



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Química

LUIZ GUSTAVO DE FREITAS BORGES

Investigação de fontes hidrotermais alcalinas primitivas e sua correlação com processos químicos prebióticos e origem da vida na Terra Primitiva

Investigation of primitive alkaline hydrothermal vents and their correlation with prebiotic chemical processes and the origin of life in Primitive Earth

Campinas

2021

LUIZ GUSTAVO DE FREITAS BORGES

Investigação de fontes hidrotermais alcalinas primitivas e sua correlação com processos químicos prebióticos e origem da vida na Terra Primitiva

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Dr. Raphael Soeiro Suppino

Coorientadores: Dr. Douglas Galante e Dr^a. Cristiane Barbieri Rodella

ESTA DISSERTAÇÃO CORRESPONDE À
VERSAO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELO ALUNO LUIZ GUSTAVO DE
FREITAS BORGES E ORIENTADA PELO PROF.
Dr. RAPHAEL SOEIRO SUPPINO

Campinas

2021

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

B644i Borges, Luiz Gustavo de Freitas, 1993-
Investigação de fontes hidrotermais alcalinas primitivas e sua correlação com processos químicos prebióticos e origem da vida na Terra Primitiva / Luiz Gustavo de Freitas Borges. – Campinas, SP : [s.n.], 2021.

Orientador: Raphael Soeiro Suppino.
Coorientadores: Douglas Galante e Cristiane Barbieri Rodella.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Química da água. 2. Vida - Origem. 3. Geoquímica. I. Suppino, Raphael Soeiro, 1984-. II. Galante, Douglas, 1982-. III. Rodella, Cristiane Barbieri, 1971-. IV. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. V. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Investigation of primitive alkaline hydrothermal vents and their correlation with prebiotic chemical processes and the origin of life in Primitive Earth

Palavras-chave em inglês:

Water chemistry

Life - Origin

Geochemistry

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Raphael Soeiro Suppino [Orientador]

Italo Odone Mazali

Flávia Callefo

Data de defesa: 16-12-2021

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: 0000-0002-0988-9665

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/1968364727860425>

Folha de Aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado defendida por **LUIZ GUSTAVO DE FREITAS BORGES** e aprovada em 16 de dezembro de 2021 pela Comissão Examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Raphael Soeiro Suppino – Presidente e Orientador
FEQ/ UNICAMP
Videoconferência

Dra. Flávia Callefo
Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
Videoconferência

Prof. Dr. Italo Odone Mazali
IQ/ UNICAMP
Videoconferência

A ATA da Defesa, assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no SIGA / Sistema de Fluxo de Dissertação / Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família: meus pais Luiz Padilha Borges e Marli Alves de Freitas Borges. À minha amiga Letícia Falcão, a qual sempre esteve ao meu lado incentivando e dando o conforto nas horas necessárias.

Ao Dr. Raphael Soeiro Suppino pela orientação e paciência nesta jornada, além de contribuir imensamente para minha formação.

Ao Dr. Douglas Galante pelo apoio e extrema confiança.

À Dr. Cristiane Barbieri Rodela pela orientação e experiência, a qual permitiu a realização do presente trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) bolsa processo nº 134170/2019-9.

RESUMO

A elevada concentração de metano e outros hidrocarbonetos encontrados nos fluídos exalados do Sítio Hidrotermal de *Lost City* ainda é motivo de debate no meio científico, já que tal sítio apresenta condições amenas de temperatura e pressão (~90 °C e 80 bar). Uma parte da formação de tais hidrocarbonetos é atribuída às reações do tipo *Fischer-Tropsch* induzida pela interação de moléculas de hidrogênio com dióxido de carbono dissolvidas no oceano na presença de estruturas naturais contendo ferro e níquel. No caso do Sítio Hidrotermal de *Lost City*, tais estruturas são constituídas primariamente por carbonato de cálcio (CaCO_3). Levando em consideração o contexto apresentado, o presente trabalho teve como objetivo principal desenvolver um método de síntese para a mimetização de estruturas análogas às encontradas em *Lost City* e avaliar o potencial de redução de níquel e ferro suportados em carbonato de cálcio em atmosfera de hidrogênio. A simulação das estruturas encontradas em *Lost City* foi caracterizada por microtomografia de raios X e espectroscopia Raman. A estrutura sintetizada apresentou uma fina membrana permeável e um interior poroso. Tais características sugerem que as reações prebióticas catalisadas por materiais reativos no interior dos poros, podem atuar como ambientes propícios para a formação de produtos orgânicos. Para avaliar a capacidade de redução de ferro e níquel suportados em carbonato de cálcio, utilizou-se a técnica de Redução a Temperatura Programada (TPR- H_2) e dois métodos de síntese foram escolhidos para os catalisadores: impregnação via úmida (UM) e síntese em reator batelada (BA). O suporte foi sintetizado em reator batelada (80 bar e 90°C por 3 horas) e apresentou tanto a fase aragonita como calcita. No total, foram feitas 6 amostras com diferentes teores de ferro e níquel impregnados na superfície de CaCO_3 : 2,5% Ni (BA), 2,5% Fe (BA), 2,5% Ni (UM), 2,5% Fe (UM), 2,5% Ni/Fe (BA) e 2,5% Ni/Fe (UM). O método de síntese afetou diretamente a quantidade de metal depositado, sendo que os catalisadores sintetizados via reator batelada, mostram quantidades de ferro e níquel menores que as nominais (valores obtidos por espectroscopia de energia dispersiva de raios X - EDS). O material que apresentou um consumo inicial de hidrogênio em uma menor temperatura foi o 2,5% Ni/Fe (UM) (233 °C). As temperaturas de redução apresentadas pelos catalisadores se encontram acima da temperatura média de *Lost City*, deste modo, sugere-se que tais metais não são ativos em tais condições.

Palavras-chave: Lost City; Ambiente alcalinos; Fontes Hidrotermais Alcalinas.

Abstract

The high concentration of methane and other hydrocarbons found in the exhaled fluids of the *Lost City* Hydrothermal Site is still a matter of debate in the scientific community due to its mild conditions of temperature and pressure (~90 °C and 80 bar). Part of the formation of such hydrocarbons is attributed to *Fischer-Tropsch*-type reactions induced by the interaction of hydrogen molecules with carbon dioxide dissolved in the ocean in the presence of natural structures containing iron and nickel on its surface. In the case of *Lost City* Hydrothermal Site, such structures are primarily constituted by calcium carbonate (CaCO₃). Considering such context, the present work had the main objective of developing a method of synthesis to mimic structures analogous to those found in *Lost City* and to evaluate the potential of reduction of nickel and iron supported on calcium carbonate in presence of a hydrogenated atmosphere. The simulation of structures found in *Lost City* was characterized by X-ray microtomography and Raman spectroscopy. The synthesized structure showed a thin permeable membrane and a porous interior. These characteristics suggest that prebiotic reactions catalyzed by reactive materials inside the pores could act as favorable environments for the formation of organic products. To evaluate the ability to reduce iron and nickel supported on calcium carbonate, the Temperature Programmed Reduction technique (TPR-H₂) was used and two synthesis methods were chosen for the catalysts: wet impregnation (UM) and synthesis in batch reactor (BA). The support was synthesized in a batch reactor (80 bar and 90°C for 3 hours) and presented both the Aragonite and Calcite phases. In total, 6 samples were taken with different contents of iron and nickel impregnated on the CaCO₃ surface: 2.5% Ni (BA), 2.5% Fe (BA), 2.5% Ni (UM), 2.5 % Fe (UM), 2.5% Ni/Fe (BA) and 2.5% Ni/Fe (UM). The synthesis method directly affected the amount of deposited metal, and the catalysts synthesized via batch reactor, show amounts of iron and nickel lower than the nominal (values obtained by energy dispersive X-ray spectroscopy - EDS) The catalyst that presented an initial hydrogen consumption at a lower temperature was 2.5% Ni/Fe (UM) (233 °C). The reduction temperatures presented by the catalysts are above the average temperature found in *Lost City*, which suggested that such metals are not active at those conditions.

Keywords: *Lost City*; Alkaline environment; Alkaline hydrothermal vents.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática das principais teorias para a emergência da vida na Terra.	18
Figura 2 - Representação de uma fonte hidrotermal primitiva em um ambiente hidrotermal alcalino.	26
Figura 3 - Estruturas carbonáceas presentes em Lost City, fotografadas por expedição marítima realizada em 2001.	28
Figura 4 - Geolocalização do sítio de Lost City.	29
Figura 5 - Desenho esquemático do sítio hidrotermal de Lost City (BRADLEY, 2009).	30
Figura 6 - Modelo proposto para o crescimento das estruturas carbonáceas presentes em Lost City.	31
Figura 7 – Imagens de amostras retiradas do sítio de Lost City. A – rocha carbonácea ativa rica em aragonita. B – ampliação de uma área de A destacando o crescimento contínuo e frágil, tão característico da aragonita/calcita/brucita. C- micrografia de uma amostra, retirada de uma região ativa, evidenciando o crescimento difuso de carbonatos de modo a proporcionar a formação de dutos porosos	32
Figura 8 - Intervalos de composições isotópicas para o metano obtidos de diferentes origens.	35
Figura 9 - Padrão isotópico de carbono presente em Lost City.	36
Figura 10 - Condutividade em função do tempo para a precipitação de carbonato de cálcio via rota sólido-líquido-gás.	41
Figura 11 - Concentração de íons cálcio em função do tempo para a precipitação de carbonato de cálcio via rota sólido-líquido-gás.	42
Figura 12 - Micrografia de grãos de calcita.	44
Figura 13 - Microestrutura da aragonita.	45
Figura 14 - Microestrutura comum para a vaterita.	47
Figura 15 - Solubilidade do carbonato de cálcio em função do pH do meio.	54
Figura 16 - Perfil de TPR do carbonato de cálcio para diferentes catalisadores.	58

Figura 17 - Aparato experimental utilização para o crescimento das chaminés em ambientes hidrotermais.	63
Figura 18 - Chaminé precipitada embutida em resina epóxi.	65
Figura 19 - Isotermas de adsorção/dessorção para as amostras sintetizadas via úmida e em batelada.....	71
Figura 20 - Espectro de FT-IR obtido em análise do suporte.	72
Figura 21 - Espectros de FT-IR obtidos após a impregnação dos metais.	73
Figura 22 - Difratoograma obtido para suporte sintetizado em reator batelada.....	74
Figura 23 - Difratoogramas obtidos para os catalisadores suportados sintetizados via úmida e em reator batelada.....	75
Figura 24 - Análise termogravimétrica do suporte.....	76
Figura 25 - Análise termogravimétrica das amostras suportadas.....	77
Figura 26 - Perfil de TPR obtido para o BA – CaCO ₃	78
Figura 27 - Produção de dióxido de carbono com o aumento da temperatura.....	78
Figura 28 - Perfil de TPR obtido para as amostras sintetizadas por via úmida. As retas pontilhadas evidenciam as temperaturas onde ocorrem o consumo de H ₂ de forma mais acentuada.	80
Figura 29 - Perfil de TPR obtido para as amostras sintetizadas em reator batelada. As retas pontilhadas evidenciam as temperaturas onde ocorrem o consumo de H ₂ de forma mais acentuada.	82
Figura 30 - Histograma de distribuição de espessura de parede na chaminé.....	83
Figura 31 - (a) estrutura estável em ambiente húmido. (b) microtomografia da estrutura da chaminé com a escala representativa de espessura.....	84
Figura 32 - Tomografia da chaminé evidenciando o corte longitudinal.	85
Figura 33 - Tomografia da chaminé evidenciando o corte transversal.	85
Figura 34 - Difratoograma da amostra de chaminé após precipitação.	86
Figura 35 - (a) Região 1 de mapeamento Raman. (b) Região 2 de mapeamento Raman.....	87
Figura 36 - Mapeamento Raman para a região 1.....	87
Figura 37 - Mapeamento Raman para a região 2.....	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Espécies iônicas encontradas da Terra Primitiva com suas respectivas concentrações estimada.	24
Tabela 2 - Padrões obtidos em diferentes experimentos hidrotermais.....	37
Tabela 3 - Calores de tamanho de partícula (um), área superficial específica (M ²)/g e tamanho de poro (Cm ³ /g) para a calcita (RADHA et al., 2010) (PENG; ZHAO; GAO, 2010) (BANG et al., 2012).....	44
Tabela 4 - Calores de tamanho de partícula (um), área superficial específica e tamanho de poro para a aragonita.	45
Tabela 5 - Energia volumétrica para a aragonita e calcita.	46
Tabela 6 - Calores de tamanho de partícula, área superficial específica e tamanho de para a vaterita.	48
Tabela 7 - Percentual de calcita, vaterita e aragonita para diferentes temperaturas de síntese.....	50
Tabela 8 - Porcentagens dos políformos de carbonato de cálcio em função da temperatura e concentração de MEG.	52
Tabela 9 - Nomenclatura adotada.	61
Tabela 10 - Vibrações fundamentais dos ânions carbonatos presentes na estrutura cristalina da Calcita e Aragonita (valores em cm ⁻¹).	66
Tabela 11 - Porcentagem mássica de Ni e Fe presente nos catalisadores (erro ± 5%).....	69
Tabela 12 - Área superficial específica, volume total de poros e diâmetro médio de poro (±5%).....	70

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 IMPORTÂNCIA E COMPLEXIDADE DO TEMA	14
2 REVISÃO DE LITERATURA	17
2.1 TEORIAS E MODELOS PARA A EMERGÊNCIA DA VIDA	17
2.1.1 Teoria da “pequena lagoa morna”	18
2.1.2 Panspermia e Neopanspermia	19
2.1.3 Origem marciana	19
2.1.4 Ilhas vulcânicas primordiais (Arco vulcânico)	20
2.1.5 Gêiseres nucleares	20
2.1.6 Fontes hidrotermais	21
2.1.7 A terra primitiva	21
2.2 CONDIÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DA TERRA PRIMITIVA	22
2.3 FONTES HIDROTERMAIS ALCALINAS (<i>ALKALINE HYDROTHERMAL VENTS – AHV</i>)	24
2.3.1 O sítio hidrotermal de <i>Lost City</i>	27
2.3.2 Formação e composição das estruturas carbonáceas	29
2.3.3 Composição das estruturas geológicas de <i>Lost City</i>	32
2.4 ANÁLISE ISOTÓPICA	33
2.4.1 A produção de metano em <i>Lost City</i>	33
2.4.2 Produção abiótica de metano	35
2.5 PRECIPITAÇÃO DO CARBONATO DE CÁLCIO	38
2.5.1 Obtenção do PCC	39
2.5.2 Rota Líquido – Líquido (Rota LL)	39
2.5.3 Rota Sólido – Líquido – Gás (Rota SLG)	40
2.6 POLIMORFOS DO CARBONATO DE CÁLCIO	43
2.6.1 Calcita	44
2.6.2 Aragonita	45
2.7 INFLUÊNCIA DE PRESSÃO, TEMPERATURA, pH e ADITIVOS	48
2.7.1 Influência da temperatura durante o processo de precipitação	48
2.7.2 Influência da pressão durante o processo de precipitação	50
2.7.3 Efeitos de aditivos e/ou surfactantes	51

2.8 INFLUÊNCIA DO POTENCIAL HIDROGENIONICO (PH) NA FORMAÇÃO DO CARBONATO DE CÁLCIO: SÍTIOS COMO O DE LOST CITY PODERIAM SER FORMADOS NA TERRA PRIMITIVA?.....	53
2.9 METANAÇÃO DE CO_2	54
2.10 CATALISADORES METÁLICOS PRIMORDIAIS.	55
2.10.1 Catalisadores a base de Níquel – Ferro.	56
2.10.2 Catalisadores a base de ferro.	57
2.10.3 Catalisadores a base de níquel.	58
3 OBJETIVOS	60
3.1 OBJETIVOS GERAIS.....	60
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.	60
4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	61
4.1 SÍNTESE DOS MATERIAIS E SUA NOMENCLATURA.	61
4.1.1 Síntese do suporte via rota sólido-líquido-gás em reator batelada.....	61
4.1.2 Impregnação via úmida dos metais no suporte.	62
4.1.3 Síntese simultânea (suporte e impregnação).	62
4.1.4 Crescimento das chaminés em ambiente mimetizando fontes hidrotermais alcalinas.	63
4.2 EMBUTIMENTO DAS CHAMINÉS.....	64
4.3 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS).	65
4.4 FISSORÇÃO DE N_2 A 77 K.	65
4.5 ANÁLISE DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR).	66
4.5 ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).	66
4.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (DTA).....	67
4.7 REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR).....	67
4.8 MICRO TOMOGRAFIA DE RAIOS X.	68
Para obter informações morfológicas das chaminés precipitadas sem a perda de sua estrutura macroscópica, utilizou-se a técnica de microtomografia de raios X.	68
4.9 ANÁLISE DE MAPEAMENTO RAMAN.	68
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS VIA ÚMIDO E POR REATOR BATELADA.....	69
5.1.1 Análise elementar por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	69
5.1.2 Obtenção de propriedades texturais por fisssorção de N_2	70

5.1.3 Identificação qualitativa de polimorfos de carbonato de cálcio por FT-IR.....	72
5.1.4 Análise de difração de raios X – DRX.	74
5.1.5 Análise termogravimétrica (TGA).	75
5.1.6 Redução a Temperatura Programada (TPR).	77
5.2 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CHAMINÉ ALCALINA EM AMBIENTE PRÉ-BIÓTICO.....	83
6 CONCLUSÃO	90
REFERÊNCIAS.....	91

1 INTRODUÇÃO

1.1 IMPORTÂNCIA E COMPLEXIDADE DO TEMA

Dentre todas as possíveis questões acerca dos mais diversos aspectos inerentes ao que chamamos de vida, talvez a mais marcante, ou ao menos a mais latente de todas as questões se resume em uma sentença composta por três palavras: “*What is life?*”. Não existe uma resposta simples ou até mesmo alguma dotada de delineações que por si só, não levantariam dúvidas e outros questionamentos. Sendo incapaz de elucidar a resposta de forma definitiva, o presente trabalho se propõe a utilizar a noção intuitiva acerca do que é vida, para só então dar construção à uma mais elaborada.

Como mencionado acima, devido a sua elevada complexidade, a questão proposta é objeto de estudo nas mais variadas áreas do conhecimento. Em seu célebre trabalho interdisciplinar, escrito em 1944, “*What is life?*”, Erwin Schrödinger indagou sobre o limite da aplicabilidade das leis físicas à tentativa de elucidar os mecanismos presentes no fenômeno da vida (SCHRÖDINGER, 1944). A proposta até então sem precedentes, evidencia uma possível necessidade da inserção de uma nova abordagem e, conseqüentemente, de um novo nível de descrição. Uma nova perspectiva, denominada como “*self-assembly*”, tem suas estruturas fundadas em informações dinâmicas, as quais se correlacionam entre si de modo a preencherem lacunas ainda existentes, proporcionando relações entre funções estruturais para os processos biológicos centrais de importância na emergência da vida. Mecanismos pontuais e ultrarrápidos podem ser responsáveis por mudanças drásticas em um organismo.

Gerados no início do universo, condições físicas proporcionariam o agrupamento de diferentes elementos químicos, os quais permitiram a estabilização estrutural de moléculas. Em específico, alguns desses elementos (carbono, hidrogênio, enxofre, fósforo e nitrogênio), estão presentes nas estruturas moleculares de organismos, originando as mais diversas moléculas como, por exemplo, polímeros de cadeias alongadas. Ao ocorrer a interação entre tais moléculas, macromoléculas seriam geradas, permitindo sistemas auto-organizados, e por fim a emergência de matéria complexa.

Tendo em vista este dilema, quais seriam as condições necessárias para a criação de sistemas auto-organizados que, para além da produção de matéria complexa, também possibilitariam sua estabilidade por um longo período de tempo? Ambientes assim seriam compatíveis com a Terra Primitiva?

Dentre as teorias propostas para a emergência da vida na Terra Primitiva, a mais em voga atualmente consiste no pressuposto de existência de ambientes hidrotermais alcalinos, nos estágios iniciais da formação da crosta terrestres (CAMPRUBÍ et al., 2019), os quais proporcionaram condições favoráveis à formação e estabilização de moléculas orgânicas. Os ambientes referidos acima foram teorizados por Turner et al, porém somente no ano de 2000, com a descoberta do sítio hidrotermal de *Lost City*, sua existência pôde ser verificada em ambiente marinho (KELLEY et al., 2001). O sítio hidrotermal de *Lost City* apresenta estrutura carbonácea, as quais exalam fluídos hidrotermais altamente alcalinos e compostos por elevadas concentrações de hidrogênio e metano (FRÜH-GREEN et al., 2003).

Um dos fatores essenciais à vida é a fixação de CO₂. Dentre as rotas conhecidas para a fixação, somente uma consiste na redução direta de CO₂ por meio do hidrogênio: a via acetil-CoA. Tal mecanismo é encontrado em alguns seres procariontes, incluindo metanogênicos e acetogênicos e é muito provável que tenha se apresentado também no *LUCA* (*Last Universal Common Ancestor*). Em ambos os grupos (metanogênicos e acetogênicos), a redução de dióxido de carbono é catalisada por enzimas contendo ferro, níquel, enxofre e cálcio (entre outros elementos) em sua estrutura (NITSCHKE; RUSSELL, 2010). Tal composição pode ser encontrada nos sítios hidrotermais, desta maneira, assume-se que a via acetil-CoA, tão presente em seres primitivos, teve origem mineral, seja por reações geomórficas ou mecanismos catalíticos (BRADLEY; SUMMONS, 2010; RUSSELL; MARTIN, 2004; SCHOELL, 1988).

Para além de um explicação para a formação da via acetil-CoA, fontes hidrotermais alcalinas proporcionam a síntese abiótica de diversos compostos orgânicos como, por exemplo, metano, etano, pentano ou até mesmo macromoléculas essenciais (fosfolipídios e peptídeos), desta forma, a identificação de mecanismos para a formação da mais simples molécula orgânica em tal condição é algo fundamental para o entendimento da química pré-biótica (HUBER; EISENREICH; WÄCHTERSCHÄUSER, 2010; JORTNER, 2006).

Como mencionado anteriormente, *Lost City* apresenta uma elevada concentração de metano, cuja origem ainda não pôde ser determinada.

No presente trabalho, foi proposto o estudo de ativação de partículas de ferro e níquel suportados em carbonato de cálcio, com composições similares ao de *Lost City* e no oceano primitivo. O objetivo principal foi verificar a possibilidade de atuação da catálise heterogênea para a formação de moléculas orgânicas, assim como a reprodutibilidade de estruturas semelhantes às encontradas em *Lost City* via rotas laboratoriais.

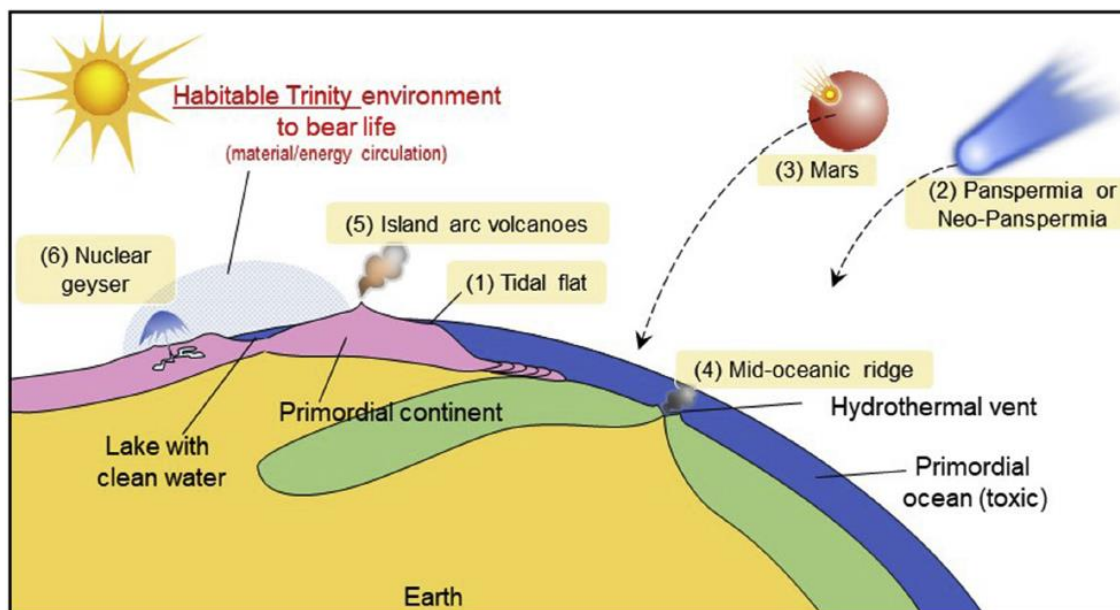
2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 TEORIAS E MODELOS PARA A EMERGÊNCIA DA VIDA.

Desde os primórdios da exploração geoquímica da crosta terrestre, um objeto de análise sempre em voga e debatido calorosamente, trata de como ocorreu a emergência da vida na Terra. Dentre as mais variadas explicações, algumas ganharam destaque e ainda recebem cada vez mais atenção e adeptos na ciência da Astrobiologia. Em contraste, outras se encontram em desuso e, assim como tantas teorias propostas, podem ser modificadas ou até mesmo refutadas inteiramente ao ponto se tornarem completamente obsoletas, como a das “bonecas russas” para explicação da geração de novos indivíduos ou até mesmo a teoria de Lamarck para as modificações morfológicas de seres vivos ao longo das eras. Levando em consideração os aspectos mencionados, esta sessão apresenta uma breve exploração das teorias mais aceitas atualmente para a emergência da vida na terra primitiva no período Arqueano (~ 4,5 Ga).

São apresentadas a seguir seis propostas para a emergência da vida ainda em voga no meio acadêmico, com o intuito de explanar de forma breve cada uma; São elas: Teoria da “pequena lagoa morna, teoria da Origem Marciana, teoria da Panspermia/Neopanspermia, teoria das Ilhas Vulcânicas Primordiais (Arcos Vulcânicos), teoria dos Gêiseres Nucleares e teoria das Fontes Hidrotermais. A Figura 1, ilustra de forma esquemática a presença de tais teorias no ambiente da Terra primitiva.

Figura 1 - Representação esquemática das principais teorias para a emergência da vida na Terra.



Fonte: Retirado de MARUYAMA et al., 2019.

2.1.1 Teoria da “pequena lagoa morna”.

Uma das teorias que ainda persistem, embora tenha sido proposta por Charles Darwin em sua famosa obra “A origem das espécies” (Darwin, 1859), é denominada como “teoria da pequena lagoa morna” (*warm little pond theory*) (FOLLMANN; BROWNSON, 2009). Esta hipótese clássica, consiste na teorização de um ambiente ideal para a emergência da vida. Na perspectiva Darwiniana, um ambiente rico em ácido fosfórico, amônia, luz, calor, entre outros componentes, poderiam promover o surgimento e, conseqüentemente, acúmulo de moléculas orgânicas. Subseqüentemente, outros estudos para corroborar tal teoria foram realizados, sendo o mais célebre destes elaborado por Miller e Urey (1952), tendo como suporte as hipóteses propostas por Oparin e Haldane (1924). Neste estudo, os autores sugeriram uma atmosfera redutora como representativa para a atmosfera presente no Hadeano e, após um determinado período de tempo, verificou-se a formação de aminoácidos. Apesar da enorme contribuição especulativa acerca da origem da vida, os experimentos possuem um grande revés: atualmente considera-se que a atmosfera terrestre primordial era majoritariamente oxidante, com a presença de CO₂, e N₂ e não redutora como teorizado (ZAHNLE; KASTING; POLLACK, 1988).

2.1.2 Panspermia e Neopanspermia.

A reorganização de uma conjuntura de ideias, a quais compactuam com a hipótese de que a vida hoje encontrada na Terra foi emergida e subsequentemente evoluída em lugares extraterrenos e, após um longo percurso no Universo, teve contato com a superfície terrestre, tiveram como precursor o modelo proposto por Arrhenius (1908), porém a questão já se mostrava de interesse muito antes (KAMMINGA, 1982). Apesar da falta de evidências empíricas para sua sustentação, já que a vida para chegar à Terra necessitaria de um longo tempo para o percurso, uma capacidade de sobreviver à temperatura de $-270\text{ }^{\circ}\text{C}$ inerente ao espaço e elevadas temperaturas empregadas na entrada de corpos extraterrestres como meteoritos e cometas na atmosfera terrestres, ainda há uma pequena parcela de estudos dedicados à teoria da panspermia (HOYLE; WICKRAMASINGHE, 1999).

Apesar de já não haver uma extensa pesquisa para a teoria da panspermia, mais recentemente devolveu-se o que veio a ser chamado de modelo neopanspermico (Neopanspermia). Tal proposta teoriza que compostos como etileno glicol, cianamidas, ureia, acetaldeídos, fosfídeo (Schreibersita), dentre outros foram trazidos para a atmosfera terrestre, de maneira a proporcionar compostos essenciais para a emergência da vida (SUTHERLAND, 2016).

2.1.3 Origem marciana.

Recentemente, estudos sugeriram que a vida pode ter sido originada em Marte e então levada ao planeta Terra por intermédio de meteoritos (DASS, 2017). De acordo com esse modelo, Marte pode ter apresentado condições mais favoráveis para o surgimento da vida que a própria Terra como, por exemplo, a presença de lagos/córregos, temperaturas amenas, uma atmosfera mais adequada e a rica abundância de agrupamentos geológicos favoráveis para reações catalíticas (KIRSCHVINK, 2002; MCKAY et al., 1996; THOMAS-KEPRTA et al., 1998). Dentre as mais significativas evidências para suportar esse modelo, há o meteorito *Allan Hills* 84001 (*ALH 84001*), descoberto em 1984, o qual apresentou moléculas orgânicas (em especial compostos nitrogenados datando de aproximadamente 4 bilhões de anos) e possivelmente, evidências de vida microbiana antiga (TREIMAN, 1998;

ZOLOTOV; SHOCK, 2000), apesar dessas serem altamente contestadas na literatura científica atual.

Comparativamente a teoria da panspermia, a citada neopanspermia, é sustentada por evidências de matéria orgânicas encontradas em meteoritos (LEVY; GRAYSON; WOLF, 1973; SEPHTON, 2002).

2.1.4 Ilhas vulcânicas primordiais (Arco vulcânico).

Arco vulcânico pode ser definido como um conjunto de ilhas vulcânicas, as quais circundam as margens continentais. O modelo baseou-se em um levantamento de íons inorgânicos fundamentais (K^+ , Zn^{2+} , Mn^{2+} e PO_4^{3-}) às funções vitais das células. Desta forma, teorizou-se um ambiente que proporcionasse abundância de tais elementos (GUILLOT; HATTORI, 2013; MULKIDJANIAN et al., 2012). A ideia central é de que o que poderíamos chamar de “proto células” evoluíram em ambientes anóxicos já que o fosfato não reage em ambiente oxidante; os sítios mais prováveis para tais condições são vulcões arqueanos (fumarolas) presentes em continentes primordiais.

2.1.5 Gêiseres nucleares.

O modelo denominado “Gêiser nuclear”, recentemente proposto Ebisuzaki et al (2017), tem sua fundamentação na proposta e posterior descoberta de reatores nucleares naturais (EBISUZAKI; MARUYAMA, 2017). Um reator nuclear natural atua por meio do processo de fissão nuclear, levando a divisão de um núcleo atômico em dois ou núcleos mais leves e na emissão de radiação ionizante. A radiação ionizante proveniente do processo de fissão, pode facilmente romper as ligações inter atômicas de N_2 , CO_2 , H_2O e outros compostos. O rompimento de tais moléculas, acarretaria na formação de radicais altamente energéticos, desta forma, ao reagirem com outras substâncias, poderiam levar a formação de orgânicos essenciais à emergência da vida já citados (etileno glicol, cianamidas, ureia, acetaldeídos e fosfatos) (EBISUZAKI; MARUYAMA, 2017).

2.1.6 Fontes hidrotermais.

A presença de um rico ecossistema em fontes hidrotermais situadas em falhas mesoatlânticas, demonstra um enorme avanço no conhecimento da biodiversidade em ambientes até então teorizados como inóspitos devido à falta de luz solar como fonte energética (KELLEY, 2005). Em particular, a descoberta de microrganismos ditos hipertermófilos em tais ambientes (PRIEUR; ERAUSO; JEANTHON, 1995) levou a teorização de que a vida pode ter sido originada em sítios semelhantes por uma razão muito específica: na árvore filogenética baseada em RNA (genes 16 e 18s), microrganismos hipertermófilos situam-se próximos à raiz filogenética da vida, ou seja, próximos aos domínios Archaea e Eubactéria (R. WOESE; E. FOX, 1977; WOESE; KANDLER; WHEELIS, 1990).

Para além do ecossistema em tais sítios, outras evidências geológicas apontam para a sustentação dessa teoria: a elevada presença de hidrogênio, compostos orgânicos voláteis e a reação de serpentinização (KELLEY, 2005). Sabendo que o hidrogênio atua como um gás altamente redutor, isso pode levar a formação de aminoácidos ou até mesmo estruturas mais complexas, desta forma, tais ambientes são considerados por muitos como o “berço da vida” (RUSSELL; HALL; TURNER, 1989; KELLEY et al., 2001; RUSSELL, 2003; FU et al., 2007; (BRADLEY; HAYES; SUMMONS, 2009)

Dentre as teorias das fontes hidrotermais, se encontra a teoria de fontes hidrotermais alcalinas (*Alkaline Hydrothermal Vents* – AHV) (RUSSELL, 2003). Esse aspecto será explorado com um maior detalhamento mais adiante.

2.1.7 A terra primitiva.

As informações acerca das condições ambientais da Terra Primitiva (4,5 – 4 bilhões de anos atrás) (CAMPRUBÍ et al., 2019), são extremamente escassas, sendo que os únicos materiais remanescentes desse período consistem em zircões incrustados na crosta terrestre (HARRISON; BELL; BOEHNKE, 2017).

Como mencionado, a falta de evidências físicas datadas deste período, pode levar a inferência de que a crosta terrestre, ainda não totalmente consolidada, no período Hadeano era extremamente hostil, com elevadas temperaturas, alta atividade tectônica e constantes impactos provenientes de meteoros/meteoritos (JORTNER,

2006). Contudo, vale ressaltar que, apesar deste ambiente hostil, especula-se que a vida teve origem em suas formas mais primitivas durante esse período (LAZCANO; ORÓ; MILLER, 1983).

2.2 CONDIÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DA TERRA PRIMITIVA.

Dúvidas acerca da composição da atmosfera primitiva ainda são motivo de debate, porém evidências isotópicas sugerem que esta era formada por receptores de elétrons tais como: H_2O , CO_2 , SO_2 , N_2 , NO_x e enxofre (HIRSCHMANN et al., 2009; MARTIN; MATHER; PYLE, 2007; WONG et al., 2017). O ambiente vulcânico teve também uma grande contribuição na produção de compostos voláteis e alterações drásticas na atmosfera terrestre; grande parcela desses compostos chegaram à Terra de forma exógena, incrustados em meteoritos ou asteroides, contribuindo para a composição da atmosférica primitiva (MARTY, 2012).

O resfriamento do Hadeano aconteceu de forma relativamente rápida, seguida por uma erosão de voláteis a partir de ventos solares (LUNDIN, 2001), deste modo, teoriza-se que o resfriamento tenha proporcionado ao longo de um período de aproximadamente 10 mil anos, a liquefação do H_2O presente na atmosfera de modo a formar o equivalente volumétrico de dois oceanos atuais (há ~4,4 Ga) (CAVOSIE; VALLEY; WILDE, 2007). Em resumo, o que se pode afirmar é que nos primórdios o planeta era encoberto por água, sendo que exposições de maciços terrestres para além da superfície eram inexistentes ou ínfimos.

A formação continental iniciou-se há ~4,3 Ga (MOORE; WEBB, 2013), estimando-se uma temperatura de ~2300 °C para o manto inferior terrestre, deu-se a passagem do calor proveniente do interior para o exterior através de plumas no manto (regiões onde ocorre a ascensão de magna do manto inferior em direção à superfícies). Tais plumas alimentaram e proporcionaram o surgimento de grandes províncias ígneas (DEBAILLE; GRIFFIN, 2013; REIMINK et al., 2016). Desta maneira, plumas providas do manto inferior, ao longo do tempo, garantiram o surgimento de uma crosta mais espessa e majoritariamente máfica, juntamente com sílica e feldspato, originando assim plataformas continentais submersas. A posterior sucessão de eventos associados a inclusões, modificações geológicas e principalmente movimentação tectônicas, permitiram o acúmulo e formação do que podemos chamar hoje de continentes modernos (KAMBER, 2014).

A composição do oceano primitivo foi oriunda de uma intrínseca relação entre os gases atmosféricos e eventos geológicos. A salinidade de tal ambiente partiu de um processo de condensação de cloreto de sódio atmosférico, de modo a prover uma salinidade duas vezes maior que a do oceano presente (KORENAGA; PLANAVSKY; EVANS, 2017). Um dos fatores mais importantes para a discussão de fontes hidrotermais são os valores de pH do oceano primitivo. A presença de CO₂ tanto na atmosfera como no manto terrestre, é o maior indício de que o oceano tenha sido levemente ácido (GOLDSCHMIDT, 1952). Um oceano carbônico pode ter possibilitado valores de pH oscilando entre 5 e 6 (MACLEOD et al., 1994; KUSAKABE et al., 2000). Porém, em modelo empírico recentemente proposto para o ciclo de carbono na Terra Primitiva (KRISSANSEN-TOTTON; ARNEY; CATLING, 2018), apresentou-se um pH de, aproximadamente, ~6,6, um valor superior aos demais, o qual flexibiliza as restrições adotadas para o modelo de fontes hidrotermais para a emergência da vida. Outro aspecto de relevância, porém ainda sem um consenso, é o intervalo de temperatura do oceano no Hadeano. Várias são as hipóteses para sua respectiva temperatura; algumas sugerem uma instabilidade de temperatura, variando entre 0 °C até 100 °C (TARAN et al., 2017), sendo que outras, assumem uma temperatura parcialmente homogênea, ao redor de ~ 55 °C (VAN DEN BOORN et al., 2007), ou até mesmo superiores a 80 °C (ROBERT; CHAUSSIDON, 2006), sendo que no mesmo modelo proposto para o ciclo de carbono (KRISSANSEN-TOTTON; ARNEY; CATLING, 2018), o intervalo de temperatura conclusivo se encontra entre 0 °C e 50 °C.

Acerca da concentração de íons no oceano primitivo, somente há intervalos especulativos (MORSE; MACKENZIE, 1998). Apesar de qualquer tentativa de quantificação de elementos presentes na Terra Primitiva apresente valores distintos, é possível afirmar que tal ambiente possuía a presença de espécies de Fe²⁺/Fe³⁺, Ni²⁺ e Ca²⁺ (MARUYAMA et al., 2019; MORSE; MACKENZIE, 1998; RUSSELL; DANIEL; HALL, 1993; RUSSELL; HALL; MARTIN, 2010), a Tabela 1 mostra alguns valores propostos para a composição do oceano no Hadeano; Fica evidente que, devido ao pH oceânico estimado para tal período ser levemente ácido (~6,6), a concentração de íons metálicos não era elevada, já que a presença de tais espécies metálicas levariam a uma drástica queda no potencial hidrogeniônico do meio.

Tabela 1 - Espécies iônicas encontradas da Terra Primitiva com suas respectivas concentrações estimada.

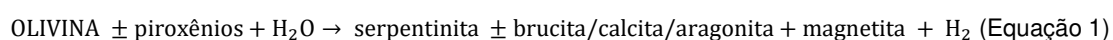
Espécie iônica	Contração (mol/L)	Referência
Ferro	$0,018 \times 10^{-3}$	(MACLEOD et al., 1994)
Ferro	$0,2 \times 10^{-3}$	(SOJO et al., 2016)
Cálcio	$0,18 \times 10^{-1}$	(MACLEOD et al., 1994)
Cálcio	$2,32 \times 10^{-1}$	(PINTI, 2005)
Níquel	$0,3 \times 10^{-06}$	(SOJO et al., 2016)

Fonte: O autor.

2.3 FONTES HIDROTERMAIS ALCALINAS (*ALKALINE HYDROTHERMAL VENTS* – *AHV*).

O crescente interesse pelo estudo da hipótese de que a vida terrestre emergiu em sítios hidrotermais, se deu pelas semelhanças físico-químicas sítios para com metabolismos celulares de alguns seres vivos (RUSSELL et al., 2014). Em resumo, essa hipótese pode ser considerada como uma análoga à um “metabolismo energético” (RUSSELL; HALL; MARTIN, 2010; RUSSELL et al., 2014; BRANSCOMB; RUSSELL, 2018).

Como mencionado no tópico intitulado “Fontes Hidrotermais” (tópico 2.1.6) , o modelo *AHV*, tem sua fundamentação em processos geofísicos, os quais permitem uma renovação da crosta oceânica, sendo que boa parcela da mesma seja hidratada, carbonatada e oxidada pelo processo de serpentização. O processo de serpentização consiste em uma mudança mineralógica, em geral de rochas máficas como, por exemplo, a olivina, por intermédio de sua oxidação e hidratação e então levando à formação da chamada serpentina em um processo exotérmico (RUSSELL; HALL; MARTIN, 2010). A Equação 1, mostra a reação específica da olivina e sua passagem para serpentina (SLEEP et al., 2004):

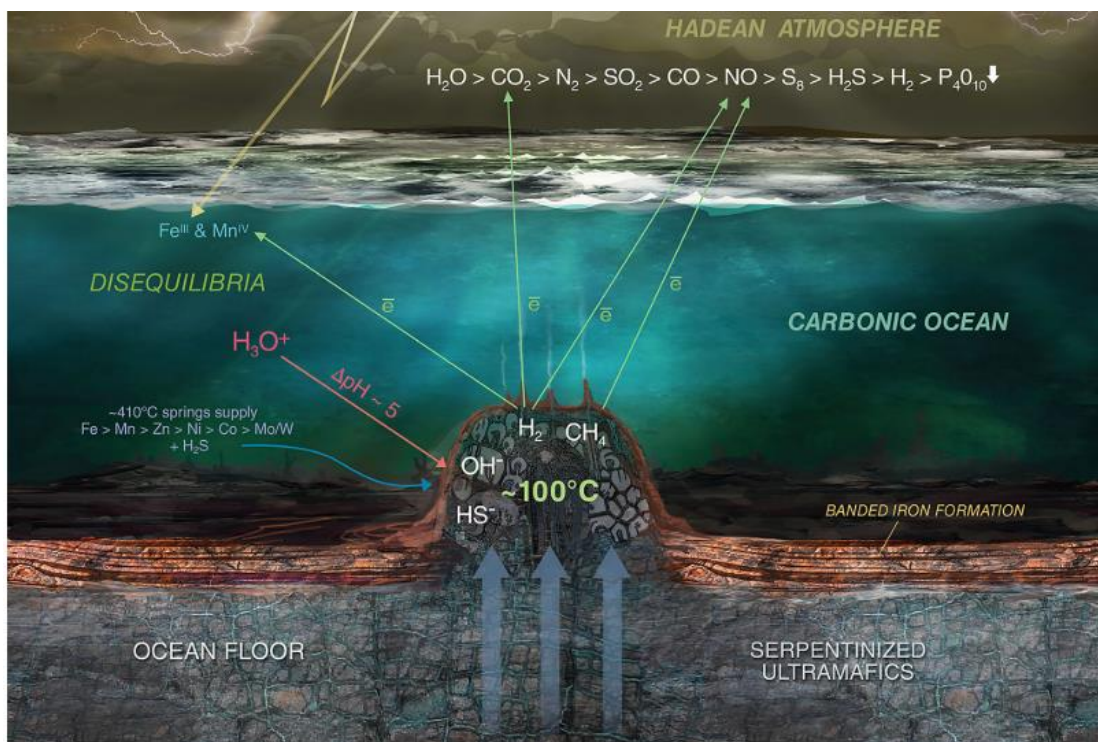


A hidratação da olivina e posterior formação de serpentinita proveem um ambiente rico em H_2 . Porém, a coexistência com o ambiente rico em hidrogênio, e

levando em conta que não há o acúmulo de alumínio em sua forma metálica, ocorre a dissolução de piroxênios (silicatos de sódio/magnésio/cálcio), aumentando drasticamente a concentração de hidroxilas e assim, proporcionando um meio hidrotermal altamente alcalino (HOPKINSON; BEARD; BOULTER, 2004; RUSSELL; HALL; MARTIN, 2010).

A precipitação dos aglomerados inicia-se com a formação de hidróxidos metálicos (*green rusts*), os quais são os precursores para os óxidos (magnetita/óxido de níquel, etc) (HALEVY et al., 2017; TOSCA; GUGGENHEIM; PUFAHL, 2016). A grande contribuição eletroquímica presente em sítios hidrotermais é fruto da precipitação de minerais metálicos, sendo estes oxidados de maneira recorrente e assim gerando gradientes eletroquímicos suficientes para induzir processos metabólicos (redução de CO₂) iniciais (BRANSCOMB; RUSSELL, 2018). Contudo, uma abordagem envolvendo a catálise heterogênea pressupõe, para além da precipitação, que a raiz do metabolismo se encontra no potencial de redução promovido por partículas de ferro, níquel ou até mesmo molibdênio, do hidrogênio oriundo do processo ultramáfico de serpentização, e seu subsequente encontro com o oceano levemente ácido devido à presença de dióxido de carbono dissolvido (BRADLEY, 2009; JACKSON, 2017; MORSE; MACKENZIE, 1998; SLEEP et al., 2004). A Figura 2, esquematiza o processo de serpentização e liberação de compostos voláteis no oceano primitivo.

Figura 2 - Representação de uma fonte hidrotermal primitiva em um ambiente hidrotermal alcalino.



Fonte: retirado de (BRANSCOMB; RUSSELL, 2018).

É teorizado que a vida primitiva era celular. Deste modo, para que houvesse uma replicação, seriam necessárias a divisão celular e a passagem do código genético. Ambos os processos deveriam estar ligados e operando de forma contínua (HANCZYC; FUJIKAWA; SZOSTAK, 2003).

Gradientes físico-químicos teriam auxiliado no crescimento da vesícula celular (camada bilipídica que possibilita a retenção de líquidos) e minerais atuariam como catalisadores para a organização dela em meio aquoso. O mineral a atuar como catalisador deveria possuir uma alta densidade de cargas elétricas em sua superfície, capazes de nuclear vesículas lipídicas a partir de uma solução de micelas (agregados de compostos com características apolares e polares, simultaneamente). Tendo em vista que as mesmas partículas atuantes como catalisadores tendem à adsorver RNA, quando uma vesícula já formada é passada por um canal estreito ou até mesmo um poro (como os presentes em *Lost City*), o RNA desta vesícula é distribuído em vesículas vizinhas, explicando assim o mecanismo de transmissão do material genético (HANCZYC; FUJIKAWA; SZOSTAK, 2003). Para que ocorra a transformação de uma micela para uma vesícula completa, é necessário um gradiente de pH, sendo que este deve ser alcalino ($\text{pH} \sim 10 \rightarrow \text{pH} \sim 8$) além de minerais que facilitem a redução de moléculas (HANCZYC; FUJIKAWA; SZOSTAK, 2003). Ambientes

análogos seriam sítios hidrotermais alcalinos primitivos, os quais provém um ambiente muito menos agressivo para a emergência da vida que o das tradicionais fumarolas submarinas ácidas, como os *black smokers*.

Contudo, há ainda algumas ressalvas para tal modelo. Não há evidências de que lipídeos possam ter sido formados em elevadas quantidade ao ponto de proporcionar a formação vesicular (RUSSELL, 2003). Ao invés de lipídios, uma alternativa viável é a facilidade da síntese de aminoácidos para a posterior formação de peptídeos em condições alcalinas (HUBER; WÄCHTERSCHÄUSER, 1998).

Para além das proposições citadas anteriormente, fluidos alcalinos, juntamente com minerais metálicos, proporcionam condições favoráveis para as reações químicas envolvendo fosfato e aminas e também uma fonte inesgotável de prótons, sendo esta a fonte da força motriz para a produção de gradiente transmembrana de potencial elétrico, comum à todas as células modernas (RUSSELL; DANIEL; HALL, 1993; RUSSELL et al., 2014).

2.3.1 O sítio hidrotermal de *Lost City*.

Em expedição liderada pelas geólogas Gretchen Fruh-Green e Barbara John a bordo do navio *Atlantis* no ano de 2001, imagens coletadas por câmeras acopladas à uma fibra ótica submersa à 800 m, trouxeram à tona, para surpresa de seus espectadores, estranhas estruturas rochosas de coloração esbranquiçada e longa elevação. Tais formações rochosas são agora conhecidas como sítio hidrotermal de Lost City (*Lost City Hydrothermal Field - LCHF*) (KELLEY et al., 2001). Situado na popa no navio *Atantlis*, encontrava-se o veículo de submersão profunda “*Alvin*”, construído em 1964 e responsável por inúmeras expedições em elevadas profundidades, após a grande surpresa dos pesquisadores, submergiu-se o pequeno veículo comprovando-se que o sítio não se assemelhava com nada até então visto, já que apresentava chaminés carbonáceas ativas, as quais permanecem exalando fluídos, de até 60 m de altura, como mostrado na Figura 3 (KELLEY, 2005).

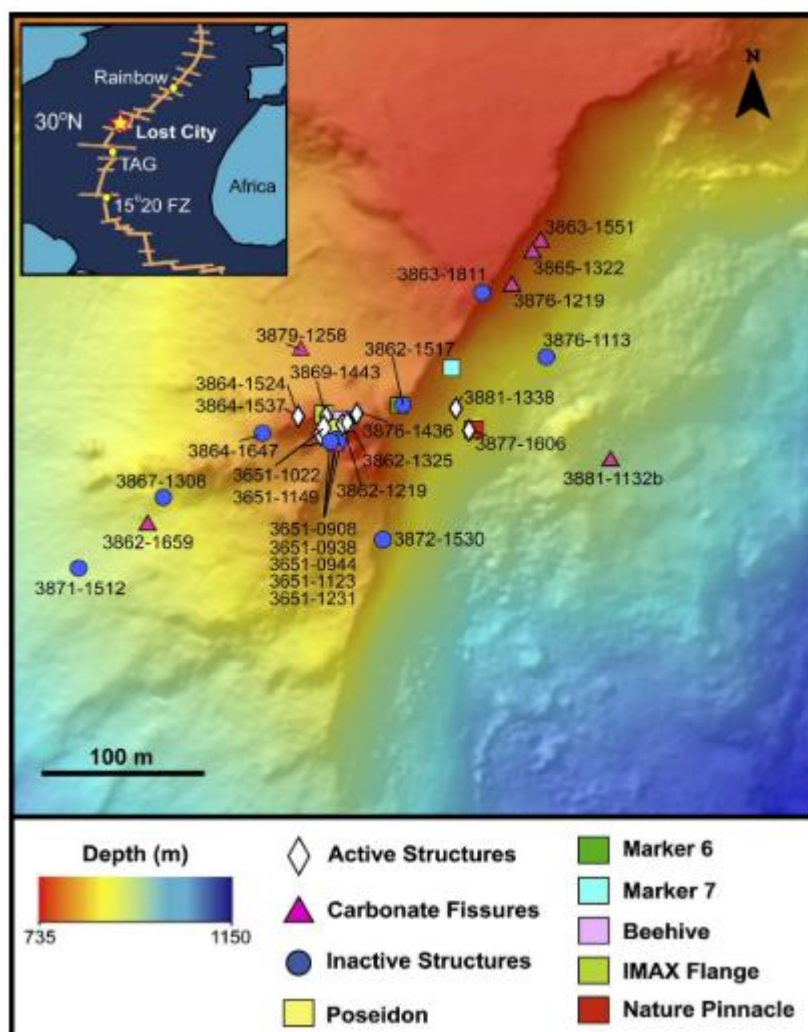
Figura 3 - Estruturas carbonáceas presentes em Lost City, fotografadas por expedição marítima realizada em 2001.



Fonte: retirado de (KELLEY, 2005).

O singular sítio hidrotermal de Lost City, localizado 15 km ao oeste da dorsal meso-atlântica e próximo ao cume do maciço *Atlantis* (BLACKMANN et al., 2002) (Figura 4), apresenta característica de temperatura ($\sim 90^{\circ}\text{C}$), pressão (~ 80 bar) e composição singulares até então não encontradas em outras localidades (KELLEY, 2005).

Figura 4 - Geolocalização do sítio de Lost City.



Fonte: (LUDWIG et al., 2006)

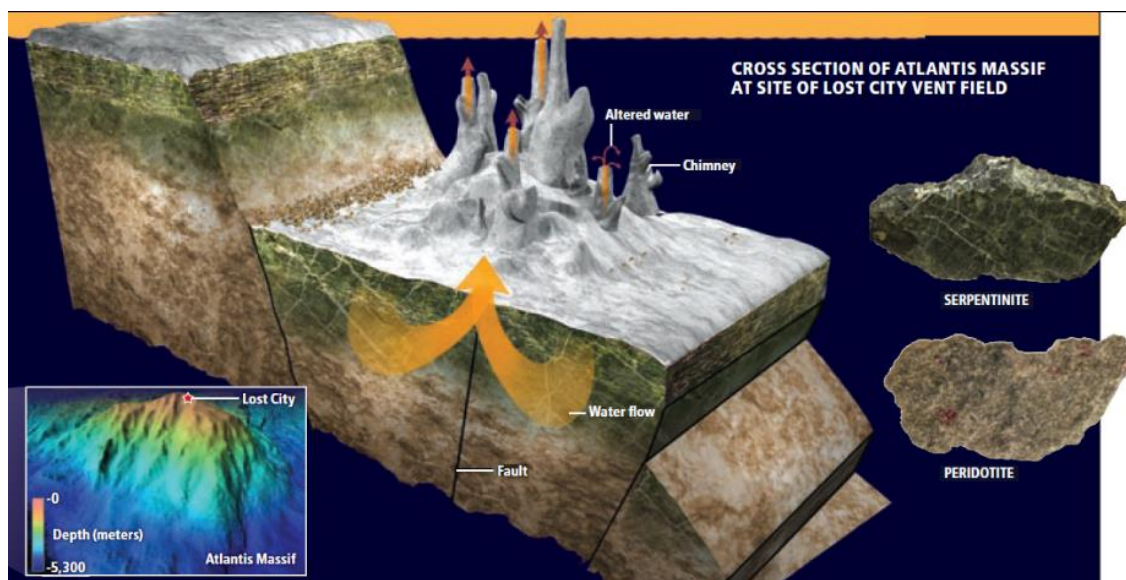
Com estruturas predominantemente composta por carbonato de cálcio e carbonato de magnésio, as quais possuem fissuras permitindo a passagem de fluídos ricos em hidrogênio (~ 15 mmol/kg) e metano (~ 2 mmol/kg) (BRADLEY; SUMMONS, 2010), apresentam ainda uma rica biodiversidade, em sua maioria constituída por microrganismos metanogênicos e/ou metanotróficos pertencentes ao domínio *Archaea* (BRAZELTON et al., 2006).

2.3.2 Formação e composição das estruturas carbonáceas.

Situado acima do leito marítimo, o sítio hidrotermal é alicerçado em estruturas geológicas responsáveis pelo processo de serpentinização (Figura 5), o qual consiste em uma reação exotérmica pela hidratação do mineral, como por exemplo da

periodotita, produzindo hidrogênio e, com a participação de CO_2 , a formação de metano (KELLEY et al., 2005).

Figura 5 - Desenho esquemático do sítio hidrotermal de Lost City (BRADLEY, 2009).

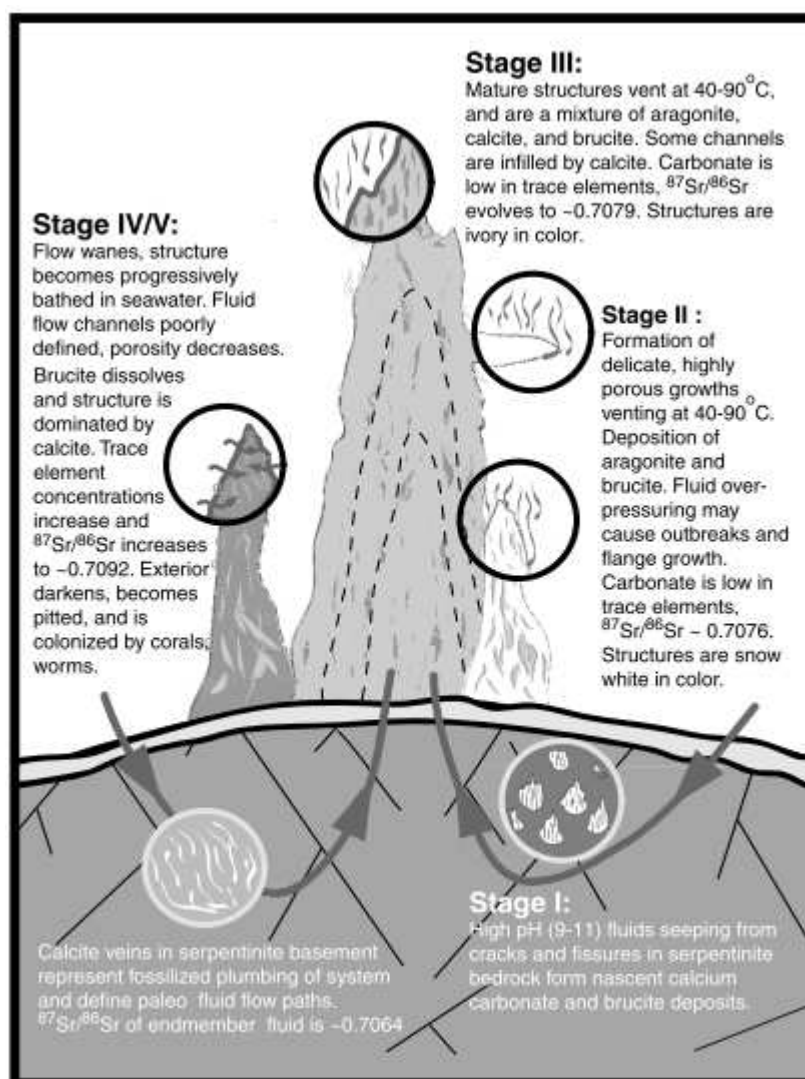


Fonte: Retirado de (BRADLEY, 2009).

A estruturas presentes no sítio de *Lost City* podem ser divididas em duas categorias, de acordo com a emissão de fluídos através de seus canais: ativas ou inativas (Figura 5), conforme a emissão ou não de fluídos pelos seus canais, respectivamente. Em análise isotópica de radiocarbono, realizada em um subconjunto de 2000 amostras, houve indicativo de que a atividade hidrotermal deste sítio se estende ao menos por 30.000 anos (FRÜH-GREEN et al., 2003), contudo, sítios geoquimicamente similares presentes na Terra Primitiva, podem ter levado a formação de complexos orgânicos, incluindo componentes constituintes de membranas celulares, devido à uma atividade muito mais prolongada no tempo (BRADLEY, 2009).

Proposto por LUDWIG et al., 2006, a formação das estruturas carbonáceas seriam produtos de cinco estágios (Figura 6):

Figura 6 - Modelo proposto para o crescimento das estruturas carbonáceas presentes em Lost City.



Fonte: Retirado de (LUDWIG et al., 2006).

Estágio I – Os fluídos altamente alcalinos percorrem as fissuras do leito serpentínico, levando a formação aglomerados de brucita e carbonato de cálcio.

Estágio II – O acúmulo de carbonato (aragonita/calcita) e brucita, forma uma estrutura macroporosa de forma esbranquiçada.

Estágio III – Estrutura maduras são formadas. Composta por uma mistura de brucita, aragonita e calcita, se elevam em alturas de até 60 m e expõem fluídos em temperaturas no intervalo de 40 – 90 °C.

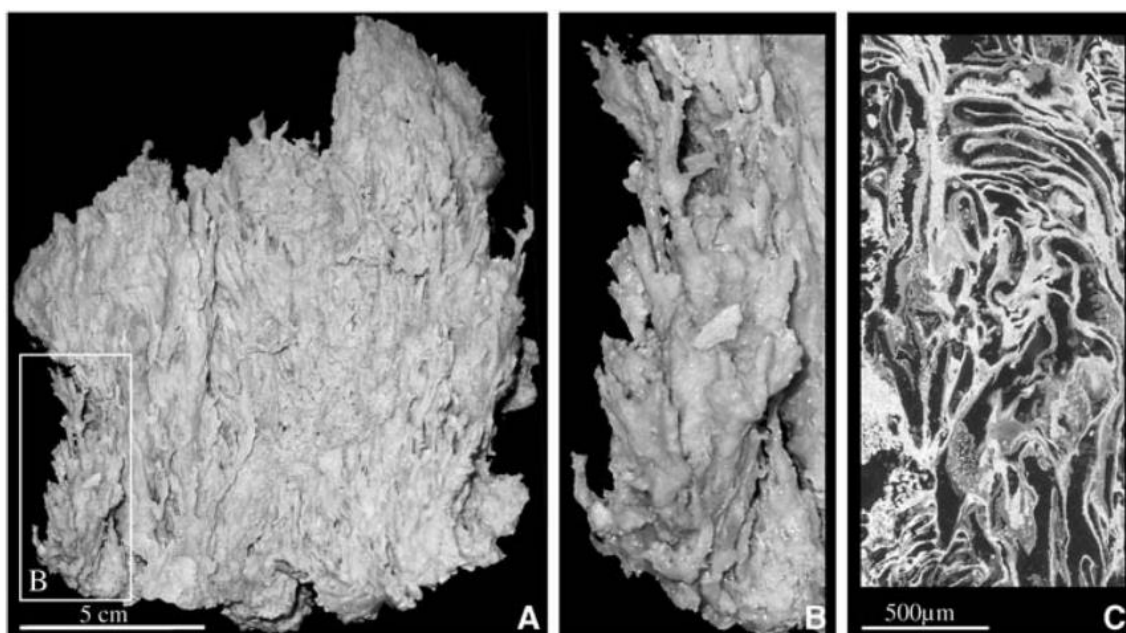
Estágio IV/V – Ocorre a dissolução da brucita e predominância de calcita. Com o estreitamento dos canais, ocorre o impedimento da passagem de fluídos e a posterior

incrustação de micro-organismos, acarretando em uma coloração escura (estrutura inativas).

2.3.3 Composição das estruturas geológicas de *Lost City*.

As estruturas formadas primariamente por carbonado de cálcio e hidróxido de magnésio (KELLEY, 2005), apresentam estruturas macro porosas singulares, como mostrado na Figura 7.

Figura 7 – Imagens de amostras retiradas do sítio de *Lost City*. A – rocha carbonácea ativa rica em aragonita. B – ampliação de uma área de A destacando o crescimento contínuo e frágil, tão caraterístico da aragonita/calcita/brucita. C- micrografia de uma amostra, retirada de uma região ativa, evidenciando o crescimento difuso de carbonatos de modo a proporcionar a formação de dutos porosos



Fonte: Retirado de (KELLEY et al., 2005).

Poucos estudos mineralógicos foram realizados nas amostras coletadas de *Lost City*, desta maneira, existe uma possibilidade de o sítio ser heterogêneo e assim, os estudos realizados, somente sejam representativos apenas de uma parcela do mesmo.

Composto majoritariamente de cálcio (~ 19,1 wt%) e com considerável quantidade de magnésio (~ 14,6 wt%), segundo Ludwig et al (2006), a mineralogia/textura/porosidade pode ser dividida em cinco categorias:

- I) >50% de porosidade: estruturas frágeis devido à presença de dutos; são formadas majoritariamente por calcita e aragonita.

- II) 30 – 50% de porosidade: dutos bem definidos, sendo alguns revestidos por brucita.
- III) 10 – 30% de porosidade: dutos de fluxo bem definidos, sendo que há o preenchimento de alguns por calcita. Há a presença de calcita, aragonita e brucita.
- IV) 5 – 10% de porosidade: dutos já inativos com alguns fósseis na parte externa; predomina a calcita.
- V) <5% de porosidade: sem vestígio de dutos; ausência de brucita e predominância de calcita.

Observação: os valores de porosidade apresentados foram obtidos a partir de análise de microscopia ótica com o auxílio de softwares para tratamento de imagem e as estruturas cristalinas identificadas por DRX (LUDWIG et al., 2006).

2.4 ANÁLISE ISOTÓPICA.

Um breve entendimento, ainda que primário, da técnica de análise isotópica de ^{13}C , se mostra necessário.

A assinatura isotópica $\delta^{13}\text{C}$, consiste em uma medida de proporcional de isotópicos da amostra de ^{13}C e ^{12}C em relação a razão isotópica de um padrão internacional (VPDB, no caso do carbono) em parte por mil (BUGLIA; SCHIPILLITI; MONDELLO, 2014) e é dada pela equação a seguir:

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{Amostra}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{Padrão}}} - 1 \right) * 1000\text{‰}$$

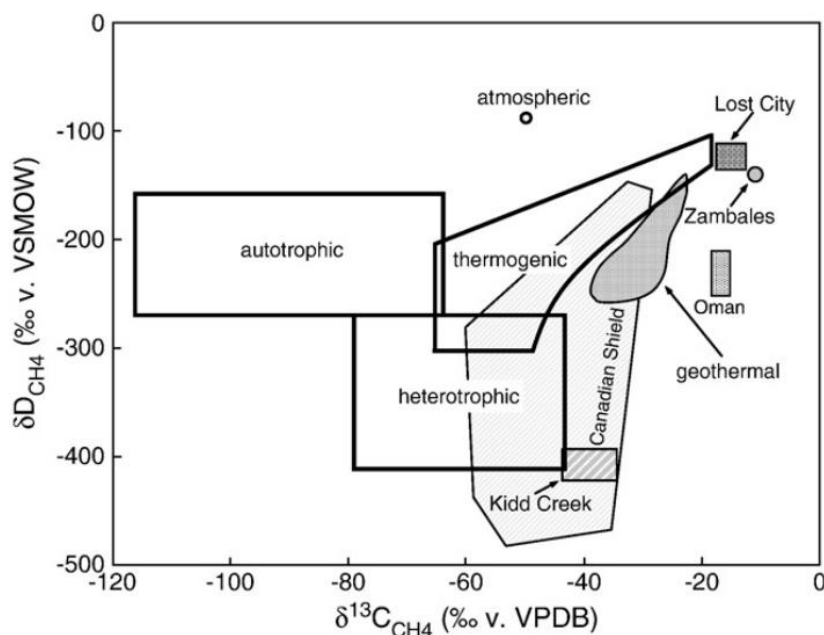
2.4.1 A produção de metano em *Lost City*.

Dentre as especificidades desse sítio hidrotermal, a mais impactante para a sustentação da especulação acerca da emergência da vida em lugares análogos se dá pela presença de fluídos ricos em metano e outros hidrocarbonetos (HORITA; BERNDT, 1999; PROSKUROWSKI et al., 2008).

No âmbito das possibilidades de origem de tais compostos, em especial do metano, especula-se que a produção tenha tanto uma parcela biótica como abiótica. Tradicionalmente a distinção do metano produzido abioticamente para com o de origem biótica, é baseada na combinação do teor de ^{13}C e seu respectivo deutério (SCHOELL, 1988). Usualmente, metano de origem biótica possui $\delta^{13}\text{C}_{\text{metano}} \leq -50\text{‰}$, enquanto que, para esse composto com teores maiores de ^{13}C , é comumente derivado do manto terrestre ou redução abiótica de CO_2 (ABRAJANO et al., 1988; SCHOELL, 1988; WHITICAR, 1999). Apesar desse critério já bem estabelecido, ainda há inconsistências experimentais, como por exemplo, estima-se que o carbono presente no metano produzido abioticamente a partir de CO_2 , possuem valores acima de 66‰ (^{13}C), valor que se assemelha ao ^{13}C de origem biótica (HORITA; BERNDT, 1999). Em trabalho realizado por (BRADLEY; HAYES; SUMMONS, 2009), a produção biótica de metano mostrou concentrações isotópicas maiores que -20‰ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{metano}} \geq -20\text{‰}$). Desta maneira, conforme dados isotópicos de *Lost City*, o metano que lá se encontra, possui valores entre $-13,6\text{‰}$ à $-8,8\text{‰}$ VPDB (VPDB – razão entre $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) (KELLEY et al., 2005), não apresentando uma clara constatação de sua origem.

A Figura 8 mostra comparativamente a concentração isotópica de hidrogênio ($\frac{^2\text{H}}{^1\text{H}}$) para o metano em função da razão isotópica de carbono para o mesmo composto, proveniente de diferentes fontes. O termo autotrófico, refere-se à produção de metano pela metagênese de $\frac{\text{H}_2}{\text{CO}_2}$; o termo heterotófico refere-se ao metano formado a partir da fermentação de acetados ou de consumo de compostos orgânicos metilados; o termo termogênico, refere-se à quebra de óleos biológicos enquanto geotérmico, à quebra de compostos orgânicos de alto peso molecular. O gráfico também inclui a composição isotópica de localizações onde a formação abiótica de metano foi proposta: Escudo Canadano (incluindo as minas de *Kidd*), Ofiolito de Omã, Ofiolito Zambales e *Lost City*. Fica evidente que o sítio de *Lost City*, situa-se em uma região de difícil especificidade com relação aos isótopos presente no metano.

Figura 8 - Intervalos de composições isotópicas para o metano obtidos de diferentes origens.

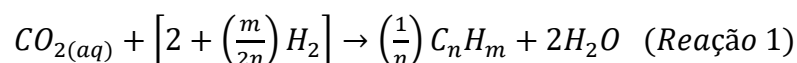


Fonte: Retirado de (BRADLEY; SUMMONS, 2010).

2.4.2 Produção abiótica de metano.

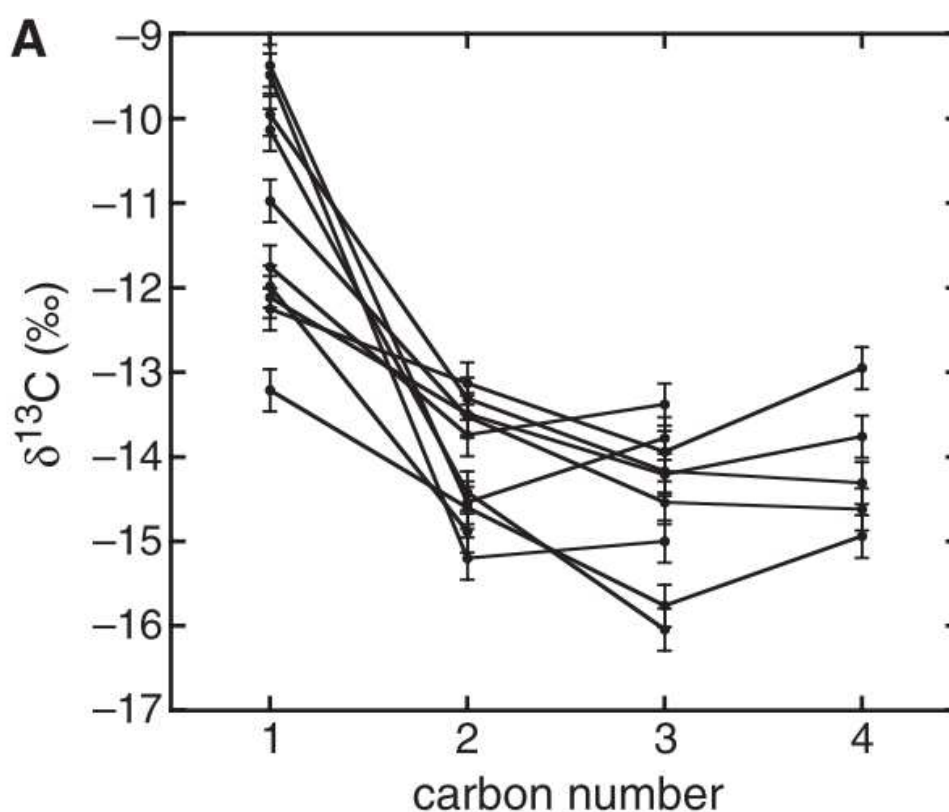
A primeira investigação acerca da produção abiótica de metano em *Lost City* data de 2008 e é oriunda do artigo intitulado *Abiogenic Hydrocarbon Production at Lost City Hydrothermal Field* (PROSKUROWSKI et al., 2008). Desta maneira, grande parte das pesquisas subsequentes acerca do tema tiveram como ponto de partidas as hipóteses e resultados apresentados por Proskurowski.

O processo de *Fisher-Tropsch* (F-T), desenvolvido no início século XX, apresenta a formação de hidrocarbonetos tendo como precursores CO ou CO_2 na presença de atmosfera rica em H_2 e pode ser expresso, em termos gerais, pela Reação 1 a seguir (KIRCHNER et al., 2018). Contudo, apesar de se apresentar como uma alternativa viável para a rota de produção de metano em *Lost City*, somente recentemente experimentos mostraram sua funcionalidade em ambientes hidrotermais (FU et al., 2007; MCCOLLOM, 2016; MCCOLLOM et al., 2010; MCCOLLOM; SEEWALD, 2006; PROSKUROWSKI et al., 2008).



Proskurowski et al (2008), mostraram que hidrocarbonetos de baixa massa molecular provenientes dos fluídos exalados das chaminés de *Lost City* possuem origem provavelmente abiótica (apesar de apresentarem alguns indícios de síntese biótica) e trazem consigo fortes evidências de formação por intermédio do processo de F-T devido às análises isotópicas realizadas em amostras coletadas. Os perfis de marcadores isotópicos para o carbono presente nas cadeias de hidrocarbonetos com números de carbonos de 1 à 4, são mostrados na Figura 9, a seguir:

Figura 9 - Padrão isotópico de carbono presente em *Lost City*.



Fonte: Retirado de (PROSKUROWSKI et al., 2008)

O padrão de composição isotópica mostrado para os hidrocarbonetos de com número de carbonos em sua cadeia de 1 (C_1) até 4 (C_4), apresenta tanto decrescimento e crescimento conforme o aumento da cadeia carbônica. Como mencionado anteriormente, esse padrão isotópico apresenta forte incompatibilidade com valores obtidos a partir da síntese unicamente biótica de metano e outros hidrocarbonetos, contudo se mostra compatível com a síntese via processo de *Fisher-Tropsch* (F-T) comparativamente a outros trabalhos na literatura. A Tabela 2 a seguir,

compara alguns resultados isotópicos para o carbono presente na cadeia de hidrocarbonetos produzidos abioticamente via processo de F-T com dados obtidos diretamente de *Lost City* (PROSKUROWSKI et al., 2008).

Tabela 2 - Padrões obtidos em diferentes experimentos hidrotermais.

	(HU et al., 1998)	(HORITA; BERNDT, 1999)	(MCCOLLOM; SEEWALD, 2006)	(FU et al., 2007)	(TARAN; KLIGER; SEVASTIANOV, 2007)	(PROSKUROWSKI et al., 2008)
T (°C)	270-300	200-400	250	400	260-316	-
P (atm)	7-20	493	320	500	3030	-
H₂: CO	3:2	-	H ₂ : CO ₂ = 1: 1	H ₂ : CO ₂ = 1: 1	3:2	-
Duração (h)	1-105	0-2173	44 e 86	Acima de 1017	80-90	-
Catalisador	Co, Ru, Fe	Fe-Ni	Fe	Fe ₃ O ₄	Fe	-
$\Delta^{13}\text{C} (\text{CO}_2 - \text{CH}_4)$	+5,6 à +68,9‰	-	+36‰	+5 à +27‰	+31 à +47‰	-
$\Delta^{13}\text{C} (\text{CO}_2)$	-	-4,1 à +20,8‰	-	-	-	-
$\Delta^{13}\text{C} (\text{CH}_4)$	-	-19,1 à -48,3‰	-	-	-	-
$\Delta^{13}\text{C} (\text{C}_1 - \text{C}_2)$	-18 à +38‰	-	-5,9‰	-5 à -16‰	-5,9 à +0,9‰	-2,6
$\Delta^{13}\text{C} (\text{C}_2 - \text{C}_3)$	+12 à +16‰	-	+2,7‰	-1,5‰	-0,6 à +3,6‰	-0,4
$\Delta^{13}\text{C} (\text{C}_3 - \text{C}_4)$	+1,2 à +2,6‰	-	-3,2‰	-4,4‰	-1,2 à +3,1‰	+0,42

Fonte: O autor.

Nota-se que, a variação de isótopos de C^{13} em hidrocarbonetos de até 4 carbonos é distinta conforme as condições empregadas durante a reação. Tanto o trabalho de MCCOLLOM; SEEWALD, (2006) e FU et al., (2007), apresentam padrões isotópicos diferentes dos encontrados em *Lost City*, contudo, dentro o intervalo proposto por TARAN; KLIGER; SEVASTIANOV, (2007), que engloba inúmeros experimentos, é possível encontrar padrões similares aos de *Lost City*, tanto em composição isotópica, quanto em perfil de curva. Infelizmente, a literatura carece

de investigações a respeito de marcadores isotópicos referentes aos produtos da reação F-T em ambiente hidrotermais, desta maneira, com os resultados de amostras provenientes de *Lost City*, só é possível afirmar que os marcadores ali presentes são compatíveis com a síntese abiótica de hidrocarbonetos e podem ser representativos da síntese via *Fisher-Tropsch*.

Contudo, ainda existe uma questão a ser superada: a problemática para a síntese abiótica via F-T em *Lost City* consiste justamente na baixa temperatura média encontrada, a qual não é compatível com a alta produção de metano. Até mesmo as estimativas mais elevadas para temperaturas outrora atingidas nesse sítio hidrotermal não ultrapassam 150 °C (KELLEY et al., 2005; PROSKUROWSKI et al., 2006). Em equação proposta por FIEBIG et al., (2007), para uma produção abiótica de metano, tendo como base experimental o trabalho publicado por MCCOLLOM; SEEWALD, (2001), o qual especula o potencial de redução de CO_2 dissolvido em água, durante o processo de serpentinização do mineral Olivina, é possível estimar o tempo médio para essa redução ocorra via F-T (Equação 2):

$$\log \tau_c = 5,06 + \frac{4400}{T} \quad (\text{Equação 2})$$

onde τ_c representa o intervalo para troca químicas em anos e T a temperatura em Kelvin.

Assumindo que o equilíbrio químico é atingido após quatro intervalos de troca química, com conversão de CO_2 para CH_4 de 90%, é predito que para a temperaturas de 150 °C, o equilíbrio químico seria atingido em, aproximadamente, $1,1 \times 10^6$ anos, enquanto que, para uma temperatura de 250 °C, esse tempo seria reduzido para, aproximadamente, 10.000 anos. Tendo em vista que o início da circulação dos fluídos hidrotermais em *Lost City* datam de 30.000 anos (FRÜH-GREEN et al., 2003), é bem possível que a temperatura abaixo do leito marítimo exceda as estimativas propostas.

Dando luz a esse dilema, para que a conversão de CO_2 para CH_4 ocorra dado o ambiente redutor e temperaturas amenas, a mais razoável e proeminente explicação se baseia na presença de níquel e ferro, os quais atuariam como catalisadores da reação via processo de *Sabatier* (BRADLEY; SUMMONS, 2010).

2.5 PRECIPITAÇÃO DO CARBONATO DE CÁLCIO.

Em linhas gerais, o carbonato de cálcio pode ser classificado conforme sua origem. Tem-se que, quando este é extraído já em sua forma usual, diretamente da natureza, denomina-se o mesmo de Carbonato de Cálcio Natural (*Ground Calcium Carbonate – GCC*). Porém, caso ocorra um processo químico para a obtenção deste minério, o produto oriundo é classificado como Carbonato de Cálcio Precipitado (*Precipitated Calcium Carbonate – PCC*) (CARVALHO; ALMEIDA, 1997).

Os precursores do carbonato de cálcio precipitado (PCC), encontrados na natureza são, em sua maioria, derivados de rochas carbonáticas, as quais possuem composição > 50% de minerais carbonáticos e oriundas, em grande parte, da acumulação de bioclastos (dendritos biológicos) devido a decomposição de organismos ricos em calcário (JIMOH et al., 2018). Com a elevada demanda industrial desse minério em diversos setores (indústria do papel, plásticos, tintas, adesivos, etc.), o estudo das rotas de síntese, com controle de morfologia e propriedades, torna-se cada vez mais necessário (TEGETHOFF, 2012).

No presente trabalho, o entendimento das condições de precipitação do carbonato de cálcio é de suma importância, já que estes parâmetros definem as propriedades a serem reproduzidas em laboratório.

2.5.1 Obtenção do PCC.

A precipitação do carbonato de cálcio, ocorre em duas rotas principais: rota líquido-líquido, a qual possui como princípio, a interação entre íons Ca^{+} e CO_3^{-2} em solução aquosa (JIMOH et al., 2018) e a rota sólido-líquido-gás, onde a solução de $Ca(OH)_2$ entra em contado direto com o CO_2 , o qual é borbulhado no recipiente (ULKERYILDIZ; KILIC; OZDEMIR, 2017; SOUTO, 2008).

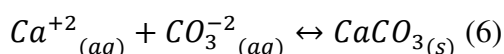
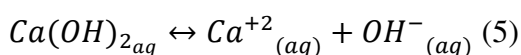
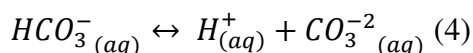
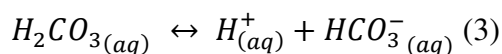
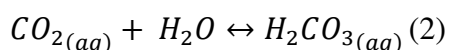
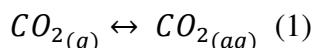
2.5.2 Rota Líquido – Líquido (Rota LL).

Caracterizada pela rapidez no processo de síntese, a rota líquido-líquido, proporciona facilidades em alteração de parâmetros reacionais e, conseqüentemente, mudanças morfológicas no PCC (THENEPALLI et al., 2015). Amplamente reproduzida em laboratório, a rota LL possui como precursor de cálcio, o cloreto de cálcio ou o hidróxido de cálcio. Contudo, contrariamente a rota SLG, o gás carbônico utilizado no processo, é proveniente da dissolução de algum sal. Dentre os possíveis doadores de

CO_2 , os mais comumente utilizados são: carbonato de sódio (Na_2CO_3), carbonato de potássio (K_2CO_3) e carbonato de amônio ($(NH_4)_2CO_3$) (TAKITA et al., 2007; OUHENIA et al., 2008; CHEN; XIANG, 2009). Uma parte das chaminés carbonáceas em *Lost City* pode estar sendo formada pela rota LL porém, é muito provável que somente uma pequena parcela do carbonato seja obtido desta maneira, uma vez que os compostos doadores de CO_2 já se encontram, em quase sua totalidade, dissolvidos no meio aquoso.

2.5.3 Rota Sólido – Líquido – Gás (Rota SLG).

Conhecida como processo de carbonatação, tal rota de síntese proporciona elevada pureza (SLG), baixo custo, porém elevado tempo de reação para a produção de carbonato de cálcio (THENEPALLI et al., 2015). Tendo como precursor o hidróxido de cálcio, o baixo coeficiente de solubilidade do CO_2 , implicará em um processo mais lento. A etapa de precipitação inclui a transferência de dióxido de carbono da fase líquida para a gasosa, a formação de ácido carbônico e sua posterior hidrólise para somente então ocorrer a formação de íons carbonato. As reações envolvidas na rota estão descritas a seguir:



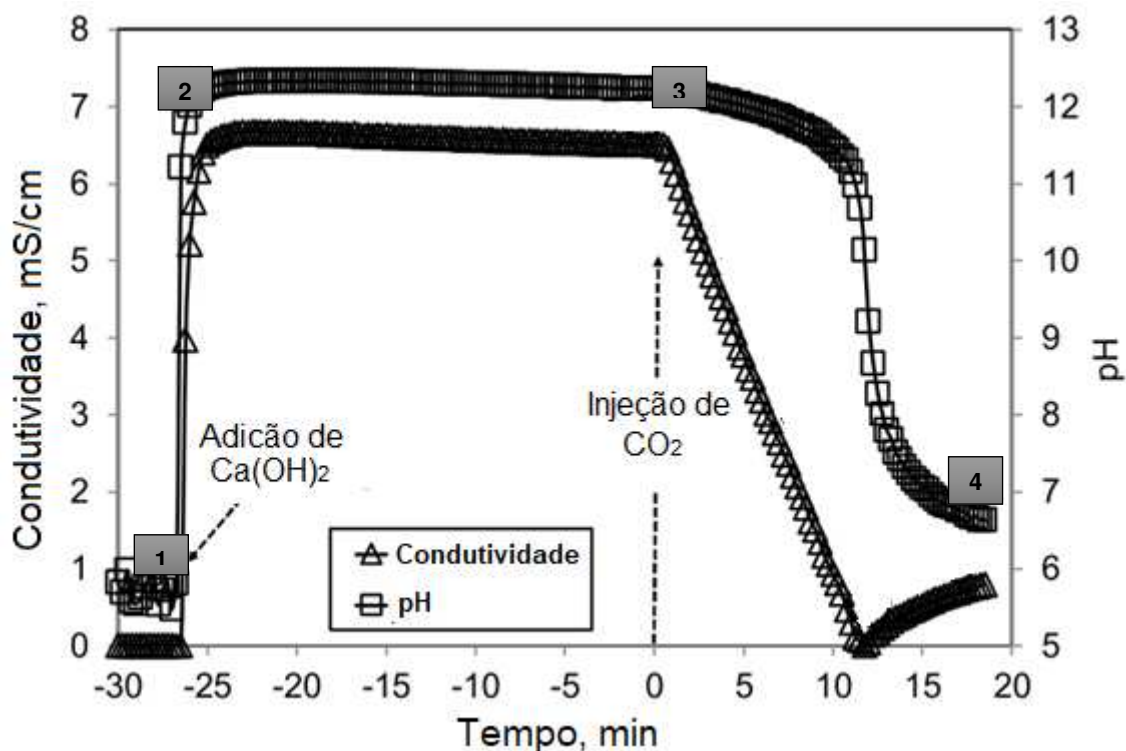
Primeiramente, tem-se a dispersão do CO_2 em água levando a formação do ácido carbônico (Equação 2), o qual irá se dissociar em íons carbonatos e hidrogênio

(Eq. 4 e Eq. 5), permitindo assim a interação com íons de cálcio (Eq. 6) e a posterior formação do carbonato de cálcio.

Por sua vez, a rota SLG se mostra a alternativa para a formação das estruturas de *Lost City*; o CO_2 dissolvido no oceano, proveniente da atmosfera terrestre, interage diretamente com os íons de Ca^{+2} , levando assim à precipitação do carbonato de cálcio. Nota-se que, devido à alta alcalinidade do meio, o $Ca(OH)_2$ proporciona valores de pH similares ao encontrado no sítio hidrotermal. Deste modo, a rota SLG mostra-se promissora para a reprodutibilidade laboratorial de ambientes hidrotermais alcalinos.

Toda a etapa de síntese pode ser monitorada pelo acompanhamento do valor de pH da solução e/ou condutividade elétrica. Em trabalho recente (ULKERYILDIZ; KILIC; OZDEMIR, 2017), acompanhou-se a reação de carbonatação a partir solução inicial com concentração de 15 mM de $Ca(OH)_{2aq}$ em fluxo de CO_2 . Como mostrado na Figura 10, com a adição de $Ca(OH)_2$, tem-se a dissociação do mesmo (ponto 1) e a elevação do pH até valores no intervalo entre 12 e 13 (ponto 2). O valor de pH atingido permanece constante até o início da injeção de CO_2 (ponto 3); neste momento, devido a formação de ácido carbônico e a posterior liberação de íons H^+ , a solução tende para um pH neutro (ponto 4). O mesmo perfil de decrescimento ocorre para a condutividade elétrica da solução, contudo é verificado um aumento desta a partir de aproximadamente 10 minutos de reação (ponto 5). Tal comportamento pode ser oriundo de dois fatores: o início da dissolução do carbonato de cálcio precipitado e/ou a dissociação do ácido carbônico.

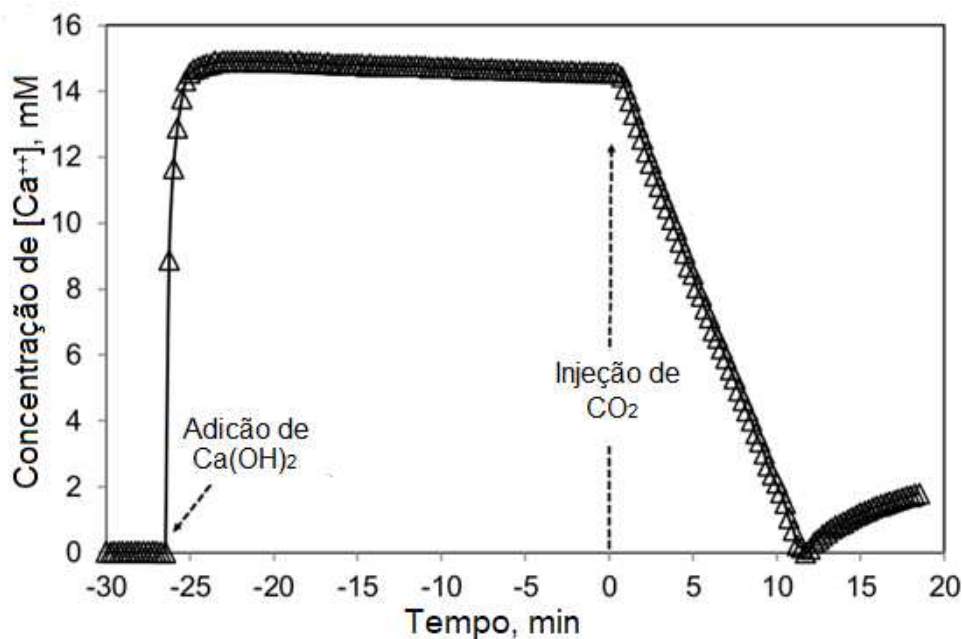
Figura 10 - Condutividade em função do tempo para a precipitação de carbonato de cálcio via rota sólido-líquido-gás.



Fonte: Adaptado de (ULKERYILDIZ; KILIC; OZDEMIR, 2017).

Com a relação à concentração de íons Ca^{+2} (Figura 11). Em primeiro instante, a concentração de íons de cálcio permanece constante, implicando em uma condutividade elétrica também constante, e na medida em que o CO_2 é injetado, ocorre o decréscimo da concentração iônica, o que pode ser verificado pela queda abrupta na condutividade até atingir um valor nulo e seu posterior aumento.

Figura 11 - Concentração de íons cálcio em função do tempo para a precipitação de carbonato de cálcio via rota sólido-líquido-gás.



Fonte: adaptado de (ULKERYILDIZ; KILIC; OZDEMIR, 2017).

No caso de *Lost City*, como se trata de um ambiente alcalino, a precipitação de carbonato de cálcio ocorre de modo a proporcionar uma condutividade elétrica constante no meio. Como a precipitação mostrada nos gráficos acima tem, em média, 15 minutos de duração, a formação das fases cristalinas encontradas em *Lost City* ocorre de forma rápida e por tempos prologados (devido à abundância de dióxido de carbono e elevado pH), explicando assim as elevadas alturas das chaminés.

Um dos fatores atuantes na formação da aragonita, é a presença de íons de magnésio em solução. Sendo um dos elementos predominantes em *Lost City*, os íons de magnésio atuam como inibidores de crescimento de grão da calcita (AHN, 2002), de maneira substituir o Ca , ocupando suas posições atômicas, originando uma solução sólida substitucional. Tal troca atômica, acarreta em deformações nos parâmetros de rede, contraindo a célula unitária e por fim, acarretando no crescimento em uma direção preferencial (formato de agulha) (RAMAKRISHNA; THENEPALLI; AHN, 2017). De modo semelhante, o mesmo efeito por ser observado pela troca de outros íons como, por exemplo, Na^+ , Mn^{2+} e Co^{2+} (MORSE, 1990; TAKITA et al., 2007).

2.6 POLIMORFOS DO CARBONATO DE CÁLCIO.

Um aspecto de interesse a ser explorado é a possibilidade da obtenção de carbonatos de cálcio em diferentes polimorfos (calcita, aragonita e vaterita); tais estruturas podem ser obtidas por variações na temperatura durante a síntese e/ou presença de aditivos (RAMAKRISHNA; THENEPALLI; AHN, 2017).

2.6.1 Calcita.

A calcita, fase termodinamicamente estável à temperatura ambiente, é o polimorfo encontrado em abundância na natureza e de fácil obtenção via precipitação. É caracterizada por uma estrutura romboédrica (MORSE, 1990) e é o principal constituinte do calcário, mármore e giz comum (WILLIAM, 1998).

O arranjo estrutural dos átomos presentes na calcita foi inicialmente determinado a partir do estudo de estruturas cristalinas de minerais mais simples como, por exemplo, a halita ($NaCl$).

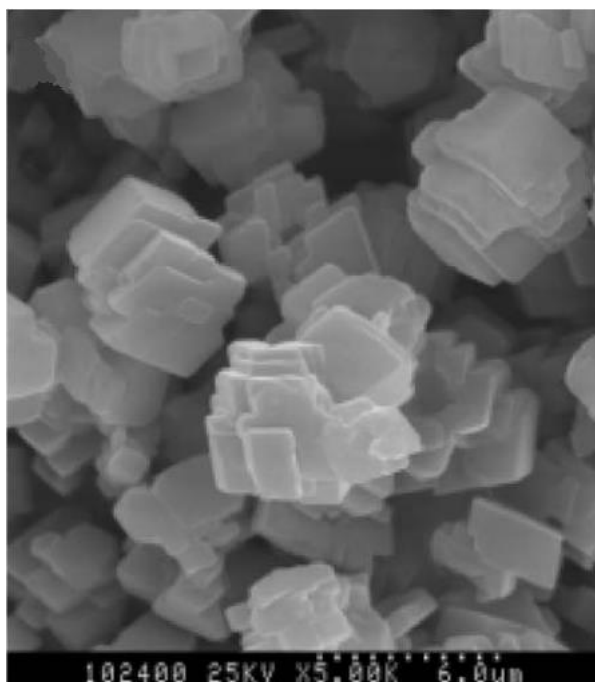
Com relação às propriedades morfológicas e texturais, a calcita apresenta grãos em formatos regulares, distribuição granulométrica homogênea, baixo tamanho de partículas e baixa área superficial específica (Tabela 3).

Tabela 3 - Calores de tamanho de partícula (um), área superficial específica (M²/g e tamanho de poro (Cm³/g) para a calcita (RADHA et al., 2010) (PENG; ZHAO; GAO, 2010) (BANG et al., 2012).

Estrutura	Tamnanho de partícula (um)	Área superficial específica (m²/g)	Tamanho de poro (cm³/g)
Calcita	0,1 - 1	0,99 – 30	0,068

A Figura 12, apresenta a microestrutura obtida a partir de microscopia eletrônica de varredura, oriunda da síntese de $CaCO_3$ a partir da rota líquido – líquido, evidenciando o formato geométrico definido (romboédrico), sua respectiva homogeneidade e porosidade intraporosa.

Figura 12 - Micrografia de grãos de calcita.



Fonte: retirado de (TONG et al., 2004).

2.6.2 Aragonita.

Diferentemente da calcita, a estabilidade do polimorfo aragonita é favorecida pela elevada pressão e é também largamente obtida por rotas biológicas, consistindo no principal componente de conchas e pérolas (NAN et al., 2008). Tanto a rota de síntese SLG ou LL, podem ser utilizadas para a obtenção da aragonita, na presença ou não de aditivos (CHEN; XIANG, 2008. WEIJUN; HUIQUAN; YI, 2009).

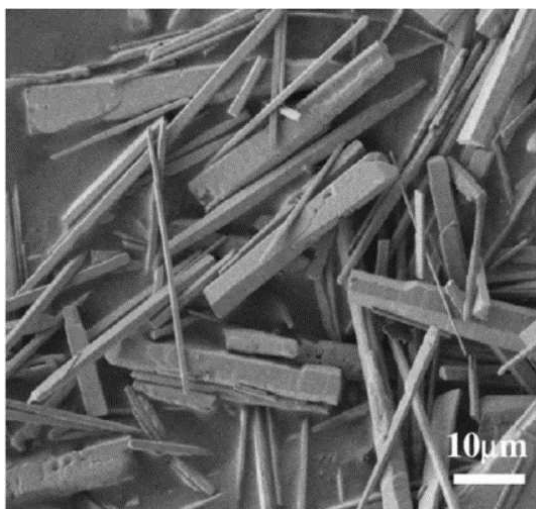
Possuindo uma estrutura cristalina ortorrômbica, pertencente ao grupo espacial Pmcn e microestrutura em formato de agulhas (Figura 13), suas propriedades morfológicas e texturais diferem-se do seus polimorfos de forma significativa (Tabela 4).

Tabela 4 - Calores de tamanho de partícula (um), área superficial específica e tamanho de poro para a aragonita.

Estrutura	Tamanho de partícula (μm)	Área superficial específica (m²/g)	Tamanho de poro (cm³/g)
Aragonita	10-75	3,6 – 5,9	0,16 -3,8

Fonte: Dados retirados de (CHEN; XIANG, 2008. WEIJUN; HUIQUAN; YI, 2009).

Figura 13 - Microestrutura da aragonita.



Fonte: Retirado de (BECK; ANDREASSEN, 2012)

De acordo com o modelo clássico de nucleação e crescimento de grão, a maior estabilidade da calcita em comparação à aragonita é devido a sua maior entropia em temperaturas elevadas, aumentando a energia superficial e em detrimento à energia de volume (*bulk lattice energy*), não permitindo o crescimento de grão e assim, desfavorecendo a formação da aragonita. A contribuição relativa à superfície mostra que na fase de nucleação, a calcita é a forma mais estável, enquanto a aragonita se torna mais estável quando o cristal é suficientemente grande, ultrapassando o raio crítico de nucleação, e com isso a contribuição de energia volumétrica ultrapassa o termo de energia de superfície, acarretando uma diminuição de energia livre de Gibbs total do sistema. Tal hipótese é sustentada pelos valores energéticos correspondentes a energia de volume, apresentados na Tabela 5 a seguir.

Tabela 5 - Energia volumétrica para a aragonita e calcita.

	X10⁸ (kJ/m³)
Calcita	-1,6867
Aragonita	-1,7851

Fonte: (BECK; ANDREASSEN, 2012)

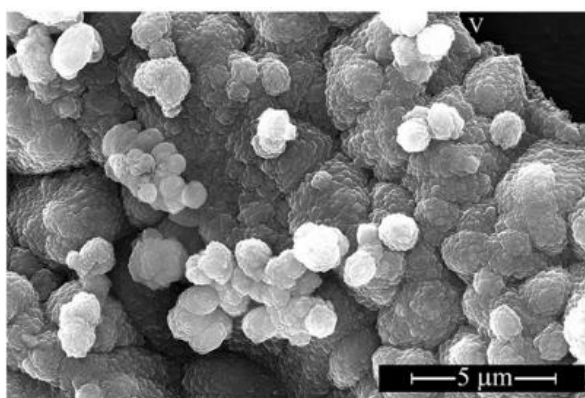
Nota-se que, uma alternativa para facilitar a nucleação e crescimento da fase aragonita, é justamente a adição de agente nucleantes ou a inserção de átomos que elevariam a *bulk lattice energy*.

Como ressaltado anteriormente, a elevada presença de aragonita em Lost City, está intimamente ligada à elevada concentração de outros íons atuantes como agentes nucleantes.

2.6.3 Vaterita.

Dentre os polimorfos do CaCO_3 , a vaterita é conhecida como a estrutura menos estável termodinamicamente, sendo que sua nucleação é comumente suplantada por um dos dois outros polimorfos (calcita ou aragonita) (OUHENIA et al., 2008). As partículas da vaterita não se apresentam com uma microestrutura bem definida, contudo geralmente se encontram agregadas em maciços esféricos (Figura 14) (GEHRKE et al., 2005).

Figura 14 - Microestrutura comum para a vaterita.



Fonte: Retirado de (ŠEVČÍK et al., 2015).

Devido à sua instabilidade, a existência deste polimorfo se mostra rara na natureza, sendo encontrada em algumas rochas sedimentares (FRIEDMAN; SCHULTZ, 1994), fontes minerais em condições glaciais (JONES, 2017) e produzida por organismos marinhos (FALINI et al., 2014).

Dentre as principais distinções texturais e morfológicas entre a vaterita e os outros polimorfos, reside em uma maior área superficial específica assim como maior tamanho de poro (Tabela 6) (KONOPACKA-ŁYSKAWA, 2019).

Tabela 6 - Calores de tamanho de partícula, área superficial específica e tamanho de poro para a vaterita.

Estrutura	Tamnanho de partícula (um)	Área superficial específica (m ² /g)	Tamanho de poro (cm ³ /g)
Vaterita	3-5	77	10

Fonte: Dados retirados de (BRECEVIC; KRALJ, 2008; BEUVIER et al., 2011).

A vaterita possui um sistema cristalino hexagonal, porém sua estrutura cristalina ainda é motivo de discussão. Em trabalhos pioneiros, reportou-se sua estrutura como sendo ortorrômbica e pertencente ao grupo espacial Pbnm (MEYER, 1969), contudo outros experimentos utilizando-se da mesma técnica de caracterização (DRX), evidenciou uma simetria hexagonal pertencente ao grupo espacial P6₃/mmc (KAMHI, 1963).

No caso de *Lost City*, a presença de vaterita não é reportada, sendo outro forte indicativo de que não há qualquer participação de precipitação de carbonato de forma biótica nesta fonte hidrotermal.

2.7 INFLUÊNCIA DE PRESSÃO, TEMPERATURA, pH e ADITIVOS.

2.7.1 Influência da temperatura durante o processo de precipitação.

A influência da temperatura no processo de precipitação, apesar da ampla descrição desta na literatura (WRAY; DANIELS, 1957), ainda é um objeto de estudo. No entanto, ela pode ser considerada o fator crítico para obtenção de determinado polimorfo do carbonato de cálcio e controle da morfologia (CHANG et al., 2017).

Partindo somente de $Ca(OH)_2$ como reagente inicial e CO_2 dissolvido em água a temperatura de 25 °C, é reportada na literatura a obtenção da fase calcita pura (BANG et al., 2012; ULKERYILDIZ; KILIC; OZDEMIR, 2017;. Reportado por Wray, L. (1957), tendo como precursores o nitrato de cálcio e carbonato de cálcio e tempo de reação de 18 horas, verificou-se a formação somente de calcita à temperatura de 25 °C, enquanto para a temperatura de 70 °C, somente a fase aragonita foi detectada. Para tempos de reações inferiores (0,1, 0,5 e 3 horas), a temperatura de 25 °C, ocorreu a predominância da fase vaterita.

Chen. J. e Xiang. L (2008), sintetizaram carbonato de cálcio em diferentes temperaturas (30 – 80 °C), partindo dos precursores de carbonato de amônio e cloreto de cálcio e pós-tratamento térmico de 105 °C durante 12 horas. A concentração dos três polimorfos foi mensurada para as temperaturas de 30 °, 60 °C, 70 °C e 80 °C, como sendo, para a vaterita, 98,6%, 74,6%, 19,6% e 0% respectivamente, enquanto a concentração de aragonita foi de 10,8%, 79,7% e 100% a temperaturas de 50 °C, 70 °C e 80 °C, respectivamente. A porcentagem de calcita presente, permaneceu abaixo de 4,4% para todo o intervalo de temperatura estudado.

A fim de estudar a influência da temperatura nas características morfológicas do carbonado de cálcio, YU et al., 2004, utilizaram-se do cloreto de cálcio e carbonato de sódio como precursores, tempo de precipitação de 24 horas e na presença de diferentes aditivos. Com a utilização de ácido poliacrílico, reportou-se uma pequena redução nos tamanhos dos grãos com o aumento da temperatura (6 – 12 para 4 – 10 μm), porém somente a fase calcita foi observada. Para a precipitação realizada com a adição do surfactante de brometo de cetil trimetil amônio (*CTAB*), a mudança morfológica foi drástica; para a temperatura de 25 °C, observou-se agregados de partículas em formato romboédrico, predominando a fase calcita porém, com o aumento da temperatura para 25 °C, ocorreu a formação de partículas em formato dendríticos (agulhas), proporcionando a proporção 93,1% de aragonita (valor calculado por DRX).

Em trabalho com o objetivo de se obter condições ideais para a precipitação da fase vaterita (ŠEVČÍK et al., 2015), partindo-se dos precursores cloreto de cálcio e carbonato de potássio, e sem a presença de aditivos, mostrou-se que em uma condição de agitação constantes (600 rpm), variando-se somente a temperatura, é possível a obtenção dos três polimorfos do carbonato de cálcio em diferentes proporções, como pode ser visto na Tabela 7.

Tabela 7 - Percentual de calcita, vaterita e aragonita para diferentes temperaturas de síntese.

Temperatura (°C)	Vaterita (%)	Calcita (%)	Aragonita (%)
30	86,0	14,0	-
60	99,0	<1	-
80	92	1,0	6,7
90	33,5	29,3	37,2

Fonte: adaptado de (ŠEVČÍK et al., 2015).

Os efeitos da temperatura na morfologia e estrutura cristalina do CCP, também foram estudados por MA; GAO; FENG, 2010. Em solução aquosa de cloreto de cálcio, juntamente com carbonato de sódio e grãos de pérolas oriundas do molusco *Hyriopsis cumingii*. As temperaturas de reações foram de 15, 25, 35, 50 e 70 °C, por um patamar de 4 horas. Para o intervalo de 15 – 25 °C, o precipitado apresentou uma única fase cristalina (vaterita) enquanto para as temperaturas de 50 °C e 70 °C, a única fase encontrada foi aragonita.

Por intermédio desses estudos, fica claro que a formação de aragonita é favorecida com o aumento de temperatura. Como no caso de *Lost City* tem-se uma temperatura média de 90 °C, é natural que a formação desta estrutura seja verificada extensivamente em inúmeras amostras.

2.7.2 Influência da pressão durante o processo de precipitação.

O impacto da variação da pressão no carbonato de cálcio obtido por precipitação é severo.

Tendo como precursor o hidróxido de cálcio, em trabalho desenvolvido por (MONTES-HERNANDEZ et al., 2007), estudou-se duas situações distintas de temperatura e pressão em reator batelada, durante dois intervalos de tempo: 0,25 horas e 24 horas. No primeiro caso, optou-se pela temperatura de 90 °C e 90 bar, sendo que, somente após 24 horas de reação, obteve-se calcita em sua fase pura e para o período de 0,25 horas, ainda se verificou a presença de hidróxido de cálcio não dissolvido e da fase aragonita. No segundo caso, em temperatura de 30 °C e pressão

igual a 55 bar, após 24 horas de reação, observou-se somente a formação de calcita (96,2 %) e hidróxido de cálcio e para o período de 0,25 horas, obteve-se um resultado similar ao anterior: calcita (82,3 % e hidróxido de cálcio).

Em outro trabalho (WEIJUN; HUIQUAN; YI, 2009), visou-se o estudo da precipitação de carbonato de cálcio, tendo como precursor o acetado de cálcio, em elevada pressão (40 bar) e temperatura variável (50 - 80 °C). Ambas as fases (aragonita e vaterita) foram identificadas para as temperaturas de 50 °C e 60 °C, já o aumento para a temperatura de 80 °C, acarretou na presença de somente uma fase (aragonita).

Semelhantemente as condições encontradas em de temperatura e pressão encontradas em *Lost City*, os estudos corroboram com a elevada presença tanto de calcita como de aragonita.

2.7.3 Efeitos de aditivos e/ou surfactantes.

Ao longo dos anos, a procura em um processo para o aumento da qualidade e controle morfológico, textural e estrutural do carbonato de cálcio precipitado, culminou no uso tanto de aditivos orgânicos como inorgânicos, os quais se mostraram o parâmetro fundamental para alteração de tais parâmetros (RAMAKRISHNA; THENEPALLI; AHN, 2017).

Inúmeros aditivos e surfactantes como, por exemplo, ácido poliacrílico (PAA), polietileno glicol (PEG), álcool polivinílico, cloreto de magnésio ($MgCl_2$), cloreto de zinco ($ZnCl$), cloreto de sódio ($NaCl$), assim como íons Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} são descritos na literatura como compostos de alto impacto na variação do carbonato de cálcio obtido ((SÖHNEL; MULLIN, 1982)(FLATEN; SEIERSTEN; ANDREASSEN, 2009).(RAMAKRISHNA et al., 2017)

Utilizando-se da rota SLG e com a adição de $MgCl_2$ (0,0 – 1,0 mol/l) (RAMAKRISHNA et al., 2017), reportou-se um aumento na formação de aragonita com o aumento da concentração de cloreto de magnésio, sendo que a partir de 0,6 mol/l, ocorreu a precipitação somente da fase aragonita. Durante o processo de síntese, íons Mg^{+2} são incorporados na estrutura cristalina, substituindo os átomos de Ca^{+2} , proporcionando uma abundância de íons cálcio em solução e então formação de aragonita.

FLATEN; et al (2009), estudaram a formação de carbonato de cálcio na presença de etileno glicol (MEG) em diferentes concentrações (0 – 90%), atuando como solvente, em um sistema reacional composto por uma solução de $CaCl_2$ em água, e de $NaOH - CO_2$, operando em uma pressão parcial de CO_2 constantes, assegurando um constantes fluxo do gás. Mantendo-se constante a concentração dos precursores e aditivos. Constatou-se a formação dos três polimorfos de carbonato de cálcio conforme o aumento do solvente e variação da temperatura (Tabela 8).

Tabela 8 - Porcentagens dos polimorfos de carbonato de cálcio em função da temperatura e concentração de MEG.

Amostra	Temperatura (°C)	% MEG	Calcita (wt%)	Aragonita (wt%)	Vaterita (wt%)
1	25	0	100	0	0
2	25	30	84	0	16
3	25	60	57	0	43
4	25	75	35	0	65
5	50	0	25	22	53
6	50	30	9	67	23
7	50	60	8	75	16
8	50	75	13	70	17
9	80	0	8	52	40
10	80	30	8	73	19
11	80	60	8	76	16
12	80	775	9	75	15

Fonte: dados retirados de (FLATEN; et al 2009).

Sendo assim, verificou-se a influência significativa do solvente na formação dos diferentes polimorfos do carbonato de cálcio. A presença de etileno glicol, favorece a formação de fases metaestáveis, sendo que, em elevadas concentrações, ocorre a predominância de vaterita e com o aumento da temperatura, a formação de aragonita prevalece.

Outro fator de interesse para o caso de *Lost City*, é que, a partir do momento em que houve a produção de moléculas orgânicas como o etileno/etileno glicol ou até mesmo lipídios no caso da terra primitiva, é muito provável que as estruturas carbonáceas tenham sido modificadas de forma a facilitar o crescimento e propagação, indicando assim, a possibilidade de sítios muito maiores estarem presentes no oceano primitivo.

Em trabalho proposto por AHN et al., (2005), estudou-se em sistema reacional com solução de 0,5(molar) $Na_2CO_3 - Ca(OH)_2$ em temperatura de 70 °C em agitação constante. Variou-se a concentração de íons Ca^{2+} em três diferentes níveis: elevada concentração (adicionando-se HNO_3 em 1,5 M de $Ca(OH)_2$; para uma concentração média, utilizou-se 1,5 M de $Ca(OH)_2$ e para baixa concentração, preparou-se uma solução de $NaOH - Ca(OH)_2$; Concluiu-se que, para elevada concentração, a fase vaterita foi predominante, apesar de ainda ocorrer a presença de calcita; em média concentração, ocorreu a formação de calcita e à baixas concentrações, prevaleceu a formação de aragonita.

Como o presente trabalho visa a formação tanto de aragonita como calcita, os precursores de $Ca(OH)_2$ e $NaOH$, podem ser utilizados como representativos da composição química de *Lost City*

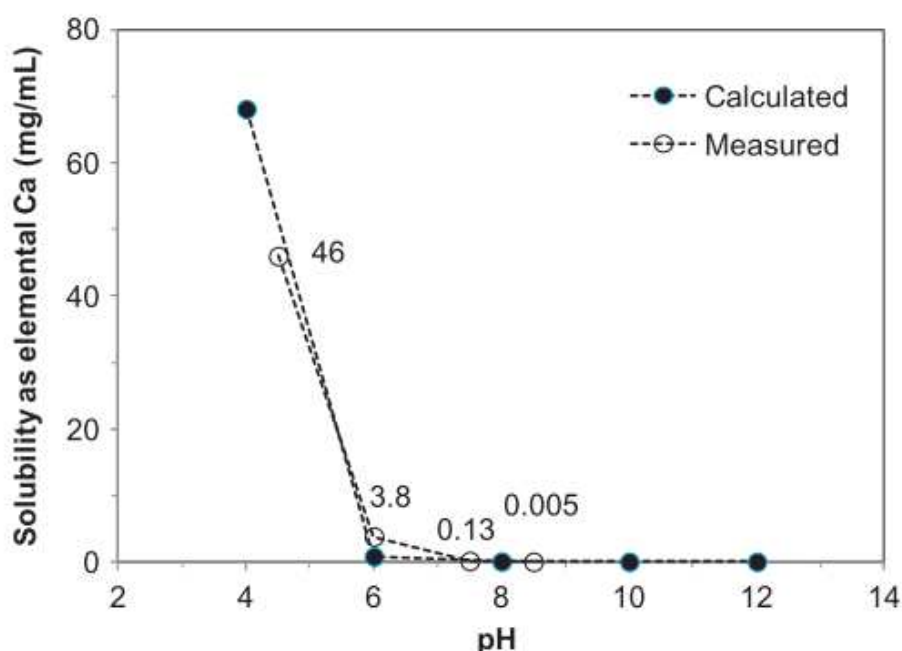
2.8 INFLUÊNCIA DO POTENCIAL HIDROGENIONICO (PH) NA FORMAÇÃO DO CARBONATO DE CÁLCIO: SÍTIOS COMO O DE LOST CITY PODERIAM SER FORMADOS NA TERRA PRIMITIVA?

A influência do pH durante o processo de precipitação do carbonado de cálcio é de extrema importância, porém devido a facilitação de sua dissolução em pH mais baixos, estudos priorizando soluções alcalinas são mais numerosos (KONOPACKA-ŁYSKAWA, 2019). É reportado que o carbonato de cálcio em pH básico, precipita inicialmente na forma de vaterita devido à facilidades termodinâmicas, porém com o tempo, outros polimorfos começam a se formar, de modo que a concentração destes serem muito maior que a da vaterita após certo período de tempo (RODRIGUEZ-BLANCO; SHAW; BENNING, 2011; UDREA et al., 2012). Poucos trabalhos foram encontrados utilizando-se pH ácido como meio de precipitação. Em trabalho reportado por (MANTILAKA et al., 2013), precipitou-se calcita em pH de 4,5 na presença de

polimetilmetacrilato, sendo este composto o responsável pela estabilidade e crescimento da fase cristalina.

Como mencionado, a formação do carbonato de cálcio é facilitada em pHs básicos, porém em estudos experimentais e teóricos, demonstram que a solubilidade do CaCO_3 aumenta drasticamente em pHs inferiores à 6 (FIGURA 15). Contudo, com os valores de pH obtidos para o oceano primitivo de ~ 6,6 (KRISSENSEN-TOTTON; ARNEY; CATLING, 2018), ambientes como o de *Lost City* seriam viáveis e até mesmo favorecidos pela liberação de fluidos alcalinos no leito oceânico.

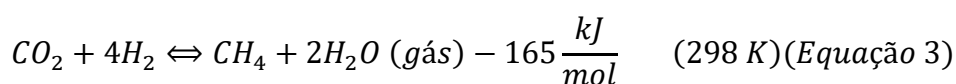
Figura 15 - Solubilidade do carbonato de cálcio em função do pH do meio.



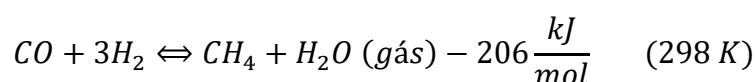
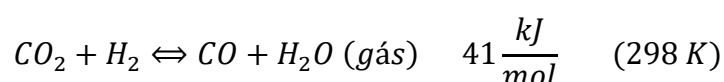
Fonte: retirado de (GOSS et al., 2007).

2.9 METANAÇÃO DE CO_2 .

Fundamentalmente, o processo (ou reação) de metanação, consiste na produção de metano a partir de dióxido de carbono e hidrogênio (STANGELAND et al., 2017). A conversão de dióxido de carbono na reação de metanação, corresponde à um processo exotérmico e tem como reação direta características (Equação 3).



Outra maneira de se obter metano por meio da redução de CO_2 consiste em duas etapas; a primeira sendo a hidrogenação do CO_2 levando à formação de CO e subsequentemente, a redução de CO e formação de metano (Reação de deslocamento gás-água reversa - *reverse water-gas shift reaction*) (WU et al., 2015).



Ambos os processos (processo direto ou indireto), podem sofrer um deslocamento em seu equilíbrio químico de forma considerável de acordo com variação de pressão e/ou temperatura. No equilíbrio termodinâmico, elevadas pressões favorecem a formação de produtos, porém, em contrapartida, o aumento drástico de temperatura limita a taxa e concentração de metano pós reação (RÖNSCH et al., 2016).

Para o caso de *Lost City*, fica evidente que, devido às suas condições de temperatura e pressão, que produção espontânea de metano é dificultada. Uma das alternativas possíveis (talvez a única), é a presença de catalisadores metálicos atuando de maneira a abaixar a barreira energética para formação de moléculas orgânicas.

2.10 CATALISADORES METÁLICOS PRIMORDIAIS.

Como discutido anteriormente, o oceano primitivo era rico em partículas metálicas como, por exemplo, níquel e ferro, de modo a ser muito provável que, devido à abundância destes elementos, sejam eles os mais promissores candidatos à atuarem como catalisadores ditos primordiais (MORSE; MACKENZIE, 1998; RUSSELL; DANIEL; HALL, 1993; RUSSELL; HALL; MARTIN, 2010; MARUYAMA et al., 2019).

Fisher et al (1925), em um estudo primário de metais não suportados para a reação de metanação, determinou a seguinte ordem crescente de atividade catalítica: $Ru > Ir > Rh > Ni > Co > Os > Pt > Fe > Mo > Pd > Ag$.

Já em outro estudo acerca da atividade e seletividade catalítica, o qual levou em consideração parâmetros como área superficial específica e diferentes rotas de síntese (VANNICE, 1976), propôs o seguinte ordenamento, tanto para a atividade como a seletividade, dos seguintes metais:

Atividade: $Ru > Fe > Ni > Co > Rh > Pd > Pt > Ir$
 Seletividade: $Pd > Pt > Ir > Ni > Rh > Co > Fe > Ru$

Desta forma, fica evidente que, tanto o ferro como o níquel, possuem propriedades catalíticas importantes para a metanação (TÜRKES et al., 2017; VAN DER LAAN; BEENACKERS, 1999); atualmente, os catalisadores heterogêneos mais utilizados tem como metais mais proeminentes o rutênio, ferro, níquel, cobalto e molibdênio, sendo que para a seletividade, tem-se o níquel em primeiro lugar e para atividade o ferro em segundo, seguido pelo níquel (MILLS; STEFFGEN, 1974).

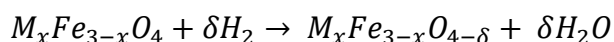
2.10.1 Catalisadores a base de Níquel – Ferro.

Com intuito de promover a atividade de catalisadores à base de níquel, a adição de um segundo metal se mostra uma estratégia promissora. É apontado que os efeitos da utilização de ligas bimetálicas na atividade catalítica e seletividade são favoráveis para a reação de metanação do CO_2 , levando a um aumento da conversão e estabilidade do catalisador (LI; ZHAO; ZHANG, 2018).

Em trabalho visando o estudo do aumento da atividade catalítica do níquel, suportado em diferentes óxidos metálicos, devido à adição de ferro, foi atribuído a formação de ligas $Ni - Fe$, a qual proporcionou uma seletividade de 99% para a formação de metano (TIAN et al., 2013).

Como mostrado por Li et al (2018). a adição de Fe , em teor mássico igual a 3 % em catalisador de Ni suportado em alumina, apresentou conversão de CO_2 84,1 % e seletividade a CH_4 igual à 100 %, resultando no aumento da atividade catalítica em comparação ao catalisador de níquel sem a presença de Fe .

Para o caso da ferrita, tem-se a equação geral na seguinte forma, onde δ representa o grau de redução do minério e M os possíveis metais em concordância geológica (Fe, Ni, Co, Mg e Mn):



A retirada de oxigênio é normalmente iniciada em temperaturas em torno de 280 °C (TSUJI et al., 1996) e provoca a decomposição de CO_2 em carbono e oxigênio, deste modo, o carbono fica livre para interagir com o H_2 para a formação de CH_4 em temperaturas relativamente baixas (150 – 300 °C) (SEHESTED et al., 2007; TSUJI et al., 1994; SEHESTED et al., 2007).

2.10.2 Catalisadores a base de ferro.

Catalisadores à base de Fe são conhecidos como ativos na formação de hidrocarbonetos de acordo com a síntese Fischer-Tropsch (F-T) (TIAN et al., 2013).

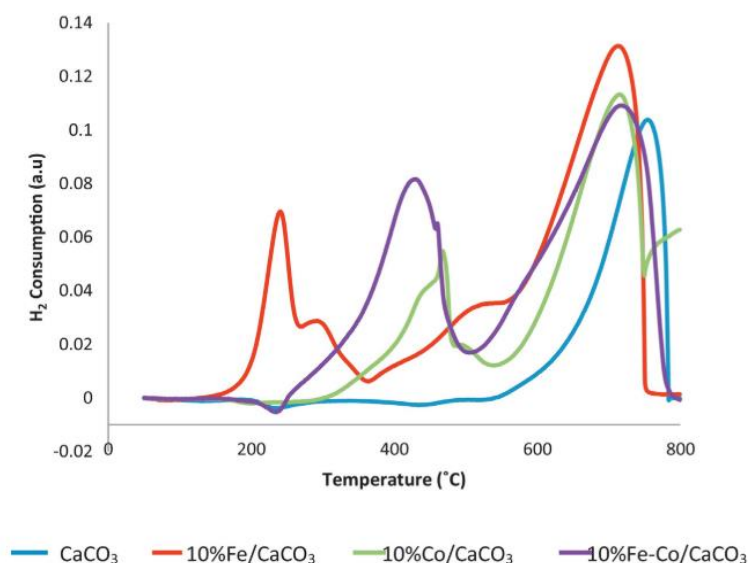
Apesar da maioria dos estudos que englobam Fe como catalisador não utilizaram este metal isoladamente, mas sim em conjunto com outros (Ni, Pd, etc), a seletividade deste para a formação de metano, se mostra razoável (TIAN et al., 2013).

Em análise realizada para avaliar a atividade catalítica na reação de metanação do CO_2 tendo como catalisador diferentes óxidos de ferro (KIRCHNER et al., 2018), foi possível uma conversão de CO_2 de 59 % em temperatura de 400 °C e sob pressão atmosférica evidenciando a atividade catalítica deste metal mesmo na ausência de outros metais.

Em trabalho recente (MERKACHE et al., 2015), estudou-se a hidrogenação de CO_2 em material mesoporoso $Fe - KIT - 6$ (ferro em estrutura cúbica). Com o aumento de temperatura (acima de 400 °C), atingiu-se uma conversão de CO_2 próxima à 16% e seletividade para do metano de 14 %.

Na presente revisão bibliográfica, o único trabalho encontrado que se utilizou de Fe suportado em $CaCO_3$ (CHIWAYE et al., 2014), obteve um pico de redução de óxido de ferro próximo à 200 °C ($Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$), temperatura considerada promissora para fontes hidrotermais alcalinas primitivas. A Figura 17 mostra o perfil de TPR obtido para os diferentes catalisadores estudados, incluso o suporte.

Figura 16 - Perfil de TPR do carbonato de cálcio para diferentes catalisadores.



Fonte: adaptado de (CHIWAYE et al., 2014).

Com base nos perfis de redução apresentados na Figura 16, a redução do suporte em temperaturas baixas é mínima (abaixo de 600 °C), deste modo, é muito provável que o carbonato de cálcio não tenha influência nas reações catalíticas propostas para a terra primitiva e sim, somente os metais impregnados em sua superfície.

2.10.3 Catalisadores a base de níquel.

O níquel é um metal ativo na metanação do CO₂ apresentando conversão e seletividade a metano de até 90 %, quando suportado em diferentes óxidos. Nota-se que o desempenho catalítico não está vinculado somente ao tipo de metal e suporte utilizado, mas também a morfologia apresentada.

Em estudo recente Ratchahat et al (2018), mostraram que a utilização de catalisadores de níquel suportado em óxido de cério (CeO₂) em estrutura de colmeia (*honeycomb*) possui o potencial de manter a reação de metanação em temperaturas abaixo de 300 °C para um elevado fluxo gasoso (3,0L/min), resultando em alta seletividade (> 99,5 %) e elevada conversão (> 90 %). O desempenho do catalisador foi atribuído à estrutura porosa do suporte (tamanho de poro de 6,8 nm).

Em outro trabalho, (KAMATA et al., 2018), utilizando-se de níquel suportado (40 m%) em uma matriz porosa de sílica (SiO₂), mostraram a correlação entre

estabilidade do catalisador e a morfologia porosa do suporte. Com elevada área superficial específica ($416 \text{ m}^2/\text{g}$), promoveu-se uma ótima dispersão das partículas de *Ni* no respectivo suporte, levando a alta adsorção de moléculas de H_2 e consequentemente, elevada atividade de reação ao longo de 500 horas de experimento.

Diversos outros grupos de pesquisas por todo o mundo passaram a explorar a morfologia e composição do suporte para a reação de metanação do CO_2 utilizando níquel como metal ativo. Tal interesse vem proporcionando destacado desenvolvimento na área, comprovando o potencial desses catalisadores na produção de metano.

Com relação a redução para o níquel metálico, a adsorção das moléculas de hidrogênio são proporcionais a raiz da pressão do hidrogênio aplicada ao sistema (SIVASANGAR et al., 2015). Apesar disso, a maioria dos trabalhos reportando o comportamento do consumo de hidrogênio em catalisadores de níquel, são realizados em pressão atmosférica, sendo que as temperaturas de início da redução variam desde $\sim 180^\circ\text{C}$ até mesmo 800°C , conforme a interação metal suporte (FRONTERA et al., 2017; TADA et al., 2017).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVOS GERAIS

O presente trabalho tem por objetivo sintetizar catalisadores de Ni e Fe suportados em carbonato de cálcio, em condições aproximadas às da Terra primitiva e caracterizá-los.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

Mimetizar as estruturas carbonáceas encontradas em *Lost City*;

Precipitar carbonato de cálcio em condições semelhantes às encontradas na Terra primitiva;

Estudar a ativação dos catalisadores em fluxo de hidrogênio variando a concentração do metal na superfície assim como o método de síntese;

Avaliar a reprodutibilidade laboratorial na representatividade de estruturas primitivas.

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Na presente seção, serão apresentados os materiais e métodos experimentais empregados para a realização da pesquisa.

4.1 SÍNTESE DOS MATERIAIS E SUA NOMENCLATURA.

A síntese do suporte (amostra denominada BA-CaCO₃) foi realizada empregando-se a rota sólido-líquido-gás em reator batelada. O sólido obtido por esta via foi impregnado por Ni e Fe (amostras UM-2,5Ni, UM-2,5Fe e UM-2,5Ni/Fe), utilizando-se a técnica de impregnação úmida.

Uma outra rota de síntese dos materiais (amostras BA-2,5Ni, BA-2,5Fe e BA-2,5Ni/Fe) foi empregada, em que tanto a formação do suporte como a impregnação dos metais ocorreram de forma simultânea em um reator batelada. No total foram sintetizadas sete amostras, cuja nomenclatura é apresentada na Tabela 9 e a metodologia detalhada encontra-se a seguir.

Tabela 9 - Nomenclatura adotada.

Nomenclatura	Amostra
BA-CaCO₃	Carbonato de cálcio sintetizado em reator batelada
UM-2,5Ni	2,5% Ni/CaCO ₃ impregnado via úmido
BA-2,5Ni	2,5% Ni/CaCO ₃ sintetizado em reator batelada ao mesmo tempo que o CaCO ₃
UM-2,5Fe	2,5% Fe/CaCO ₃ impregnado via úmido
BA-2,5Fe	2,5% Ni/CaCO ₃ sintetizado em reator batelada ao mesmo tempo que o CaCO ₃
UM-2,5Ni/Fe	2,5% Ni-Fe/CaCO ₃ impregnado via úmido
BA-2,5Ni/Fe	2,5% Ni-Fe/CaCO ₃ sintetizado em reator batelada ao mesmo tempo que o CaCO ₃

Fonte: O autor.

4.1.1 Síntese do suporte via rota sólido-líquido-gás em reator batelada.

Para a síntese do suporte (CaCO₃), utilizou-se a rota sólido-líquido-gás. Depositou-se 0,5 g de precursor (hidróxido de cálcio – *Synth P.A*) em um copo de

teflon contendo 150 mL de água ultrapura. Acoplou-se o recipiente à uma autoclave de reator batelada e pressurizou-se o sistema com 55 bar de $\text{CO}_2(\text{gás})$ (*Whitemartins* – 99,9) e adicionou-se 25 bar de $\text{N}_2(\text{gás})$ (puro), totalizando uma pressão de 80 bar. Todo o sistema foi mantido sob agitação branda (45 rpm) e temperatura de 90 °C pelo período de 1 hora. Após o término da síntese, centrifugou-se o meio (*Eppendorf Centrifuge 5804*) de modo a precipitar as partículas presentes no meio. Obtida a amostra, secou-se a mesma em estufa pelo período de 24 horas e em temperatura de 90 °C.

4.1.2 Impregnação via úmida dos metais no suporte.

A rota de síntese escolhida para a impregnação dos metais foi a via úmida. Adicionou-se 1,0 g do suporte previamente sintetizado em reator bateada em um balão volumétrico contendo 75 mL de água ultra pura e a temperatura de 90 °C. Em um béquer, os sais precursores ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ - Sigma-Aldrich 99,9%) foram solubilizados em 25 mL de água ultrapura em quantidade suficiente para se obter 2,5% de Ni, 2,5% de Fe e 2,5% Ni/Fe (bi metálico – 1,25% para cada metal) dos metais em base mássica. As soluções de precursores foram adicionadas lentamente com o auxílio de uma bureta ao meio contendo o suporte. O sistema permaneceu em vigorosa agitação pelo período de 3 horas e sob fluxo de N_2 para melhor homogeneização. A suspensão final foi lavada e centrifugado por 20 min a 5000 rpm, sendo posteriormente seco em estufa a 90 °C pelo período de 24 horas.

4.1.3 Síntese simultânea (suporte e impregnação).

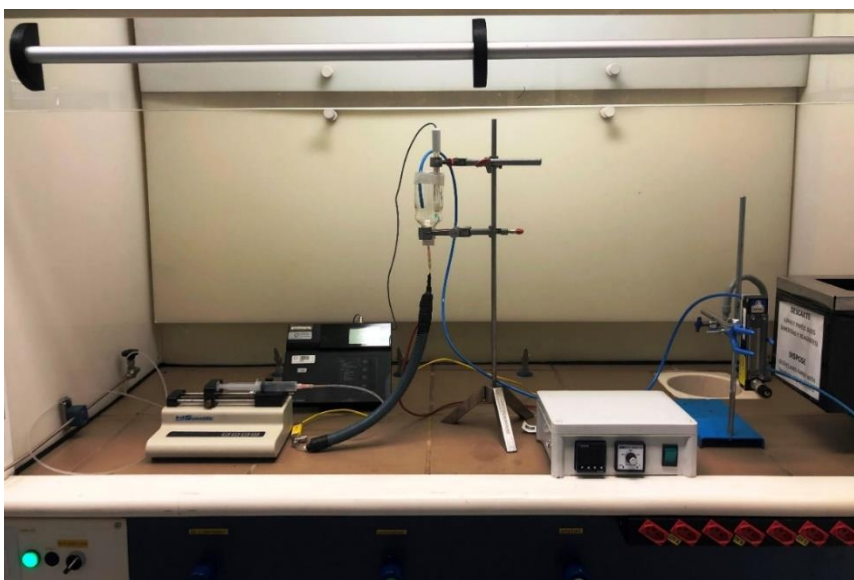
Afim de promover a síntese simultânea do suporte e impregnação dos metais, depositou-se 0,5 g de precursor (hidróxido de cálcio – *Synth P.A*), juntamente com os sais precursores metálicos em um copo de *teflon* contendo 150 mL de água ultrapura. Acoplou-se o recipiente à uma autoclave de reator batelada, pressurizou-se o sistema com 55 bar de $\text{CO}_2(\text{gás})$ (puro) e adicionou-se 25 bar de $\text{N}_2(\text{gás})$ (puro), totalizando uma pressão de 80 bar. Todo o sistema foi mantido sob agitação branda (45 rpm) e temperatura de 90 °C pelo período de 3 horas. Após o término da síntese, centrifugou-se o meio de modo a precipitar as partículas presentes. Obtida a amostra, secou-se a mesma em estufa pelo período de 24 horas e em temperatura de 90 °C. As massas

de precursores metálicos foram adicionadas em quantidade suficiente para se obter 2,5% de Ni, 2,5% de Fe e 2,5% Ni/Fe (bimetálico).

4.1.4 Crescimento das chaminés em ambiente mimetizando fontes hidrotermais alcalinas.

A fim de mimetizar o crescimento das estruturas encontradas em Lost City, realizou-se o crescimento das mesmas em ambiente pré-biótico simulado. O procedimento experimental para a precipitação dos chamados jardins químicos (*Chemical Gardens*), descrito previamente por Barge L. M et al (2015), foi adaptado de modo a representar condições hidrotermais semelhantes às de *Lost City*. A Figura 17 mostra de maneira esquemática o experimento proposto.

Figura 17 - Aparato experimental utilização para o crescimento das chaminés em ambientes hidrotermais.



Fonte: O autor.

Anteriormente à injeção, despejou-se no jarro 100 ml de H_2O , de modo que, lentamente e concomitantemente à injeção do líquido alcalino, adicionou-se uma solução contendo os precursores metálicos $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – (Sigma-Aldrich 99,9%), em concentrações de 5 mM e 4 mM, respectivamente, juntamente com 0,02 M de CaCl_2 (Sigma-Aldrich 98,0); os valores propostos para as concentrações estão, proporcionalmente, de acordo com os teorizados por Macleod M. et al (MACLEOD et al., 1994). Fechou-se a extremidade superior do jarro com

parafilm de modo a evitar a exposição à atmosfera ambiente. Após esse procedimento, injetou-se na solução aquosa N_2 sob fluxo de 10 ml/min pelo período de 24 horas, a fim de garantir uma atmosfera livre de oxigênio.

Como solução alcalina, utilizou-se NaOH (0,2 M) (*Sigma-Aldrich*), diluída em uma solução de 10 ml de água ultrapura dentro da seringa, em uma taxa de injeção de 1 ml/hora (injetora *KD Scientific Syringe Pump 780-100*). A temperatura de injeção foi de 90 °C, promovida por uma manta térmica envolta da tubulação. O procedimento de injeção/precipitação teve a duração de 10 horas por amostra. Todo o processo foi monitorado por um pHmetro (*Orion – 410A*), de modo que o pH da solução teve um intervalo de valores dentre 4,9 – 6,2. Juntamente à injeção de do fluído alcalino, injetou-se CO_2/He (8:2) de modo a proporcionar uma atmosfera rica em dióxido de carbono.

Após o término da precipitação, retirou-se com extremo cuidado o sobrenadante, de forma a deixar somente a chaminé dentro do frasco. Para dar uma maior integridade física à chaminé, purgou-se a mesma com $N_{2(gás)}$ pelo período de 24 horas.

Nota-se que a quantidade de material precipitado em formato de chaminé é extremamente baixo ($\sim 0,013$ g/síntese), desta forma, para realizar as caracterizações de DRX, seguiu-se o mesmo procedimento algumas vezes até a obtenção de uma quantia razoável de amostra. Para uma análise de dispersão de carbonato de cálcio na estrutura, fatiou-se a chaminé com um micrótomo e realizou-se a análise de mapeamento Raman.

4.2 EMBUTIMENTO DAS CHAMINÉS.

Para posterior caracterização tomográfica das estruturas precipitadas, embutiu-se a amostra em resina Epóxi Cristal (*Redelease*). Nota-se que, o embutimento consiste na parte mais penosa, exigindo assim um cuidado extremo ao despejar-se a resina no frasco. Preferencialmente, deve-se evitar o surgimento de bolhas de ar dentro da peça embutida, porém isso não foi possível de forma satisfatória. A Figura 18, mostra a chaminé embutida conforme o procedimento descrito anteriormente.

Figura 18 - Chaminé precipitada embutida em resina epóxi.



Fonte: O autor.

4.3 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS).

Realizou-se a análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) a fim de estimar o percentual mássico de metais suportados no carbonato de cálcio. Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura com detector de energia dispersiva de raios X (*LEO Electron Microscopy – Oxford – 6070*), com voltagem aplicada de 20 kV e corrente de 600 mA do Laboratório (LRAC - Unicamp). As análises foram realizadas em 7 regiões diferentes da amostra com magnificação de 1000x, sendo a área de análise igual à 0,08 mm². O resultado obtido nesta análise é a média aritmética simples dos valores obtidos em cada região.

4.4 FISISSORÇÃO DE N₂ A 77 K.

Previamente à análise, realizou-se a eliminação de compostos voláteis adsorvidos na superfície do material por intermédio de um tratamento térmico a 90 °C pelo período de 24 horas. Para a obtenção dos valores de área superficial, diâmetro médio de poros e volume de poros, utilizou-se um equipamento *Micromeritics (TriStar II 3020)* presente no LNLS. Calculou-se a área superficial pelo método B.E.T e o

volume total de poros ($\frac{P}{P_0} = 0,95$), assim como o diâmetro médio de poros, pelo método B.J.H (THOMMES et al., 2015).

4.5 ANÁLISE DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR).

Realizou-se a análise de FT-IR para a verificação, de modo qualitativo, da presença de um ou mais polimorfos do carbonato de cálcio, já que estes são sensíveis à técnica (Tabela 10). Para a coleta dos espectros, utilizou-se um equipamento *Spectrum Two FT-IR (Perkin Elmer)* presente no *LNLS*, operado em modo de Reflectância Total Atenuada (ATR), com resolução de 4 cm^{-1} , no intervalo de número de onda entre 4000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} , totalizando 32 acumulações por espectro. Anteriormente à análise, coletou-se o espectro referente ao *background* (ar atmosférico).

Tabela 10 - Vibrações fundamentais dos ânions carbonatos presentes na estrutura cristalina da Calcita e Aragonita (valores em cm^{-1}).

Denominação das vibrações	Calcita	Aragonita
Estiramento simétrico $\nu_s(\text{CO})$	--	1083
Deformação angular fora do plano $\gamma(\text{CO}_3)$	876	857
Estiramento anti-simétrico $\nu_{as}(\text{CO})$	1420	1457
Deformação angular no plano $\delta_d(\text{OCO})$	712	712/700
Modelos combinados de vibrações	1798	--
Estiramento simétrico $\nu_s(\text{OH})$	--	2520

Fonte: Dados retirados de (Lippman. F, 1973, GALVÁN-RUIZ et al., 2009, SENTHIL KUMAR; RAJKUMAR, 2014, YIN, 2016).

4.5 ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).

Realizou-se a análise de DRX, a fim de verificar as fases cristalinas presentes nos materiais em formato de pó, após o processo de síntese. Previamente às análises,

as amostras foram secas em estufas (90 °C) e armazenadas em dessecadores. Os difratogramas foram obtidos em um equipamento *Philips Analytical X-Ray – X’pert-MPD*, presente no *LRAC*. Todas as medidas foram adquiridas em radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), com velocidade de obtenção igual à 0,02 °/segundo. O intervalo de varredura 2θ foi de 20° - 70 °. Os difratogramas foram analisados por meio do *software Crystallographica Search-Match*, de modo a identificar às estruturas cristalinas presentes.

4.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (DTA).

Realizou-se a análise termogravimétrica para avaliar a temperatura máxima de trabalho das amostras, que corresponde ao início da decomposição do suporte. Utilizou-se um equipamento *Pyriss 1 TGA (Perkin Elmer)* presente no *LNLS*, com intervalo de temperatura de 30 °C até 850 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min sob fluxo de N₂ (10 mL/min).

4.7 REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR).

Realizou-se a redução do suporte, assim como dos materiais suportados em uma cela de reação capilar. Na saída do reator, foi monitorado consumo de hidrogênio por um espectrômetro de massa (*Pfeiffer Vacuum, OmniStar™ GSD 320 O1*, com filamento de tungstênio). Para a estabilização da amostra em formato de pó dentro capilar de quartzo durante a passagem de fluxo gasoso (mistura de 5% H₂/He – 10 mL/min), utilizou-se lã de quartzo de maneira a centralizar o catalisador. Anteriormente à etapa de redução, secou-se a amostra por 1,5 horas, em temperatura de 150°C e sob fluxo de He (10 mL/min). Terminada a secagem, resfriou-se o sistema e submeteu-se a amostra à uma taxa de aquecimento de 2°C/min até o patamar de 600 °C (limite de temperatura para que não houvesse degradação térmica do suporte) sob fluxo de 5% H₂/He. O fluxo de gás foi controlado por controladores mássicos *Brooks* e a temperatura por um forno acoplado à um controlador de temperatura.

4.8 MICRO TOMOGRAFIA DE RAIOS X.

Para obter informações morfológicas das chaminés precipitadas sem a perda de sua estrutura macroscópica, utilizou-se a técnica de microtomografia de raios X.

A análise de microtomografia de raios X foi realizada em um microtomografo de raios X, modelo *Bruker SkyScan 1272*, utilizando uma fonte de raios X de 35 kV como *voxel size* de 6 μm^3 . No total, foram coletadas 962 radiografias.

4.9 ANÁLISE DE MAPEAMENTO RAMAN.

Previamente à análise de mapeamento Raman, cortou-se a amostra com um micrótomo. O mapeamento Raman foi realizado com um espectrômetro Raman XploRA Plus - HORIBA Scientific, com tempo de aquisição de 1 segundo/ponto e 2 acumulações por ponto. Utilizou-se uma lente objetiva de aumento de 50x, laser verde (638 nm) e região de interesse com 30 μm x 30 μm .

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente capítulo sumariza os resultados experimentais obtidos na presente pesquisa. Inicialmente realizou-se uma análise elementar por espectroscopia de energia dispersiva afim de verificar os teores de metais impregnados nas superfícies dos suportes, seguido das análises de fisissorção por N₂, FT-IR, difração de raios X, DTA e TPR. Para a amostra de chaminé, utilizou-se a técnica de microtomografia e mapeamento Raman de forma a caracterizar sua estrutura e identificar similaridades com as existentes em fontes hidrotermais naturais.

5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS POR VIA ÚMIDA E POR REATOR BATELADA.

5.1.1 Análise elementar por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

A Tabela 11 mostra a porcentagem de níquel e ferro, obtidas por análise de espectroscopia de energia dispersiva para as amostras sintetizadas por via úmida e em reator batelada.

Tabela 11 - Porcentagem mássica de Ni e Fe presente nos catalisadores.

Amostra	% (Ferro)	% (Níquel)
UM-2,5Ni	-	2,6
BA-2,5Ni	-	0,8
UM-2,5Fe	2,8	-
BA-2,5Fe	1,1	-
UM-2,5Ni/Fe	1,3	1,4
BA-2,5Ni/Fe	0,4	0,4

Fonte: O autor.

Embora a análise de EDS não seja a mais indicada para obtenção de valores quantitativos de elementos em amostras na forma de pó e heterogêneas (NASRAZADANI; HASSANI, 2016), os resultados foram positivos. As amostras sintetizadas por via úmida, apresentaram teores de níquel e ferro condizentes com os valores nominais adotados, o que indica que houve impregnação do metal no seu

respectivo suporte. Já para as amostras sintetizadas em reator batelada, a quantidade de níquel e ferro presentes nas amostras, se mostraram inferiores aos valores nominais. A diferença entre os valores nominais e os encontrados para a síntese em reator batelada é possivelmente devido ao método escolhido para a impregnação. A não impregnação do metal em sua respectiva superfície, possivelmente foi limitada devido a não precipitação dos metais, já que estes ficaram visivelmente dispersos no meio após centrifugação ou até mesmo aderidos na parede do reator.

5.1.2 Obtenção de propriedades texturais por fisissorção de N₂.

A Tabela 12 mostra os valores de área superficial específica, volume total de poros e diâmetro médio de poro, para as amostras suportadas sintetizadas em diferentes condições e para o suporte puro.

Tabela 12 - Área superficial específica, volume total de poros e diâmetro médio de poro ($\pm 5\%$).

Amostra	Área (m² g⁻¹)	Volume total de poros (cm³ g⁻¹)	Diâmetro médio de poro (Å)
BA-CaCO₃	5,0	0,01	99
UM-2,5Ni	8,0	0,02	87
BA-2,5Ni	5,0	0,01	92
UM-2,5Fe	19	0,02	47
BA-2,5Fe	8,0	0,01	86
UM-2,5Ni/Fe	12	0,02	67
BA-2,5Ni/Fe	9,0	0,02	59

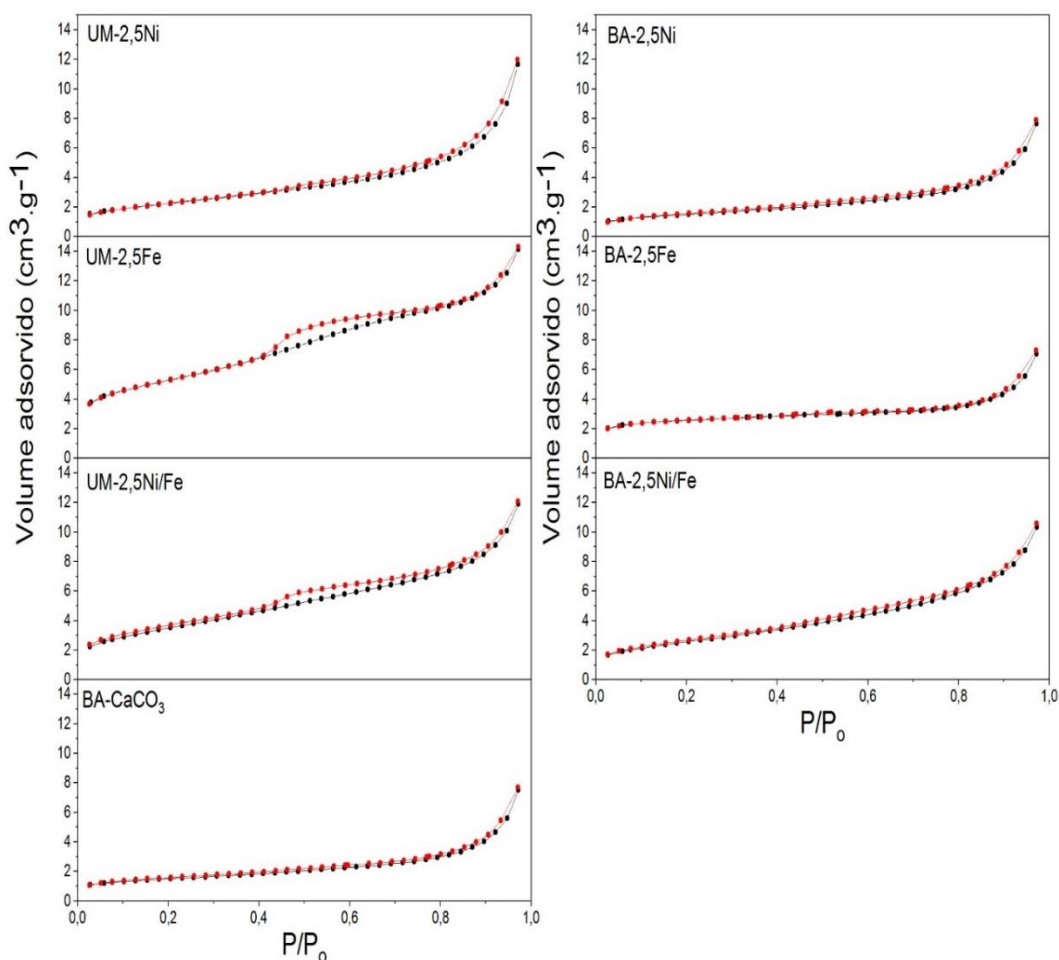
Fonte: O autor.

Dentre os polimorfos possíveis para o carbonato de cálcio, conforme será discutido a frente, o valor obtido para a área superficial específica do suporte (5 m²g⁻¹), corresponde ao intervalo de valores esperados tanto para a calcita como para a aragonita, sendo estes em torno de (0,99 – 30 m²g⁻¹) (RADHA et al., 2010, PENG; ZHAO; GAO, 2010, BANG et al., 2012) e (3,6 – 5,9 m²g⁻¹), respectivamente (BECK; ANDREASSEN, 2012, CHEN; XIANG, 2008). Porém, este valor se mostrou muito inferior aos normalmente obtidos para a vaterita, que são da ordem de 77 m²g⁻¹,

(BEUVIER et al., 2011). As isotermas de adsorção obtidas para todas as amostras e mostradas na Figura 19 são do tipo II, característica de materiais mesoporosos (diâmetro média entre 10 – 500 Å). Porém os baixos valores da capacidade máxima de adsorção, representados pelo máximo valor do volume específico, bem como a baixa área superficial específica, revelam materiais pouco porosos. As histereses, de forma geral, são do tipo H3, correspondente à formatos indefinidos (CONDON, 2006; THOMMES et al., 2015).

A impregnação via úmida acarretou aumento da área superficial específica e da porosidade por conta da deposição de óxidos de Ni e Fe sobre a superfície do carbonato de cálcio. Já na impregnação feita em reator batelada, as alterações nas propriedades texturais não são significativas, o que pode estar relacionado à menor quantidade de metal detectado nas análises de EDS (Tabela 12).

Figura 19 - Isotermas de adsorção/dessorção para as amostras sintetizadas via úmida e em batelada.

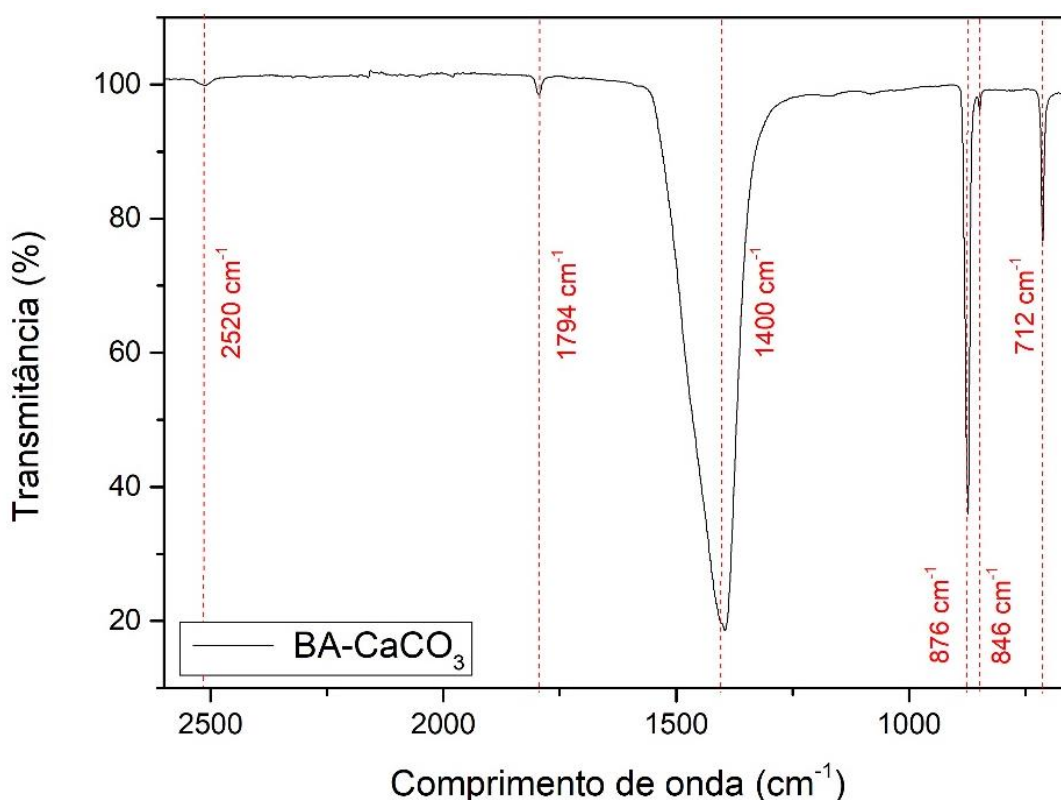


Fonte: o autor.

5.1.3 Identificação qualitativa de polimorfos de carbonato de cálcio por FT-IR.

Os modos vibracionais correspondentes a aragonita e calcita são distintos entre si e ativos no infravermelho (Tabela 11), sendo assim, é possível identificar o polimorfo do carbonato de cálcio presente na amostra de forma qualitativa. Vale ressaltar que um acesso facilitado ao equipamento de FT-IR do LMLS permitiu que as amostras fossem analisadas imediatamente após a síntese e impregnações para sondagem das propriedades estruturais. A Figura 20, mostra o espectro de FT-IR obtido em análise do suporte sem a presença de metais impregnados.

Figura 20 - Espectro de FT-IR obtido em análise do suporte.

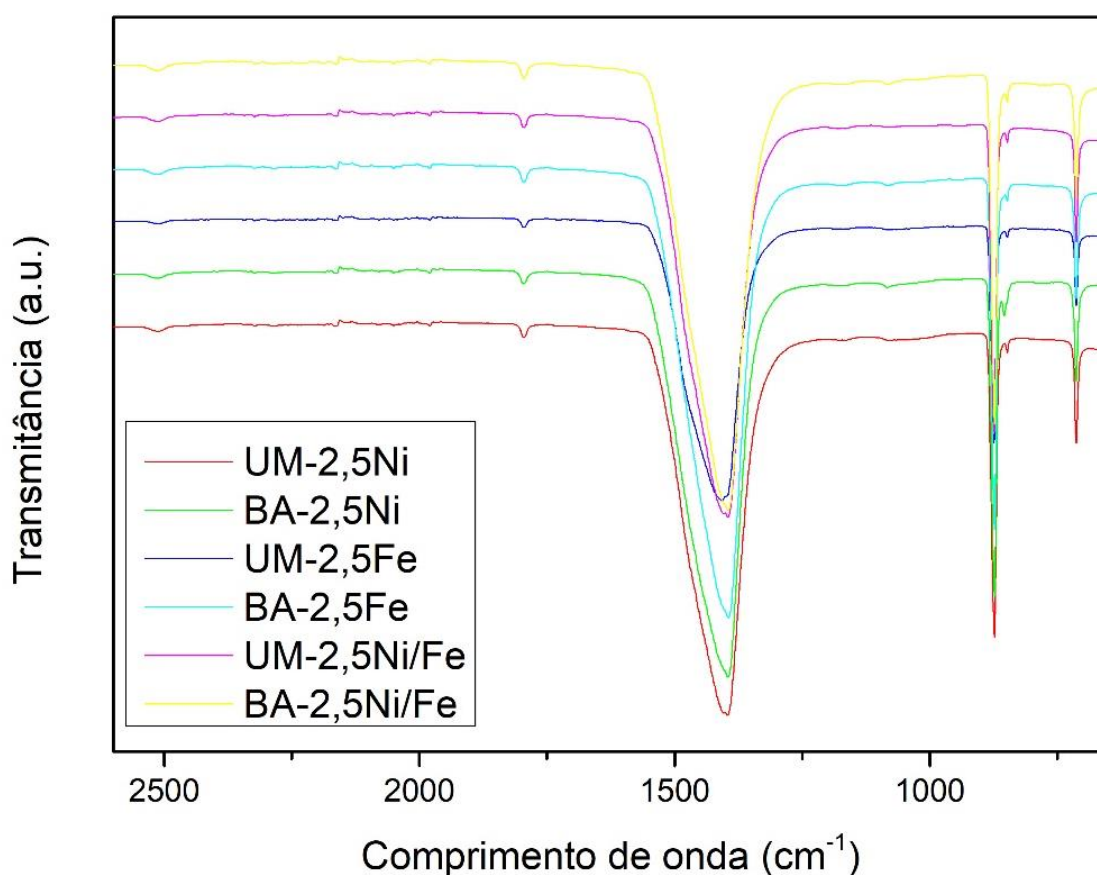


Fonte: O autor.

É possível verificar tanto a presença de bandas referentes exclusivamente à calcita (1794 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} , 876 cm^{-1} e 712 cm^{-1}) como pertencentes à aragonita (2520 cm^{-1} e 846 cm^{-1}). A quantidade de uma fase presente no material é diretamente proporcional à intensidade da banda associada à mesma, assim como um deslocamento pode ter estar correlacionado à mudanças de estados de hibridizações ou referentes à distribuições eletrônicas (VENERANDA et al., 2018, VALAND et al.,

2020). Deste modo, os resultados de FT-IR indicam que a quantidade de aragonita é inferior à de calcita no suporte e, conseqüentemente, em todas as amostras. Para o caso de *Lost City*, a proporção entre os polimorfos do carbonato de cálcio é variada, sendo que algumas amostras apresentam somente calcita e outras somente aragonita. Portanto, as amostras sintetizadas neste estudo podem representar uma fração das estruturas encontradas em *Lost City*. A Figura 21 mostra comparativamente os espectros coletados para cada uma das amostras sintetizadas na presença dos precursores metálicos.

Figura 21 - Espectros de FT-IR obtidos após a impregnação dos metais.



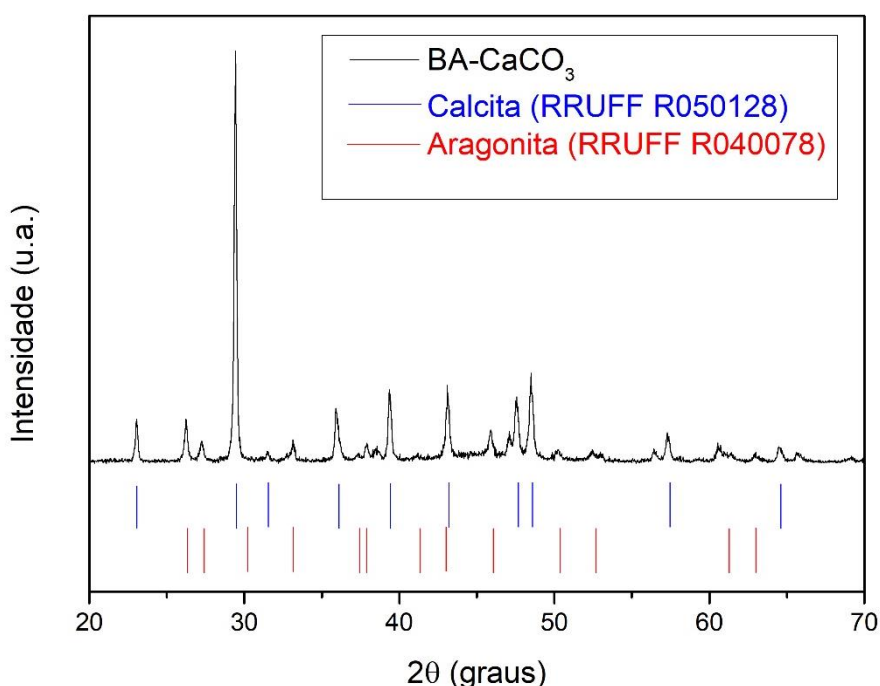
Fonte: o autor.

Comparativamente ao espectro obtido a partir do suporte, após a impregnação dos metais não houve alterações significativas nas posições dos picos ou intensidades. Desta forma, é possível afirmar que a estrutura cristalina se preservou independentemente do método de síntese adotado ou da natureza do metal suportado.

5.1.4 Análise de difração de raios X – DRX.

A Figura 22 mostra o difratograma obtido para o suporte sintetizado em reator batelada.

Figura 22 - Difratograma obtido para suporte sintetizado em reator batelada.

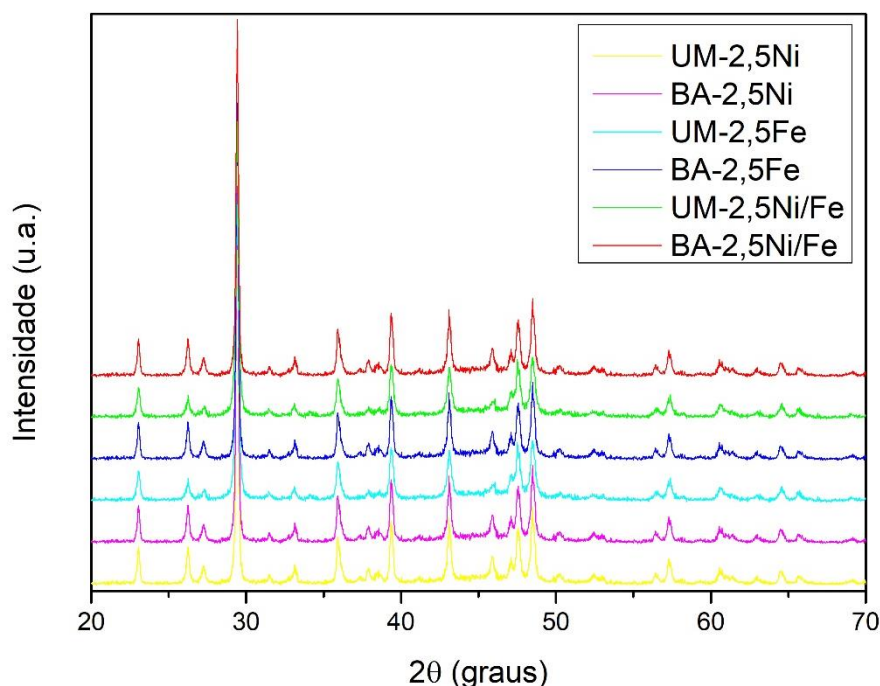


Fonte: O autor.

O padrão de difração obtido evidencia duas fases cristalinas para o suporte sintetizado em reator batelada: calcita e aragonita. A presença de ambos os polimorfos em estruturas carbonáceas sintetizadas em elevada pressão (90 bar), faz com que a síntese em reator batelada tenha, tanto em presença de fases quando em propriedade texturais, elevada similaridade com o carbonado de cálcio encontrado no sítio de *Lost City* (FRÜH-GREEN et al., 2003; KELLEY et al., 2005). Devido à escolha do precursor do suporte (hidróxido de cálcio), a síntese em reator batelada mimetiza a síntese hidrotermal ocorrida no leito marítimo (HERSCHY et al., 2014; JACKSON, 2017), sendo uma metodologia adequada para a reprodução de tais sistemas pré-bióticos em laboratório

A figura 23 apresenta os difratogramas obtidos para os catalisadores suportados sintetizados via úmida e em reator batelada.

Figura 23 - Difratomogramas obtidos para os catalisadores suportados sintetizados via úmida e em reator batelada.



Fonte: o autor.

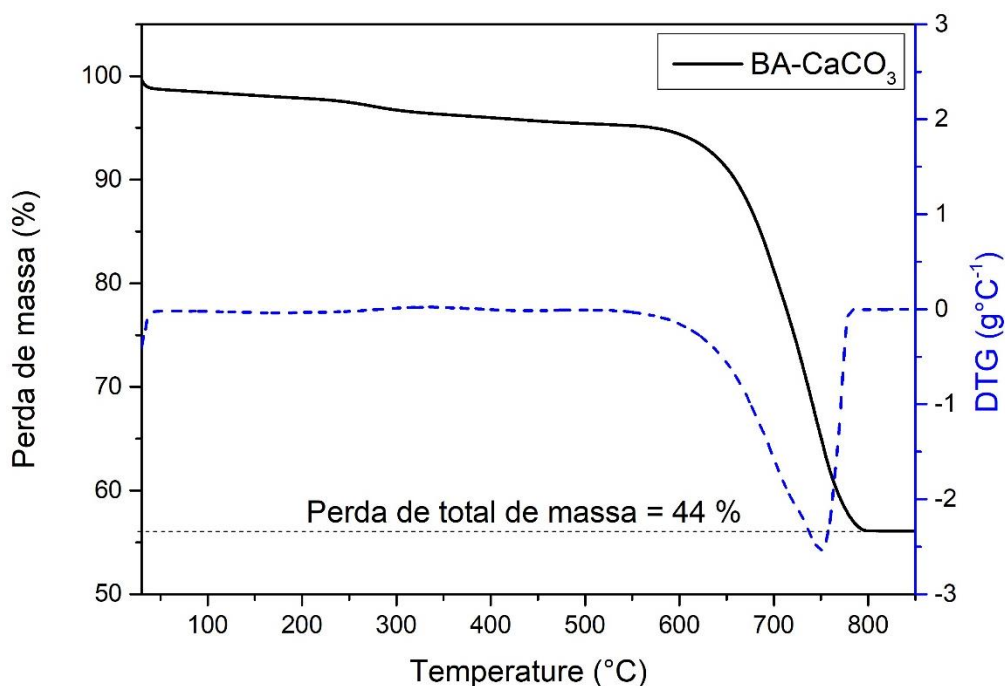
Os difratogramas apresentados na Figura 23, comparativamente ao apresentado na Figura 22, mostram exclusivamente picos de difração referentes aos polimorfos do carbonado de cálcio - calcita e aragonita - sem a presença de padrões de difrações referentes a espécies de níquel e/ou ferro. A ausência de picos representativos de espécies metálicas, muito provavelmente está relacionado aos baixos teores mássicos deles, não sendo detectáveis pela presente técnica.

É reportado na literatura a presença de espécies de Fe_3O_4 na superfície do suporte para catalisadores com 10% de Fe em CaCO_3 (CHIWAYE et al., 2014b); como visto, espécies de óxido de ferro não foram detectadas pela análise de DRX e isso pode estar relacionado à baixa quantidade das mesmas, sendo necessário o uso de outras técnicas para sua identificação como, por exemplo, espectroscopia de raios X.

5.1.5 Análise termogravimétrica (TGA).

A Figura 24 mostra a porcentagem de perda de massa e sua respectiva derivada em relação a temperatura para o suporte.

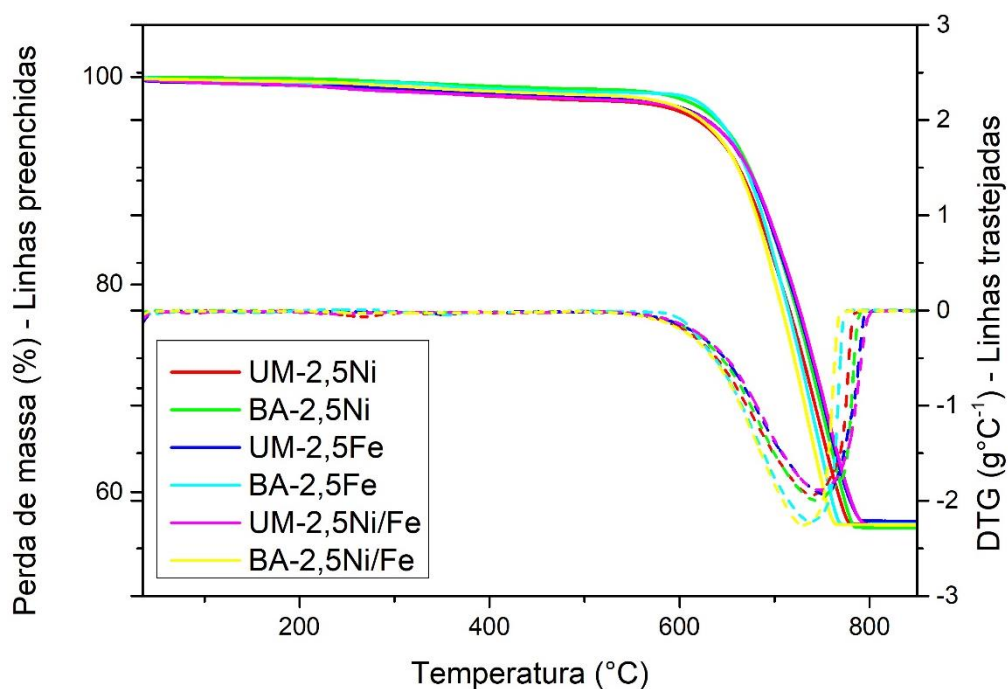
Figura 24 - Análise termogravimétrica do suporte.



Fonte: O autor.

Como pode ser visto, o principal evento térmico inicia em 600 °C e leva a uma perda de 44% da massa inicial da amostra. Este resultado é condizente com valores encontrados na literatura (HALIKIA et al., 2001). A perda de massa total, ou seja, após o término do aquecimento, é de 44 %, indicando que os subprodutos formados foram somente dióxido de carbono e óxido de cálcio. A análise derivativa mostra somente um evento térmico, o que é condizente com a decomposição térmica do carbonato, não apresentando qualquer resquício de hidróxido de cálcio remanescente do processo de síntese (KHACHANI et al., 2014). A Figura 25, mostra a decomposição térmica para os materiais suportados.

Figura 25 - Análise termogravimétrica das amostras suportadas.

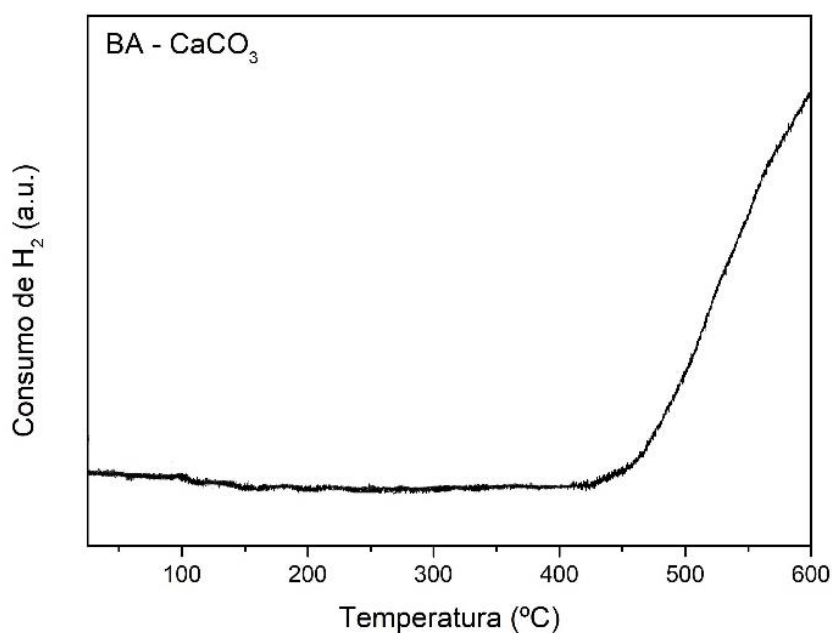


Fonte: O autor.

Em comparação com a amostra do suporte, observa-se que não houve alterações significativas na temperatura de início de decomposição térmica para as amostras suportadas, como era de se esperar. Nota-se que, apesar da presença dos metais, somente um evento de decomposição térmica ainda é visto, sendo a decomposição do suporte (Figura 24).

5.1.6 Redução a Temperatura Programada (TPR).

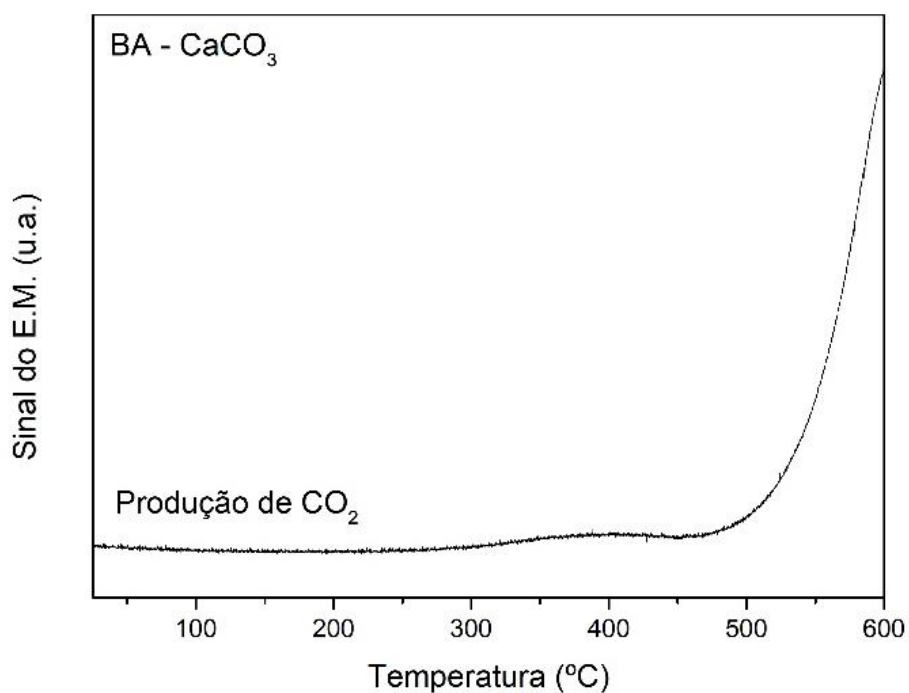
A Figura 26 a seguir, mostra o perfil de consumo de hidrogênio para o suporte (CaCO_3) no intervalo de temperatura de 25 °C até 600 °C.

Figura 26 - Perfil de TPR obtido para o BA – CaCO_3 .

Fonte: O autor.

O perfil de TPR para o suporte mostra um aumento no consumo de hidrogênio a partir de ≈ 450 $^{\circ}\text{C}$. A Figura 27, mostra a produção de CO_2 durante a etapa de redução do suporte.

Figura 27 - Produção de dióxido de carbono com o aumento da temperatura.



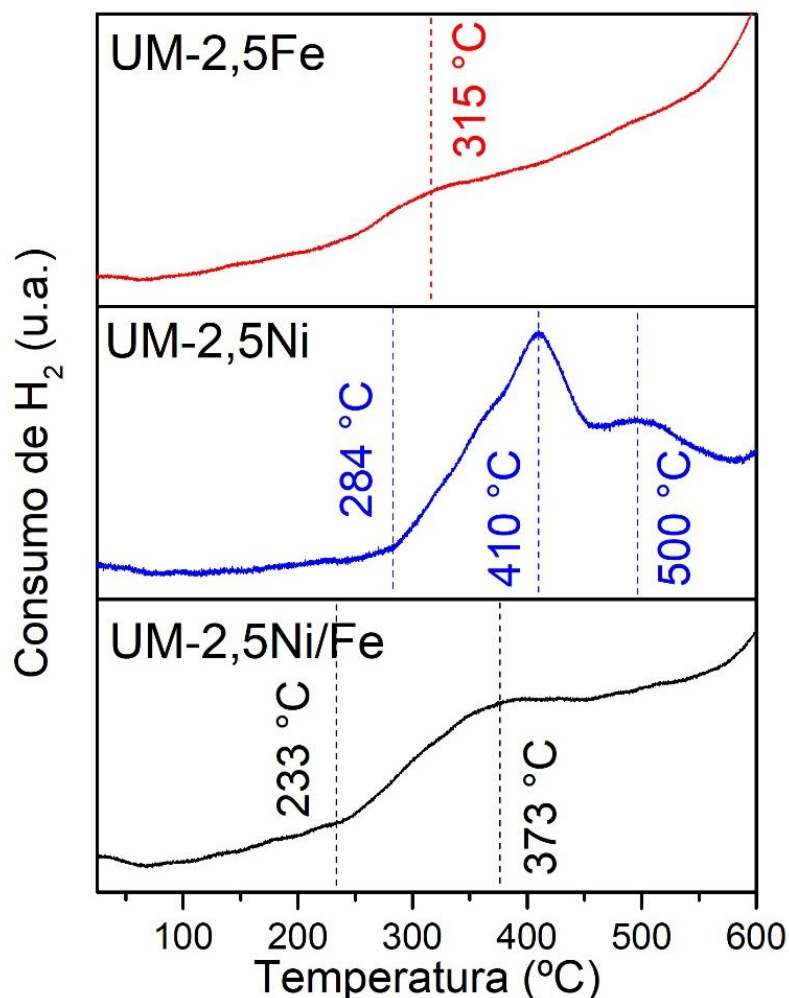
Fonte: O autor.

Comparativamente ao perfil de consumo de hidrogênio, é possível afirmar que uma pequena parcela de CaCO_3 começa a se decompor em temperaturas abaixo das mostradas pelo DTA ($\sim 600^\circ\text{C}$), em atmosfera com H_2 .

De acordo com a literatura (CHIWAYE et al., 2014b), a curva de TPR para o carbonato de cálcio possui somente um pico de redução em $\sim 750^\circ\text{C}$, o qual é atribuído à formação de CaO (óxido de cálcio) devido a liberação de CO_2 .

O aumento da liberação de CO_2 próximo à 450°C é condizente com os valores obtidos para o DTA, sendo que tais curvas apresentam um início de perda de massa em torno de 400°C (Figura 25), sendo que a perda de massa total se dá em torno de 650°C . Desta forma, a atmosfera redutora pode ter promovido a decomposição do CaCO_3 , visto que este evento foi iniciado em temperatura mais baixa (sob H_2) do que quando submetida ao simples aquecimento (sob atmosfera oxidante). A Figura 28 a seguir, mostra o perfil de consumo de hidrogênio para as amostras sintetizadas por via úmida no intervalo de temperatura de 25°C até 600°C .

Figura 28 - Perfil de TPR obtido para as amostras sintetizadas por via úmida. As retas pontilhadas evidenciam as temperaturas onde ocorrem o consumo de H₂ de forma mais acentuada.



Fonte: O autor.

A curva de consumo de hidrogênio para a amostra UM-2,5Fe apresenta um crescimento já em baixas temperaturas (~ 100 °C); o pico de consumo de H₂ em torno de 315 °C, de acordo com a literatura, é relacionado com a redução de espécies fracamente ligadas ao suporte (CHIWAYE et al., 2014b; SUN et al., 2016). O aumento acentuado de consumo de H₂ acima de 500 °C, tanto pode estar relacionado à decomposição de carbonato de cálcio (conforme visto nas Figura 28) quanto à redução de espécies de ferro de Fe⁺³ para Fe⁺² (LI; ZHAO; ZHANG, 2018).

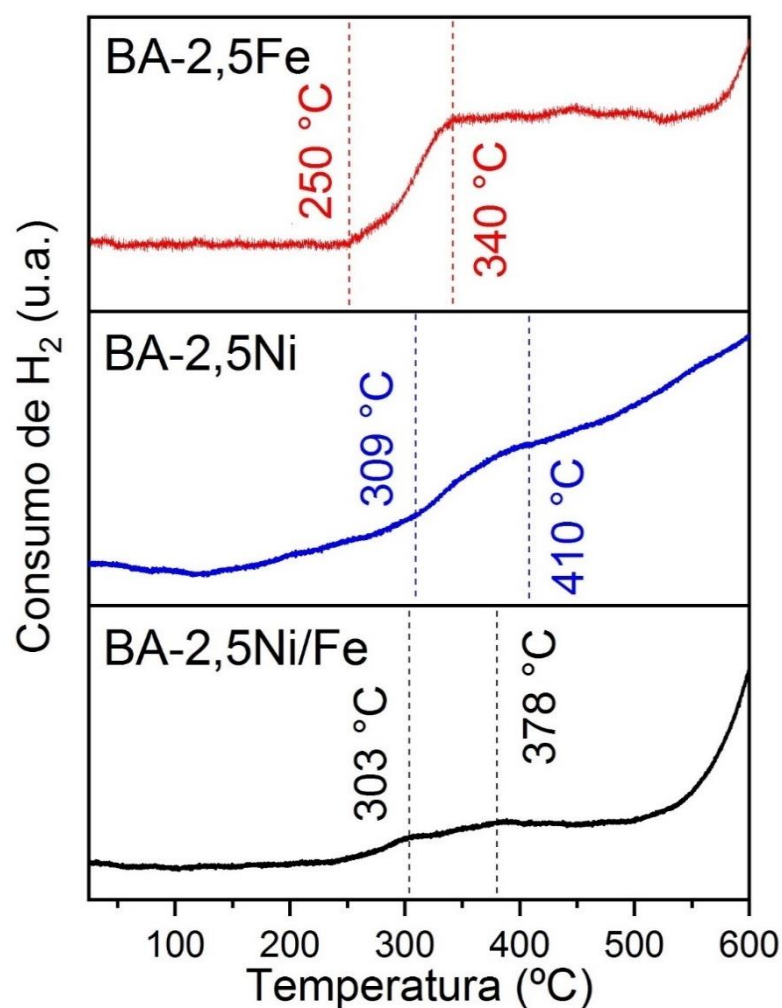
Já para a amostra UM-2,5Ni, a partir de 284 °C, há um aumento no consumo de hidrogênio, sendo evidente a presença de dois eventos de redução: um em 410 °C e outro em 500 °C. Ambos os picos são atribuídos à redução de espécies de Ni⁺² em Ni⁰ (CALLES et al., 2015), porém a temperatura de redução do níquel em Ni⁰ é

comumente inferior às mostradas no perfil de TPR apresentado (inferior à 350 °C) (CALLES et al., 2015; LIU et al., 2016) sendo que tal deslocamento do pico redução para valores de temperatura superiores é atribuído à redução de espécies metálicas fortemente ligadas ao suporte ou de NiO presente no *bulk* (LEARY, 1987).

A amostra bimetálica (UM-2,5Ni/Fe) apresentou um consumo de hidrogênio mais acentuado a partir de 233 °C, sendo que em torno de 373 °C observa-se a presença de um pico de redução. O perfil de TPR mostrado assemelha-se ao perfil da amostra UM-2,5Fe, sendo que o pico da redução do níquel não é evidente. Possivelmente há o recobrimento parcial de partículas de Ni por partículas de Fe, desta forma reduzindo o consumo de hidrogênio por parte do níquel.

A Figura 29 a seguir, mostra o perfil de consumo de hidrogênio para as amostras sintetizadas em reator batelada no intervalo de temperatura de 25 °C até 600 °C (erro ± 5 °C).

Figura 29 - Perfil de TPR obtido para as amostras sintetizadas em reator batelada. As retas pontilhadas evidenciam as temperaturas onde ocorrem o consumo de H₂ de forma mais acentuada.



Fonte: O autor.

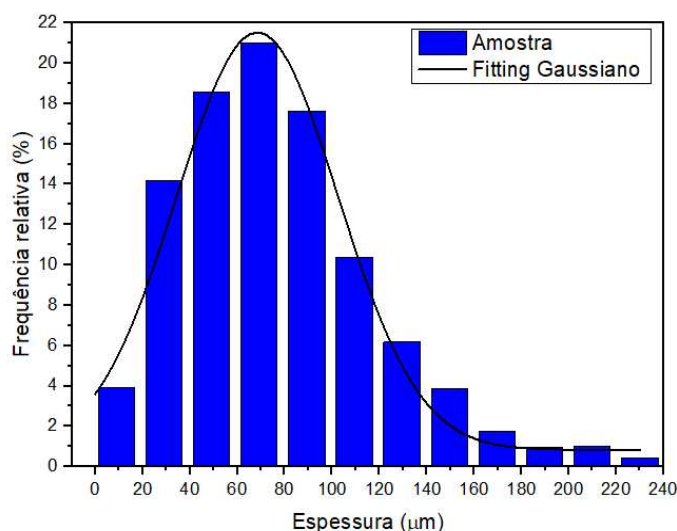
Comparativamente aos perfis de TPR mostrados para os catalisadores sintetizados por via úmida, a síntese em reator batelada acarretou um deslocamento para maiores temperaturas. Os valores obtidos pela análise de EDS (Tabela 12), confirmam que a quantidade de metal suportada foi inferior a nominal, desta forma o deslocamento dos picos do perfil de TPR pode ser atribuído à menor presença de espécies metálicas na superfície do catalisador (ŚWIERCZYŃSKI et al., 2006; TIAN et al., 2013).

5.2 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CHAMINÉ ALCALINA EM AMBIENTE PRÉ-BIÓTICO

Após período transcorrido de 10 horas, a estrutura formada permaneceu estável dentro do líquido (Figura 30 a). No início da injeção, observou-se a formação de um precipitado logo na saída do fluido, o qual se rompeu com o aumento da pressão e permitiu o crescimento da estrutura. Ao se remover o fluido circundante, observou-se certa compactação na estrutura, o que resultou em uma diminuição de altura e espessura (ordem de milímetros). A estabilidade mecânica da estrutura formada garantiu sua integridade física durante todo o processo de secagem sob N₂. Após o embutimento da chaminé, observou-se uma leve mudança de coloração, sendo que o vermelho passou para um tom mais escuro, o que sugere uma certa oxidação dos metais (níquel e ferro) devido à presença da resina.

A análise realizada por micro tomografia, revelou uma estrutura com uma distribuição de espessura de parede que se ajusta a um perfil gaussiano (Figura 31) e espaços vazios no interior da mesma.

Figura 31 - Histograma de distribuição de espessura de parede na chaminé.

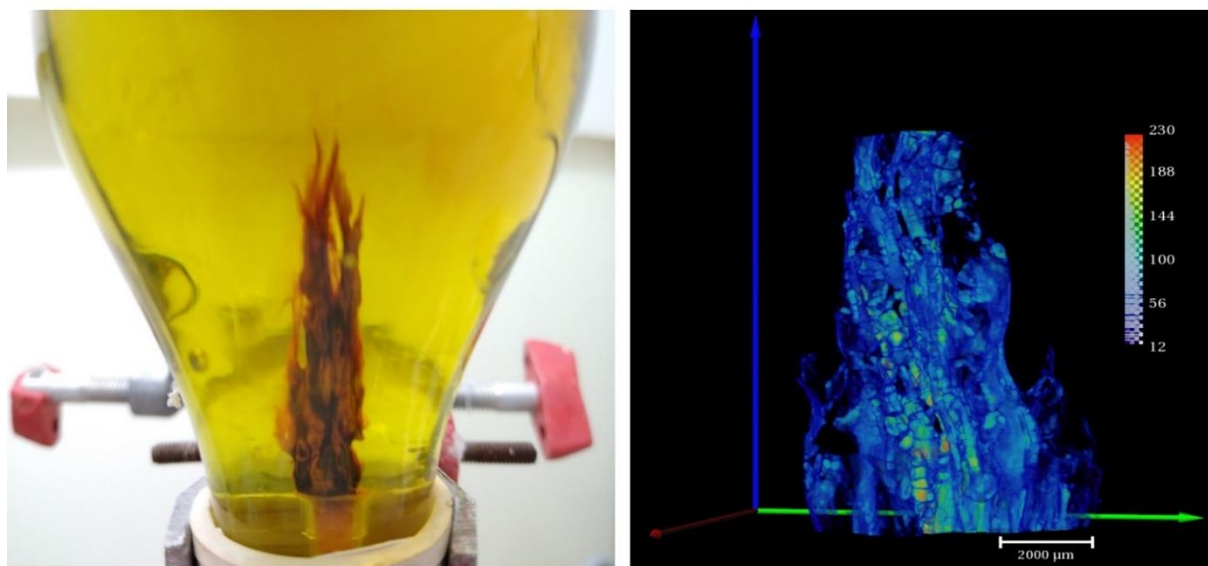


Fonte: O autor.

A espessura variou de 10 μm até 240 μm (Figura 30), sendo que o maior número amostral, situou-se entre 45 μm até 100 μm, valores similares ao observados

por Barge L. M et al (2015). A parede da chaminé apresentou uma maior espessura na base e mostrou-se menos espessa conforme o aumento da altura (Figura 31).

Figura 31 - (a) estrutura estável em ambiente húmido. (b) microtomografia da estrutura da chaminé com a escala representativa de espessura.

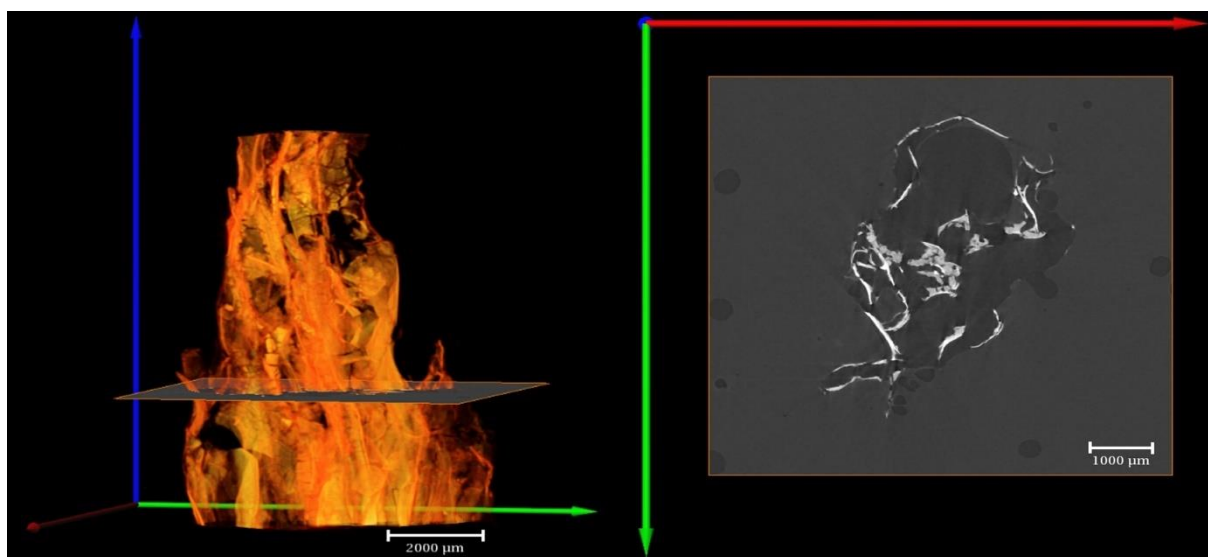


Fonte: O autor.

A estrutura apresentou vazios internos, sendo estes os mais prováveis à permitirem a passagem dos fluídos em detrimento aos poros no interior das paredes. A porosidade no interior das paredes não pode ser detectada devido ao limite de detecção do aparelho. Comparativamente aos resultados apresentados por Barge et al (BARGE et al., 2015), a chaminé analisada no presente trabalho apresentou paredes mais bem definidas, as quais englobaram uma maior proporção de vazios em comparação à proporção de material precipitado. A heterogeneidade da estrutura pode ter sido acentuada pela temperatura empregada durante na injeção, já que esta permitiu uma maior divergência do fluido ao entrar em contado com a solução.

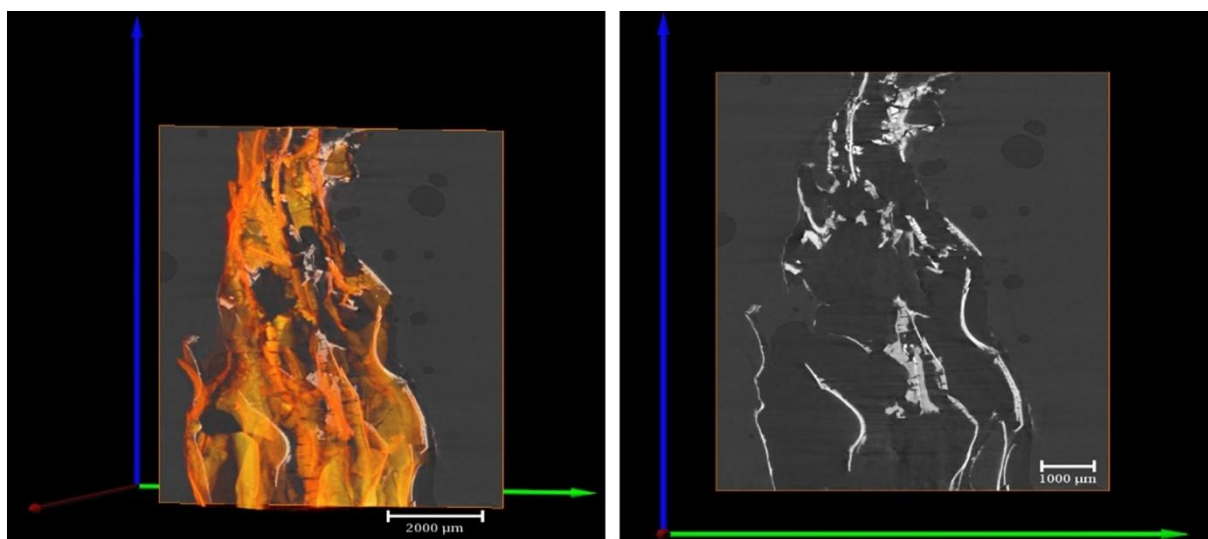
A chaminé apresentou paredes com várias camadas internas (Figura 32 e 33), sendo estas com uma elevada área superficial. Tais propriedades, como elevada área superficial interna, gradiente de temperatura/pH e a presença de espaços vazios, podem promover o acúmulo de compostos orgânicos, os quais podem ser sintetizados.

Figura 30 - Tomografia da chaminé evidenciando o corte longitudinal.



Fonte: O autor.

Figura 31 - Tomografia da chaminé evidenciando o corte transversal.

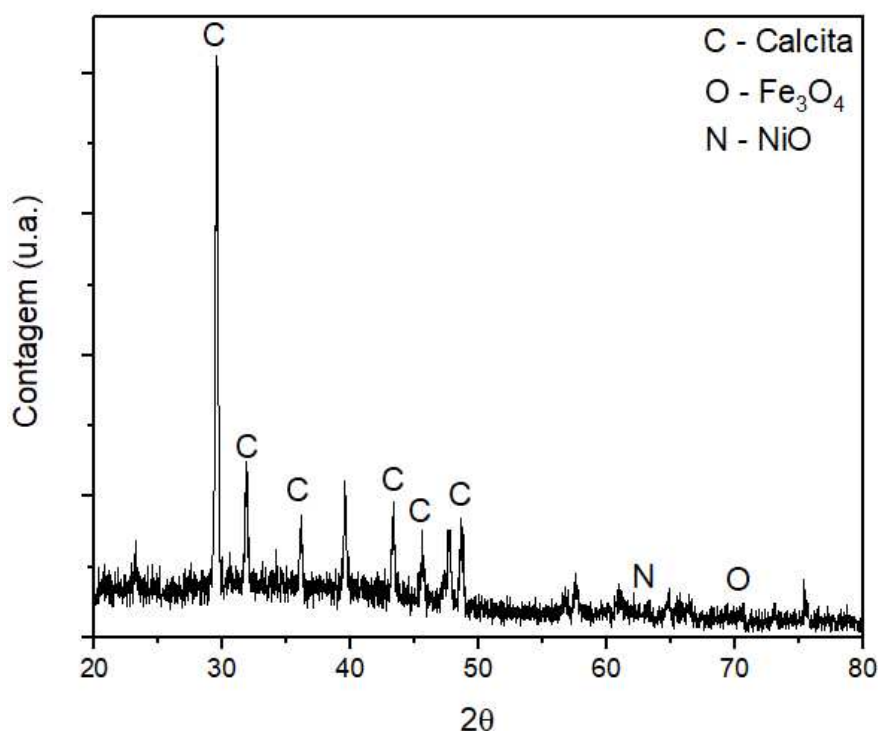


Fonte: O autor.

Como mostrado pela análise de difração de raios X (Figura 34), houve a formação de carbonato de cálcio, conforme a Figura 22, mesmo que sua precipitação seja dificultada pelo pH ácido (GOSS et al., 2007). Uma explicação para a presença da calcita no material é sua formação próxima à saída do fluido básico e a dissolução de boa parte deste quando entra em contato com o ambiente ácido. As imagens de

micro tomografia, não expuseram de forma clara uma distinção entre carbonato de cálcio e níquel/ferro, deste modo, é provável que o carbonato de cálcio tenha se apresentado altamente disperso dentro das paredes sem que a distinção fosse possível.

Figura 32 - Difrátograma da amostra de chaminé após precipitação.

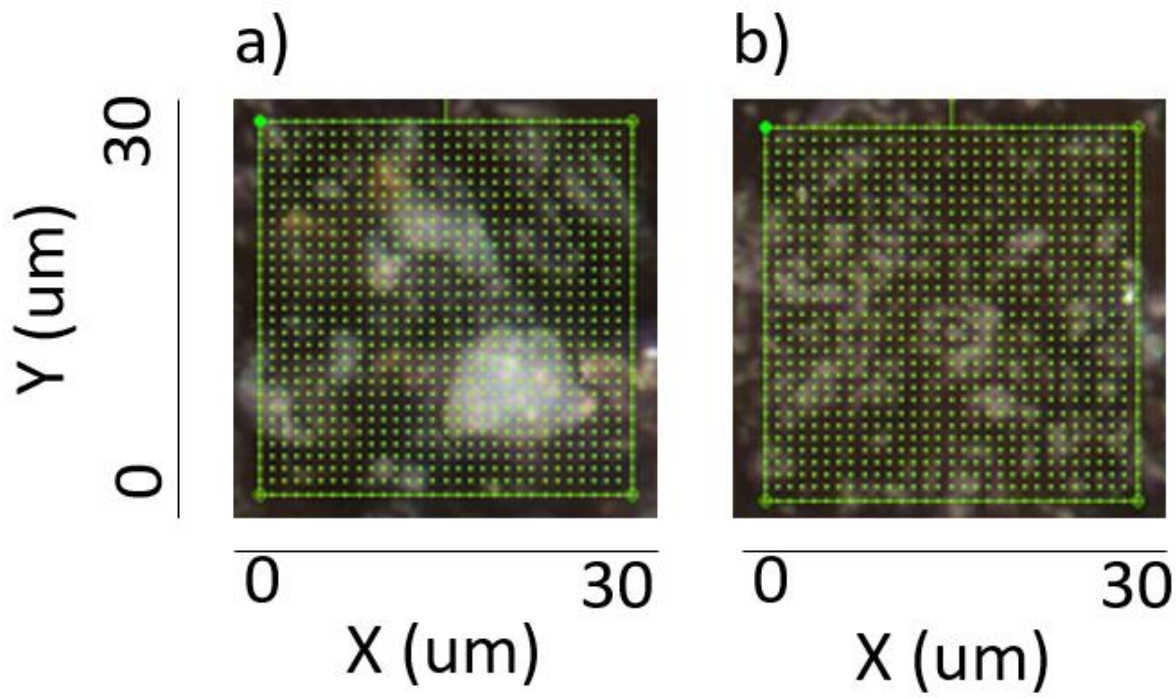


Fonte: O autor.

No presente difratograma, é possível notar um *background* pronunciado, o qual pode estar relacionado a elevada presença de hidróxido de ferro e hidróxido de níquel não cristalino (BARGE et al., 2020). As baixas intensidades dos picos de óxido de ferro/níquel, realçam a influência do ambiente anóxico na precipitação.

As Figuras 35a, 35b, 36 e 37, mostram as regiões de mapeamento, assim como o mapeamento Raman obtido em torno do pico mais intenso de carbonato de cálcio (1083 cm^{-1}).

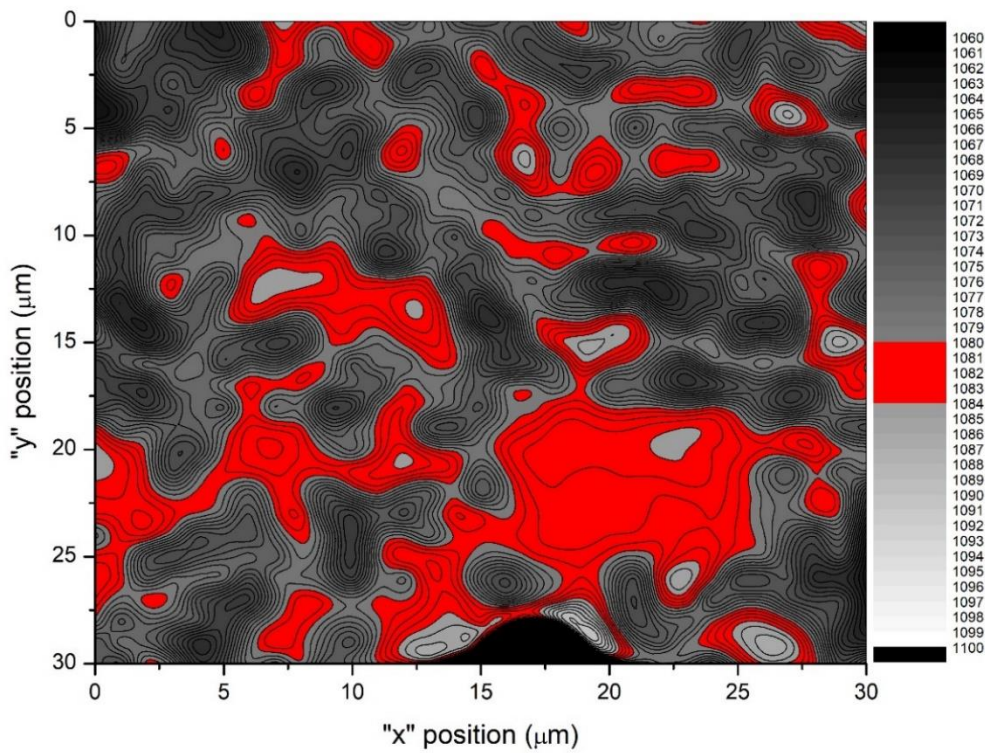
Figura 33 - (a) Região 1 de mapeamento Raman. (b) Região 2 de mapeamento Raman.



Fonte: o autor.

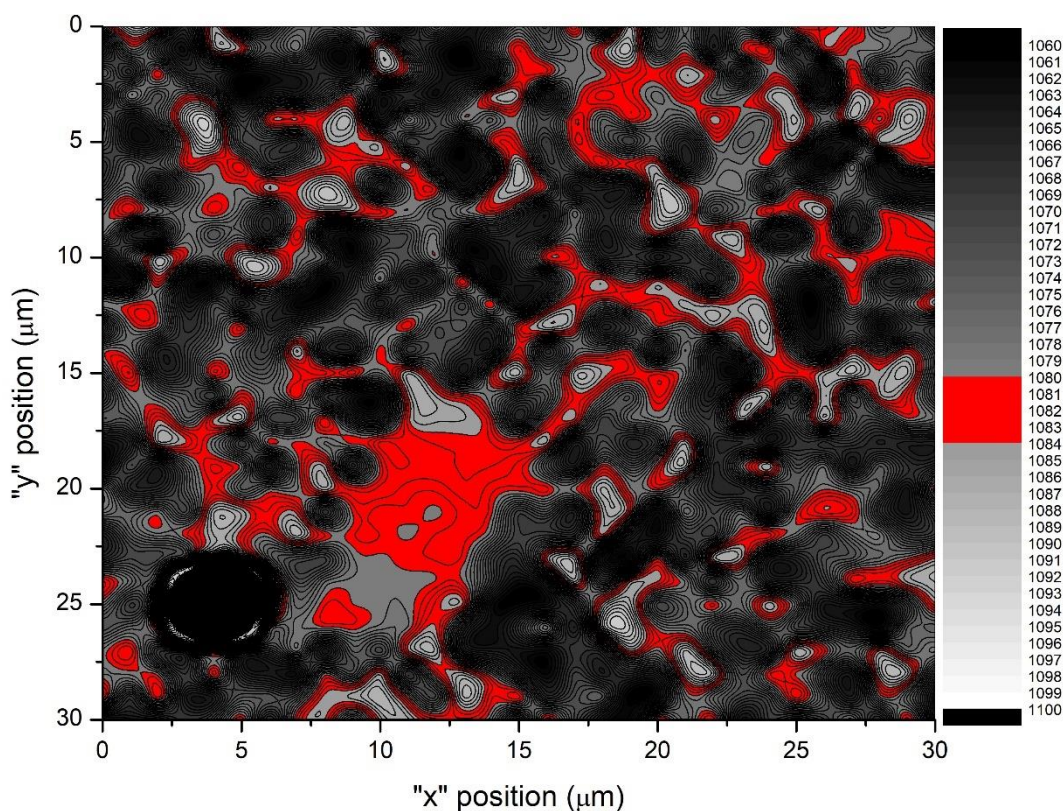
Figura 34 - Mapeamento Raman para a região 1.

A escala de cores corresponde ao pico de (1083 cm⁻¹) – calcita.



Fonte: o autor.

Figura 35 - Mapeamento Raman para a região 2.



Fonte: o autor.

O mapeamento Raman, tanto para a região 1 como para a região 2, as quais foram escolhidas de modo a preservar grande parte dos materiais da chaminé, evidenciou a presença de carbonato de cálcio dispersado na estrutura. Comparativamente à análise de micro tomografia, tal resultado destoa da mesma, já que esta evidenciou apenas vazios entre as paredes da chaminé. A presença de carbonato de cálcio no interior da chaminé após o corte, possivelmente foi resultado da fragmentação das paredes da chaminé no momento de clivagem. Ao submeter a amostra embutida ao micrótomo, foi possível perceber a fragmentação da estrutura ao redor corte, resultando em uma camada preenchida com material.

Nota-se que, os dois primeiros métodos de sínteses empregados (via úmido e batelada), resultaram em amostras com baixos potenciais de redução, sendo necessário a elevação da temperatura para que picos de redução começassem a surgir (Figura 28 e 29). A elevada temperatura de redução dos materiais, é uma forte evidencia de que a catálise pode não ter sido decorrente da interação de dióxido de

carbono e hidrogênio na presença de estruturas análogas as de *Lost City*. Contudo, vale a pena ressaltar que, os TPRs mostrados foram realizados fluxo de hidrogênio gasoso, diferindo assim da do hidrogênio em água encontrada em *Lost City*, o que pode ter influenciado nas temperaturas de reduções encontradas.

A precipitação da chaminé, mostrou a possibilidade da formação de carbonato de cálcio em um meio ácido na presença de um fluido alcalino. Esta combinação (fluido alcalino + meio ácido, possibilitando a formação de carbonato de cálcio) é uma evidência de que estruturas similares às de *Lost City*, possam ter existido no período Hadeano. As estruturas, caso apresentem atividade catalítica, podem ter contribuído para a síntese do metano no ambiente primitivo, sendo uma das possíveis origens de moléculas orgânicas naquele período.

6 CONCLUSÃO

Realizou-se a síntese de 6 amostras com teores distintos de ferro e níquel impregnados em suas superfícies. Verificou-se que a amostra com uma menor temperatura de redução em atmosfera de hidrogênio foi a com teor de 2,5% de Ni/Fe sintetizada via úmido (233 °C). As outras amostras, apresentaram temperaturas de redução acima da esperada, sendo assim, são fortes candidatas à não terem participado do processo de metanação ocorrido em *Lost City*.

Outro resultado de extrema valia, foi a mimetização de uma estrutura hidrotermal alcalina, simulando um ambiente primitivo. A metodologia empregada permitiu a formação de carbonato de cálcio em meio ácido, sugerindo que estruturas análogas estiveram presentes na Terra Primitiva.

Como sugestões futuras, se mostrou necessária uma maior caracterização das estruturas em formato de chaminés precipitadas, assim como a construção de um aparato que permita a investigação de tais catalisadores nas mesmas condições de temperatura e pressão encontradas em *Lost City*.

REFERÊNCIAS

- ABRAJANO, T. A. et al. Methane-hydrogen gas seeps, Zambales Ophiolite, Philippines: Deep or shallow origin? **Chemical Geology**, v. 71, n. 1–3, p. 211–222, 1988.
- AHN, J. Manufacture of Aragonite Precipitate Calcium Carbonate by a Carbonation Process Using Dusts from a Stainless Steel Refining Sludge Plant in POSCO. **Journal of Ceramic Processing Research**, v. 3, p. 62–65, 2002.
- AHN, J. et al. Synthesis of single phase aragonite precipitated calcium carbonate in $\text{Ca(OH)}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaOH}$ reaction system. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 22, n. 6, p. 852–856, nov. 2005.
- ALTINER, M. Influences of CO_2 bubbling types on preparation of calcite nanoparticles by carbonation process. **Periodica Polytechnica Chemical Engineering**, v. 62, n. 2, p. 209–214, 2018.
- BANG, J. H. et al. Specific surface area and particle size of calcium carbonate precipitated by carbon dioxide microbubbles. **Chemical Engineering Journal**, v. 198–199, p. 254–260, 2012.
- BARGE, L. M. et al. Chemical gardens as flow-through reactors simulating natural hydrothermal systems. **Journal of Visualized Experiments**, v. 2015, n. 105, 2015.
- BARGE, L. M. et al. 3-Dimensional Analysis of a Simulated Prebiotic Hydrothermal Chimney. **ACS Earth and Space Chemistry**, 2020.
- BECK, R.; ANDREASSEN, J.-P. Influence of crystallization conditions on crystal morphology and size of CaCO_3 and their effect on pressure filtration. **AIChE Journal**, v. 58, n. 1, p. 107–121, jan. 2012.
- BEUVIER, T. et al. Synthesis of hollow vaterite CaCO_3 microspheres in supercritical carbon dioxide medium. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 26, p. 9757–9761, 2011.
- BLACKMANN, D. K. et al. Geology of the Atlantis Massif (Mid-Atlantic Ridge, 30°N): Implications for the evolution of an ultramafic oceanic core complex. **Marine Geophysical Research**, v. 23, n. 5–6, p. 443–469, 2002.
- BRADLEY, A. S. Expanding the Limits of Life. **Scientific American**, v. 301, n. 6, p. 62–67, dez. 2009.
- BRADLEY, A. S.; HAYES, J. M.; SUMMONS, R. E. Extraordinary ^{13}C enrichment of diether lipids at the Lost City Hydrothermal Field indicates a carbon-limited ecosystem. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 73, n. 1, p. 102–118, 2009.
- BRADLEY, A. S.; SUMMONS, R. E. Multiple origins of methane at the Lost City Hydrothermal Field. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 297, n. 1–2, p. 34–41, 2010.

BRANSCOMB, E.; RUSSELL, M. J. Frankenstein or a Submarine Alkaline Vent: Who is Responsible for Abiogenesis? **BioEssays**, v. 40, n. 8, p. 1–10, 2018.

BRAZELTON, W. J. et al. Methane- and sulfur-metabolizing microbial communities dominate the lost city hydrothermal field ecosystem. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 72, n. 9, p. 6257–6270, 2006.

BRECEVIC, L.; KRALJ, D. ChemInform Abstract: On Calcium Carbonates: From Fundamental Research to Application. **ChemInform**, v. 39, n. 5, p. 467–484, 2008.

BUGLIA, A. G.; SCHIPILLITI, L.; MONDELLO, L. Determinação da razão isotópica do carbono por GC-C-IRMS utilizando extração HS-SPME em matrizes complexas naturais de interesse alimentar. **Scientia Chromatographica**, v. 6, n. 3, p. 155–165, 2014.

CALLES, J. A. et al. Effect of Ce and Zr addition to Ni/SiO₂ catalysts for hydrogen production through ethanol steam reforming. **Catalysts**, v. 5, n. 1, p. 58–76, 2015.
CAMPRUBÍ, E. et al. The Emergence of Life. **Space Science Reviews**, v. 215, n. 8, p. 1–53, 2019.

CARVALHO, E. A.; ALMEIDA, S. L. M. Caulim e carbonato de cálcio: competição na indústria de papel. **Série Estudos e documentos**, v. 41, p. 26, 1997.

CAVOSIE, A. J.; VALLEY, J. W.; WILDE, S. A. The Oldest Terrestrial Mineral Record: A Review of 4400 to 4000 Ma Detrital Zircons from Jack Hills, Western Australia. In: **Developments in Precambrian Geology**. [s.l.: s.n.]. v. 15p. 91–111.

CHANG, R. et al. Calcium carbonate precipitation for CO₂ storage and utilization: A review of the carbonate crystallization and polymorphism. **Frontiers in Energy Research**, v. 5, n. JUL, p. 1–12, 2017.

CHEN, J.; XIANG, L. Controllable synthesis of calcium carbonate polymorphs at different temperatures. **Powder Technology**, v. 189, n. 1, p. 64–69, 2008.

CHIWAYE, N. et al. In situ powder XRD and Mössbauer study of Fe-Co supported on CaCO₃. **Materials Research Bulletin**, v. 56, n. January 2015, p. 98–106, 2014a.

CHIWAYE, N. et al. In situ powder XRD and Mössbauer study of Fe–Co supported on CaCO₃. **Materials Research Bulletin**, v. 56, p. 98–106, ago. 2014b.

CONDON, J. B. An Overview of Physisorption. **Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption**, p. 1–27, 2006.

DASS, R. S. The High Probability of Life on Mars : A Brief Review of the Evidence. **Cosmology**, v. 27, n. April 2017, 2017.

DEBAILLE, V.; GRIFFIN, W. DEEP EARTH RECYCLING IN THE HADEAN AND CONSTRAINTS ON SURFACE TECTONICS. v. 313, p. 912–932, 2013.

EBISUZAKI, T.; MARUYAMA, S. Nuclear geyser model of the origin of life: Driving

force to promote the synthesis of building blocks of life. **Geoscience Frontiers**, v. 8, n. 2, p. 275–298, 2017.

FALINI, G. et al. Evidence of structural variability among synthetic and biogenic vaterite. **Chemical Communications**, v. 50, n. 97, p. 15370–15373, 2014.

FIEBIG, J. et al. Natural evidence for rapid abiogenic hydrothermal generation of CH₄. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 71, n. 12, p. 3028–3039, 2007.

FLATEN, E. M.; SEIERSTEN, M.; ANDREASSEN, J. P. Polymorphism and morphology of calcium carbonate precipitated in mixed solvents of ethylene glycol and water. **Journal of Crystal Growth**, v. 311, n. 13, p. 3533–3538, 2009.

FOLLMANN, H.; BROWNSON, C. Darwin's warm little pond revisited: From molecules to the origin of life. **Naturwissenschaften**, v. 96, n. 11, p. 1265–1292, 2009.

FRIEDMAN, G. M.; SCHULTZ, D. J. Precipitation of vaterite (CaCO₃) during oil field drilling. **Mineralogical Magazine**, v. 58, n. 392, p. 401–408, 1994.

FRONTERA, P. et al. Supported catalysts for CO₂ methanation: A review. **Catalysts**, v. 7, n. 2, p. 1–28, 2017.

FRÜH-GREEN, G. L. et al. 30,000 Years of hydrothermal activity at the Lost City vent field. **Science**, v. 301, n. 5632, p. 495–498, 2003.

FU, Q. et al. Abiotic formation of hydrocarbons under hydrothermal conditions: Constraints from chemical and isotope data. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 71, n. 8, p. 1982–1998, 2007.

GALVÁN-RUIZ, M. et al. Characterization of Calcium Carbonate, Calcium Oxide, and Calcium Hydroxide as Starting Point to the Improvement of Lime for Their Use in Construction. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 21, n. 11, p. 694–698, nov. 2009.

GEHRKE, N. et al. Superstructures of calcium carbonate crystals by oriented attachment. **Crystal Growth and Design**, v. 5, n. 4, p. 1317–1319, 2005.

GOLDSCHMIDT, V. M. Geochemical aspects of the origin of complex organic molecules on the earth, as precursors to organic life. **New Biology**, 1952.

GOSS, S. L. et al. Determination of calcium salt solubility with changes in pH and P CO₂, simulating varying gastrointestinal environments. **Journal of Pharmacy and Pharmacology**, v. 59, n. 11, p. 1485–1492, 2007.

GUILLOT, S.; HATTORI, K. Serpentinites: Essential Roles in Geodynamics, Arc Volcanism, Sustainable Development, and the Origin of Life. **Elements**, v. 9, n. 2, p. 95–98, 1 abr. 2013.

HALEVY, I. et al. A key role for green rust in the Precambrian oceans and the genesis of iron formations. **Nature Geoscience**, v. 10, n. 2, p. 135–139, 2017.

HALIKIA, I. et al. Kinetic study of the thermal decomposition of calcium carbonate by isothermal methods of analysis. **The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection**, v. 1, n. 2, p. 89–102, 2001.

HANCZYC, M. M.; FUJIKAWA, S. M.; SZOSTAK, J. W. Experimental Models of Primitive Cellular Compartments: Encapsulation, Growth, and Division. **Science**, v. 302, n. 5645, p. 618–622, 2003.

HARRISON, T. M.; BELL, E. A.; BOEHNKE, P. Hadean Zircon Petrochronology. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 83, n. 1, p. 329–363, 2017.

HERSCHY, B. et al. An Origin-of-Life Reactor to Simulate Alkaline Hydrothermal Vents. **Journal of Molecular Evolution**, v. 79, n. 5–6, p. 213–227, 2014.

HIRSCHMANN, M. M. et al. Dehydration melting of nominally anhydrous mantle: The primacy of partitioning. **Physics of the Earth and Planetary Interiors**, v. 176, n. 1–2, p. 54–68, 2009.

HOPKINSON, L.; BEARD, J. S.; BOULTER, C. A. The hydrothermal plumbing of a serpentinite-hosted detachment: Evidence from the West Iberia non-volcanic rifted continental margin. **Marine Geology**, v. 204, n. 3–4, p. 301–315, 2004.

HORITA, J.; BERNDT, M. E. Abiogenic methane formation and isotopic fractionation under hydrothermal conditions. **Science**, v. 285, n. 5430, p. 1055–1057, 1999.

HOYLE, F.; WICKRAMASINGHE, N. C. Comets - A vehicle for panspermia. **Astrophysics and Space Science**, v. 268, n. 1–3, p. 333–341, 1999.

HU, G. et al. Carbon isotopic fractionation in the process of Fischer-Tropsch reaction in primitive solar nebula. **Science in China, Series D: Earth Sciences**, v. 41, n. 2, p. 202–207, 1998.

HUBER, C.; EISENREICH, W.; WÄCHTERSCHÄUSER, G. Synthesis of α -amino and α -hydroxy acids under volcanic conditions: implications for the origin of life. **Tetrahedron Letters**, v. 51, n. 7, p. 1069–1071, 2010.

HUBER, C.; WÄCHTERSCHÄUSER, G. Peptides by activation of amino acids with CO on (Ni,Fe)S surfaces: Implications for the origin of life. **Science**, v. 281, n. 5377, p. 670–671, 1998.

JACKSON, J. B. The “Origin-of-Life Reactor” and Reduction of CO₂ by H₂ in Inorganic Precipitates. **Journal of Molecular Evolution**, v. 85, n. 1–2, 2017.

JIMOH, O. A. et al. Synthesis of precipitated calcium carbonate: a review. v. 33, n. 2, p. 331–346, 2018.

JONES, B. Review of calcium carbonate polymorph precipitation in spring systems. **Sedimentary Geology**, v. 353, p. 64–75, 2017.

JORTNER, J. Conditions for the emergence of life on the early Earth: Summary and reflections. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 361, n. 1474, p. 1877–1891, 2006.

KAMATA, H. et al. Dispersed and high loading Ni catalyst stabilized in porous SiO₂ matrix for substituted natural gas production. **Catalysis Today**, v. 299, p. 193–200, 2018.

KAMBER, B. S. The evolving nature of terrestrial crust from the Hadean, through the Archaean, into the Proterozoic. **Precambrian Research**, 2014.

KAMHI, S. R. On the structure of vaterite CaCO₃. **Acta Crystallographica**, v. 16, n. 8, p. 770–772, 1963.

KAMMINGA, H. Life from space — A history of panspermia. **Vistas in Astronomy**, v. 26, n. PART 2, p. 67–86, jan. 1982.

KELLEY, D. From the Mantle to Microbes: The Lost City Hydrothermal Field. **Oceanography**, v. 18, n. 3, p. 32–45, 1 set. 2005.

KELLEY, D. S. et al. An off-axis hydrothermal vent field near the Mid-Atlantic Ridge at 30° N. **Nature**, v. 412, n. 6843, p. 145–149, jul. 2001.

KELLEY, D. S. et al. A serpentinite-hosted ecosystem: The Lost City hydrothermal field. **Science**, v. 307, n. 5714, p. 1428–1434, 2005.

KHACHANI, M. et al. Non-isothermal kinetic and thermodynamic studies of the dehydroxylation process of synthetic calcium hydroxide Ca(OH)₂. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 5, n. 2, p. 615–624, 2014.

KIRCHNER, J. et al. Methanation of CO₂ on iron based catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 223, p. 47–59, 2018.

KIRSCHVINK, J. L. Mars, panspermia, and the origin of life: Where did it all begin? **Impacts and the Origin, Evolution and Extinction of Life**, v. 4, n. 2, p. 25, 2002.

KONOPACKA-ŁYSKAWA, D. Synthesis Methods and Favorable Conditions for Spherical Vaterite Precipitation: A Review. **Crystals**, v. 9, n. 4, p. 223, 25 abr. 2019.

KORENAGA, J.; PLANAVSKY, N. J.; EVANS, D. A. D. Global water cycle and the coevolution of the Earth's interior and surface environment. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 375, n. 2094, 2017.

KRISSANSEN-TOTTON, J.; ARNEY, G. N.; CATLING, D. C. Constraining the climate and ocean pH of the early Earth with a geological carbon cycle model. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 115, n. 16, p. 4105–4110, 2018.

KUSAKABE, M. et al. Recent pH and CO₂ profiles at Lakes Nyos and Monoun,

Cameroon: Implications for the degassing strategy and its numerical simulation. **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, v. 97, n. 1–4, p. 241–260, 2000.

LAZCANO, A.; ORÓ, J.; MILLER, S. L. Primitive Earth Environments: Organic Syntheses and the Origin and Early Evolution of Life. In: **Developments in Precambrian Geology**. [s.l: s.n.]. v. 7p. 151–174.

LEARY, K. J. Temperature programmed reduction for solid materials characterization (Chemical Industries Series, Volume 24). By Alan Jones and Brian D. McNicol, Marcel Dekker, Inc., 1986, 208 pp., \$59.75. **AIChE Journal**, v. 33, n. 8, p. 1407–1408, ago. 1987.

LEVY, R. L.; GRAYSON, M. A.; WOLF, C. J. The organic analysis of the murchison meteorite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 37, n. 3, p. 467–483, mar. 1973.

LI, Z.; ZHAO, T.; ZHANG, L. Promotion effect of additive Fe on Al₂O₃ supported Ni catalyst for CO₂ methanation. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 32, n. 5, p. 1–7, 2018.

LIU, J. Y. et al. Rational design of ethanol steam reforming catalyst based on analysis of Ni/La₂O₃ metal-support interactions. **Catalysis Science and Technology**, v. 6, n. 10, p. 3449–3456, 2016.

LUDWIG, K. A. et al. Formation and evolution of carbonate chimneys at the Lost City Hydrothermal Field. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 70, n. 14, p. 3625–3645, 2006.

LUNDIN, R. Erosion by the Solar Wind. **Science**, v. 291, n. 5510, p. 1909–1909, 9 mar. 2001.

MA, Y. F.; GAO, Y. H.; FENG, Q. L. Effects of pH and temperature on CaCO₃ crystallization in aqueous solution with water soluble matrix of pearls. **Journal of Crystal Growth**, v. 312, p. 3165–3170, 2010.

MACLEOD, G. et al. Hydrothermal and oceanic pH conditions of possible relevance to the origin of life. **Origins of Life and Evolution of the Biosphere**, v. 24, n. 1, p. 19–41, 1994.

MANTILAKA, M. M. M. G. P. G. et al. Precipitated calcium carbonate/poly(methyl methacrylate) nanocomposite using dolomite: Synthesis, characterization and properties. **Powder Technology**, v. 235, p. 628–632, 2013.

MARTIN, R. S.; MATHER, T. A.; PYLE, D. M. Volcanic emissions and the early Earth atmosphere. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 71, n. 15, p. 3673–3685, 2007.

MARTY, B. The origins and concentrations of water, carbon, nitrogen and noble gases on Earth. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 313–314, n. 1, p. 56–66, 2012.

MARUYAMA, S. et al. Nine requirements for the origin of Earth's life: Not at the hydrothermal vent, but in a nuclear geyser system. **Geoscience Frontiers**, v. 10, n. 4, p. 1337–1357, 2019.

MCCOLLOM, T. M. et al. The influence of carbon source on abiotic organic synthesis and carbon isotope fractionation under hydrothermal conditions. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 74, n. 9, p. 2717–2740, 2010.

MCCOLLOM, T. M. Abiotic methane formation during experimental serpentinization of olivine. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 113, n. 49, p. 13965–13970, 2016.

MCCOLLOM, T. M.; SEEWALD, J. S. A reassessment of the potential for reduction of dissolved CO₂ to hydrocarbons during serpentinization of olivine. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 65, n. 21, p. 3769–3778, 2001.

MCCOLLOM, T. M.; SEEWALD, J. S. Carbon isotope composition of organic compounds produced by abiotic synthesis under hydrothermal conditions. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 243, n. 1–2, p. 74–84, 2006.

MCKAY, D. S. et al. Search for past life on Mars: Possible relic biogenic activity in martian meteorite ALH84001. **Science**, v. 273, n. 5277, p. 924–930, 1996.

MERKACHE, R. et al. 3D ordered mesoporous Fe-KIT-6 catalysts for methylcyclopentane (MCP) conversion and carbon dioxide (CO₂) hydrogenation for energy and environmental applications. **Applied Catalysis A: General**, v. 504, p. 672–681, 2015.

MEYER, H. J. Struktur und fehlordnung des vaterits. **Zeitschrift fur Kristallographie - New Crystal Structures**, v. 128, n. 3–6, p. 183–212, 1969.

MILLS, G. A.; STEFFGEN, F. W. Catalysis Reviews: Science and Engineering Catalytic Methanation. **Catalysis Reviews**, v. 8, n. 1, p. 159–210, 1974.

MONTES-HERNANDEZ, G. et al. Calcite precipitation from CO₂-H₂O-Ca(OH)₂ slurry under high pressure of CO₂. **Journal of Crystal Growth**, v. 308, n. 1, p. 228–236, 2007.

MOORE, W. B.; WEBB, A. A. G. Heat-pipe Earth. **Nature**, v. 501, n. 7468, p. 501–505, 2013.

MORSE, J. W. **Chapter 2 Interactions Between Carbonate Minerals and Solutions**. [s.l: s.n.]. v. 48

MORSE, J. W.; MACKENZIE, F. T. Hadean Ocean carbonate geochemistry. **Aquatic Geochemistry**, v. 4, n. 3–4, p. 301–319, 1998.

MULKIDJANIAN, A. Y. et al. Origin of first cells at terrestrial, anoxic geothermal fields. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 109, n. 14, 2012.

NAN, Z. et al. A novel morphology of aragonite and an abnormal polymorph transformation from calcite to aragonite with PAM and CTAB as additives. **Journal of**

Colloid and Interface Science, v. 317, n. 1, p. 77–82, 2008.

NASRAZADANI, S.; HASSANI, S. **Modern analytical techniques in failure analysis of aerospace, chemical, and oil and gas industries**. [s.l.] Elsevier Ltd., 2016.

NITSCHKE, W.; RUSSELL, M. J. Beating the acetyl coenzyme- α pathway to the origin of life. **Phil. Trans. R. Soc. Lond. B. Biol. Sci**, v. 368, p. 20120258, 2010.

OUHENIA, S. et al. Synthesis of calcium carbonate polymorphs in the presence of polyacrylic acid. **Journal of Crystal Growth**, v. 310, n. 11, p. 2832–2841, 2008.

PENG, C.; ZHAO, Q.; GAO, C. Sustained delivery of doxorubicin by porous CaCO_3 and chitosan/alginate multilayers-coated CaCO_3 microparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 353, n. 2–3, p. 132–139, 2010.

PINTI, D. L. The Origin and Evolution of the Oceans. n. May, p. 83–112, 2005.

PRIEUR, D.; ERAUSO, G.; JEANTHON, C. Hyperthermophilic life at deep-sea hydrothermal vents. **Planetary and Space Science**, v. 43, n. 1–2, p. 115–122, 1995.

PROSKUROWSKI, G. et al. Low temperature volatile production at the Lost City Hydrothermal Field, evidence from a hydrogen stable isotope geothermometer. **Chemical Geology**, v. 229, n. 4, p. 331–343, maio 2006.

PROSKUROWSKI, G. et al. Abiogenic hydrocarbon production at lost city hydrothermal field. **Science**, v. 319, n. 5863, p. 604–607, 2008.

R. WOESE, C. R.; E. FOX, G. E. The Concept of Cellular Evolution. **Journal of Molecular Evolution**, v. 10, p. 1–6, 1977.

RADHA, A. V. et al. Transformation and crystallization energetics of synthetic and biogenic amorphous calcium carbonate. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 107, n. 38, p. 16438–16443, 2010.

RAMAKRISHNA, C. et al. Synthesis of aragonite-precipitated calcium carbonate from oyster shell waste via a carbonation process and its applications. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 34, n. 1, p. 225–230, 2017.

RAMAKRISHNA, C.; THENEPALLI, T.; AHN, J. W. **A brief review of aragonite precipitated calcium carbonate (PCC) synthesis methods and its applications-Korean Chemical Engineering Research**, 2017.

RATCHAHAT, S. et al. Development of a powerful CO_2 methanation process using a structured Ni/CeO₂ catalyst. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 24, n. January, p. 210–219, 2018.

REIMINK, J. R. et al. No evidence for Hadean continental crust within Earth's oldest evolved rock unit. v. 9, n. September, 2016.

ROBERT, F.; CHAUSSIDON, M. A palaeotemperature curve for the Precambrian oceans based on silicon isotopes in cherts. **Nature**, v. 443, n. 7114, p. 969–972, 2006.
 RODRIGUEZ-BLANCO, J. D.; SHAW, S.; BENNING, L. G. The kinetics and mechanisms of amorphous calcium carbonate (ACC) crystallization to calcite, via vaterite. **Nanoscale**, v. 3, n. 1, p. 265–271, 2011.

RÖNSCH, S. et al. Review on methanation - From fundamentals to current projects. **Fuel**, v. 166, p. 276–296, 2016.

RUSSELL, M. J. The Importance of Being Alkaline. **Science**, v. 302, n. 5645, p. 580–581, 2003.

RUSSELL, M. J. et al. The drive to life on wet and Icy Worlds. **Astrobiology**, v. 14, n. 4, p. 308–343, 2014.

RUSSELL, M. J.; DANIEL, R. M.; HALL, A. J. On the emergence of life via catalytic iron-sulphide membranes. **Terra Nova**, v. 5, n. 4, p. 343–347, 1993.

RUSSELL, M. J.; HALL, A. J.; MARTIN, W. Serpentinization as a source of energy at the origin of life. **Geobiology**, v. 8, n. 5, p. 355–371, 2010.

RUSSELL, M. J.; HALL, A. J.; TURNER, D. In vitro growth of iron sulphide chimneys: possible culture chambers for origin-of-life experiments. **Terra Nova**, v. 1, n. 3, p. 238–241, 1989.

RUSSELL, M. J.; MARTIN, W. The rocky roots of the acetyl-CoA pathway. **Trends in Biochemical Sciences**, v. 29, n. 7, p. 358–363, 2004.

SCHOELL, M. Multiple origins of methane in the Earth. **Chemical Geology**, v. 71, n. 1–3, p. 1–10, 1988.

SCHRÖDINGER, E. **What is life?** [s.l: s.n.].

SEHESTED, J. et al. Discovery of technical methanation catalysts based on computational screening. **Topics in Catalysis**, v. 45, n. 1–4, p. 9–13, 2007.

SENTHIL KUMAR, R.; RAJKUMAR, P. Characterization of minerals in air dust particles in the state of Tamilnadu, India through FTIR, XRD and SEM analyses. **Infrared Physics & Technology**, v. 67, p. 30–41, nov. 2014.

SEPHTON, M. A. Organic compounds in carbonaceous meteorites. **Natural Product Reports**, v. 19, n. 3, p. 292–311, 23 maio 2002.

ŠEVČÍK, R. et al. Characterization of vaterite synthesized at various temperatures and stirring velocities without use of additives. **Powder Technology**, v. 284, p. 265–271, 2015.

SIVASANGAR, S. et al. Screening of modified CaO-based catalysts with a series of dopants for the supercritical water gasification of empty palm fruit bunches to produce hydrogen. **RSC Advances**, v. 5, n. 46, p. 36798–36808, 2015.

SLEEP, N. H. et al. H₂-rich fluids from serpentinization: Geochemical and biotic implications. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 101, n. 35, p. 12818–12823, 2004.

SÖHNEL, O.; MULLIN, J. W. Precipitation of calcium carbonate. **Journal of Crystal Growth**, v. 60, n. 2, p. 239–250, 1982.

SOJO, V. et al. The Origin of Life in Alkaline Hydrothermal Vents. **Astrobiology**, v. 16, n. 2, p. 181–197, 2016.

SOUTO, E. C. S. **Estudo de condições operacionais para obtenção de carbonato de cálcio precipitado**. [s.l.] Universidade Federal de Uberlândia, 2008.

STANGELAND, K. et al. The Effect of Temperature and Initial Methane Concentration on Carbon Dioxide Methanation on Ni Based Catalysts. **Energy Procedia**, v. 105, n. May, p. 2016–2021, 2017.

SUN, L. et al. Effects of Fe contents on fast pyrolysis of biomass with Fe/CaO catalysts. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 119, n. May 2019, p. 133–138, 2016.

SUTHERLAND, J. D. The Origin of Life-Out of the Blue. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 55, n. 1, p. 104–121, 4 jan. 2016.

ŚWIERCZYŃSKI, D. et al. Characterization of Ni-Fe/MgO/olivine catalyst for fluidized bed steam gasification of biomass. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 17, p. 4025–4032, 2006.

TADA, S. et al. Sponge Ni catalyst with high activity in CO₂ methanation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 51, p. 30126–30134, 2017.

TAKITA, Y. et al. Promotion mechanism of co-existing NaCl in the synthesis of CaCO₃. **Materials Letters**, v. 61, n. 14–15, p. 3083–3085, 2007.

TARAN, O. et al. Expanding the informational chemistries of life: peptide/RNA networks. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 375, n. 2109, p. 20160356, 28 dez. 2017.

TARAN, Y. A.; KLIGER, G. A.; SEVASTIANOV, V. S. Carbon isotope effects in the open-system Fischer-Tropsch synthesis. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 71, n. 18, p. 4474–4487, 2007.

TEGETHOFF, F. W. **Calcium Carbonate: From the Cretaceous Period into the 21st Century**. [s.l.: s.n.].

THENEPALLI, T. et al. INVITED REVIEW PAPER A strategy of precipitated calcium carbonate (CaCO₃) fillers for enhancing the mechanical properties of polypropylene polymers. v. 32, n. 6, p. 1009–1022, 2015.

THOMAS-KEPRTA, K. L. et al. Bacterial mineralization patterns in basaltic aquifers: Implications for possible life in martian meteorite ALH84001. **Geology**, v. 26, n. 11, p. 1031–1034, 1998.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

TIAN, D. et al. Bimetallic Ni-Fe total-methanation catalyst for the production of substitute natural gas under high pressure. **Fuel**, v. 104, p. 224–229, 2013.

TONG, H. et al. Control over the crystal phase, shape, size and aggregation of calcium carbonate via a L-aspartic acid inducing process. **Biomaterials**, v. 25, n. 17, p. 3923–3929, 2004.

TOSCA, N. J.; GUGGENHEIM, S.; PUFAHL, P. K. An authigenic origin for Precambrian greenalite: Implications for iron formation and the chemistry of ancient seawater. **Bulletin of the Geological Society of America**, v. 128, n. 3–4, p. 511–530, 2016.

TREIMAN, A. H. The history of Allan Hills 84001 revised: multiple shock events. **Meteoritics and Planetary Science**, v. 33, n. 4, p. 753–764, 1998.

TSUJI, M. et al. Methanation of CO₂ on H₂-reduced Ni(II)-or Co(II)-bearing ferrites at 200 °C. **Journal of Materials Science**, v. 29, n. 23, p. 6227–6230, 1994.

TSUJI, M. et al. Preparation and CO₂ methanation activity of an ultrafine Ni(II) ferrite catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 164, n. 2, p. 315–321, 1996.

TÜRK, D. et al. Methanation of CO₂ on Ni/Al₂O₃ in a structured fixed-bed reactor—A scale-up study. **Catalysts**, v. 7, n. 5, 2017.

UDREA, I. et al. Vaterite synthesis via gas-liquid route under controlled pH conditions. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 24, p. 8185–8193, 2012.

ULKERYILDIZ, E.; KILIC, S.; OZDEMIR, E. Nano-CaCO₃ synthesis by jet flow. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 512, p. 34–40, 2017.

VALAND, R. et al. A review of Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy used in food adulteration and authenticity investigations. **Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment**, v. 37, n. 1, p. 19–38, 2020.

VAN DEN BOORN, S. H. J. M. et al. Dual role of seawater and hydrothermal fluids in Early Archean chert formation: Evidence from silicon isotopes. **Geology**, v. 35, n. 10, p. 939–942, 2007.

VAN DER LAAN, G. P.; BEENACKERS, A. A. C. M. Kinetics and Selectivity of the Fischer-Tropsch Synthesis: A Literature Review. **Catalysis Reviews - Science and Engineering**, v. 41, n. 3–4, p. 255–318, 1999.

VANNICE, M. A. The Catalytic Synthesis of Hydrocarbons from Carbon Monoxide and

Hydrogen. **Catalysis Reviews**, v. 14, n. 1, p. 153–191, jan. 1976.

VENERANDA, M. et al. FTIR spectroscopic semi-quantification of iron phases: A new method to evaluate the protection ability index (PAI) of archaeological artefacts corrosion systems. **Corrosion Science**, v. 133, n. March 2017, p. 68–77, 2018.

WEIJUN, B.; HUIQUAN, L.; YI, Z. Preparation of monodispersed aragonite microspheres via a carbonation crystallization pathway. **Crystal Research and Technology**, v. 44, n. 4, p. 395–401, 2009.

WHITICAR, M. J. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. **Chemical Geology**, v. 161, n. 1, p. 291–314, 1999.

WILLIAM, J. Calcium Carbonate , Calcite (GAG03). 1998.

WOESE, C. R.; KANDLER, O.; WHEELIS, M. L. Towards a natural system of organisms: Proposal for the domains Archaea, Bacteria, and Eucarya. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 87, n. 12, p. 4576–4579, 1990.

WONG, M. L. et al. Nitrogen Oxides in Early Earth's Atmosphere as Electron Acceptors for Life's Emergence. **Astrobiology**, v. 17, n. 10, p. 975–983, 2017.

WRAY, J. L.; DANIELS, F. Precipitation of Calcite and Aragonite. **Journal of the American Chemical Society**, v. 79, n. 9, p. 2031–2034, 1957.

WU, H. C. et al. Methanation of CO₂ and reverse water gas shift reactions on Ni/SiO₂ catalysts: the influence of particle size on selectivity and reaction pathway. **Catalysis Science and Technology**, v. 5, n. 8, p. 4154–4163, 2015.

YIN, P. IR - spectroscopic investigations of the kinetics of calcium carbonate precipitation. 2016.

YU, J. et al. Facile preparation of calcium carbonate particles with unusual morphologies by precipitation reaction. **Journal of Crystal Growth**, v. 261, n. 4, p. 566–570, 2004.

ZAHNLE, K. J.; KASTING, J. F.; POLLACK, J. B. Evolution of a steam atmosphere during earth's accretion. **Icarus**, v. 74, n. 1, p. 62–97, 1988.

ZOLOTOV, M. Y.; SHOCK, E. L. An abiotic origin for hydrocarbons in the Allan Hills 84001 martian meteorite through cooling of magmatic and impact-generated gases. **Meteoritics and Planetary Science**, v. 35, n. 3, p. 629–638, 2000.