



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

MURILO AMENO COUTINHO

**SÍNTESE DE FERRIHIDRITA NA PRESENÇA DE ÁGUA DO
MAR ARTIFICIAL E TIOCIANATO DE AMÔNIO:
UM EXPERIMENTO DE QUÍMICA PREBIÓTICA**

MURILO AMENO COUTINHO

**SÍNTESE DE FERRIHIDRITA NA PRESENÇA DE ÁGUA DO
MAR ARTIFICIAL E TIOCIANATO DE AMÔNIO:
UM EXPERIMENTO DE QUÍMICA PREBIÓTICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Estadual de Londrina para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Dimas Augusto Morozin
Zaia

Londrina
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Coutinho, Murilo Ameno.

Síntese de ferrihidrita na presença de água do mar artificial e tiocianato de amônio : um experimento de química prebiótica / Murilo Ameno Coutinho. - Londrina, 2018.

64 f. : il.

Orientador: Dimas Augusto Morozin Zaia.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2018.

Inclui bibliografia.

1. Físico-química - Tese. 2. Óxidos de ferro - Tese. 3. Fluorescência de raio X - Tese. 4. Química prebiótica - Tese. I. Zaia, Dimas Augusto Morozin. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

MURILO AMENO COUTINHO

**SÍNTESE DE FERRIHIDRITA NA PRESENÇA DE ÁGUA DO MAR
ARTIFICIAL E TIOCIANATO DE AMÔNIO:
UM EXPERIMENTO DE QUÍMICA PREBIÓTICA**

Dissertação apresentada ao Programa Pós-Graduação em Química, da Universidade Estadual de Londrina para obtenção do título de Mestre em Química.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Dimas Augusto Morozin
Zaia
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Antonio Carlos Saraiva da Costa
Universidade Estadual de Maringá – UEM

Londrina, 27 de março de 2018

Dedico este trabalho aos meus pais,
Abelardo Coutinho e Neuma Coutinho
e a Micael Coutinho.

AGRADECIMENTOS

A Jeová por ter me abençoado e permitido galgar mais um degrau da vida.

A minha família Abelardo de O. Coutinho, Neuma C. A. Coutinho e Micael A. Coutinho por terem sempre me apoiado nas minhas escolhas.

A minha noiva Ingrid B. Barbosa por estar sempre ao meu lado nesses maravilhosos 8 anos.

A família Corsino que nos acolheu em sua casa nas horas difíceis. E agradeço em especial a Dayt Corsino, Debora Corsino e Dayvit Corsino e seus pais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Professor Dr. Dimas Augusto Morozin Zaia pela orientação neste trabalho, sobretudo pela experiência transmitida nesses dois anos de mestrado.

A todos os colegas do laboratório LQP, principalmente aos meus grandes amigos Dr. João Paulo Trevizan Baú, Msc. Rodrigo de Carvalho Pereira e o Mestrando Paulo César Guimarães de Carvalho, onde contribuíram imensamente para a conclusão deste trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Antonio Carlos Saraiva da Costa pelas análises de DRX, ao Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley pela colaboração com os equipamentos, ao Prof. Dr. Fábio Luiz Melquiades e ao Prof. Dr. Paulo Sérgio Parreira pelas análises de PCA e Fluorescência de raios-X, ao Prof. Dr. Dante Homero Mosca pelas análises de XPS e ao Prof. Dr. Eduardo Di Mauro e seu orientando Daniel pelas análises de EPR.

“ Não seja como uma xícara cheia...”
(mestre Nan-in)

COUTINHO, A. C. **Síntese de ferrihidrita na presença de água do mar artificial e tiocianato de amônio**: um experimento de química prebiótica. 2018. 66 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.

RESUMO

A vida na Terra provavelmente surgiu de um grande número de experiências naturais em que várias combinações de moléculas reagiram e recombinaíram-se para formar sistemas mais complexo. A química prebiótica estuda como essas reações ocorreram e quais os percussores químicos para a origem da vida. Como os óxidos de ferro são materiais abundantes na crosta terrestre, esses compostos provavelmente devem ter desempenhado um papel importante na origem da vida. O presente trabalho tem como principal objetivo a síntese de ferrihidrita em condições de química prebiótica e posterior caracterização dos óxidos de ferro obtidos. Foi realizado a síntese padrão da ferrihidrita-6-linhas e ao inserirmos na síntese a água do mar artificial e NH_4SCN 1:1 Fe^{3+} foram obtidos além da ferrihidrita-6-linhas, uma mistura de óxidos de ferro (goethita, magnetita e hematita). Destacamos que a água do mar artificial tem sua composição de íons diferente da água do mar atual. Está última possui uma grande concentração de Na^+ e Cl^- , sendo que a água do mar artificial 4.0 Ga possui uma grande concentração de Mg^{2+} e SO_4^{2-} . A ferrihidrita-6-linhas obtida na presença da água do mar artificial, reduziu sua cristalinidade, aumentando assim sua área específica. O SO_4^{2-} proveniente da água do mar artificial reduziu os valores de pH_{pcz} . A forma como o NH_4SCN é adicionado ao meio reacional direciona a síntese para a formação de magnetita, hematita e goethita. Os espectros de infravermelho das amostras apresentaram bandas em 624 cm^{-1} da ligação Fe-O da ferrihidrita, as bandas em 793 cm^{-1} e 894 cm^{-1} (Fe-O) da goethita, 588 cm^{-1} (Fe-O) da magnetita e 430 cm^{-1} (Fe-O) da hematita. As amostras sintetizadas com NH_4SCN apresentaram bandas em 2976 cm^{-1} (N-H) e em 2041 cm^{-1} , evidenciando a efetividade da interação do tiocianato de amônio nos óxidos ferro. As maiores perdas de massa na decomposição térmica correspondem ao processo de desidratação, chegando até 14,9% da massa total da amostra. A partir dos cálculos de PCA da Fluorescência de raio-X foi possível qualificar as porcentagens de cada óxido de ferro nas amostras que apresentaram mistura de óxidos de ferro.

Palavras-chave: Espalhamento compton. Análise de componentes principais. Fluorescência de raio-x. Óxidos de ferro e ferrihidrita-6-linhas.

COUTINHO, A. C. **Synthesis of ferrihydrite in the presence of artificial sea water and ammonium thiocyanate:** a chemical experiment prebiotic. 2018. 66 p. Dissertation (Master's degree in Chemistry) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.

ABSTRACT

Prebiotic chemistry studies the reactions that could have contributed to the origin of life. The Fe is the fourth most abundant element in the Earth's crust, so most likely it must have played an important role in the origin of life. The present work has as main objective the synthesis of ferrihydrite in conditions of prebiotic chemistry and later characterization of the oxides obtained. The standard synthesis of ferrihydrite -6-lines and variations of this was carried out using artificial seawater 4.0 Ga and NH_4SCN 1:1 Fe^{3+} . We emphasize that the artificial seawater 4.0 Ga has its composition of cations and anions different from the today's seawater. Today's seawater has high concentration of Na^+ and Cl^- , and the artificial seawater 4.0 Ga has a high concentration of Mg^{2+} and SO_4^{2-} . In addition to the ferrihydrite -6-lines, a mixture of iron oxides (goethite, magnetite and hematite) were obtained and characterized. The artificial seawater decreased the crystallinity of the ferrihydrite and consequently the surface area of the material was altered. The SO_4^{2-} was adsorbed onto the materials, decreasing the pH_{PZC} of them. The way the NH_4SCN is added to the reactional medium changes the final product of iron oxides obtained. The infrared spectra of the samples showed bands in 624 cm^{-1} from the Fe-O bond of ferrihydrite and oxide mixture, with bands in 793 cm^{-1} and 894 cm^{-1} (Fe-O) of goethite, 588 cm^{-1} (Fe-O) of magnetite and 430 cm^{-1} (Fe-O) of hematite. The samples synthesized with NH_4SCN presented bands in 2976 cm^{-1} (N-H) and in 2041 cm^{-1} , demonstrating the effectiveness of the interaction of ammonium thiocyanate in the iron oxides. The highest mass losses in thermal decomposition correspond to the dehydration process, reaching up to 14.9% of the total sample mass. In the range of 700-900 °C occurred the phase transition to hematite in all samples. From the PCA calculations of X-ray Fluorescence it was possible to qualify the percentages of each iron oxide in the samples that presented mixture of iron oxides.

Key words: Compton scattering. Principal component analysis. X-ray fluorescence. Iron oxides and ferrihydrite-6-lines.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1** – Esquema de síntese da Fh-6 (Síntese da ferrihidrita -6 -linhas)22
- Figura 2** – Esquema de síntese da Fh-DW-NH₄SCN-1 (Síntese da ferrihidrita em água destilada: tiocianato de amônio (NH₄SCN) e nitrato férrico hidratado [Fe(NO₃)₃9H₂O] juntos no béquer28
- Figura 3** – Esquema de síntese da Fh-DW-NH₄SCN-2 (Síntese da ferrihidrita em água destilada: tiocianato de amônio (NH₄SCN) e hidróxido de potássio (KOH) juntos na bureta)28
- Figura 4** – Esquema de síntese da Fh-SW (Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0).....29
- Figura 5** – Esquema de síntese da Fh-SW-NH₄SCN-1(Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0: tiocianato de amônio (NH₄SCN) e nitrato férrico hidratado [Fe(NO₃)₃9H₂O] juntos no béquer).....30
- Figura 6** – Esquema de síntese da Fh-SW-NH₄SCN-2 (Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0: tiocianato de amônio (NH₄SCN) e hidróxido de potássio (KOH) juntos na bureta)30
- Figura 7** – Difratoograma de raios-X das amostras: Fh-6 (Síntese da ferrihidrita-6-linhas); Fh-SW (Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0); Fh-SW-NH₄SCN-2 (Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0: tiocianato de amônio (NH₄SCN) e hidróxido de potássio (KOH) juntos na bureta)31
- Figura 8** – Difratoograma de raios-X das amostras: Fh-SW-NH₄SCN-1(Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0: tiocianato de amônio (NH₄SCN) e nitrato férrico hidratado [Fe(NO₃)₃9H₂O] juntos no béquer); Fh-DW-NH₄SCN-1 (Síntese da ferrihidrita em água destilada: tiocianato de amônio (NH₄SCN) e nitrato férrico hidratado [Fe(NO₃)₃9H₂O] juntos no béquer); Fh-DW-NH₄SCN-2 (Síntese da ferrihidrita em água destilada: tiocianato de amônio (NH₄SCN) e hidróxido de potássio (KOH) juntos na bureta)35

Figura 9 –	Espectro de infravermelho das amostras: Fh-6 (Síntese da ferrihidrita-6-linhas); Fh-SW (Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0); Fh-SW-NH ₄ SCN-1 (Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0: tiocianato de amônio (NH ₄ SCN) e nitrato férrico hidratado [Fe(NO ₃) ₃ 9H ₂ O] juntos no béquer); Fh-SW-NH ₄ SCN-2 (Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0: tiocianato de amônio (NH ₄ SCN) e hidróxido de potássio (KOH) juntos na bureta); Fh-DW-NH ₄ SCN-1 (Síntese da ferrihidrita em água destilada: tiocianato de amônio (NH ₄ SCN) e nitrato férrico hidratado [Fe(NO ₃) ₃ 9H ₂ O] juntos no béquer); Fh-DW-NH ₄ SCN-2 (Síntese da ferrihidrita em água destilada: tiocianato de amônio (NH ₄ SCN) e hidróxido de potássio (KOH) juntos na bureta)	37
Figura 10 –	Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras: Fh-6 (Síntese da ferrihidrita-6-linhas); Fh-SW (Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0); Fh-SW-NH ₄ SCN-1(Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0: tiocianato de amônio (NH ₄ SCN) e nitrato férrico hidratado [Fe(NO ₃) ₃ 9H ₂ O] juntos no béquer); Fh-SW-NH ₄ SCN-2 (Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0: tiocianato de amônio (NH ₄ SCN) e hidróxido de potássio (KOH) juntos na bureta); Fh-DW-NH ₄ SCN-1 (Síntese da ferrihidrita em água destilada: tiocianato de amônio (NH ₄ SCN) e nitrato férrico hidratado [Fe(NO ₃) ₃ 9H ₂ O] juntos no béquer); Fh-DW-NH ₄ SCN-2 (Síntese da ferrihidrita em água destilada: tiocianato de amônio (NH ₄ SCN) e hidróxido de potássio (KOH) juntos na bureta).....	41
Figura 11 –	Potencial de carga zero (pH _{PCZ}) das amostras: Fh-6 (Síntese da ferrihidrita-6-linhas); Fh-SW (Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0); Fh-SW-NH ₄ SCN-1(Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0: tiocianato de amônio (NH ₄ SCN) e nitrato férrico hidratado [Fe(NO ₃) ₃ 9H ₂ O] juntos no béquer); Fh-SW-NH ₄ SCN-2 (Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0: tiocianato de amônio (NH ₄ SCN) e hidróxido de potássio (KOH) juntos na bureta); Fh-DW-NH ₄ SCN-1 (Síntese da ferrihidrita em água destilada: tiocianato de amônio (NH ₄ SCN) e nitrato férrico hidratado [Fe(NO ₃) ₃ 9H ₂ O] juntos no béquer); Fh-DW-NH ₄ SCN-2 (Síntese da ferrihidrita em água destilada: tiocianato de amônio (NH ₄ SCN) e hidróxido de potássio (KOH) juntos na bureta)	45

Figura 12 –	Curvas de TGA das amostras: Fh-6 (síntese da ferrihidrita-6-linhas); Fh-SW (Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0); Fh-SW-NH ₄ SCN-1(Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0: tiocianato de amônio (NH ₄ SCN) e nitrato férrico hidratado [Fe(NO ₃) ₃ 9H ₂ O] juntos no béquer); Fh-SW-NH ₄ SCN-2 (Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0: tiocianato de amônio (NH ₄ SCN) e hidróxido de potássio (KOH) juntos na bureta); Fh-DW-NH ₄ SCN-1 (Síntese da ferrihidrita em água destilada: tiocianato de amônio (NH ₄ SCN) e nitrato férrico hidratado [Fe(NO ₃) ₃ 9H ₂ O] juntos no béquer); Fh-DW-NH ₄ SCN-2 (Síntese da ferrihidrita em água destilada: tiocianato de amônio (NH ₄ SCN) e hidróxido de potássio (KOH) juntos na bureta).....	48
Figura 13 –	Gráfico de score das amostras : Fh-6 (Síntese da ferrihidrita-6-linhas); Fh-SW (Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0); Fh-SW-NH ₄ SCN-2 (Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0: tiocianato de amônio (NH ₄ SCN) e hidróxido de potássio (KOH) juntos na bureta)	51
Figura 14 –	Gráfico de score das amostras sem as médias : Fh-6 (Síntese da ferrihidrita-6-linhas); Fh-SW (Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0); Fh-SW-NH ₄ SCN-2 (Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0: tiocianato de amônio (NH ₄ SCN) e hidróxido de potássio (KOH) juntos na bureta)	53
Figura 15 –	Loadings da PCA	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Resultados das análises de adsorção e dessorção de nitrogênio.....	44
Tabela 2	– Resultados dos eventos das análises termogravimétricas.....	50
Tabela 3	– Percentagem de misturas dos padrões de óxidos de ferro utilizados como referência na análises de fluorescência.....	55
Tabela 4	– Valores de intensidade dos picos resultantes das análises de Fluorescência de raios-X utilizados na calibração do modelo de PCA.....	56
Tabela 5	– Valores de intensidade dos picos resultantes das análises de Fluorescência de raios-X das amostras Fh-SW, Fh-SW-NH ₄ SCN-1 e Fh-SW-NH ₄ SCN-2.....	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas.
Fh-6	Síntese da ferrihidrita-6-linhas.
Fh-DW-NH ₄ SCN-1	Síntese da ferrihidrita em água destilada: tiocianato de amônio (NH ₄ SCN) e nitrato férrico hidratado [Fe(NO ₃) ₃ 9H ₂ O] juntos no béquer.
Fh-DW-NH ₄ SCN-2	Síntese da ferrihidrita em água destilada: tiocianato de amônio (NH ₄ SCN) e hidróxido de potássio (KOH) juntos na bureta.
Fh-SW	Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0.
Fh-SW-NH ₄ SCN-1	Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0: tiocianato de amônio (NH ₄ SCN) e nitrato férrico hidratado [Fe(NO ₃) ₃ 9H ₂ O] juntos no béquer.
Fh-SW-NH ₄ SCN-2	Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0: tiocianato de amônio (NH ₄ SCN) e hidróxido de potássio (KOH) juntos na bureta
Gt	Goethita
Mt	Magnetita
Hm	Hematita
Fh	Ferrihidrita
pH _{PCZ}	Potencial de carga zero
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X
DRX	Difração de raios-X
TG	Termogravimétrica
DTG	Termogravimetria Derivada
FT-IR	Espectroscopia no infravermelho
Ga	Bilhões de anos atrás
SW	Água do mar artificial
DW	Água Destilada
(Fe ₅ HO ₈ .4H ₂ O)	Ferrihidrita
(α-FeOOH)	Goethita
(α-Fe ₂ O ₃)	Hematita
(γ-Fe ₂ O ₃)	Maghemita
(Fe ₃ O ₄)	Magnetita

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REFERENCIAL TEÓRICO	18
2.1	QUÍMICA PREBIÓTICA	18
2.2	COMPOSTOS NITROGENADOS	19
2.3	MINERAIS E A ORIGEM DA VIDA	20
2.4	FERRIHDRITA	21
2.5	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X.....	22
2.6	ESPALHAMENTO COMPTON	24
2.7	ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)	24
3	OBJETIVOS	26
3.1	OBJETIVO GERAL	26
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	26
4	METODOLOGIAS	27
4.1	MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1.1	Água do Mar Artificial 4.0 Bilhões-SW-4.0 Ga.....	27
4.1.2	Síntese da Ferrihidrita-6-Linhas (Fh-6).....	27
4.1.3	Síntese da Ferrihidrita em Água Destilada: Tiocianato de Amônio (NH ₄ SCN) e Nitrato Férrico Hidratado [Fe(NO ₃) ₃ 9H ₂ O] Juntos no Béquer (Fh-DW-NH ₄ SCN-1)	28
4.1.4	Síntese da Ferrihidrita em Água Destilada: Tiocianato de Amônio (NH ₄ SCN) e Hidróxido de Potássio (KOH) Juntos na Bureta (Fh-DW-NH ₄ SCN-2)	29
4.1.5	Síntese da Ferrihidrita em Água do Mar Artificial 4.0 (Fh-SW)	29
4.1.6	Síntese da Ferrihidrita em Água do Mar Artificial 4.0: Tiocianato de Amônio (NH ₄ SCN) e Nitrato Férrico Hidratado [Fe(NO ₃) ₃ 9H ₂ O] Juntos no Béquer (Fh-SW 4.0-NH ₄ SCN-1)	30
4.1.7	Síntese da Ferrihidrita em Água do Mar Artificial 4.0: Tiocianato de Amônio (NH ₄ SCN) e Hidróxido de Potássio (KOH) Juntos na Bureta (Fh-SW-NH ₄ SCN-2).....	31

4.2	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	32
4.2.1	Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR).....	32
4.2.2	Difração de Raios X (DRX).....	32
4.2.3	Potencial de Carga Zero (pHPCZ).....	32
4.2.4	Termogravimetria.....	32
4.2.5	Porosimetria Utilizando Adsorção e Dessorção de Nitrogênio	33
4.2.6	Fluorescência de Raios-X e Análise de Componentes Principais	33
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	34
5.2	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	38
5.3	POROSIMETRIA UTILIZANDO ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO.....	42
5.4	PONTO DE CARGA ZERO (PHPCZ).....	46
5.5	ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TG)	49
5.6	ESPECTRÔMETRO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X COMBINADA COM A ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)	52
6	CONCLUSÕES	57
	REFERÊNCIAS.....	58

1 INTRODUÇÃO

A vida na Terra provavelmente surgiu de um grande número de experiências naturais em que várias combinações de moléculas reagiram e recombinaíram-se para formar sistemas mais complexos (DEAMER E DWORKIN 2005). Na busca pelo entendimento das reações químicas há bilhões de anos atrás, a área da química prebiótica está sendo cada vez mais estudada no meio científico. De acordo com Albert Eschenmoser, o campo da química prebiótica é o estudo das reações e moléculas que levaram ao surgimento da vida na Terra.

As condições da Terra primitiva durante o período da origem da vida é ainda desconhecida, além disso, os processos relevantes para a origem da vida podem ter ocorrido em ambientes diferentes da média terrestre, como compostos prebióticos que podem ter vindo do espaço em meteoritos ou cometas, que colidiram com o solo ou no oceano primitivo, gerando no impacto altas temperaturas e pressões (CHYBA et al., 1990; NAKAZAWA et al., 2005). Sendo que a cerca de 4.0 bilhões de anos atrás a probabilidade de impactos dos meteoritos no oceano era muito maior quando comparado aos impactos continentais, pois a Terra era majoritariamente coberta por água (ARRHENIUS, 1974; ANISIMOV, 1970; LAZCANO E MILLER, 1996; et al., 2016; PALMER, FERRIGE, E MONCADA 1987; BAROSS E HOFFMAN, 1985; GERASIMOV et al., 2002).

A composição do mar da Terra prebiótica é uma questão controversa, segundo Knauth (2011) a quantidade de cloreto e sódio poderia ser 1.5-2.0 vezes maior que as encontradas nos oceanos modernos, sendo esses os cátions e ânions de maior abundância. Izawa et al. (2010) através da extração dos sais de meteoritos do lago Tagish, sugeriram que as concentrações de cálcio (Ca) e magnésio (Mg) em oceanos prebióticos foram superiores as de sódio (Na). Afirmou também que as concentrações de sulfato (SO_4^{2-}) na água do mar moderna são menores que as de cloreto (Cl^-) e que, no entanto, na água do mar prebiótica as quantidades desse íon (SO_4^{2-}) poderia ter alcançado concentrações mais elevadas.

Além disso, no processo de formação da Terra há bilhões de anos havia uma distribuição generalizada de xisto preto (composto de 10% de óxidos de ferro), proveniente de fendas vulcânicas marinhas representando um oceano com quantidades significativas de óxidos ferro (SHEN E SCHIDLOWSKI, 2000; SCHRÖDER et al., 2004; KLEIN, 2005).

A formação do ferro é um dos mais importantes arquivos sedimentares para a compreensão da química do oceano e a evolução da biosfera marinha. Os minerais precursores da formação de ferro poderiam ter sido diretamente precipitados ou formados pela interação com a água do mar (BEKKER et al., 2010; BEKKER et al., 2014).

Estudos sugerem que ligantes contendo átomos de carbono dissolvidos em águas hidrotermais profundas podem ter influenciado na distribuição dos metais no planeta (BENNETT, 2008; SANDER, 2007). Visto que, dados espectroscópicos de ferro e carbono em amostras de águas hidrotermais do oceano Pacífico Oriental apresentados por Brandy (2009) mostraram que as matrizes orgânicas ricas em carbono, contendo materiais ricos em ferro (II) estão associadas às partículas hidrotérmicas. Isto sugere que as partículas de ferro (II) estão associadas ao carbono através de sorção ou complexação, estabilizando o ferro(II) liberado das fontes hidrotermais e impedindo sua precipitação como um mineral insolúvel.

Diante disso um estudo de química prebiótica pode ser realizado utilizando a síntese de ferrihidrita em água do mar artificial com tiocianato de amônio, em virtude de compreender e estimar as condições de síntese prebióticas que levaram as transições de moléculas simples a para sistema mais complexos.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 QUÍMICA PREBIÓTICA

As hipóteses sobre a origem da vida têm sido formuladas a partir das ideias propostas por Oparin e Haldane, onde moléculas simples reagiram e formaram um sistema mais complexo. Essa hipótese se baseia na montagem espontânea de moléculas orgânicas formadas a partir da síntese abiótica no início da Terra ou trazidas do espaço para a Terra por cometas ou meteoritos. Miller mostrou experimentalmente que os importantes componentes biológicos dos aminoácidos foram produzidos por esta síntese abiótica em atmosferas ricas em metano e amônia (MILLER, 1953). Com este experimento Miller mostrou que era possível a formação de moléculas mais complexas (aminoácidos) a partir de moléculas simples (CH_4 , NH_3 , H_2O e H_2) e utilizou em seu experimento, temperaturas que variaram de 70° a 80° C, em meio aquoso simulando o que possivelmente ocorreu nos oceanos prebióticos (OPARIN, 1958; MILLER, 1953).

Diante disso, a temperatura e a salinidade dos oceanos são importantes variáveis ambientais para o entendimento do curso da evolução química da Terra, esses dois fatores alteram a solubilidade de substâncias químicas em seu meio essenciais para a vida, como o oxigênio. A solubilidade do oxigênio em água do mar diminui fortemente com o aumento da temperatura e da salinidade. De acordo com dados de isótopos de rochas sedimentares iniciais, a temperatura da Terra era bastante elevada, indicando que o aumento do nível de oxigênio teria sido retardado no oceano (KNAUTH, 2011).

A composição da água do mar há 4.0 bilhões (Seawater 4.0 Ga) de anos atrás possuíam em quantidades consideráveis de íons Mg^{2+} , Ca^{2+} e SO_4^{2-} (ZAIA, 2012 ; IZAWA et al, 2010). Esta água do mar, provavelmente, se assemelha mais à composição da água do mar da Terra prebiótica. Como sugerido por Zaia (2012), estudos de adsorção de biomoléculas em minerais, e reações químicas prebióticas, devem ser realizadas em soluções de água do mar artificiais, sendo esse meio o que mais se assemelha aos antigos oceanos, em vez de soluções de água do mar atual ou água ultrapura.

2.2 COMPOSTOS NITROGENADOS

A hipótese de que os primeiros organismos eram heterotróficos anaeróbicos é baseada na suposição de que os compostos orgânicos abióticos eram um precursor necessário para o surgimento da vida.

A amônia, devido suas propriedades físico-químicas foi considerada por alguns pesquisadores como um bom solvente para o surgimento da vida (MILLER, 1953; OPARIN E HALDANE, 1958). Na verdade, macromoléculas, como proteínas, aminoácidos e ácidos nucleicos, contêm grupos funcionais OH e NH₂ em várias combinações e proporções em que a amônia pode facilmente interagir com minerais.

A alguns anos após o experimento de Miller, Juan Oró, que estudava a síntese de aminoácidos a partir de uma solução aquosa de HCN e NH₃, relatou a formação abiótica da adenina. Se as soluções concentradas de cianeto de amônio forem submetidas a refluxo por alguns dias, a adenina é obtida com até 0,5% de rendimento juntamente com o polímero de cianeto usual.

Vários experimentos foram realizados utilizando compostos com amônia em condições prebióticas para a formação de compostos nitrogenados, como a conversão do tiocianato de amônio em tioureia realizadas por Talreja et al. (1967), o tiocianato de amônio sólido foi utilizado para há conversão, foi aquecido e exposto a radiação UV. Zaia et al. (2004) utilizou o tiocianato de amônio aquecido mais areia com alguns metais de transição no estado sólido para a obtenção de guanidina.

Para conduzir reações proto-metabólicas no fundo do mar configurações na Terra Hadean, os materiais apropriados disponíveis para reação seria carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, fósforo e enxofre (CHONPS) mais Na, Cl, K, Ca, Fe e Mn (GOLDSCHMIDT, 1937). Ao compararmos as moléculas de tiocianato de amônio (NH₄SCN) com as moléculas CHONPS o único elemento ausente no tiocianato de amônio é o fósforo. Portanto moléculas de tiocianato de amônio provavelmente poderiam ser facilmente encontradas na Terra prebiótica.

2.3 MINERAIS E A ORIGEM DA VIDA

Ainda não há um “modelo padrão” da origem da vida, todos os campos estão abertos e o avanço tem sido bastante promissor quando comparamos com o que sabíamos a respeito do assunto a uma ou duas décadas atrás.

As chamadas teorias dos minerais na origem da vida tornaram-se amplamente consideradas em 1951, quando Bernal propôs que os minerais poderiam agrupar biomoléculas e catalisar suas reações para a formação de biopolímeros.

Jack W. Szostak sugeriu que a atividade geotérmica oferece grandes oportunidades para a origem da vida devido ao acúmulo de minerais. Em 2010, Ignat Ignatov e Oleg Mosin demonstraram que a vida pode ter sido predominantemente originada na água mineral quente que contém íons bicarbonato e cálcio (IGNATOV e MOSIN, 2013). Este é um caso semelhante ao da origem da vida em fontes hidrotermais, mas, com bicarbonato de cálcio e íons em água quente. Esta água tem um pH entre 9-11 e é possível ter as reações em água do mar. De acordo com a Melvin Calvin, certas reações de condensação-desidratação de aminoácidos, nucleotídeos, blocos individuais de peptídeos e ácidos nucleicos podem ter se originado na hidrosfera primária nesta medida de pH em fase evolutivas posteriores (CALVIN, 1969). Alguns destes compostos como ácido cianídrico (HCN) foram comprovados nos experimentos de Miller.

A pesquisa experimental e modelagem de computador sugerem que as superfícies das partículas minerais dentro das fontes hidrotermais tem propriedades catalíticas como a de enzimas e são capazes de criar moléculas orgânicas simples, tais como o metanol (CH_3OH), ácido fórmico, acético e ácido pirúvico em ambientes com CO_2 dissolvido na água (ROLDAN et al, 2015).

Vieira et al. (2012) adsorveu em alguns minerais (hematita, ferrihidrita e magnetita) substâncias como a cisteína. Sendo a ferrihidrita o óxido de ferro que mostrou maior adsorção em pH 7,20 da base nitrogenada em água do mar artificial 4.0 Ga. Conforme revisado por Zaia et al. (2008), vários aminoácidos podem ser sintetizados sob condições que simulam atmosferas prebióticas e fontes hidrotermais. Portanto os óxidos de ferro são substâncias que podem ter facilmente interagido com moléculas nitrogenadas em condições similares a da Terra prebiótica.

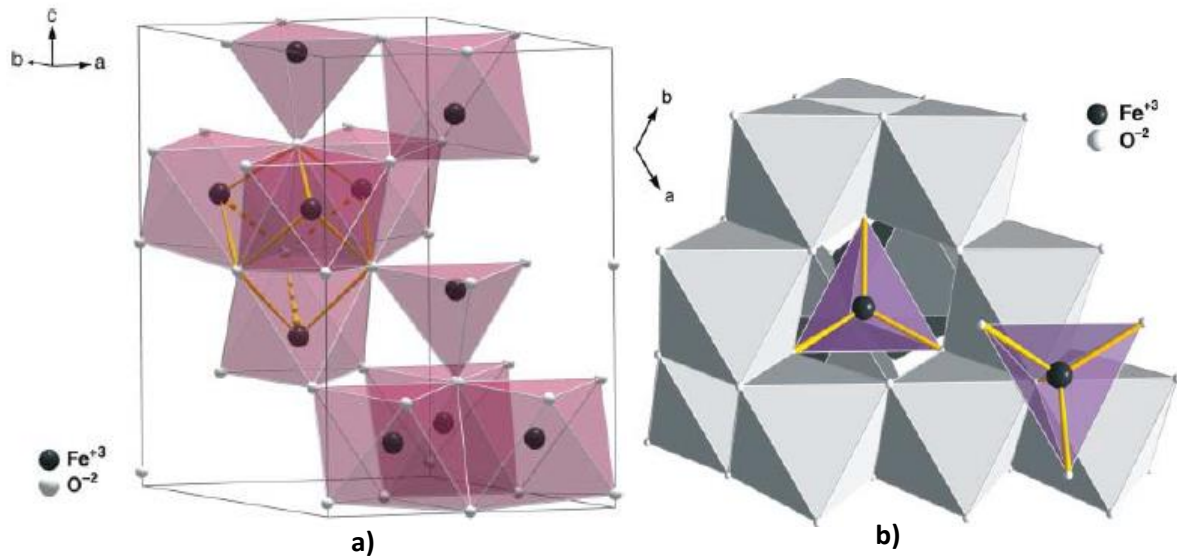
2.4 FERRIHDRITA

Óxidos de ferro e oxihidróxidos estão entre os materiais geológicos mais abundantes e de maior relevância na Terra (JICKELLS et al., 2005). Eles desempenham papéis significativos na atuação da química ambiental, por exemplo, sorventes, tampão redox e nutrientes (CORNELL E SCHWERTMANN, 2003). Os organismos vivos os utilizam como parte de seu metabolismo, mas também aplicam as propriedades mecânicas e até magnéticas das funções biológicas (FRANKEL e BLAKEMORE, 1991, FAIVRE et al., 2007).

A maioria desses compostos podem se formar e transformar-se em soluções aquosas, o que é relevante para a compreensão de processos geoquímicos, corrosão e síntese de óxidos de ferro para aplicações. Além das diferenças na estrutura cristalina, as propriedades físicas e químicas são frequentemente influenciadas pelo tamanho, morfologia e montagem das partículas de seus constituintes (GUO et al., 2013; HOCELLA et al., 2008). Tanto em minerais como em espécies dissolvidas, o ferro existe em dois estados de oxidação diferentes. Sob condições oxidativas, o ferro está predominantemente presente como ferro férrico Fe (III), enquanto sob condições redutoras, o ferro pode ser reduzido ao ferro ferroso Fe (II).

Um óxido de ferro obtido a partir do Fe(II) é a ferrihidrita ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), sendo um oxihidróxido de ferro mal cristalino que é encontrado facilmente no meio ambiente, como por exemplo, solos alagados e sedimentos de rios. (CORNELL E SCHWERTMANN, 1996). A ferrihidrita pode ser obtida sob uma grande variedade de condições, algumas das quais produzem apenas ferrihidrita, enquanto outras produzem uma mistura de óxido de ferro ou fases de oxihidróxido de ferro. Os óxidos de ferro existem em uma grande variedade de estruturas, incluindo vários polimorfos FeOOH e Fe_2O_3 (CORNELL E SCHWERTMANN, 2003).

Figura 1 – Representação da estrutura cristalina da ferrihidrita: a) Representação poliédrica da célula unitária hexagonal da ferrihidrita; b) Representação poliédrica da ferrihidrita vista ao longo do eixo z. Os tetraedros FeO_4 estão rodeados por 12 octaedros FeO_6 .



Fonte: MICHEL et al., 2007.

A baixa cristalinidade da ferrihidrita e o tamanho dos cristalitos em escala nanométrica é um desafio para aqueles que tentam determinar sua estrutura, e nos últimos anos apenas uma estrutura de cristal detalhada de ferrihidrita foi relatada (MICHEL et al., 2007). A ferrihidrita foi classificada de acordo com o número de reflexões em seu padrão DRX: ferrihidrita-6-linhas e ferrihidrita-2-linhas sendo dois extremos em suas fases, onde os padrões de DRX que exibe uma diminuição na ordem de longo alcance que pode ser explicada por uma diminuição no tamanho dos sítios de dispersão coerentes na ferrihidrita e no tamanho médio de tais domínios é de cerca de 6nm é a ferrihidrita-6-linhas e 2nm na ferrihidrita-2-linhas (MICHEL et al., 2007).

2.5 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

A análise fluorescência de raios X (XRF) é uma análise multielementar que se baseia na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos componentes da amostra, quando devidamente excitada. Os raios X emitidos por tubos de raios X, ou raios X ou gama por uma fonte radioativa,

excitam os elementos constituintes, os quais, por sua vez, emitem linhas espectrais com energias características do elemento e cujas intensidades estão relacionadas com a concentração do elemento na amostra.

Quando um elemento de uma amostra é excitado, este tende a ejetar os elétrons do interior dos níveis dos átomos, e como consequência disto, elétrons dos níveis mais afastados realizam um salto quântico para preencher a vacância. Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de raio X, de energia característica e bem definida para cada elemento. Assim, de modo resumido, a análise por fluorescência de raios X consiste de três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios X característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios X.

Até 1966 a XRF era realizada unicamente por espectrômetros por dispersão por comprimento de onda (WD-XRF, abreviação de wavelength dispersive X-ray fluorescence), baseados na lei de Bragg, os quais necessitam de um movimento sincronizado e preciso entre o cristal difrator e o detector (JENKINS, 1981).

Com o desenvolvimento do detector semiconductor de Si(Li), capaz de discriminar raios X de energias próximas, foi possível o surgimento da fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF, energy dispersive X-ray fluorescence), também conhecida como fluorescência de raios X não dispersiva, com menor preparo de amostra para análise e em menor tempo de análise (NASCIMENTO-DIAS, OLIVEIRA, E ANJOS, 2017). Esta técnica vem sendo utilizada principalmente para amostras sólidas, permitindo a determinação simultânea ou sequencial da concentração de vários elementos, sem a necessidade de destruição da amostra, ou seja, de modo instrumental, sem nenhum pré- tratamento químico.

Nas análises semi-quantitativas de fluorescência quando se utiliza tubos de raios X na excitação dos elétrons o tempo de análise é menor, sendo de grande interesse agroindustrial, geológico e ambiental. Outras fontes radioativas emissoras de raios X e/ou gama de baixa energia são ^{55}Fe , ^{57}Co , ^{109}Cd , ^{238}Pu , ^{241}Am que substituem os tubos de raios X na excitação, tornando a análise ainda mais simples, barata e de maior facilidade de operação, mas com a desvantagem de perda de sensibilidade analítica. Mesmo assim, a ED-XRF com excitação por fontes radioativas tem encontrado inúmeras aplicações, principalmente na área industrial,

geológica e de prospecção mineral, onde não há necessidade de uma alta sensibilidade analítica.

Deve ser lembrado que na ED-XRF tradicional, a amostra geralmente é espessa e o ângulo de incidência é da ordem de 45° , dessa forma o feixe incidente é refratado, ocorrendo então os espalhamentos Rayleigh e Compton na amostra. Além disso, essas radiações espalhadas podem interagir com o detector, ocasionando outro efeito Compton.

2.6 ESPALHAMENTO COMPTON

Quando um feixe de radiação monoenergético passa de um meio (ar ou vácuo) e atinge uma superfície plana de um dado material, pode ocorrer a refração, adentrando pelo material, ou a reflexão, sendo refletido pela sua superfície, em um ângulo emergência igual ao de incidência. A ocorrência de um ou outro processo dependerá da energia da radiação incidente, da densidade eletrônica do material e do ângulo de incidência da radiação. Desse modo, há um ângulo, denominado ângulo crítico φ_{crit} . Se uma radiação monoenergética incidir em uma superfície com ângulo maior que o crítico, poderá ocorrer a refração, e se for menor, a reflexão e sofrendo assim o espalhamento pelos efeitos Rayleigh ou Compton.

Essa radiação retro-espalhada, baseia-se no efeito de espalhamento incoerente (efeito Compton, com perda de energia) e coerente (efeito Rayleigh, sem perda de energia). As intensidades dessas radiações retro-espalhadas dependem da composição média da matriz, sendo a radiação espalhada de modo incoerente preferencialmente pela fração leve (elementos de baixo número atômico, ou seja, do H ao Si) enquanto que a fração pesada (elementos de número atômico acima do Si) espalha a radiação preferencialmente de modo coerente. Com base nas intensidades espalhadas, pode-se estimar as frações leve e pesada da matriz, e através dos parâmetros fundamentais e cálculo iterativo pode-se estimar a concentração dos elementos na amostra.

2.7 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)

A Análise de Componentes Principais, PCA, é um método utilizado para projetar os dados multivariados de forma reduzida, sem alterar a relação entre as

amostras. Tornando mais explícito as informações mais relevantes. A utilização do método torna possível examinar, descobrir e interpretar as diferenças existentes entre as variáveis e estudar as relações que podem existir entre as amostras (FERREIRA, 2015).

A Análise qual produz uma rotação dos eixos ortogonais do espaço de atributos da imagem em relação ao eixo de máxima variância ou espalhamento (eixo principal), atribuindo-se a primeira componente principal (1ª CP) ao novo eixo paralelo a este. A direção é representada pelo eixo principal da elipse, descrevendo a correlação entre as imagens da primeira e segunda variável (HU et al., 2018).

A direção do segundo eixo (2ª CP), é a que possui a maior variância ou espalhamento em direção ortogonal à direção da primeira componente. Portanto, a transformação por componentes principais tem como função primordial, determinar a extensão de correlação entre bandas em uma mesma cena e removê-la através de uma transformação matemática apropriada. Assim, são geradas novas imagens, cuja função de densidade de probabilidade terá eixos ortogonais ou independentes (FERREIRA, 2015; MOREIRA, 2007). Desta maneira a rotação aplicada permite que na ACP, mediante um simples fatiamento dos histogramas das novas bandas (1ª CP e 2ª CP), possa obter uma classificação da variabilidade associada (HU et al., 2018).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

- Estudo das condições de síntese da ferrihidrita em condições da química prebiótica.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterização dos óxidos de ferros obtidos por espectroscopia no infravermelho, difração de raio-X, potencial de carga zero, Termogravimetria, porosimetria utilizando adsorção e dessorção de nitrogênio e fluorescência de raio-X.
- Estudar a influência da água do mar artificial e do tiocianato de amônio na síntese da ferrihidrita.
- Estudar a interação do tiocianato de amônio com os óxidos de ferro utilizando espectroscopia no infravermelho.
- Correlacionar os dados obtidos com sua possível importância para a química prebiótica.

4 METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1.1 Água do Mar Artificial 4.0 Bilhões-SW-4.0 Ga

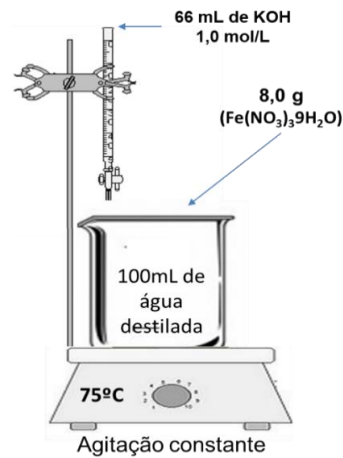
Para o preparo da água do mar artificial os seguintes sais foram solubilizados em 1,0 L de água destilada: Na_2SO_4 (0.2710 g), $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.5000 g), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2.5008 g), KBr (0.0502 g), K_2SO_4 (0.4006 g), MgSO_4 (15.000 g) (ZAIA, 2012).

4.1.2 Síntese da Ferrihidrita-6-Linhas (Fh-6)

A síntese da ferrihidrita-6-linhas foi realizada conforme método descrito por Cornell e Schwertmann (2003). Foram pesados por volta de 8,00 g de nitrato férrico hidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) que foram transferidos para um béquer de polipropileno de capacidade de 450,0 mL. Depois, foram adicionados 100,0 mL de água destilada, previamente aquecida a 75,0 °C. Agitou-se a mistura em um agitador magnético à velocidade constante, mantendo a temperatura de 75,0 °C. Foi adicionado à solução de nitrato de ferro, hidróxido de potássio a 1,0 mol L⁻¹ (≈ 66,0 mL) até o pH final = 7,0. A adição do hidróxido de potássio foi realizada lentamente, a uma taxa constante, durante o período de aproximadamente 1 hora, como mostra a Figura 2.

Após a síntese, o material foi filtrado em um sistema a vácuo com o kitassato e o funil de Buchner em filtro com tamanho de poros de 8 µm. Em seguida, o material foi lavado com 3,0 L água destilada, para remoção do nitrato (proveniente do nitrato de ferro). Foram realizados testes qualitativos para verificar a presença de nitrato (espectroscopia no infravermelho). O material foi liofilizado e guardado em um recipiente hermeticamente fechado ao abrigo de luz para posteriores análises. Todas as sínteses foram feitas em duplicata.

Figura 2 – Esquema de síntese da Fh-6 (síntese da ferrihidrita-6-linhas)

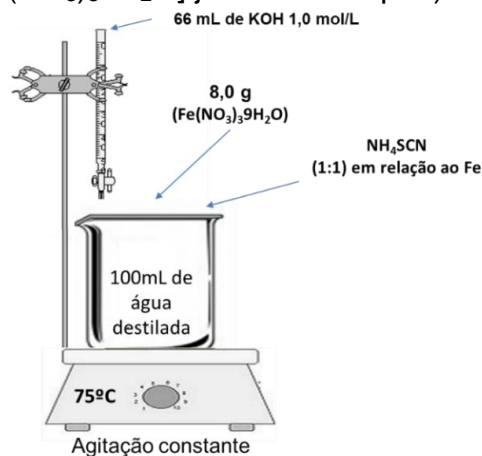


Fonte: autoral

4.1.3 Síntese da Ferrihidrita em Água Destilada: Tiocianato de Amônio (NH₄SCN) e Nitrato Férrico Hidratado [Fe(NO₃)₃·9H₂O] Juntos no Béquer (Fh-DW-NH₄SCN-1)

As sínteses foram feitas nas mesmas condições da padrão (4.1.2.) havendo apenas uma alteração: NH₄SCN e o Fe(NO₃)₃·9H₂O foram adicionados ao béquer, na razão Fe³⁺ 1,0 mol:1,0 mol NH₄SCN (Figura 3). Após a síntese, foram realizados os mesmos tratamentos da amostra da síntese padrão (4.1.2.).

Figura 3 – Esquema de síntese da Fh-DW-NH₄SCN-1 (Síntese da ferrihidrita em água destilada: tiocianato de amônio (NH₄SCN) e nitrato férrico hidratado [Fe(NO₃)₃·9H₂O] juntos no béquer)

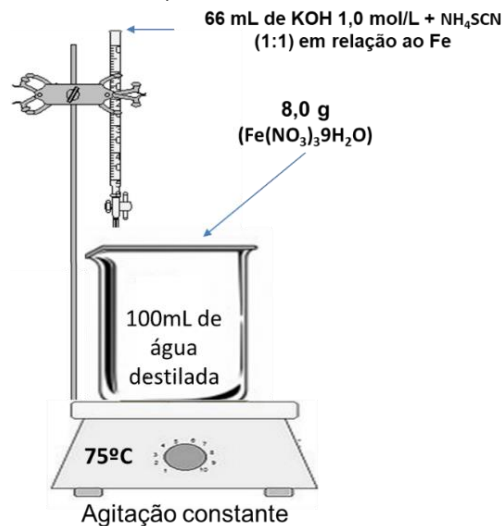


Fonte: autoral

4.1.4 Síntese da Ferrihidrita em Água Destilada: Tiocianato de Amônio (NH_4SCN) e Hidróxido de Potássio (KOH) Juntos na Bureta (Fh-DW- NH_4SCN -2)

As sínteses foram feitas nas mesmas condições da padrão (4.1.2.) havendo apenas uma alteração: o NH_4SCN e o KOH foram dissolvidos juntos e gotejados por aproximadamente 1,0 hora na solução férrica (Figura 4). Foi utilizada a mesma quantidade de NH_4SCN da síntese 2.1.3. Após a síntese, foram realizados os mesmos tratamentos da amostra da síntese padrão (4.1.2.).

Figura 4 – Esquema de síntese da Fh-DW- NH_4SCN -2 (Síntese da ferrihidrita em água destilada: tiocianato de amônio (NH_4SCN) e hidróxido de potássio (KOH) juntos na bureta)

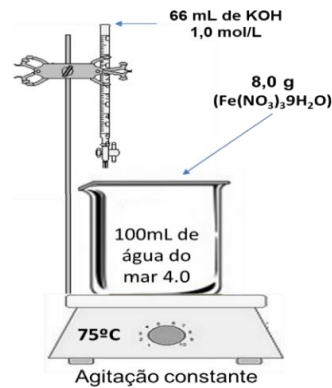


Fonte: Autoral

4.1.5 Síntese da Ferrihidrita em Água do Mar Artificial 4.0 (Fh-SW)

A síntese foi realizada na mesma condição da padrão (4.1.2), com somente uma mudança a substituição da água de destilada por água do mar artificial 4.0 Ga (Figura 5).

Figura 5 – Esquema de síntese da Fh-SW (Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0)

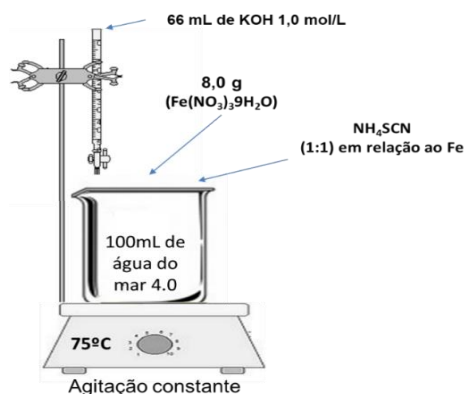


Fonte: Autoral

4.1.6 Síntese da Ferrihidrita em Água do Mar Artificial 4.0: Tiocianato de Amônio (NH_4SCN) e Nitrato Férrico Hidratado [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] Juntos No Béquer (Fh-SW 4.0-NH₄SCN-1)

NH_4SCN e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ na razão de 1,0 mol:1,0 mol foram dissolvidos em 100 mL de água do mar artificial 4.0 Ga e a síntese foi realizada na mesma condição da padrão (4.1.2.) (Figura 6). Após a síntese, foram realizados os mesmos tratamentos da amostra da síntese padrão (4.1.2.).

Figura 6 – Esquema de síntese da Fh-SW-NH₄SCN-1 (Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0: tiocianato de amônio (NH_4SCN) e nitrato férrico hidratado [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] juntos no béquer)

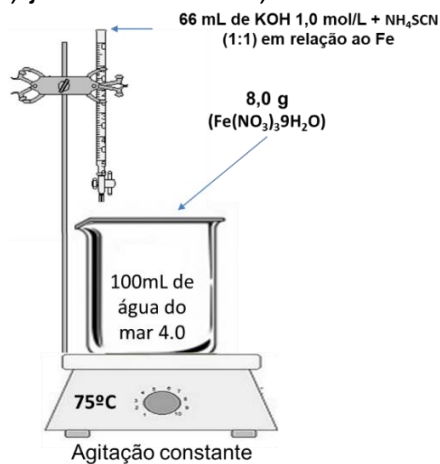


Fonte: Autoral

4.1.7 Síntese da Ferrihidrita em Água do Mar Artificial 4.0: Tiocianato de Amônio (NH_4SCN) e Hidróxido de Potássio (KOH) Juntos na Bureta (Fh-SW- NH_4SCN -2)

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvido em 100 mL de água do mar artificial 4.0 e a síntese foi realizada na mesma condição da padrão (4.1.2), havendo apenas uma alteração: NH_4SCN e o KOH foram dissolvidos juntos e gotejados por 1 hora na solução férrica (Figura 7). Foi utilizada a mesma quantidade de NH_4SCN da síntese 2.1.3. Após a síntese, foram realizados os mesmos tratamentos da amostra da síntese padrão (4.1.2).

Figura 7 – Esquema de síntese da Fh-SW- NH_4SCN -2 (Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0: tiocianato de amônio (NH_4SCN) e hidróxido de potássio (KOH) juntos na bureta)



Fonte: Autoral

4.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

4.2.1 Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)

Os espectros de FT-IR foram obtidos utilizando um espectrofotômetro FT-IR da Bruker, modelo Vertex 70, com acessório de reflectância Platinum ATR. A resolução espectral foi de 4 cm^{-1} para obtenção dos espectros de 400 a 4000 cm^{-1} .

4.2.2 Difração de Raios X (DRX)

Os materiais em pó dos experimentos de síntese foram analisados por difração de raios-X usando o equipamento da Shimadzu D6000 Difractômetro, radiação $\text{CoK}\alpha$ (40 kV , 30 mA), com um filtro de níquel em modo de varredura passo a passo ($0,02^\circ 2\theta / 0,6\text{ segundo}$) com a amplitude de $65^\circ 2\theta$. Todas as posições de picos foram analisadas usando Software Grams 8.0.

4.2.3 Potencial de Carga Zero (pHPCZ)

Em 12 tubos de 50 mL com rosca foram adicionados em cada um 20 mL de $\text{NaCl } 0,10\text{ mol L}^{-1}$. O pH de cada solução foi ajustado de $1,00$ a $12,0$ utilizando soluções de HCl ou $\text{NaOH } 0,10\text{ mol L}^{-1}$. Após foram adicionados 20 mg do óxido de ferro em cada tubo. Após 24 h sob agitação constante a temperatura ambiente, as soluções foram centrifugadas e o pH de cada solução foi medido. Foi feito um gráfico de pH medido versus pH ajustado, o pH_{PCZ} corresponde à faixa na qual o pH se mantém constante (Deolin, Fagnani, Arroyo, & Barros, 2013; Regalbuto e Robles, 2004).

4.2.4 Termogravimetria

Para análise termogravimétrica as massas utilizadas das amostras foram de 3 a 10 mg , no fluxo de ar de $20,0\text{ mL min}^{-1}$, com a razão de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e a variação da temperatura de 25 a 750°C .

4.2.5 Porosimetria Utilizando Adsorção e Dessorção de Nitrogênio

A determinação da área superficial, volume e tamanho dos poros foram realizadas em um equipamento High Speed Gas Sorption Analyzer Version 11.02. As amostras foram previamente tratadas a 120°C em vácuo por 3h. As medidas foram realizadas na temperatura do N₂ líquido (77,3 K). Os dados foram analisados pelo software NovaWin 11.0. Foram utilizados os métodos BET para o cálculo da área superficial e BJH e DH para tamanho e volume do poro.

4.2.6 Fluorescência de Raio-X e Análise de Componentes Principais

As análises de Fluorescência de Raio-X foram feitas no Laboratório de Física Nuclear Aplicada da UEL no Departamento de Física-CCE no equipamento de modelo EDX-720 da Shimadzu Corporation. Todas as amostras foram previamente maceradas e peneiradas, utilizando a massa de aproximadamente 0,200 g de cada amostra, todas amostras foram compactadas no porta amostra.

Foi feito um tratamento de dados a partir do método de análise dos componentes principais das intensidades de Fe e da Razão Fe/Compton. ACP ou PCA (do inglês *Principal Component Analysis*) é um método que tem por finalidade básica, a análise dos dados visando sua redução e a escolha da forma mais representativa dos dados, esses dados são obtidos a partir de combinações lineares das variáveis principais.

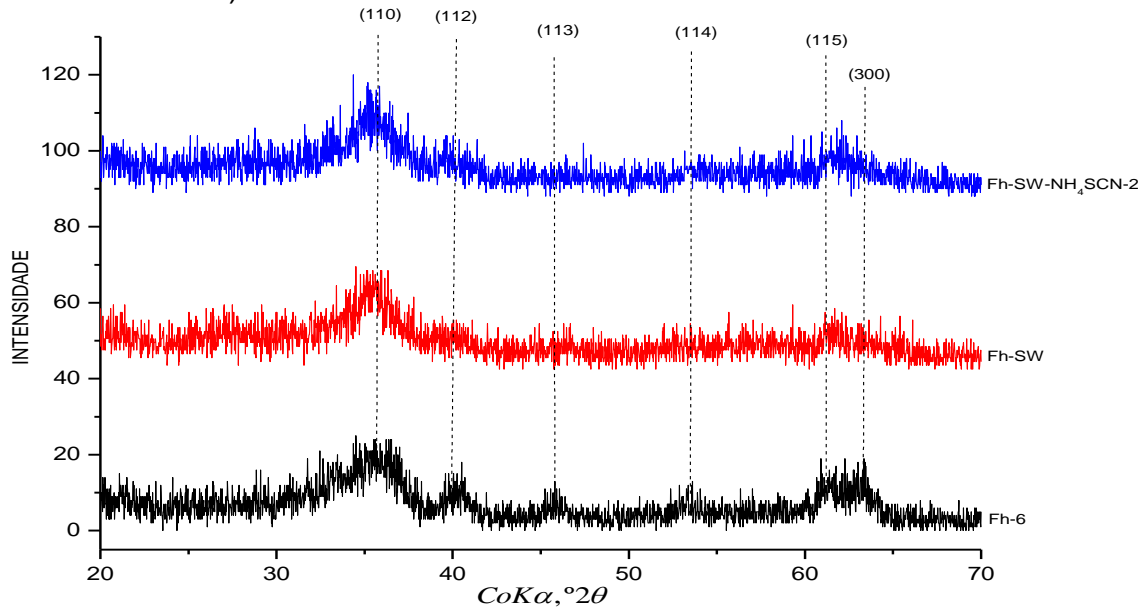
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DIFRAÇÃO DE RAIO-X

As amostras Fh-6, Fh-SW e Fh-SW-NH₄SCN-2, apresentaram linhas de difração características da ferridrita-6-linhas, ou seja, apresentam 6 picos característicos (Figura 8). A ferridrita-6-linhas obtida apresentou baixa cristalinidade, pois seus picos são bastante largos e de baixas intensidades, o que caracteriza um material de baixa cristalinidade de acordo com os resultados descritos na literatura (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

Ao comparar as intensidades dos picos entre as amostras Fh-6, Fh-SW e Fh-SW-NH₄SCN-2, observa-se uma redução das intensidades dos mesmos (Figura 8). A redução ocorre devido ao decréscimo da cristalinidade proveniente do grande número de sais presentes na água do mar 4.0 que interfere na formação da estrutura da ferrihidrita. No caso da amostra Fh-SW-NH₄SCN-2 o anión SCN⁻ não está interagindo com o Fe³⁺, visto que o mesmo foi adicionado na bureta junto com o anión OH⁻. Portanto quando a solução de KOH é gotejada no béquer o anión OH⁻ compete com anión SCN⁻ pelo Fe³⁺. No entanto considerando que a quantidade do anión OH⁻ é três vezes maior que do anión SCN⁻ este último não interage fortemente com os íons Fe³⁺. Outro fator que temos que levar em consideração é que a água do mar 4.0 Ga tem uma alta concentração de Mg²⁺, portanto existe a possibilidade deste cátion estar sendo incorporado a estrutura da ferrihidrita com isto causando a perda da cristalinidade (GIOVANOLI e SCHWERTMANN, 1992). No entanto destacamos que até o presente não existem evidencias diretas que isto ocorra. Quando o Si e outros metais de transição são coprecipitados com ferrihidrita eles retardam a formação de goethita ou hematita, sendo que este efeito não é observado quando estes elementos são adicionados após a formação da ferrihidrita. Dados de espectroscopia no infravermelho sugerem a formação de ligações Fe-O-Si (CARLSON e SCHWERTMANN, 1981; CAMPBELL et al., 2002).

Figura 8 – Difratoograma de raio-X das amostras: Fh-6 (síntese da ferrihidrita-6-linhas); Fh-SW (Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0); Fh-SW-NH₄SCN-2 (Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0: tiocianato de amônio (NH₄SCN) e hidróxido de potássio (KOH) juntos na bureta)



Fonte: Autoral

Os difractogramas das amostras Fh-DW-NH₄SCN-1, Fh-DW-NH₄SCN-2 e Fh-SW-NH₄SCN-1 apresentaram picos em 2θ característicos da goethita, hematita e magnetita (Figura 8). Sendo que para a magnetita os valores dos ângulos de reflexão em 2θ correspondem à 21,26°; 30,19°; 35,59°; 43,30°; 62,92° que são atribuídas aos planos do cristal (111), (211), (311), (400) e (400), que estão de acordo com os seus padrões de DRX mostrados na literatura, característico de uma estrutura cúbica de espinélio invertido (DORIGON et al., 2017; YANG et al., 2005; ZHANG, MALIK, MALLAPRAGADA e AKINC, 2017).

Para a hematita os difractogramas apresentaram picos específicos em 2θ = 33,42°; 41,38°; 57,22°; referentes a estruturas cristalinas (111), (113) e (018) (LASSOUED et al., 2018; PARIONA et al., 2016; SAIPHANEENDRA et al. 2017). Esses valores são característicos de uma estrutura romboédrica (hexagonal) de baixa cristalinidade, pois seus picos são de baixa intensidade e relativamente largos.

Apenas a amostra Fh-SW-NH₄SCN-1 apresentou picos mais intensos de goethita (2θ = 17,7°; 26,31°; 36,7°; 40,17°; 59,45°), com fases cristalinas característicos de uma estrutura ortorrômbica (020, 120, 111, 121, 212,) (SHOU,

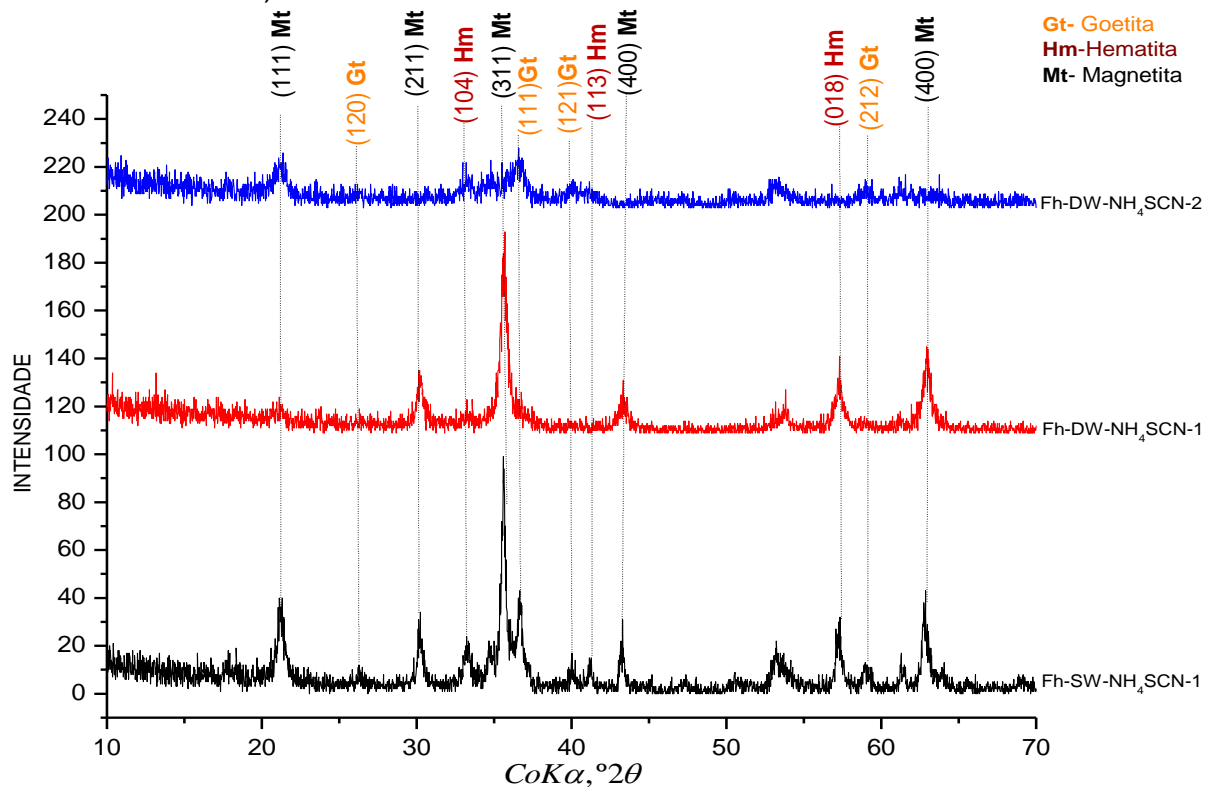
CHENG, ZHANG, NELSON E ZHANG, 2012; XU et al., 2016). Infere-se que a mistura de óxidos de ferro obtido é devido as diferentes condições que a síntese padrão da Fh-6 foi submetida (água do mar artificial e presença do NH_4SCN do tipo 1 e 2).

Como a ferrihidrita possui baixa estabilidade e pode ser utilizada para a formação desses óxidos de ferro, a síntese apresentou maior seletividade para a formação da goethita, hematita e magnetita, visto que esses óxidos de ferro são mais estáveis que a ferrihidrita. Portanto, quando o tiocianato é adicionado junto com o Fe^{3+} (Fh-SW- NH_4SCN -1 e Fh-DW- NH_4SCN -1) observamos a formação de goethita, hematita e magnetita, sendo que estes dois últimos óxidos de ferro apresentaram uma boa cristalinidade (Figura 9).

No caso da amostra em que a ferrihidrita foi sintetizada com água destilada e NH_4SCN foi adicionado à bureta apesar da baixa cristalinidade dos óxidos de ferro (goethita, hematita, magnetita) observamos a formação dos mesmos (Figura 9). Isto é uma indicação que o tiocianato interage com o Fe^{3+} alterando a rota de síntese da ferrihidrita.

Para compreender a interação do NH_4SCN com o ferro para a formação desses materiais utilizou-se a teoria de Pearson que traz informações sobre a formação da ligação M-SCN ou M-NCS. Essa teoria tem como fator determinante a classe do metal a ou b, “ácidos duros ou macios”. O íon SCN^- pode se ligar a metais através do átomo de enxofre ou do nitrogênio, quando se trata de um ligante duro, se liga através do nitrogênio e quando o ligante é macio se dá pelo enxofre. Como o Fe^{3+} é considerado um ácido duro e o íon SCN^- é uma base dura, logo o metal se coordena ao tiocianato através do nitrogênio, formando complexos do tipo isotiocianato (Pearson, 1963). A reação ocorre pela doação de um par de elétrons do nitrogênio para o ferro, formando dois complexos de coordenação isotiocianato de Fe^{3+} ($[\text{Fe}(\text{NCS})]^{+2}$) e di-isotiocianato de ferro (III) ($[\text{Fe}(\text{NCS})_2]^{+}$). De acordo com a literatura esses dois complexos são obtidos na faixa de pH de 0,00 a 3,00 na presença do íon SCN^- , sendo a concentração do SCN^- o fator determinante na seletividade do complexo formado (BROADHURST E PREEZ, 1992).

Figura 9 – Difratoograma de raio-X das amostras: Fh-SW-NH₄SCN-1 (Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0: tiocianato de amônio (NH₄SCN) e nitrato férrico hidratado [Fe(NO₃)₃9H₂O] juntos no béquer); Fh-DW-NH₄SCN-1 (Síntese da ferrihidrita em água destilada: tiocianato de amônio (NH₄SCN) e nitrato férrico hidratado [Fe(NO₃)₃9H₂O] juntos no béquer); Fh-DW-NH₄SCN-2 (Síntese da ferrihidrita em água destilada: tiocianato de amônio (NH₄SCN) e hidróxido de potássio (KOH) juntos na bureta)



Fonte: Autoral.

Entretanto devemos considerar que a síntese foi realizada em uma faixa de pH muito maior de 0,00 a 3,00. Portanto, isto pode explicar a mistura de óxidos obtidos em algumas sínteses. Devemos destacar que goethita foi obtida nestas sínteses e compostos com enxofre (mercaptanas, cisteína) direcionam a síntese para a formação de goethita (CARNEIRO et al., 2013). Portanto isto pode ser uma indicação que o Fe³⁺ interagiu com o SCN⁻ também pelo enxofre.

5.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A partir da análise dos espectros de infravermelho foi possível confirmar os grupos funcionais dos óxidos de ferro sintetizados (Figuras 10). O espectro infravermelho da ferrihidrita mostra as seguintes bandas: uma banda larga com picos em 3202 cm^{-1} e 3327 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} , 1472 cm^{-1} , 1347 cm^{-1} , 690 cm^{-1} e 570 cm^{-1} (Figura 10-C, -D e -E). As bandas em 3327 cm^{-1} e 3202 cm^{-1} podem ser atribuídas aos estiramentos O-H da água ou O-H do Fe. A banda em 1630 cm^{-1} pode ser atribuída a deformação da água adsorvida na estrutura da ferrihidrita e as bandas em 1472 cm^{-1} e 1347 cm^{-1} podem ser atribuídas a estiramentos e deformações do CO_3^{2-} . O CO_3^{2-} é proveniente do CO_2 do ar que é adsorvido pela solução de síntese. As bandas em 690 cm^{-1} e 570 cm^{-1} podem ser atribuídas a deformação angular do grupo OH e estiramento do grupo Fe-O (MAZZETTI E THISTLETHWAITE, 2002; CORNELL E SCHWERTMANN, 2003; RISTIĆ et al, 2007).

Os difractogramas de raios-X mostraram que as amostras Fh-SW e Fh-SW- NH_4SCN -2 são ferrihidritas (Figura 8) e os espectros FT-IR mostraram em geral as mesmas bandas da amostra Fh-6 com algumas diferenças (Figura 10). Para as amostras Fh-SW e Fh-SW- NH_4SCN -2 (Figura 10-A e -B), sintetizadas em água do mar artificial observamos uma banda em 1098 cm^{-1} que é atribuída a presença de SO_4^{2-} no meio reacional proveniente dos sais utilizados na água do mar artificial (NAKAMOTO, 1978). Os espectros também mostram uma diminuição das bandas atribuídas ao CO_3^{2-} , muito provavelmente o SO_4^{2-} compete com CO_3^{2-} pelos sítios de adsorção (Figura 10-A). Foi também observado um deslocamento das bandas atribuídas ao estiramento O-H/ 3351 cm^{-1} e uma diminuição da banda em 1630 cm^{-1} atribuída deformação da água (Figura 10-B) indicado que ocorreu uma desidratação da ferrihidrita devido a presença dos sais da água do mar (MADEJOVÁ, 2003).

Para a amostra Fh-SW- NH_4SCN -2 foi observado uma banda fraca em 880 cm^{-1} que pode ser uma indicação da interação do SCN^- com o Fe^{3+} pelo nitrogênio (Figura 10-A). No entanto a banda mais intensa do SCN^- na região de 2090 cm^{-1} a 2020 cm^{-1} não foi observada, assim como outras bandas características deste íon (COLTHUP et al., 1990). Portanto, não podemos afirmar que o SCN^- está interagindo com a ferrihidrita. Esta amostra também apresenta uma banda larga e intensa na região de 3354 cm^{-1} que podemos atribuir ao O-H estiramento da água, assim como três pequenas bandas em 2976 cm^{-1} , 2931 cm^{-1} e 2897 cm^{-1} (Figura 10-B). Estas

três bandas poderiam ser atribuídas ao íon NH_4^+ , no entanto este íon também apresenta uma banda na região de 1484 cm^{-1} a 1390 cm^{-1} , que é a mesma região das bandas características do CO_3^{2-} (GE et al., 2018; ZHENG et al., 2017).

Os difractogramas de raios-X das amostras Fh-DW- NH_4SCN -1 Fh-DW- NH_4SCN -2 e Fh-SW- NH_4SCN -1 mostraram que as mesmas são uma mistura de goethita, hematita e magnetita (Figura 9). Os espectros infravermelhos destas amostras mostraram presença das bandas em 794 cm^{-1} e 895 cm^{-1} que são característicos da goethita. Estas bandas podem ser atribuídas a deformação no plano do grupo OH e deformação fora do plano do grupo OH, respectivamente (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003). Destacamos que no caso da amostra Fh-DW- NH_4SCN -1 os picos dos difractogramas referentes a goethita são de baixa intensidade indicado uma pequena quantidade do material ou baixa cristalinidade do mesmo (Figura 9 e Figura 10).

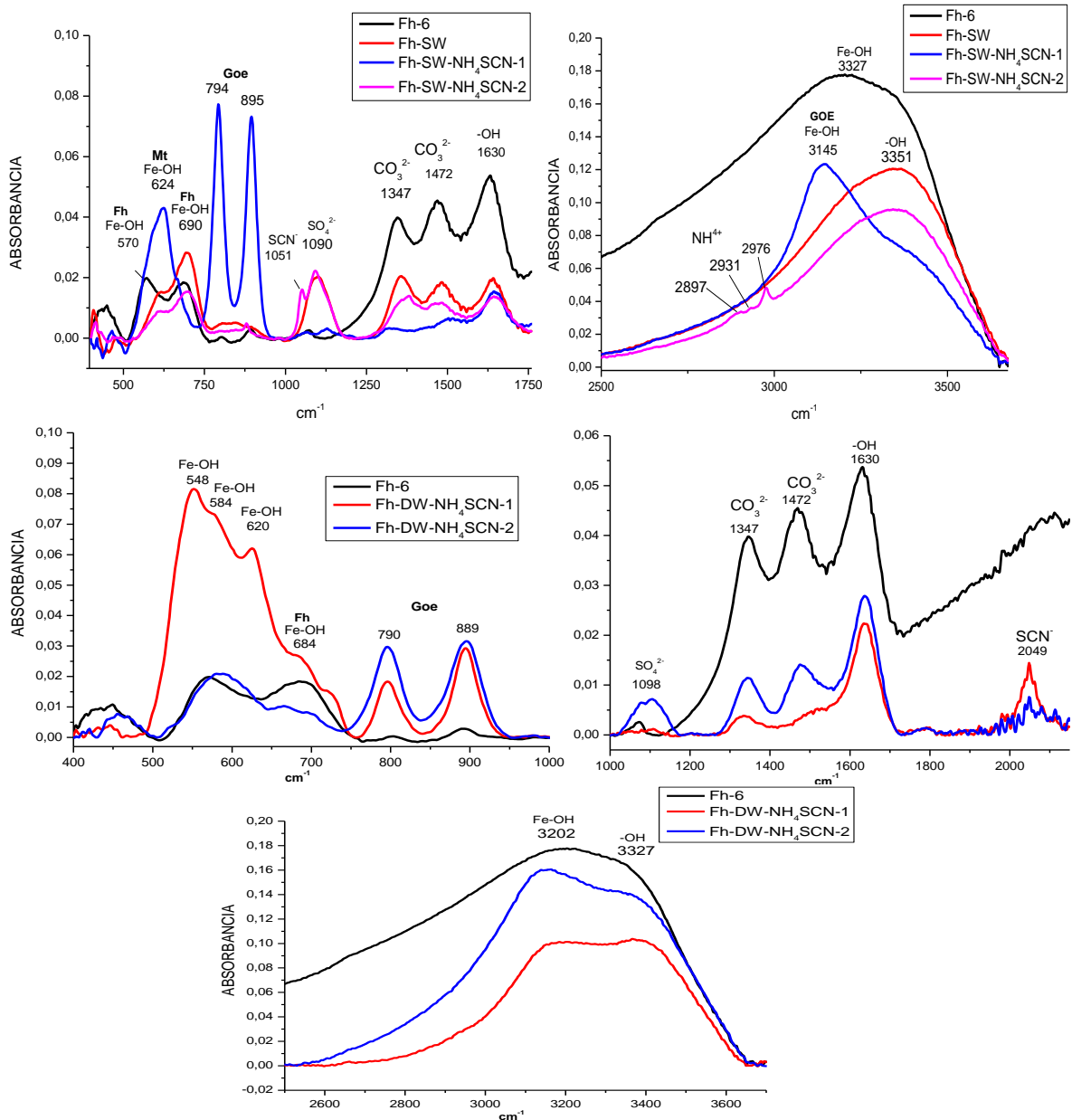
Todas as amostras apresentaram bandas em aproximadamente em 1629 cm^{-1} que é referente a deformação angular da água H-O-H e bandas em 1470 cm^{-1} e 1350 cm^{-1} que são referentes ao estiramento assimétrico e simétrico do C-O respectivamente. Essas bandas de C-O são referentes a presença de carbonato, pois a síntese foi feita em meio alcalino e devido a isso, ocorre a dissolução de CO_2 presente no ar em solução (MAZZETTI E THISTLETHWAITE, 2002; CORNELL E SCHWERTMANN, 2003; RISTIĆ et al., 2007)

O espectro infravermelho da amostra Fh-SW- NH_4SCN -1 mostra uma banda em 3145 cm^{-1} e outra em 3348 cm^{-1} (ombro) que são referentes aos grupamentos OH, da ligação Fe-OH e do estiramento OH da água adsorvida na superfície do material (Figura 10-B). A banda na região de 3145 cm^{-1} é característica da goethita (CORNELL E SCHWERTMANN, 2003). O espectro infravermelho da amostra Fh-SW- NH_4SCN -1 (Figura 9-A) também mostra uma banda na região de 620 cm^{-1} com um ombro em 588 cm^{-1} , sendo que a primeira banda é característica hematita e goethita e a segunda hematita e magnetita (CORNELL E SCHWERTMANN 2003). As amostras sintetizadas em água destilada com NH_4SCN (Fh-DW- NH_4SCN -1 e -2) apresentaram bandas características da goethita, hematita e magnetita, dessa forma o espectro de infravermelho dessas amostras foram similares ao da amostra Fh-SW- NH_4SCN -1.

Utilizando a espectroscopia no infravermelho foi possível determinar que o SCN^- foi adsorvido ou incorporado aos seguintes materiais Fh-SW- NH_4SCN -1, Fh-

DW-NH₄SCN-1 e Fh-DW-NH₄SCN-2, sendo que neste último as bandas (880 cm⁻¹ e 2976 cm⁻¹) são muito fracas. Os resultados mostraram de forma muito clara que o SCN⁻ tem um importante papel na síntese de óxidos de ferro. A forma como o mesmo é adicionado ao meio racional pode também influir em muito no resultado.

Figura 10 – Espectro de infravermelho das amostras: Fh-6 (síntese da ferrihidrita-6-linhas); Fh-SW (Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0); Fh-SW-NH₄SCN-1 (Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0: tiocianato de amônio (NH₄SCN) e nitrato férrico hidratado [Fe(NO₃)₃9H₂O] juntos no béquer); Fh-SW-NH₄SCN-2 (Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0: tiocianato de amônio (NH₄SCN) e hidróxido de potássio (KOH) juntos na bureta); Fh-DW-NH₄SCN-1 (Síntese da ferrihidrita em água destilada: tiocianato de amônio (NH₄SCN) e nitrato férrico hidratado [Fe(NO₃)₃9H₂O] juntos no béquer); Fh-DW-NH₄SCN-2 (Síntese da ferrihidrita em água destilada: tiocianato de amônio (NH₄SCN) e hidróxido de potássio (KOH) juntos na bureta).



Fonte: Autoral

5.3 ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO

Uma análise mais detalhada sobre a estrutura dos óxidos de ferro sintetizados foi obtida a partir das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, sendo que foram utilizados os métodos de BJH-Barret-Joyner-Halenda e BET-Brunauer-Emmett-Teller para calcular o volume de poros e área específica, respectivamente (Tabela 1, Figura 11).

Os difractogramas de raios-X e os espectros infravermelhos das amostras Fh-6, Fh-SW e Fh-SW-NH₄SCN-2 mostraram que as mesmas continham ferrihidrita com diferentes cristalinidades (Figuras 8).

A amostra Fh-6 apresentou isoterma do tipo IV (classificação da IUPAC) que é característico de um material com microporos associados a mesoporos (Figura 11). Em valores de P / P_0 elevados, a isoterma mostra um ponto de condensação capilar e apresenta um ciclo de histerese de tipo H4. O loop de histerese, observado para $P / P_0 > 0,4$, pode ser devido a condensação capilar em mesoporos estreitos em forma de fenda, concluindo a presença de microporos e uma pequena parte de mesoporos. Esse mesmo material apresentou área específica de 200,9 m².g⁻¹ (Tabela 1) (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003)

A amostra Fh-SW apresentou uma isoterma com curvas que se assemelham com formato do tipo IV, com diâmetro médio de poros igual a 5,89 nm característico de um material com mesoporos (2,0 nm < Φ < 50,0 nm) (Tabela 1, Figura 11). Como mostrado pelo difractograma de raios-X (Figura 8), a presença da água do mar artificial reduziu a cristalinidade do óxido de ferro obtido, logo era de esperar uma área superficial maior que o da ferrihidrita sintetizada em água destilada (Tabela 1). A isoterma da amostra Fh-SW também mostra um pequeno ponto de condensação capilar e apresenta um ciclo de histerese de tipo H4, isso ocorre devido ao seu volume de poros elevado fazendo com que mais moléculas de N₂ acumulem-se dentro do poro e na fase de dessorção ocorra um congestionamento dos poros fazendo esse processo de modo mais lento (CORNELL E SCHWERTMANN, 2003).

A amostra sintetizada em água do mar artificial com tiocianato de amônio e hidróxido de potássio juntos na bureta (Fh-SW-NH₄SCN-2) isoterma similar ao da amostra Fh-SW-NH₄SCN-1, mas com pressão relativas diferentes, devido ao seu volume de poros elevados e com tamanho de poros iguais, o que nos dá a ideia de poros em forma de garrafa que característico de histerese do tipo H2, que

necessitam de pressões relativas maiores para saturação da superfície do material (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

As amostras Fh-DW-NH₄SCN-1, Fh-DW-NH₄SCN-2 e Fh-SW-NH₄SCN-1 são uma mistura de hematita, magnetita e goethita (Figura 9).

A amostra Fh-SW-NH₄SCN-1 apresentou área superficial de 41,13 m²g⁻¹, sendo que este valor é elevado em comparação com valores obtidos na literatura em relação a magnetita, que é entorno de 4 - 10 m²g⁻¹ (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003; (REN et al., 2017). Amostra apresentou uma isoterma com curvas do tipo IV, com pequena condensação capilar, devido aos seu tamanho e volumes de poros reduzidos de 1,68 nm e 0,134 cm³g⁻¹ respectivamente. Também apresentou menores valores de área superficial, que é característico de compostos que possuem alta cristalinidade, como citado anteriormente essa amostra possui três óxidos em sua composição magnetita, goethita e hematita, esses óxidos são os que apresentam maior ordenação estrutural, isso explica a área superficial reduzida (SUPPIAH e ABD HAMID, 2016;REN et al., 2017).

As isotermas das amostras sintetizadas em água destilada com tiocianato de amônio do tipo 1 (Fh-DW-NH₄SCN-1) apresentou uma isoterma com curvas do tipo IV, caracterizando misturas de meso- e microporos, sendo que o valor do diâmetro médio dos poros praticamente se manteve constante (em 1,67 nm) quando comparados com os das amostras sintetizadas em água do mar artificial com tiocianato de amônio (amostras Fh-SW-NH₄SCN-1 e Fh-SW-NH₄SCN-2, Tabela 1).

A partir dos dados apresentados anteriormente no DRX a amostra Fh-DW-NH₄SCN-1 possui alta cristalinidade pois o oxido de maior porcentagem é a magnetita, visto que é a única que apresenta sinais forte que evidenciam sua presença. A magnetita presente nessa amostra não apresentou área específica reduzida provavelmente devido ao seu volume de poros elevado, fazendo com que o material apresente uma maior área superficial disponível para formação da monocamada de N₂. A sua isoterma é característica de curvas do tipo IV com histerese do tipo H4, sendo assim um sólido com poros heterogêneos com tamanhos de poros que variam de microporos a mesoporos.

A amostra Fh-DW-NH₄SCN-2 apresentou isoterma do tipo IV com histerese do tipo H4, apresentando ser um composto com estrutura heterogênea, com microporos e mesoporos. Área específica dessa amostra manteve-se praticamente constante em relação a amostra Fh-DW-NH₄SCN-1, o que inusitado pois este

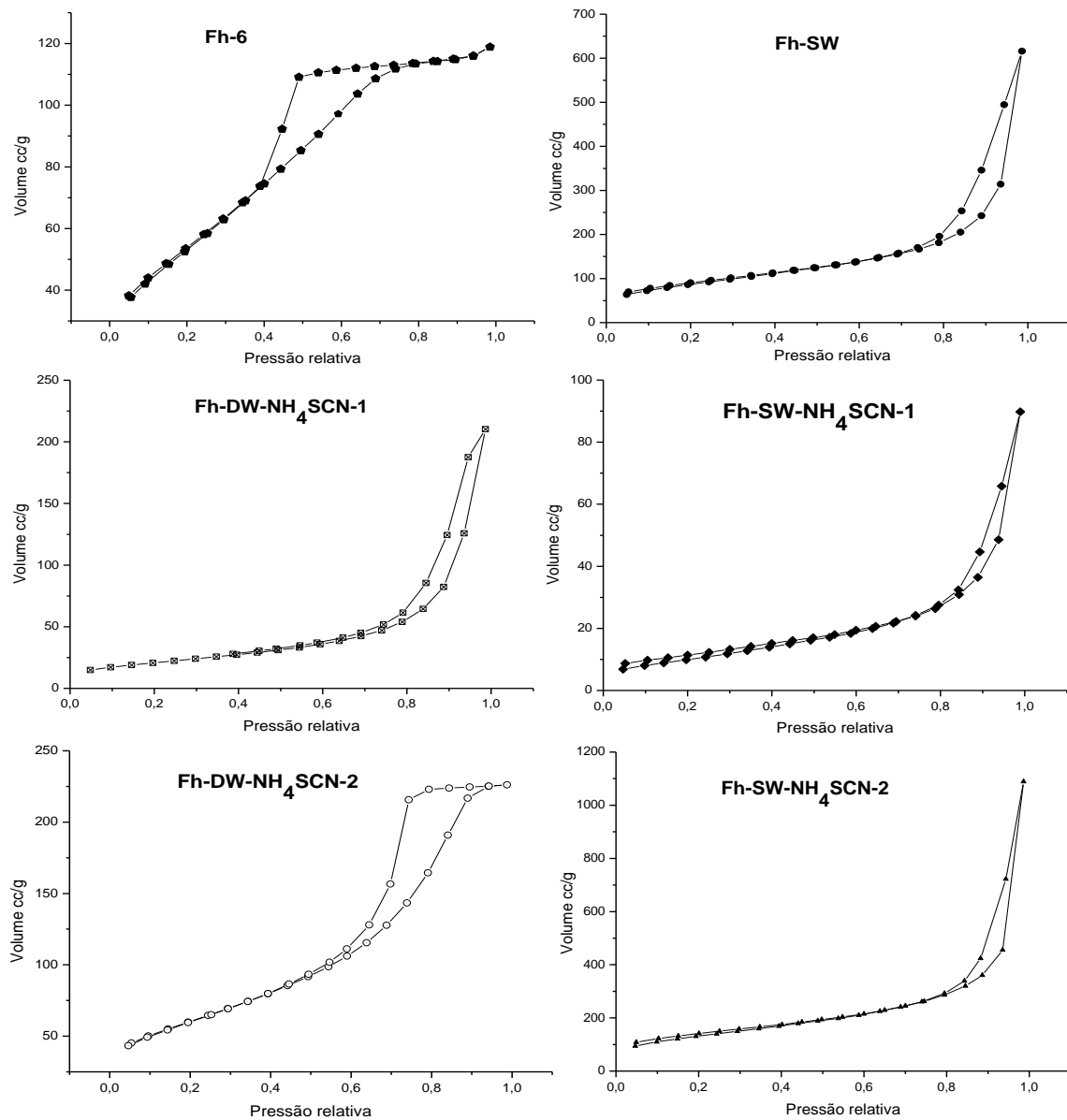
material possui baixa cristalinidade e era esperado valores de superiores de área específica em relação a amostra Fh-DW-NH₄SCN-1, esse resultado dá suporte ao inferido anteriormente sobre volume de poros X área específica.

Tabela 1 – Resultados das análises de adsorção e dessorção de nitrogênio

Amostras	Área Específica [método BET] (m²/g)	Volume de poros [método BJH] (cm³/g)	Diâmetro médio dos poros (nm)
Fh-6	200,9	0,148	1,88
Fh-SW	316,8	0,891	5,89
Fh-SW-NH₄SCN-1	41,13	0,134	1,68
Fh-SW-NH₄SCN-2	231,1	0,743	1,68
Fh-DW-NH₄SCN-1	214,4	0,780	1,67
Fh-DW-NH₄SCN-2	219,0	0,332	3,82

Fh-6 (síntese da ferrihidrita-6-linhas); Fh-SW (Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0); Fh-SW-NH₄SCN-1 (Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0: tiocianato de amônio (NH₄SCN) e nitrato férrico hidratado [Fe(NO₃)₃9H₂O] juntos no béquer); Fh-SW-NH₄SCN-2 (Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0: tiocianato de amônio (NH₄SCN) e hidróxido de potássio (KOH) juntos na bureta); Fh-DW-NH₄SCN-1 (Síntese da ferrihidrita em água destilada: tiocianato de amônio (NH₄SCN) e nitrato férrico hidratado [Fe(NO₃)₃9H₂O] juntos no béquer); Fh-DW-NH₄SCN-2 (Síntese da ferrihidrita em água destilada: tiocianato de amônio (NH₄SCN) e hidróxido de potássio (KOH) juntos na bureta).
Fonte: Autoral.

Figura 11 – Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras: Fh-6 (síntese da ferrihidrita-6-linhas); Fh-SW (Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0); Fh-SW-NH₄SCN-1 (Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0: tiocianato de amônio (NH₄SCN) e nitrato férrico hidratado [Fe(NO₃)₃9H₂O] juntos no béquer); Fh-SW-NH₄SCN-2 (Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0: tiocianato de amônio (NH₄SCN) e hidróxido de potássio (KOH) juntos na bureta); Fh-DW-NH₄SCN-1 (Síntese da ferrihidrita em água destilada: tiocianato de amônio (NH₄SCN) e nitrato férrico hidratado [Fe(NO₃)₃9H₂O] juntos no béquer); Fh-DW-NH₄SCN-2 (Síntese da ferrihidrita em água destilada: tiocianato de amônio (NH₄SCN) e hidróxido de potássio (KOH) juntos na bureta).



Fonte: Autoral.

5.4 PONTO DE CARGA ZERO (PHPCZ)

O pH_{PCZ} pode ser definido como o pH da solução em equilíbrio com o sólido no qual a carga elétrica líquida da superfície do sólido é nula, ou seja, a soma das cargas positivas e das cargas negativas são iguais. Esta medida é importante para a química prebiótica pois dependendo do pH da solução as moléculas orgânicas ou os precursores das moléculas orgânicas podem estar positivamente ou negativamente carregadas ou mesmo neutras, isto pode determinar se as mesmas vão ou não serem adsorvidas e, portanto, pré-concentradas. Os gráficos com os valores médios do pH final versus os valores de pH inicial juntamente com os valores de pH_{PCZ} são mostrados na Figura 12.

A amostra Fh-6 que contém somente ferrihidrita apresentou um valor de $\text{pH}_{\text{PCZ}} = 8,24$, este valor está de acordo com os dados obtidos na literatura para a ferrihidrita que variam de 7,0 a 8,8 (KOSMULSKI, 2018). No caso da amostra Fh-SW, os ensaios de pH inicial e pH final apresentaram características similares aos da amostra Fh-6, mas com o $\text{pH}_{\text{PCZ}} = 7,25$. Essa redução do pH_{PCZ} está relacionada a presença dos sais da água do mar artificial, visto que o espectro infravermelho desta amostra mostrou uma banda característica do sulfato (Figura 10-A).

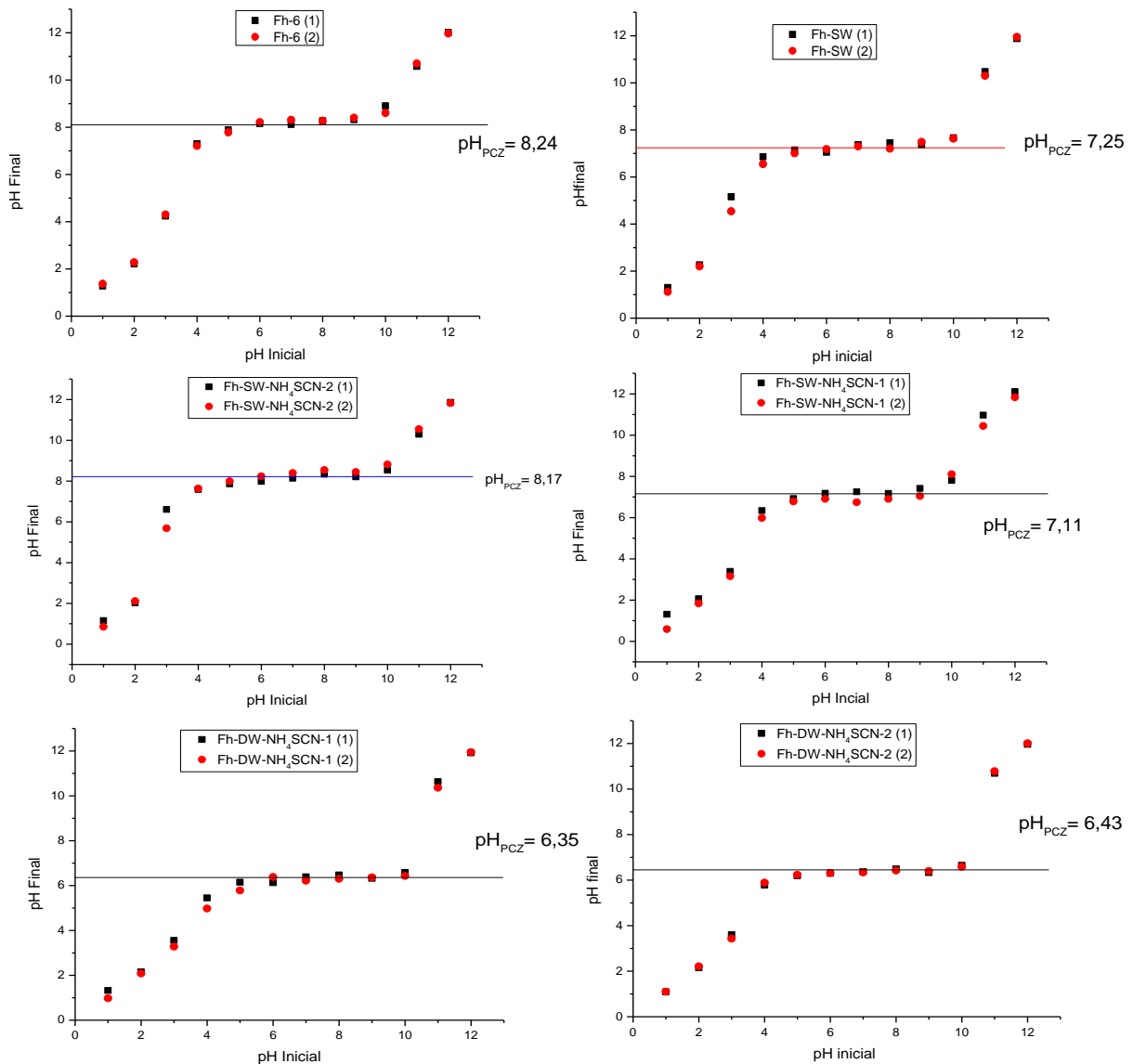
A amostra Fh-SW-NH₄-SCN-1 apresentou $\text{pH}_{\text{PCZ}} = 7,11$, usando como referência o pH_{PCZ} da magnetita que varia de 6,2 a 6,7 (KOSMULSKI, 2018; BRIGANTE, PECINI e AVENA, 2016) infere-se que apesar da amostra possuir em maior porcentagem magnetita em sua composição, foram dois os fatores predominantes para o aumento do seu pH_{PCZ} . O primeiro fator está relacionado a presença do sulfato que reduz o número de cargas positivas na superfície do material e segundo se refere aos óxidos de ferro concorrentes fazem com que ocorram uma variação em relação a faixa do pH_{PCZ} da magnetita, como a goethita e hematita apresentam pH_{PCZ} igual a 8,5 e 7,8 respectivamente, o pH_{PCZ} da amostra Fh-SW-NH₄-SCN-1 sofre um ligeira redução, proveniente do maior número de cargas negativas da goethita e hematita (KOSMULSKI, 2018).

O pH_{PCZ} para a amostra Fh-SW-NH₄-SCN-2 é igual a 8,17, como já citado anteriormente o óxido de ferro obtido nessa amostra é a ferrihidrita e o pH_{PCZ} encontrado, está coerente com o descrito na literatura (KOSMULSKI, 2018). Ao compararmos a amostra Fh-SW-NH₄-SCN-2 com a Fh-6 observa-se uma pequena redução do pH_{PCZ} , no entanto a redução não foi tão grande como na amostra Fh-SW

(Figura 12). Este resultado é inesperado visto que o espectro infravermelho mostrou que SO_4^{2-} adsorveu na amostra Fh-SW-NH₄-SCN-2 portanto era esperado um pH_{pzc} igual ao da amostra Fh-SW. No entanto o espectro infravermelho da amostra Fh-SW-NH₄-SCN-2 mostrou que existe a possibilidade do NH_4^+ estar interagindo no material, dessa forma a superfície do material apresentaria um maior número de cargas positivas, o que explicaria a redução dos valores de pH_{PCZ} para essa amostra (Figura 9-B).

Para as amostras Fh-DW-NH₄-SCN-1 e Fh-DW-NH₄-SCN-2 os valores de pH_{PCZ} foram de 6,35 e 6,43 respectivamente. Os valores reduzidos de pH_{PCZ} são efeitos da presença da magnetita nas amostras, evidenciando que esses materiais apresentam um maior número de cargas positivas em sua superfície, dessa forma estariam mais dispostos a interagir com moléculas negativamente carregadas.

Figura 12 – Potencial de carga zero (pH_{PCZ}) das amostras: Fh-6 (síntese da ferrihidrita-6-linhas); Fh-SW (Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0); Fh-SW- NH_4SCN -1 (Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0: tiocianato de amônio (NH_4SCN) e nitrato férrico hidratado [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] juntos no béquer); Fh-SW- NH_4SCN -2 (Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0: tiocianato de amônio (NH_4SCN) e hidróxido de potássio (KOH) juntos na bureta); Fh-DW- NH_4SCN -1 (Síntese da ferrihidrita em água destilada: tiocianato de amônio (NH_4SCN) e nitrato férrico hidratado [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] juntos no béquer); Fh-DW- NH_4SCN -2 (Síntese da ferrihidrita em água destilada: tiocianato de amônio (NH_4SCN) e hidróxido de potássio (KOH) juntos na bureta).



Fonte: Autoral

5.5. ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TG)

Em todas as amostras a primeira perda de massa ocorreu entre 63° - 83° C correspondendo ao processo de desidratação, onde as maiores perdas de massa foram observadas para as amostras que apresentaram em sua composição ferrihidrita-6-linhas (Fh-6, Fh-SW e Fh-SW-NH₄SCN-2) (LASSOUED, 2018.). Como essas amostras possuem áreas superficiais elevadas, adsorvem um número maior de moléculas de água, perdendo assim maiores quantidades de massa (Tabela 2).

As amostras Fh-6, Fh-SW e Fh-SW-NH₄SCN-2 (com apenas ferrihidrita-6-linhas) não apresentaram o evento de desidroxilação na curva termogravimétrica, provavelmente esse evento se funde com a perda de água adsorvida, devido ao grande teor de água adsorvidas nas amostras (Figura 13) (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

A curva de DTA da amostra Fh-6 após 392°C, torna-se paralela ao eixo da temperatura, o que evidenciando a estabilidade das partículas.

As amostras Fh-SW-NH₄SCN-1, Fh-DW-NH₄SCN-1 e -2 apresentaram picos endotérmico em 279°C, 249°C e 254°C respectivamente, esses picos correspondem ao processo de desidroxilação, corresponde uma transição entre fases, onde houve perdas de massa de 5,2%, 3,0% e 6,6%, respectivamente (MALDONADO, 2014; SAID, 1993).

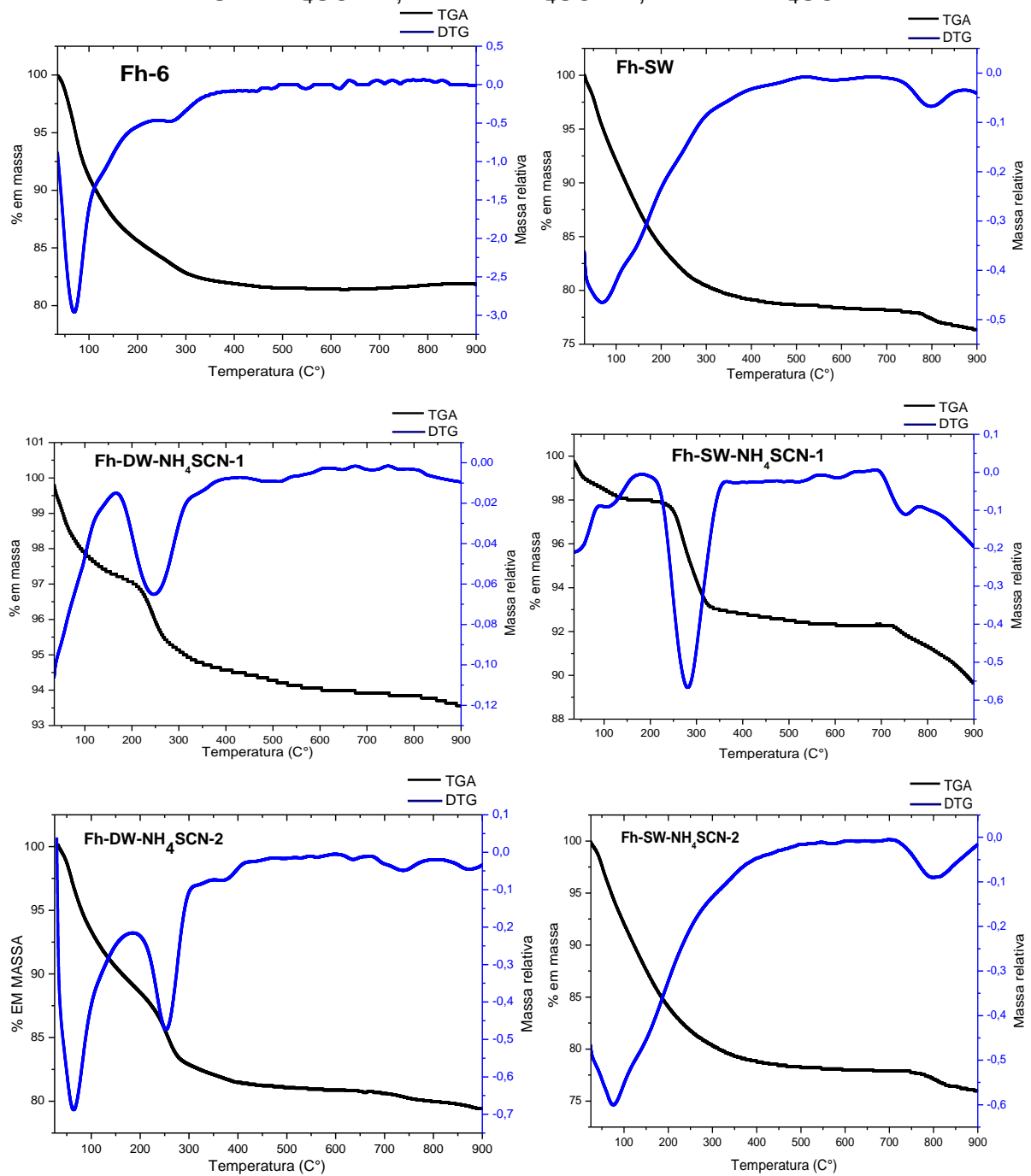
Para amostras sintetizadas em água do mar 4.0 um último evento de transição entre fases de óxidos de ferro para a formação de hematita, ocorre em temperaturas superiores a 750°C (ANTUNES, 2011).

Tabela 2 – Resultados dos eventos das análises termogravimétrica

Amostra	% perda 63–83° C	% perda 160–270° C	% perda 700–900° C
Fh-6	14,5	3,6	-
Fh-SW	14,9	7,2	1,5
Fh-SW-NH₄SCN- 1	2,0	5,2	2,8
Fh-SW-NH₄SCN- 2	14,6	7,6	1,8
Fh-DW- NH₄SCN-1	2,8	3,0	0,4
Fh-DW- NH₄SCN-2	10,7	6,6	1,7

Fh-6 (síntese da ferrihidrita-6-linhas); Fh-SW (Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0); Fh-SW-NH₄SCN-1 (Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0: tiocianato de amônio (NH₄SCN) e nitrato férrico hidratado [Fe(NO₃)₃9H₂O] juntos no béquer); Fh-SW-NH₄SCN-2 (Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0: tiocianato de amônio (NH₄SCN) e hidróxido de potássio (KOH) juntos na bureta); Fh-DW-NH₄SCN-1 (Síntese da ferrihidrita em água destilada: tiocianato de amônio (NH₄SCN) e nitrato férrico hidratado [Fe(NO₃)₃9H₂O] juntos no béquer); Fh-DW-NH₄SCN-2 (Síntese da ferrihidrita em água destilada: tiocianato de amônio (NH₄SCN) e hidróxido de potássio (KOH) juntos na bureta).

Figura 13 – Curvas de TGA e DTG das amostras: Fh-6; Fh-SW; Fh-SW-NH₄SCN-1; Fh-SW-NH₄SCN-2; Fh-DW-NH₄SCN-1; Fh-DW-NH₄SCN-2 .



5.6 ESPECTRÔMETRO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X COMBINADA COM A ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)

A baixa cristalinidade da ferrihidrita-6-linhas e a presença das misturas de óxidos de ferro levou a utilização de técnicas complementares para caracterização das amostras. Neste utilizamos a fluorescência de raios-X para tentar diferenciar as estruturas dos óxidos ferro e estimar as porcentagens específicas de cada óxido de presente nas amostras.

Como a fluorescência de raios-X se trata de uma análise elementar os testes realizados neste trabalho foi inserido de forma inovadora. A região do espectro de fluorescência de raios-X utilizada para as análises de componentes principais (PCA) foi a região que caracteriza o efeito fotoelétrico incoerente (Compton) resultante das análises do Fe presente nos óxidos de ferro. Esse efeito fotoelétrico está diretamente relacionado com a quantidade de ferro presente na amostra e como o ferro está disposto.

Efeito fotoelétrico característico da Fluorescência de raios-X ocorre nas camadas mais internas dos átomos de ferro, camadas K, L e M, logo para os óxidos de ferro analisados a presença de Fe^{2+} e Fe^{3+} não foram diferenciados e os resultados foram independentes de seu estado de oxidação nas amostras.

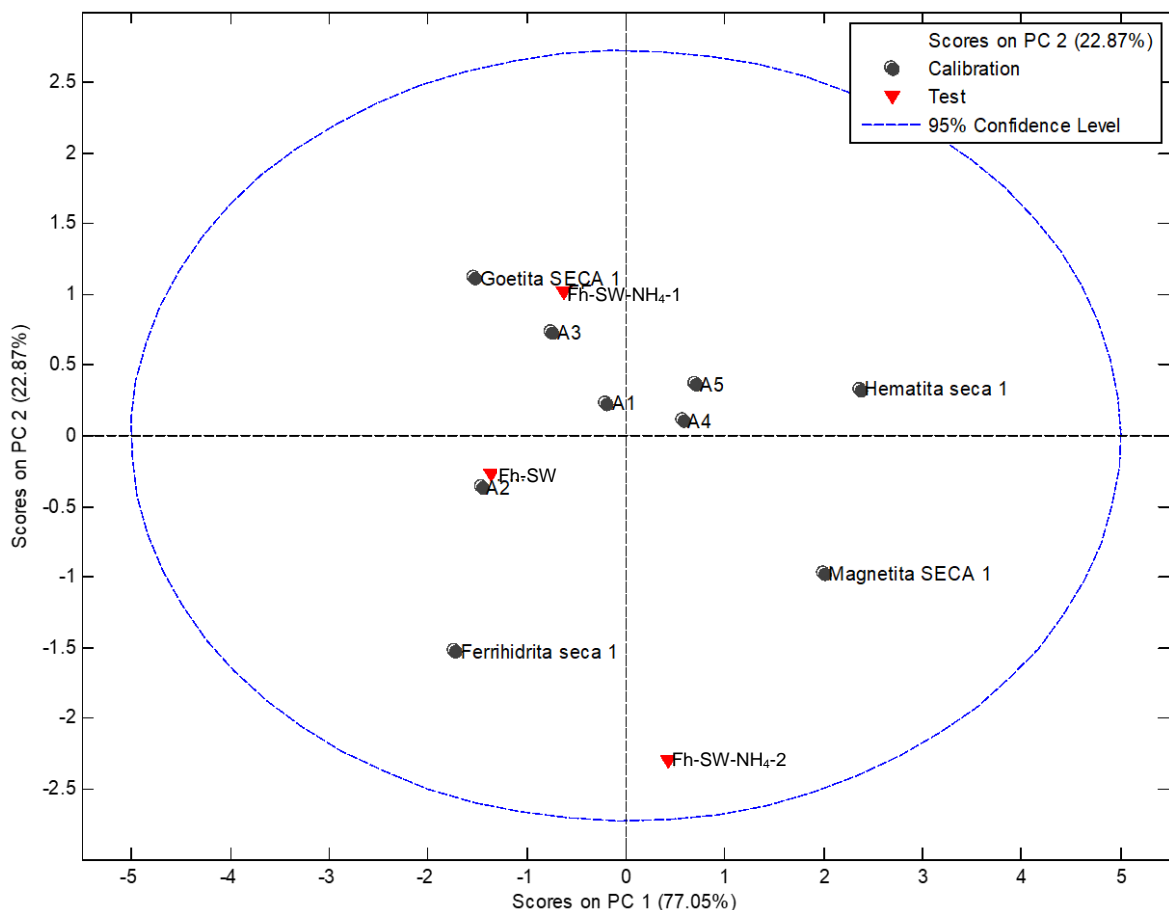
Como não foi encontrado dados na literatura como referência para análise desse tipo de amostra, foi necessário desenvolver um “banco de dados” de referência. Foram utilizadas amostras padrões de óxidos de ferro e misturas dos padrões com percentagem conhecidas como referencial, como mostra a Tabela 3.

A partir dos cálculos de PCA foi montado os gráficos de score (Figura 14 e 15), onde os óxidos de ferro padrões de goethita, hematita, ferrihidrita e magnetita foram separados em quadrantes diferentes. As amostras preparadas com misturas de óxidos de ferro com concentrações conhecidas (A1 a A5) apresentaram as seguintes disposições, a amostra A1 se manteve no centro do score pois tem em sua composição 25% de cada óxido de ferro, a amostra A2 que possui maior porcentagem de ferrihidrita (50%) manteve-se mais próximo do padrão de ferrihidrita. O mesmo efeito ocorre para as amostras A3 e A5 que possuem em maior porcentagem de goethita e hematita respectivamente, e as mesmas se mostraram altamente correlacionadas aos seus respectivos padrões.

A amostra A4 está anticorrelacionada pela PC 2 e correlacionada a PC 1 em relação a magnetita padrão, dessa forma não se pode excluir suas similaridades.

A amostra Fh-SW (FM) está altamente relacionada a amostra A2, esse fato corrobora com os dados obtidos no DRX e FT-IR, dessa forma evidencia que a amostra Fh-SW possui em sua composição apenas Ferrihidrita.

Figura 14 – Gráfico de score das amostras: Fh-6 (síntese da ferrihidrita-6-linhas); Fh-SW (Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0); Fh-SW-NH₄SCN-2 (Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0: tiocianato de amônio (NH₄SCN) e hidróxido de potássio (KOH) juntos na bureta)



A amostra Fh-SW-NH₄SCN-1 (FF) está altamente relacionada a goethita e a amostra A3. Infere-se que há em sua composição uma maior porcentagem de goethita. Devido ao fato da amostra Fh-SW-NH₄SCN-1 está correlacionado as amostras A4, A5 e a hematita pela PC2, acredita-se que a diferença percentual da mistura entre os óxidos de ferro de hematita, goethita e magnetita na amostra não seja discrepante.

A amostra Fh-SW-NH₄SCN-2 (FN) está correlacionada a ferrihidrita pela PC2, o que se confirma nas análises anteriores. Mas essa mesma amostra está altamente correlacionada a magnetita, esse fenômeno pode ser um efeito da presença do NH₄SCN na amostra, pois Fh-SW-NH₄SCN-2 foi a única que apresentou de forma significativa a presença de NH₄SCN. Todos os eventos anômalos nas caracterizações estão relacionados a amostra Fh-SW-NH₄SCN-2.

Figura 15 – Gráfico de score das amostras sem as medias: Fh-6 (síntese da ferrihidrita-6-linhas); Fh-SW (Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0); Fh-SW-NH₄SCN-2 (Síntese da ferrihidrita em água do mar artificial 4.0: tiocianato de amônio (NH₄SCN) e hidróxido de potássio (KOH) juntos na bureta)

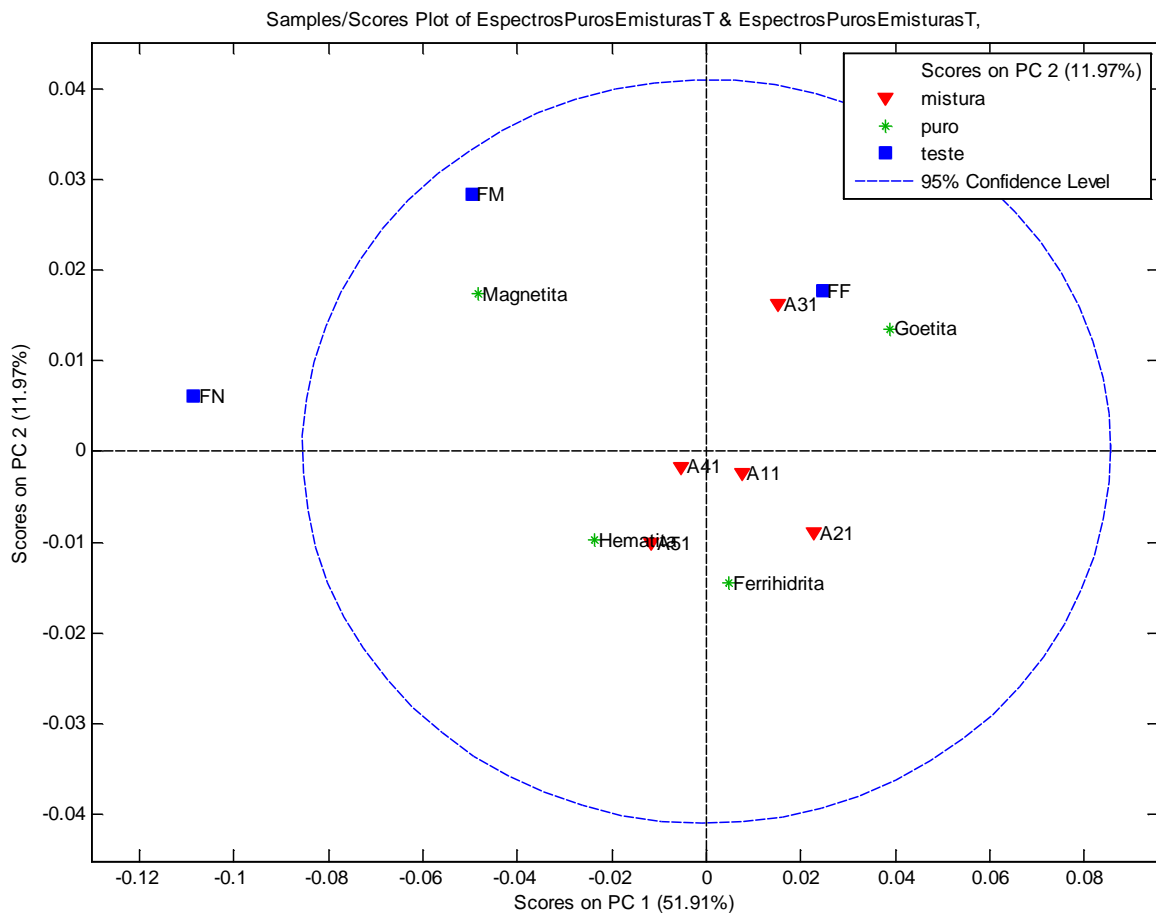
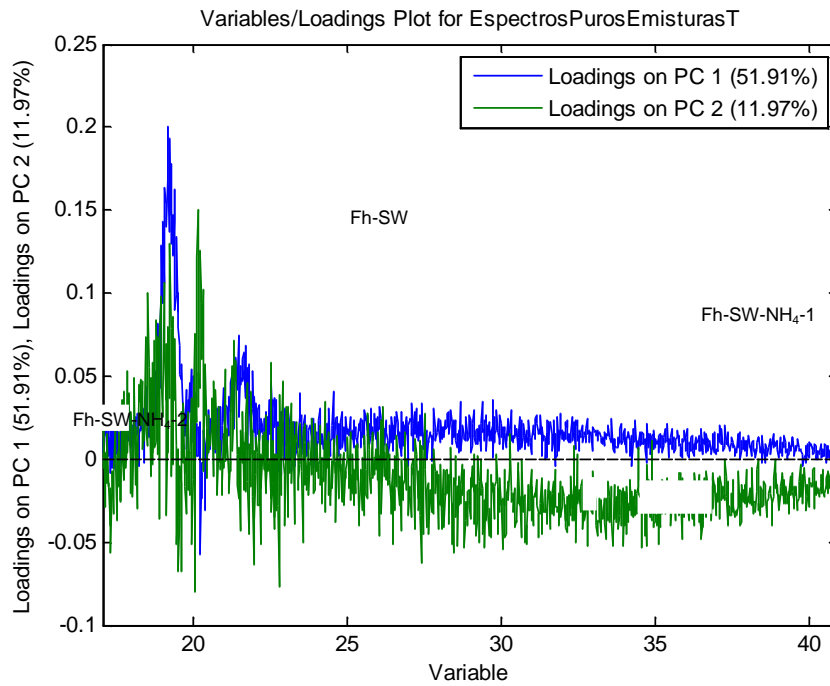


Figura 16 – Loadings da PCA**Tabela 3** – Percentagem de misturas dos padrões de óxidos de ferro utilizados como referência nas análises de fluorescência.

Amostras	A1	A2	A3	A4	A5
Ferrihidrita (%)	25	50	25	15	10
Goethita (%)	25	20	50	25	15
Magnetita (%)	25	15	10	50	25
Hematita (%)	25	15	15	10	50
Total	100	100	100	100	100

Tabela 4 – Valores de intensidade dos picos resultantes das análises de Fluorescência de raios-X utilizados na calibração do modelo de PCA

Médias	Fe-Ka	RhKaC	Fe/Rh
Ferrihidrita	367.3121	0.8008	460.3698
Goethita	400.7777	0.8847	453.5822
Magnetita	399.7476	0.6847	585.3831
Hematita	418.4085	0.7136	588.0329
A1	399.5886	0.8021	499.6220
A2	383.2487	0.8312	463.4577
A3	401.7336	0.8403	479.0942
A4	403.6323	0.7688	525.4261
A5	407.5634	0.7733	528.5985

Tabela 5 – Valores de intensidade dos picos resultantes das análises de Fluorescência de raios-X das amostras Fh-SW, Fh-SW-NH₄SCN-1 e Fh-SW-NH₄SCN-2

Médias	Fe-Ka	RhKaC	Fe/Rh
Fh-SW	385.2358	0.8294	464.9810
Fh-SW-NH₄SCN-1	406.2235	0.8456	481.1667
Fh-SW-NH₄SCN-2	372.7923	0.6961	538.2079

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos é possível concluir que a ferrihidrita-6-linhas sintetizada em condições prebióticas, difere estruturalmente da ferrihidrita-6-linhas sintetizada em água destilada. A cristalinidade da ferrihidrita-6-linhas reduziu na presença dos sais da água do mar 4.0 (Fh-SW), sendo que o mesmo efeito ocorre para a amostras sintetizada em água do mar artificial 4.0: tiocianato de amônio e hidróxido de potássio juntos na bureta (Fh-SW-NH₄SCN-2).

A forma na qual o tiocianato de amônio é inserido no meio reacional é um fator determinante para a formação dos óxidos de ferro. Quando a adição do tiocianato de amônio é do Tipo-1, infere-se que há um maior equilíbrio entre as porcentagens das fases de magnetita, goethita e hematita. Mas quando a adição do tiocianato de amônio é do Tipo-2 há apenas formação de ferrihidrita-6-linhas, havendo uma interação mais efetiva com o tiocianato de amônio. A interação da ferrihidrita-6-linhas com o tiocianato de amônio reduziu o pH_{PCZ} da amostra tornando a superfície da ferrihidrita-6-linhas mais susceptível reações com moléculas com cargas negativas.

Um efeito similar o da amostra Fh-SW-NH₄SCN-2 ocorre nas amostras sintetizadas em água destilada com tiocianato de amônio (Fh-DW-NH₄SCN-1 e -2), sendo assim, o tiocianato de amônio quando inserido na síntese, direciona a reação para formação de misturas entre fases de óxidos de ferro (goethita, hematita e magnetita) independente da presença da água do mar 4.0.

A presença de íons sulfato (SO₄⁻²) proveniente da água do mar 4.0 reduziu os valores de pH_{PCZ} dos óxidos de ferros obtidos em seu meio, quando comparado a ferrihidrita obtida em água destilada (Fh-6).

Indícios mostram uma possível interação do NH₄SCN com os óxidos ferro sintetizados, sendo esse efeito mais pronunciado para a amostra Fh-SW-NH₄SCN-2.

A análise de Fluorescência de raios-X combinada com a Análise de Componentes Principais se mostrou promissora para a qualificação e quantificação de óxidos de ferro e misturas entre fases.

A partir do trabalho realizado foi possível compreender influência das condições prebióticas na síntese da ferrihidrita-6-linhas. Esse entendimento pode nos ajudar a esclarecer como ocorreu a evolução química e quais as condições para essa evolução e um dia compreender como surgiu a vida em nosso planeta.

REFERÊNCIAS

- ANISIMOV, S.I., IMAS, YA.A., ROMANOV, G.S., KHODYKO, YU.V., The Action of high Intensity Radiation on Metals. **Nauka Press**, v. 49, p. 272, 1970.
- ANTUNES, M. L. P.; CONCEIÇÃO, F. T.; NAVARRO, G. R. B. Caracterização da lama vermelha brasileira (resíduo do refino da bauxita) e avaliação de suas propriedades para futuras aplicações. In: **International Workshop Advances in Cleaner Production**. 2011.
- ARRHENIUS, G., DE, B. R., AND ALFVÉN, H. Origin of the ocean. In The Sea, In Goldberg, **Wiley-Interscience**, v. 5, p. 839-861, 1974.
- BAROSS, J. A., & HOFFMAN, S. E., Submarine hydrothermal vents and associated gradient environments as sites for the origin and evolution of life. **Origins of Life and Evolution of the Biosphere**, v.15, p. 327–345, 1985.
- BAÚ J. P. T., CARNEIRO C. E. A., DE SOUZA JUNIOR I.G., DE SOUZA C. M. D , DA COSTA A. C. S., DE MAURO E., ZAIA C. T. B. V., CORONAS J., CASADO C., DE SANTANA H., ZAIA D. A. M. Adsorption of adenine and thymine on zeolites: FT-IR and EPR spectroscopy and X-ray diffractometry and SEM studies. **Origins of Life and Evolution of Biospheres**, v. 42, p. 19-29, 2012.
- BEKKER, A., PLANAVSKY, N.J., KRAPEŽ, B., RASMUSSEN, B., HOFMANN, A., SLACK, J.F., ROUXEL, O.J., KONHAUSER, K.O., Iron formation: their origins and implications for ancient seawater chemistry., H.D., Turkian, K.K. (Eds.), Treatise in Geochemistry, **Elsevier, Amsterdam**, v. 9, p. 561–628, 2014.
- BEKKER, A., SLACK, J.F., PLANAVSKY, N., KRAPEŽ, B., HOFMANN, A., KONHAUSER, K.O., ROUXEL, O.J., Iron formation: the sedimentary product of a complex interplay among mantle, tectonic, oceanic, and biospheric processes. **Economic Geologists**. v. 105 , p.467–508, 2010.
- BENNETT, S. A., ACHTERBERGA E. P. CONNELLYA D. P., STATHAMA P. J., FONESA G. R., GERMANAB C. R., The distribution and stabilisation of dissolved Fe in deep-sea hydrothermal plumes. *Earth Planet. Science*. v. 270, p. 157–167, 2008.
- BRIGANTE, M., PECINI, E., & AVENA, M., Magnetic mesoporous silica for water remediation: Synthesis, characterization and application as adsorbent of molecules and ions of environmental concern. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 230, p. 1–10, 2016.
- BROADHURST J. L., DU PREEZ J.G. H. Thermodynamic study of the dissolution of gold in an acidic aqueous thiocyanate medium using iron (III) sulphate as oxidant. *Hydrometallurgy, Science*. v. 32, p. 317-344, 1993.
- CALVIN, M. Chemical Evolution: **Molecular Evolution Towards the Origin of Living Systems on the Earth and Elsewhere**. Oxford, UK: Clarendon Press, 1969.

CAMPBELL A. S., SCHWERTMANN U., STANJEK H., FRIEDL J., KYEK A., CAMPBELL P., Si incorporation into hematite by heating Si-ferrihydrite, **Langmuir**. v. 21, p. 7804-7809, 2002.

CARLSON L., SCHWERTMANN U., Natural ferrihydrites in surface deposits from Finland and their association with silica. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v. 45, p. 421-429, 1981.

CARNEIRO C.E.A., IVASHITA F.F., DE SOUZA JUNIOR I., DE SOUZA C.M.D., PAESANO JR A., DA COSTA A.C.S., DI MAURO E., DE SANTANA H., ZAIA C.T.B.V., ZAIA D.A.M., Synthesis of goethite in solutions of artificial seawater and amino acids: a prebiotic Chemistry Study. **International Journal of Astrobiology**. v.12, p.149-160, 2013.

CHYBA, C., THOMAS P., BROOKSHAW L., SAGAN C., "Cometary Delivery of Organic Molecules to the Early Earth." **Science**. v. 249, p. 366–73, 1990.

CORNELL, R. M. E SCHWERTMANN, U. The Iron Oxides. **VCH Publischers**, New York, 1996.

DEAMER D. W, J. P. DWORKIN. "Chemistry and Physics of Primitive Membranes." **Topics in current chemistry**. v. 259, p.1–27, 2005.

DEOLIN, M. H. D. S., FAGNANI, H., ARROYO, P., & BARROS, M., Obtenção do Ponto de carga zero de materiais adsorventes. **Maringá: Centro Universitário Cesumar**, p. 2-5, 2013.

DORIGON, L., RUIZ DE ALMEIDA DA FROTA, J. P., KREUTZ, J. C., MELLO GIONA, R., PEREIRA MOISÉS, M., & BAIL, A., Synthesis and characterization of mesoporous silica-coated magnetite containing cetyltrimethylammonium bromide and evaluation on the adsorption of sodium dodecylbenzenesulfonate. **Applied Surface Science**, v. 420, p. 954–962, 2017.

ESCHENMOSER, A., "The Search for the Chemistry of Life's Origin." **Tetrahedron** v. 63, p. 12821–12844, 2007.

FAIVRE, D., BÖTTGER, L. H., MATZANKE, B. F., & SCHÜLER, D. Intracellular magnetite biomineralization in bacteria proceeds by a distinct pathway involving membrane-bound ferritin and an iron (II) species. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 44, p. 8495-8499, 2007.

FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria – Conceitos, Metodos e Aplicações**. Campinas -SP: Editora Unicamp, 2015.

FRANKEL R.B., BLAKEMORE R.P. **Iron Biominerals Plenum Press**, New York and London, 1991.

GE, Z., LI, X., ZHANG, W., SUN, Q., CHAI, C., & LUO, Y., Preparation and characterization of ultra fine Fe-O compound / ammonium perchlorate nanocomposites via in-suit growth method. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 258, p. 138–145, 2018.

GERASIMOV, M V, Y P DIKOV, AND O I YAKOVLEV. "Experimental Investigation of the Role of Water in Impact Vaporization Chemistry." **Deep Sea Research**. v. 49, p. 995–1009, 2002.

GIOVANOLI R., CORNELL R. M., Crystallization of metal substituted ferrihydrites. **Soil Science**. v. 155:455-460, 1992.

GOLDSCHMIDT, V. M., The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. The seventh Hugo Müller Lecture, delivered before the Chemical Society on March 17th, 1937. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 655-673, 1937.

GUO, H.; BARNARD, A. S. Nanopartículas de óxido de ferro de ocorrência natural: morfologia, química superficial e estabilidade ambiental. **Journal of Materials Chemistry A** , v. 1, n. 1, p. 27-42, 2013

IGNATOV, I. Mosin, O. V. Possible processes for origin of life and living matter with modeling of physiological processes of bacterium *Bacillus subtilis* as model system in heavy water. **Journal of Natural Sciences Research** (New York: International Institute for Science, Technology and Education) p. 65–76. 2013.

IZAWA, M. R. M., NESBITT, H. W., MACRAE, N. D., & HOFFMAN, E. L. Composition and evolution of the early oceans: Evidence from the Tagish Lake meteorite. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 298, p. 443–449, 2010.

JENKINS, R. GOULD R. W. GEDCKE D., **Quantitative X-ray Spectrometry**. Marcel Dekker, Nova Iorque, 588 pag, 1981.

JICKELLS, T. D., AN, Z. S., ANDERSEN, K. K., BAKER, A. R., BERGAMETTI, G., BROOKS, N., KAWAHATA, H. Global iron connections between desert dust, ocean biogeochemistry, and climate. **Science**, v. 308, n. 5718, p. 67-71, 2005.

KLEIN, C., Some Precambrian banded iron-formations (BIFs) from around the world: their age, geologic setting, mineralogy, metamorphism, geochemistry, and origins. **Am. Mineral**. v. 90, 1473–1499, 2005.

KNAUTH, L. P., Salinity history of the earth's ocean. **Encyclopedia of Earth Sciences Series**, v. 395, p.769–772, 2011.

KONHAUSER, K. O., AMSKOLD, L., LALONDE, S. V., POSTH, N. R., KAPPLER, A., ANBAR, A. Decoupling photochemical Fe (II) oxidation from shallow-water BIF deposition. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 258, p. 87-100, 2007.

KOSMULSKI, M., The pH dependent surface charging and points of zero charge. VII. Update. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 251, p. 115–138, 2018.

- LASSOUED, A., LASSOUED, M. S., DKHIL, B., AMMAR, S., GADRI, A., Synthesis, structural, morphological, optical and magnetic characterization of iron oxide (α -Fe₂O₃) nanoparticles by precipitation method: Effect of varying the nature of precursor. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 97, p. 328-334, 2018.
- LAZCANO, A., & MILLER, S. L., The origin and early evolution of life: prebiotic chemistry, the pre-RNA world, and time. **Cell**, v. 85, p. 793-798, 1996.
- MADEJOVÁ, J. FTIR techniques in clay mineral studies. **Vibrational spectroscopy**, v. 31, p. 1-10, 2003.
- MAHDAVI, M., AHMAD, M. B., HARON, M. J., NAMVAR, F., NADI, B., RAHMAN, M. Z. A., & AMIN, J., Synthesis, surface modification and characterisation of biocompatible magnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications. **Molecules**, v. 18, p. 7533-7548, 2013.
- MALDONADO, C. S., LA ROSA, D., RIVERA, J., LUCIO-ORTIZ, C. J., HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A., BARRAZA, F. F. C., VALENTE, J. S. Low concentration fe-doped alumina catalysts using sol-gel and impregnation methods: the synthesis, characterization and catalytic performance during the combustion of trichloroethylene. **Materials**, v. 7, n. 3, p. 2062-2086, 2014.
- MAZZETTI, L.; THISTLETHWAITE, P. J., Raman spectra and thermal transformations of ferrihydrite and schwertmannite. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 33, p. 104-111, 2002.
- MICHEL, F. M., EHM, L., ANTAO, S. M., LEE, P. L., CHUPAS, P. J., LIU, G., PARISE, J. B., The structure of ferrihydrite, a nanocrystalline material. **Science**, v. 316, p. 1726-1729, 2007.
- MILLER, L. S., A production of amino acids under possible primitive Earth conditions. *Science*. v. 177, p.528 - 529, 1953.
- MOREIRA, A. C., Comparação da Análise de Componentes Principais e da CATPCA na Avaliação da Satisfação do Passageiro de uma Transportadora Aérea. **Investigação Operacional**, v. 27, p. 165-178, 2007.
- NAKAMOTO, K., NAKAMOTO, K., **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. Wiley, 1977.
- NAKAZAWA, H., SEKINE, T., KAKEGAWA, T., & NAKAZAWA, S., High yield shock synthesis of ammonia from iron, water and nitrogen available on the early Earth. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 235, p. 356-360, 2005.
- NASCIMENTO-DIAS, B. L. D., OLIVEIRA, D. F., & ANJOS, M. J. D., The utilization and multidisciplinary relevance of X-ray spectroscopy. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 39, n. 4, 2017.
- OPARIN, A. I., The origin of life on the Earth. **The origin of life on the earth.**, n. 3rd Ed, 1958.

ORÓ, J., KIMBALL, A. P., Synthesis of purines under possible primitive earth conditions. I. Adenine from hydrogen cyanide. **Archives of biochemistry and biophysics**, v. 94, p. 217-227, 1961.

ORÓ, J., Synthesis of adenine from ammonium cyanide. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 2, p. 407-412, 1960.

PALMER, R. M., FERRIGE, A. G., & MONCADA, S., Nitric oxide release accounts for the biological activity of endothelium-derived relaxing factor. **Nature**, v. 327, p. 524, 1987.

PARIONA, N., CAMACHO-AGUILAR, KI, RAMOS-GONZÁLEZ, R., MARTINEZ, AI, HERRERA-TREJO, M., E BAGGIO-SAITOVITCH, E., Magnetic and structural properties of ferrihydrite/hematite nanocomposites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 406, p. 221-227, 2016.

PEARSON, R. G., Hard and soft acids and bases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, p. 3533-3539, 1963.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J., The engineering of Pt/carbon catalyst preparation. **University of Illinois, Chicago**, 2004.

REN, G., YANG, L., ZHANG, Z., ZHONG, B., YANG, X., & WANG, X. A new green synthesis of porous magnetite nanoparticles from waste ferrous sulfate by solid-phase reduction reaction. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 710, p. 875–879, 2017.

RISTIĆ, M., DE GRAVE, E., MUSIĆ, S., POPOVIĆ, S., OREHOVEC, Z., Transformation of loe crystalline ferrihydrite to α -Fe₂O₃ in solid state. **Journal of Molecular Structure**, v. 834, p. 454-460, 2007.

ROLDAN, A., HOLLINGSWORTH, N., ROFFEY, A., ISLAM, H. U., GOODALL, J. B. M., CATLOW, C. R. A., e HOGARTH, G. Bio-inspired CO₂ conversion by iron sulfide catalysts under sustainable conditions. **Chemical Communications**, v. 51, n. 35, p. 7501-7504, 2015.

SAID, A. A, Abd El-Salam, K.M., Hassan, E.A., El Awad, A.M. e Mohamed, M.M. A study on the thermal decomposition of iron-cobalt mixed hydroxides. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 39, n. 3, p. 309-321, 1993.

SAIPHANEENDRA, B., SAXENA, T., SINGH, S. A., MADRAS, G., & SRIVASTAVA., Synergistic effect of co-existence of hematite (α -Fe₂O₃) and magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles on graphene sheet for dye adsorption. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 26-37, 2017.

SANDER, S. G., KOSCHINSKY, A., MASSOTH, G., STOTT, M., & HUNTER, K. A., Organic complexation of copper in deep-sea hydrothermal vent systems. **Environmental Chemistry**, v. 4, p. 81-89, 2007.

- SCHRÖDER, S., SCHREIBER, B. C., AMTHOR, J. E., & MATTER, A. Stratigraphy and environmental conditions of the terminal Neoproterozoic–Cambrian Period in Oman: evidence from sulphur isotopes. **Journal of the Geological Society**, v. 161, p. 489-499, 2004.
- SHEN, Y. SCHIDLowski, M., New C isotope stratigraphy from southwest China: Implications for the placement of the Precambrian-Cambrian boundary on the Yangtze Platform and global correlations. **Geology**, v. 28, p. 623-626, 2000.
- SHIELDS, G. STILLE, P., Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites. **Chemical Geology**, v. 175, p. 29-48, 2001.
- SHIELDS-ZHOU, G., OCH, L., The case for a Neoproterozoic oxygenation event: geochemical evidence and biological consequences. **GSa Today**, v. 21, p. 4-11, 2011.
- SHOKROLLAHI, H. A review of the magnetic properties, synthesis methods and applications of maghemite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 426, p. 74-81, 2017.
- SHOU, Q., CHENG, J., ZHANG, L., NELSON, B. J., & ZHANG, X., Synthesis and characterization of a nanocomposite of goethite nanorods and reduced graphene oxide for electrochemical capacitors. **Journal of Solid State Chemistry**, v.185, p.191–197, 2012.
- SUPPIAH, D. D., HAMID, S. B. A., One step facile synthesis of ferromagnetic magnetite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 414, p. 204-208, 2016.
- TALREJA, S. T.; OZA, P. M.; RAO, P. S. Radiation induced conversion of ammonium thiocyanate to thiourea. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 40, p. 2427-2428, 1967.
- XU, J., LI, Y., YUAN, B., SHEN, C., FU, M., CUI, H., & SUN, W., Large scale preparation of Cu-doped α -FeOOH nanoflowers and their photo-Fenton-like catalytic degradation of diclofenac sodium. **Chemical Engineering Journal**, v. 291, p. 174–183, 2016.
- YANG, T., SHEN, C., LI, Z., ZHANG, H., XIAO, C., CHEN, S., GAO, H., Highly ordered self-assembly with large area of Fe₃O₄ nanoparticles and the magnetic properties. **The Journal of Physical Chemistry. B**, v. 109, p. 23233–23236, 2005.
- ZAIA, D. A. M., Adsorption of amino acids and nucleic acid bases onto minerals: a few suggestions for prebiotic chemistry experiments. **International Journal of Astrobiology**, v. 11, p. 229-234, 2012.
- ZHANG, H., MALIK, V., MALLAPRAGADA, S., & AKINC, M., Synthesis and characterization of Gd-doped magnetite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 423, p. 386 - 394, 2017.
- ZHENG Z.G., Submarine Hydrothermal Geology. **Science**, 2011.

ZHENG, X., DOU, J., YUAN, J., QIN, W., HONG, X., & DING, A., Removal of Cs⁺ from water and soil by ammonium-pillared montmorillonite/Fe₃O₄ composite. **Journal of Environmental Sciences**, v. 56, p. 12 – 24, 2017.