

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Millena Cristina Vale Andrade

**Estudo da detecção de biomarcadores em meteoritos expostos a biomoléculas
em ambientes marcianos simulados através da espectroscopia Raman**

Juiz de Fora

2025

Millena Cristina Vale Andrade

**Estudo da detecção de biomarcadores em meteoritos expostos a biomoléculas
em ambientes marcianos simulados através da espectroscopia Raman**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Sant’Ana

Coorientador: Dr. Bruno Leonardo do Nascimento Dias

Juiz de Fora

2025

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Andrade, Millena Cristina Vale.

Estudo da detecção de biomarcadores em meteoritos expostos a biomoléculas em ambientes marcianos simulados através da espectroscopia Raman / Millena Cristina Vale Andrade. – 2025. 135 f.

Orientador: Antonio Carlos Sant'Ana

Coorientador: Bruno Leonardo do Nascimento Dias

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, ICE/Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Química, 2025.

1. Bioassinaturas. 2. Efeito SERS. 3. Marte. 4. Espectroscopia Raman. 5. Biomoléculas. I. Sant'Ana, Antonio Carlos, orient. II. do Nascimento Dias, Bruno Leonardo, coorient. III. Título.

Millena Cristina Vale Andrade

Estudo da detecção de biomarcadores em meteoritos expostos a biomoléculas em ambientes marcianos simulados através da espectroscopia Raman

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química.

Aprovada em 30 de julho de 2025.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antonio Carlos Sant'Ana - Orientador
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Bruno Leonardo do Nascimento Dias - Coorientador
Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Diego Pereira dos Santos
Universidade Estadual de Campinas

Prof. Dr. Maurício Antonio Pereira da Silva
Universidade Federal de Juiz de Fora

Juiz de Fora, 25/07/2025.



Documento assinado eletronicamente por Antonio Carlos Sant Ana, Professor(a), em 30/07/2025, às 11:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Mauricio Antonio Pereira da Silva, Professor(a), em 30/07/2025, às 11:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Diego Pereira dos Santos, Usuário Externo, em 30/07/2025, às 11:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Bruno Leonardo do Nascimento Dias, Usuário Externo, em 07/08/2025, às 16:28, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Uffj (www2.uffj.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador 2518807 e o código CRC 8120E4C2.

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente ao meu orientador Antonio Carlos Sant'Ana pela oportunidade, paciência e apoio indispensável, bem como por toda a ajuda, suporte e ensinamentos fundamentais ao longo de todo o processo.

Agradeço ao meu coorientador Bruno Leonardo do Nascimento-Dias por me apresentar a área de pesquisa e ao programa.

Agradeço ao Laboratório de Astrobiologia da USP (AstroLab) por disponibilizar seus equipamentos que foram vitais para esse experimento.

Agradeço ao Fábio Rodrigues e Evandro Pereira do AstroLab por toda a assistência durante essa etapa do experimento.

Agradeço ao grupo de pesquisa LabNano por me ajudar sempre que eu precisava, especialmente a Vitória, que me ajudou durante todo o processo de mestrado.

Agradeço à minha família e amigos pelo apoio e incentivo que me deram durante esse processo.

Agradeço a todos que participaram, direta ou indiretamente, do desenvolvimento deste trabalho de pesquisa, enriquecendo o meu processo de aprendizado.

Agradeço às agências de fomento, CAPES, CNPq, FAPEMIG e UFJF pelo apoio financeiro que tornou possível a realização do projeto de pesquisa.

RESUMO

A busca por bioassinaturas extraterrestres é fundamental para a astrobiologia, especialmente no contexto da exploração marciana. Contudo, a estabilidade e a capacidade de detecção dessas biomoléculas em ambientes hostis ainda são desafios significativos. A espectroscopia Raman é uma ferramenta poderosa para a detecção de biomoléculas devido à sua especificidade vibracional, mas seu sinal pode ser fraco, especialmente em baixas concentrações ou em matrizes complexas. Para superar essa limitação, a espectroscopia por espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS) torna-se indispensável, permitindo a detecção sensível de bioassinaturas em substratos de meteoritos. Este trabalho investigou a estabilidade de biomoléculas (adenina, β -caroteno e L-triptofano) adsorvidas em AgNP e AuNP sobre fragmentos do meteorito marciano NWA12965. As amostras foram submetidas a condições simuladas do ambiente marciano, incluindo radiação ultravioleta (UVA/UVB e UVC) e de pressão reduzida (vácuo). As AgNP e AuNP foram caracterizadas por espectroscopia de absorção no UV-VIS e a evolução das biomoléculas nos meteoritos foi monitorada por espectroscopia SERS. A caracterização do meteorito NWA12965 revelou que sua composição é majoritariamente piroxênio. A limpeza com água régia não alterou significativamente seu espectro Raman, sugerindo que as bandas persistentes podem ser intrínsecas ou devidas à contaminação por carbono amorfo. A espectroscopia SERS foi eficaz na detecção das biomoléculas sobre o meteorito. Os resultados da fotodegradação por UVA/UVB e UVC revelaram que as três biomoléculas são altamente suscetíveis à degradação. Tanto a adenina, como o β -caroteno e o L-triptofano exibiram fotodegradação progressiva sob a irradiação UV, com o surgimento de novas bandas atribuíveis a fotoprodutos ou desaparecimento de bandas características. Sob condições de pressão reduzida, a interação das biomoléculas com as nanopartículas e o substrato mineral mostrou comportamentos distintos. A adenina apresentou um comportamento de intensificação significativa do sinal SERS, seguido por um leve decaimento, indicando certa resiliência. O β -caroteno sofreu uma perda na eficiência do sinal SERS. O L-triptofano, por sua vez, demonstrou que sob pressão reduzida pode induzir diminuição do sinal e agregação das AuNPs, alterando seus padrões espectrais. Esses resultados indicam a fragilidade de biomoléculas essenciais em cenários simulados de

ambientes extraterrestres, ressaltando os desafios para sua preservação e detecção. Além disso, os resultados apontam para a complexidade das interações entre biomoléculas, nanopartículas metálicas e substratos minerais sob estresse ambiental, fornecendo insights cruciais para futuras missões de astrobiologia e estratégias de busca por bioassinaturas.

Palavras-chave: Bioassinaturas; efeito SERS; Marte; Espectroscopia Raman; Biomoléculas.

ABSTRACT

The search for extraterrestrial biosignatures is fundamental to astrobiology, especially in the context of Martian exploration. However, the stability and detectability of these biomolecules in hostile environments remain significant challenges. Raman spectroscopy is a powerful tool for biomolecule detection due to its vibrational specificity, but its signal can be weak, particularly at low concentrations or in complex matrices. To overcome this limitation, the surface-enhanced Raman scattering (SERS) spectroscopy becomes indispensable, allowing for the sensitive detection of biosignatures on meteorite substrates. This work investigated the stability of biomolecules (adenine, β -carotene and L-tryptophan) adsorbed on AgNPs and AuNPs on fragments of the Martian meteorite NWA12965. The samples were subjected to simulated Martian environmental conditions, including ultraviolet (UVA/UVB and UVC) radiation and reduced pressure (vacuum). The AgNPs and AuNPs were characterized by UV-VIS spectroscopy and the evolution of biomolecules on the meteorites was monitored by SERS spectroscopy. The characterization of the NWA12965 meteorite revealed that its composition is predominantly pyroxene. The cleaning with aqua regia did not significantly alter its Raman spectrum, suggesting that persistent bands might be intrinsic or due to amorphous carbon contamination. SERS spectroscopy proved effective in detecting biomolecules on the meteorite. Photodegradation results from UVA/UVB and UVC revealed that all three biomolecules are highly susceptible to degradation. Adenine, β -carotene and L-tryptophan exhibited progressive photodegradation under UV irradiation, with new bands, assigned to photoproducts, emerging or characteristic bands disappearing. Under reduced pressure conditions, the interaction of the biomolecules with the nanoparticles and the mineral substrate showed distinct behaviors. Adenine showed a significant SERS signal intensification, followed by a slight decay, indicating some resilience. β -carotene experienced a loss in SERS signal efficiency. L-tryptophan, in turn, demonstrated that under reduced pressure, it can induce signal decrease and aggregation of AuNPs, altering its spectral patterns. These results indicate the fragility of essential biomolecules in simulated extraterrestrial environments, highlighting the challenges for their preservation and detection. Furthermore, the findings point to the complexity of

interactions between biomolecules, metallic nanoparticles, and mineral substrates under environmental stress, providing crucial insights for future astrobiology missions and biosignature search strategies.

Keywords: Biosignatures; SERS effect; Mars; Raman Spectroscopy; Biomolecules.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Esquema dos espalhamentos Rayleigh (elástico) e Raman (inelástico – Stokes e Anti-Stokes).....	34
Figura 2 - Esquema de representação da ressonância plásmon de superfície localizado para nanoestrutura de metal.....	37
Figura 3 - Fator de qualidade da ressonância de plásmons de superfície localizada envolvendo uma interface metal/ar.....	38
Figura 4 - Estrutura da Adenina.	41
Figura 5 - Estrutura do β -caroteno.....	44
Figura 6 - Estrutura do L-triptofano.	45
Figura 7 - Espectro UV-VIS de extinção representativo da síntese das nanopartículas de prata (AgNP).	57
Figura 8 - Espectro UV-VIS representativo de extinção da síntese das nanopartículas de ouro (AuNP).	58
Figura 9 - Foto do meteorito NWA12965 utilizado nesse trabalho. Dimensões: (2×1×0,3) cm.	60
Figura 10 - Espectro de reflectância da superfície do fragmento de meteorito NWA12965.....	61
Figura 11 - Espectro Raman médio de diferentes áreas do meteorito NWA12965.	62
Figura 12 - A captura de tela demonstra a distribuição da intensidade do sinal Raman em diferentes pontos da amostra.	63
Figura 13 - Espectro Raman médio de 34 espectros em um ponto do fragmento do meteorito NWA12965.	65
Figura 14 - Espectro Raman médio da interação de nanopartículas metálicas sobre o meteorito NWA12965. Linha de excitação: 785 nm. Banda em 664 cm^{-1} utilizada como padrão interno.	69
Figura 15 - Mapeamento dos espectros SERS do meteorito NWA12965 por interação com AgNP. Linha de excitação: 785 nm. a) Espectros dos 16 pontos mapeados. b) Região ampliada da faixa de $800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ do mapeamento em (a).....	70

Figura 16 - Espectro Raman da interação de AuNP sobre o meteorito NWA12965. Obtido em 785 nm. a) Mapeamento do meteorito com AuNP. b) Região ampliada da faixa de 800-1200 cm^{-1} do mapeamento em (a).	71
Figura 17 - Mapeamento do fragmento do meteorito NWA12965 após limpezas sucessivas com água régia. Linha de excitação: 785 nm.....	73
Figura 18 - Espectro Raman médio do fragmento do meteorito NWA12965 após limpeza com água régia.	74
Figura 19 - Espectro UV-VIS das biomoléculas adenina e L-triptofano.	75
Figura 20 - Espectro UV-VIS da acetona e do β -caroteno.	77
Figura 21 - (A) Espectro Raman da Adenina em fase sólida. (B) Espectro SERS da Adenina em suspensão aquosa de AgNP. Ambos com excitação em 532 nm.	78
Figura 22 - (A) Espectro Raman do β -caroteno em fase sólida. (B) Espectro SERS do β -caroteno em suspensão aquosa de AgNP. Ambos com excitação em 532 nm.....	81
Figura 23 - (A) Espectro Raman do L-triptofano em fase sólida. (B) Espectro SERS do L-triptofano em suspensão aquosa de AuNP. Ambos com excitação em 532 nm.	84
Figura 24 - (A) Espectro Raman da Solução Aquosa de Adenina ($1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$). (B) Espectro SERS da Solução Aquosa de Adenina em suspensão de AgNP ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), ambos sobre o fragmento do meteorito NWA12965 e com excitação em 785 nm.	87
Figura 25 - (A) Espectro Raman da Solução Aquosa de β -caroteno ($1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$). (B) Espectro SERS da Solução Aquosa de β -caroteno em suspensão de AgNP ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), ambos sobre o fragmento do meteorito NWA12965 e com excitação em 785 nm.	89
Figura 26 - (A) Espectro Raman da Solução Aquosa de L-triptofano ($1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$). (B) Espectro SERS da Solução Aquosa de L-triptofano em suspensão de AgNP ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), ambos sobre o fragmento do meteorito NWA12965 e com excitação em 785 nm.	91
Figura 27 - Espectros SERS médio de adenina em AgNPs sobre fragmento do meteorito NWA12965 após diferentes tempos de irradiação UVA e UVB. Obtido em 785 nm. ..	93
Figura 28 - Espectro SERS médio de adenina em AgNPs sobre fragmento do meteorito NWA12965 após 5 horas de irradiação UVA e UVB. Obtido em 785 nm.....	94
Figura 29 - Espectros SERS médio de β -caroteno sobre fragmento do meteorito NWA12965 após diferentes tempos de irradiação UVA e UVB. Obtido em 785 nm. ..	97

Figura 30 - Espectro SERS médio de β -caroteno em AgNPs sobre fragmento do meteorito NWA12965 após 5 horas de irradiação UVA e UVB. Obtido em 785 nm....	99
Figura 31 - Espectros SERS médio de L-triptofano em AuNPs sobre fragmento do meteorito NWA12965 após diferentes tempos de irradiação UVA e UVB. Obtido em 785 nm.	100
Figura 32 - Espectro SERS médio de L-triptofano em AuNPs sobre fragmento do meteorito NWA12965 após 5 horas de irradiação UVA e UVB. Obtido em 785 nm..	102
Figura 33 - Espectros SERS médio de adenina em AgNPs sobre fragmento do meteorito NWA12965 após diferentes tempos de irradiação UVC. Obtido em 785 nm.....	104
Figura 34 - Espectro SERS médio de adenina em AgNPs sobre fragmento do meteorito NWA12965 após 5 horas de irradiação UVC. Obtido em 785 nm.	105
Figura 35 - Espectros SERS médio de β -caroteno sobre fragmento do meteorito NWA12965 após diferentes tempos de irradiação UVC. Obtido em 785 nm.....	107
Figura 36 - Espectro SERS médio de β -caroteno em AgNPs sobre fragmento do meteorito NWA12965 após 5 horas de irradiação UVC. Obtido em 785 nm.....	109
Figura 37 - Espectros SERS médio de L-triptofano em AuNPs sobre fragmento do meteorito NWA12965 após diferentes tempos de irradiação UVC. Obtido em 785 nm.	110
Figura 38 - Espectro SERS médio de L-triptofano em AuNPs sobre fragmento do meteorito NWA12965 após 5 horas de irradiação UVC. Obtido em 785 nm.....	112
Figura 39 - Espectro Raman do óleo da bomba do simulador de pressão reduzido. Linha de excitação: 1064 nm.	114
Figura 40 - Espectros SERS médio de adenina em AgNPs sobre fragmento do meteorito NWA12965 após diferentes tempos sob pressão. Obtido em 785 nm.	115
Figura 41 - Espectros SERS médio de β -caroteno em AgNPs sobre fragmento do meteorito NWA12965 após diferentes tempos sob pressão. Obtido em 785 nm.	116
Figura 42 - Espectros SERS médio de L-triptofano em AuNPs sobre fragmento do meteorito NWA12965 após diferentes tempos sob pressão. Obtido em 785 nm.	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Concentrações e solventes utilizados na preparação das amostras de biomoléculas para as etapas experimentais.	54
Tabela 2 - Tentativa de atribuições das principais bandas encontradas no espectro Raman do fragmento de meteorito NWA12965.....	66
Tabela 3 - Tentativa de atribuições das principais bandas encontradas no espectro Raman e SERS da Adenina.	79
Tabela 4 - Tentativa de atribuições das principais bandas encontradas no espectro Raman e SERS da β -caroteno.....	82
Tabela 5 - Tentativa de atribuições das principais bandas encontradas no espectro Raman e SERS da L-triptofano	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AgNP	Nanopartículas de prata
ATP	Adenosina trisfosfato
AuNP	Nanopartículas de ouro
CCD	Detector de carga acoplada (do inglês <i>charge-coupled device</i>)
DNA	Ácido desoxirribonucleico (do inglês <i>deoxyribonucleic acid</i>)
ESA	Agência Espacial Europeia (do inglês <i>European Space Agency</i>)
FAD	Flavina Adenina Dinucleotídeo
<i>Lab-made</i>	Desenvolvido em laboratório (do inglês <i>laboratory-made</i>)
LSPR	Ressonância de Plásmon de Superfície Localizada (do inglês <i>Localized Surface Plasmon Resonance</i>)
MBDB	Banco de Dados de Boletins Meteoríticos (do inglês <i>Meteoritical Bulletin Database</i>)
NAD	Nicotinamida Adenina Dinucleotídeo
NASA	Administração Nacional da Aeronáutica e Espaço (do inglês <i>National Aeronautics and Space Administration</i>)
NIR	Infravermelho próximo
NP	Nanopartículas
NWA	Noroeste da África (do inglês <i>North West Africa</i>)
P.A.	Para análise
pH	Potencial hidrogeniônico
RAD	Detector de avaliação de radiação (do inglês <i>radiation assessment detector</i>)
RNA	Ácido ribonucleico (do inglês <i>ribonucleic acid</i>)
ROS	Espécies Reativas de Oxigênio (do inglês <i>Reactive Oxygen Species</i>)
SERS	Espalhamento Raman intensificado por superfície (do inglês <i>surface-enhanced Raman spectroscopy</i>)
UV	Ultravioleta

UVA	Ultravioleta A
UVB	Ultravioleta B
UVC	Ultravioleta C
UV-VIS	Ultravioleta-Visível
UV-VIS-NIR	Ultravioleta-Visível-Infravermelho Próximo

LISTA DE SÍMBOLOS

γ	Deformação angular fora do plano (do anel aromático)
δ	Deformação angular
θ	Respiração do anel
λ_0	Comprimento de onda da excitação
ν	Estiramento
ν_{as}	Estiramento antissimétrico
ν_s	Estiramento simétrico
ρ	Deformação angular do tipo balanço
ω	Deformação angular do tipo abano

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	ASTROBIOLOGIA	21
1.1.1	Marte	22
1.1.1.1	<i>Radiação</i>	26
1.1.1.2	<i>Pressão</i>	32
1.2	ESPECTROSCOPIA RAMAN	33
1.3	ESPECTROSCOPIA RAMAN INTENSIFICADA POR SUPERFÍCIE (SERS) E NANOPARTÍCULAS METÁLICAS	35
1.4	BIOMOLÉCULAS	39
1.4.1	Adenina	41
1.4.2	β-caroteno	42
1.4.3	L-triptofano	44
2	OBJETIVOS	46
2.1	OBJETIVOS GERAIS	46
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	46
3	METODOLOGIA	47
3.1	MATERIAIS	47
3.2	INSTRUMENTAÇÃO	47
3.2.1	Espectroscopia UV-VIS	47
3.2.2	Espectroscopia Raman	48
3.2.3	Ambientes marcianos simulados	50
3.2.3.1	<i>Simulador Solar UV</i>	50
3.2.3.2	<i>Simulador de radiação UVC</i>	50
3.2.3.3	<i>Simulador de pressão</i>	51
3.3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	51
3.3.1	Síntese das nanopartículas de prata	51

3.3.2	Síntese das nanopartículas de ouro	52
3.3.3	Preparo das amostras	53
3.3.3.1	<i>Solubilização das biomoléculas</i>	53
3.3.3.2	<i>Preparo de substrato SERS</i>	54
3.3.3.3	<i>Interação do meteorito NWA12965 com as nanopartículas metálicas</i>	55
3.3.3.4	<i>Limpeza do fragmento de meteorito NWA12965</i>	55
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
4.1	AVALIAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS METÁLICAS	56
4.1.1	Avaliação das nanopartículas de prata (AgNP)	56
4.1.2	Avaliação das nanopartículas de (AuNP)	58
4.2	AVALIAÇÃO DO FRAGMENTO DE METEORITO NWA12965	59
4.2.1	Reflectância do fragmento de meteorito NWA12965	60
4.2.2	Mapeamento do fragmento de meteorito NWA12965	62
4.2.3	Caracterização do fragmento do meteorito NWA12965	64
4.2.4	Interação do meteorito NWA12965 com as nanopartículas metálicas	69
4.2.5	Limpeza do fragmento do meteorito NWA12965	72
4.3	CARACTERIZAÇÃO RAMAN E SERS DAS BIOMOLÉCULAS	75
4.3.1	Espectroscopia UV-VIS das biomoléculas	75
4.3.1.1	<i>Adenina</i>	77
4.3.1.2	<i>β-caroteno</i>	80
4.3.1.3	<i>L-triptofano</i>	83
4.4	CARACTERIZAÇÃO RAMAN E SERS DAS BIOMOLÉCULAS SOBRE O METEORITO	86
4.4.1	Adenina	86
4.4.2	β-caroteno	88
4.4.3	L-triptofano	90
4.5	SIMULAÇÃO DO AMBIENTE MARCIANO	92

4.5.1	Radiação Solar	92
4.5.1.1	<i>Adenina</i>	92
4.5.1.2	<i>β-caroteno</i>	96
4.5.1.3	<i>L-triptofano</i>	99
4.5.2	Radiação UVC	103
4.5.2.1	<i>Adenina</i>	103
4.5.2.2	<i>β-caroteno</i>	106
4.5.2.3	<i>L-triptofano</i>	109
4.5.3	Pressão reduzida	113
4.5.3.1	<i>Adenina</i>	114
4.5.3.2	<i>β-caroteno</i>	115
4.5.3.3	<i>L-triptofano</i>	117
5	CONCLUSÕES	119
	REFERÊNCIAS	121

1 INTRODUÇÃO

Nas seções abaixo, serão apresentadas informações sobre os conceitos de astrobiologia, espectroscopia Raman e Raman intensificado pela superfície (SERS do inglês *surface-enhanced Raman scattering*), e biomoléculas. Além disso, será feita uma breve explicação sobre Marte, os efeitos da radiação e da pressão, e uma especificação das biomoléculas estudadas: adenina, β -caroteno e L-triptofano.

1.1 ASTROBIOLOGIA

O termo 'astrobiologia' ganhou popularidade como um campo de pesquisa em 1998, quando a Administração Nacional de Aeronáutica e Espaço (NASA do inglês National Aeronautics and Space Administration) reestruturou seu antigo programa de exobiologia para abranger o estudo da vida na Terra, ampliando seu escopo para estudar a origem, evolução, distribuição e futuro da vida na Terra e em outras partes do universo (Blumberg, 2003; Galante *et al.*, 2016).

A astrobiologia é uma atividade de pesquisa científica recente, representando um campo científico dinâmico e interdisciplinar. Ela se desenvolve por meio da busca de informações sobre questões relacionadas com a origem, a evolução e o futuro da vida tanto na Terra quanto nas condições que podem possibilitar sua existência fora dela. As pesquisas nessa área têm atraído muito interesse, por se tratar de uma atividade ainda em crescimento, mas que já se encontra estabelecida institucionalmente através de centros ou institutos de pesquisas e em sociedades nacionais e internacionais (Blumberg, 2003; Galante *et al.*, 2016).

É importante destacar que, segundo Gallo (2016) o direcionamento de recursos e investimentos financeiros para essa área de pesquisa tem crescido exponencialmente, principalmente após as inúmeras descobertas obtidas pela NASA e agências espaciais europeias (ESA do inglês European Space Agency). Por exemplo, a detecção de evidências de água em Marte (Choi, 2016) e uma possível detecção da existência de blocos fundamentais (dos elementos químicos CHONPS) (Brasil *et al.*, 2019) para existência de vida no planeta vermelho têm provocado o desenvolvimento de estudos

dentro da astrobiologia, com todos os estímulos embasados em resultados obtidos a partir da metodologia científica.

Atualmente, o campo da astrobiologia experimenta um impulso significativo pelo movimento "*New Space*" no século XXI. Este período é caracterizado por um ritmo acelerado de exploração espacial, com a participação crescente de entidades privadas e o desenvolvimento de tecnologias avançadas. Essa progressão demonstra o processo de maturação da área, impulsionada por uma abordagem mais rigorosa e por avanços tecnológicos sem precedentes. A sinergia entre o progresso tecnológico e a pesquisa astrobiológica cria um ciclo virtuoso, onde novas capacidades de exploração permitem investigações mais ambiciosas, que, por sua vez, estimulam ainda mais a inovação e o desenvolvimento de novas missões (Sampaio, 2023; Terra, 2013).

O Brasil não tem uma longa tradição em astrobiologia no contexto da definição atual da NASA, mas pesquisadores brasileiros vêm acumulando avanços importantes em áreas científicas específicas relacionadas aos seus principais temas, sem uma coordenação central. No entanto, na última década, a comunidade científica brasileira de pesquisadores em tópicos relacionados aumentou significativamente, assim como o impacto de sua produção científica. Isso porque a astrobiologia é atualmente vista como um campo de pesquisa onde especialistas de diferentes áreas podem interagir, necessitando de um esforço interdisciplinar para sua execução (Rodrigues *et al.*, 2012).

1.1.1 Marte

Dentre os ambientes de interesse da astrobiologia, Marte é um dos mais promissores. Isso porque é um dos ambientes mais estudados devido a suas condições geológicas serem muito similares às da Terra. Embora o ambiente marciano atual apresente baixas temperaturas e pressão atmosférica, resultando em uma alta exposição à radiação solar ultravioleta, as pesquisas em microbiologia a partir de extremófilos - seres que vivem em condições consideradas hostis para a maioria dos organismos terrestres - sustentam a plausibilidade da busca por vestígios de vida nesse planeta. Dito de outra maneira, é possível que haja alguma evidência de vida antiga (fósseis) ou bioassinaturas (moléculas orgânicas que constituíam ou derivaram de organismos vivos) na superfície do planeta vermelho (Dartnell; Patel, 2014; Michelle Gallo, 2016).

Marte é o quarto planeta a partir do Sol (posicionado entre a Terra e Júpiter) e o segundo menor do Sistema Solar. Classificado como um planeta rochoso ou telúrico devido à sua superfície sólida, composta por rochas e minerais. Ele se distingue por sua coloração avermelhada, que lhe rendeu o apelido de "Planeta Vermelho". Essa tonalidade é resultado da presença de óxido de ferro em seu solo e rochas (Dartnell e Patel, 2014; Zenite, 2012).

O movimento de rotação do planeta dura cerca de 24 horas e 37 minutos, enquanto o movimento de translação leva 687 dias terrestres para completar uma órbita ao redor do Sol. Marte ainda possui dois pequenos satélites naturais: Fobos e Deimos. O planeta é composto por um núcleo denso e metálico, um manto rochoso e uma crosta sólida. O núcleo marciano é predominantemente formado por ferro, níquel e enxofre; envolvendo o núcleo, encontra-se um manto de silicato; e a camada mais externa, é composta por ferro, magnésio, alumínio, cálcio e potássio (ESA, 2023; NASA, 2023b; NASA, 2023c; NASA, 2024).

A superfície marciana é predominantemente rochosa, coberta por uma camada de poeira fina e fragmentos de rocha não consolidados, conhecida como regolito. Sua composição fundamental é de basalto vulcânico, com um alto teor de óxidos de ferro, como a hematita, que conferem ao planeta sua típica coloração avermelhada. Além do ferro, a crosta e o manto de Marte contêm elementos como alumínio, cálcio, potássio e magnésio. Embora a cor vermelha seja a mais conhecida, a superfície marciana exibe uma variedade de tons, incluindo marrom, dourado e bege, dependendo dos minerais presentes (NASA, 2024; Zenite, 2012).

A exploração de Marte revelou abundantes evidências de que o planeta foi muito mais úmido e quente no passado, com uma atmosfera mais densa bilhões de anos atrás. Feições como redes de vales fluviais antigos, deltas, leitos de lagos e a presença de rochas e minerais que só poderiam ter se formado em água líquida são testemunhos desse passado aquoso. Algumas características até sugerem que Marte experimentou grandes inundações há cerca de 3,5 bilhões de anos, mas, atualmente a água líquida não é capaz de existir por muito tempo na superfície marciana devido à sua atmosfera rarefeita e às baixas temperaturas. No entanto, isso não quer dizer que a água em Marte seja impossível encontrá-la em outras formas: como gelo de água logo abaixo da superfície nas regiões polares, e como água salgada (*briny water*) que escoa

sazonalmente por algumas encostas e paredes de crateras (Dobrijevic; Howell; Sharp, 2023; NASA, 2023b; NASA, 2024).

Além disso, a massa e tamanho de Marte proporcionalmente menores em relação à Terra tiveram implicações profundas em sua evolução e nas características observadas atualmente. Um corpo planetário menor possui menos calor interno e o irradia para o espaço mais rapidamente do que um planeta maior. Esse resfriamento acelerado provavelmente foi o que levou à solidificação precoce do núcleo marciano, o que, por sua vez, resultou no decaimento de seu campo magnético global. Sem um campo magnético robusto, a atmosfera de Marte ficou vulnerável à erosão pelos ventos solares. Esse processo explica a atmosfera rarefeita atual, composta predominantemente por dióxido de carbono, e a incapacidade da água líquida de persistir de forma estável em sua superfície (Dobrijevic; Howell; Sharp, 2023).

A gravidade reduzida em Marte também permite que os fluxos de lava vulcânica se espalhem por áreas muito maiores antes de se solidificarem, contribuindo para as dimensões colossais de formações. A menor gravidade também facilita que partículas de poeira permaneçam suspensas na fina atmosfera por longos períodos, o que contribui para a formação de tempestades de poeira que podem cobrir todo o planeta. O efeito cumulativo desses fatores — resfriamento rápido, perda atmosférica e menor gravidade — transformou fundamentalmente Marte no mundo frio, árido e exposto à radiação, tornando a habitabilidade de sua superfície extremamente desafiadora em comparação com a Terra (ESA, 2023).

Portanto, Marte possui uma atmosfera extremamente rarefeita, dominada em grande parte pelo dióxido de carbono (CO₂), que constitui entre 95,1% e 96% de seu volume. A atmosfera também é notavelmente tênue, com uma pressão média na superfície de aproximadamente 0,636 kPa (6,36 mbar). Esse valor representa cerca de 1% da pressão atmosférica da Terra (Dobrijevic; Howell; Sharp, 2023; ESA, 2023; Hamilton, 2025; Williams, 2025).

Além disso, é caracterizado como um mundo desértico e frio. Sua temperatura média varia de aproximadamente -55°C a -63°C. As temperaturas em Marte exibem variações substanciais, tanto sazonais quanto diurnas. Durante o inverno, as temperaturas próximas aos polos podem cair para -125°C a -143°C. No verão, as áreas próximas ao equador podem registrar temperaturas de até 20°C a 35°C (Dobrijevic; Howell; Sharp, 2023; ESA, 2023; Hamilton, 2025; Williams, 2025).

Por todos esses motivos supramencionados, o planeta Marte passou a ser o tema preferido para o desenvolvimento das atividades de pesquisas em astrobiologia. Os processos metodológicos de análises para o desenvolvimento dessas pesquisas podem ser feitos de modo *ex situ*, por meio de amostras de meteoritos marcianos ou *in situ*, com o envio de equipamentos robotizados diretamente ao planeta como *rovers*, *landers* e mais recentemente com um “drone voador” (Borg; Drake, 2005; Caporali *et al.*, 2012; Michelle Gallo, 2016).

Os equipamentos que foram desenvolvidos para pesquisas *in situ* por meio de robôs permitem avaliar aspectos tanto da estrutura mineralógica quanto da composição química de rochas na superfície marciana. Inclusive, vale realçar que sondas mais recentes passaram a conter espectrômetros Raman para uma melhor análise da composição mineral e uma possível busca por biomoléculas (Caporali *et al.*, 2012; Michelle Gallo, 2016).

Em contrapartida, a exploração e busca por informações *ex situ*, por intermédio de meteoritos de origem marciana - que são pedaços de rochas da superfície de Marte que foram arrancados em eventos extremos e chegaram até a Terra - são extremamente valiosos. Principalmente porque, no momento atual, não é possível coletar rochas marcianas e trazer para realizar análises em laboratórios na Terra. Este é um dos objetivos propostos a ser realizado pela missão Perseverance (Michelle Gallo, 2016).

Enquanto isso não é uma realidade, os meteoritos permanecem sendo os únicos materiais rochosos provenientes de Marte que podem ser analisados em laboratórios e uma das técnicas que podem ser utilizadas é a espectroscopia Raman. Assim, os meteoritos podem fornecer algumas informações sobre seu ambiente de origem, a partir de sua mineralogia, química e geologia (Borg; Drake, 2005; Caporali *et al.*, 2012).

A preservação da matéria orgânica em meteoritos é, contudo, um processo complexo, já que esses corpos são submetidos a condições severas no espaço, incluindo o vácuo, a radiação solar e os eventos de impacto, que geram temperaturas elevadíssimas, potencialmente capazes de destruir os compostos orgânicos. O papel da encapsulação mineral na proteção desses compostos orgânicos sugere que a compreensão do contexto mineralógico específico é importante para identificar alvos viáveis de biomarcadores (Aerts *et al.*, 2014; NASA, 2023a).

1.1.1.1 Radiação

O ambiente de radiação em Marte é uma das características mais desafiadoras do planeta, com implicações diretas para a sobrevivência de qualquer forma de vida e para a preservação de bioassinaturas. A ausência de um campo magnético global e a atmosfera fina de Marte são os principais fatores que contribuem para esses níveis elevados de radiação. Consequentemente, os níveis de radiação em Marte são significativamente mais elevados do que na Terra.

A radiação natural média em Marte é de 24-30 rads ou 240-300 mSv por ano. O instrumento detector de avaliação de radiação (RAD do inglês *radiation assessment detector*) do rover *Curiosity* mediu uma taxa de dose média de cerca de 0,7 mSv por dia na superfície (Cardarelli; Ulsh, 2018; Hassler *et al.*, 2016; ICRP, 2007; Schimmerling, 2011; Tubiana *et al.*, 2009; Wall, 2012).

A radiação em Marte é composta por vários tipos, cada um com uma eficácia biológica relativa diferente, incluindo a radiação cósmica, radiação solar e radiação ultravioleta (UV). Isso porque a radiação eletromagnética é uma forma fundamental de energia que permeia o universo, propagando-se tanto como ondas quanto como partículas, conhecidas como fótons. Sua natureza é definida pela oscilação de campos elétricos e magnéticos, que se propagam perpendicularmente um ao outro e na direção de transporte de energia (Hassler *et al.*, 2016; McKenna-Lawlor *et al.*, 2012; Rapp, 2006; Schimmerling, 2011).

Em particular, a radiação UV constitui uma forma de radiação eletromagnética, invisível ao olho humano, caracterizada por comprimentos de onda mais curtos e maior energia em comparação com a luz visível. Embora o Sol seja a principal fonte natural de radiação UV, ela também pode ser gerada artificialmente em diversas aplicações, como lâmpadas de bronzamento e equipamentos de esterilização. Dada a sua energia, a radiação UV pode ser ionizante, ou seja, capaz de remover elétrons de átomos, gerando íons (Pinto; Andrade, 2023).

A radiação UV é classificada em três categorias principais, com base em suas faixas de energia e comprimento de onda: UVA, UVB e UVC. É importante ressaltar que cada tipo de radiação UV interage de maneira distinta com o ambiente e com os sistemas biológicos, com implicações variadas para a saúde humana e para a vida em geral (Pinto; Andrade, 2023).

A radiação UVA (400-315 nm) é a forma menos energética da radiação UV, porém a mais abundante. Possui o maior poder de penetração, atingindo as camadas mais profundas da pele humana. A radiação UVB (315-280 nm) é mais energética que a UVA, apresentando um risco biológico considerável para os organismos vivos. A radiação UVC (280-100 nm) é a forma mais energética, sendo considerada a mais perigosa para a vida (Pinto; Andrade, 2023).

Como o planeta Terra possui uma atmosfera densa e um campo magnético robusto, é capaz de filtrar e absorver parte da radiação UV, reduzindo a quantidade UV prejudicial que alcança a superfície terrestre. Em contraste, como Marte perdeu seu campo magnético e parte da atmosfera, sua proteção contra radiação solar é mínima, sendo considerada muito mais intensa do que na Terra (Pinto; Andrade, 2023; Roussel, 2025).

A composição da radiação UV na superfície marciana é caracterizada por aproximadamente 80% de UVA, 15% de UVB e 5% de UVC. A dose total de radiação em Marte é estimada em 40-50 vezes maior que a média na Terra, já que sua fina atmosfera permite que esses raios atinjam a superfície quase sem filtragem, representando um risco substancial para a sobrevivência de qualquer forma de vida (Hassler *et al.*, 2016; McKenna-Lawlor *et al.*, 2012).

A combinação de uma proporção elevada de radiação UV altamente energética que alcança a superfície marciana e sua exposição contínua por escalas de tempo geológicas (bilhões de anos) funciona como um potente filtro geológico. Este filtro teria destruído ou alterado a maioria das biomoléculas expostas na superfície (Kolb *et al.*, 2005; Roussel *et al.*, 2024; Schoneich, 2020).

Isso porque a radiação tem um impacto significativo na estabilidade das biomoléculas. Compostos orgânicos podem ser completamente degradados pela radiação UV semelhante à de Marte após 5 dias marcianos de exposição na ausência de minerais. No entanto, os minerais podem oferecer proteção significativa às biomoléculas contra a fotólise UV, isso porque a adsorção em minerais pode influenciar a taxa de degradação. Então apesar da radiação UV alterar fortemente os sinais dos espectros Raman das biomoléculas, a blindagem de minerais pode reduzir estas alterações, apoiando a busca por bioassinaturas no subsolo (Baqué *et al.*, 2022; Ertem *et al.*, 2017; Fornaro *et al.*, 2018, 2020; Kolb *et al.*, 2005; Noblet *et al.*, 2012).

A radiação UV, particularmente nas faixas UVB e UVC, é capaz de causar danos significativos às biomoléculas essenciais para a vida. Os mecanismos de fotodegradação variam conforme o tipo de biomolécula, mas geralmente envolvem reações fotoquímicas que alteram sua estrutura e função (Kolb *et al.*, 2005).

Por exemplo, para os ácidos nucleicos, ácido desoxirribonucleico (DNA do inglês *deoxyribonucleic acid*) e ácido ribonucleico (RNA do inglês *ribonucleic acid*), a radiação UV induz reações fotoquímicas que levam à formação de danos específicos. A sensibilidade das células biológicas à radiação UV aumenta à medida que o comprimento de onda diminui, ou seja, UVC e UVB são mais prejudiciais do que UVA (Kolb *et al.*, 2005).

Os principais mediadores do dano indireto ao DNA induzido por UV são as espécies reativas de oxigênio (ROS do inglês *Reactive Oxygen Species*). A luz UVA é particularmente potente na criação de radicais livres, impulsionando assim esta via de dano indireto ao DNA (Davies, 1997; Subramanian, 2019; Waters, 2024).

Entre estes, os radicais hidroxila (OH) são altamente reativos e podem causar danos extensos a numerosas bases pirimidínicas e purínicas dentro do DNA. A distinção fundamental entre os mecanismos de dano direto e indireto é crucial para uma compreensão abrangente das lesões do DNA induzidas por UV. Enquanto o dano direto é frequentemente específico do comprimento de onda e leva principalmente à dimerização de pirimidinas, o dano oxidativo indireto, predominantemente impulsionado pela UVA, alarga o espectro de potenciais lesões e pode afetar todas as bases do DNA, incluindo a adenina, de uma forma menos dependente do comprimento de onda. Esta diversidade mecânica exige uma vasta gama de vias especializadas de reparação do DNA dentro da célula (Davies, 1997; Subramanian, 2019; Waters, 2024).

A adenina, por exemplo, demonstra uma fotoestabilidade intrínseca, principalmente através de mecanismos ultrarrápidos de dissipação de energia não-radiativa, como a conversão interna via intersecções cônicas. Esta capacidade de dissipar a energia UV absorvida como calor, em vez de fluorescência ou reações fotoquímicas prejudiciais, representa uma adaptação evolutiva crucial para proteger a integridade do DNA. (Serrano-Andrés; Merchán; Borin, 2006).

Apesar da sua fotoestabilidade intrínseca, a adenina ainda pode sofrer reações fotoquímicas diretas após a absorção da radiação UV. Porém, suas vias de dano direto ocorrem bem menos frequentes que os danos das bases pirimidínicas. A excitação UV

direta pode induzir reações de fotoadição entre nucleobases adjacentes localizadas na mesma fita de DNA. Também é conhecida por sofrer fotodimerização com uma base de adenina adjacente, levando à formação de dois fotoadutos estruturalmente distintos (Davies, 1997; Davies *et al.*, 2007; Waters, 2024). As vias de dano indireto, predominantemente impulsionadas pela radiação UVA, envolvem a geração de ROS que podem oxidar a adenina, formando derivados como 8-hidroxiadenina (Subramanian, 2019; Waters, 2024).

Além disso, em ambientes biológicos aquosos, a fotorreatividade da adenina não se limita à sua desativação intrínseca. Ela envolve ativamente reações de transferência de elétrons/protons em estado excitado com moléculas de água ligadas por hidrogénio, fornecendo vias adicionais para dissipação de energia ou reatividade. Estas reações de troca competem com os mecanismos de desativação intrínsecos (por exemplo, intersecções cónicas de enrugamento ou abertura de anel) e contribuem para a vida útil do estado excitado da adenina significativamente encurtada observada em ambientes aquosos (Wu *et al.*, 2018).

Para proteínas e lipídios, a radiação UV pode causar modificações oxidativas e quebras estruturais nessas macromoléculas. Aminoácidos aromáticos, como triptofano e tirosina, são particularmente suscetíveis à fotodegradação. Estudos indicam que a exposição à radiação UV pode induzir fotodegradação em proteínas terapêuticas através de mecanismos que envolvem modificações oxidativas ou impurezas (Kolb *et al.*, 2005; Kumamoto *et al.*, 2011; Schoneich, 2020). Além de aminoácidos livres e pequenos peptídeos também sofrem degradação significativa sob irradiação UV. Sob condições marcianas simuladas, aminoácidos como L-alanina podem ter uma meia-vida de apenas 17 dias marcianos (Tamez-Hidalgo *et al.*, 2010).

No caso dos lipídeos (como corantes), o β -caroteno por exemplo, apresenta uma longa cadeia de duplas ligações conjugadas, e essa alta taxa de insaturação o torna extremamente suscetível a processos de degradação, como isomerização e oxidação, quando exposto a fatores ambientais (Khoo *et al.*, 2011; Kumar, 2024; Pénicaud *et al.*, 2011).

A forma all-trans- β -caroteno é a configuração mais estável e prevalente na natureza. No entanto, a exposição a diversos fatores ambientais, como luz (incluindo radiação UV), calor, presença de ácidos, agentes catalíticos e fotossensibilizadores, pode induzir a isomerização das duplas ligações conjugadas, convertendo a forma trans para a forma

cis. Este processo de isomerização cis-trans acarreta uma diminuição perceptível na intensidade da cor do β -caroteno e uma perda de sua atividade pró-vitâmica A (Khoo *et al.*, 2011; Kumar, 2024; Pénicaud *et al.*, 2011; Pereira, 2014; Roy *et al.*, 2023; Seely; Meyer, 2008; Telegina *et al.*, 2023).

Essa isomerização é frequentemente uma das primeiras reações de degradação que o β -caroteno sofre sob a influência da luz. Embora seja, a princípio, uma mudança estrutural, ela modifica a geometria da molécula, o que pode expor sítios reativos que estavam previamente protegidos na conformação trans. Essa exposição aumentada torna a molécula mais suscetível a processos oxidativos subsequentes, estabelecendo uma sequência de eventos degradativos (Khoo *et al.*, 2011; Kumar, 2024; Pénicaud *et al.*, 2011; Pereira, 2014; Roy *et al.*, 2023; Seely; Meyer, 2008; Telegina *et al.*, 2023).

A fotodegradação do β -caroteno é predominantemente um processo de foto-oxidação, que se manifesta pela ação sinérgica da luz e do oxigênio. Ele é reconhecido como um dos mais eficientes sequestradores de ROS altamente energético, frequentemente gerado por fotossensibilizadores. Seus produtos de oxidação incluem aldeídos e endoperóxidos. Essa degradação do β -caroteno ocorre para proteger outros componentes celulares ou do alimento que seriam mais gravemente danificados, no entanto, tem como custo a perda da própria atividade biológica e a formação de subprodutos (Kumar, 2024; Morais, 2006; Pénicaud *et al.*, 2011; Pereira, 2014; Ramel *et al.*, 2012; Seely; Meyer, 2008; Stutz; Bresgen; Eckl, 2015; Yousif; Haddad, 2013).

Além disso, a radiação UV é um potente indutor de degradação fotooxidativa, que se manifesta pela quebra das cadeias moleculares e pela geração de radicais livres. A foto oxidação é, por sua natureza, um processo autocatalítico, o que significa que a sua progressão leva à geração de um número crescente de radicais e de ROS. Esse mecanismo geral de auto-oxidação é uma boa aproximação para muitos polímeros e envolve a formação de radicais livres na cadeia molecular (Cvetkovic; Markovic, 2008; Krant, 2017; Yousif; Haddad, 2013).

Enquanto no caso de aminoácidos, em particular, o L-triptofano inicia sua fotodegradação com a absorção de fótons de luz UV pelo anel indol, que atua como seu principal cromóforo. Essa absorção eleva a molécula do estado fundamental para um estado excitado, e a partir disso, pode reagir com outras moléculas, como o oxigênio, ou sofrer reações intramoleculares que culminam em sua degradação (Gibbard, Kellow, Verlet, 2024; Hipper *et al.*, 2022; Mussi, 2003).

A fotodegradação direta do L-triptofano é sugerida como ocorrendo por meio de uma via de radicais livres. A irradiação UV pode promover a formação de radicais livres e ROS, resultando em alterações nas estruturas das proteínas. O triptofano é capaz de formar intermediários radicais que facilitam reações de transferência de elétrons de longo alcance. Mas a degradação ocorre predominantemente por meio da oxidação ou clivagem do anel indol, que é altamente reativo (Gérard *et al.*, 2021; Kerwin; Sampath, 2007; Leaver; Lennox, 2008; Lin *et al.*, 2021; Singh; Gupta; Shrivastava, 2025; Verduin *et al.*, 2020).

Enquanto a degradação indireta do L-triptofano ocorre quando outras moléculas, denominadas fotossensibilizadores, absorvem a luz UV e transferem essa energia para o triptofano ou para o oxigênio, gerando espécies reativas que, por sua vez, reagem com o triptofano. Porém, as vias indiretas são particularmente relevantes em sistemas complexos, como alimentos e formulações farmacêuticas (Castano; Demidova; Hamblin, 2004; Gonzales, 2007; Hipper *et al.*, 2022; Mussi, 2003; Verduin *et al.*, 2020).

A interconexão entre fotodegradação e estresse oxidativo em sistemas biológicos é um aspecto fundamental. A radiação UV, especialmente em excesso, leva à produção de ROS, sendo inclusive a oxidação do triptofano mediada por ROS. Essas ROS podem interagir com proteínas e induzir degradação por oxidação. A formação de radicais fotoinduzidos pode desempenhar um papel significativo na modificação de proteínas, levando à sua coloração, agregação e insolubilização. Isso revela uma cadeia causal direta: a exposição à UV resulta na formação de ROS, que por sua vez oxidam o triptofano, causando danos à estrutura e função das proteínas. A fotodegradação do triptofano, portanto, é um marcador e um contribuinte para o estresse oxidativo (Gérard *et al.*, 2021; Hipper *et al.*, 2022; Kato *et al.*, 2023; Kerwin; Sampath, 2007; Sormacheva; Sherin; Tsentalovich, 2017).

O papel duplo de alguns fotoprodutos como fotossensibilizadores é outro ponto crucial. Produtos de degradação do triptofano, como quinurenina, N-formilquinurenina e hidroxil-triptofano, podem absorver em comprimentos de onda visíveis e atuar como fotossensibilizadores, estabelecendo um ciclo vicioso de degradação. A fotodegradação inicial do triptofano pode gerar produtos que, por sua vez, se tornam fotossensibilizadores, acelerando ainda mais a degradação do triptofano restante ou de outras moléculas sensíveis à luz (Sormacheva; Sherin; Tsentalovich, 2017).

1.1.1.2 Pressão

A pressão é uma grandeza física fundamental, definida como uma medida da força que é aplicada sobre uma determinada área, que permeia diversos aspectos. A pressão atmosférica, em particular, desempenha um papel vital na manutenção de condições habitáveis em um planeta, influenciando diretamente a presença de água líquida em sua superfície, a proteção contra radiação cósmica e solar, e a moderação das temperaturas. Ela é descrita como o peso que a coluna de ar (a atmosfera) exerce sobre a superfície terrestre. Sua manifestação está diretamente relacionada à força da gravidade, que atrai e mantém a maior parte das moléculas gasosas que compõem a atmosfera próximas à superfície do planeta (Frederick, 2008).

A pressão atmosférica média da Terra ao nível do mar é de aproximadamente 101.325 Pa (equivalente a 760 mmHg). Vale ressaltar que a pressão atmosférica diminui significativamente com o aumento da altitude (Frederick, 2008). Em contraste, a pressão atmosférica em Marte possui uma pressão superficial média significativamente menor que a da Terra, sendo de aproximadamente 600 Pa (equivalente a 4,5 mmHg). Por esse motivo, representa um dos seus parâmetros ambientais mais distintivos e desafiadores para a sustentação e preservação da vida (Catling; Kasting, 2017; Jaakonaho *et al.*, 2023; Patzold *et al.*, 2016; Withers, 2012; Xu, Shaosui *et al.*, 2016).

Alguns fatores geológicos e astronômicos podem explicar essa atmosfera de Marte, dentre eles: a perda de campo magnético, a condensação sazonal de CO₂ (durante o inverno, uma proporção significativa do CO₂ atmosférico se condensa em gelo seco nas calotas polares, o que leva a grandes variações sazonais na pressão e composição atmosférica global), marés térmicas fortes (atmosfera reage muito mais rapidamente a ondas energéticas) e a atmosfera rarefeita intrínseca (Catling; Kasting, 2017; Jaakonaho *et al.*, 2023; Patzold *et al.*, 2016; Withers, 2012; Xu, Shaosui *et al.*, 2016).

Essas condições ambientais impedem a existência de água líquida estável na superfície, o que, no contexto de biomoléculas, pode induzir dessecação extrema, afetando sua estabilidade. Enquanto a remoção de água pode levar a danos estruturais e desnaturação para muitas biomoléculas, para outras, especialmente aquelas em estado sólido ou protegidas por agentes estabilizadores, pode interromper reações de degradação dependentes de água e, assim, prolongar sua longevidade (Bonnet *et al.*,

2009; Dias; Souza; Paulo, 2017; Fagliarone *et al.*, 2020; Paula; Salvan, 2024; Romero-Perez *et al.*, 2023).

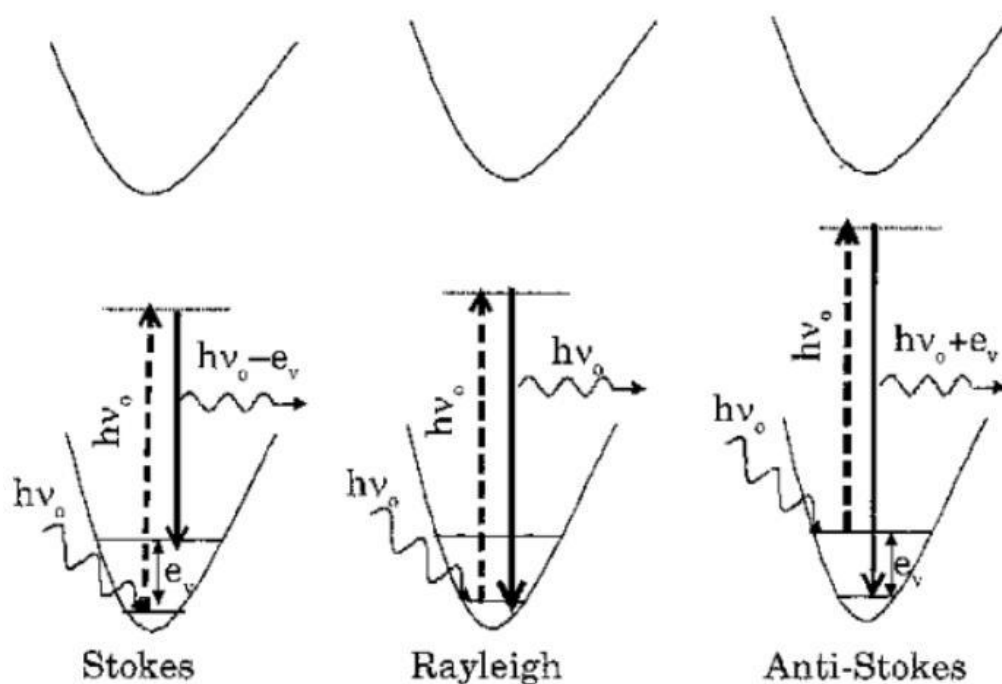
Por exemplo, a taxa de sublimação é significativamente aumentada num sistema evacuado, já que a pressão reduzida minimiza as colisões das moléculas na fase gasosa com a superfície sólida, favorecendo assim a fuga líquida de moléculas do sólido para a fase de vapor. Então, em condições de vácuo, é possível investigar as propriedades intrínsecas das moléculas de adenina, por exemplo. Ela pode adotar uma variedade de formas tautoméricas na fase gasosa ou até apresentar alterações conformacionais (University of Toronto Scarborough, 2025; Wang *et al.*, 2023).

O mesmo ocorre com outras biomoléculas, como o β -caroteno e L-triptofano, em que ao reduzir a pressão externa, o ponto de ebulição efetivo é drasticamente diminuído, permitindo o processamento em temperaturas significativamente mais amenas. Isso pode até mesmo influenciar indiretamente na isomerização ou em produtos de degradação da molécula, respectivamente (Bellmaine *et al.*, 2020; Goodacre; Kell, 1993; Júnior; De Oliveira, 2003; Kintek Solution, 2025; Lavelli; Sereikaité, 2022; Motalov *et al.*, 2021; Sivabalan *et al.*, 2024).

1.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é uma espectroscopia vibracional baseada em um fenômeno descoberto pelo físico Chandrasekhara V. Raman. Ele percebeu que, quando um feixe de luz monocromática, como um laser, interage com uma molécula, a maioria dos fótons é espalhada elasticamente (espalhamento Rayleigh), mantendo a mesma energia. No entanto, uma pequena fração de fótons é espalhada com energia diferente devido à interação com os modos vibracionais ou rotacionais da molécula, resultando no espalhamento Raman – um espalhamento inelástico (Stokes e Anti-Stokes), como mostrado na Fig. 1 (Das; Agrawal, 2011; Sala; O, 1996).

Figura 1 - Esquema dos espalhamentos Rayleigh (elástico) e Raman (inelástico – Stokes e Anti-Stokes).



Fonte: Sala, Oswaldo. Fundamentos da espectroscopia e no infravermelho, p. 40.

A espectroscopia Raman é uma das técnicas analíticas mais versáteis, pois pode ser realizada com pouco ou nenhum preparo de amostra. As análises são rápidas (de preparação simples) e de interpretação direta, apresentando pouca interferência de solventes nos espectros (Aramendia *et al.*, 2021; Bowden *et al.*, 2010; Caporali *et al.*, 2012).

Com base em dados amplamente reportados em literatura, a espectroscopia Raman apresenta uma grande aplicação em análises químicas, sendo capaz de identificar e caracterizar compostos orgânicos não biológicos, compostos biológicos e de mineralogia, com um baixo risco de destruição (Michelle Gallo, 2016; Whitaker *et al.*, 2021; Wilson *et al.*, 2007). Isso porque pode ser utilizada na análise de amostras simples ou misturas complexas de analitos. Esta técnica também provê uma estrutura molecular e uma impressão digital da amostra (Movasaghi; Rehman, 2007; Pilot *et al.*, 2019).

Assim, a espectroscopia Raman quando utilizada em pesquisas *in situ* realizadas por “laboratórios enviados à Marte” (Aramendia *et al.*, 2021; Bowden *et al.*, 2010; Caporali *et al.*, 2012; Michelle Gallo, 2016; Whitaker *et al.*, 2021; Wilson *et al.*, 2007) pode:

- 1- Oferecer meios de entender a história evolutiva de um planeta a partir da análise geoquímica de ambientes marcianos, definindo processos petrogenéticos e a classificação das rochas (ígneas, sedimentares e metamórficas);
- 2- Conceber informações mineralógicas das rochas, sendo possível fazer a identificação das principais fases minerais (ou seja, aquelas que compõem pelo menos 90% do material em solos e rochas);
- 3- Favorecer a interpretação de análises realizadas com outras técnicas, que quando combinadas podem contribuir com informações na busca por vestígios de material biológico marciano.

Todas essas informações são geradas pela espectroscopia Raman, por se tratar de uma técnica analítica vibracional em que os resultados são produzidos a partir da interação da luz monocromática de uma fonte de laser com ligações moleculares presentes nas espécies químicas analisadas. A interação luz-matéria é um processo inelástico, onde os fótons espalhados possuem energia menor ou maior do que aquela da radiação incidente. Nesse processo, a energia é transferida do fóton para a molécula ou vice-versa. Esses fótons espalhados são coletados, e a diferença de energia entre eles e o fóton do laser incidente corresponde à frequência de vibração das ligações químicas dos átomos de uma substância (Jehlicka *et al.*, 2014; Michelle Gallo, 2016; Whitaker *et al.*, 2021).

Além disso, a espectroscopia Raman pode ser usada em modo microscópico para mapear as principais bandas vibracionais de amostras heterogêneas em diferentes pontos da superfície. Estes resultados podem ser interpretados comparando-os com os espectros de amostras-padrão, resolvendo problemas de sobreposição de bandas (Bowden *et al.*, 2010). Contudo, o fenômeno do espalhamento inelástico possui baixa seção de choque, quando comparado com técnicas de absorção ou emissão, que leva à baixa intensidade de sinal em algumas amostras (Whitaker *et al.*, 2021; Wilson *et al.*, 2007).

1.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN INTENSIFICADA POR SUPERFÍCIE (SERS) E NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

O sinal dos espectros Raman pode ser intensificado a partir da interação de espécies moleculares com superfícies metálicas nanoestruturadas (Wilson *et al.*, 2007). Essa técnica é denominada espectroscopia SERS, sendo uma alternativa viável ao método

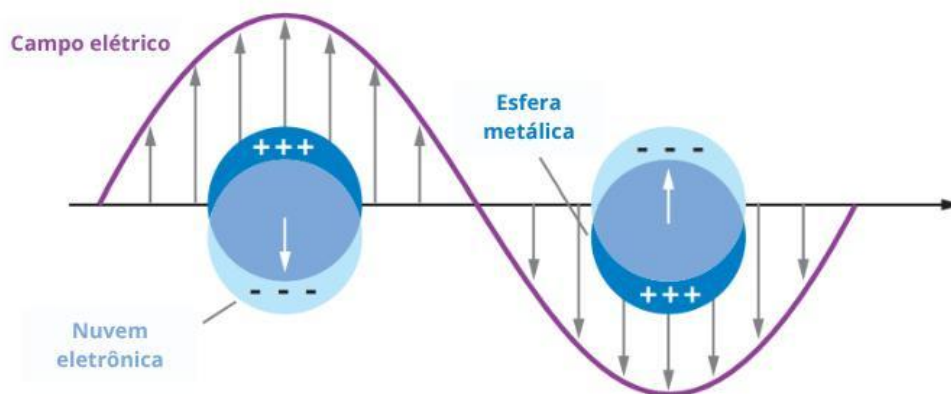
convencional. Ela se mostra muito sensível às substâncias moleculares que interagem com a superfície metálica, melhorando os limites de detecção dessas espécies. Por esse motivo, se tornou uma das técnicas espectroscópicas mais empregadas na caracterização, detecção e identificação de espécies químicas (Aramendia *et al.*, 2021; Caporali *et al.*, 2012).

A espectroscopia SERS foi observada pela primeira vez em 1974 por Fleischman e colaboradores, e inicialmente relatada como um efeito anômalo quando ocorreu o espectro da piridina em um eletrodo de prata quimicamente rugoso, cuja superfície deu origem a campos elétricos intensos gerados por plásmons de superfície localizados (Wilson *et al.*, 2007).

De acordo com trabalhos conduzidos em partículas metálicas em nanoestruturas sintetizadas em filmes ou em suspensões aquosas coloidais, foi demonstrado que a intensificação do sinal é dependente da proximidade das partículas metálicas e da interação das moléculas com a superfície metálica. Pode-se dizer, então, que o efeito SERS é baseado na adsorção química do analito e no efeito eletromagnético gerado na superfície rugosa de nanopartículas metálicas pela interação com a radiação excitante (Aramendia *et al.*, 2021; Wilson *et al.*, 2007).

As nanopartículas metálicas possuem elétrons de condução livres na sua superfície, os quais fornecem a esses nanomateriais a possibilidade de transição eletrônica denominada ressonância de plásmon de superfície localizado (LSPR, do inglês *Localized Surface Plasmon Resonance*). Essa transição ocorre quando uma radiação incidente excita coletivamente os elétrons da superfície da nanopartícula metálica, gerando um dipolo oscilante, como está demonstrado na Fig. 2. A transição de LSPR pode promover uma intensificação de um campo elétrico local próximo às superfícies metálicas, devida ao dipolo oscilante na superfície (Le Ru; Etchegoin, 2009).

Figura 2 - Esquema de representação da ressonância plásmon de superfície localizado para nanoestrutura de metal.

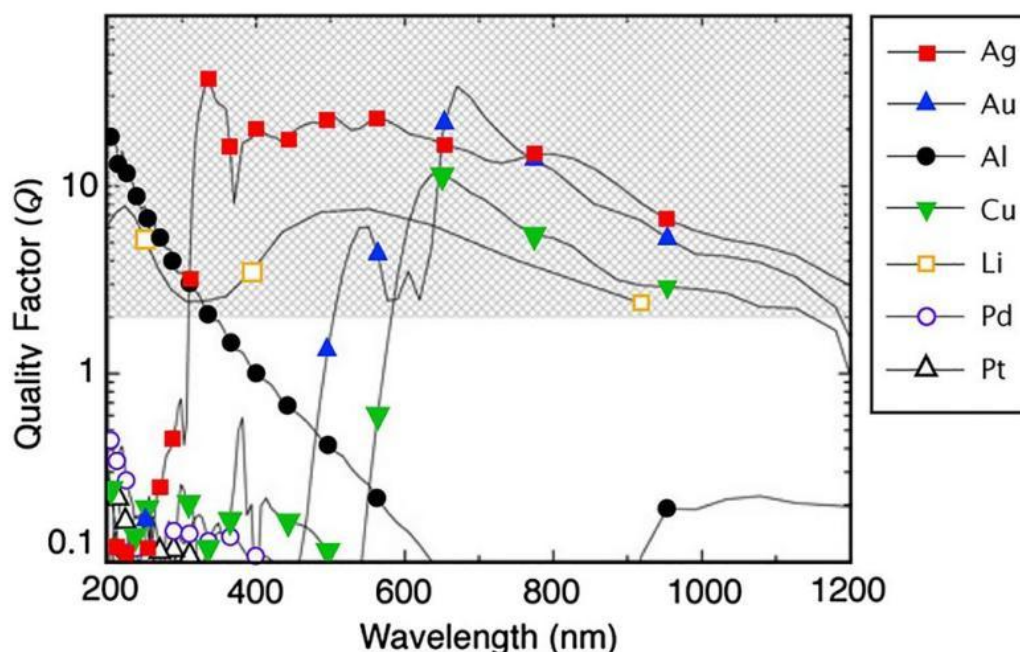


Fonte: adaptado de (Willels; Van Duyne, 2007).

Os metais mais utilizados são ouro, prata ou cobre, pois, esses materiais possuem um fator de qualidade ideal para atividade SERS na faixa do visível, como ilustrado na Fig. 3. Já que o fator de qualidade (Q) quantifica a eficiência com que um material pode suportar ressonâncias de plásmons de superfície, que são oscilações coletivas de elétrons em uma superfície metálica, a partir das propriedades eletrônicas do metal (função dielétrica) (Pawlik *et al.*, 2023).

O mecanismo químico ocorre quando há transferência de carga entre o metal e a molécula adsorvida, ou seja, leva em consideração as mudanças na polarizabilidade devido a essa adsorção, resultando em uma mudança nos estados eletrônicos da molécula. Enquanto o mecanismo eletromagnético está relacionado com a excitação de plásmons de superfície localizados em partículas metálicas e sua ressonância (Campbell; Xia; Belbruno, 2007; Le Ru; Etchegoin, 2009).

Figura 3 - Fator de qualidade da ressonância de plásmons de superfície localizada envolvendo uma interface metal/ar.



Fonte: Pawlik et al. (2023).

O estudo de nanopartículas metálicas é vasto devido às diversas aplicações promissoras. Quando uma partícula metálica em nanoescala é ativada pela luz, a oscilação coletiva de elétrons de condução ocorre na superfície da partícula, sendo chamada de ressonância plasmônica de superfície. Assim, ela exibe fenômenos como a absorção intensa em um comprimento de onda ressonante com a transição eletrônica de moléculas na região ultravioleta-visível (Doria *et al.*, 2012; Mitra; Bhattacharya, 2013).

A escolha das nanopartículas (NP) de prata e ouro para esse projeto deveu-se ao fato de suas sínteses estarem bem estabelecidas na literatura, serem de fácil reprodução e a boa compatibilidade que apresentam com as biomoléculas selecionadas. A síntese de Creighton *et al.* (1979) propõe um método bem-sucedido síntese para AgNP, empregando íons borohidreto como agente redutor. Essa metodologia tem sido amplamente utilizada e adaptada ao longo do tempo, estendendo-se a outros metais como ouro (AuNP) e cobre (CuNP) (Creighton; Blatchford; Albrectht, 1979; Deraedt *et al.*, 2014). A suspensão coloidal de NP preparada via síntese de Creighton pode resultar em diferentes morfologias e tamanhos das nanopartículas, mas geralmente possuem um alto desempenho SERS (Willets; Van Duyne, 2007b).

As AuNP e AgNP são sintetizadas e estabilizadas por meio de um processo no qual o citrato desempenha um papel duplo e essencial. Inicialmente, o citrato atua como agente redutor, convertendo os íons precursores em suas formas metálicas, num processo de nucleação rápida seguida de crescimento. Após a redução, o excesso de citrato na solução adsorve-se à superfície das nanopartículas, conferindo-lhes uma carga superficial negativa. Essa cobertura de citrato não apenas limita o crescimento das nanopartículas a tamanhos específicos, mas também garante sua estabilidade em solução, prevenindo a agregação por meio da repulsão eletrostática mútua (Deraedt *et al.*, 2014; Doria *et al.*, 2012).

Ambas as sínteses foram realizadas conforme a proposta de Creighton *et al.* (1979) e analisadas utilizando a técnica de espectroscopia UV-VIS, já que é uma técnica analítica rápida que mede a absorbância ou transmitância da luz em uma faixa de comprimento da onda que varia de 200 a 800 nm (Rocha *et al.*, 2018). A técnica baseia-se na incidência de uma radiação sobre a amostra, a qual vai ser medida pela intensidade da sua radiação absorvida e espalhada (cuja soma constitui a extinção da amostra) (Andrews, 2009).

O progresso no desenvolvimento na instrumentação da espectroscopia Raman permite atualmente a coleta de informações sobre a mineralogia e a possível presença de compostos orgânicos em experimentos relacionados à busca por vida extraterrestre em Marte. A espectroscopia Raman e, em particular, o efeito SERS, possuem uma importância crescente dentro da ciência planetária pois as análises são quase não-destrutivas, o que é crucial quando se trata de amostras extraterrestres, além de não ser necessário uma elevada quantidade de material. Porém, ainda há poucos trabalhos com aplicação SERS sobre bioassinaturas em amostras geológicas direcionadas para estudos envolvendo astrobiologia (Aramendia *et al.*, 2021).

1.3 BIOMOLÉCULAS

As biomoléculas representam a base química da vida, sendo os compostos fundamentais que constituem as células de todos os seres vivos. Elas são formadas por átomos de carbono que podem estar ligados a outros elementos químicos, como hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre. Entre os principais componentes fundamentais dos organismos vivos é possível elencar as grandes classes das proteínas,

lipídeos, carboidratos e ácidos nucleicos. Cada uma desempenha papéis distintos, mas interconectados, para sustentar a complexidade e a dinâmica dos sistemas vivos (Cialla *et al.*, 2014; Galante *et al.*, 2016).

Quando um organismo morre e é soterrado, seu material orgânico é transformado em formas desorganizadas de carbono ou é mineralizado. Com isso, suas moléculas se modificam, e esse material químico se torna uma assinatura biológica da vida que existiu. Esses quimiofósseis passam por algumas modificações em sua estrutura após sofrerem processos geoquímicos, mas eventualmente apresentam algumas características da molécula original, tornando possível sua identificação. Essas moléculas são conhecidas como bioassinaturas ou biomarcadores (Michelle Gallo, 2016).

Os quimiofósseis estão entre as evidências mais antigas de vida na Terra, sendo de interesse particular, atualmente, para a astrobiologia. Isso se deve ao fato de que, apesar de não conservarem as propriedades químicas das moléculas originais, eles preservam a estrutura química que possibilita a inferência sobre propriedades químicas dos organismos que lhes deram origem. Todos os organismos, tal como os conhecemos na Terra, são formados por estruturas baseadas em carbono, tais como biomoléculas (aminoácidos, proteínas, RNA e DNA). Posto isto, a partir das assinaturas moleculares preservadas desses compostos, então, é possível inferir que organismos existiram e viveram em algum momento do passado no ambiente em que são encontrados esse tipo de registro ou biomarcador (Michelle Gallo, 2016).

Caso essas moléculas biológicas tenham existido em Marte, elas podem ter interagido com os minerais presentes no solo marciano (Whitaker *et al.*, 2021). Como a superfície de Marte é intensamente afetada pela radiação ionizante proveniente do espaço, torna-se necessário desenvolver técnicas que possibilitem detectar sinais "fracos" ou quase inexistentes desses biomarcadores. Estes podem ser difíceis de serem encontrados frente às condições ambientais que podem degradá-los. Inclusive, este tem sido um ponto forte para que as novas sondas enviadas a Marte tenham espectrômetros Raman acoplados em seus equipamentos para realizar a busca por biomoléculas (Michelle Gallo, 2016).

Dentre as moléculas de interesse para esse trabalho, destacamos a adenina, o β -caroteno e o L-triptofano.

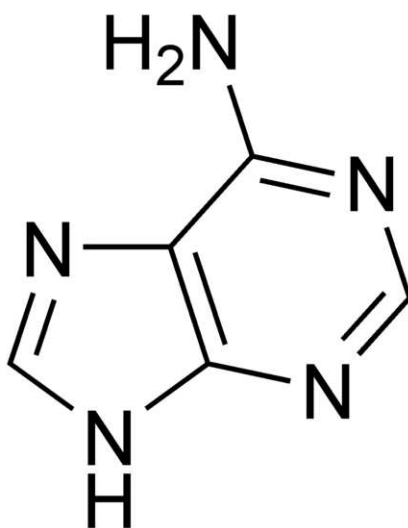
1.4.1 Adenina

As bases nitrogenadas são compostos orgânicos que desempenham um papel fundamental na estrutura e função dos ácidos nucleicos, como o DNA e o RNA. Elas são os blocos de construção que codificam a informação genética e são essenciais para a síntese de proteínas e a transmissão de características hereditárias (Johnson *et al.*, 2002).

As bases nitrogenadas podem ser classificadas em duas categorias principais: púricas e pirimidínicas. As bases pirimidínicas possuem uma estrutura de anel de 6 membros, contendo carbono e nitrogênio, e suas principais bases são a citosina, timina e uracila. As bases púricas são compostos que contêm dois anéis, um de 5 membros e outro de 6 membros, e suas principais bases são a adenina e a guanina (Johnson *et al.*, 2002).

A adenina apresenta uma estrutura molecular que consiste em um anel de imidazol e um anel pirimidínico. Sua fórmula molecular é $C_5H_5N_5$ (Fig. 4), e seu peso molecular é aproximadamente 135,13 g/mol. A adenina desempenha um papel crucial na codificação genética e na síntese de proteínas, sendo um componente essencial da adenosina trifosfato (ATP), que é a principal molécula de armazenamento de energia nas células (Johnson *et al.*, 2002; Koga *et al.*, 2025; Roling *et al.*, 2015; Roy *et al.*, 2007).

Figura 4 - Estrutura da Adenina.



Fonte: Elaborado pela autora utilizando o software MarvinSketch (2024).

A adenina possui uma estrutura plana, que facilita o emparelhamento com outras bases, como a timina no DNA e a uracila no RNA, por meio de ligações de hidrogênio. Essa capacidade de formar pares de bases é fundamental para a replicação do DNA e a transcrição do RNA, processos essenciais para a reprodução celular e a expressão gênica. Além de seu papel nas moléculas de ácido nucleico, ela também é um componente chave em várias coenzimas, como NAD⁺ (nicotinamida adenina dinucleotídeo) e o FAD (flavina adenina dinucleotídeo), que são vitais para as reações redox no metabolismo celular (Lodish *et al.*, 2008).

Portanto, é uma molécula central na biologia terrestre, sendo crucial para a codificação genética e a síntese de proteínas. Sua presença é fundamental para a replicação e transmissão da informação genética. Ela é preservada evolutivamente em todos os seres vivos e capaz de fornecer sinais fortes e característicos na espectroscopia SERS (Caporali *et al.*, 2012; Vignoli Muniz *et al.*, 2017).

Além disso, a adenina já foi detectada em alguns meteoritos, apesar de ter sido uma detecção por procedimentos de extração e purificação que apresentam riscos de contaminações. Ainda assim, a busca por esse ácido nucleico continua sendo interessante, até mesmo pelas sondas robóticas enviadas para explorações fora da Terra (Vignoli Muniz *et al.*, 2017).

1.4.2 β -caroteno

Um tipo de biomoléculas com potencial de ser um biomarcador da presença de vida são os pigmentos biológicos, considerando sua propriedade de absorver na região do UV VIS do espectro eletromagnético, o que facilita sua detecção. Dentre os pigmentos orgânicos encontrados em microrganismos, destacam-se os carotenoides (Jehlicka *et al.*, 2014; Michelle Gallo, 2016).

Os carotenoides são uma classe de pigmentos lipossolúveis naturais responsáveis pela coloração laranja, vermelha e amarela desses organismos. São geralmente encontrados em abundância em plantas, algas, fungos e algumas bactérias, sendo uma subclasse dos terpenoides (EUROFINS, 2024; Michelle Gallo, 2016).

Os terpenoides (ou isoprenoides) são uma grande e diversa classe de compostos orgânicos derivados do isopreno, uma unidade de cinco carbonos. Eles são encontrados

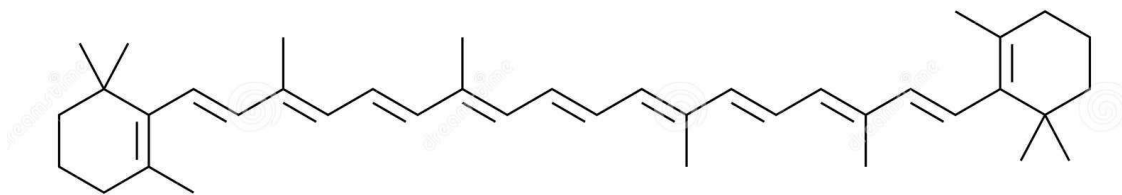
em todos os reinos da vida e são os maiores produtores de metabólitos secundários em plantas (Fraser *et al.*, 2004).

Portanto, os carotenoides são formados por uma cadeia de átomos de carbono contendo muitas ligações duplas conjugadas, o que lhes confere suas propriedades de cor e antioxidantes. Podem ser classificados como carotenos (hidrocarbonetos puros) e xantofilas (que contêm átomos de oxigênio em sua estrutura) (Aksu; Eren, 2007).

A presença de longas cadeias de ligações duplas conjugadas confere ao β -caroteno suas cores características e o torna altamente lipofílico. Essa estrutura conjugada é fundamental para suas propriedades ópticas e para sua sensibilidade à espectroscopia Raman. Eles são sintetizados através de rotas biológicas, e por isso seus espectros Raman possuem bandas características, sendo uma potencial bioassinatura espectroscópica (Michelle Gallo, 2016)

Dessa forma, o β -caroteno é um carotenoide que serve como bioindicador por ser um composto orgânico complexo associado à vida, especialmente em organismos fotossintéticos, sendo sintetizados exclusivamente por processos biológicos. Ele absorve luz na faixa visível e ultravioleta, o que o torna detectável por técnicas espectroscópicas à distância (Fraser *et al.*, 2004; Jehlicka *et al.*, 2014; Vítek; Osterrothová; Jehlicka, 2009).

O β -caroteno ($C_{40}H_{56}$) é uma molécula lipossolúvel composta por 40 átomos de carbono organizados em duas metades simétricas (Fig. 5), cada uma contendo um anel beta-ionona. Sua estrutura é altamente conjugada e é composta por duplas ligações alternadas. Essa conjugação o confere propriedades antioxidantes importantes, pois permite que ele neutralize radicais livres (Fraser *et al.*, 2004). Uma das características que torna o β -caroteno interessante é sua estabilidade química, sendo estável em condições adversas.

Figura 5 – Estrutura do β -caroteno.

Fonte: Elaborado pela autora utilizando o software MarvinSketch (2024).

1.4.3 L-triptofano

Os aminoácidos são compostos orgânicos fundamentais para a vida, conhecidos por serem os blocos de construção das proteínas. Eles desempenham um papel essencial na biologia, pois são responsáveis por uma ampla gama de funções celulares, incluindo a construção de proteínas, a regulação de processos metabólicos e a produção de moléculas bioativas (Bender, D.A., 1983).

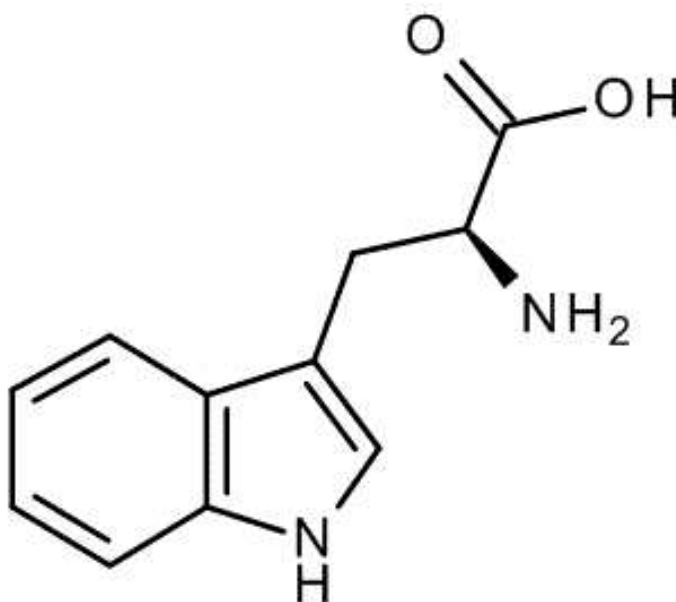
Os aminoácidos têm uma estrutura básica composta por um grupo amina ($-\text{NH}_2$), um grupo carboxila ($-\text{COOH}$), um átomo de hidrogênio ($-\text{H}$) e uma cadeia lateral ou grupo "R", que varia de acordo com o tipo de aminoácido. Podem ser classificados como essenciais (o corpo não os sintetiza) e não essenciais (o corpo é capaz de sintetizá-los) (Bender, D.A., 1983).

O L-triptofano é um aminoácido essencial que desempenha papéis na síntese de proteínas e na produção de moléculas biológicas críticas, como neurotransmissores e hormônios. Como aminoácido essencial, o L-triptofano não pode ser sintetizado pelo corpo humano e, portanto, deve ser obtido por meio da dieta. Este composto é especialmente conhecido por ser o precursor da serotonina, um neurotransmissor que regula o humor, o sono e o apetite, bem como da melatonina, o hormônio responsável pelo ciclo circadiano (Bender, D.A., 1983).

O L-triptofano possui uma estrutura molecular caracterizada por um anel indólico, o que lhe confere propriedades bioquímicas particulares. Essa estrutura é fundamental para sua participação em vias metabólicas críticas no corpo humano. A fórmula química do L-triptofano é $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$, e sua cadeia lateral é composta por um anel de indol (Fig.

6), que é uma das maiores e mais complexas entre os 20 aminoácidos padrão (Bender, D.A., 1983).

Figura 6 - Estrutura do L-triptofano.



Fonte: Elaborado pelo autor utilizando o software MarvinSketch (2024).

Portanto, pode ser considerado um precursor prebiótico de moléculas de interesse dentro da ciência planetária, já que auxilia na formação de proteínas, macromoléculas que são fundamentais para o desenvolvimento da vida na Terra. Dessa maneira, é possível que esses blocos de construção das proteínas possam estar nas atmosferas de exoplanetas jovens, acelerando o surgimento de vida. Esta hipótese se baseia em evidências da existência dessa molécula em material interestelar em uma região de formação estelar (Iglesias-Groth; Cataldo, 2021).

2 OBJETIVOS

Os objetivos pretendidos no presente projeto estão divididos em objetivos gerais e objetivos específicos

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Como objetivo geral, esse trabalho visa avaliar os processos de preservação e degradação das biomoléculas adenina, β -caroteno e L-triptofano na superfície de um meteorito marciano por espectroscopia SERS, após ser submetido a exposição à radiação ultravioleta e vácuo para simular o ambiente marciano.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar suspensão coloidal de nanopartículas de prata e de ouro em meio aquoso e caracterizar por espectroscopia UV-VIS-NIR;
- Obter mapeamentos Raman e SERS da superfície de um meteorito para avaliação da sua composição e protocolos de limpeza, sem o uso de nanopartículas;
- Obter os espectros Raman e SERS das biomoléculas adenina, L-triptofano e β -caroteno em suspensão aquosa;
- Expor meteorito às soluções contendo nanopartículas metálicas e biomoléculas, com posterior exposição às condições simuladas do ambiente marciano de radiação UV e pressão reduzida para posterior obtenção dos espectros SERS das biomoléculas na superfície do meteorito.

3 METODOLOGIA

Neste tópico, será apresentada a metodologia para a condução do estudo, detalhando os materiais, equipamentos e técnicas empregadas ao longo do experimento.

3.1 MATERIAIS

Para a realização dos experimentos foram empregados os seguintes reagentes: nitrato de prata 99,9% (AgNO_3 ; Sigma-Aldrich), borohidreto de sódio $\geq 99\%$ (NaBH_4 ; Sigma Aldrich), ácido cloroaurico 99% (HAuCl_4 ; Sigma-Aldrich), acetona P.A. ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$; Synth), óxido de cálcio (CaO ; Sigma-Aldrich), ácido clorídrico 37% (HCl ; Vetec), ácido nítrico 65% P.A. (HNO_3 ; Sciavicco), óleo PNEUMAX ISO 10 da Maxi 1 Lubrificantes e água deionizada.

Toda a vidraria utilizada foi limpa em solução de água régia ($3\text{HCl} : 1\text{HNO}_3$) e enxaguada profusamente com água deionizada.

Neste projeto, também foram empregadas as seguintes amostras orgânicas: adenina $> 99\%$ (Sigma-Aldrich), trans- β -caroteno tipo I sintético $\geq 93\%$ (Sigma-Aldrich) e L-triptofano $\geq 98\%$ (Sigma-Aldrich).

O fragmento de meteorito utilizado, denominado NWA12965, é originário de um meteorito marciano caído em Marrocos. Foi adquirido em uma loja online especializada pesando 0,501 gramas.

3.2 INSTRUMENTAÇÃO

Nesta seção, serão detalhadas as técnicas e os modelos de equipamentos utilizados no decorrer do desenvolvimento deste projeto.

3.2.1 Espectroscopia UV-VIS

A caracterização da nanoestrutura sintetizada foi realizada por um espectrômetro Ocean Optics USB 2000 + XR1 – ES com resolução de 1 nm, para obtenção do espectro de absorção UV-VIS-NIR, empregando-se uma cubeta de 1 mm de caminho óptico para

a medida de absorção. O espectrômetro foi operado numa região de 200 a 1100 nm, com fontes de tungstênio e deutério.

As suspensões coloidais, tanto de AgNP quanto de AuNP, foram colocadas em um porta-amostras entre uma fonte de luz e um fotodetector, cuja medição foi corrigida em relação ao fundo usando um “branco” – cubeta previamente preenchida com o meio dispersor para garantir que as características espectrais do solvente não sejam incluídas no espectro da amostra.

A espectroscopia UV-VIS também foi utilizada para obter o espectro UV-VIS das biomoléculas previamente solubilizadas com a concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Cada solução foi dissolvida sob uma proporção de 9:1 em relação às soluções originais com seus respectivos solventes, os quais foram utilizados como o “branco” no equipamento. No caso do β -caroteno, não foi feito “branco” com o solvente acetona, e sim vazio.

Esse mesmo espectrômetro foi utilizado para obter espectros de reflectância difusa do fragmento de meteorito NWA12965. Para essas medições, utilizou-se um acessório de reflectância com esfera integradora, onde se empregou o padrão de CaO como branco de análise.

3.2.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi empregada utilizando alguns sistemas distintos.

Os espectros das biomoléculas sólidas, o fragmento de meteorito e após simulação de pressão das biomoléculas no meteorito foram obtidos através de um espectrômetro dispersivo Raman Bruker, modelo Senterra, acoplado a um microscópio óptico Olympus e equipado com um detector de carga acoplada resfriado termoeletricamente. O equipamento possui radiações excitantes em $\lambda_0 = 532, 632,8$ e 785 nm .

Para o mapeamento do meteorito NWA12965, foram selecionados 10 a 16 pontos, distribuídos em diferentes áreas conforme sua tonalidade (escura, média ou clara). Foi utilizada uma radiação excitante de 785 nm , objetiva de 50X, 50 mW de potência laser e 40 s de tempo de acumulação. Os espectros apresentados neste trabalho correspondem à média desses espectros em diversos pontos.

As análises de biomoléculas (adenina, β -caroteno e L-triptofano) foram realizadas com uma radiação excitante de 532 nm , objetiva de 50X, e empregando potências entre $0,2 \text{ mW}$ e 10 mW , e tempos de acumulação de 10 s a 30 s .

Os espectros obtidos das biomoléculas sobre o meteorito após terem sido expostos a condições de baixa pressão foram obtidos com uma radiação excitante de 785 nm, objetiva de 50X, e empregando potências entre 50 mW e 100 mW, e tempos de acumulação de 40 s a 50 s. Os espectros após pressão reduzida apresentados neste trabalho correspondem a uma média de 3 pontos selecionados aleatoriamente.

As medidas SERS das biomoléculas e do fragmento de meteorito foram conduzidas em um espectrômetro Raman Horiba, modelo LabRAM Odyssey, acoplado a um microscópio óptico Olympus e equipado com um detector CCD resfriado termoeletricamente. O equipamento possui radiações excitantes em $\lambda_0 = 479, 532, 633$ e 785 nm.

Foi utilizada uma radiação excitante de 532 nm e objetiva de 10X para soluções de biomoléculas com nanopartículas metálicas, além de uma potência laser variando de 50% a 100%, com tempos de acumulação entre 20 s a 30 s.

As medidas SERS da interação do meteorito NWA12965 com as nanopartículas metálicas também foram realizadas no HORIBA. Foi realizado um mapeamento com 16 pontos, utilizando uma radiação excitante de 785 nm, objetiva de 50X, potência laser de 50 mW e um tempo de acumulação de 60 s. Os espectros apresentados neste trabalho correspondem à média desses espectros.

As medidas de limpeza do meteorito foram realizados sob as mesmas condições anteriores. No entanto, a superfície irregular resultante da ação da água régia no fragmento exigiu a utilização da função de autofoco do equipamento para garantir a precisão das leituras.

As medidas das biomoléculas sobre o meteorito, sem e com nanopartículas metálicas, foram realizadas no espectrômetro Renishaw inVia Reflex acoplado ao microscópio Leica DM2500 M e equipado com um detector CCD resfriado termoeletricamente. Além de também ter sido realizado os espectros após a exposição a condições de radiação UVA, UVB e UVC. As condições de aquisição variaram entre radiações excitantes de 532 nm e 785 nm, com potências de 5% e 10% e tempos de acumulação de 50 s a 100 s. Os espectros obtidos nesse equipamento apresentados neste trabalho correspondem a uma média de 3 pontos selecionados aleatoriamente.

Por fim, o espectro do óleo da bomba foi obtido através de um espectrômetro FT Raman Bruker-RFS-100, equipado com um detector de germânio refrigerado por

nitrogênio líquido, acoplado a um microscópio Olympus. Foi utilizado uma radiação excitante de 1064 nm, 50 mW de potência laser e 128 scans.

3.2.3 Ambientes marcianos simulados

Essa subseção vai descrever os equipamentos utilizados para simular o ambiente marciano.

3.2.3.1 *Simulador Solar UV*

A simulação de radiação UVA e UVB foi realizada pelo Simulador Solar Oriel (SOL-UV 2), equipado com uma lâmpada de Xenônio de 1000 W. Este equipamento apresenta uma faixa de emissão de 280 a 400 nm e fornece um feixe de saída de aproximadamente 5 cm x 5 cm, garantindo uniformidade e uma irradiação homogênea sobre a amostra.

O fragmento de meteorito, com as suspensões coloidais contendo biomoléculas e com apenas biomoléculas, foi submetido à irradiação em intervalos de tempo incrementais de 30 minutos, totalizando até 90 minutos. Adicionalmente, realizou-se uma exposição de 5 horas. A energia de irradiação média foi de 0,1689 J/cm² para UVA e 0,1006 J/cm² para UVB.

3.2.3.2 *Simulador de radiação UVC*

A simulação de radiação UVC foi realizada com uma Lâmpada germicida OSRAM, modelo PURITEC HNS (G13 G15 T8/OF) com potência de 15 W. O simulador é um equipamento desenvolvido em laboratório (*lab-made*), consistindo em uma câmara escura projetada para experimentos controlados. Ele possui um espaço na parte superior para instalação das lâmpadas e sua estrutura permite o fechamento completo, prevenindo qualquer vazamento de radiação.

O fragmento de meteorito, com as suspensões coloidais contendo biomoléculas e com apenas biomoléculas, foi submetido à irradiação em intervalos de tempo incrementais de 30 minutos, totalizando até 90 minutos. Adicionalmente, realizou-se

uma exposição de 5 horas. A energia de irradiação média foi de 0,3041 J/cm² para UVC.

3.2.3.3 Simulador de pressão

A simulação de pressão foi realizada com uma Estufa a Vácuo modelo Q819V2 da Quimis (potência: 376 Watts). Ela possui uma bomba de vácuo de duplo estágio com o vácuo monitorado por um manômetro. O fragmento de meteorito, com as suspensões coloidais contendo biomoléculas, foi submetido à pressão negativa de 0,92 bar ou 676 mmHg, por 10 minutos, após os quais os espectros SERS foram coletados e este procedimento foi novamente repetido por duas vezes, para a mesma amostra, com intervalos de tempo incrementais de 10 minutos, totalizando 30 minutos de exposição ao vácuo e três conjuntos de espectros SERS. A pressão atmosférica média em Juiz de Fora no dia em que foi realizado o experimento foi de 687 mmHg (Instituto Nacional de Meteorologia, 2025), que subtraído do vácuo máximo obtido na estufa (676 mm Hg) resulta 11 mm Hg de pressão absoluta de ar não filtrado sobre a amostra.

3.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Nesta seção, será descrito o roteiro para a realização dos experimentos com suas devidas especificações.

3.3.1 Síntese das nanopartículas de prata

A síntese das nanopartículas de prata, denominada neste projeto de AgNP, seguiu uma metodologia descrita na literatura por Creighton *et al.* (1979), cujo princípio é ter os íons Ag⁺ reduzidos pelo NaBH₄.

Previamente é preparada uma solução de AgNO₃ 1,0 x10⁻³ mol/L, pela diluição de 0,0085 gramas de nitrato de prata em um balão volumétrico de 50 mL com água deionizada. Essa solução é mantida refrigerada e em uma caixa de madeira fechada para manter as condições que preservam suas propriedades fotossensíveis.

Conforme a síntese descrita pelos autores, é preparada uma solução de NaBH_4 $2,0 \times 10^{-3}$ mol/L, ao diluir-se 0,0011 gramas de borohidreto de sódio em um tubo de Falcon de 15 mL com água deionizada, sendo então transferida para um Erlenmeyer.

Uma alíquota da solução de AgNO_3 é transferida para um balão volumétrico de 5 mL e ambas as soluções são colocadas em uma cuba de gelo montada sobre um agitador magnético. Após o resfriamento das soluções, para estabilizar suas temperaturas, a solução de NaBH_4 é submetida a uma agitação vigorosa; na qual é adicionada rapidamente ao mesmo frasco, 5 mL da solução de AgNO_3 . Após a mistura dos reagentes e o aparecimento de uma coloração amarelada, a agitação magnética é interrompida. O coloide produzido é mantido em repouso no banho de gelo para sua estabilização, e, posteriormente, armazenado sob refrigeração.

3.3.2 Síntese das nanopartículas de ouro

A síntese das nanopartículas de ouro, denominada neste projeto de AuNP, seguiu uma metodologia descrita na literatura por Creighton *et al.* (1979), cujo princípio é ter os íons Au^{3+} reduzidos pelo NaBH_4 .

Previamente é preparada uma solução de HAuCl_4 $3,539 \times 10^{-2}$ mol/L, então utiliza-se 350 μL desse tetracloroaurato de potássio em um balão volumétrico de 5 mL com água deionizada. Essa solução é mantida refrigerada.

Conforme a síntese descrita pelos autores, é preparada uma solução de NaBH_4 $2,0 \times 10^{-3}$ mol/L, ao diluir-se 0,0011 gramas de borohidreto de sódio em um tubo de Falcon de 15 mL com água deionizada, sendo então transferida para um Erlenmeyer.

Ambas as soluções são colocadas em uma cuba de gelo montada sobre um agitador magnético. Após o resfriamento das soluções, para estabilizar suas temperaturas, a solução de NaBH_4 é submetida a uma agitação vigorosa; na qual é adicionada rapidamente ao mesmo frasco, 5 mL da solução de HAuCl_4 . Após a mistura dos reagentes e o aparecimento de uma coloração arroxeada, a agitação magnética é interrompida. O coloide produzido é mantido em repouso no banho de gelo para sua estabilização, e, posteriormente, armazenado sob refrigeração.

3.3.3 Preparo das amostras

Nesta seção, será descrito o roteiro para o preparo das amostras utilizadas no experimento.

3.3.3.1 Solubilização das biomoléculas

Para cada uma das amostras de biomoléculas, sua solubilidade foi previamente verificada. As soluções foram preparadas individualmente, conforme detalhado nas etapas experimentais na Tabela 1.

Na primeira etapa dos experimentos, as soluções foram preparadas para as análises SERS de biomoléculas individuais e de biomoléculas sobre o fragmento, utilizando o equipamento HORIBA. Em frascos tipo eppendorf, a solubilização de cada amostra foi realizada pela pesagem de 0,002 gramas, e o volume foi completado para 2 mL com seus respectivos solventes – baseados na literatura (PubChem, 2025).

Para a segunda etapa dos experimentos, foi necessário aumentar a concentração das amostras para simulação do ambiente marciano, sendo essas concentrações utilizadas para as análises Raman e SERS das biomoléculas após exposição a diferentes radiações. Em frascos tipo eppendorf, a solubilização de cada amostra foi realizada pela pesagem de 0,02 gramas, e o volume foi completado para 2 mL com seus respectivos solventes.

Tabela 1 - Concentrações e solventes utilizados na preparação das amostras de biomoléculas para as etapas experimentais.

	Adenina	β-caroteno	L-triptofano
Concentração 1 (mol/L)	$7,4 \times 10^{-3}$	$1,86 \times 10^{-3}$	$4,9 \times 10^{-3}$
Solubilização	Água + Banho ultrassônico	Acetona	Água
Concentração 2 (mol/L)	$7,4 \times 10^{-2}$	$1,86 \times 10^{-2}$	$4,9 \times 10^{-2}$
Solubilização	Água: Etanol 2:1 + Banho ultrassônico a 50°C	Acetona	Água

Fonte: elaborado pela autora (2025).

3.3.3.2 Preparo de substrato SERS

Para o preparo de substratos SERS, foi utilizada a síntese de AgNP para a Adenina e o β -caroteno, e a síntese de AuNP para o L-triptofano.

Com o auxílio de micropipetas, as respectivas suspensões de nanopartículas (AgNP ou AuNP) foram adicionadas em novos eppendorfs, sob uma proporção de 9:1 em relação às soluções das amostras de moléculas orgânicas. Essa diluição resultou nas seguintes concentrações finais:

Primeira etapa: $7,4 \times 10^{-4}$ mol/L para adenina, $4,9 \times 10^{-4}$ mol/L para L-triptofano e $1,86 \times 10^{-4}$ mol/L para β -caroteno.

Segunda etapa: $7,4 \times 10^{-3}$ mol/L para adenina, $4,9 \times 10^{-3}$ mol/L para L-triptofano e $1,86 \times 10^{-3}$ mol/L para β -caroteno.

Para realizar a análise SERS das biomoléculas sobre o fragmento, cada parte do fragmento era imersa em uma solução distinta por aproximadamente 30 minutos, para garantir a adesão.

3.3.3.3 Interação do meteorito NWA12965 com as nanopartículas metálicas

Para garantir a aderência das nanopartículas metálicas à superfície do meteorito, a deposição foi realizada em lados distintos do fragmento limpo em solução ácida. Em um lado da superfície, uma gota de solução de AgNPs foi depositada e a amostra foi cuidadosamente transferida para um dessecador. Para promover a secagem completa da gota e a fixação das nanopartículas, o dessecador foi conectado a uma trompa de vácuo e mantido sob vácuo por um período de 30 minutos.

Este procedimento garantiu a remoção do solvente antes da realização das medições, assegurando condições uniformes de secagem para a área de deposição. Após a coleta dos espectros, no lado oposto do fragmento, uma gota de solução de AuNPs foi depositada e o processo se repetiu.

3.3.3.4 Limpeza do fragmento de meteorito NWA12965

O fragmento foi quebrado em várias partes para facilitar o manuseio. Foram realizados alguns testes para otimizar a limpeza, incluindo diferentes concentrações de HCl por diferentes intervalos de tempo.

O método mais eficiente, que se tornou o protocolo de limpeza, foi o uso de água régia (3 HCl: 1 HNO₃) durante 1 hora, por imersão do fragmento. A limpeza foi realizada antes de todos os experimentos ou imediatamente após cada utilização para evitar contaminação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nas seções a seguir serão apresentados os resultados obtidos acerca do procedimento experimental, bem como discussões levantadas.

4.1 AVALIAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

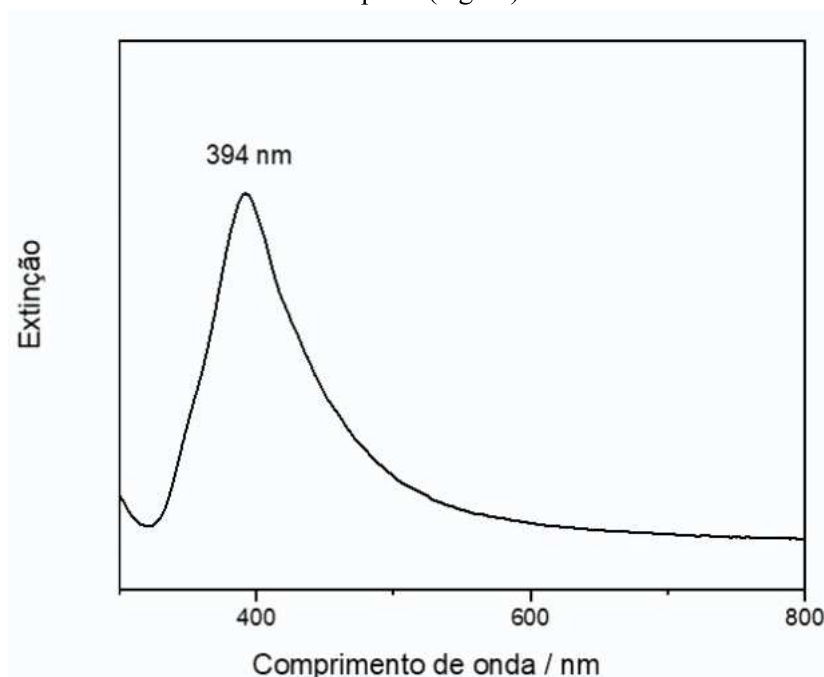
Cada um dos coloides obtidos foi analisado por espectroscopia UV-VIS. No entanto, um espectro representativo foi selecionado para ilustrar os resultados de cada variedade, uma vez que todos os espectros obtidos apresentaram perfis similares.

4.1.1 Avaliação das nanopartículas de prata (AgNP)

Em AgNPs, a banda de condução e a banda de valência encontram-se muito próximas, permitindo que os elétrons se movam livremente. Esses elétrons livres dão origem à banda de absorção LSPR, um fenômeno que ocorre devido à oscilação coletiva de elétrons de AgNP em ressonância com a onda de luz (Dadosh, 2009; Doria *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2016).

A absorção de AgNPs depende do tamanho da partícula, do meio dielétrico e do ambiente químico. As observações dessas bandas são bem documentadas para diversas propriedades (Dadosh, 2009; Zhang *et al.*, 2016). Conforme se pode observar na Fig. 7, a banda LSPR de absorção máxima está na região próxima a 390 nm, o que está de acordo com a metodologia de síntese original.

Figura 7 - Espectro UV-VIS de extinção representativo da síntese das nanopartículas de prata (AgNP).



Fonte: elaborado pela autora (2025).

A banda em 394 nm está associada ao modo de ressonância plasmônica de superfície das AgNP. A presença dessa banda não apenas indica a sua formação, mas também o sucesso da síntese (Mulvaney, 1996).

Geralmente, AgNP esféricas menores exibem bandas de LSPR em comprimentos de onda menores (próximos a 400 nm); e à medida que o tamanho aumenta ou ocorre agregação, essas bandas tendem a se deslocar para comprimentos de onda maiores (infravermelho próximo). Portanto, a banda visualizada sugere NP dispersas e não agregadas, o que é crucial para a estabilidade coloidal (Paramelle *et al.*, 2014; Tomaszewska *et al.*, 2013).

Nesse contexto, uma banda em torno de 394 nm sugere AgNPs relativamente pequenas, na faixa de 10 a 100 nm. Essa banda única e relativamente nítida também é um forte indicativo de morfologia predominantemente esférica, uma vez que NP em outros formatos tipicamente apresentariam bandas múltiplas ou mais alargadas (Paramelle *et al.*, 2014; Tomaszewska *et al.*, 2013).

Esses resultados, em conjunto com a ausência de outras bandas e o perfil geral do espectro, indicam a eficiência do processo de redução de nitrato de prata por borohidreto de sódio em meio aquoso, resultando em uma síntese bem-sucedida de

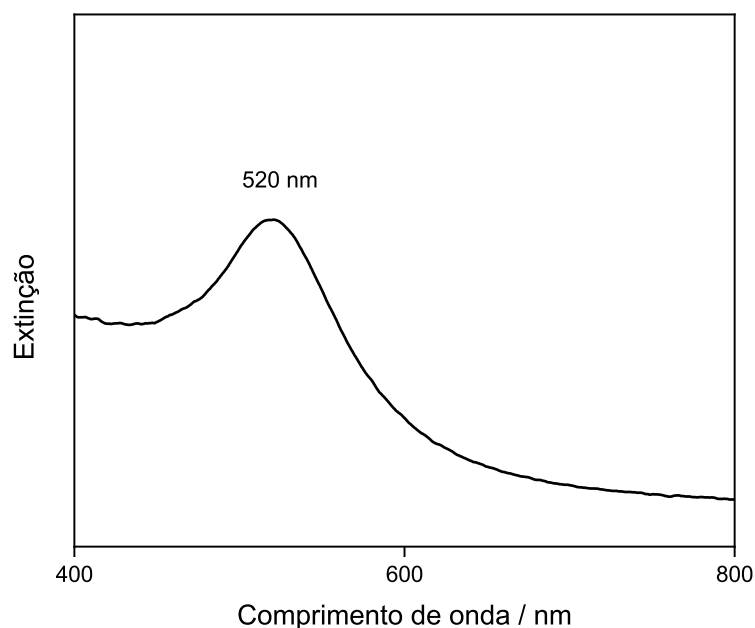
coloração amarelada com uma distribuição de tamanho de nanopartículas relativamente uniforme.

4.1.2 Avaliação das nanopartículas de (AuNP)

As propriedades geométricas, como o tamanho e a forma, são cruciais para determinar o desempenho das AuNPs em diversas aplicações. Por exemplo, em técnicas como SERS, AuNPs de maiores dimensões podem apresentar uma interação mais intensificada com o campo eletromagnético incidente. Isso resulta em maior sensibilidade e, conseqüentemente, em sinais Raman mais eficientes (Agunloye *et al.*, 2018; Yang *et al.*, 2015).

Como citado anteriormente, a análise por espectroscopia UV-VIS é fundamental para a caracterização dessas nanopartículas. Conforme ilustrado na Fig. 8, o espectro de extinção obtido para as AuNPs sintetizadas exibe um máximo em 520 nm. Essa banda principal é a LSPR, um fenômeno em que os elétrons de condução na superfície das AuNP oscilam coletivamente em ressonância com a luz incidente (Agunloye *et al.*, 2018).

Figura 8 - Espectro UV-VIS representativo de extinção da síntese das nanopartículas de ouro (AuNP).



Fonte: elaborado pela autora (2025).

É importante ressaltar que o tamanho e a forma das AuNP influenciam diretamente a posição da banda LSPR. Nanopartículas esféricas menores (geralmente abaixo de ~60 nm) tendem a apresentar bandas de absorção em comprimentos de onda mais curtos. À medida que o tamanho das AuNPs aumenta ou quando ocorre agregação, a banda de absorção plasmônica se desloca para comprimentos de onda maiores (efeito *red-shift*), adentrando a região do vermelho ou infravermelho próximo (Paramelle *et al.*, 2014; Tomaszewska *et al.*, 2013).

A ocorrência de uma banda LSPR nessa região (aproximadamente entre 520 nm) é característica de AuNPs esféricas ou quase esféricas, tipicamente na faixa de 10 a 50 nm de diâmetro. A cor arroxeada/avermelhada da suspensão é uma consequência visual direta dessa absorção na região verde do espectro (Agunloye *et al.*, 2018; Anan'eva *et al.*, 2018; Doria *et al.*, 2012).

A largura da banda no espectro UV-VIS é um importante indicador da distribuição de tamanho das nanopartículas. Uma banda mais estreita sugere uma distribuição de tamanho mais homogênea e uniforme, enquanto uma banda mais larga pode indicar maior heterogeneidade. No presente estudo, a banda obtida mostrou-se razoavelmente estreita, o que aponta para uma síntese bem-sucedida com boa uniformidade no tamanho das nanopartículas (Agunloye *et al.*, 2018; Anan'eva *et al.*, 2018; Doria *et al.*, 2012).

Portanto, a presença de uma banda única e bem definida nesse intervalo é um forte indicativo de que as AuNPs são predominantemente esféricas e estão bem dispersas, com baixa incidência de agregação, característica fundamental para a estabilidade coloidal e a funcionalidade das nanopartículas em aplicações subsequentes.

4.2 AVALIAÇÃO DO FRAGMENTO DE METEORITO NWA12965

O meteorito denominado NWA12965 é um nome oficial e reconhecido no Banco de Dados de Boletins Meteoríticos (MBDB do inglês *Meteoritical Bulletin Database*) do *The Meteoritical Society*. O nome é uma abreviação para *Northwest Africa 12965*, indica sua origem geográfica no Marrocos, onde foi encontrado em 2019. A Fig. 9 mostra uma foto desse meteorito adquirido. Classificado como um meteorito marciano

do tipo shergottita, ou seja, trata-se de uma rocha ígnea basáltica proveniente de Marte (Heck *et al.*, 2019).

Figura 9 - Foto do meteorito NWA12965 utilizado nesse trabalho. Dimensões: (2×1×0,3) cm.



Fonte: elaborado pela autora (2024).

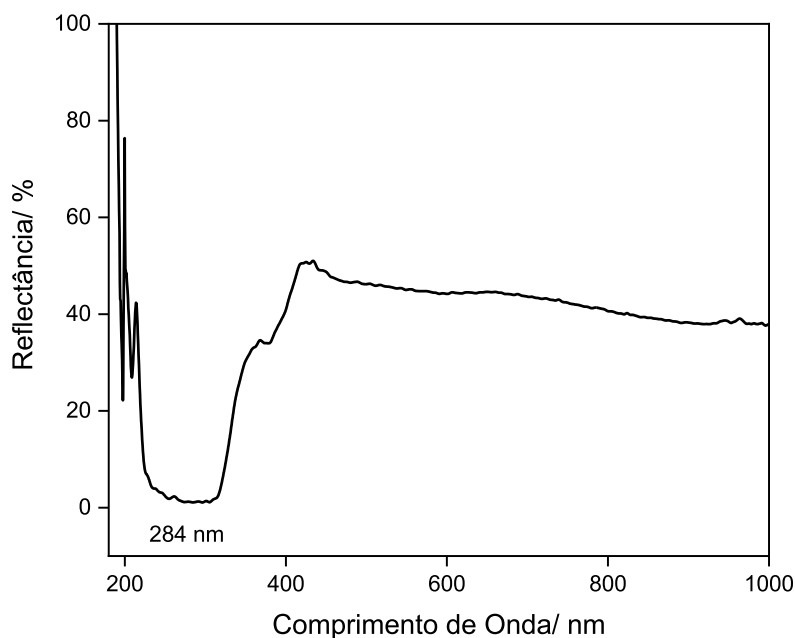
4.2.1 Reflectância do fragmento de meteorito NWA12965

Para compreender melhor o fragmento de meteorito e auxiliar na sua caracterização por espectroscopia, foi realizada a sua reflectância (Fig. 10). Este método permite quantificar a proporção de luz refletida pelo fragmento em comparação com a quantidade de luz incidente sobre ele, sendo uma ferramenta complementar à espectroscopia Raman. Dessa forma, é possível auxiliar na identificação de cromóforos e transições eletrônicas, Raman de ressonância, e na avaliação de qualidade e homogeneidade da amostra (Skoog *et al.*, 2019; Stuart, 2004).

Uma das principais contribuições da reflectância UV-VIS para a espectroscopia Raman neste trabalho foi a seleção do comprimento de onda de excitação do laser, visando prevenir a fluorescência. Como o espectro de reflectância pode evidenciar as bandas de absorção eletrônica da amostra, a utilização de um laser próximo a uma região de forte absorção pode induzir fluorescência. Assim, escolher um comprimento

de onda de excitação Raman fora dessas regiões minimiza o problema da fluorescência (Holze, 2004; Skoog *et al.*, 2019; Smith; Dent, 2005; Stuart, 2004).

Figura 10 - Espectro de reflectância da superfície do fragmento de meteorito NWA12965.



Fonte: elaborado pela autora (2025).

A análise do espectro revela uma forte absorção na região UV (200 – 350 nm), indicando que o material absorve intensamente a luz ultravioleta. A reflectância aumenta significativamente após essa região e se mantém relativamente alta na região visível (400 – 700 nm) e NIR (tipicamente acima de 700 nm), o que sugere que o material não absorve fortemente a luz visível ou do infravermelho.

A baixa absorção nessas regiões, portanto, permite a utilização de comprimentos de onda a partir do visível, sendo lasers na região do NIR, como 785 nm ou 1064 nm, mais recomendados para minerais e materiais geológicos. No caso deste trabalho, o laser de excitação em 785 nm foi escolhido por ser um comprimento de onda muito comum em espectrômetros, oferecendo um bom equilíbrio entre potência, custo e minimização de fluorescência (Holze, 2004; Smith; Dent, 2005).

Além disso, também é possível assumir a presença de ferro ou outros metais de transição na sua composição, pois a forte absorção no UV é um indicador clássico da presença de íons de ferro na estrutura do piroxênio, envolvidos em transições de transferência de carga com o oxigênio, sendo uma característica esperada para a amostra

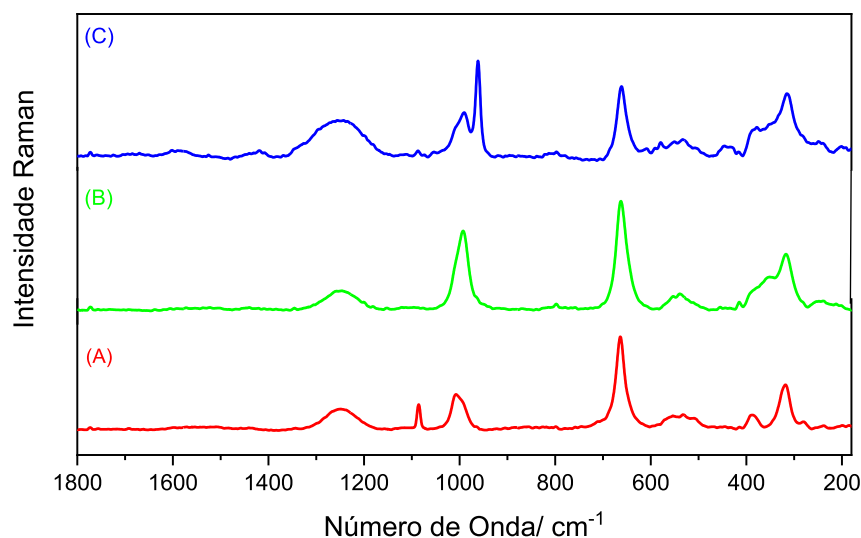
(Burns, 1979; 1993; Pasquini, 2003; Pompilio; Sgavetti; Pedrazzi, 2007; Schade; Wasch; Moroz, 2004).

4.2.2 Mapeamento do fragmento de meteorito NWA12965

No contexto da pesquisa de astromateriais, a espectroscopia Raman desempenha um papel crítico na identificação rápida e não destrutiva de fases minerais em amostras geológicas, incluindo meteoritos. Por esse motivo, a composição mineral do meteorito foi investigada por espectroscopia Raman, com o objetivo de atribuir as bandas espectrais e caracterizar a amostra (Koehler, 2023; Raman Spectroscopy in Geology, 2017).

Embora o fragmento não apresentasse heterogeneidades distintas a olho nu, a análise por microscopia óptica do equipamento revelou diferentes tonalidades na sua superfície, permitindo a distinção de uma fase mais clara, uma mediana e uma mais escura. Para assegurar a uniformidade, cada uma dessas áreas foi avaliada individualmente, conforme ilustrado na Fig. 11.

Figura 11 - Espectro Raman médio de diferentes áreas do meteorito NWA12965.



Fonte: elaborado pela autora (2024).

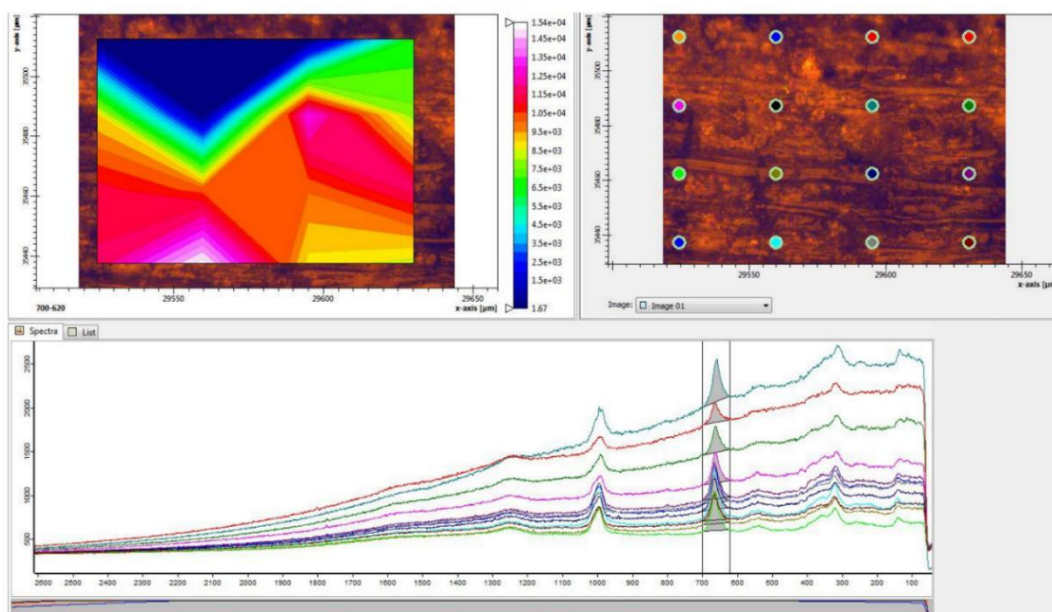
A análise comparativa entre os espectros Raman A, B e C, revela tanto similaridades quanto variações, fornecendo informações cruciais sobre heterogeneidade microestrutural e composicional da amostra.

As similaridades mais notáveis residem na presença constante de bandas proeminentes em regiões características de silicatos, como a banda forte na faixa de $650 - 670 \text{ cm}^{-1}$ e agrupamentos de bandas entre $990 - 1100 \text{ cm}^{-1}$. Ambas são condizentes com minerais comumente encontrados em meteoritos, como olivina e piroxênio (Ivanov; Yaroshevskiy; Ivanova, 2019; Klein; Dutrow, 2007; Rubin, 1997).

Apesar de terem sido observadas diferenças na intensidade relativa e na largura de bandas entre os espectros, essa variabilidade não é um indicativo de múltiplas fases minerais. Em vez disso, essas variações podem ser atribuídas a modificações sutis no estado microestrutural, na pureza local ou até mesmo no grau de choque sofrido pelo meteorito (Ivanov; Yaroshevskiy; Ivanova, 2019; Klein; Dutrow, 2007; Rubin, 1997).

Ainda, é possível utilizar a Fig. 12, que mostra o mapeamento Raman da amostra de meteorito servindo como um elemento visual e analítico, o qual permite identificar a composição química dela em diferentes regiões, baseada na interação da luz laser com as vibrações da amostra.

Figura 12 - A captura de tela demonstra a distribuição da intensidade do sinal Raman em diferentes pontos da amostra.



Fonte: elaborado pela autora com o software OPUS (2024).

Nessa figura acima, é possível visualizar um mapa colorido do lado superior esquerdo, que indica uma variação espacial da intensidade de uma banda Raman específica ($700-620 \text{ cm}^{-1}$). Esse mapa de distribuição química pode ser utilizado para

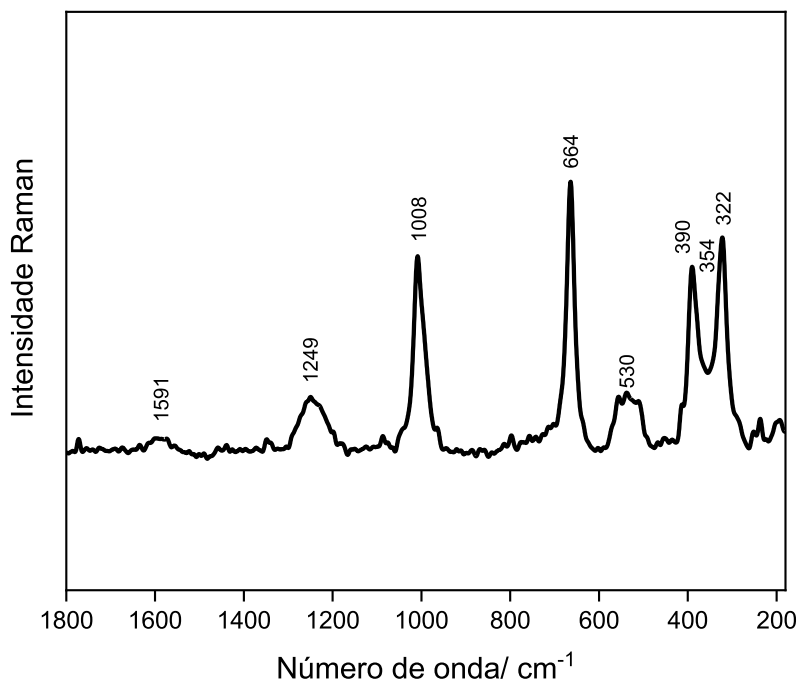
identificar variações composicionais ou estruturais em uma área medida. Cada cor corresponde a uma intensidade, e seu gradiente ajuda na visualização das variações químicas em diferentes áreas da amostra, sendo os valores mais baixos representados pela cor azul. Portanto, chega-se à conclusão de que nas áreas de maior intensidade (de cor mais quente, como amarelo, laranja e vermelho) existe uma maior concentração de mineral, enquanto nas áreas de menor intensidade (cores mais frias, como o azul e o verde) há uma menor concentração ou até inexistentes (Smith; Dent, 2019).

No lado superior direito, é possível visualizar os círculos coloridos que representam pontos específicos da amostra onde os espectros Raman foram medidos, indicando o mapeamento em diversas regiões. Enquanto na parte inferior da imagem, são mostrados os espectros obtidos dessas diferentes posições, em que cada linha colorida representa um espectro em um desses pontos, mostrando as intensidades das bandas em diferentes deslocamentos de onda (Smith; Dent, 2019).

4.2.3 Caracterização do fragmento do meteorito NWA12965

Conforme discutido anteriormente, a análise Raman não revelou diferenças significativas entre as diferentes partes do fragmento. Dessa forma, a Fig. 13 abaixo apresenta o espectro médio resultante da coleta de diversos pontos na superfície da amostra, representando sua composição.

Figura 13 - Espectro Raman médio de 34 espectros em um ponto do fragmento do meteorito NWA12965.



Fonte: elaborado pela autora (2024).

A análise Raman foi conduzida a partir de artigos científicos e bancos de dados focados em minerais. Inicialmente, o espectro apresentou duas possibilidades de composição baseadas em bandas características descritas na literatura: olivina e piroxênio. No entanto, a comparação detalhada permitiu uma atribuição mais precisa, revelando um perfil espectral que se alinha distintamente ao piroxênio (Lafuente *et al.*, 2015). Embora cada tipo de piroxênio possua um espectro Raman distinto, as variações espectrais entre eles nem sempre são suficientemente claras para uma classificação. Assim, um espectro com bandas bem definidas é essencial para garantir uma atribuição mineral correta (Prieto-Delavega *et al.*, 2022).

O espectro Raman dos piroxênios foi descrito por Wang *et al.* (2001). São caracterizados por duas bandas mais fortes: uma na faixa de 990-1010 cm^{-1} , atribuída à vibração de alongamento simétrico da ligação entre o O não ligante e o Si no tetraedro de silicato; e a outra na faixa de 650-670 cm^{-1} , referindo-se à vibração de alongamento simétrica da ligação Si-O-Si nas cadeias simples de silicato. Várias outras bandas podem ser detectadas na faixa de 300-400 cm^{-1} e refletem vibrações de rede, em particular em torno de 322 cm^{-1} para o Fe-O, em torno de 354 cm^{-1} para o Ca-O e em torno de 390 cm^{-1} para as interações Mg-O (Malarewicz *et al.*, 2023; Población *et al.*,

2023; Prieto-Delavega *et al.*, 2022; Wang, Alian *et al.*, 2004). As principais bandas observadas e suas atribuições estão sumarizadas na Tabela 2.

Vale ressaltar que na região entre 500 e 600 cm^{-1} é observado um conjunto de bandas que podem envolver estiramentos de ligações variadas FeO, AlO, MgO, etc (Bechgaard *et al.*, 2017; Brawer; White, 1977).

Tabela 2 - Tentativa de atribuições das principais bandas encontradas no espectro Raman do fragmento de meteorito NWA12965.

Número de Onda (cm^{-1})	Atribuição ^(a)
322	ν (Fe - O) (vibração de rede)
354	ν (Ca - O) (vibração de rede)
390	ν (Mg - O) (vibração de rede)
664	ν (Si-O-Si) ponte entre cadeias
992	ν (Si-O) oxigênio terminal
1008	ν (Si-O) oxigênio terminal
1067	ν (Si-O-Si) + ν (Al-O-Al) + ν (Si-O)
1250	Banda D de carbono amorfo
1600	Banda G de carbono amorfo

Nota: ν = estiramento.

^(a)Referências: (Bechgaard *et al.*, 2017; Brawer; White, 1977; Khan; Silva, 2012; Malarewicz *et al.*, 2023; Población *et al.*, 2023; Prieto-Delavega *et al.*, 2022; Saxena; Kumar; Shukla, 2014; Veres *et al.*, 2004; Wang, Alian *et al.*, 2004).

Fonte: elaborado pela autora (2025).

No entanto, a faixa espectral entre 1200 e 1400 cm^{-1} apresenta uma certa ambiguidade. Na literatura os espectros Raman de piroxênios tipicamente alcançam até 1200 cm^{-1} , por isso, uma banda forte e primária nessa região seria incomum para uma vibração fundamental de piroxênio. Isso indica que essa banda observada, é mais provável que se deva a outras fases minerais, contaminação orgânica, banda D de carbono amorfo ou, em menor grau, as bandas harmônicas ou de combinação do próprio piroxênio. Por exemplo considerando as bandas harmônicas, a banda em 1249 cm^{-1} é aproximadamente igual ao dobro da banda em 664 cm^{-1} e a banda em 1591 cm^{-1} é

aproximadamente igual à soma das bandas 664 e 1008 cm^{-1} (Karczemska *et al.*, 2007; Población *et al.*, 2023; Prieto-Delavega *et al.*, 2022; Wang, Alian *et al.*, 2004).

É interessante considerar que shergottitos são reconhecidos por apresentar evidências de eventos de choque – capazes de induzir modificações estruturais em minerais, com consequente alteração ou alargamento de bandas espectroscópicas –, a análise de suas assinaturas Raman torna-se complexa. Embora a faixa de 1200-1400 cm^{-1} não seja convencionalmente associada a características diretamente decorrentes de choque, a presença dos minerais constituintes exige que seus modos vibracionais intrínsecos sejam cuidadosamente considerados. Por exemplo, é notável que óxidos de ferro, como a hematita, exibam uma banda Raman intensa em 1320 cm^{-1} . Tal fato ressalta que as características espectrais na região de 1200-1400 cm^{-1} podem ser atribuídas a esses minerais primários associados, ou ainda a fases secundárias formadas por eventos de choque ou alteração pós-impacto (Marshall; Dufresne; Ruffledt, 2020; Sparavigna, 2023).

Alternativamente, a presença de uma banda proeminente na faixa de 1200-1400 cm^{-1} pode ser atribuída a espécies não-silicáticas, como compostos orgânicos. Apesar de estudos contendo piroxênio nem sempre favorecerem interações com ligantes orgânicos, a identificação de uma banda em 1249 cm^{-1} sugeriria contaminação terrestre ou produtos de intemperismo de matéria orgânica na amostra. Neste trabalho, a banda foi atribuída a banda D de carbono amorfo (Anto *et al.*, 2009; Tomasini *et al.*, 2015).

Os piroxênios constituem um grupo importante de minerais silicatos, sendo componentes comuns de muitos meteoritos, especialmente condritos e acondritos. Caracterizam-se por uma estrutura em cadeia de tetraedros de sílica (SiO_4), sendo amplamente detectados *in situ* em superfícies planetárias e em meteoritos, além de carregarem informações cruciais sobre processos geológicos e magnéticos (Heck *et al.*, 2019; Malarewicz *et al.*, 2023).

A composição química dos piroxênios é bastante variada, mas todos compartilham uma estrutura fundamental de silicato em cadeia: XYZ_2O_6 (Heck *et al.*, 2019; Malarewicz *et al.*, 2023; Nespolo; Stoeger, 2024; Población *et al.*, 2023; Prieto-Delavega *et al.*, 2022). Nesta estrutura:

- i. X pode ser cálcio (Ca^{2+}), sódio (Na^+), lítio (Li^+), manganês (Mn^{2+}), (Fe^{2+}) ou magnésio (Mg^{2+});

- ii. Y pode ser magnésio (Mg^{2+}), ferro (Fe^{2+} ou Fe^{3+}), alumínio (Al^{3+}), cromo (Cr^{3+}), manganês (Mn^{2+}), ou titânio (Ti^{4+});
- iii. Z é predominantemente silício (Si^{4+}), mas pode ser parcialmente substituído por alumínio (Al^{3+}) ou ferro (Fe^{3+});
- iv. O representa o oxigênio, que forma os tetraedros SiO_4 .

A diversidade de piroxênios deriva das inúmeras combinações e substituições desses cátions. Eles são divididos principalmente em dois grupos (subfamílias) com base em sua simetria cristalina: ortopiroxênios (ortorrômbicos) e clinopiroxênios (monoclínicos). Os ortopiroxênios são minerais de solução sólida entre a enstatita ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$) e ferrossilita ($\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$). Os clinopiroxênios, por sua vez, formam um grupo mais complexo e quimicamente diverso, incluindo membros como diópsido ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), e augita ((Ca, Na)(Mg, Fe, Al)(Si, Al) $_2\text{O}_6$) (Malarewicz *et al.*, 2023; Población *et al.*, 2023; Prieto-Delavega *et al.*, 2022).

A composição exata de um piroxênio específico é determinada pelo ambiente geológico de sua formação, incluindo temperatura, pressão e disponibilidade de elementos químicos, fornecendo, assim, uma história sobre sua gênese. As subfamílias de piroxênios podem ser diferenciadas por características específicas em seus espectros Raman. Por exemplo, os ortopiroxênios exibem um duplete na região de 650–700 cm^{-1} , enquanto os clinopiroxênios mostram apenas uma banda intensa nessa mesma região (Heck *et al.*, 2019; Huidobro *et al.*, 2021; Nespolo; Stoeger, 2024).

Embora o piroxênio tenha sido identificado como o mineral principal na matriz do meteorito, a determinação de sua fase exata pode ser desafiadora. Contudo, de acordo com os dados obtidos, o fragmento é especialmente formado por clinopiroxênios. Este subgrupo se cristaliza em sistema monoclínico e possui uma fórmula química composta por cadeias simples de tetraedros de sílica (SiO_4) compartilhados com uma grande variedade de cátions, sendo também importantes indicadores de processos geológicos (Heck *et al.*, 2019; Huidobro *et al.*, 2021; Prieto-Delavega *et al.*, 2022).

Os clinopiroxênios são minerais formadores de rochas, muito comuns em rochas ígneas e metamórficas (como basaltos e anfibolitos), além de serem comumente encontrados em shergottitos marcianos (como o meteorito NWA12965) (Malarewicz *et al.*, 2023; Población *et al.*, 2023; Prieto-Delavega *et al.*, 2022).

Como esse grupo apresenta uma grande variabilidade composicional, isso leva a uma ampla gama de minerais, como a augita, diopsídio, hedenbergita e espodumênio,

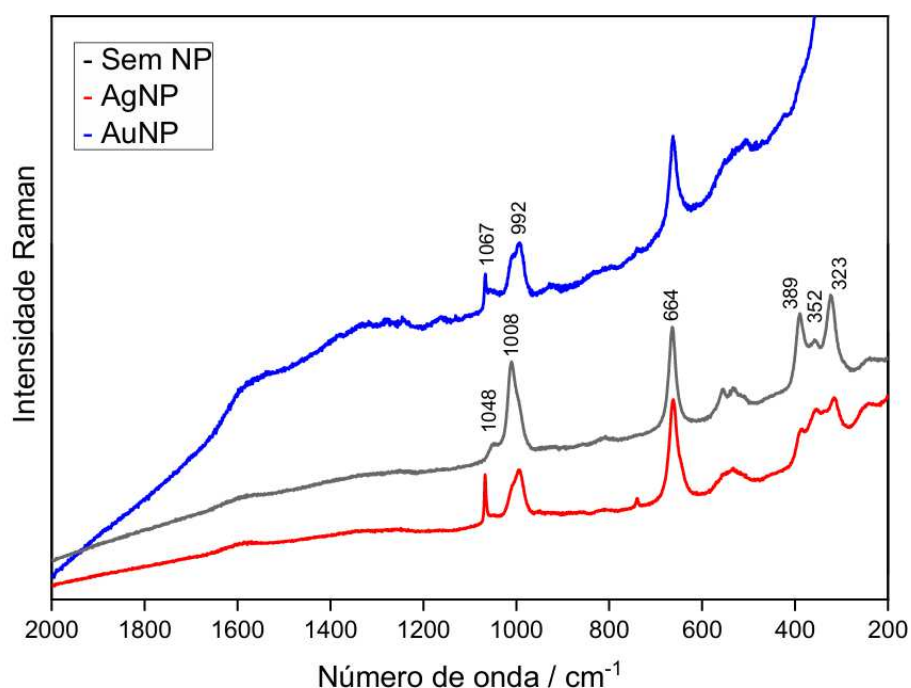
cada um com propriedades ligeiramente diferentes. Pela presença das bandas estreitas em torno de 664 cm^{-1} e em torno de 1000 cm^{-1} e das três bandas adicionais mais fracas observadas na região de $320\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, é possível que esse o tipo de clinopiroxênio se encaixe melhor como uma augita (Heck *et al.*, 2019; Malarewicz *et al.*, 2023; Nespolo; Stoeger, 2024; Población *et al.*, 2023; Prieto-Delavega *et al.*, 2022).

Portanto, pode-se afirmar que os piroxênios são a principal fase mineral do meteorito, compondo a maior parte da matriz.

4.2.4 Interação do meteorito NWA12965 com as nanopartículas metálicas

A Fig. 14 mostra uma diferença na intensidade relativa das bandas características do meteorito na presença das nanopartículas metálicas. O espectro sem nanopartículas representa a assinatura Raman intrínseca do meteorito, desprovida de quaisquer efeitos de intensificação pela presença das AgNP e AuNP. Os três espectros representam a média da soma dos espectros coletados em mapeamentos de diferentes pontos da superfície.

Figura 14 - Espectro Raman médio da interação de nanopartículas metálicas sobre o meteorito NWA12965. Linha de excitação: 785 nm. Banda em 664 cm^{-1} utilizada como padrão interno.

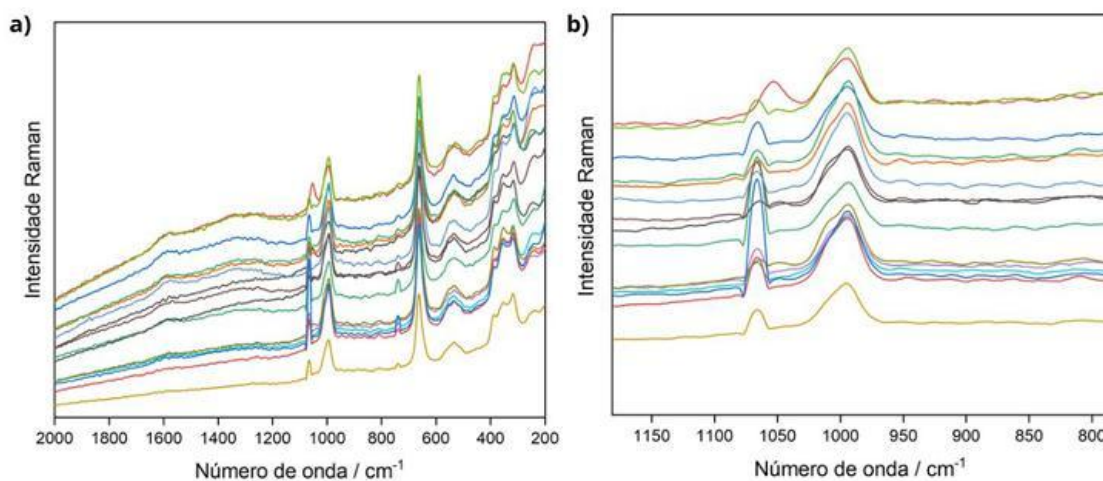


Fonte: elaborado pela autora (2025).

O espectro do meteorito com AgNP mostra que ocorreu uma interação entre as nanopartículas e o mineral, havendo uma inversão na intensidade relativa das bandas 992 e 1008 cm^{-1} , mas preservando em grande parte as posições características e as distribuições relativas das bandas observados no espectro intrínseco do meteorito.

Além disso, a Fig. 15 mostra o mapeamento de 16 pontos, que somados resultou no espectro médio apresentado na Fig. 14, reforçando que o padrão espectral discutido não é uma particularidade de um único ponto investigado. Enfatiza-se a visualização das bandas em torno de 1067, 1008 (ombro), 992 e 738 cm^{-1} , que não estavam muito visíveis antes, o que pode representar uma mudança do padrão espectral SERS devido às interações da superfície do meteorito com a superfície metálica das AgNP (Hinrichs; Vasconcellos, 2011).

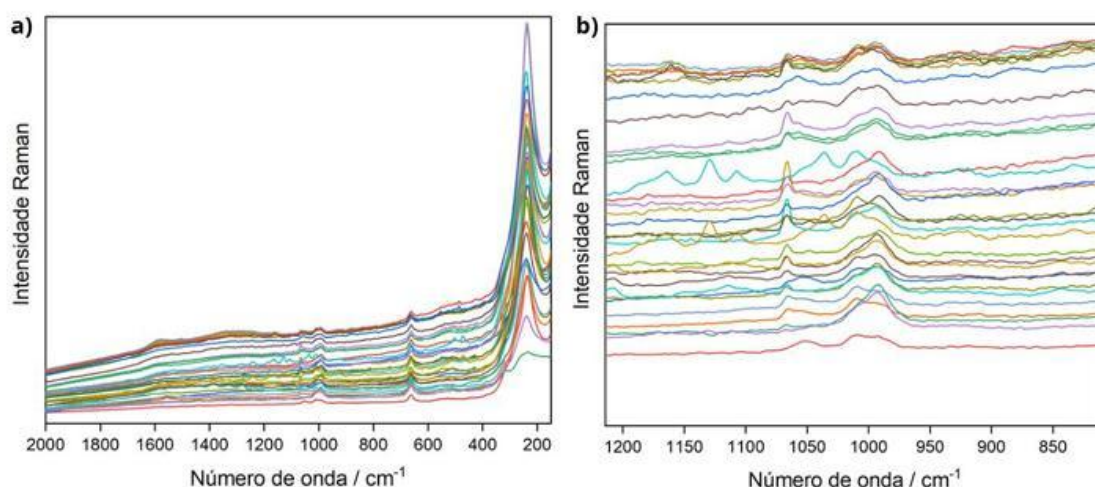
Figura 15 - Mapeamento dos espectros SERS do meteorito NWA12965 por interação com AgNP. Linha de excitação: 785 nm. a) Espectros dos 16 pontos mapeados. b) Região ampliada da faixa de 800-1200 cm^{-1} do mapeamento em (a).



Fonte: elaborado pela autora (2025).

Semelhante ao espectro SERS do meteorito com AgNP depositadas, o espectro SERS do meteorito com AuNP depositadas indica uma intensificação dos sinais Raman do meteorito quando comparado ao espectro sem nanopartículas, confirmando a ocorrência de um efeito SERS com nanopartículas de ouro. Padrão semelhante pode ser observado e as bandas 1067 cm^{-1} e 738 cm^{-1} encontradas no espectro de AgNP sobre o meteorito também foram encontradas nos espectros com ouro, como é possível visualizar na Fig. 16.

Figura 16 - Espectro Raman da interação de AuNP sobre o meteorito NWA12965. Obtido em 785 nm. a) Mapeamento do meteorito com AuNP. b) Região ampliada da faixa de 800-1200 cm^{-1} do mapeamento em (a).



Fonte: elaborado pela autora (2025).

Além disso, uma característica distintiva é sua linha de base significativamente elevada e inclinada, o que sugere a presença de um forte sinal subjacente, que poderia ser atribuído a fatores como, o aumento da fluorescência originada da interface meteorito-AuNP, propriedades intrínsecas de espalhamento de banda larga das próprias nanopartículas, ou potencialmente maior agregação das nanopartículas de ouro, levando a uma absorção plasmônica mais ampla. Também é mais nítida a presença de carbono amorfo na superfície das AuNPs. (Hinrichs; Vasconcellos, 2011). Como a linha base não foi acertada, é possível visualizar a banda em torno de 240 cm^{-1} que está associada a presença da nanopartícula metálica (Ivanda *et al.*, 2007).

As características espectrais distintas observadas entre os espectros SERS do meteorito na presença das AgNP e AuNP — incluindo diferenças no comportamento da linha de base, forma da banda e intensidades relativas — são possíveis modificações em suas propriedades químicas, por mecanismos específicos de interação com as superfícies metálicas. Portanto, embora certas bandas dos espectros com NP possam mostrar uma intensificação significativa, outras podem estar menos pronunciadas ou serem parcialmente obscurecidas pelo alto fundo quando comparadas aos seus equivalentes no espectro sem nanopartículas (Hinrichs; Vasconcellos, 2011; Nascimento-Dias, 2021).

4.2.5 Limpeza do fragmento do meteorito NWA12965

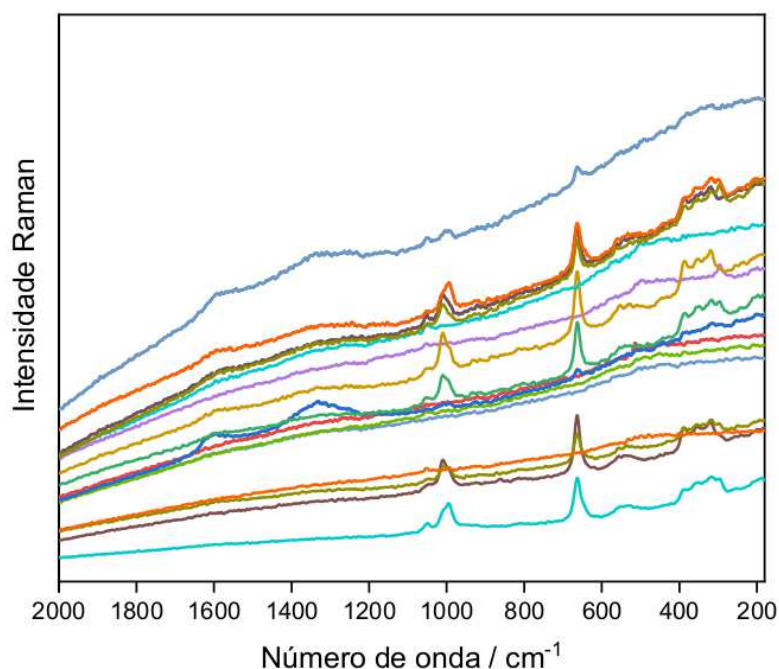
Além das bandas atribuídas anteriormente, também é possível visualizar uma pequena banda na faixa de $1200 - 1400 \text{ cm}^{-1}$, possivelmente atribuída ao carbono amorfo (banda D). Este tipo de materiais de carbono não possui uma estrutura cristalina de longo alcance bem definida, apresentando uma organização desordenada e irregular (Khan; Silva, 2012; Saxena; Kumar; Shukla, 2014; Veres *et al.*, 2004).

Embora possa haver alguma ordem de curto alcance, ela não se estende por toda a amostra, que exibe uma mistura de diferentes estados de hibridização do carbono, além de defeitos e distorções como ligações quebradas e anéis de diferentes tamanhos (Khan; Silva, 2012; Saxena; Kumar; Shukla, 2014; Veres *et al.*, 2004).

Considerando que a superfície do fragmento estava coberta por uma camada de contaminação terrestre, optou-se pela limpeza com água régia. Esta solução agressiva foi escolhida para facilitar a obtenção da composição química da porção mais interna do fragmento, visando remover eficientemente a camada superficial de contaminantes (Garvie; Buseck, 2004; Pizzarello, 2006; Sephton, M. A. *et al.*, 2003), bem como os metais originados das nanopartículas, permitindo a reutilização do fragmento.

É possível que a limpeza sucessiva de alguns fragmentos do meteorito, para reutilização em vários experimentos, tenha induzido alterações na estrutura mineralógica. A Fig. 17 mostra que os espectros individuais obtidos durante o mapeamento, após diversas limpezas, revelam uma heterogeneidade. Observa-se que alguns espectros exibem as bandas características do piroxênio de forma bem definida, enquanto outros aparecem menos resolvidos, com bandas muito fracas ou até ausentes. Essa variação pode estar diretamente relacionada ao processo de limpeza com água régia.

Figura 17 Mapeamento do fragmento do meteorito NWA12965 após limpezas sucessivas com água régia. Linha de excitação: 785 nm.



Fonte: elaborado pela autora (2025).

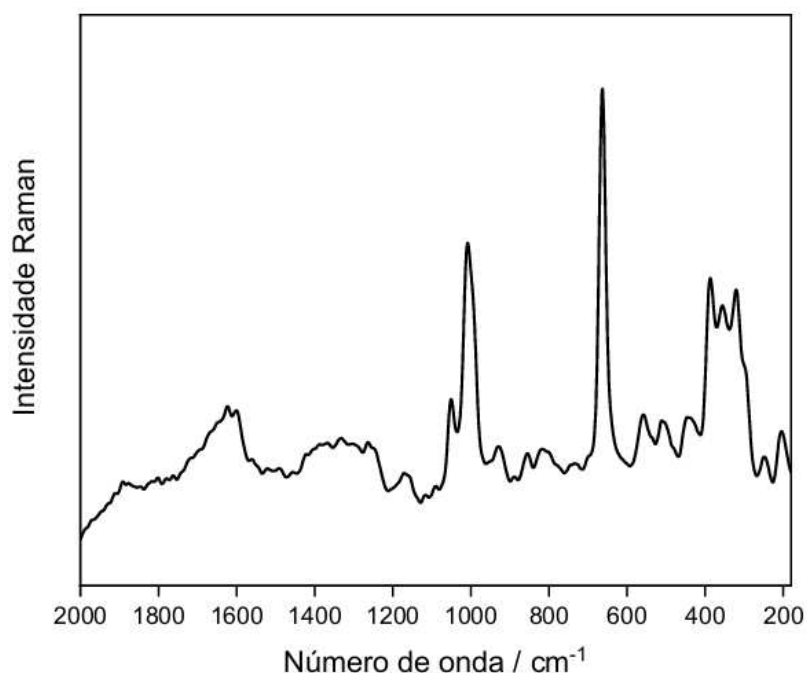
Isso porque o uso excessivo de água régia pode ter alterado quimicamente a superfície de alguns grãos minerais. A água régia é capaz de corroer e dissolver componentes minerais, alterando suas propriedades espectrais intrínsecas e resultando em padrões anômalos ou na perda das assinaturas espectrais esperadas para o piroxênio em pontos específicos (HORIBA Scientific, 2011; Henderson, 2025; Lambert *et al.*, 2004; Saikia *et al.*, 2017). Alternativamente, esses pontos específicos podem não ter possuído um padrão espectral de piroxênio tão bem definido como o esperado por variações mineralógicas intrínsecas (HORIBA Scientific, 2011; Henderson, 2025; Lambert *et al.*, 2004; Saikia *et al.*, 2017).

Além disso, a remoção de material pela água régia pode ter alterado sutilmente a microtopografia da superfície da amostra. Diferenças na dispersão da luz entre superfícies podem afetar o padrão espectral. Uma superfície mais rugosa ou com microcavidades após a limpeza pode levar a um sinal Raman mais fraco ou disperso (HORIBA Scientific, 2011; Henderson, 2025; Lambert *et al.*, 2004; Saikia *et al.*, 2017).

No entanto, apesar das variações observadas nos espectros individuais do mapeamento, a média dos espectros (Fig. 18) de toda a amostra demonstrou uma forte

similaridade com o padrão espectral do piroxênio, já estabelecido na literatura, bem como com os dados do meteorito antes das limpezas com água régia (Fig. 13 do texto original). As variações nos mapeamentos do meteorito antes e após a limpeza com água régia podem estar relacionadas com a interação da radiação excitante com faces específicas de monocristais que, se interferirem significativamente no espectro registrado, apresentarão padrão espectral particular (Sala; O, 1996).

Figura 18 - Espectro Raman médio do fragmento do meteorito NWA12965 após limpeza com água régia.



Fonte: elaborado pela autora (2025).

Além disso, como observado na Fig. 18, não houve diferença significativa no espectro Raman do fragmento mesmo após a limpeza com água régia. Essa persistência reforça a hipótese de que suas características podem ser atribuídas a fases minerais intrínsecas (como óxidos de ferro) ou às bandas harmônicas. Alternativamente, a persistência dessas características pode indicar a presença de espécies orgânicas, seja por contaminação terrestre ou por produtos de intemperismo da matéria orgânica (Garvie; Buseck, 2004; Pizzarello, 2006; Sephton, M. A. *et al.*, 2003).

Considerando a inevitabilidade da reintrodução de uma fina camada de carbono desordenado na superfície – comum no ambiente e facilmente depositada em materiais expostos ao ar, poeira ou manuseio, mesmo após uma lavagem agressiva, o fragmento

foi utilizado com essa "contaminação", priorizando o foco da análise principal (Garvie; Buseck, 2004; Marshall; Dufresne; Rufledt, 2020; Marshall; Marshall, 2010a; Pizzarello, 2006; Sephton, M. A. *et al.*, 2003; Sparavigna, 2023).

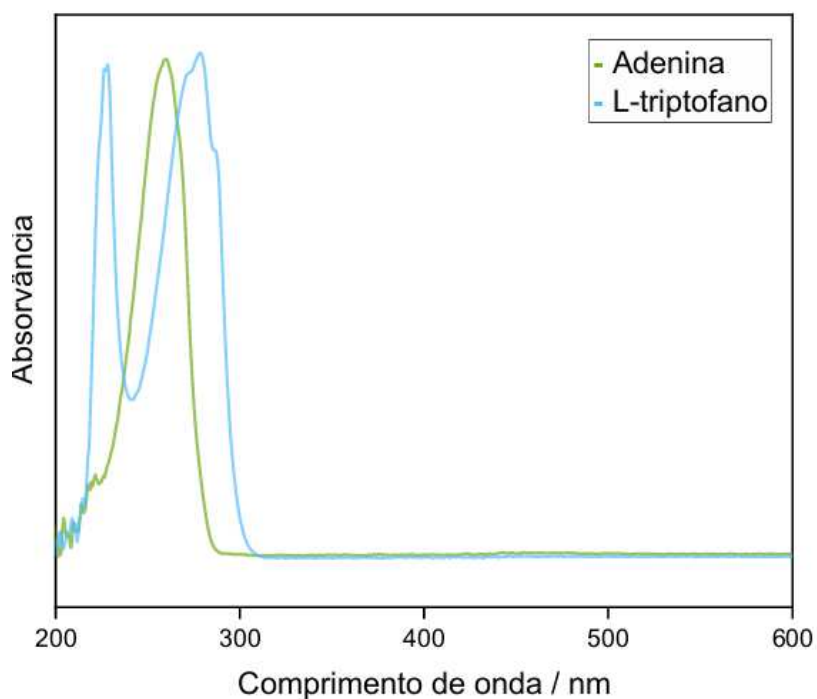
4.3 CARACTERIZAÇÃO RAMAN E SERS DAS BIOMOLÉCULAS

Nesta etapa, foram realizadas a espectroscopia UV-VIS das biomoléculas com o objetivo de avaliar a linha de excitação ideal, além da espectroscopia Raman das biomoléculas em estado sólido e a espectroscopia SERS das mesmas biomoléculas com o objetivo de estabelecer um padrão de referência a ser utilizado no presente estudo.

4.3.1 Espectroscopia UV-VIS das biomoléculas

A Fig. 19 mostra os espectros UV-VIS da adenina e do L-triptofano solubilizadas em água.

Figura 19 - Espectro UV-VIS das biomoléculas adenina e L-triptofano.

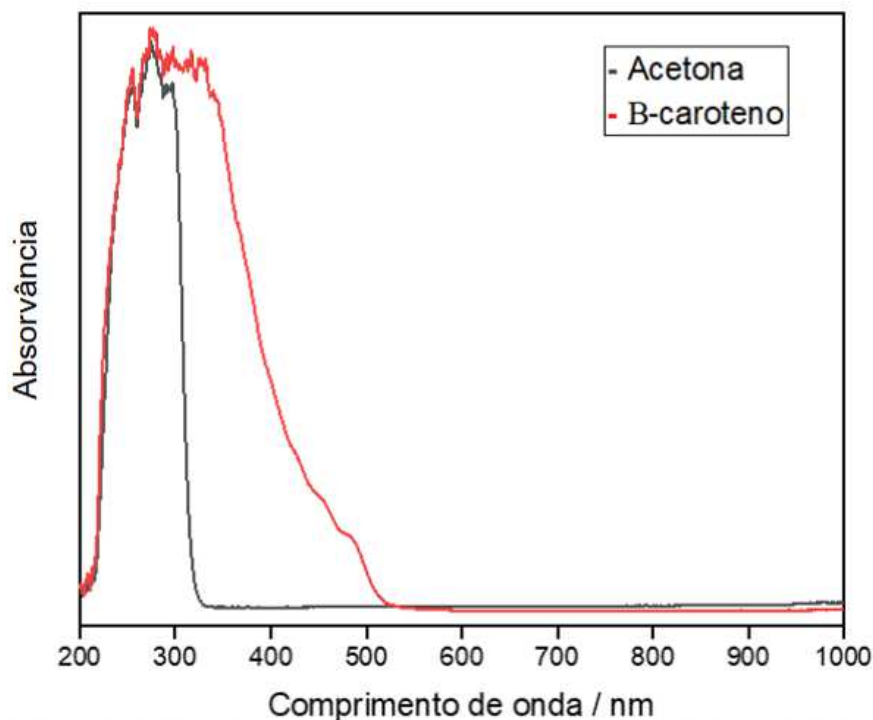


Fonte: elaborado pela autora (2025).

A adenina apresenta um máximo de absorção proeminente e característico na região ultravioleta, centrado em torno de 259 nm. Este dado é consistente com a literatura, que relata uma banda de absorção principal para a adenina na faixa de 256 a 271 nm. Essa forte absorção é predominantemente atribuída a uma transição eletrônica dentro do sistema de anel de purina conjugado da adenina (Hammud *et al.*, 2008).

O espectro fornecido mostra também o L-Triptofano exibindo dois máximos de absorção característicos na região UV. Uma banda forte é observada em comprimentos de onda mais curtos, especificamente em torno de 226 nm, e uma banda distinta, aparece em torno de 275 nm. Vale ressaltar que o perfil de absorção do L-Triptofano é dominado pelas transições eletrônicas envolvendo o seu sistema de anel indol (Catalán, 2016; SIELC Technologies, 2025).

A Fig. 20 mostra as bandas de extinção do β -caroteno solubilizado em acetona e da acetona pura. A escolha da acetona como solvente principal foi guiada por sua alta polaridade e capacidade de solubilizar eficientemente o β -caroteno. Contudo, é possível que a acetona possua um comprimento de onda de absorção na região do ultravioleta-visível que pode se sobrepor parcialmente ao do β -caroteno. Embora essa característica represente uma limitação na seletividade da análise, não foi possível testar solventes alternativos até o momento.

Figura 20 - Espectro UV-VIS da acetona e do β -caroteno.

Fonte: elaborado pela autora (2025).

O β -caroteno apresenta uma absorção ampla e intensa na região visível, tipicamente abrangendo de 300 a 500 nm, como é visível no espectro, característica de seu extenso sistema conjugado. A forte absorção na porção violeta-azul-verde do espectro visível é diretamente responsável pela cor laranja característica do β caroteno (Frank; Christensen, 2008).

Em resumo, o espectro UV-VIS é adequado como caracterização inicial, identificando os cromóforos e suas propriedades gerais, sendo um guia para a aplicação da espectroscopia Raman, indicando que o uso da radiação excitante de comprimento de onda 785 nm exclui efeitos de Raman ressonante, inclusive nos experimentos SERS.

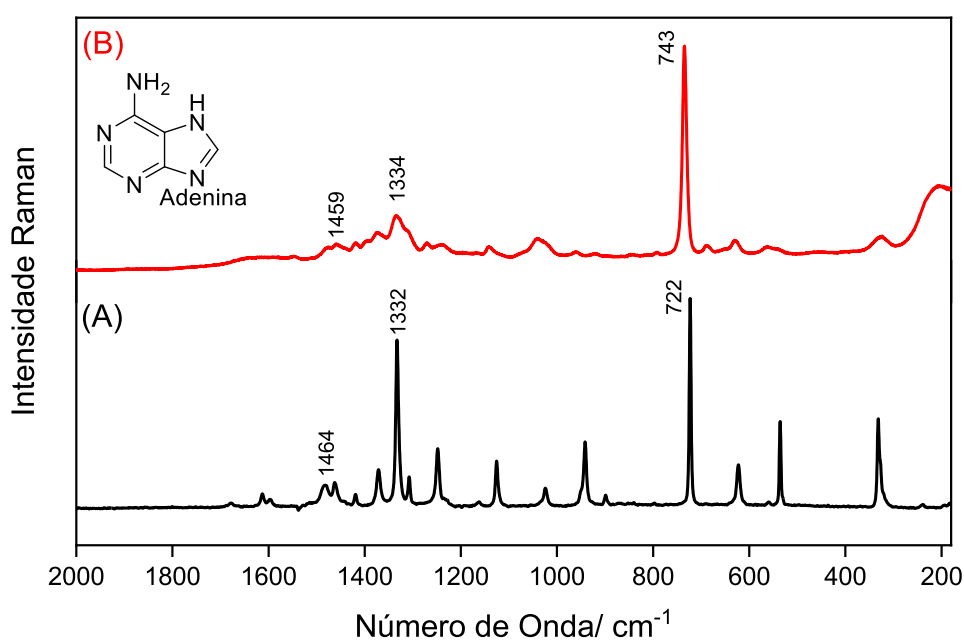
4.3.1.1 Adenina

A estrutura da adenina tem sido amplamente investigada na literatura, particularmente em sua forma sólida. Os espectros Raman de grupos de bases de DNA e RNA são facilmente distinguíveis de outras moléculas, pois exibem uma banda intensa na região de 600 cm^{-1} a 800 cm^{-1} , que pode ser atribuída às vibrações de respiração do anel (De Gelder *et al.*, 2007).

Apesar dessa região comum, as bases nitrogenadas possuem características espectrais que facilitam sua distinção individual. A molécula de adenina possui um forte conjunto de bandas de assinatura na faixa de 100 a 1500 cm^{-1} . Ela costuma ser detectada por uma de suas principais bandas de espalhamento Raman em torno de 760 cm^{-1} (De Gelder *et al.*, 2007).

As moléculas de adenina se adsorvem em superfícies metálicas por meio de interações fortes e complexas, incluindo forças eletrostáticas e acoplamento por grupos funcionais. No entanto, a orientação em que uma molécula de adenina se adsorve na prata varia dependendo do mecanismo de interação entre a adenina e a prata. Embora na maioria dos casos relatados as moléculas de adenina se adsorvam com o plano do anel aromático em um ângulo inclinado em relação à superfície, a polarização e a orientação do laser também influenciam os espectros SERS da adenina, além da concentração da amostra e de outras condições de medição (Tzeng; Lin, 2020b, a).

Figura 21 - (A) Espectro Raman da Adenina em fase sólida. (B) Espectro SERS da Adenina em suspensão aquosa de AgNP. Ambos com excitação em 532 nm.



Fonte: elaborado pela autora (2024).

Conforme ilustrado na Fig. 21, a Fig. 21-A representa o perfil vibracional da adenina em sua forma cristalina sólida, servindo como uma impressão digital para a

identificação dessa biomolécula. Enquanto a Fig. 21-B demonstra o fenômeno SERS que permite a detecção de concentrações mais baixas do analito.

Observa-se que a maior intensidade do sinal SERS é originada da vibração do modo de respiração do anel de adenina, que ocorre em torno de 743 cm^{-1} , quando iluminado por um feixe laser de 532 nm . Essa banda do modo de respiração deslocou-se em relação à banda Raman original, que está em torno de 722 cm^{-1} (Tzeng; Lin, 2020b).

Ao comparar a Fig. 21-B à Fig. 21-A, observam-se bandas significativamente mais intensas e alguns deslocamentos ao decorrer do espectro. Tanto a banda em torno de 1332 cm^{-1} quanto a banda em torno de 1464 cm^{-1} também são atribuídas diretamente à adenina. Ambas as bandas se mostraram presentes no espectro SERS com um leve deslocamento e uma intensidade reduzida (Percot *et al.*, 2019).

Na Tabela 3 abaixo, são apresentadas algumas dessas principais bandas encontradas nos espectros e a tentativa de atribuição de acordo com seu número de onda e pesquisa na literatura.

Tabela 3 - Tentativa de atribuições das principais bandas encontradas no espectro Raman e SERS da Adenina.

Número de Onda (cm^{-1})		Atribuição ^(b)
Raman	SERS	
536	562	γ (fora do plano)
622	629	δ anel
722	743	ν respiração do anel
941	959	ν (C - N) + δ (C - H)
1125	1041	ρ (N - H ₂)
1248	1270	ν (C - NH ₂) + δ (N - H)
1332	1334	δ (C - H) + ν (C - N)
1371	1374	ν_{as} (C = N, C - N) + δ (C - H)
1419	1418	δ (C - H) + ν (C - N)
1464	1459	ν (C = N, C = C) + δ (N - H ₂)

Nota: ν = estiramento, γ = Deformação angular fora do plano, δ = deformação angular, ν_{as} = assimétrico e ρ = Deformação angular do tipo balanço.

^(b)Referências: Merk *et al.*, 2021; Nergui *et al.*, 2016; Percot *et al.*, 2019; Tzeng; Lin, 2020b

Fonte: elaborado pela autora (2025).

As moléculas de adenina interagem fortemente com a prata, o que suprime a difusão na superfície e, conseqüentemente, limita a contribuição dessas moléculas para a intensidade do sinal de espalhamento Raman. Portanto, o limite de detecção em SERS para moléculas de adenina, utilizando sensores SERS com matrizes planas de AgNP, pode não ser tão baixo quanto o desejado (Tzeng; Lin, 2020a).

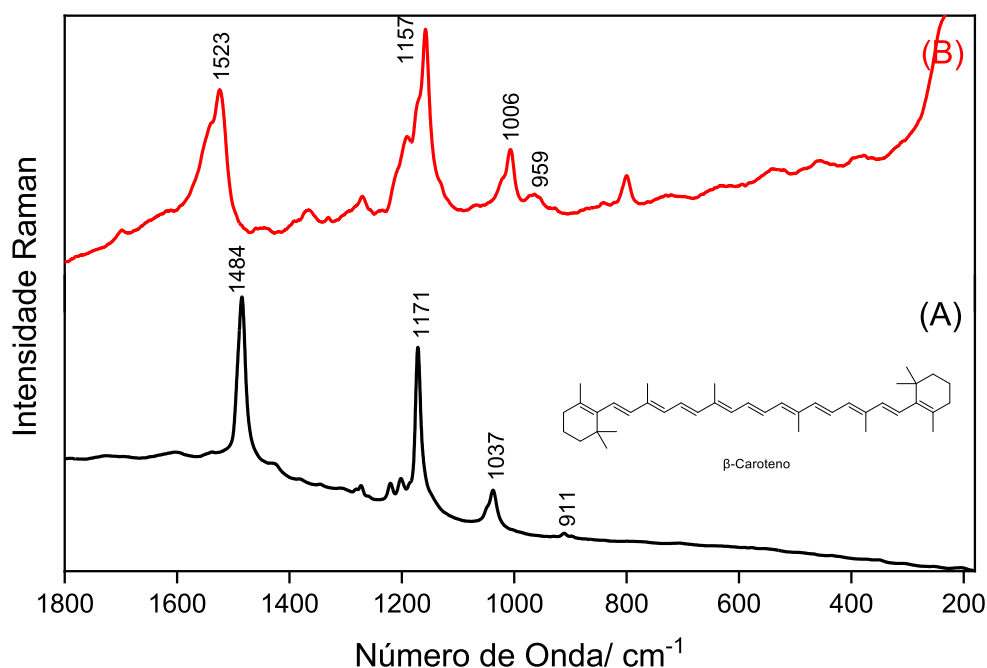
4.3.1.2 β -caroteno

A presença de uma extensa cadeia de ligações duplas conjugadas no β -caroteno é fundamental para suas propriedades espectroscópicas. Essa cadeia atua como o cromóforo da molécula, permitindo uma forte absorção de luz na região visível do espectro (Kumar, 2024; Udensi *et al.*, 2022). Essa capacidade de absorção é um requisito essencial para a intensificação em técnicas de espectroscopia Raman. Tais propriedades o estabelecem como um alvo ideal para estudos Raman vibracionais (Kumar, 2024; Udensi *et al.*, 2022).

O espectro Raman do β -caroteno já foi amplamente explorado como composto alvo tanto para dispositivos plasmônicos quanto para a avaliação de diversos materiais biológicos. Ele possui uma assinatura Raman única, que revela três bandas vibracionais proeminentes atribuídas a (C=C) na faixa de 1512-1530 cm^{-1} , (C-C) na faixa de 1156-1163 (CINTO PINZARU *et al.*, 2015; De Gelder *et al.*, 2007; De Oliveira *et al.*, 2010).

A técnica SERS, devido aos benefícios de intensificação de sinal, tem sido amplamente utilizada para direcionar compostos de carotenoides em nanotubos de carbono, materiais biológicos ou até mesmo em materiais com características astrobiológicas. Conforme ilustrado na Fig. 22, o espectro SERS dessa molécula mostrou-se consistente com suas bandas vibracionais convencionalmente conhecidas, além de apresentarem leves deslocamentos e alargamentos (CINTO PINZARU *et al.*, 2015).

Figura 22 - (A) Espectro Raman do β -caroteno em fase sólida. (B) Espectro SERS do β -caroteno em suspensão aquosa de AgNP. Ambos com excitação em 532 nm.



Fonte: elaborado pela autora (2024).

As bandas observadas em torno de 1690, 1523, 1370, 1157, 1063 e 796 cm^{-1} são atribuídas ao β -caroteno quimissorvido com os anéis terminais de ciclohexeno anexados ou em contato próximo com a superfície das nanopartículas. Portanto, as bandas SERS observadas sugerem uma interação da molécula com os anéis terminais de ciclohexeno (CINTO PINZARU *et al.*, 2015), onde a ligação dupla poderia sofrer uma deslocalização após adsorção, devido às limitações estéricas causadas pelos grupos metil. Além disso, os dois terminais do anel poderiam ligar duas nanopartículas adjacentes, resultando em uma curvatura da estrutura molecular no *hotspot* criado entre as nanopartículas adjacentes por excitação a laser (CINTO PINZARU *et al.*, 2015).

A Tabela 4 abaixo apresenta uma tentativa de atribuições das principais bandas dos espectros (A) e (B) de acordo com seu número de onda e pesquisa na literatura.

Tabela 4 - Tentativa de atribuições das principais bandas encontradas no espectro Raman e SERS da β -caroteno.

Número de Onda (cm^{-1})		Atribuição ^(c)
Raman	SERS	
911	959	ν (C = C)
1037	1006	δ (C – CH ₃)
1171	1157	ν (C - C) da cadeia poliênica
1484	1523	ν_s (C = C) da cadeia poliênica

Nota: ν = estiramento, δ = deformação angular, s = simétrico.

^(c)Referências: (De Oliveira, Vanessa *et al.*, 2010; Hooijschuur *et al.*, 2015; Pilot; Marshall, 2010).

Fonte: elaborado pela autora (2025).

O β -caroteno interage de forma eficaz com AgNP, resultando em um aumento significativo do sinal Raman. No entanto, o β -caroteno não funcionalizado apresenta baixa afinidade por superfícies de prata em solução aquosa e é pouco solúvel em água (Chan *et al.*, 2017; Guhlke; Heiner; Kneipp, 2016).

Para superar essa limitação, a funcionalização da molécula, por exemplo, com um grupo tiol, pode aumentar significativamente sua afinidade e interação com a superfície metálica, possibilitando a aquisição de espectros SERS não ressonantes em concentrações mais baixas. No caso do presente trabalho, foi utilizada a acetona para solubilização. A interação do β -caroteno com AgNPs pode ser evidenciada pelo alargamento da banda de absorção das nanoestruturas de prata, que se sobrepõe à absorção molecular do caroteno (Chan *et al.*, 2017; Guhlke; Heiner; Kneipp, 2016).

Essa abordagem destaca que, para analitos não polares como o β -caroteno, a engenharia do substrato ou a modificação do analito são cruciais não apenas para intensificar o sinal, mas para possibilitar a interação e a detecção SERS. Isso expande a aplicabilidade do SERS para além de depender apenas da forte ressonância intrínseca do analito (Chan *et al.*, 2017; Guhlke; Heiner; Kneipp, 2016).

4.3.1.3 L-triptofano

A estrutura molecular do L-triptofano, em particular o anel indol aromático, define sua natureza não polar, além de estabelecê-lo como um cromóforo intrínseco com propriedades fotofísicas sensíveis ao ambiente. Essa característica é de particular relevância para a espectroscopia Raman, uma vez que a polarizabilidade molecular descreve a facilidade com que a nuvem eletrônica de uma molécula pode ser distorcida por um campo elétrico externo, é um fator determinante para a intensidade do sinal Raman (Brandão-Lima *et al.*, 2022; Norman; Nymeyer, 2006; Schlamadinger; Gable; Kim, 2009).

Por esse motivo, o L-triptofano apresenta secções transversais de espalhamento Raman mais elevadas. Consequentemente, suas vibrações respondem de forma sensível às condições do ambiente local, o que o posiciona como um marcador natural e proeminente em investigações de proteínas por espectroscopias Raman e SERS (Brandão-Lima *et al.*, 2022; Norman; Nymeyer, 2006; Schlamadinger; Gable; Kim, 2009).

A posição e as intensidades relativas das bandas no espectro SERS do triptofano dependem de vários fatores, como o tipo de nanopartículas metálicas, o pH da solução, a agregação do coloide e a maneira como as moléculas se ligam à superfície da nanopartícula. Devido a esses fatores, os espectros SERS do triptofano relatados na literatura apresentam perfis variados (Kandakkathara; Utkin; Fedosejevs, 2011).

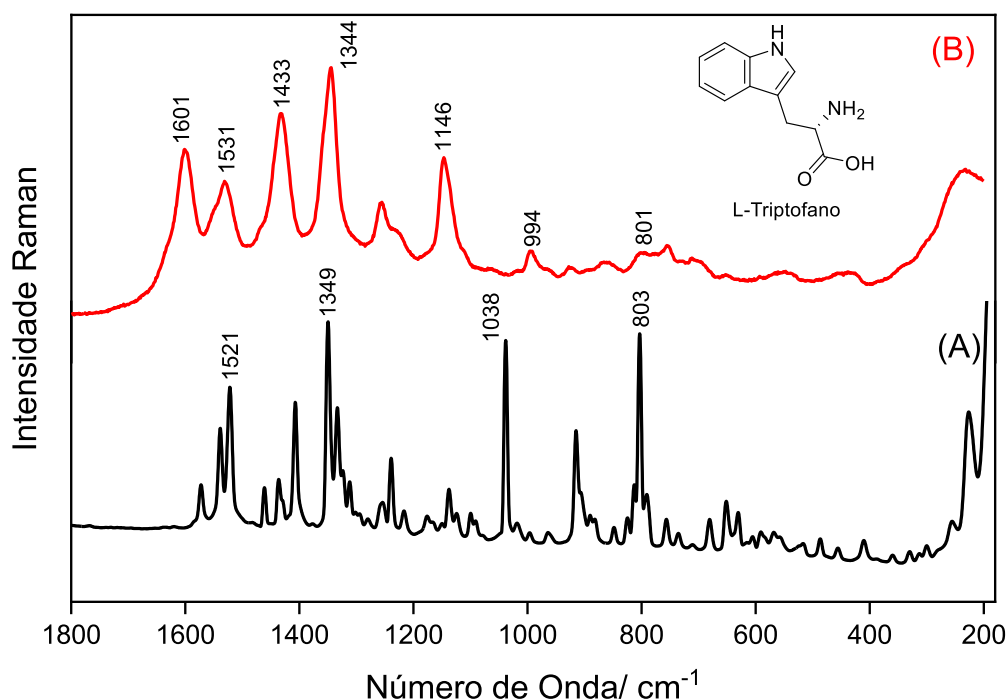
A escolha do substrato metálico e suas características morfológicas são cruciais para a intensificação e o perfil espectral SERS. O triptofano interage com a superfície metálica através de seus grupos carboxilato e amino, com a porção alifática próxima à superfície. O anel pirrol da porção indol tende a ficar mais afastado da superfície do que o fragmento benzeno (Aliaga *et al.*, 2009).

Com base na posição das bandas e nas suas intensidades relativas, é possível estimar como as moléculas estão ligadas à superfície da nanopartícula. Na maioria dos casos, as moléculas de triptofano se ligam à superfície de prata por meio de grupos carboxílico e amino, enquanto o anel indólico não interage com a superfície (Kandakkathara; Utkin; Fedosejevs, 2011).

Contudo, apesar da intensificação de bandas específicas no espectro SERS, a forma como o L-triptofano interage e se orienta na superfície das AgNP demonstra menor

eficácia para os sinais do anel indol, que é sua principal fonte de assinatura espectral (Tu, 2010). Por esses motivos, as AuNP são consideradas mais adequadas nesse contexto, uma vez que apresentam a afinidade ao anel indol do L-triptofano e proporcionam um efeito SERS relativamente estável. Conforme ilustrado na Fig. 23:

Figura 23 - (A) Espectro Raman do L-triptofano em fase sólida. (B) Espectro SERS do L-triptofano em suspensão aquosa de AuNP. Ambos com excitação em 532 nm.



Fonte: elaborado pela autora (2025).

Na região espectral abaixo de 755 cm^{-1} , a maioria das bandas fracas pertence a vibrações de baixo número de onda, como as deformações do anel benzênico. A região espectral acima de 1400 cm^{-1} , por sua vez, está associada ao estiramento do anel (Chuang; Chen, 2009). Alguns modos vibracionais da molécula chegam a ser sensíveis ao ambiente, podendo indicar polaridade, força da ligação de hidrogênio ou estabilidade de proteína da membrana (Schlamadinger; Gable; Kim, 2009).

A transição da espectroscopia Raman para SERS no estudo do L-triptofano revela diferenças notáveis nos espectros. Observa-se que os espectros SERS apresentam uma intensidade relativa significativamente aumentada em comparação com os espectros Raman, e a proporção dos sinais entre as bandas também difere (Andronie *et al.*, 2014; Shellabarger, 2024).

A presença de deslocamentos de bandas nos espectros SERS, especialmente quando se utilizam AuNP, em comparação com o espectro Raman do L-triptofano, indica que o fenômeno SERS não é explicado apenas pela intensificação eletromagnética, mas também por interações químicas entre o analito e a superfície metálica (Andronie *et al.*, 2014; Shellabarger, 2024).

Esses deslocamentos decorrem das interações químicas e das mudanças na orientação ou conformação molecular que ocorrem quando o L-triptofano se adsorve na superfície metálica. A alteração na polarizabilidade da molécula devido à formação de ligações ou interações de transferência de carga com o substrato metálico é um componente essencial do mecanismo de intensificação química (Andronie *et al.*, 2014; Shellabarger, 2024).

A Tabela 5 apresenta as atribuições propostas das bandas da Fig. 23.

Tabela 5 - Tentativa de atribuições das principais bandas encontradas no espectro Raman e SERS da L-triptofano

Número de Onda (cm ⁻¹)		Atribuição ^(d)
Raman	SERS	
410	433	def (R, r)
555	548	γ (N – H (r))
651	652	δ (C – H (r)), def. (r, R)
735	712	ω (H (R))
756	755	θ (R), θ (r)
803	801	γ (C – H ₂), ν (C – COO ⁻)
848	863	δ (H (R))
914	925	ν (C – COO ⁻), γ (N – H ₃) + γ (C – H ₂)
1038	994	θ (R), θ (r)
1137	1146	δ (H (R)), ω (N – H ₃) + γ (C – H)
1238	1256	γ (H (R)), γ (H (r)), δ (C – H)
1349	1344	δ (C – H), δ (H (C – H ₂))

1430 - 1570	1420 - 1600	ν (R), ν (r)
Nota: ν = estiramento, γ = deformação angular fora do plano, ω = deformação angular do tipo abano, δ = deformação angular θ = respiração do anel, def. = deformação, s = simétrico, as = assimétrico, R = anel benzênico e r = anel de pirrol.		

^(d)Referências: (Chuang; Chen, 2009a; DaFonseca; Costa; Sant'Ana, 2018).

Fonte: elaborado pela autora (2025).

4.4 CARACTERIZAÇÃO RAMAN E SERS DAS BIOMOLÉCULAS SOBRE O METEORITO

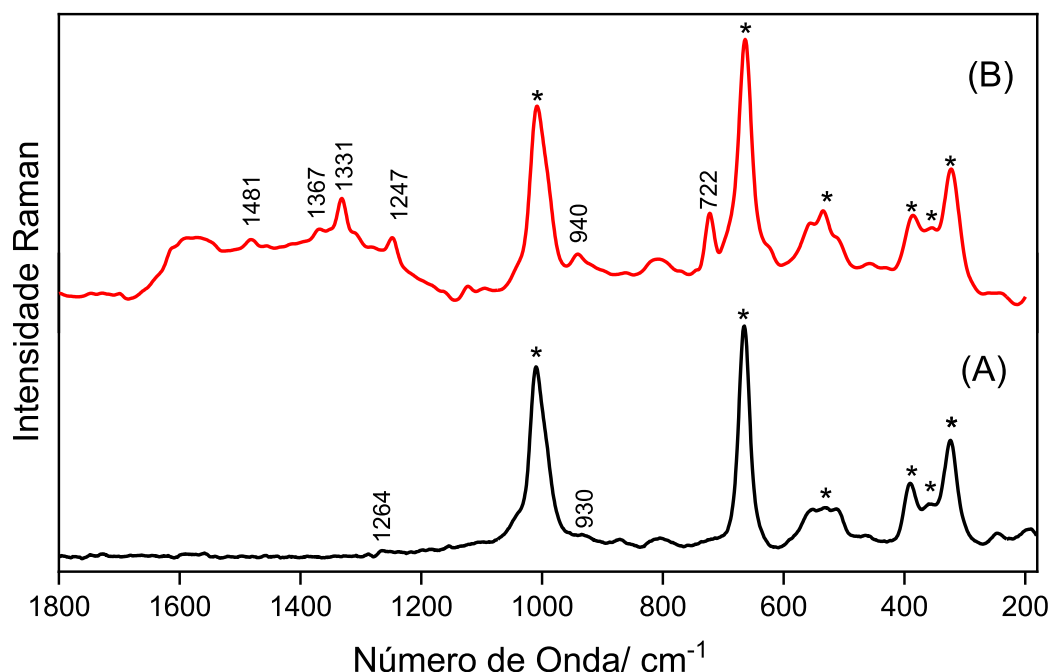
Nesta etapa, foi realizada a espectroscopia SERS das biomoléculas adsorvidas na superfície do fragmento do meteorito com o objetivo de estabelecer seu padrão em condições normais.

Isso porque a combinação da espectroscopia Raman e SERS oferece uma abordagem de caracterização não destrutiva para astromateriais. Enquanto a Raman convencional é ideal para a identificação mineralógica, o SERS se destaca na detecção de moléculas orgânicas em traços. Consequentemente, a aplicação conjunta dessas técnicas permite uma investigação simultânea do contexto geológico e de bioassinaturas (Shipp; Sinjab; Notingher, 2017; Tzeng; Lin, 2020b).

4.4.1 Adenina

Como citado anteriormente, o fragmento de meteorito NWA12965 possui uma matriz composta majoritariamente por piroxênio; portanto, suas bandas mais características estão em torno de 1000 cm^{-1} e 670 cm^{-1} . Enquanto a adenina adsorvida nas AgNPs apresenta sua banda mais forte em torno de 750 cm^{-1} . A Fig. 24 ilustra o espectro Raman da solução aquosa de adenina e o espectro Raman da solução aquosa de adenina em suspensão de AgNP, ambas sobre o fragmento de meteorito.

Figura 24 - (A) Espectro Raman da Solução Aquosa de Adenina ($1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$). (B) Espectro SERS da Solução Aquosa de Adenina em suspensão de AgNP ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), ambos sobre o fragmento do meteorito NWA12965 e com excitação em 785 nm.



Nota: Bandas características do meteorito são assinaladas com asteriscos (*); as bandas com valores numéricos são atribuídas à adenina.

Fonte: elaborado pela autora (2025).

A Fig. 24-A, obtido por Raman convencional, mostra bandas que são predominantemente atribuíveis aos minerais do meteorito. Isso ocorre porque os sinais da adenina são extremamente fracos ou completamente mascarados pelos sinais do piroxênio. Considerando que o espalhamento Raman de moléculas orgânicas é intrinsecamente fraco, este resultado comprova a limitação da espectroscopia Raman convencional para a detecção de traços de biomoléculas complexas, mesmo quando presentes (Shipp; Sinjab; Notingher, 2017).

Em contraste, a Fig. 24-B exibe uma banda altamente intensa e nítida próxima a 700 cm^{-1} . Ao comparar essa banda com os espectros SERS da adenina pura, observa-se um deslocamento. Além disso, essa banda única tornou-se mais larga indicando interações diferentes da adenina com a superfície de prata e do meteorito (Islam *et al.*, 2019; Osticioli; Zoppi; Castellucci, 2009; Presser, 2009; Wang, Qi; Allred; Knight, 1995).

Outras bandas de menor intensidade da adenina também são visíveis nos espectros na região de 1200 a 1500 cm^{-1} . Mas também se modificaram as intensidades relativas

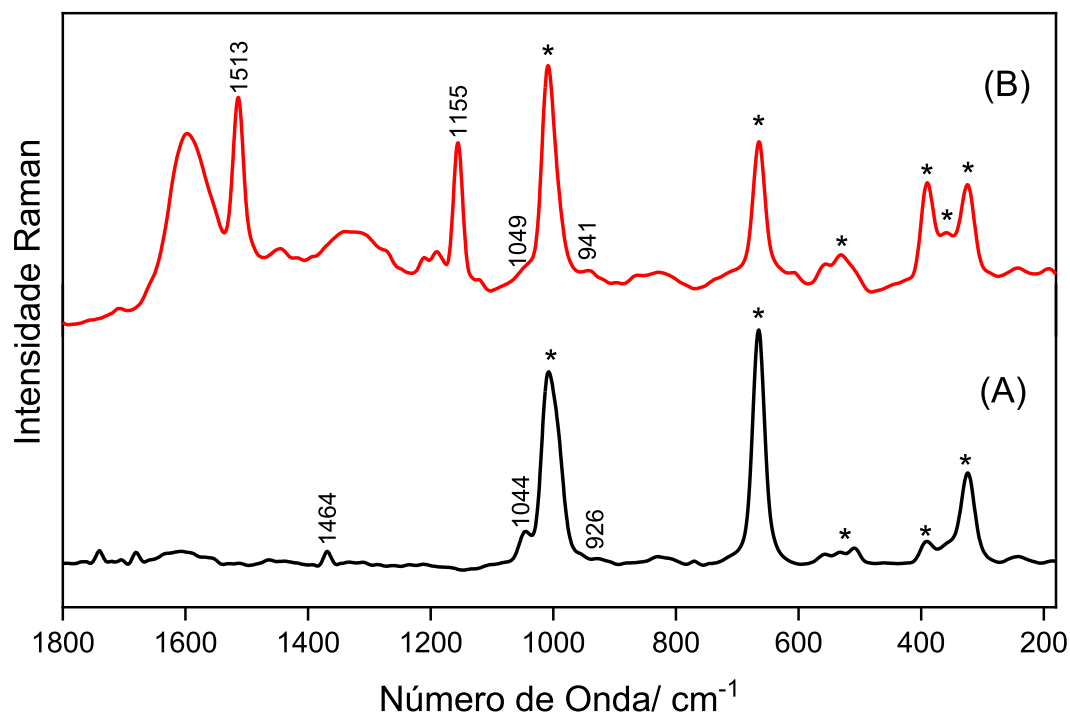
em comparação com o espectro SERS da adenina pura, como as bandas em torno de 700 cm^{-1} e 1330 cm^{-1} . Ainda, é importante notar que as bandas dos minerais continuam presentes, mas em sua maioria com intensidade mais baixa ou em conjunto das bandas da adenina. Isso ajuda a ilustrar a seletividade do SERS, que intensifica preferencialmente o sinal das moléculas adsorvidas nas superfícies plasmônicas. (Chan *et al.*, 2017; HORIBA Scientific, 2024).

Portanto, essa comparação entre os espectros da Fig. 24 serve como uma validação da eficácia do SERS na detecção de biomoléculas em traços em matrizes geológicas complexas, como meteoritos. Ela demonstra visualmente como a espectroscopia SERS supera a limitação de sensibilidade da espectroscopia Raman convencional, permitindo a identificação de compostos que seriam muito difíceis de serem detectados de outra forma.

4.4.2 β -caroteno

O padrão espectral SERS do β -caroteno já foi mencionado anteriormente, com suas bandas mais características localizadas em torno de 1510 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} e 950 cm^{-1} . Em contrapartida, o piroxênio, principal componente da matriz mineral do meteorito, contribui com um fundo mineralógico cujas bandas características estão em torno de 1000 cm^{-1} e 670 cm^{-1} . Na Fig. 25, é possível observar os espectros Raman e SERS do β -caroteno sobre o fragmento do meteorito.

Figura 25 - (A) Espectro Raman da Solução Aquosa de β -caroteno ($1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹). (B) Espectro SERS da Solução Aquosa de β -caroteno em suspensão de AgNP ($1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹), ambos sobre o fragmento do meteorito NWA12965 e com excitação em 785 nm.



Nota: Bandas características do meteorito são assinaladas com asteriscos (*); as bandas com valores numéricos são atribuídas ao β -caroteno.

Fonte: elaborado pela autora (2025).

Apesar de moléculas orgânicas serem conhecidas por interagirem e adsorverem em superfícies minerais, a baixa intensidade das bandas do β -caroteno é consistente com os desafios de detectar compostos orgânicos em traços contra um forte fundo mineral (Gonzalez-Pradas *et al.*, 1991; Udensi; Loughman; *et al.*, 2022).

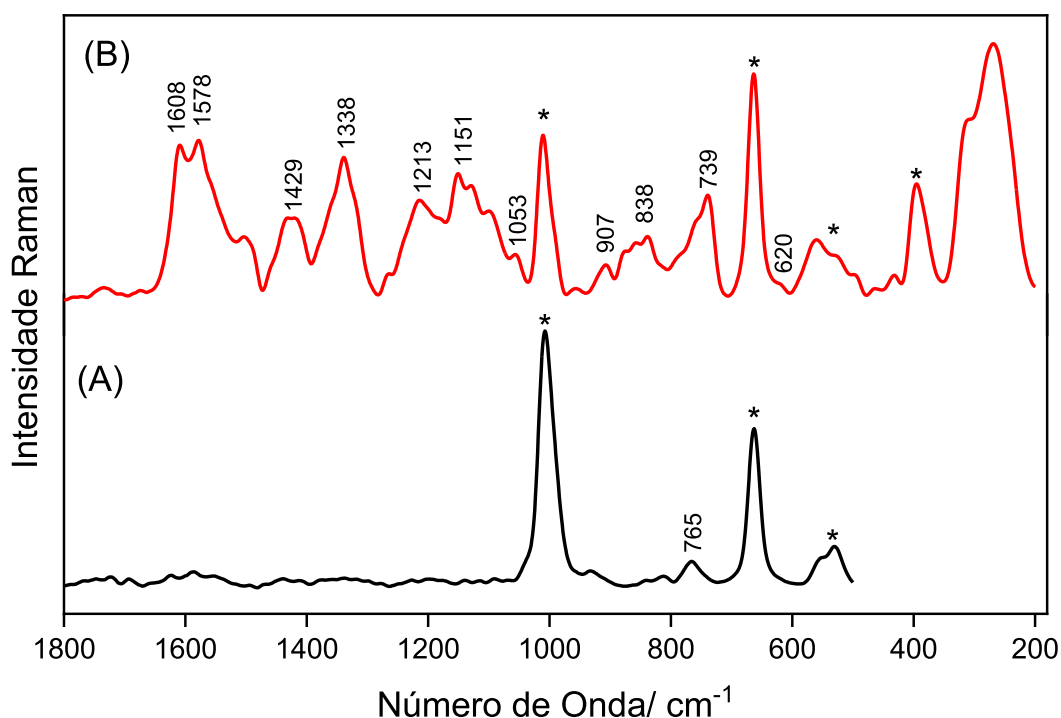
O espectro da Fig 25-B exibe uma diferença notável em comparação com o espectro da Fig 25-A, pois as bandas correspondentes ao β -caroteno são significativamente intensificadas, tornando-se as mais proeminentes e intensas no espectro. Em ambos os espectros, um aglomerado de bandas atribuídas ao piroxênio continua presente. Isso indica que, embora o efeito SERS seja altamente localizado, o feixe de laser ainda interage com o fragmento de meteorito subjacente, produzindo seu sinal Raman característico. No entanto, mudam as intensidades relativas das bandas do piroxênio na região entre 300 e 400 cm⁻¹, permitindo inferir que interações do mineral com o analito são intensas suficientemente para modificar as energias dessas vibrações.

4.4.3 L-triptofano

Como ilustrado na Fig. 26-A, que representa o espectro Raman, apresenta uma linha relativamente plana com duas bandas intensas e distintas, que podem ser atribuídas aos modos vibracionais do piroxênio. Em contraste, o L-triptofano, em geral, exibe um espectro Raman com diversos modos vibracionais característicos, como em torno de 1610, 1580, 1340, 1210 e 1150 cm^{-1} (Chuang; Chen, 2009; Lai *et al.*, 2016).

Existem duas possibilidades mais prováveis para a ausência de sinais de L-triptofano na Fig 26-A. A primeira é que, no ponto específico da amostra analisado, a concentração de moléculas de L-triptofano era insuficiente para detecção. A segunda é que este resultado reitera as limitações de sensibilidade da espectroscopia Raman convencional para a detecção de analitos em traços – possibilidade a ser utilizada nesse texto. Isso reforçaria a justificativa para o uso do SERS, pois demonstra que o L-triptofano, mesmo em baixas concentrações, seria completamente obscurecido pelos fortes sinais minerais na análise Raman convencional. Os sinais de fundo do piroxênio do meteorito são atenuados, mas ainda persistem (Coloma *et al.*, 2025; Edinburgh Instruments, 2025; Lambert *et al.*, 2004; Nikalyte, 2025; Tribaudino *et al.*, 2012).

Figura 26 - (A) Espectro Raman da Solução Aquosa de L-triptofano ($1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹). (B) Espectro SERS da Solução Aquosa de L-triptofano em suspensão de AgNP ($1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹), ambos sobre o fragmento do meteorito NWA12965 e com excitação em 785 nm.



Nota: Bandas características do meteorito são assinaladas com asteriscos (*); as bandas com valores numéricos são atribuídas ao L-triptofano.

Fonte: elaborado pela autora (2025).

A análise SERS não apenas confirma a presença de L-triptofano, mas, mais significativamente, fornece indícios cruciais sobre suas interações específicas com a superfície das AuNP e com o meteorito. O padrão espectral SERS do L-triptofano diferiu do observado na ausência dos minerais (Fig. 23), mas ficou semelhante ao SERS desse analito sobre superfície de ouro reportado na literatura (DaFonseca; Costa; Sant'Ana, 2018). Essas interações são semelhantes à forma como as moléculas orgânicas interagiriam e adsorveriam em minerais extraterrestres, sendo de suma importância para a previsão da estabilidade a longo prazo e o potencial de preservação de biomoléculas nas condições adversas do espaço. Essa abordagem aprofunda a compreensão dos mecanismos de interação e adsorção de biomoléculas em superfícies minerais, o que é fundamental para entender sua preservação, estabilidade e potencial origem em ambientes extraterrestres.

4.5 SIMULAÇÃO DO AMBIENTE MARCIANO

Neste tópico, serão apresentados os resultados da simulação do ambiente marciano, dentre eles: radiação solar, radiação UVC e pressão.

4.5.1 Radiação Solar

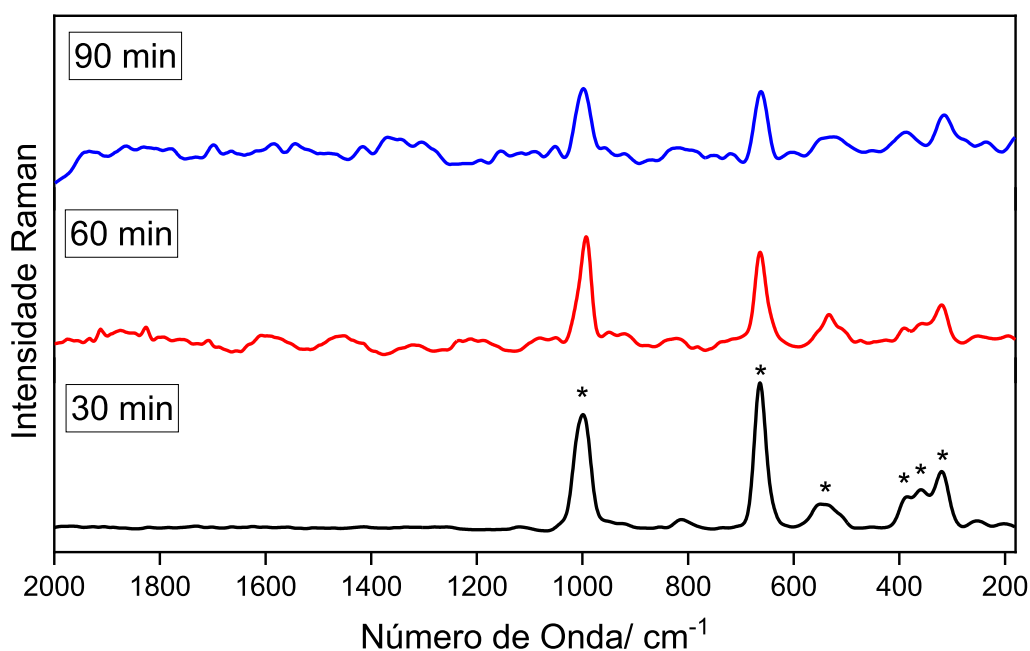
Neste tópico, são apresentados os resultados espectroscópicos das biomoléculas sobre o meteorito após exposição à irradiação UVA e UVB. Estas exposições foram conduzidas em intervalos incrementais de 30 minutos (totalizando até 90 minutos) e por um período de 5 horas. Contudo, a prolongada duração da aquisição de cada espectro incremental deve ser considerada como um fator potencial de influência nos resultados observados. Cabe ressaltar que as interações com radiação UV foram realizadas sem controle da atmosfera.

4.5.1.1 Adenina

Como apresentado no tópico, o espectro de referência foi obtido para caracterizar a interação da solução de adenina com AgNP sobre o meteorito. Este espectro revelou, entre outros aspectos, uma dificuldade em localizar a banda característica da adenina em torno de 740 cm^{-1} , e o deslocamento e alargamento de outras bandas, com a presença perceptível do espectro característico do meteorito.

Como parte do experimento, essa amostra foi submetida a irradiação por incrementos de 30 minutos para avaliar a evolução de seu espectro. A análise visual da Fig. 27 revela tendências claras na evolução dos espectros Raman ao longo do tempo de irradiação solar. É importante notar que o tempo considerável necessário para a aquisição de cada espectro Raman pode ter influenciado os resultados, uma vez que a fotodegradação molecular pode ocorrer durante a própria medição, especialmente após irradiação UV. Além disso, a natureza dinâmica do sinal SERS sob irradiação, com flutuações temporais devido à reconstrução das nanopartículas e configurações de agregação, também pode introduzir variabilidade nos sinais ao longo do tempo de aquisição (Kumamoto *et al.*, 2011; Uchiyama *et al.*, 2024).

Figura 27 - Espectros SERS médio de adenina em AgNPs sobre fragmento do meteorito NWA12965 após diferentes tempos de irradiação UVA e UVB. Obtido em 785 nm.



Nota: Região das bandas características do meteorito são assinaladas com asteriscos (*).

Fonte: elaborado pela autora (2025).

O espectro de 30 min representa o estado inicial após 30 minutos de irradiação. É possível ver que o espectro de piroxênio apresenta uma intensidade mais visível do que o espectro da adenina. Porém, uma análise mais detalhada revela pequenas bandas a partir de 1100 cm^{-1} condizentes com o espectro da adenina, e a banda em torno de 800 cm^{-1} também está diretamente associada à adenina (Caporali et al., 2012; Wang, A et al., 1997).

É possível dizer que a região analisada, por não ter sido possível investigarmos vários pontos da amostra, não tenha apresentado uma adsorção tão eficaz, resultando em bandas de adenina menos intensas (Caporali et al., 2012; D'Amico et al., 2015; Kim et al., 2019; Kundu et al., 2009; Li, Mingshan et al., 2007; Wang, A et al., 1997).

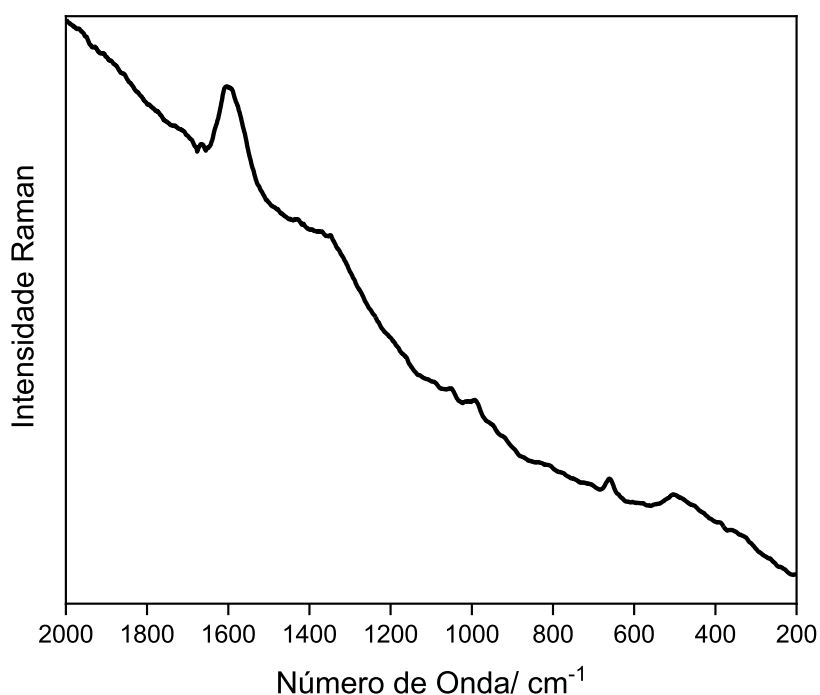
Ao comparar o espectro de 60 min com o de 30 min, nota-se uma diminuição perceptível na intensidade da maioria das bandas SERS. Também parecem ocorrer mudanças sutis nas formas das bandas (por exemplo, alargamento ou assimetria) ou pequenos deslocamentos nas posições das bandas, o que pode indicar modificações estruturais ou o início da formação de fotoprodutos. Além disso, a relação sinal-ruído está ligeiramente reduzida em comparação com o espectro anterior (Caporali *et al.*,

2012; D'Amico *et al.*, 2015; Kim *et al.*, 2019; Kundu *et al.*, 2009; Li, Mingshan *et al.*, 2007).

O espectro de 90 min revela uma redução ainda maior nas intensidades das bandas SERS em toda a faixa em comparação com o espectro de 60 min. As características espectrais gerais são muito mais fracas, e a relação sinal-ruído parece consideravelmente pior, sugerindo uma perda substancial ou deterioração da eficiência do substrato SERS. Além disso, o perfil espectral torna-se mais amorfo, consistente com a formação de produtos de degradação complexos (Caporali *et al.*, 2012; D'Amico *et al.*, 2015; Kim *et al.*, 2019; Kundu *et al.*, 2009; Li, Mingshan *et al.*, 2007).

Além dos espectros obtidos em intervalos de 30 minutos, também foi realizada uma irradiação contínua por 5 horas (300 minutos). O espectro SERS resultante é apresentado na Fig. 28.

Figura 28 - Espectro SERS médio de adenina em AgNPs sobre fragmento do meteorito NWA12965 após 5 horas de irradiação UVA e UVB. Obtido em 785 nm.



Fonte: elaborado pela autora (2025).

Após 5 horas de irradiação solar contínua, o espectro SERS apresentou uma intensidade geral baixa e um alto nível de ruído. As bandas características da adenina ficaram mais evidentes e do piroxênio perderam muita intensidade, aparecendo como

sinais muito fracos e largos. Isso indica que a exposição à radiação UV leva a uma maior heterogeneidade na superfície, com grande variabilidade do sinal. Um mapeamento SERS envolvendo um maior número de pontos da superfície deveria indicar isso (Blackie; Le Ru; Etchegoin, 2009; Kim *et al.*, 2019; Li, Na *et al.*, 2023). No entanto, bandas atribuídas à presença de matéria orgânica na forma de carbono amorfo foram intensificadas

É importante ressaltar que a radiação UV pode induzir diretamente excitações eletrônicas dentro da molécula de adenina, levando à sua dissociação parcial ou desorção das superfícies. Algumas evidências na literatura apoiam esta observação mostrando que as bandas Raman características diminuem com o aumento da duração da exposição UV, enquanto novas bandas de fotoprodutos podem emergir simultaneamente. Isso indica que a degradação não seria apenas a perda de sinal, mas também a formação de novas espécies químicas (Kumamoto *et al.*, 2011; Nakamura *et al.*, 2020; Uchiyama; Kondo; Saito, 2024).

A radiação UVA tem sido implicada na clivagem de fita simples de DNA e na fotodegradação de compostos orgânicos relacionados, com a eficiência desses processos ligada às propriedades de estado excitado das moléculas. Além disso, a diminuição observada nos sinais de adenina e a potencial emergência de novas bandas são consistentes com a fotodegradação direta induzida por UV, que é uma vulnerabilidade conhecida das nucleobases (Kumamoto *et al.*, 2011; Nakamura *et al.*, 2020; Uchiyama; Kondo; Saito, 2024).

Portanto, a ausência de bandas discerníveis sugere que as moléculas de adenina foram extensivamente fotodegradadas, ou desorvidas da superfície, ou que o substrato SERS sofreu degradação ou agregação significativa, perdendo sua capacidade de intensificar o sinal. A partir que o tempo de irradiação aumenta, é possível ver que as bandas características do meteorito se encontram com um padrão espectral diferente, uma vez que a interação mineral, nanopartículas, analito e simulação pode ter desencadeado uma diferença (Blackie; Le Ru; Etchegoin, 2009; Kim *et al.*, 2019; Li, Na *et al.*, 2023).

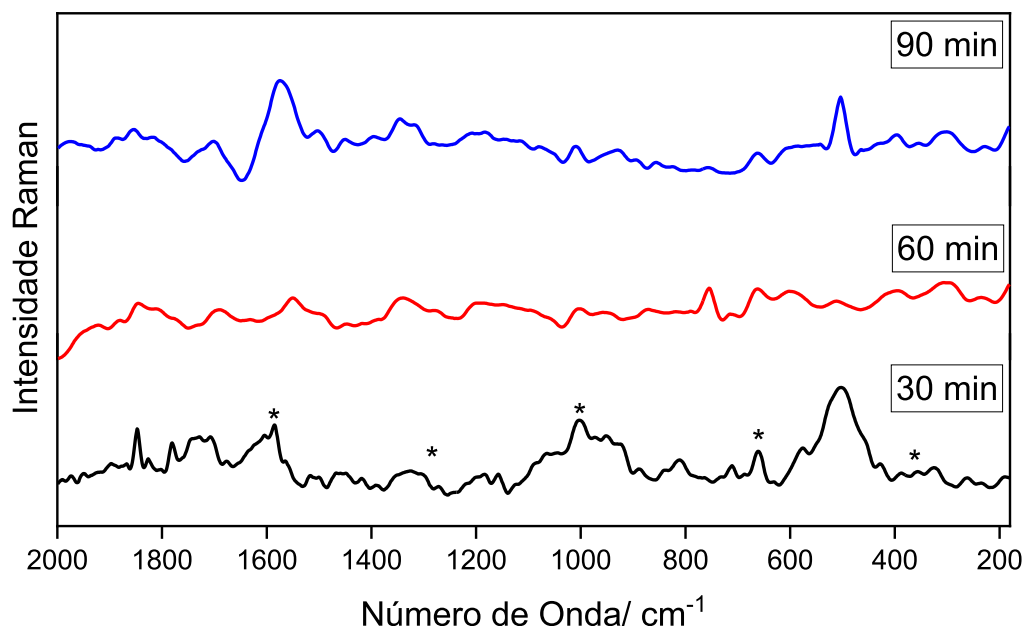
4.5.1.2 β -caroteno

Como apresentado anteriormente, o espectro de referência do β -caroteno com AgNP sobre o meteorito já está estabelecido. Este espectro revelou uma maior intensidade das bandas características do β -caroteno, em torno de 1510 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} e 950 cm^{-1} , e manteve a presença perceptível do espectro característico do meteorito. Em continuidade com o experimento proposto, essa amostra foi submetida a irradiação em incrementos de 30 minutos para avaliar a evolução de seu espectro, conforme mostrado na Fig. 29.

Os carotenoides são altamente suscetíveis à degradação quando expostos à luz (UVA/UVB), oxigênio, calor e outros fatores ambientais, principalmente por meio da fotoxidação. A radiação UV pode iniciar vias complexas de degradação, incluindo a isomerização cis-trans e a formação de endoperóxidos. A quebra desses compostos, induzida pela luz, pode desencadear a geração de radicais livres, contribuindo para a atividade pró-oxidante do β -caroteno sob estresse luminoso (Chang *et al.*, 2025; Khoo *et al.*, 2011; Telegina *et al.*, 2023; Udensi; Loughman; *et al.*, 2022; Zbyradowski *et al.*, 2022).

Todas essas vias podem se manifestar como mudanças específicas e discerníveis no espectro SERS, como uma diminuição significativa na intensidade da banda em torno de 1500 cm^{-1} , deslocamentos nas posições das bandas ou o aparecimento de novas bandas, mesmo que fracas. Tais alterações servem como indicadores espectroscópicos diretos desses mecanismos de degradação (Chang *et al.*, 2025; Khoo *et al.*, 2011; Telegina *et al.*, 2023; Udensi; Loughman; *et al.*, 2022c; Zbyradowski *et al.*, 2022).

Figura 29 - Espectros SERS médio de β -caroteno sobre fragmento do meteorito NWA12965 após diferentes tempos de irradiação UVA e UVB. Obtido em 785 nm.



Nota: Região das bandas características do meteorito são assinaladas com asteriscos (*).

Fonte: elaborado pela autora (2025).

A inspeção visual dos espectros SERS fornecidos em todos os tempos de irradiação revela uma linha relativamente plana e bandas não resolvidas nas regiões onde as bandas fortes de piroxênio normalmente dominariam (em torno de 660 cm^{-1} e 1000 cm^{-1}). Isso sugere que a interação mineral, nanopartículas, analito e simulação pode ter desencadeado um padrão espectral diferente.

O espectro correspondente à irradiação de 30 min apresenta menor degradação, fornecendo uma base para avaliar os efeitos da exposição prolongada à UV. Neste espectro, as bandas SERS características do β -caroteno são identificáveis, mas exibem intensidades mais baixas em comparação com os tempos de irradiação de 60 e 90 minutos. Ao comparar visualmente os espectros, é possível observar uma tendência inicial de aumento na intensidade geral do sinal das bandas características do β -caroteno, o que sugere a fotodegradação da molécula.

Portanto, o espectro SERS após 30 minutos de irradiação apresenta bandas características, mas em menor intensidade, sendo as mais proeminentes em torno de 1600 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} (Chang *et al.*, 2025; Kathirvel *et al.*, 2008).

Após 60 minutos de irradiação, observa-se uma redução na intensidade das bandas características do β -caroteno em comparação com o espectro de 30 minutos. Essa

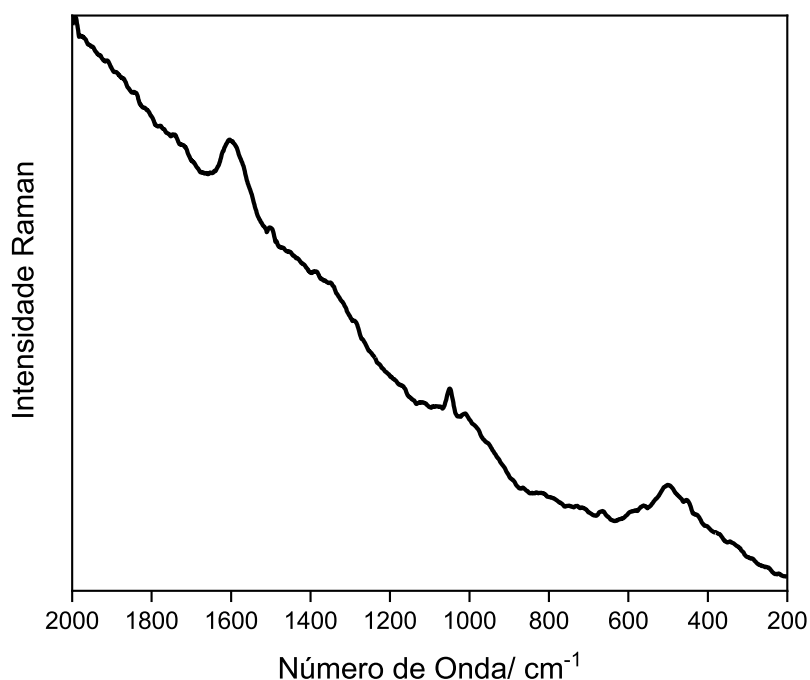
redução sugere que a fotodegradação já está em andamento e, neste estágio, os efeitos da fotodegradação não são compensados por quaisquer efeitos SERS. Além disso, não é possível observar deslocamentos significativos nas posições ou aparecimento de novas bandas proeminentes, o que indica que a estrutura principal do β -caroteno está começando a ser afetada, mas sem formação de novos isômeros ou produtos de degradação com assinaturas Raman distintas.

O espectro SERS após 90 minutos de irradiação demonstra um aumento na intensidade das bandas em comparação com o espectro de 60 minutos. As bandas proeminentes mostram um sinal mais forte. Além disso, a observação de uma sobreposição das bandas sugere que elas podem estar se tornando mais amplos ou menos resolvidas, possivelmente devido a uma mudança na conformação molecular ou no ambiente local que afeta a dispersão Raman (Adar, 2017; Asif *et al.*, 2022; Chang *et al.*, 2025; Kathirvel *et al.*, 2008; Rycenga *et al.*, 2010; Xu *et al.*, 2024).

Este aumento na intensidade após uma diminuição inicial pode ser atribuído a fatores como a fotoindução de agregação ou reestruturação das AgNPs, criando mais *hot spots* e, conseqüentemente, aumentando a intensificação SERS, que pode estar superando a taxa de degradação. Outra possibilidade é a irradiação UV estar facilitando uma melhor adsorção ou reorientação das moléculas de β -caroteno na superfície das AgNPs, tornando-as mais acessíveis ao efeito plasmônico, ou até mesmo a formação de intermediários de degradação que são mais SERS-ativos (Adar, 2017; Asif *et al.*, 2022; Chang *et al.*, 2025; Kathirvel *et al.*, 2008; Rycenga *et al.*, 2010; Xu *et al.*, 2024).

No caso do espectro tirado após 5 horas (300 minutos) de irradiação UVA/UVB, como mostrado na Fig. 30, é possível ver um espectro dominado pelas bandas em torno de 500 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} . Este resultado demonstra que a exposição prolongada à radiação UV leva à fotodegradação da molécula de β -caroteno original, resultando na perda de sua assinatura espectroscópica característica e na revelação de outros componentes da amostra, além de carbono amorfo.

Figura 30 - Espectro SERS médio de β -caroteno em AgNPs sobre fragmento do meteorito NWA12965 após 5 horas de irradiação UVA e UVB. Obtido em 785 nm.



Fonte: elaborado pela autora (2025).

A frequência do modo de estiramento da ligação dupla $C = C$ é altamente sensível ao comprimento da conjugação da cadeia polienica. Uma diminuição no seu comprimento, frequentemente resultante da degradação, o que geralmente leva a um aumento nessa frequência vibracional. Além disso, a isomerização geométrica (por exemplo, trans para cis) pode induzir mudanças significativas no espectro Raman, incluindo deslocamentos nas posições e o aparecimento de novas bandas características (Blackie; Le Ru; Etchegoin, 2009; Li, Na *et al.*, 2023).

Portanto, a tendência observada na intensidade da banda SERS correlaciona-se com a suscetibilidade do β -caroteno à fotodegradação pela radiação UV, mas também destaca a influência do substrato SERS. A rápida degradação da sua bioassinatura realça os desafios para a preservação de biomoléculas em ambientes extraterrestres sujeitos à intensa radiação UV (Adar, 2017).

4.5.1.3 *L-triptofano*

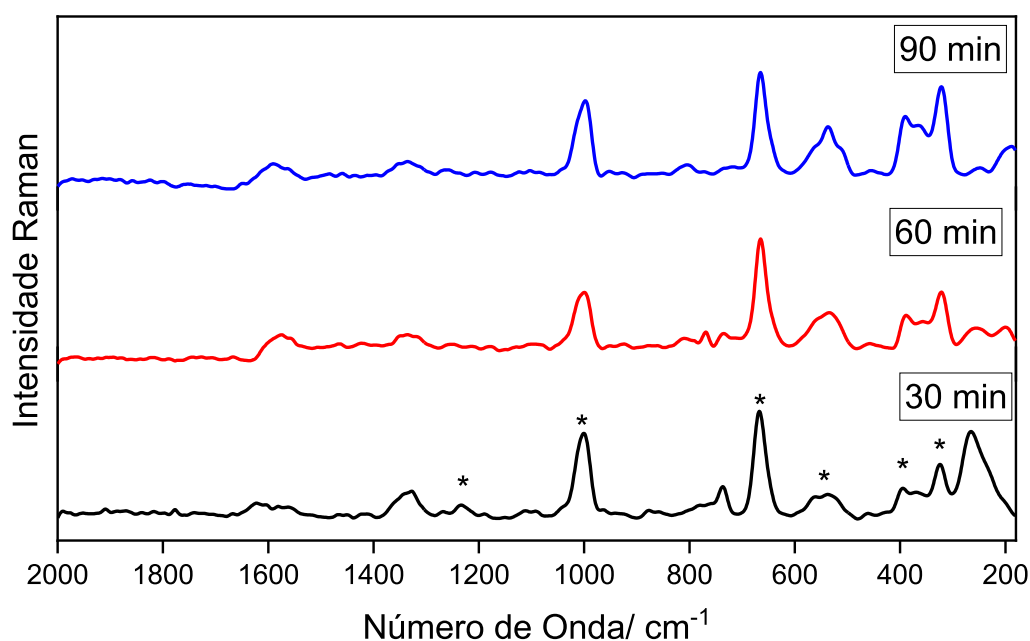
O L-triptofano é altamente suscetível à fotodegradação, especialmente sob radiação solar (UVA e UVB). Sua porção indol absorve luz fortemente em comprimentos de

onda ≤ 320 nm, sugerindo um mecanismo de auto-oxidação fotossensível. O anel pirrol dentro da porção indol do triptofano é particularmente suscetível à oxidação por ROS devido ao seu baixo potencial de oxidação (Bellmaine; Schnellbaecher; Zimmer, 2020; Hipper *et al.*, 2022; Leaver; Lennox, 1965).

As manifestações espectrais gerais da degradação incluem a diminuição da intensidade ou o desaparecimento de bandas características do L-triptofano. Espera-se também o aparecimento de novas bandas correspondentes aos modos vibracionais dos produtos de degradação. Deslocamentos potenciais em bandas existentes também podem ocorrer à medida que o ambiente químico se modifica (Kumamoto *et al.*, 2011).

Dando continuidade ao estudo, serão analisados os espectros SERS do L-triptofano sobre o meteorito após impacto de fotodegradação induzida por UV, mostrado na Fig. 31. Considera-se que já havia sido determinado seu espectro sobre o meteorito, com bandas características em torno de 1600 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} e 700 cm^{-1} .

Figura 31 - Espectros SERS médio de L-triptofano em AuNPs sobre fragmento do meteorito NWA12965 após diferentes tempos de irradiação UVA e UVB. Obtido em 785 nm .



Nota: Região das bandas características do meteorito são assinaladas com asteriscos (*).

Fonte: elaborado pela autora (2025).

No espectro de 30 min, observa-se a presença de bandas proeminentes correspondentes ao piroxênio. Além disso, é possível identificar as bandas

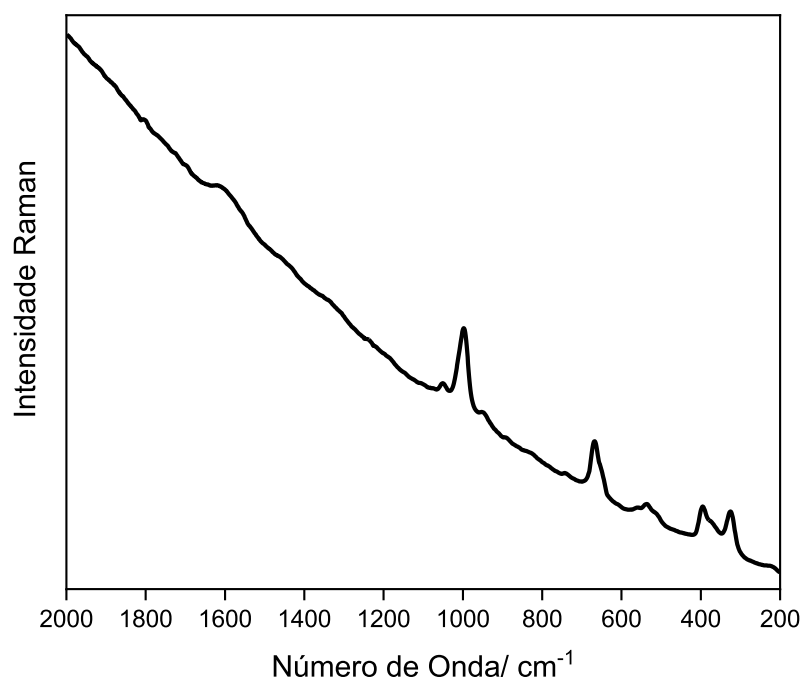
características do L-triptofano, incluindo aquelas que sofreram deslocamentos ou apareceram devido ao efeito SERS das AuNP. A intensidade dessas bandas reflete o estado inicial da molécula na superfície do meteorito após uma exposição relativamente curta (Wang, A. et al., 1997; Wang, Alian; Jolliff; Kuebler, 2001).

Ao comparar o espectro de 60 minutos com o de 30 minutos, nota-se uma diminuição na intensidade de algumas bandas características do L-triptofano, indicando o início da fotodegradação do aminoácido. Pequenos deslocamentos ou alargamentos de bandas existentes também podem sugerir alterações conformacionais ou modificações químicas iniciais antes da degradação completa (Lai *et al.*, 2016).

Ao comparar o espectro de 90 minutos com os anteriores, é possível ver uma diferença bem pequena, com intensidades similares e a maioria das bandas na mesma posição. No entanto, a análise das bandas de fundo do piroxênio confirma sua estabilidade ao longo do tempo, validando seu uso como referência interna para monitorar as alterações na molécula orgânica.

Após os períodos de 30, 60 e 90 minutos, foi realizado o período de 5 horas (300 minutos) de irradiação, mostrado na Fig. 32. É possível que o espectro tenha se mantido bastante similar com os anteriores, com as bandas do piroxênio em maior evidência e as bandas características do L-triptofano com intensidade bem baixa e aparentemente degradada, mas com presença menor de carbono amorfo.

Figura 32 - Espectro SERS médio de L-triptofano em AuNPs sobre fragmento do meteorito NWA12965 após 5 horas de irradiação UVA e UVB. Obtido em 785 nm.



Fonte: elaborado pela autora (2025).

Em conclusão geral, as nanopartículas também podem exibir atividade fotocatalítica sob radiação UV. Um mecanismo que envolve a geração de ROS altamente reativas, já que a radiação UV pode gerar radicais hidroxila ($\text{OH}^\cdot$). Esses radicais hidroxila são conhecidos por degradar eficazmente vários produtos químicos orgânicos. A oscilação coletiva de elétrons de condução em NPs devido ao LSPR pode levar à formação de elétrons desemparelhados. Isso pode ter implicado um efeito onde as NPs intensificam a detecção, mas também sofrem a degradação (Kim *et al.*, 2019; Nakamura *et al.*, 2020).

O substrato do meteorito, composto principalmente por piroxênio, não é necessariamente uma superfície inerte. Minerais planetários podem desempenhar papéis ativos na estabilidade de moléculas orgânicas sob radiação UV. Isso porque alguns minerais podem exibir comportamento fotocatalítico ou fotoprotetor, dependendo de sua composição e das moléculas orgânicas específicas envolvidas (Kim *et al.*, 2019; Nakamura *et al.*, 2020).

A literatura já demonstrou que minerais comuns, como óxidos metálicos, se enquadram em uma classe de materiais semicondutores conhecidos por suas propriedades fotocatalíticas, embora sua eficiência possa ser limitada. Por esse motivo, o substrato de piroxênio do meteorito pode participar ativamente no processo geral,

exibindo atividade fotocatalítica que contribui para a degradação ou oferecendo algum grau de fotoproteção. Isso introduz uma terceira camada potencial de interação que afeta a estabilidade das biomoléculas, além da radiação UV direta e da fotocatalise por NP (Kim *et al.*, 2019; Nakamura *et al.*, 2020).

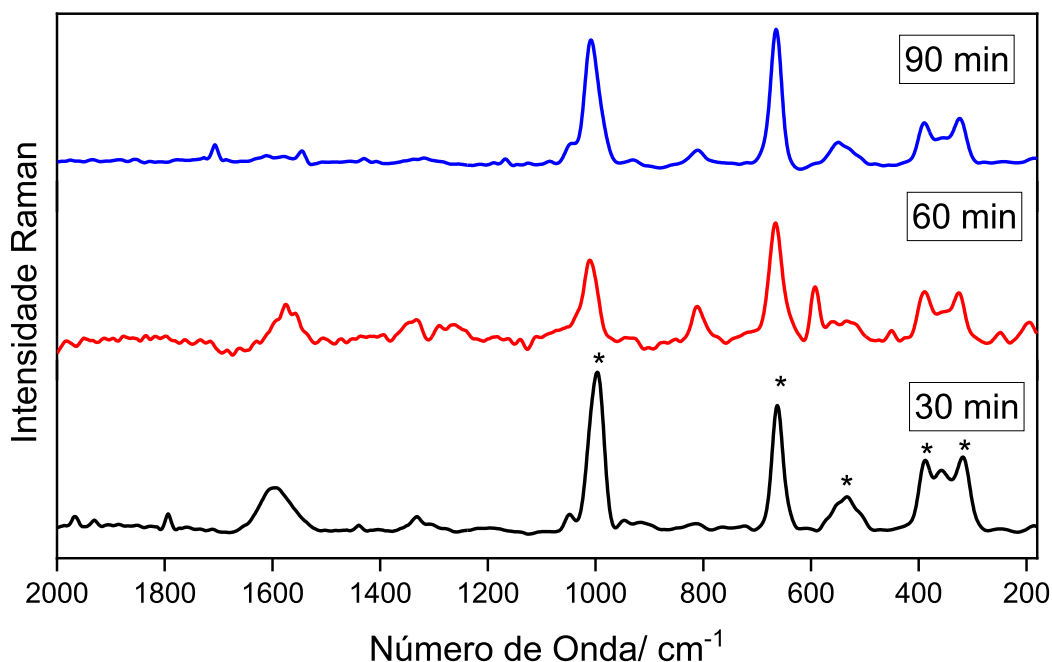
4.5.2 Radiação UVC

Neste tópico, são apresentados os resultados espectroscópicos das biomoléculas sobre o meteorito após exposição à irradiação UVC. Estas exposições foram conduzidas em intervalos incrementais de 30 minutos (totalizando até 90 minutos) e por um período de 5 horas. Contudo, a prolongada duração da aquisição de cada espectro incremental deve ser considerada como um fator potencial de influência nos resultados observados.

4.5.2.1 Adenina

Dando sequência à análise, este tópico se aprofunda na irradiação UVC aplicada em diferentes intervalos, suas interações com a adenina e as AgNPs sobre o substrato do meteorito. A Fig. 33 evidencia uma clara tendência de fotodegradação.

Figura 33 - Espectros SERS médio de adenina em AgNPs sobre fragmento do meteorito NWA12965 após diferentes tempos de irradiação UVC. Obtido em 785 nm.



Nota: Região das bandas características do meteorito são assinaladas com asteriscos (*).

Fonte: elaborado pela autora (2025).

No espectro de 30 minutos, as bandas características da adenina, como o modo de respiração do anel em aproximadamente 720 cm^{-1} e as bandas em torno de 1300 cm^{-1} , ainda são visíveis. No entanto, elas podem apresentar uma grande redução de intensidade em comparação com o espectro em condições normais, indicando sua degradação. As bandas do piroxênio permanecem proeminentes, com poucas alterações (Kundu et al., 2009; Wang, A. et al., 1997).

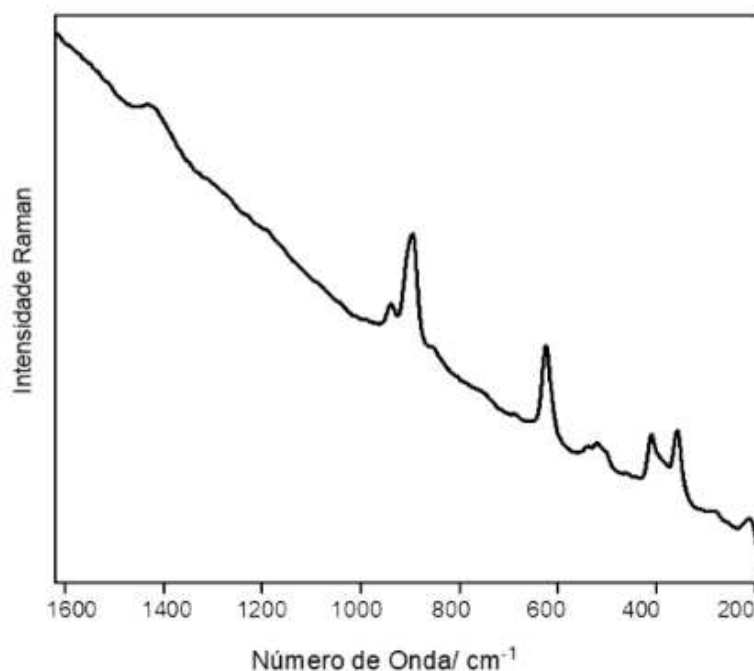
Já com 60 minutos de irradiação, observa-se uma diminuição mais acentuada na intensidade das bandas da adenina, sugerindo uma degradação mais avançada da molécula. Algumas bandas menores tornam-se mais visíveis, provavelmente devido à degradação. Além disso, as bandas do piroxênio podem começar a exibir um leve deslocamento e alargamento da largura. (Gyollai *et al.*, 2024).

Após 90 minutos de irradiação, as bandas da adenina mostram uma redução drástica na intensidade, aproximando-se do desaparecimento, o que é consistente com uma fotodegradação substancial. As alterações no piroxênio se mantêm, com deslocamentos de banda e alargamento, e o possível desaparecimento de bandas menores, indicando

uma pequena amorfização do substrato do meteorito (Gyollai *et al.*, 2024; Kumamoto *et al.*, 2011).

Ao comparar os três espectros, observa-se uma diminuição na intensidade das bandas características da adenina a partir do aumento do tempo de exposição à UVC. Isso serve como evidência direta da fotodegradação da molécula, como as bandas na região de $1300\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$, mostrando uma atenuação progressiva. Isso permite uma compreensão maior da degradação, sendo importante para prever a estabilidade a longo prazo em ambientes extraterrestres. Além da diminuição da intensidade, podem ser notados deslocamentos nas posições das bandas ou alterações na sua forma, pois estes podem indicar mudanças no ambiente molecular, alterações de ligações ou a formação de novas espécies químicas (D'Amico *et al.*, 2015; Kumamoto *et al.*, 2011).

Figura 34 - Espectro SERS médio de adenina em AgNPs sobre fragmento do meteorito NWA12965 após 5 horas de irradiação UVC. Obtido em 785 nm.



Fonte: elaborado pela autora (2025).

Em comparação com os espectros de exposição mais curtos, a Fig. 34 fornece uma visão sobre os limites de estabilidade e as vias de degradação dominantes a longo prazo. Após 5 horas (300 minutos) de irradiação UVC, o espectro Raman da adenina sobre o fragmento de meteorito revela uma alta degradação da molécula, similar à do espectro de 90 min. As bandas características da adenina encontram-se quase ausentes ou

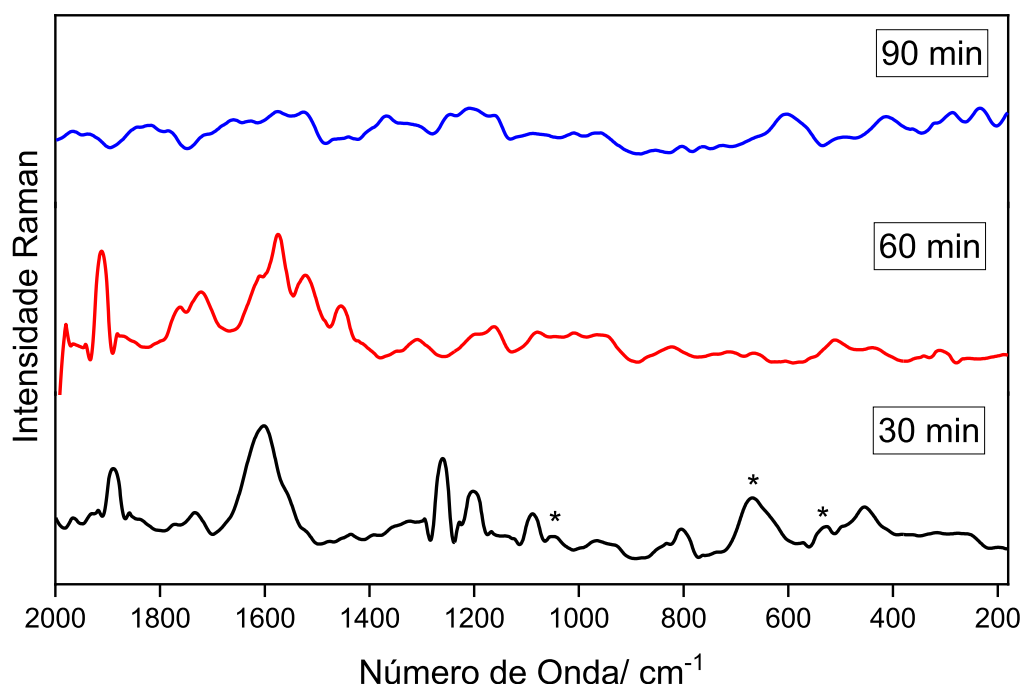
completamente desaparecidas. Essa diminuição das bandas indica uma fotodegradação extensiva da adenina, possivelmente resultando na formação de fotoprodutos ou na fragmentação molecular (D'Amico *et al.*, 2015; Kumamoto *et al.*, 2011; Kundu *et al.*, 2009; Li, Mingshan *et al.*, 2007).

No caso do substrato piroxênio do meteorito também exhibe alterações após essa exposição prolongada. As bandas principais apresentam pequenos deslocamentos, indicando uma desordem estrutural e/ou amorfização do mineral. Essas alterações sugerem que a irradiação UVC de longo prazo degrada não só a matéria orgânica, mas também compromete a integridade estrutural do material mineral, o que pode influenciar a estabilidade das moléculas orgânicas remanescentes ou a atividade das AgNP. A taxa de degradação pode inclusive sugerir um possível efeito fotocatalítico da superfície do meteorito ou das AgNPs, acelerando a degradação da adenina além da fotólise direta (Gyollai *et al.*, 2024; Sephton, MARK A. *et al.*, 2025; Sikiru *et al.*, 2025; Suwarnkar *et al.*, 2016; Wang, A *et al.*, 1997).

4.5.2.2 β -caroteno

Na Fig. 35, é possível acompanhar a evolução espectral do β -caroteno que demonstra uma degradação progressiva. Vale lembrar que seu espectro é conhecido por ser sensível a perturbações físicas e químicas.

Figura 35 - Espectros SERS médio de β -caroteno sobre fragmento do meteorito NWA12965 após diferentes tempos de irradiação UVC. Obtido em 785 nm.



Nota: Região das bandas características do meteorito são assinaladas com asteriscos (*).

Fonte: elaborado pela autora (2025).

O β -caroteno é altamente suscetível à fotodegradação, especialmente sob irradiação UVC, que é reconhecida como a mais destrutiva devido à sua maior energia fotônica e capacidade de induzir radicais livres. Sua degradação ocorre principalmente por meio de reações fotoquímicas e de foto-oxidação, em grande parte mediadas por radicais livres (Cvetkovic; Markovic, 2008b).

Os fótons UVC possuem energia suficiente para induzir a dissociação do β -caroteno, levando à produção de ROS. Essas espécies altamente reativas então se ligam às ligações duplas conjugadas da molécula de β -caroteno, iniciando uma clivagem de ligações químicas mediada por radicais. Esse processo resulta na fragmentação da cadeia poliênica e na formação de produtos de degradação menores e oxigenados, que perdem a extensa conjugação necessária para fortes sinais Raman de ressonância (Cvetkovic; Markovic, 2008b; Llewellyn *et al.*, 2020).

Portanto, no espectro de 30 minutos de irradiação UVC, observam-se bandas Raman proeminentes do β -caroteno. A intensidade dessas bandas indica que o SERS foi eficaz, confirmando a presença de uma quantidade significativa de β -caroteno intacto. A natureza relativamente distinta dessas bandas sugere um ambiente molecular

relativamente uniforme e degradação mínima nesta fase inicial (Adar, 2017; Verma *et al.*, 1984).

Após 60 minutos de irradiação UVC, observa-se uma diminuição substancial na intensidade de todas as bandas características do β -caroteno. Essa redução é uma indicação da degradação e da redução na concentração de moléculas de β -caroteno intactas (Cvetkovic; Markovic, 2008b).

Além disso, as bandas aparecem significativamente alargadas e menos resolvidas. Esse alargamento e perda de definição sugerem um acúmulo de várias espécies de β -caroteno parcialmente degradadas. As bandas não resolvidas é evidente neste espectro, onde características distintas dos 30 minutos começam a se fundir em bandas mais amplas e menos específicas. Isso pode ser atribuído à quebra do sistema de ligação dupla conjugada, levando a uma distribuição de moléculas com graus variados de insaturação e, portanto, frequências vibracionais ligeiramente diferentes que se sobrepõem (Adar, 2017; Cvetkovic; Markovic, 2008; Llewellyn *et al.*, 2020; Verma *et al.*, 1984).

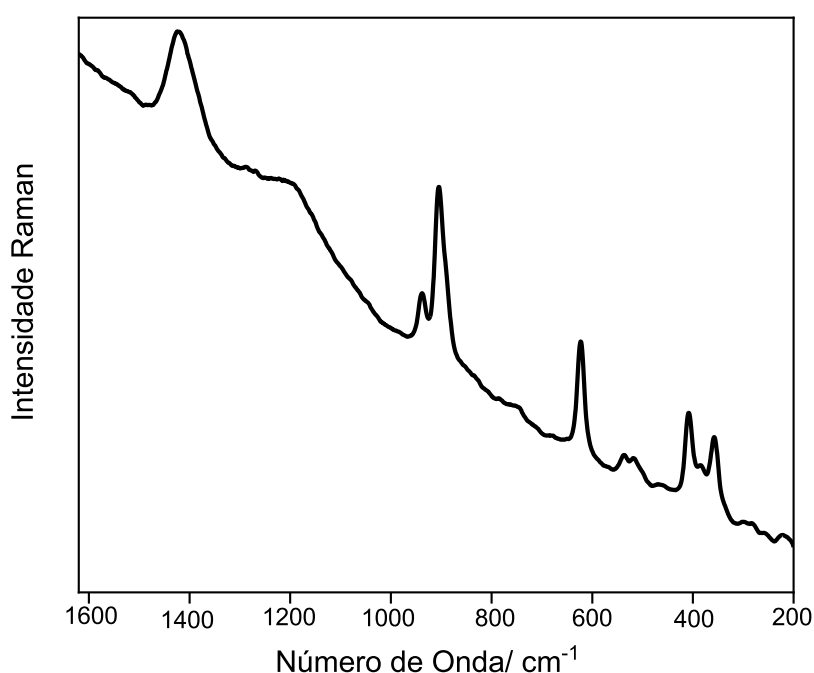
Pode-se observar também algum deslocamento sutil das posições das bandas originais também, podendo ser causado por alterações no comprimento efetivo da conjugação ou por interações alteradas com a superfície das AgNP à medida que a estrutura da molécula muda. O aumento do ruído de fundo em relação ao sinal indica ainda mais uma degradação significativa (Adar, 2017; Cvetkovic; Markovic, 2008; Llewellyn *et al.*, 2020; Verma *et al.*, 1984).

Aos 90 minutos de exposição UVC, o sinal de β -caroteno está dominado por ruído, com apenas remanescentes muito fracos e alargados das bandas características originais. Isso indica degradação ou fotodecomposição quase completa das moléculas de β -caroteno. A redução na intensidade do sinal de 30 para 90 minutos ressalta a alta eficiência da radiação UVC na degradação do β -caroteno, consistente com sua alta energia fotônica e capacidade de gerar radicais livres. Vale ressaltar que as bandas do mineral piroxênio ficaram praticamente encobertas, talvez pela disposição de material da degradação do analito (Adar, 2017; Cvetkovic; Markovic, 2008; Llewellyn *et al.*, 2020).

No caso de 5 horas de irradiação UVC, como mostrado na Fig. 36, o espectro do β -caroteno demonstra uma degradação da molécula. Neste ponto, é difícil discernir bandas que possam ser atribuídas ao β -caroteno. As bandas D e G de matéria orgânica podem

ser observadas em 1200 e 1600 cm^{-1} . Porém, o espectro se assemelha fortemente ao espectro do meteorito, diferente dos perfis anteriores que seu espectro não era tão visível (Barberes *et al.*, 2025).

Figura 36 - Espectro SERS médio de β -caroteno em AgNPs sobre fragmento do meteorito NWA12965 após 5 horas de irradiação UVC. Obtido em 785 nm.



Fonte: elaborado pela autora (2025).

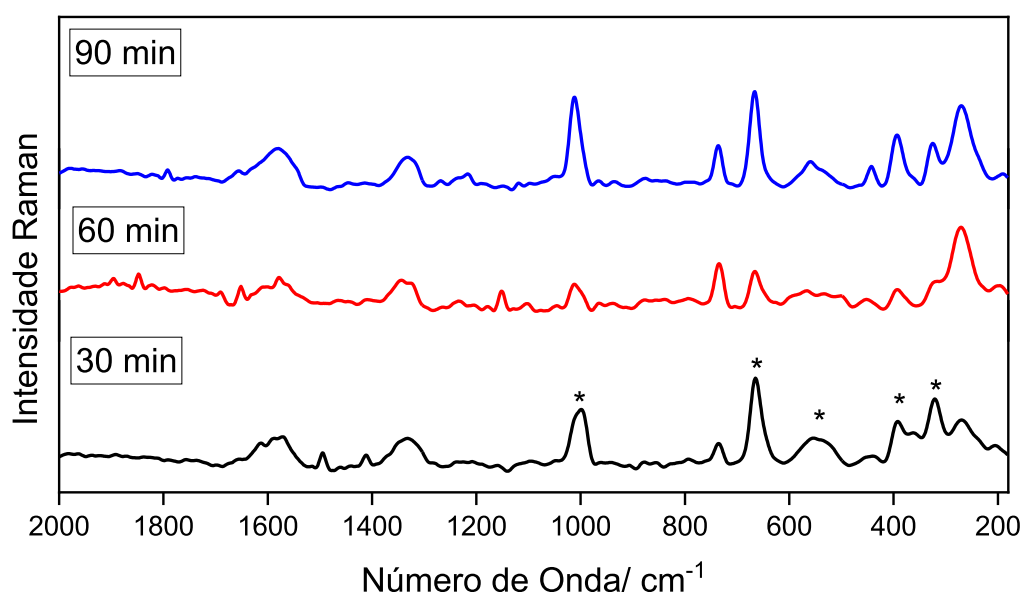
Essa ausência de sinal é o resultado da extensa clivagem das ligações duplas conjugadas do β -caroteno, levando à formação de produtos menores, não cromofóricos e possivelmente voláteis ou altamente fragmentados. A perda da estrutura polienica significa que a molécula não mais absorve na região visível. A exposição prolongada à UVC garante que o processo de degradação tenha atingido seu ponto final, com o β -caroteno completamente transformado (Adar, 2017; Cvetkovic; Markovic, 2008; Llewellyn *et al.*, 2020).

4.5.2.3 *L*-triptofano

A Fig. 37 demonstra visualmente a fotodegradação progressiva do *L*-triptofano sob irradiação UVC. No espectro correspondente a 30 minutos de irradiação UVC, observa-se o início da fotodegradação do *L*-triptofano. As bandas vibracionais características do

L-triptofano mostram uma diminuição inicial em intensidade. Este decaimento indica a quebra de ligações induzida pela radiação UVC, que atinge o anel indol, o principal cromóforo da molécula. Ainda parece surgir novas bandas quando comparada ao espectro anterior, o que sinaliza a formação de fotoprodutos. A sobreposição das bandas originais do L-triptofano com as bandas emergentes dos fotoprodutos pode começar a ser observada, resultando em um alargamento e possíveis deslocamentos das bandas (Asamoto; Kim, 2019; Chu; Li, 2006; Dreaden *et al.*, 2011; Kerwin; Remmele, 2007; Kumamoto *et al.*, 2011).

Figura 37 - Espectros SERS médio de L-triptofano em AuNPs sobre fragmento do meteorito NWA12965 após diferentes tempos de irradiação UVC. Obtido em 785 nm.



Nota: Região das bandas características do meteorito são assinaladas com asteriscos (*).

Fonte: elaborado pela autora (2025).

Após 60 minutos de irradiação, a fotodegradação do L-triptofano torna-se mais acentuada. As bandas características do L-triptofano continuam a diminuir significativamente em intensidade em comparação com o espectro de 30 minutos, confirmando sua degradação progressiva. A intensificação da irradiação UVC acelera a clivagem oxidativa do anel indol, e a interação com as AuNP continua a intensificar esses sinais. Neste estágio, as bandas se tornam menos resolvidas, tornando sua distinção mais desafiadora e indicando uma mistura de espécies. Vale ressaltar que as bandas características do meteorito estão presentes, mas não bem distintas (Batabyal;

Yeh, 2007; Chu; Li, 2006; Dreaden *et al.*, 2011; Kumamoto *et al.*, 2011; Silva *et al.*, 2015).

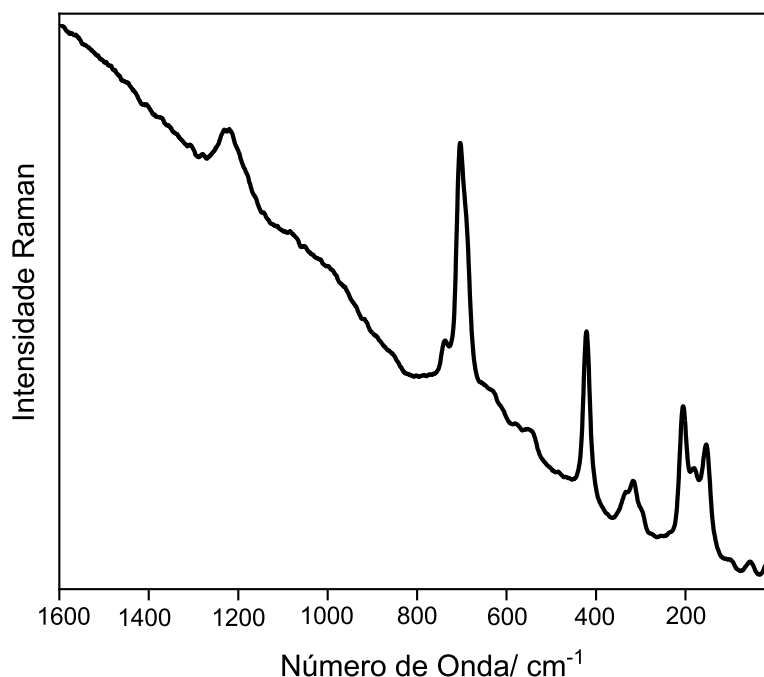
No espectro correspondente a 90 minutos de irradiação UVC, o L-triptofano está substancialmente degradado. As bandas características do L-triptofano se encontram significativamente diminuídas, porém as bandas de possíveis fotoprodutos tornam-se proeminentes e mais bem definidas, atingindo suas intensidades máximas observadas dentro deste intervalo de tempo.

Além disso, a irradiação prolongada pode levar não apenas à formação desses produtos primários, mas também a reações secundárias ou polimerização, o que pode resultar em bandas mais amplas e menos resolvidas, ou até mesmo em um deslocamento em direção a assinaturas de carbono mais amorfas (Dreaden *et al.*, 2011; Henry *et al.*, 2019; Kumamoto *et al.*, 2011; Scientific, 2013).

Portanto, a tendência geral de degradação do L-triptofano é uma redução na intensidade das bandas características que é esperada em todos os espectros à medida que o tempo de irradiação aumenta. Além disso, deslocamentos sutis nas posições das bandas ou o alargamento das bandas podem indicar mudanças no ambiente químico do L-triptofano restante ou a formação de uma mistura heterogênea de produtos de degradação (CHAO; Zhang, 2012; Dreaden *et al.*, 2011; Kumamoto *et al.*, 2011).

O espectro SERS após 5 horas (300 minutos) de irradiação UVC (Fig. 38) apresenta uma assinatura espectral drasticamente diferente em comparação com os espectros anteriores. As bandas características do L-triptofano, que eram proeminentes nos espectros de menor tempo de irradiação estão agora quase completamente ausentes. Isso indica uma fotodegradação quase total da molécula de L-triptofano após exposição prolongada à radiação UVC, indicando que a energia UVC foi suficiente para clivar as ligações do anel indol e fragmentar a molécula (Chuang; Chen, 2009; Li, Runze *et al.*, 2019; Middendorf; Aldrich; Baylor, 2000). A ausência das bandas do piroxênio indica recobrimento da superfície do meteorito com matéria orgânica entre outros possíveis produtos da fotodecomposição.

Figura 38 - Espectro SERS médio de L-triptofano em AuNPs sobre fragmento do meteorito NWA12965 após 5 horas de irradiação UVC. Obtido em 785 nm.



Fonte: elaborado pela autora (2025).

A natureza ampla e indistinta das bandas é altamente indicativa da formação de material carbonáceo amorfo ou matéria orgânica altamente desordenada, resultante da extensa quebra e subsequente condensação/polimerização do L-triptofano e de seus fotoprodutos iniciais sob irradiação UVC prolongada. Quaisquer deslocamentos de bandas que foram observados nos espectros anteriores foram substituídos por um alargamento e fusão generalizados, refletindo a perda de ordem estrutural e a formação de uma mistura complexa de fragmentos moleculares e polímeros. Isso pode ter ocorrido por foto-oxidação extrema, reações secundárias e polimerização, formação de carbono amorfo ou ser o impacto da eficiência do SERS gerando fluorescência (Chu; Li, 2006; Chuang; Chen, 2009; Ferrari; Robertson, 2000; Henry *et al.*, 2019; Lai *et al.*, 2016; Li, Runze *et al.*, 2019; Middendorf; Aldrich; Baylor, 2000; Scientific, 2013).

Em resumo, o uso da irradiação com UV mostrou uma forte fotodecomposição, para vários experimentos, indicando, muitas vezes, a ausência do sinal do próprio meteorito. Possivelmente, isso ocorreu pela formação de uma camada de matéria orgânica amorfa, inclusive em função dos experimentos terem sido realizados sob atmosfera ambiente não controlada (Sant'Ana; Santos; Temperini, 2004).

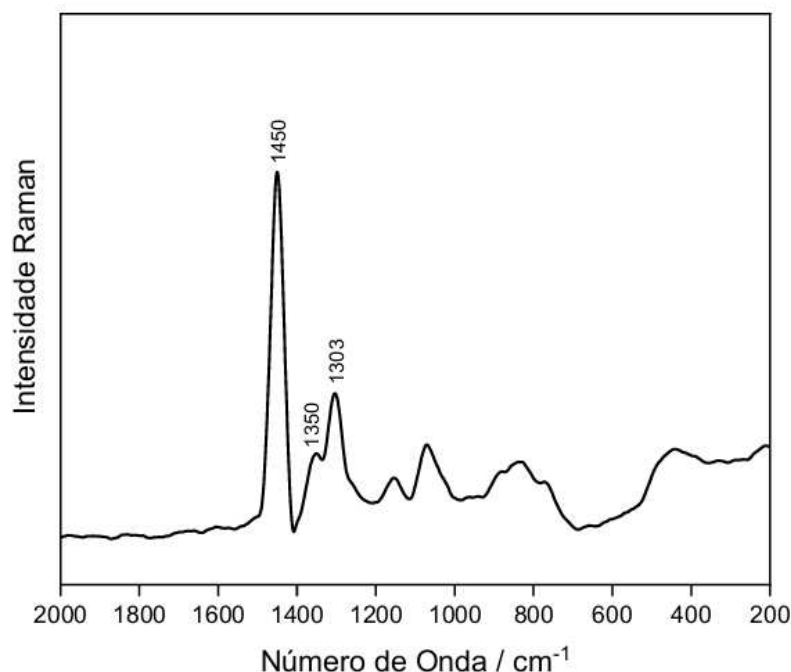
4.5.3 Pressão reduzida

Neste tópico, são apresentados os resultados espectroscópicos das biomoléculas sobre o meteorito após serem expostos a condições de baixa pressão. As exposições foram conduzidas em intervalos incrementais de 10 minutos (totalizando até 30 minutos). Contudo, é importante ressaltar que, a esse ponto, o fragmento do meteorito NWA12985 já havia sido limpo diversas vezes, o que pode ter causado alguma degradação no material.

Além disso, também se notou a presença persistente de uma banda larga em aproximadamente 1280 cm^{-1} em todos os espectros coletados sob condições de vácuo. Esta ocorrência levanta a hipótese de uma contaminação proveniente do óleo da bomba de vácuo utilizada no sistema experimental, que é consistente com o fenômeno conhecido de refluxo ou desgaseificação do óleo da bomba de vácuo para dentro da câmara de vácuo (uma assinatura clássica de contaminação de sistemas de vácuo), porque bombas de vácuo são conhecidas por liberar lentamente vapor de óleo para a câmara ao longo do tempo, o que pode estabelecer uma relação de causa e efeito para o fenômeno observado (Pennehrs, 2025).

Deste modo, a Fig. 39 mostra o espectro Raman do óleo da bomba utilizado na simulação de pressão reduzida, confirmando a presença de bandas próximas a 1300 cm^{-1} , como observado nos espectros da adenina, β -caroteno e L-triptofano de pressão reduzida. No entanto, a banda mais intensa em 1450 cm^{-1} não é intensificada nos espectros dos analitos sob pressão reduzida. Isto leva a outra hipótese de que a contaminação, representada por essa banda, é de carbono amorfo, com a banda D predominando fortemente sobre a banda G. A evolução da banda em 1280 cm^{-1} nesses espectros aponta para uma formação contínua com o tempo, levando à hipótese de que o próprio óleo pode ser uma fonte de carbono na superfície catalítica das nanopartículas para a formação de carbono amorfo. Novamente observa-se que o sinal do carbono amorfo é muito mais intenso na presença de AuNP.

Figura 39 - Espectro Raman do óleo da bomba do simulador de pressão reduzido. Linha de excitação: 1064 nm.



Fonte: elaborado pela autora (2025).

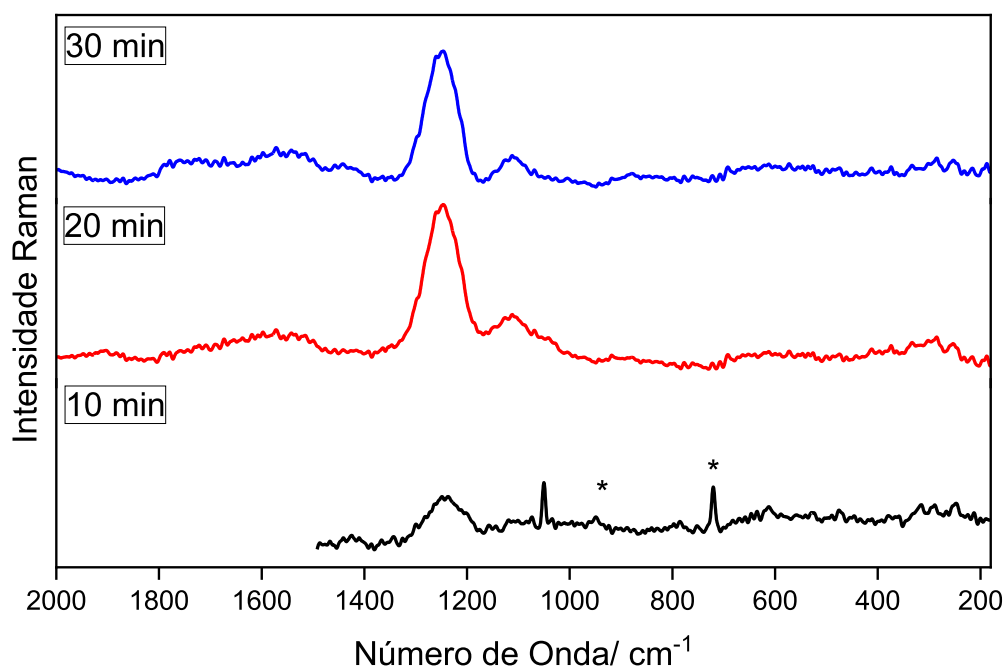
4.5.3.1 Adenina

A Fig. 40 mostra a evolução espectral da adenina sob a aplicação de pressão reduzida, com medições realizadas em intervalos cumulativos de 10, 20 e 30 minutos.

O espectro de 10 minutos representa a resposta inicial do sistema à redução de pressão aplicada. A observação inicial é que o espectro de 10 minutos, embora sob vácuo, exibe características de menor intensidade em comparação com os pontos de tempo subsequentes. Essa menor intensidade pode ser atribuída a uma adsorção inicial não tão favorável da adenina com as AgNP no meteorito, considerando a degradação prévia do material (Bianchi-Carvalho *et al.*, 2025; HORIBA Scientific, 2024).

Além disso, as bandas características do piroxênio estão de difícil visualização, sendo a mais resolvida em torno de 1050 cm^{-1} . Enquanto, a banda característica da adenina está facilmente visível, com sua banda em torno de 720 cm^{-1} , além de bandas menores que são mais difíceis de discernir devido ao ruído.

Figura 40 - Espectros SERS médio de adenina em AgNPs sobre fragmento do meteorito NWA12965 após diferentes tempos sob pressão. Obtido em 785 nm.



Nota: Os asteriscos (*) estão marcando regiões onde se esperam as bandas mais intensas SERS da adenina.

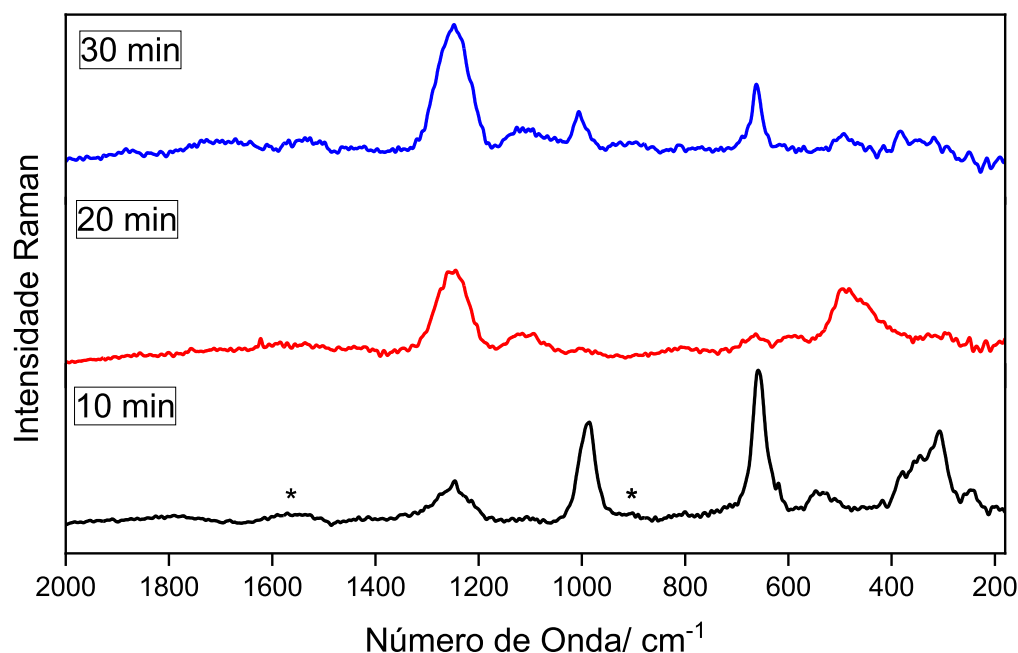
Fonte: elaborado pela autora (2025).

O espectro de 20 minutos exibe um aumento significativo na intensidade da banda em torno de 1200 cm^{-1} em comparação com o espectro de 10 minutos. A característica mais marcante é o aumento dramático na intensidade e resolução de uma banda proeminente que aparece em torno de 1250 cm^{-1} . Esta banda torna-se a característica dominante no espectro, sugerindo um modo vibracional intensificado ou induzido pela pressão. Além disso, a banda em torno de 720 cm^{-1} desaparece provavelmente por degradação da molécula. O espectro de 30 minutos mostra-se muito similar ao anterior. Portanto, é possível concluir que o espectro da adenina não se encontra visível (Bianchi-Carvalho *et al.*, 2025; Kamali *et al.*, 2025; Otto *et al.*, 1986; Zhou, Xuebing *et al.*, 2025).

4.5.3.2 β -caroteno

A Fig. 41 mostra espectros após a aplicação de pressão à amostra de forma sequencial e cumulativa.

Figura 41 - Espectros SERS médio de β -caroteno em AgNPs sobre fragmento do meteorito NWA12965 após diferentes tempos sob pressão. Obtido em 785 nm.



Nota: Os asteriscos (*) estão marcando regiões onde se esperam as bandas mais intensas SERS do β -caroteno.

Fonte: elaborado pela autora (2025).

No espectro coletado após 10 minutos de pressão observa-se algumas bandas do β -caroteno, como uma pequena em torno de 1160 cm^{-1} e 1550 cm^{-1} . Bandas subjacentes do piroxênio também são identificáveis (em torno de 1000 cm^{-1} , 670 cm^{-1} e na região de $200\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ (Kolasinac *et al.*, 2025; Meinhardt-Wollweber *et al.*, 2018; Verma *et al.*, 1984; Wang, Xiaobin *et al.*, 2021).

Ao comparar com o espectro de 20 minutos, observa-se uma mudança do padrão espectral, em que não é mais possível visualizar o padrão espectral do piroxênio. Um exame mais atento ainda revela deslocamentos sutis nas posições das bandas de β -caroteno (por exemplo, a banda de 1510 cm^{-1} parece ligeiramente deslocada para números de onda mais baixos ou alargada (Magdassi *et al.*, 2010; Mo *et al.*, 2019; Pilot *et al.*, 2019; Salas Sanabria; Hanson, 2024; Zhou, Guoliang *et al.*, 2025).

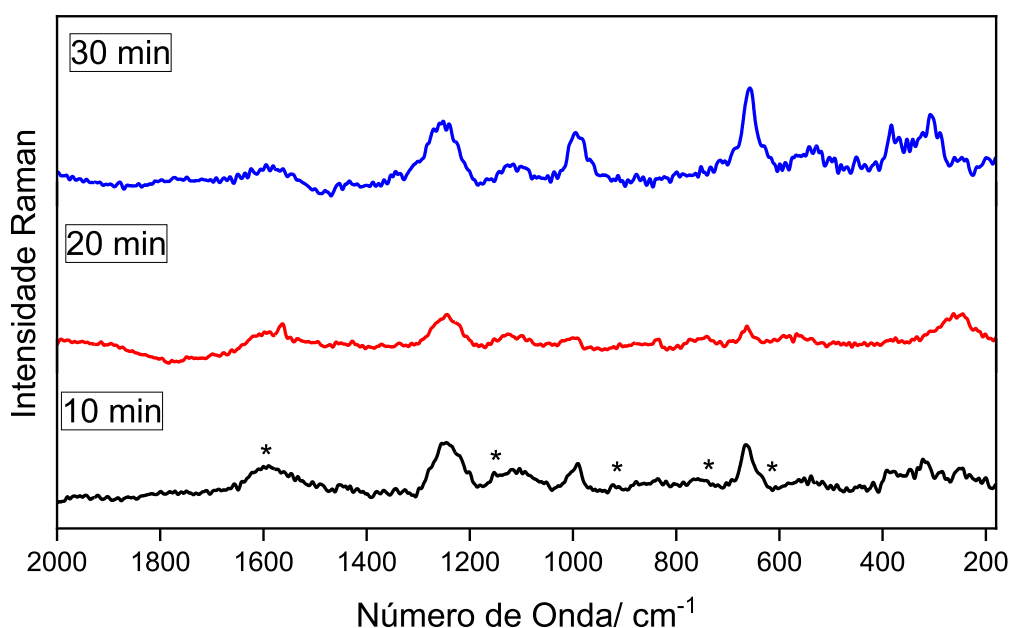
A análise do espectro de 30 minutos revela a continuação da tendência observada nos espectros anteriores, apesar de algumas bandas estarem mais distintas. As bandas em aproximadamente 1510 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} apresentam uma relação sinal-

ruído mais baixa. A banda em torno de $1200\text{-}1220\text{ cm}^{-1}$ parece relativamente mais bem resolvida no espectro de 30 minutos em comparação com os anteriores. As bandas do piroxênio permanecem visíveis, mesmo após um desaparecimento no espectro de 20 minutos, o que sugere resiliência à duração da pressão aplicada (Lu *et al.*, 2018; Maczka *et al.*, 2024; Mo *et al.*, 2019; Siavou *et al.*, 2025; Tschirner *et al.*, 2009).

4.5.3.3 L-triptofano

A Fig. 42 permite uma análise espectroscópica Raman detalhada do L-triptofano adsorvido em AuNP depositadas na superfície de um meteorito, submetido a pressão contínua por 10, 20 e 30 minutos.

Figura 42 - Espectros SERS médio de L-triptofano em AuNPs sobre fragmento do meteorito NWA12965 após diferentes tempos sob pressão. Obtido em 785 nm.



Nota: Os asteriscos (*) estão marcando regiões onde se esperam as bandas mais intensas SERS do L-triptofano.

Fonte: elaborado pela autora (2025)

No espectro obtido após 10 minutos de aplicação de pressão, observa-se bandas distintas que correspondem às vibrações características do anel indol do L-triptofano (em torno de 1560 cm^{-1}). Outras bandas, como as em torno de 1300 cm^{-1} , também

podem ser identificadas, apesar de sua menor clareza. Bandas menores na região abaixo de 1500 cm^{-1} também estão presentes, confirmando a presença do L-triptofano. A presença de bandas identificáveis do L-triptofano indica uma interação inicial entre a molécula e as AuNPs. As bandas características de minerais de meteorito estão fracas (Aldosari, 2022; Lai *et al.*, 2016; Szekeres; Kneipp, 2019).

Ao comparar o espectro de 20 minutos, observa-se uma diminuição na intensidade geral do sinal. É possível notar também deslocamentos das bandas. Algumas bandas parecem mais largas ou menos resolvidas, indicando o início de uma desordem estrutural ou uma distribuição mais ampla de ambientes moleculares (Adar, 2022).

O espectro de 30 minutos de pressão exhibe as mudanças mais abrangentes. A intensidade geral do sinal do meteorito atinge seu máximo. Enquanto as bandas do L-triptofano estão menos específicas, dificultando sua identificação.

5 CONCLUSÕES

Este trabalho investigou a estabilidade e a capacidade de detecção de biomoléculas em condições que simulam ambientes marcianos, empregando a espectroscopia SERS. A escolha dessa técnica foi crucial, dada a baixa intensidade intrínseca do sinal Raman de biomoléculas em concentrações reduzidas e em matrizes complexas como meteoritos, permitindo uma detecção com elevada sensibilidade. As biomoléculas foram adsorvidas em AuNPs ou AgNPs sobre fragmentos do meteorito NWA12965, e submetidas a irradiação UV (UVA/UVB e UVC) e a baixa pressão, mas antes disso era necessário avaliar cada um dos componentes do trabalho individualmente.

O mapeamento Raman da superfície do meteorito foi realizado com sucesso, tendo sido avaliadas ambas as faces, todas as heterogeneidades encontradas de acordo com as imagens obtidas no microscópio, antes e após a limpeza da superfície. Foi possível concluir que sua composição é majoritariamente piroxênio, ao comparar com bancos de dados na literatura.

Pode-se afirmar que o método de síntese de AgNP e AuNP empregado foi realizado com sucesso, observando-se a formação e estabilização das nanopartículas que vieram a ser utilizadas durante os experimentos SERS. O procedimento de obtenção dos espectros Raman das biomoléculas em fase sólida foi conduzido com sucesso, resultando nos espectros de referência para cada um dos compostos. Da mesma forma, a obtenção dos padrões espectrais SERS foram eficazes, validando a aplicação das nanopartículas sintetizadas. A obtenção dos espectros SERS das biomoléculas depositadas sobre o meteorito também foi bem-sucedida, fornecendo padrões espectrais SERS semelhantes.

Por fim, os espectros resultantes das simulações de ambientes marcianos foram obtidos, fornecendo evidências claras da degradação das biomoléculas sob as condições experimentais aplicadas de irradiação com ultravioleta. O uso da irradiação com UV mostrou uma forte fotodecomposição, para vários experimentos, indicando, muitas vezes, a ausência do sinal do próprio meteorito. Possivelmente, isso ocorreu pela formação de uma camada de matéria orgânica amorfa, inclusive em função dos experimentos terem sido realizados sob atmosfera ambiente não controlada. Sob pressão reduzida também foi observada a perda de sinal, provavelmente por dessorção das biomoléculas, além de contaminação da superfície.

Vale ressaltar que com base nos resultados que demonstram a degradação significativa das biomoléculas em ambientes simulados, a busca por bioassinaturas em locais como Marte poderia ser priorizada em seu subsolo, onde a proteção contra as condições extremas aumentaria a probabilidade de preservação. Essas sugestões podem ser inferidas dos resultados obtidos nesse trabalho.

REFERÊNCIAS

ADAR, Fran. Carotenoids—their resonance Raman spectra and how they can be helpful in characterizing a number of biological systems. [S. l.], 2017.

AERTS, Joost W. *et al.* Biota and biomolecules in extreme environments on Earth: Implications for life detection on Mars. **Life**. [S.l.]: MDPI AG., 13 out. 2014.

AGUNLOYE, Emmanuel *et al.* A model for the formation of gold nanoparticles in the citrate synthesis method. **Chemical Engineering Science** v. 191, p. 318–331, 14 dez. 2018.

AKSU, Zümriye; EREN, Ayşe Tuğba. Production of carotenoids by the isolated yeast of *Rhodotorula glutinis*. **Biochemical Engineering Journal** v. 35, n. 2, p. 107–113, 15 jul. 2007.

ALDOSARI, Fahad M.M. Characterization of Labeled Gold Nanoparticles for Surface-Enhanced Raman Scattering. **Molecules** v. 27, n. 3, 1 fev. 2022.

ALIAGA, A. E. *et al.* Surface-enhanced Raman scattering study of L-tryptophan. **Journal of Raman Spectroscopy** v. 40, n. 2, p. 164–169, 2009.

ANAN'EVA, M. V. *et al.* Absorption Spectra of Gold Nanoparticle Suspensions. **Russian Physics Journal** v. 60, n. 10, p. 1651–1658, 1 fev. 2018.

ANDREWS, David L. **Encyclopedia of applied spectroscopy**. [S.l.]: Wiley-VCH, 2009.

ANDRONIE, Luisa *et al.* DL-Tryptophan Monitored by Surface-Enhanced Raman Scattering. **Bulletin UASVM Animal Science and Biotechnologies** v. 71, n. 1, p. 7–8, 2014.

ARAMENDIA, J. *et al.* A new semi-quantitative Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) method for detection of maleimide (2,5-pyrroledione) with potential application to astrobiology. **Geoscience Frontiers** v. 12, n. 5, 1 set. 2021.

ASAMOTO, Dee Ann K.; KIM, Judy E. UV Resonance Raman Spectroscopy as a Tool to Probe Membrane Protein Structure and Dynamics. **Methods in Molecular Biology**. [S.l.]: Humana Press Inc., 2019. 2003 v. p. 327–349.

ASIF, Muhammad *et al.* Green Synthesis of Silver Nanoparticles (AgNPs), Structural Characterization, and their Antibacterial Potential. **Dose-Response** v. 20, n. 1, 11 abr. 2022.

ASTROBIOLOGIA: **uma ciência emergente** [livro eletrônico]. Organização: Douglas Galante; Evandro Pereira da Silva; Fabio Rodrigues; Jorge E. Horvath; Marcio G. B. de Avellar. São Paulo: Tikinet Edição; IAG/USP, 2016.

BAQUÉ. Mickael *et al.* Frédéric Foucher 15. Pascale Ehrenfreund [S.l.: s.n.], 2022. Disponível em: <https://www.science.org>. Acesso em: 3 ago. 2025.

BARBERES, Gabriel A *et al.* Assessing Thermal Maturity of the Pendência Formation (Potiguar Basin) Using Vitrinite Reflectance and Raman Spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, 2025.

BATABYAL, Dipanwita; YEH, Syun Ru. Human tryptophan dioxygenase: A comparison to indoleamine 2,3-dioxygenase. **Journal of the American Chemical Society** v. 129, n. 50, p. 15690–15701, 19 dez. 2007.

BECHGAARD, Tobias K. *et al.* Structure of MgO/CaO sodium aluminosilicate glasses: Raman spectroscopy study. **Journal of Non-Crystalline Solids** v. 470, p. 145–151, 15 ago. 2017.

BELLMARINE, Stephanie; SCHNELLEBAECHER, Alisa; ZIMMER, Aline. *Reactivity and degradation products of tryptophan in solution and proteins*. **Free Radical Biology and Medicine**. [S.l.]: Elsevier Inc., 20 nov. 2020

BIANCHI-CARVALHO, Isabela *et al.* Influence of Sample Preparation on SERS Signal. **Chemosensors** v. 13, n. 1, 1 jan. 2025.

BLACKIE, Evan J.; LE RU, Eric C.; ETCHEGOIN, Pablo G. Single-molecule surface-enhanced raman spectroscopy of nonresonant molecules. **Journal of the American Chemical Society** v. 131, n. 40, p. 14466–14472, 14 out. 2009.

BLUMBERG, Baruch S. Focus Paper The NASA Astrobiology Institute: Early History and Organization. **ASTROBIOLOGY** [S.l.: s.n.], 2003.

BONNET, Jacques *et al.* Chain and conformation stability of solid-state DNA: Implications for room temperature storage. **Nucleic Acids Research** v. 38, n. 5, p. 1531–1546, 7 dez. 2009.

BORG, Lars; DRAKE, Michael J. *A review of meteorite evidence for the timing of magmatism and of surface or near-surface liquid water on Mars*. **Journal of Geophysical Research: Planets**. [S.l.]: American Geophysical Union., 20 dez. 2005.

BOWDEN, Stephen A. *et al.* The use of surface-enhanced raman scattering for detecting molecular evidence of life in rocks, sediments, and sedimentary deposits. **Astrobiology** v. 10, n. 6, p. 629–641, 1 ago. 2010.

BRANDÃO-LIMA, Luciano C. *et al.* Clay mineral minerals as a strategy for biomolecule incorporation: Amino acids approach. **Materials** v. 15, n. 1, 1 jan. 2022.

BRASIL, André M. *et al.* Organic compounds and their preservation on Mars. **Astrobiology**, v. 19, n. 4, p. 503-529, abr. 2019.

BRAWER, Steven A; WHITE, William B. RAMAN SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF THE STRUCTURE OF SILICATE GLASSES (II). SODA ALKALINE EARTH-ALUMINA TERNARY AND QUATERNARY GLASSES. **Journal of Non-Crystalline Solids** [S.l.: s.n.], 1977.

BURNS RG. Mineralogical applications of crystal field theory. **Cambridge university press**; 1993 Sep 16.

BURNS. Roger G. Spectral mineralogy of terrestrial planets: scanning their surfaces remotely. **Mineral. Mag** [S.l.]: Mineralogical Society, 1979.

CAMPBELL. Dean J; XIA. Younan; BELBRUNO. Joseph J. **Journal of Chemical Education** 91 Downloaded via UNIV FED DE JUIZ DE FORA on April 30. [S.l.]: UTC, 2007.

CAPORALI, Stefano *et al.* SERS investigation of possible extraterrestrial life traces: Experimental adsorption of adenine on a Martian meteorite. **Meteoritics and Planetary Science** v. 47, n. 5, p. 853–860, 2012.

CARDARELLI, John J.; ULSH, Brant A. It is time to move beyond the linear no-threshold theory for low-dose radiation protection. **Dose-Response** v. 16, n. 3, 1 jul. 2018.

CARVALHO. Débora Gonçalves. ESTUDO DA VIABILIDADE DO USO DA ESPECTROSCOPIA RAMAN PARA DETECÇÃO E MONITORAMENTO DE CAROTENOIDES EM POLPA DE *Bunchosia glandulifera*. [S.l: s.n.], 2018.

CATALÁN, Javier. The first UV absorption band of l-tryptophan is not due to two simultaneous orthogonal electronic transitions differing in the dipole moment. **Physical Chemistry Chemical Physics** v. 18, n. 22, p. 15170–15176, 2016.

CATLING, David C.; KASTING, James F. Atmospheric evolution on inhabited and lifeless worlds. **Cambridge**: Cambridge University Press, 2017.

CHAN, Tzu Yi *et al.* SERS Detection of Biomolecules by Highly Sensitive and Reproducible Raman-Enhancing Nanoparticle Array. **Nanoscale Research Letters** v. 12, 2017.

CHANG, Boxue *et al.* Identification, Geographical Traceability, and Thermal Oxidation and Photodegradation Studies of Camellia Oil Based on Raman Spectroscopy. **Molecules** v. 30, n. 11, p. 2473, 5 jun. 2025a..

CHAO, Yuanqing; ZHANG, Tong. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) revealing chemical variation during biofilm formation: From initial attachment to mature biofilm. **Analytical and Bioanalytical Chemistry** v. 404, n. 5, p. 1465–1475, set. 2012.

CHOI, Charles Q. Water on Mars: The Story So Far. NASA Astrobiology, 2016. Disponível em: <https://astrobiology.nasa.gov/news/water-on-mars-the-story-so-far/>. Acesso em: 3 ago. 2025.

CHU, Paul K.; LI, Liuhe. Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films. **Materials Chemistry and Physics** v. 96, n. 2–3, p. 253–277, 10 abr. 2006.

CHUANG, Chi Hung; CHEN, Yit Tsong. Raman scattering of L-tryptophan enhanced by surface plasmon of silver nanoparticles: Vibrational assignment and structural determination. **Journal of Raman Spectroscopy** v. 40, n. 2, p. 150–156, 2009.

CIALLA, Dana *et al.* SERS-based detection of biomolecules. **Nanophotonics** v. 3, n. 6, p. 383–411, 1 dez. 2014.

CINTĂ PINZARU, S. *et al.* New SERS feature of β -carotene: Consequences for quantitative SERS analysis. **Journal of Raman Spectroscopy** v. 46, n. 7, p. 597–604, 1 jul. 2015.

COLOMA, Leire *et al.* Analysis and interpretation of organic compounds in Martian meteorites with Raman imaging and chemometrics. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy** v. 338, 5 out. 2025.

CREIGHTON, J. Alan; BLATCHFORD, Christopher G.; ALBRECHT, M. Grant. Plasma resonance enhancement of Raman scattering by pyridine adsorbed on silver or gold sol particles of size comparable to the excitation wavelength. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics** v. 75, p. 790–798, 1979.

CVETKOVIĆ, Dragan; MARKOVIĆ, Dejan. Stability of carotenoids toward UV-irradiation in hexane solution. **Journal of the Serbian Chemical Society** v. 73, n. 1, p. 15–27, 2008.

DADOSH, Tali. Synthesis of uniform silver nanoparticles with a controllable size. **Materials Letters** v. 63, n. 26, p. 2236–2238, 31 out. 2009.

D'AMICO, Francesco *et al.* Oxidative damage in DNA bases revealed by UV resonant Raman spectroscopy. **Analyst** v. 140, n. 5, p. 1477–1485, 7 mar. 2015.

DAFONSECA, Bruno Guilherme; COSTA, Luiz Antônio Sodré; SANT'ANA, Antonio Carlos. Insights of adsorption mechanisms of Trp-peptides on plasmonic surfaces by SERS. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy** v. 190, p. 383–391, 5 fev. 2018.

DARTNELL, Lewis R.; PATEL, Manish R. Degradation of microbial fluorescence biosignatures by solar ultraviolet radiation on Mars. **International Journal of Astrobiology** v. 13, n. 2, p. 112–123, abr. 2014.

DAS, Ruchita S.; AGRAWAL, Y. K. *Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications*. **Vibrational Spectroscopy**. [S.l.: s.n.], nov. 2011.

DE GELDER, Joke *et al.* Reference database of Raman spectra of biological molecules. **Journal of Raman Spectroscopy** v. 38, n. 9, p. 1133–1147, 2007.

DE OLIVEIRA, Vanessa E. *et al.* Carotenes and carotenoids in natural biological samples: A Raman spectroscopic analysis. **Journal of Raman Spectroscopy** v. 41, n. 6, p. 642–650, 2010.

DERAEDT, Christophe *et al.* Sodium borohydride stabilizes very active gold nanoparticle catalysts. **Chemical Communications** v. 50, n. 91, p. 14194–14196, 21 out. 2014.

DOBRIJEVIC, Daisy; HOWELL, Elizabeth; SHARP, Tim. Mars' atmosphere: Facts about composition and climate. **Space.com**, 17 set. 2023. Disponível em: <https://www.space.com/16903-mars-atmosphere-climate-weather.html>. Acesso em: 23 jun. 2025.

DORIA, Gonalo *et al.* Noble metal nanoparticles for biosensing applications. **Sensors** v. 12, n. 2, p. 1657–1687, fev. 2012.

DREADEN, Tina M. *et al.* N-formylkynurenine as a marker of high light stress in photosynthesis. **Journal of Biological Chemistry** v. 286, n. 25, p. 22632–22641, 24 jun. 2011.

EDINBURGH INSTRUMENTS. Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS). [S. l.], [2025]. Disponível em: <https://www.edinst.com/resource/surfaced-enhanced-raman-scattering-sers/>. Acesso em: 16 jun. 2025.

ERTEM, G. *et al.* Shielding biomolecules from effects of radiation by Mars analogue minerals and soils. **International Journal of Astrobiology** v. 16, n. 3, p. 280–285, 1 jul. 2017.

ESA. Facts about Mars. [S. l.], 10 jul. 2023. Disponível em: https://www.esa.int/Science_Exploration/Space_Science/Mars_Express/Facts_about_Mars. Acesso em: 23 jun. 2025.

EUROFINS. Carotenoids: What They Are and Why They Are Challenging to Formulate with? [S. l.], 1 mar. 2024. Disponível em: <https://www.eurofinsus.com/food-testing/resources/carotenoids-what-they-are-and-why-they-are-challenging-to-formulate-with/>. Acesso em: 23 jun. 2025.

FAGLIARONE, Claudia *et al.* Biomarker Preservation and Survivability Under Extreme Dryness and Mars-Like UV Flux of a Desert Cyanobacterium Capable of Trehalose and Sucrose Accumulation. **Frontiers in Astronomy and Space Sciences** v. 7, 14 jul. 2020.

FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review B**, v. 61, n. 20, p. 14095-14107, 15 maio 2000.

FLEISCHMANN, M.; HENDRA, P. J.; McQUILLAN, A. J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. **Chemical Physics Letters**, v. 26, n. 2, p. 163-166, 15 maio 1974.

FORNARO, Teresa *et al.* UV Irradiation and Near Infrared Characterization of Laboratory Mars Soil Analog Samples. **Frontiers in Astronomy and Space Sciences** v. 7, 18 nov. 2020.

FORNARO, Teresa *et al.* UV irradiation of biomarkers adsorbed on minerals under Martian-like conditions: Hints for life detection on Mars. **Icarus** v. 313, p. 38–60, 1 out. 2018.

FRANK, Harry A.; CHRISTENSEN, Ronald L. Excited Electronic States and the Photochemistry and Photophysics of Carotenoids. In: BRITTON, G.; LIAAEN JENSEN, S.; PFANDER, H. (ed.). **The Carotenoids**, Vol. 4: Natural Functions. Basle: Birkhäuser Verlag, 2008. p. 167-188.

FREDERICK, John E. Principles of atmospheric science. **Burlington**: Jones & Bartlett Learning, 2008.

GARVIE, Laurence A.J.; BUSECK, Peter R. Nanosized carbon-rich grains in carbonaceous chondrite meteorites. **Earth and Planetary Science Letters** v. 224, n. 3–4, p. 431–439, 15 ago. 2004.

GONZALEZ-PRADAS, E. *et al.* Adsorption of β -Carotene from acetone solution on natural and chemically modified bentonite. **Materials Chemistry and Physics** v. 27, n. 3, p. 307–319, 1991.

GÜHLKE, Marina; HEINER, Zsuzsanna; KNEIPP, Janina. Surface-Enhanced Raman and Surface-Enhanced Hyper-Raman Scattering of Thiol-Functionalized Carotene. **Journal of Physical Chemistry C** v. 120, n. 37, p. 20702–20709, 22 set. 2016.

GYOLLAI, Ildiko *et al.* Raman–Infrared Spectral Correlation of an Artificially Space-Weathered Carbonaceous Chondrite Meteorite. **Minerals** v. 14, n. 3, 1 mar. 2024.

HAMMUD, Hassan H. *et al.* Solvent effect on the absorption and fluorescence emission spectra of some purine derivatives: Spectrofluorometric quantitative studies. **Journal of Solution Chemistry** v. 37, n. 7, p. 895–917, jul. 2008.

HASSLER, Donald M. *et al.* Mars' Surface Radiation Environment Measured with the Mars Science Laboratory's Curiosity Rover. **Science**, v. 343, n. 6169, p. 1244797, 24 jan. 2014.

HECK, Philipp R. *et al.* Best practices for the use of meteorite names in publications. **Meteoritics and Planetary Science**. [S.l.]: University of Arkansas., 1 jul. 2019

HENRY, D. G. *et al.* A rapid method for determining organic matter maturity using Raman spectroscopy: Application to Carboniferous organic-rich mudstones and coals. **International Journal of Coal Geology** v. 203, p. 87–98, 2 fev. 2019.

HINRICHS, Ruth; VASCONCELLOS, Marcos A. Z. Capítulo 10: Espectroscopia Micro-Raman. In: HINRICHS, Ruth; VASCONCELLOS, Marcos A. Z. **Raman em nanociência e biociências**. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 2011. p. 195-214.

HIPPER, Elena *et al.* Photo-Oxidation of Therapeutic Protein Formulations: From Radical Formation to Analytical Techniques. **Pharmaceutics**. [S.l.]: MDPI., 1 jan. 2022.

HOLZE, Rudolf. Fundamentals and applications of near infrared spectroscopy in spectroelectrochemistry. **Journal of Solid State Electrochemistry** v. 8, n. 12, p. 982–997, nov. 2004.

HOOIJSCHUUR, Jan Hein *et al.* Raman spectroscopy for future planetary exploration: Photodegradation, self-absorption and quantification of carotenoids in microorganisms and mineral matrices. **Journal of Raman Spectroscopy** v. 46, n. 10, p. 856–862, 1 out. 2015.

HORIBA SCIENTIFIC. Derivation of Physical Parameters from Raman Spectra of Hard Carbon Films. [S.l.], 2013.

HORIBA SCIENTIFIC. Raman spectroscopy for geological materials analysis. [S.l.], 2011. 4 p. (**Raman Application Note**, Geology 01).

HORIBA SCIENTIFIC. What is Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)?. 2024. Disponível em: <https://www.horiba.com/sgp/scientific/technologies/raman-imaging-and-spectroscopy/raman-explained-faq/what-is-surface-enhanced-raman-scattering-sers/>. Acesso em: 16 jun. 2025.

HUIDOBRO, Jennifer *et al.* Geochemical Characterization of the NWA 11273 Lunar Meteorite Using Nondestructive Analytical Techniques: Original, Shocked, and Alteration Mineral Phases. **ACS Earth and Space Chemistry** v. 5, n. 6, p. 1333–1342, 17 jun. 2021.

ICRP. Annals of the ICRP Published on behalf of the International Commission on Radiological Protection. [S.l: s.n.], 2007.

IGLESIAS-GROTH, Susana; CATALDO, Franco. Integrated Molar Absorptivity of Mid- And Far-Infrared Spectra of Glycine and Other Selected Amino Acids. **Astrobiology** v. 21, n. 5, p. 526–540, 1 maio 2021.

ISLAM, Md Sherajul *et al.* Deconvolution of Raman spectra of disordered monolayer graphene: an approach to probe the phonon modes. **Bulletin of Materials Science** v. 42, n. 4, 1 ago. 2019.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA (Brasil). **Mapas**. [S. l.], [2025]. Disponível em: <https://mapas.inmet.gov.br/#>. Acesso em: 27 jun. 2025.

IVANDA, M. et al. Low wavenumber Raman scattering of nanoparticles and nanocomposite materials. **Journal of Raman Spectroscopy** v. 38, n. 6, p. 647–659, 2007.

IVANOV, A. V.; YAROSHEVSKIY, A. A.; IVANOVA, M. A. Meteorite Minerals. **Geochemistry International** v. 57, n. 8, p. 931–939, 1 ago. 2019.

JAAKONAH, Iina *et al.* Pressure sensor for the Mars 2020 Perseverance rover. **Planetary and Space Science** v. 239, 1 dez. 2023.

JAVOID, Huraiza *et al.* Adsorption Conformations, Chemical Enhancements, and Band Broadening Effects in the Surface-Enhanced Raman Spectra of Benzyl Mercaptan and Its Derivatives Adsorbed on Silver: A Density Functional Theory Study. **The Journal of Physical Chemistry C**, 11 jun. 2025.

JEHLIČKA, Jan *et al.* Potential and limits of Raman spectroscopy for carotenoid detection in microorganisms: Implications for astrobiology. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences** v. 372, n. 2030, 1 dez. 2014.

KAMALI, K. *et al.* Pressure effects on the surface enhanced Raman spectroscopy of a ZIF-67/R6G system. **Nanoscale**, 2025.

KANDAKKATHARA, Archana; UTKIN, Ilya; FEDOSEJEVS, Robert. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) detection of low concentrations of tryptophan amino acid in silver colloid. **Applied Spectroscopy** v. 65, n. 5, p. 507–513, maio 2011.

KARCZEMSKA, A. *et al.* Raman spectroscopy studies of meteoritic diamonds. **Diamond and Related Materials** v. 16, n. 4-7 SPEC. ISS., p. 781–783, abr. 2007.

KATHIRVEL, Priya *et al.* Resonance Raman monitoring of lipid oxidation in muscle foods. **International Journal of Food Science and Technology** v. 43, n. 11, p. 2095–2099, nov. 2008.

KERWIN, Bruce A.; REMMELE, Richard L. Protect from light: Photodegradation and protein biologics. **Journal of Pharmaceutical Sciences** v. 96, n. 6, p. 1468–1479, 2007.

Key Steps in Method Development for ICP-MS/MS Influence of Bulk Density on NIR Measurements of Cement Raw Materials Effects of Intercorrelation in Discrete-Wavelength Chemometric Calibrations Using Handheld LIBS for Recognition of Meteorites in the Field Interpretation of the Raman Spectra of Proteins Elemental Analysis of a Nickel-Based Alloy Using XRF Spectroscopy. [S.l: s.n.], 2022. Disponível em: www.analytik-jena.us.

KHAN, R. U. A.; SILVA, S. R. P. A review of the effects of carbon self-implantation into amorphous carbon. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 45, n. 13, p. 133001, 13 mar. 2012.

KHOO, Hock Eng *et al.* Carotenoids and their isomers: Color pigments in fruits and vegetables. **Molecules**. [S.l: s.n.], fev. 2011

KIM, Jinhyun *et al.* Nicotinamide adenine dinucleotide as a photocatalyst. **Sci. Adv** [S.l: s.n.], 2019.

KLEIN C, DUTROW B. Manual of mineral science. **John Wiley & Sons**; 2007 Feb 20.

KOEHLER, Inga. **Geoscientific Raman applications**. 2023. Disponível em: <https://opticsblog.bruker.com/geoscientific-raman-applications/>. Acesso em: 16 jun. 2025.

KOGA, Toshiki *et al.* Compound-Specific Carbon and Nitrogen Isotopic Analyses of Underivatized Pyrimidine and Purine Nucleobases. **ACS Earth and Space Chemistry**, 2025.

KOLAŠINAC, Stefan M. *et al.* Raman Spectroscopy in the Characterization of Food Carotenoids: Challenges and Prospects. **Foods**. [S.l.]: Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), 1 mar. 2025.

KOLB, C. *et al.* An ultraviolet simulator for the incident Martian surface radiation and its applications. **International Journal of Astrobiology** v. 4, n. 3–4, p. 241–249, 2005.

KUMAMOTO, Yasuaki *et al.* OCIS codes: (300.6450) Spectroscopy, Raman; (300.6540) Spectroscopy, ultraviolet; (350.1820) Damage; (170.1530) Cell analysis; (170.5660) **Raman spectroscopy**. [S.l.: s.n.], 2011.

KUMAR, Shivam. Spectroscopic Study of β -Carotene. **International Journal for Multidisciplinary Research (IJFMR)**, v. 2024, n. 2, p. 1-44, 2024.

KUNDU, J. *et al.* Adenine-and adenosine monophosphate (AMP)-gold binding interactions studied by surface-enhanced raman and infrared spectroscopies. **Journal of Physical Chemistry C** v. 113, n. 32, p. 14390–14397, 13 ago. 2009.

LAFUENTE, Barbara *et al.* The power of databases: The RRUFF project. **Highlights in Mineralogy**, v. 3, p. 1-30, 2015. Disponível em: https://www.rruff.info/rruff-downloads-rruff_database-book/LaFu-15.pdf. Acesso em: 4 ago. 2025.

LAI, Chih Wei *et al.* Raman scattering and red fluorescence in the photochemical transformation of dry tryptophan particles. **Optics Express** v. 24, n. 11, p. 11654, 30 maio 2016.

LAMBERT, S.; SCHMIDT, J.; WEINBRUCH, S. Raman spectroscopy of Martian meteorites. In: LUNAR AND PLANETARY SCIENCE CONFERENCE, 35., 2004, Houston. **Abstracts of Papers**. Houston: Lunar and Planetary Institute, 2004. Abstract no. 1537.

LE RU, Eric C.; ETCHEGOIN, Pablo G.. Principles of surface-enhanced Raman spectroscopy: and related plasmonic effects. [S.l.]: **Elsevier**, 2009. 663 p. 1st ed.

LEAVER, I. H.; LENNOX, F. G. STUDIES ON THE PHOTO DEGRADATION OF TRYPTOPHAN. **Photochemistry and Photobiology** v. 4, n. 3, p. 491–497, 1965.

LI, Mingshan *et al.* Adenine detection by photonic crystal fiber based surface enhanced Raman scattering probe. 29 nov. 2007, [S.l.]: **SPIE**, 29 nov. 2007. p.683802. 9780819470133.

LI, Na *et al.* Fabrication of Vertically Aligned ZnO Nanorods Modified with Dense Silver Nanoparticles as Effective SERS Substrates. **Chemosensors** v. 11, n. 4, 1 abr. 2023.

LI, Runze *et al.* A tryptophan synchronous and normal fluorescence study on bacteria inactivation mechanism. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America** v. 116, n. 38, p. 18822–18826, 17 set. 2019.

LLEWELLYN, Carole A. *et al.* Synthesis, Regulation and Degradation of Carotenoids Under Low Level UV-B Radiation in the Filamentous Cyanobacterium *Chlorogloeopsis fritschii* PCC 6912. **Frontiers in Microbiology** v. 11, 12 fev. 2020.

LU, Luyao *et al.* Resonance Raman scattering of β -carotene solution excited by visible laser beams into second singlet state. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology** v. 179, p. 18–22, 1 fev. 2018.

MAĆZKA, Mirosław *et al.* Temperature- and Pressure-Dependent Raman and Photoluminescence Studies of Corrugated Imidazolium-Methylhydrazinium Lead Bromide. **Journal of Physical Chemistry C** v. 128, n. 21, p. 8698–8707, 30 maio 2024.

MAGDASSI, Shlomo *et al.* Triggering the sintering of silver nanoparticles at room temperature. **ACS Nano** v. 4, n. 4, p. 1943–1948, 27 abr. 2010.

MALAREWICZ, Virgile *et al.* Raman spectroscopy investigations of the Martian regolith breccia Northwest Africa 7533: A support to in situ Raman spectroscopy on Mars. **Journal of Raman Spectroscopy** v. 54, n. 7, p. 748–768, 1 jul. 2023.

MARSHALL, Craig P.; MARSHALL, Alison Olcott. The potential of Raman spectroscopy for the analysis of diagenetically transformed carotenoids. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences** v. 368, n. 1922, p. 3137–3144, 13 jul. 2010.

MAYER, Kathryn M.; HAFNER, Jason H. *Localized surface plasmon resonance sensors*. **Chemical Reviews**. [S.l: s.n.], 8 jun. 2011.

MCKENNA-LAWLOR, Susan *et al.* Overview of energetic particle hazards during prospective manned missions to Mars. **Planetary and Space Science** v. 63–64, p. 123–132, abr. 2012.

MEINHARDT-WOLLWEBER, Merve *et al.* Absorption and resonance Raman characteristics of β -carotene in water-ethanol mixtures, emulsion and hydrogel. **AIP Advances** v. 8, n. 5, 1 maio 2018.

MERK, Virginia *et al.* pH-Dependent Flavin Adenine Dinucleotide and Nicotinamide Adenine Dinucleotide Ultraviolet Resonance Raman (UVR) Spectra at Intracellular Concentration. **Applied Spectroscopy** v. 75, n. 8, p. 994–1002, 1 ago. 2021.

MICHELLE GALLO. Tamires. IMPLICAÇÕES DA RESILIÊNCIA DE BIOMOLÉCULAS E EFEITOS DE SUBSTRATO EM AMBIENTES PLANETÁRIOS SIMULADOS DE ALTA RADIAÇÃO PARA A DETECÇÃO DE BIOASSINATURAS ESPECTROSCÓPICAS. [S.l: s.n.], 2016.

MIDDENDORF, T. R.; ALDRICH, R. W.; BAYLOR, D. A. Modification of cyclic nucleotide-gated ion channels by ultraviolet light. **Journal of General Physiology** v. 116, n. 2, p. 227–252, 2000.

MITRA, Ratul; BHATTACHARYA, Sumanta. Inhibition in binding between fullerene and a bisporphyrin in presence of silver nanoparticles in solution: UV-Vis, DLS, SEM and TEM studies. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy** v. 114, p. 11–18, 2013.

MO, Lixin *et al.* Silver nanoparticles based ink with moderate sintering in flexible and printed electronics. **International Journal of Molecular Sciences** v. 20, n. 9, 1 maio 2019.

MOVASAGHI, Zanyar; REHMAN, Shazza; REHMAN, Ihtesham U. Raman spectroscopy of biological tissues. **Applied Spectroscopy Reviews**. [S.l.: s.n.], set. 2007.

MULVANEY, Paul. Surface Plasmon Spectroscopy of Nanosized Metal Particles. [S.l.: s.n.], 1996.

NAKAMURA, Shingo *et al.* Ultraviolet irradiation enhances the microbicidal activity of silver nanoparticles by hydroxyl radicals. **International Journal of Molecular Sciences** v. 21, n. 9, 1 maio 2020.

NASA. All About Mars. [S. l.], 2 ago. 2023c. Disponível em: <https://spaceplace.nasa.gov/all-about-mars/en/>. Acesso em: 23 jun. 2025.

NASA. Key Building Block for Organic Molecules Discovered in Meteorites. [S. l.], 7 nov. 2023a. Disponível em: <https://www.nasa.gov/solar-system/key-building-block-for-organic-molecules-discovered-in-meteorites/>. Acesso em: 23 jun. 2025.

NASA. Mars. [S. l.], 13 maio 2024. Disponível em: <https://science.nasa.gov/mars/facts/>. Acesso em: 23 jun. 2025.

NASA. What Is Mars? (Grades K-4). [S. l.], 27 out. 2023b. Disponível em: <https://www.nasa.gov/learning-resources/for-kids-and-students/what-is-mars-grades-k-4/>. Acesso em: 23 jun. 2025.

NASCIMENTO-DIAS, Bruno. Aplicação da espectroscopia Raman na identificação de olivinas em meteoritos. **Journal of Experimental Techniques and Instrumentation** v. 4, n. 2, p. 21–28, 14 abr. 2021.

NERGUI, Navchtsetseg *et al.* Dependence of Adenine Raman Spectrum on Excitation Laser Wavelength: Comparison between Experiment and Theoretical Simulations. **Journal of Physical Chemistry A** v. 120, n. 41, p. 8114–8122, 20 out. 2016.

NESPOLO, Massimo; STOEGER, Berthold. Groupoid Analysis of Pyroxenes. **Crystal Research and Technology** v. 59, n. 1, 1 jan. 2024.

NIKALYTE. How SERS Differs From Raman Spectroscopy. [S. l.], [2025]. Disponível em: <https://www.nikalyte.com/how-sers-differs-from-raman-spectroscopy/>. Acesso em: 16 jun. 2025.

NOBLET, Audrey *et al.* The PROCESS experiment: Amino and carboxylic acids under mars-like surface UV radiation conditions in low-earth orbit. **Astrobiology** v. 12, n. 5, p. 436–444, 1 maio 2012.

NORMAN, Kristen E.; NYMEYER, Hugh. Indole localization in lipid membranes revealed by molecular simulation. **Biophysical Journal** v. 91, n. 6, p. 2046–2054, 2006.

OLIVEIRA, J. *et al.* Structural and insulator-to-metal phase transition at 50 GPa in GdMnO₃. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics** v. 85, n. 5, 23 fev. 2012.

OSTICOLI, Iacopo; ZOPPI, Angela; CASTELLUCCI, Emilio Mario. Shifted Excitation Raman Difference Spectroscopy—Difference Deconvolution Method for the Luminescence Background Rejection from Raman Spectra of Solid Samples. **Applied Spectroscopy**, v. 63, n. 11, p. 1279–1284, nov. 2009.

OTTO, C. *et al.* Surface-enhanced Raman spectroscopy of DNA bases. **Journal of Raman Spectroscopy** v. 17, n. 3, p. 289–298, 1986.

PARAMELLE, D. *et al.* A rapid method to estimate the concentration of citrate capped silver nanoparticles from UV-visible light spectra. **Analyst** v. 139, n. 19, p. 4855–4861, 26 ago. 2014.

PASQUINI, Célio. Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, p. 198–219, abr. 2003.

PATEL, Chinmaya Kumar *et al.* Coalescence-Driven Local Crowding Promotes Liquid-to-Solid-Like Phase Transition in a Homogeneous and Heterogeneous Droplet Assembly: Regulatory Role of Ligands. **Langmuir**, 29 abr. 2025.

PÄTZOLD, M. *et al.* Mars Express 10 years at Mars: Observations by the Mars Express Radio Science Experiment (MaRS). **Planetary and Space Science**. [S.l.]: Elsevier Ltd., 1 ago. 2016.

PAULA, Ana; SALVAN, Henrique. A ASTROBIOLOGIA E O PARADIGMA DA DISTRIBUIÇÃO DA VIDA NO UNIVERSO. [S.l.: s.n.], 2024.

PAWLIK, Veronica *et al.* *Recent developments in metal-based plasmonic nanomaterials*. **MRS Bulletin**. [S.l.]: Springer Nature., 1 out. 2023.

PENNEHRS. Fact Sheet: Vacuum Pump Use and Installation. Filadélfia: **University of Pennsylvania**, 9 jan. 2025. Disponível em: <https://ehrs.upenn.edu/health-safety/lab-safety/chemical-hygiene-plan/fact-sheets/fact-sheet-vacuum-pump-use-and>. Acesso em: 12 jul. 2025.

PERCOT, Aline *et al.* Detection of biological bricks in space. The case of adenine in silica aerogel. **Life** v. 9, n. 4, 1 dez. 2019.

PILOT, Roberto *et al.* A review on surface-enhanced Raman scattering. **Biosensors**. [S.l.]: MDPI., 1 jun. 2019.

PINTO, Camilla Silva; ANDRADE, Mariana Moreira. INFLUÊNCIA DOS RAIOS ULTRAVIOLETAS NA FISIOPATOLOGIA DE DISFUNÇÕES ESTÉTICAS: UMA REVISÃO INTEGRATIVA. **Revista Ibero-Americana de Humanidades, Ciências e Educação** v. 9, n. 10, p. 2208–2227, 10 nov. 2023.

PIZZARELLO, Sandra. *The chemistry of life's origin: A carbonaceous meteorite perspective*. **Accounts of Chemical Research**. [S.l: s.n.], abr. 2006.

POBLACIÓN, Iratxe *et al.* Raman spectroscopy, assisted by X-ray fluorescence and laser-induced breakdown spectroscopy, to characterise original and altered mineral phases in the NWA 2975 Martian shergottite. **Journal of Raman Spectroscopy** v. 54, n. 11, p. 1233–1247, 1 nov. 2023.

POMPILIO, Loredana; SGAVETTI, Maria; PEDRAZZI, Giuseppe. Visible and near-infrared reflectance spectroscopy of pyroxene-bearing rocks: New constraints for understanding planetary surface compositions. **Journal of Geophysical Research: Planets** v. 112, n. 1, 20 jan. 2007.

PRESSER, V. Metamictization in zircon. Part I: Raman investigation following a Rietveld approach: Profile line deconvolution technique. **Journal of Raman Spectroscopy** v. 40, n. 5, p. 491–498, 2009.

PRIETO-DELAVEGA, Itziar *et al.* Original and alteration mineral phases in the NWA 10628 Martian shergottite determined by micro-Raman spectroscopy assisted with micro-energy dispersive X-ray fluorescence imaging. **Journal of Raman Spectroscopy** v. 53, n. 3, p. 435–449, 1 mar. 2022.

PUBCHEM. In: **National Center for Biotechnology Information**. Bethesda, MD. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>. Acesso em: 16 jun. 2025.

Radiation Levels on the Surface of Mars. [S.l: s.n.], 2012. Disponível em: <http://www.space.com/18753-mars-radiation-manned-mission.html>. Acesso em: 3 ago. 2025.

RAMAN SPECTROSCOPY IN GEOLOGY. Raman Spectroscopy in Geology. 2017. Disponível em: <https://blue-scientific.com/news/2017/09/raman-spectroscopy-in-geology/>. Acesso em: 16 jun. 2025.

RAO. Rahul et al. Raman spectroscopy study of pressure-induced phase transitions in single crystal CuInP2S6. [S.l: s.n.], 2023.

RAPP, Donald. Radiation effects and shielding requirements in human missions to the moon and Mars. **The Mars Journal** p. 46–71, 2006.

ROCHA, Fellipy S. *et al.* Experimental methods in chemical engineering: Ultraviolet visible spectroscopy—UV-Vis. **Canadian Journal of Chemical Engineering** v. 96, n. 12, p. 2512–2517, 1 dez. 2018.

RODRIGUES, Fabio *et al.* Astrobiology in Brazil: Early history and perspectives. **International Journal of Astrobiology** v. 11, n. 4, p. 189–202, out. 2012.

RÖLING, Wilfred F.M. *et al.* The significance of microbe-mineral-biomarker interactions in the detection of life on mars and beyond. *Astrobiology*. [S.l.]: **Mary Ann Liebert Inc.**, 1 jun. 2015.

ROMERO-PEREZ, Paulette Sofia *et al.* *When Phased without Water: Biophysics of Cellular Desiccation, from Biomolecules to Condensates*. **Chemical Reviews**. [S.l.]: American Chemical Society., 26 jul. 2023.

ROUSSEL, Anaïs *et al.* Rapid Destruction of Lipid Biomarkers Under Simulated Cosmic Radiation. **Astrobiology**, 1 nov. 2024.

ROUSSEL, Anais. Why the Search for Life on Mars is More Complicated Than We Thought. **Georgetown University**, 4 fev. 2025. Disponível em: <https://www.georgetown.edu/news/search-for-extraterrestrial-life-on-mars/>. Acesso em: 23 jun. 2025.

ROY. Debjani *et al.* **Chemical evolution**: The mechanism of the formation of adenine under prebiotic conditions. [S.l.: s.n.], 2007.

RUBIN, Alan E. Mineralogy of meteorite groups. **Meteoritics and Planetary Science** v. 32, n. 2, p. 231–247, 1997.

RYCENGA, Matthew *et al.* Understanding the SERS effects of single silver nanoparticles and their dimers, one at a time. **Journal of Physical Chemistry Letters**. [S.l.: s.n.], 18 fev. 2010.

SAIKIA, Bhaskar J *et al.* Meteorite Fall at Sadiya, India: A Raman Spectroscopic Classification. **Journal of Astrophysics & Aerospace Technology** v. 05, n. 02, 2017.

SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho.**, 1996.

SALAS SANABRIA, Samuel; HANSON, Lindsey A. Pressure and Composition Effects on a Common Nanoparticle Ligand-Solvent Pair. **Journal of Physical Chemistry B** v. 128, n. 3, p. 841–848, 25 jan. 2024.

SALVAN, Ana Paula Henrique. A astrobiologia e o paradigma da distribuição da vida no universo. [2024]. Artigo. **Portal de Periódicos da UnB**.

SAMPAIO, Nathan. Astrobiologia, a busca científica por vida extraterrestre, vive um momento especial. **Jornal da Unesp**, 9 nov. 2023. Disponível em: <https://jornal.unesp.br/2023/11/09/astrobiologia-a-busca-cientifica-por-vida-extraterrestre-vive-um-momento-especial/>. Acesso em: 23 jun. 2025.

SANT'ANA, Antonio C.; SANTOS, Paulo S.; TEMPERINI, Marcia L.A. The adsorption of squaric acid and its derived species on silver and gold surfaces studied by SERS. **Journal of Electroanalytical Chemistry** v. 571, n. 2, p. 247–254, 1 out. 2004.

SAXENA, K.; KUMAR, V.; SHUKLA, A. K. Raman analysis of coupling of light to vibrational states of amorphous carbon. **Indian Journal of Physics** v. 88, n. 10, p. 1099–1103, 2014.

SCHADE, Ulrich; WÄSCH, Richard; MOROZ, Lyuba. Near-infrared reflectance spectroscopy of Ca-rich clinopyroxenes and prospects for remote spectral characterization of planetary surfaces. **Icarus** v. 168, n. 1, p. 80–92, 2004.

SCHIMMERLING, Walter. The space radiation environment: an introduction. [S.l: s.n.], 1995.

SCHLAMADINGER, Diana E.; GABLE, Jonathan E.; KIM, Judy E. Hydrogen bonding and solvent polarity markers in the UV resonance Raman spectrum of tryptophan: Application to membrane proteins. **Journal of Physical Chemistry B** v. 113, n. 44, p. 14769–14778, 11 maio 2009.

SCHÖNEICH, Christian. *Photo-Degradation of Therapeutic Proteins: Mechanistic Aspects*. **Pharmaceutical Research**. [S.l.]: Springer., 1 mar. 2020

SCIENTIFIC. Horiba. Derivation of Physical Parameters from Raman Spectra of Hard Carbon Films. [S.l: s.n.], 2020.

SEPHTON, M. A. *et al.* Investigating the variations in carbon and nitrogen isotopes in carbonaceous chondrites. **Geochimica et Cosmochimica Acta** v. 67, n. 11, p. 2093–2108, 1 jun. 2003.

SEPHTON, Mark A. *et al.* Organic matter and biomarkers: Why are samples required? **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America** v. 122, n. 2, 14 jan. 2025.

SHEKHTMAN, Lonnie. NASA's Curiosity Rover Detects Largest Organic Molecules Found on Mars. **JPL News**, 24 mar. 2025. Disponível em: <https://www.jpl.nasa.gov/news/nasas-curiosity-rover-detects-largest-organic-molecules-found-on-mars/>. Acesso em: 23 jun. 2025.

SHELLABARGER, Isaac R. Plasmonically Induced Spectral Changes in the SERS Spectra of Tryptophan. [S.l: s.n.], 2024.

SHIPP, Dustin W; SINJAB, Faris; NOTINGHER, Ioan. Spectroscopy, Raman; (180.5655) Raman microscopy; (300.6230) Spectroscopy, coherent anti-Stokes Raman scattering; (170.3880) **Medical and biological imaging**., 2017.

SIAVOU, Maria Tereza *et al.* The High-Pressure Response of 9,9'-Spirobifluorene Studied by Raman Spectroscopy. **Molecules** v. 30, n. 3, 1 fev. 2025.

- SIKIRU, Surajudeen *et al.* Recent Advances in Polymer-Based Photocatalysts for Environmental Remediation and Energy Conversion: A Review. **Journal of Polymer Materials** v. 42, n. 1, p. 1–31, 2025.
- SILVA, Catarina Oliveira *et al.* Lysozyme photochemistry as a function of temperature. the protective effect of nanoparticles on lysozyme photostability. **PLoS ONE** v. 10, n. 12, 1 dez. 2015.
- SMITH, Ewen; DENT, Geoffrey. Modern Raman spectroscopy: a practical approach. Hoboken: **Wiley**, 2005.
- SOUZA, Claudio Mendes Dias de. **Contribuições químicas à astrobiologia**: estudo da interação entre biomoléculas e minerais por espectroscopia Raman. 2017. 146 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.
- SUWARNKAR, M. B. *et al.* Modification of TiO₂ nanoparticles by HZSM-5 for the enhancement in photodegradation of Acid Green 25. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics** v. 27, n. 1, p. 843–851, 1 jan. 2016.
- SZEKERES, Gergo Peter; KNEIPP, Janina. SERS probing of proteins in gold nanoparticle agglomerates. **Frontiers in Chemistry** v. 7, n. JAN, 1 jan. 2019.
- TAMEZ-HIDALGO, Paulina. Effect of UV radiation on the “survival” of free amino acids and a peptide under Martian simulated conditions. 2010. Pôster. **Aarhus University**, Denmark.
- TELEGINA, T. A. *et al.* Isomerization of carotenoids in photosynthesis and metabolic adaptation. **Biophysical Reviews**. [S.l.]: Springer Science and Business Media Deutschland GmbH., 1 out. 2023.
- TERRA. Conheça a Astrobiologia: a ciência que busca vida extraterrestre. [S. l.], 18 set. 2013. Disponível em: <https://www.terra.com.br/byte/ciencia/conheca-a-astrobiologia-a-ciencia-que-busca-vida-extraterrestre,3508f9d4566ea310VgnCLD200000bbcceb0aRCRD.html>. Acesso em: 23 jun. 2025.
- TOMASZEWSKA, Emilia *et al.* Detection limits of DLS and UV-Vis spectroscopy in characterization of polydisperse nanoparticles colloids. **Journal of Nanomaterials** v. 2013, 2013.
- TRIBAUDINO, Mario *et al.* Raman spectroscopy of (Ca,Mg)MgSi₂O₆ clinopyroxenes. **American Mineralogist** v. 97, n. 8–9, p. 1339–1347, 2012.
- TSCHIRNER, Norman *et al.* The anomaly of the ν_1 -resonance Raman band of β -carotene in solution and in photosystem I and II. **Physica Status Solidi (B) Basic Research** v. 246, n. 11–12, p. 2790–2793, dez. 2009.
- TU, Qiang. Surface-enhanced Raman spectroscopy study of indolic molecules adsorbed on gold colloids. **Journal of Biomedical Optics** v. 15, n. 2, p. 020512, 1 mar. 2010.

TUBIANA, Maurice *et al.* The linear no-threshold relationship is inconsistent with radiation biologic and experimental data. **Radiology** v. 251, n. 1, p. 13–22, abr. 2009.

TZENG, Yonhua; LIN, Bo Yi. Silver SERS adenine sensors with a very low detection limit. **Biosensors** v. 10, n. 5, 15 maio 2020a.

TZENG, Yonhua; LIN, Bo Yi. Silver-Based SERS Pico-Molar Adenine Sensor. **Biosensors** v. 10, n. 9, 1 set. 2020b.

UCHIYAMA, Kota; KONDO, Takahiro; SAITO, Yuika. High-Speed Fluctuation Analysis of Silver-Nanoparticle SERS in Solutions. **ACS Omega** v. 9, n. 42, p. 42950–42956, 22 out. 2024.

UDENSI, Joy; LOSKUTOVA, Ekaterina; *et al.* Quantitative Raman Analysis of Carotenoid Protein Complexes in Aqueous Solution. **Molecules** v. 27, n. 15, 1 ago. 2022.

UDENSI, Joy; LOUGHMAN, James; *et al.* Raman Spectroscopy of Carotenoid Compounds for Clinical Applications—A Review. **Molecules**. [S.l.]: MDPI., 1 dez. 2022

VERES, M. *et al.* Surface enhanced Raman scattering (SERS) investigation of amorphous carbon. **Diamond and Related Materials** v. 13, n. 4–8, p. 1412–1415, abr. 2004.

VERMA. Surendra P *et al.* RESONANCE RAMAN SPECTRA OF BETA-CAROTENE IN NATIVE AND MODIFIED LOW-DENSITY LIPOPROTEIN. [S.l.: s.n.], 1984.

VIGNOLI MUNIZ, Gabriel S. *et al.* Radioresistance of Adenine to Cosmic Rays. **Astrobiology** v. 17, n. 4, p. 298–308, 1 abr. 2017.

VÍTEK, Petr; OSTERROTHOVÁ, Kateřina; JEHLIČKA, Jan. Beta-carotene-A possible biomarker in the Martian evaporitic environment: Raman micro-spectroscopic study. **Planetary and Space Science** v. 57, n. 4, p. 454–459, abr. 2009.

WALL, Mike. Astronauts Could Survive Mars Radiation, Curiosity Rover Finds. Space.com, 15 nov. 2012. Disponível em: <https://www.space.com/18504-mars-rover-curiosity-astronaut-radiation.html>. Acesso em: 3 ago. 2025.

WANG, A. *et al.* Characterization and comparison of structural and compositional features of planetary quadrilateral pyroxenes by Raman spectroscopy. **American Mineralogist** v. 86, n. 7–8, p. 790–806, 2001.

WANG. A *et al.* RAMAN SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION OF DIFFERENT TYPES OF PYROXENE. [S.l.: s.n.], 1997.

WANG, Alian *et al.* Mineralogy of a Martian meteorite as determined by Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy** v. 35, n. 6, p. 504–514, 2004.

WANG, Alian; JOLLIFF, Brad; KUEBLER, Karla E. Characterization of Structures and Compositions of Quadrilateral Pyroxenes by Raman Spectroscopy-Implications for Future Planetary Exploration. **American Mineralogist** [S.l: s.n.], 2001.

WANG, Qi; ALLRED, D. D.; KNIGHT, L. V. Deconvolution of the Raman spectrum of amorphous carbon. **Journal of Raman Spectroscopy** v. 26, n. 12, p. 1039–1043, 1995.

WANG, Xiaobin *et al.* Non-destructive quantitative analysis of carotene content in carrots using Raman spectroscopy. **European Food Research and Technology** v. 247, n. 9, p. 2299–2307, 1 set. 2021.

WETZEL, Will. New Raman Spectrometer Paves the Way for Lunar and Planetary Exploration. **Spectroscopy Online**, 17 fev. 2025. Disponível em: <https://www.spectroscopyonline.com/view/new-raman-spectrometer-paves-the-way-for-lunar-and-planetary-exploration>. Acesso em: 16 jun. 2025.

WETZEL, Will; KHADKA, Nimesh. UV Radiation Impact on Raman and Infrared Signals: A Look at the Surface of Mars. **Spectroscopy Online**, 8 out. 2024. Disponível em: <https://www.spectroscopyonline.com/view/uv-radiation-impact-on-raman-and-infrared-signals-a-look-at-the-surface-of-mars>. Acesso em: 16 jun. 2025.

WETZEL, Will; THOMAS, Robert. Autonomous Mineral Classification Enhances Planetary Exploration. **Spectroscopy Online**, 22 out. 2024. Disponível em: <https://www.spectroscopyonline.com/view/autonomous-mineral-classification-enhances-planetary-exploration>. Acesso em: 16 jun. 2025.

WILLETS, Katherine A.; VAN DUYNE, Richard P. Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing. **Annual Review of Physical Chemistry** v. 58, p. 267–297, 2007a.0824310586.

WILLIAMS, David R. Mars Fact Sheet. [S. l.]: NASA National Space Science Data Center, 19 maio 2025. Disponível em: <https://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/factsheet/marsfact.html>. Acesso em: 23 jun. 2025.

WILSON, Rab *et al.* Surface-enhanced raman signatures of pigmentation of cyanobacteria from within geological samples in a spectroscopic-microfluidic flow cell. **Analytical Chemistry** v. 79, n. 18, p. 7036–7041, 15 set. 2007.

WITHERS, Paul. Empirical estimates of martian surface pressure in support of the landing of Mars Science Laboratory. **Space Science Reviews** v. 170, n. 1–4, p. 837–860, set. 2012.

XU, Shaosui *et al.* Pressure and ion composition boundaries at Mars. **Journal of Geophysical Research: Space Physics** v. 121, n. 7, p. 6417–6429, 1 jul. 2016.

XU, Ying *et al.* Unveiling the Dual-Enhancing Mechanisms of Kinetically Controlled Silver Nanoparticles on Piezoelectric PVDF Nanofibers for Optimized SERS Performance. **ACS Sensors** v. 9, n. 2, p. 849–859, 23 fev. 2024.

YANG, Xuan *et al.* Gold Nanomaterials at Work in Biomedicine. **Chemical Reviews**. [S.l.]: American Chemical Society., 14 out. 2015.

YOSHINO, Hikaru *et al.* Temperature-dependent photodegradation in UV-resonance raman spectroscopy. **Analytical Sciences**, v. 31, n. 5, p. 451-454, 2015.

ZBYRADOWSKI, Mateusz *et al.* Triplet-driven chemical reactivity of β -carotene and its biological implications. **Nature Communications** v. 13, n. 1, 1 dez. 2022.

ZENITE. Marte em números. [S. l.], 2 maio 2012. Disponível em: <https://zenite.nu/marte-em-numeros>. Acesso em: 23 jun. 2025.

ZHANG, Xi Feng *et al.* Silver nanoparticles: Synthesis, characterization, properties, applications, and therapeutic approaches. **International Journal of Molecular Sciences**. [S.l.]: MDPI AG., 13 set. 2016

ZHOU, Guoliang *et al.* Insights of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Detection by Guiding Molecules into Nanostructures to Activate Hot Spots. **Analytical Chemistry**, 18 mar. 2025.

ZHOU, Xuebing *et al.* Spectral Analysis on the Raman Peaks of CH₄, CO₂, and N₂ in the Hydrate Phase. **Energy and Fuels**, 23 jan. 2025.