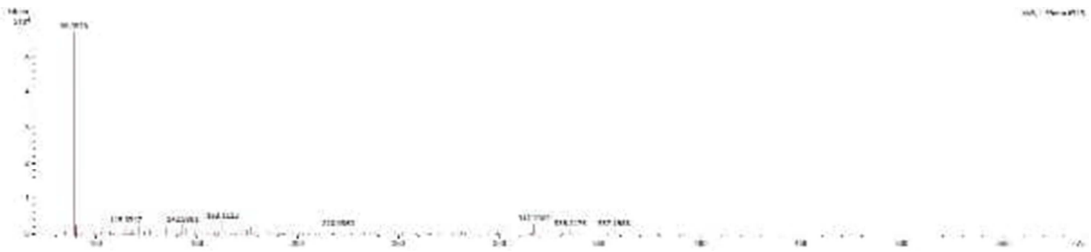


Figura 1 – Espectro de massas de uma solução de aminoácidos, apresentando os principais íons detectados em função da razão massa/carga (m/z).

A Figura 2 ilustra o cromatograma do pico base (BPC) da solução de aminoácido obtido por espectrometria de massas, evidenciando a variação da intensidade dos íons detectados ao longo do tempo de análise.

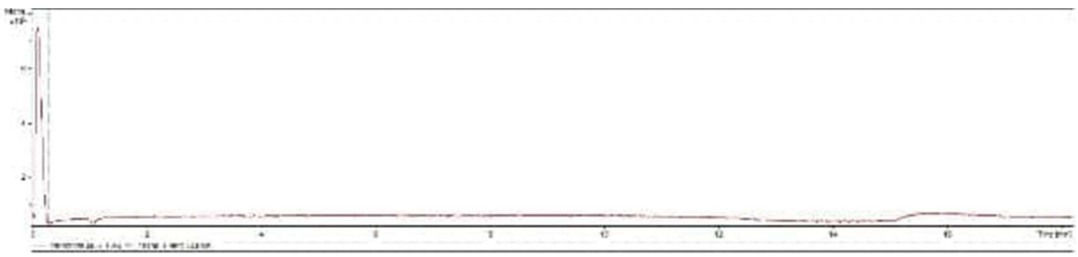


Figura 2 – Cromatograma do pico base (BPC) da solução de aminoácido obtido por espectrometria de massas.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos foram inconclusivos para a identificação e quantificação dos aminoácidos alanina, arginina e histidina nas amostras analisadas por espectrometria de massas. Não foi possível determinar, até o presente momento, a ocorrência da adsorção dos aminoácidos pela bentonita, nem avaliar a influência do pH sobre o processo. Deste modo, ajustes foram realizados nas condições experimentais e/ou instrumentais visando a continuidade do estudo. Apesar da ausência de resultados conclusivos, o trabalho possibilitou a aplicação de procedimentos experimentais visando investigar uma tese amplamente difundida no contexto da química prebiótica.

AGRADECIMENTOS

Presto os agradecimentos à Fundação Araucária e ao CNPq pelo apoio financeiro, à Universidade Estadual de Maringá (UEM), ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) e ao Grupo Rinaldi Research Group.

REFERÊNCIAS

ERTEM, G. Montmorillonite, oligonucleotides, RNA and origin of life. **Origins of Life and Evolution of the Biosphere**, v. 34, n. 6, p. 549–570, 2004. DOI: 10.1023/B:ORIG.0000043130.49790.A7.

FARIAS, A. P. S. F.; TADAYOZZI, Y. S.; CARNEIRO, C. E. A.; ZAIA, D. A. M. Salinity and pH affect Na^{+}-montmorillonite dissolution and amino acid adsorption: a prebiotic chemistry study. **International Journal of Astrobiology**, v. 13, n. 3, p. 259–270, 2014. DOI: 10.1017/S1473550414000044.

FERRIS, J. P. Montmorillonite-catalysed formation of RNA oligomers: the possible role of catalysis in the origins of life. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 361, n. 1474, p. 1777–1786, 2006. DOI: 10.1098/rstb.2006.1903.

HAZEN, R. M. *Genesis: the scientific quest for life's origin*. Washington, DC: Joseph Henry Press, 2005. DOI: 10.17226/10753.

MILLMAN, E.; CHATTERJEE, A.; PARKER, K. M.; CATALANO, J. G. Cation exchange to montmorillonite induces selective adsorption of amino acids. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 372, p. 181–195, 2024. DOI: 10.1016/j.gca.2024.02.020.

SAMULEWSKI, R. B.; GUIMARÃES, R. T. D.; ZAIA, D. A. M. Histidine adsorption onto modified montmorillonite under prebiotic chemistry conditions: a thermodynamic and kinetic study. **International Journal of Astrobiology**, v. 20, n. 1, p. 81–92, 2021. DOI: 10.1017/S1473550420000373.