



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

PAULO CÉSAR GUIMARÃES DE CARVALHO

**ADSORÇÃO DE TIOCIANATO EM FERRIHIDRITA:
ENSAIOS DE QUÍMICA PREBIÓTICA**

Londrina
2018

PAULO CÉSAR GUIMARÃES DE CARVALHO

**ADSORÇÃO DE TIOCIANATO EM FERRIHIDRITA:
ENSAIOS DE QUÍMICA PREBIÓTICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química – Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Dimas Augusto Morozin Zaia.

Coorientador: Prof. Me. Rafael Block Samulewski.

Londrina
2018

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

Carvalho, Paulo César Guimarães de.

Adsorção de tiocianato em ferrihidrita : ensaios de química prebiótica / Paulo César Guimarães de Carvalho. - Londrina, 2018.
39 f. : il.

Orientador: Dimas Augusto Morozin Zaia.

Coorientador: Rafael Block Samulewski.

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

Inclui bibliografia.

1. Tiocianato - Tese. 2. Ferrihidrita - Tese. 3. Esfera externa - Tese. 4. Química prebiótica - Tese. I. Zaia, Dimas Augusto Morozin. II. Samulewski, Rafael Block. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

PAULO CÉSAR GUIMARÃES DE CARVALHO

**ADSORÇÃO DE TIOCIANATO EM FERRIHIDRITA:
ENSAIOS DE QUÍMICA PREBIÓTICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química – Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Henrique de Santana
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Alexandre Urbano
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 26 de junho de 2018.

*Dedico este trabalho a minha esposa Kelei
Juliana da Silva e a minha família, em
especial a meus pais e padrasto, Alice,
Paulo e José Antônio, in memoriam.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Dimas Augusto Morozin Zaia pela compreensão em diversos momentos difíceis e acima de tudo por me demonstrar que no mundo há enormes possibilidades de aprendizado, agradeço pela amizade, que seja duradoura.

Ao Prof. Me. Rafael Block Samulewski, pela co-orientação do mestrado e pela nossa amizade, pois participou de momentos especiais em minha vida durante a trajetória da graduação, o que se repetiu neste trabalho de mestrado.

Ao Prof. Dr. Alexandre Urbano (Departamento de Física –UEL) e ao Prof. Dr. Henrique de Santana (Departamento de Química – UEL) por terem participado da minha banca de defesa. E a todos meus professores do Departamento de Química da UEL pelos seus ensinamentos.

Agradeço também aos Mes. João Paulo Trevizan Baú e Rodrigo de Carvalho Perreira pela ajuda na construção do trabalho e na realização de experimentos.

A todos do Laboratório de Química Prebiótica, em especial ao Pedro, Murilo, Thiago, Clodoaldo, Bruna e Regiane pelos vários comentários e críticas construtivas sobre o trabalho.

Aos meus amigos Jéssica, Carlos, Jaqueline, Camila, Ana e a Prof^a. Dr. Élen J. R. Sortori do Laboratório LAES por toda a alegria, descontração e apoio durante o curso.

Agradeço aos meus pais, Alice G. Guimarães e Paulo Costa de Carvalho e ao meu padrasto José Antônio Viera da Silva, *in memoriam*, que mesmo não estando presente, sempre me incentivaram a continuar a busca por desenvolvimento pessoal e científico.

E a todos que, de alguma maneira, contribuíram na construção e realização deste trabalho, o meu muito obrigado.

CARVALHO, Paulo César Guimarães de. **Adsorção de tiocianato em ferrihidrita: ensaios de química prebiótica**. 2018. 39f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.

RESUMO

Estudos de química prebiótica demonstram que os minerais podem ter desempenhado um papel importante na proteção, concentração e polimerização de biomoléculas, e entender como se deu a origem da vida é de interesse global. Neste trabalho é investigada a adsorção do íon tiocianato em ferrihidrita, um mineral oxihidróxido presente na Terra primitiva. No estudo da cinética de adsorção, os dados indicam melhores resultados para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem e valores de energia de ativação entre o processo de adsorção química e física. Os dados termodinâmicos obtidos através da modelagem de isotermas indica que o processo de adsorção não é favorável, pois é observado um processo endotérmico e de entropia negativa. A alta adsorção de sulfato, cálcio e magnésio mostra que os íons de água do mar podem atuar como agentes de difusão, favorecendo que o tiocianato chegue na superfície da ferrihidrita, criando um enorme complexo de esfera externa. Os dados de FTIR-ATR não exibiram diferença de estiramento de $C\equiv N$ comparado com íons de tiocianato adsorvidos e livres, corroborando a hipótese da formação de complexos de esfera externa. Os resultados do estudo demonstram, portanto, a importância da composição da água do mar 4.0 Ga para o processo adsorção e pré-concentração de moléculas.

Palavras-chave: Tiocianato. Ferrihidrita. Esfera externa. Química prebiótica.

CARVALHO, Paulo César Guimarães de. **Adsorption of thiocyanate in ferrihydrite: assays prebiotic chemistry**. 2018. 39p. Dissertation (Master's degree in Chemistry) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.

ABSTRACT

Studies of prebiotic chemistry have shown that minerals may have played an important role in the protection, concentration, and polymerization of biomolecules, and understanding how the origin of life originated is of global concern. In this work the adsorption of the thiocyanate ion in ferrihydrite, a mineral oxyhydroxide present in the primitive Earth, is investigated. In the study of adsorption kinetics, the data indicate better results for the kinetic model of pseudo-second order and activation energy values between the chemical and physical adsorption process. The thermodynamic data obtained through isothermal modeling indicates that the adsorption process is not favorable, since an endothermic and negative entropy process is observed. The high adsorption of sulfate, calcium and magnesium shows that seawater ions can act as diffusion agents, favoring thiocyanate reaching the surface of the ferrihydrite, creating an enormous outer sphere complex. The FTIR-ATR data did not exhibit C≡N stretching difference compared to adsorbed and free thiocyanate ions, corroborating the hypothesis of the formation of outer sphere complexes. The results of the study demonstrate, therefore, the importance of the composition of seawater 4.0 Ga for the process adsorption and preconcentration of molecules.

Keywords: Thiocyanate. Ferrihydrite. External sphere. Prebiotic chemistry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema do experimento de Miller	11
Figura 2 – Polimerização do Fosfato em Pirofosfato catalisada por tiocianato e peróxido de hidrogênio com 26% de rendimento	15
Figura 3 – Decomposição térmica de tiocianato de amônio na presença de Fe^{3+} para formação de guanidina e tiouréia	16
Figura 4 – Reação entre sais de guanidina e cianoacetaldeído para formação de citosina e uracila.....	16
Figura 5 – Quantidade adsorvida de tiocianato em função do tempo. A linha pontilhada representa a quantidade adsorvida no equilíbrio (q_e). Experimentos realizados em água do mar 4.0 Ga em triplicata	27
Figura 6 – Isoterma de adsorção do tiocianato em ferrihidrita.....	29
Figura 7 – Esquema representativo da sequência de adsorção na ferrihidrita.....	32
Figura 8 – Concentração relativa dos principais íons da água do mar 4.0 Ga. Barras amarelas = água do mar 4.0 Ga; Barras ciano = água do mar em ferrihidrita; Barras do magentas = água do mar 4.0 Ga em ferrihidrita com tiocianato 760 mg L^{-1}	33
Figura 9 – Espectros de FTIR-ATR de: (a) ferrihidrita pura; e (b) ferrihidrita com tiocianato adsorvido.....	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Concentração das Águas do Mar artificiais	13
Tabela 2 – Os óxidos de ferro	14
Tabela 3 – Valores de coeficiente de correlação de modelagens não lineares da adsorção de tiocianato em ferrihidrita	27
Tabela 4 – Parâmetros obtidos utilizando modelo de pseudo-segunda ordem.....	28
Tabela 5 – Coeficientes de correlação de modelagem não linear das isotermas de adsorção de tiocianato em ferrihidrita	29
Tabela 6 – Parâmetros de Langmuir-Freundlich obtidos para o ajuste do modelo não linear. Parâmetros $Q_{m\acute{a}x}=q_e$ obtidos a partir do modelo cinético	30
Tabela 7 – Fator de separação (RL) de Langmuir para diferentes valores de concentração inicial de tiocianato.....	31
Tabela 8 – Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de tiocianato em ferrihidrita e na água do mar artificial 4.0 Ga.....	31

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	Considerações Gerais	11
1.2	SCN ⁻ no Meio Ambiente	12
1.3	Água do Mar	12
1.4	Óxidos de Ferro	13
1.4.1	Ferrihidrita	14
1.5	Tiocianato (SCN ⁻)	15
1.6	Cinética de Adsorção	16
1.7	Isotermas de Adsorção	17
1.8	Modelagem Cinética	19
1.8.1	Modelo cinético de ordem zero	19
1.8.2	Modelo cinético de pseudoprimeira ordem	19
1.8.3	Modelo cinético de pseudosegunda ordem	20
1.8.4	Modelo cinético de difusão intrapartícula	20
1.8.5	Modelo cinético de Elovich	20
2	OBJETIVOS	22
2.1	Objetivo Geral	22
2.2	Objetivos Específicos	22
3	MATERIAIS EMÉTODOS	23
3.1	Materiais	23
3.1.1	Ferrihidrita	23
3.2	Métodos	23
3.2.1	Preparo de água do mar artificial 4.0 Ga	23
3.2.2	Cinética de adsorção de tiocianato de potássio em ferrihidrita	23
3.2.3	Isotermas de adsorção de tiocianato em ferrihidrita	24
3.2.4	Quantificação de íons da água do mar 4.0 Ga	24
3.2.5	Modelagem matemática	25
3.2.6	Espectrofotometria UV-Vis	25
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	26

4.1	Testes de Adsorção.....	26
4.1.1	Experimentos cinética.....	26
4.1.2	Isotermas de adsorção	28
4.1.3	Adsorção de íons da água do mar artificial 4.0 Ga.....	32
4.2	Caracterização ATR-FTIR	33
5	CONCLUSÃO.....	36
	REFERÊNCIAS.....	37

1 INTRODUÇÃO

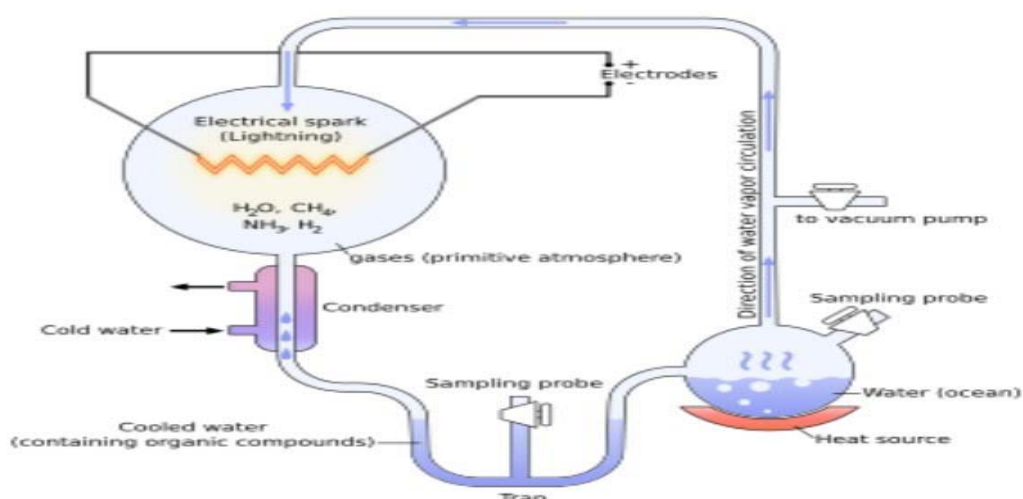
1.1 Considerações Gerais

Há um interesse geral da humanidade em relação a origem da vida. Os primeiros a sugerirem um esquema para explicar a origem da vida foram Oparin (1924) e Haldane (1929) a partir da matéria inanimada. De forma simplificada a hipótese de ambos sugere que moléculas simples, tais como CH_4 , CO , CO_2 , H_2 , H_2S , HCN , NH_3 , H_2O , etc., podem gerar moléculas mais complexas tais aminoácidos, ácidos nucleicos, açúcares, lipídeos, etc. (Zaia, 2008).-

Bernal (1951) foi o primeiro a propôr que os minerais foram importantes na pré-concentração, proteção contra degradação pela radiação ultravioleta, hidrólise e polimerização de moléculas na Terra primitiva.

Miller (1953) foi o primeiro a mostrar que a hipótese de Oparin-Haldane poderia estar correta. Miller construiu um equipamento em que adicionou uma mistura de gases que simulavam a atmosfera primitiva da Terra (CH_4 , NH_3 , H_2), água que simulava o mar da Terra sendo que a mesma era aquecida a 80°C e descargas elétricas que simulavam os relâmpagos (Figura 1).

Figura 1 – Esquema do experimento de Miller



Fonte: Mundo educação (2016)

Ao final de uma semana foi verificado como resultado do experimento uma solução túrbida e escura, a turbidez se deu devido a sílica do vidro que foi dissolvida,

e a cor de aspecto escuro devido aos compostos orgânicos adsorvidos na sílica. Miller detectou os seguintes aminoácidos na solução: glicina, ácido aspártico, α -alanina, β -alanina e α -amino-n-butírico, sendo que com este experimento ele iniciou o que chamamos de química prebiótica.

1.2 SCN⁻ no Meio Ambiente

O tiocianato pode ser encontrado no meio ambiente nas formas de tiocianato de sódio (NaSCN) e tiocianato de potássio (KSCN), as fontes ambientais que incluem plantas, rios, decomposições bióticas e abióticas. Em 1939 os cientistas reconheceram a toxicidade do SCN⁻, sendo que uma concentração sanguínea em mamíferos superior a 15 mg de SCN⁻ em 100 mL seria altamente perigoso (Paruchuri et al.,1990). Os inúmeros efeitos tóxicos do SCN⁻ incluem inibição do transporte de halogênios para a glândula da tireóide, e ataque ao sistema nervoso (Heminget al.,1985).

O íon tiocianato é encontrado em águas residuais, sendo que a sua origem é devido a vários processos industriais como tingimento de têxteis, produção de fibra acrílica e galvanoplastia. A concentração do SCN⁻ nestas águas pode variar entre 50 a 2000 ppm (Beekhuis1975).

Devido a alta toxicidade do tiocianato, um meio de amenizar que as águas residuais das indústrias afetem o meio ambiente, seria por um método de adsorção do íon SCN⁻ por minerais. No presente trabalho foi utilizado mineral ferrihidrita que se demonstrou eficaz na adsorção do íon SCN⁻ com influência da água do mar artificial de 4.0 bilhões de anos (4.0 Ga).

1.3 Água do Mar

Izawa et al. (2010) realizaram inúmeros estudos de lixiviação de meteoros encontrados no Lago Tagish. Estes experimentos mostraram que eram lixiviados grandes quantidades de Ca²⁺,Mg²⁺ e SO₄²⁻, e Na⁺ e Cl⁻ foram lixiviados em menor quantidade. Portanto, provavelmente Ca²⁺, Mg²⁺ estiveram presentes em alta concentração nos primeiros oceanos da Terra prebiótica. Neste trabalho foi utilizada a concentração da água do mar simulada de 4.0 Ga representando a Terra Primitiva, quando ainda não havia registro de vida no planeta (Tabela 1) como descrito por Zaia (2012).

Tabela 1 – Concentração das Águas do Mar artificiais

Água do mar	Composição	pH
Atual (0 Ga)	28,57 g NaCl; 3,88 g MgCl ₂ ; 1,787 g MgSO ₄ ; 1,308 g CaSO ₄ ; 0,832 g K ₂ SO ₄ ; 0,103 g KBr; 0,0282 g H ₃ BO ₃ .	8,0
Superficial (3,2 Ga-S)	34,12 g CaCl ₂ .2H ₂ O; 19,90 g NaCl; 10,35 g MgCl ₂ .2H ₂ O; 1,205 g SrCl ₂ .6H ₂ O; 0,333 g Na ₂ SO ₄ ; 0,273 g NH ₄ Cl; 0,268 g KBr; 0,006 g KI.	6,5
Hidrotermal (3,2 Ga-H)	37,05 g NaCl; 6,26 g CaCl ₂ .2H ₂ O; 1,07 g KOH; 0,610 g NH ₄ Cl; 0,310 g KBr; 0,200 g NaOH; 0,040 g SrCl ₂ .6H ₂ O; 0,010 g KI.	12,0
Prebiótica (4.0 Ga)	15,00 g MgSO ₄ ; 2,50 g CaCl ₂ ; 0,500 g MgCl ₂ ; 0,400 g K ₂ SO ₄ ; 0,271 g Na ₂ SO ₄ ; 0,050 g Kbr.	6,0

Ga = 1 bilhão de anos (Giga anos).

Fonte: Zaia (2012)

1.4 Óxidos de Ferro

Óxidos de ferro são materiais de ocorrência natural e estão em abundância na crosta terrestre. Existem 16 tipos diferentes de óxido–hidróxido de ferro, como mostrado na Tabela 2. Os óxidos de ferro tem características de terem baixa solubilidade e uma alta energia de cristalização, muitas vezes, formam pequenos cristais, de alta área superficial específica. Conseqüentemente os óxidos de ferro são eficazes para adsorção de íons e moléculas de gases (Schwertmann, 1985).

Tabela 2 – Os óxidos de ferro

Óxidos Hidróxidos	Óxidos
Goethita α -FeOOH	Hematita α -Fe ₂ O ₃
Lepidocrocita γ -FeOOH	Magnetita Fe ₃ O ₄ (Fe ^{II} Fe ₂ ^{III} O ₄)
Aragonita β -FeOOH	Maghemita γ -Fe ₂ O ₃
Schwertmannita Fe ₁₆ O ₁₆ (OH) _y (SO ₄) _z * n H ₂ O	β -Fe ₂ O ₃
δ -FeOOH	ϵ -Fe ₂ O ₃
Ferroxihiita δ' -FeOOH	Wustita FeO
Alta Pressão FeOOH	-
Ferrihidrita Fe ₅ HO ₈ * 4H ₂ O	-
Bernalita Fe(OH) ₃	-
Fe(OH) ₂	-
Green rust Fe _x ^{III} Fe _y ^{II} (OH) _{3x+2y-z} (A ⁻) _z ; A ⁻ = Cl ⁻ ; 1/2 SO ₄ ²⁻	-

Fonte: Cornell; Schwertmann, (2003)(continua)

1.4.1 Ferrihidrita

A formação dos óxidos de ferro (goethita e hematita) pedogenéticos pode ser considerada em dois sistemas. O sistema determinado Fe³⁺ e o Fe²⁺, que resultante da intemperização dos minerais primários, se oxida a Fe³⁺ e se precipita originando ferrihidrita ou goethita de acordo com a liberação do Fe durante o intemperismo (Schwertmann, 1985).

Os óxido de ferro como a magnetita (Fe₃O₄), hematita (α -Fe₂O₃), goethita (α -FeOOH), ou ferrihidrita (Fe₅HO₈.4H₂O), têm sido usados em detrimento ao Fe²⁺solúvel (Kwan e Voelker, 2003; Tyre et al., 1991). A ferrihidrita é um mineral com alta área superficial e amorfo, devido a isto sua estrutura não é como a de outros óxidos de ferro (Liu et al., 2010; Parfitt et. al., 1992). A ferrihidrita tem um baixo nível de ordenação, sendo que alguns modelos consideram uma estrutura hexagonal como o da hematita, com vacâncias de Fe³⁺ e uma considerável quantidade de água. Outros

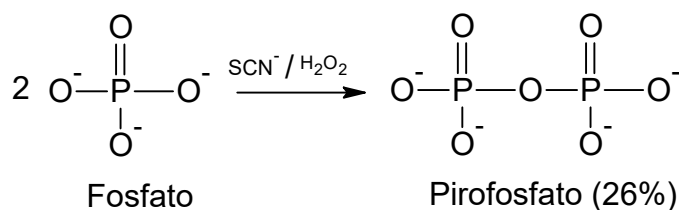
consideram que os íons Fe^{3+} estão distribuídos aleatoriamente sobre os interstícios e há mais OH^- e H_2O e menos Fe^{3+} na ferrihidrita que na hematita ($\text{Fe}/\text{O} < 2/3$) (Cornell; Schwertmann, 2003).

A ferrihidrita possui pequenos tamanhos de grão e baixa cristalinidade. Os dois graus de cristalinidade extremos são a ferrihidrita 2-linhas e a ferrihidrita 6-linhas. Estes dois tipos de ferrihidrita se diferem em termos do tamanho médio dos cristalitos e do grau de cristalinidade, sendo que a ferrihidrita 2-linhas possui menor tamanho médio dos grãos que a ferrihidrita 6-linhas e, conseqüentemente, menor cristalinidade (Majzlan et. al., 2004; Michel et al., 2007).

1.5 Tiocianato (SCN^-)

Experimentos de simulação de atmosferas prebióticas e descargas elétricas tem mostrado que um dos produtos formados é o íon tiocianato (SCN^-). Esse íon pode ser sintetizado a partir da reação entre HCN e H_2S ou através da reação entre íons cianeto e enxofre elementar. O ácido cianídrico foi detectado em cometas vulcões, hidrotermais e é formado em diversas reações envolvendo gases. Portanto, ácido cianídrico era uma substância que poderia ser comumente encontrada na Terra prebiótica. Alguns experimentos mimetizando condições prebióticas mostram que o tiocianato é um potencial precursor de fosfatos condensados de alta energia (precursores de ATP) (Keefe et al., 1993) (Figura 2).

Figura 2 – Polimerização do Fosfato em Pirofosfato catalisada por tiocianato e peróxido de hidrogênio com 26% de rendimento



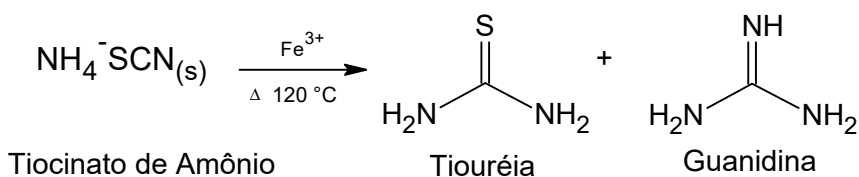
Fonte: Adaptado de Keefe et al. (1993)

O tiocianato tem se mostrado um importante íon na formação de moléculas de grande massa molecular e como catalisador de algumas reações prebióticas. A decomposição térmica do tiocianato de amônio, na presença de íons Fe^{3+} , pode ter sido responsável pela formação de guanidina e sais de guanidina (Figura 3) (Zaiet

al., 2004).

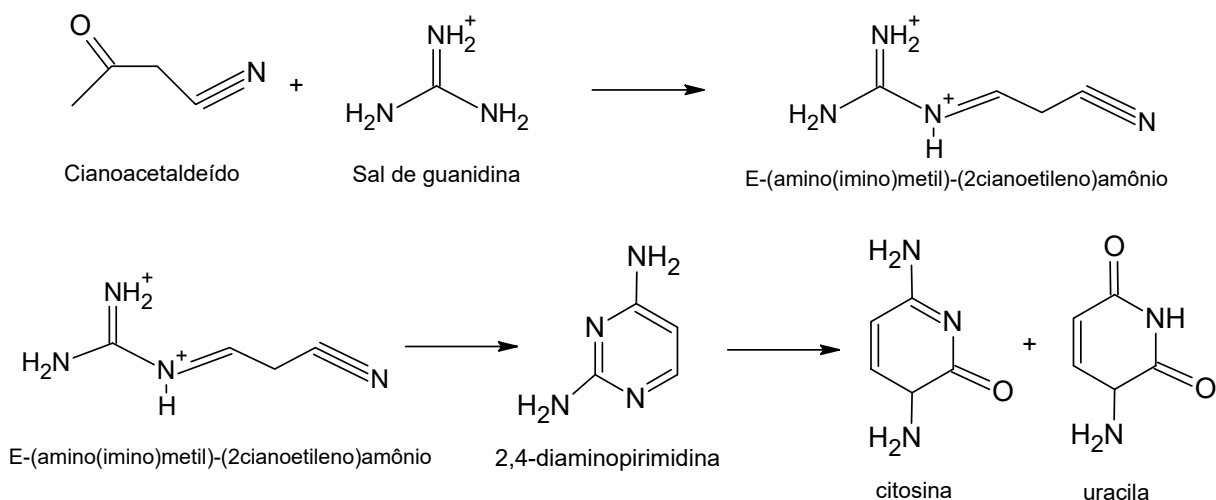
A condensação de guanidina com cianoacetaldeído, seguida da hidrólise do intermediário 2,4-diaminopirimidina, possibilitou a síntese de citosina e uracila, duas das bases nitrogenadas que compõe o código genético de organismos superiores (Figura 4) (Peresgaga et al. 2003).

Figura 3 – Decomposição térmica de tiocianato de amônio na presença de Fe^{3+} para formação de guanidina e tiouréia



Fonte: Adaptado de Zaia et al.(2004)

Figura 4 – Reação entre sais de guanidina e cianoacetaldeído para formação de citosina e uracila



1.6 Cinética de Adsorção

A espécie que se adsorve é chamada de adsorvato, ou no caso de adsorção de soluções, de soluto, e a responsável pela adsorção é o adsorvente ou substrato. A adsorção pode ser física ou química. A adsorção física se deve a forças entre a superfície do sólido e as moléculas do adsorvato semelhantes as forças de van der Waals, ou interações eletrostáticas. Na adsorção química são formadas ligações entre o adsorvato e o sólido, e o calor de adsorção é maior do que na adsorção física.

A adsorção é um processo de concentração de uma espécie química que ocorre numa região interfacial que separa duas fases. Os sólidos apresentam em sua superfície uma certa quantidade de energia, chamada de energia livre superficial (Ahamad, 2007).

A partir de técnicas analíticas, como por exemplo espectroscopia UV, é possível determinar a quantidade de soluto adsorvido num sólido através da concentração do soluto que permanece na solução após a adsorção. Estes estudos são feitos à temperatura constante, e os resultados, que dão a quantidade de material adsorvido em mol ou mg de soluto por grama de adsorvente, em função da concentração de equilíbrio, são conhecidos como isotermas de adsorção (Ahamad, 2007).

1.7 Isotermas de Adsorção

A adsorção de tiocianato sobre a ferrihidrita pode ser explicada através de isotermas de adsorção, que relacionam a quantidade de tiocianato adsorvido à fase sólida (θ) com sua concentração na solução (C), a uma temperatura constante. Há diversos modelos de isotermas de adsorção, como o de Langmuir, o modelo de Freundlich, o modelo de Toth, o modelo Radke-Prausnitz, e o modelo de Langmuir-Freundlich.

O modelo de Langmuir sugere uma adsorção em monocamadas, sem nenhuma interação lateral entre as moléculas sorvidas. O modelo de Freundlich assume uma adsorção heterogênea devido a diversidade dos sítios de sorção ou a natureza diversa dos íons adsorvidos, espécies livres ou hidrolisadas.

O modelo de Toth é uma modificação da equação de Langmuir que fornece resultados melhores de adsorção em multicamadas. O modelo de Radke-Prausnitz propõe um outro coeficiente na equação de Langmuir melhorando assim os dados experimentais. E por fim o modelo de Langmuir-Freundlich, que pode descrever tanto o comportamento de adsorção do tipo Langmuir quanto o Freundlich, é adequado pra modelar efeitos de sorção dependentes do pH.

O modelo de Langmuir é expresso pela seguinte equação linearizada:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{Kb} + \frac{C}{b} \quad (\text{Eq.1})$$

em que **K** pode ser relacionado a constante de equilíbrio, **b** a capacidade máxima de adsorção do tiocianato na ferrihidrita. Considerando **C/θ** como variável dependente e **C** como variável independente, obtêm-se os valores de **K** e **b**, onde **1/Kb** é o coeficiente linear e **1/b** é o coeficiente angular da reta.

A isoterma de Freundlich linearizada é expressa como:

$$\log \theta = \log K_f + \frac{1}{n} \log C \text{ (Eq.2)}$$

em que **n** indica, qualitativamente, a reatividade dos sítios energéticos na ferrihidrita e **K_f** pode sugerir a formação de multicamadas e a quantidade adsorvida de tiocianato na ferrihidrita. No gráfico de **log θ** versus **log C**, obtêm-se os valores de **K_fn**, onde **log K_f** é o coeficiente linear e **1/n** é o coeficiente angular da reta (Benetoli, 2007).

A isoterma de Toth é representada pela seguinte equação:

$$q = \frac{q_{max} C}{(b + C^n)^{\frac{1}{n}}} \text{ (Eq.3)}$$

Sendo **q_{máx}** a capacidade de adsorção, **b** um parâmetro relacionado com a afinidade para com o adsorvente e **n** um parâmetro que tem a ver com o grau de heterogeneidade da superfície.

A isoterma de Radke e Praunsnitz é dada pela equação:

$$q_e = \frac{K_r C_p}{\left(\frac{K_r}{F_r}\right) C_p^{1-N_r}} \text{ (Eq. 4)}$$

em que **K_r**, **F_r** e **N_r** são constantes e **N_r < 1**, **C_p** é a concentração de equilíbrio, e **q_e** é a massa do soluto adsorvido por massa de adsorvente.

E por último temos a isoterma de Langmuir-Freundlich (*Sips*) que é dada pela equação:

$$q_e = \frac{q_s K C_p^n}{1 + K C_p^n} \text{ (Eq.5)}$$

em que K é a constante de equilíbrio, q_s é a constante que representa a cobertura de adsorvato em uma monocamada, sendo a máxima adsorção possível, C_P é a concentração de equilíbrio, n é a constante do modelo e q_e é a massa do soluto adsorvido por massa de adsorvente.

1.8 Modelagem Cinética

Há inúmeros modelos cinéticos que podemos utilizar para descrever a adsorção de um adsorvato sobre um adsorvente tais como, ordem zero, pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem, difusão intrapartícula e Elovich.

1.8.1 Modelo cinético de ordem zero

Um modelo cinético que pode ser descrito pela equação:

$$V=k[A]^0(\text{Eq.6})$$

em que V é a velocidade da adsorção, k é a constante de velocidade de adsorção, $[A]$ é a concentração. A velocidade de adsorção é independente da concentração que é expressa pela constante de velocidade da adsorção.

1.8.2 Modelo cinético de pseudoprimeira ordem

É um modelo de adsorção que pode ser descrito conforme Hameed (2007).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)(\text{Eq. 7})$$

Sendo k_1 a constante de velocidade da adsorção (min^{-1}), q_e e q_t são a quantidade adsorvida de corante (mg/g) no equilíbrio e no instante de tempo t , respectivamente. Os valores da constante da taxa de adsorção k_1 pode ser calculada a partir da inclinação da reta do gráfico $\log(q_e - q_t)$ versus t obtendo se a cinética de adsorção de pseudo-primeira-ordem.

1.8.3 Modelo cinético de pseudosegunda ordem

O modelo de pseudo segunda ordem pode ser descrito pela equação a seguir (Hameed, 2007).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_2 - q_t)^2 \quad (\text{Eq. 8})$$

Sendo **k₂** a constante de velocidade da adsorção (min.g/mg), **q_e** a quantidade de adsorbato adsorvida no equilíbrio (mg.g⁻¹) e **q_t** a quantidade adsorvida no instante **t**. A partir da reta do gráfico 1/q_t versus **t**, os valores das constante **K₂** e **q_e** podem ser calculados. A constante **K₂** é usada para calcular a velocidade de adsorção inicial **h** (mg.g⁻¹min⁻¹), para **t₀**, como segue:

$$h = k_2 \cdot q_e^2 (\text{Eq.9})$$

1.8.4 Modelo cinético de difusão intrapartícula

Segundo Weber e Morris (1963), se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo. Assim, o coeficiente de difusão intrapartícula pode ser determinado pela equação:

$$q_t = k_{di} t^{\frac{1}{2}} + C (\text{Eq. 10})$$

em que **q_t** é a quantidade adsorvida (mg g⁻¹), **t** (min) é o tempo de reação e **C** (mg g⁻¹) é uma constante relacionada com a resistência à difusão os valores de **k_{di}** (mg/g min^{0,5}) e **C** podem ser obtidos pela inclinação e intersecção da curva do gráfico **q_t vs t^{1/2}**.

1.8.5 Modelo cinético de Elovich

O modelo cinético de Elovich foi desenvolvido para descrever a quimissorção de gases a sólidos (Ho e Mckay, 2004). Quando não há dessorção dos produtos no material, pode ser observado um decréscimo na velocidade com o tempo, devido ao

aumento da cobertura da superfície (Tsenget al., 2003). Esse decréscimo pode ser determinado pela equação:

$$Q_{eq}=A+B\ln t \text{ (Eq.11)}$$

Sendo **A** e **B** são constantes, sendo **A** correspondente a velocidade de quimissorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$) e **B** indica o número de sítios adequados para a adsorção, o que está relacionado com a extensão de cobertura da superfície e a energia de ativação da quimissorção (gmg^{-1}) (Fernandes, 2005; Witek-Krowiak et al., 2011).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Quantificar a adsorção do tiocianato e realizar o estudo termodinâmico e cinético da adsorção do tiocianato sobre a ferrihidrita em condições de química prebiótica.

2.2 Objetivos Específicos

- Síntese e caracterização da ferrihidrita por espectroscopia da região do infravermelho e difratometria de raio-X.
- Modelar a cinética de adsorção do íon tiocianato em ferrihidrita em condições de química prebiótica e obter a energia de ativação do processo através da variação de temperatura.
- Estudar a interação do tiocianato com ferrihidrita usando a espectroscopia no infravermelho.
- Construir as isotermas de equilíbrio e ajustá-las aos modelos de Langmuir e Freundlich.
- Correlacionar os dados obtidos na adsorção e determinar os íons adsorvidos Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- e SO_4^{2-} .

3 MATERIAIS EMÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Ferrihidrita

A ferrihidrita foi sintetizada conforme o método descrito por Cornell e Schwertmann (1991). A ferrihidrita foi preparada através da adição de uma solução 1,0 mol L⁻¹ de KOH a uma solução de nitrato de ferro hidratado (Fe(NO₃).9H₂O), com agitação constante e temperatura de 75°C, em um recipiente plástico. A adição do hidróxido de potássio foi realizada lentamente, a uma vazão constante, durante o período de uma hora até que se atingisse um valor de pH de 7,5. O material foi filtrado em um sistema a vácuo e lavado 6 vezes com água ultrapura, visando remoção de nitrato. O material foi liofilizado e guardado em um recipiente hermeticamente fechado ao abrigo deluz.

3.2 Métodos

3.2.1 Preparo de água do mar artificial 4.0 Ga

O preparo de 1 L de água do mar artificial (4.0 Ga) foi realizado através de adição das seguintes quantidades dos respectivos sais: Na₂SO₄ (0,271g), MgCl₂.6H₂O (0,500g), CaCl₂.2H₂O (2,50g), KBr (0,050g), K₂SO₄ (0,400g), MgSO₄(15,00g), a adição dos sais deve ser seguida como aparece no texto.

3.2.2 Cinética de adsorção de tiocianato de potássio em ferrihidrita

Os experimentos de cinética de adsorção foram realizados utilizando a concentração de tiocianato de 760 mg L⁻¹. Os tubos utilizados foram tubos Falconde 15 mL, a eles 50 mg de ferrihidrita (triplicata) foram adicionados, variando o tempo de 0 a 2880 min nas temperaturas de 20, 30, 40, 50 e 60 °C, em constante agitação. No final de cada tempo os tubos foram centrifugados 6000 rpm e o sobrenadante foi coletado e quantificado como mostrado no item 3.2.6.

3.2.3 Isotermas de adsorção de tiocianato em ferrihidrita

Para obtenção das isotermas de adsorção foram realizados ensaios em tubos Falcon de 15 mL, 10 mL de solução de tiocianato (0 mg L^{-1} a 2000 mgL^{-1}) em água do mar artificial 4.0 Ga, foram misturados a 50 mg de ferrihidrita (triplicata), em três temperaturas diferentes (30, 45 e 60°C). Os tubos foram agitados por 24 h e depois centrifugados por 15 minutos a 6000 rpm. A fase aquosa foi usada para quantificação do tiocianato e o sólido foi liofilizado para futuras análises. Este procedimento foi repetido em água destilada.

3.2.4 Quantificação de íons da água do mar 4.0 Ga

Para as análises de quantificação de íons de sódio, potássio e cálcio em água do mar 4.0 Ga, foi utilizado o método proposto por Zenebon (2008), baseado na técnica de fotometria de chama. As análises foram realizada em um Fotômetro de Chama AJMicronal – B462.

As análises para quantificação de cloretos em água do mar artificial 4.0 Ga, foi realizado o método de Morh, que utiliza nitrato de prata para determinação. O ponto final da titulação é visualizado pela formação de um precipitado vermelho- tijolo de cromato de prata.

O experimento para análise de quantificação sulfato em água do mar 4.0 Ga, foi utilizado método gravimétrico que se baseia na precipitação de sulfato de bário mediante a adição lenta de uma solução cloreto de bário a uma solução de sulfato.



Os íons de magnésio foram quantificados pela técnica de titulação por complexação. O cálcio e o magnésio foram primeiro quantificados juntos com EDTA. Ambos cátions são titulados em meio tamponado a pH10, na presença de ericromo como indicador. A concentração do magnésio foi determinada subtraindo a concentração de cálcio obtida através do fotômetro de chama.

3.2.5 Modelagem matemática

A modelagem dos experimentos de cinética e das isothermas de adsorção foram realizadas por métodos de regressão não lineares, utilizando os modelos cinéticos de *ordem zero*, *pseudoprimeira ordem*, *pseudosegunda ordem*, *difusão intrapartícula* e Elovich, e os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, Toth, Radke-Prausnitz, Langmuir-Freundlich, utilizando os softwares MatLab 2016 e Origin 8.0.

3.2.6 Espectrofotometria UV-Vis

A quantificação do tiocianato foi realizada com modificação do método descrito por Martins (2005), o qual utiliza uma solução de 1000 mgL^{-1} de Fe^{3+} , com absorvância máxima em 460 nm. Em um tubo de ensaio foi adicionado 0,5 mL da amostra que se deseja quantificar de tiocianato. Adicionou-se neste tubo 1 mL de solução de Fe^{3+} ($17,9 \text{ mmol. L}^{-1}$) e 8,5 mL de solução de água do mar artificial 4.0 Ga ou água destilada. Após 5 minutos de repouso, foi realizada a leitura em 460nm no espectrofotômetro UV-Vis ThermoSpectronicGenesys2. O cálculo da quantidade de tiocianato a partir dos valores da absorvância se deu de acordo com a Eq. 13:

$$C_{\text{adsorvido}} = (C_{\text{inicial}} - C_{\text{solução}}) \quad (\text{Eq. 13})$$

em que $C_{\text{solução}} = [(C_{\text{inicial}})(\text{Abs}_{\text{amostra}} / \text{Abs}_{\text{inicial}})]$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Testes de Adsorção

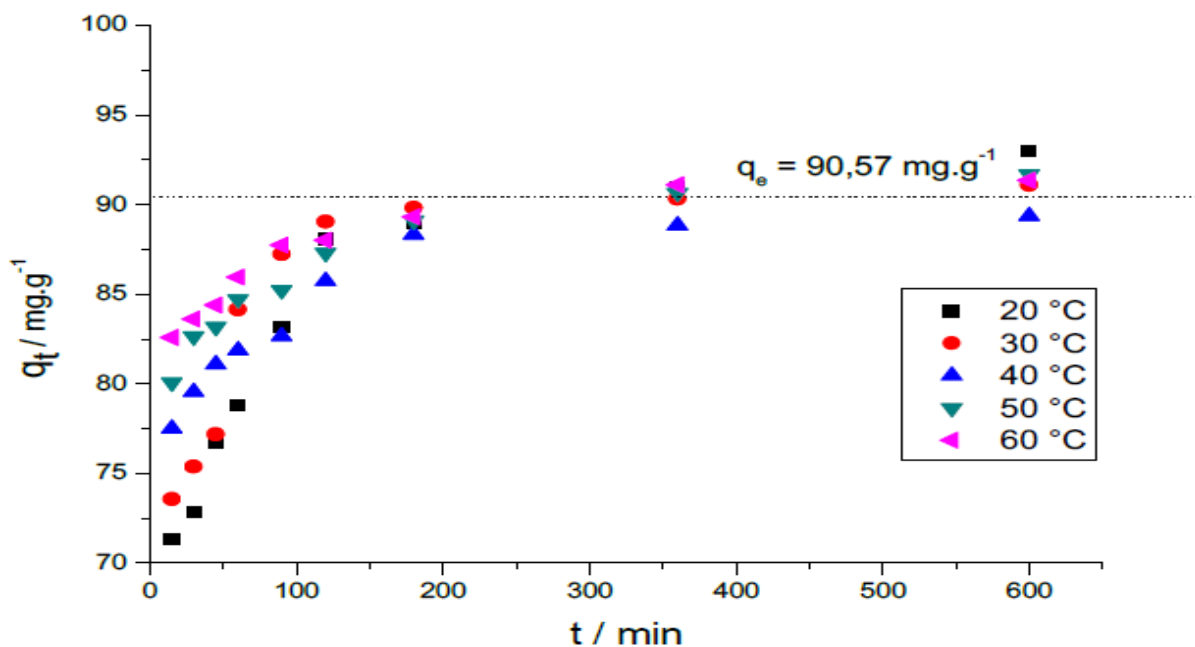
Os testes de adsorção que foram realizados em água destilada e solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ não mostraram adsorção significativa de tiocianato a pH neutro. De acordo com Vu (2015), a adsorção de tiocianato a pH superior a 7 não é significativa. No entanto, os testes realizados na água do mar artificial 4,0 Ga mostraram adsorção em torno de 60% após 24 horas. Aparentemente, os íons de água do mar influenciam de alguma forma o aumento da interação de tiocianato e ferrihidrita. Vu(2015) também mostrou que a presença de SO_4^{2-} diminui a quantidade de tiocianato adsorvido. Grande quantidade de íons sulfato na água do mar 4,0 Ga (mais de 11 g L^{-1}) pode ter um efeito oposto, uma vez que a quantidade adsorvida, em torno de 60%, foi observada após 24h.

4.1.1 Experimentos cinética

A Figura 5 mostra a quantidade de íons SCN^- adsorvidos em ferrihidrita a temperaturas entre 20° e 60° C . Os testes de cinética mostraram, que para todas as temperaturas, a quantidade de tiocianato adsorvido permanece constante após 6 horas. Mesmo após 48 horas, a quantidade SCN^- permaneceu constante, indicando ausência de processo de dessorção.

Os modelos não-lineares utilizados para modelar os dados de quantidade adsorvida (q_t) vs. tempo (t) apresentaram os melhores ajustes de dados (valores de R^2 próximos de 1) para o modelo de pseudo-segunda ordem (Tabela 3), resultando em quantidade de SCN^- adsorvido no equilíbrio (q_e) de $90,57 \text{ mg g}^{-1}$. A adequação do modelo de pseudo-segunda ordem indica que o processo de adsorção é possivelmente químico, com troca de elétron entre Ferrihidrita e íon adsorvido (Carpiné, 2011).

Figura 5 – Quantidade adsorvida de tiocianato em função do tempo. A linha pontilhada representa a quantidade adsorvida no equilíbrio (q_e). Experimentos realizados em água do mar 4.0 Ga em triplicata



Para todos os experimentos de cinética reacional, a concentração inicial de tiocianato utilizado foi de 760 mg L^{-1} e a massa de ferrihidrita de 50 mg . O volume total de solução utilizado foi de 10 mL .

Tabela 3 – Valores de coeficiente de correlação de modelagens não lineares da adsorção de tiocianato em ferrihidrita

Modelo	Temperatura/°C				
	20	30	40	50	60
Ordem zero	0,310	0,029	0,321	0,260	0,688
Pseudo Primeira ordem	0,351	0,830	0,807	0,973	0,836
Pseudo Segunda ordem	0,999	0,999	0,999	0,999	0,990
Difusão Intrapartícula	0,963	0,931	0,934	0,932	0,961
Elovich	0,744	0,821	0,864	0,834	0,966

Valores calculados a partir da média obtida dos experimentos realizados em triplicata.

Todos os parâmetros obtidos usando o modelo de pseudo-segunda ordem para

as cinco temperaturas são mostrados na Tabela 4. Pode-se observar que os valores de constante de velocidade (**k**) aumentam com a temperatura.

Tabela 4 – Parâmetros obtidos utilizando modelo de pseudo-segunda ordem

Temperatura / °C	qe/g ⁻¹	k /g ⁻¹ min ⁻¹
20	93,8	128378
30	88,4	170272
40	90,8	271001
50	91,0	321047
60	88,8	405146

'qe' quantidade máxima adsorvida no equilíbrio e 'k' é a constante de velocidade da reação, indicando a quantidade adsorvida por grama de adsorvato e por unidade de tempo.

Com a equação de Arrhenius, é possível calcular o valor da energia de ativação do sistema (**Ea**) através da linearização de **ln K** vs. **1 / T**. Para o sistema ferrihidrita e SCN⁻ o valor calculado da energia de ativação foi $E_a = 23,849 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ($R^2 = 0.97515$).

Os valores de **Ea** fornecem informações importantes sobre a interação adsorvente-adsorvente. Os valores de E_a entre 5 e 20 kJmol^{-1} são típicos dos processos de fisiossorção, enquanto que valores superiores a 40 kJmol^{-1} mostram que a quimissorção é o processo que ocorre no sistema, indicando troca de elétrons entre adsorvente e adsorvente (Zou, 2006; Nollet, 2003). No caso do sistema ferrihidrita SCN⁻, a energia de ativação mostra um valor entre 20 e 40 kJmol^{-1} possível confirmar que o equilíbrio é alcançado após 6 horas.

4.1.2 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção (**Q_ex [SCN⁻]**) a temperaturas de 30, 45 e 60 °C podem ser visualizadas na Figura 6. De acordo com os valores de coeficiente de correlação (Tabela 5), o modelo de isotermas não-lineares oferecem melhores ajustes de dados para o modelo de Langmuir-Freundlich.

Figura 6 – Isoterma de adsorção do tiocianato em ferrihidrita

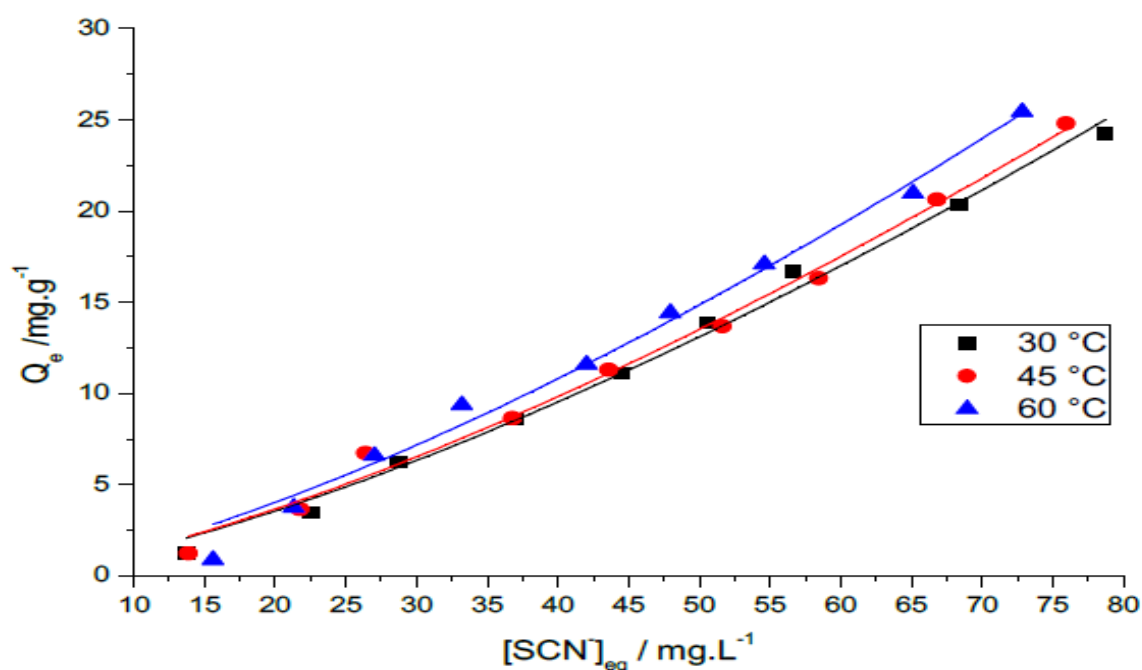


Tabela 5 – Coeficientes de correlação de modelagem não linear das isotermas de adsorção de tiocianato em ferrihidrita.

Modelo	Temperatura/°C		
	30	45	60
Langmuir	0,528	0,791	0,587
Freundlich	0,992	0,992	0,986
Toth	0,726	0,869	0,667
Radke-Prausniyz	0,835	0,748	0,985
Langmuir-Freundlich	0,998	0,994	0,990

Dados obtidos a partir da média aritmética dos experimentos realizados em triplicata.

O modelo de Freundlich também mostra bons valores de correlação (R^2 próximo a 1), mas os resultados obtidos foram melhores para o modelo de Langmuir-Freundlich utilizando o parâmetro de capacidade máxima de adsorção (q_e) obtido dos resultados de modelagem cinética.

A adequação do sistema a esse modelo de isoterma indica que o tiocianato se liga a locais específicos da ferrihidrita, mas também há adsorção-com formação de multicamadas. A formação de multicamadas também pode ser justificada pela boa

adequação do sistema ao modelo de Freundlich. Assim, após a interação com locais específicos do mineral (quimissorção), ocorre a formação de uma camada múltipla de íons adsorvidos (fisissorção). Isso explica o valor ligeiramente reduzido da energia de ativação para este sistema, indicando processo físico e químico simultâneo de adsorção.

Os dados obtidos a partir de isotermas de modelagem não-linear a cada temperatura são mostrados na Tabela 6. Para modelagem, o valor do parâmetro $Q_{máx}$ utilizado foi o mesmo que o obtido da modelagem cinética (q_e), pois ambos indicam correlações de quantidade absorvida em equilíbrio. Os valores de n obtidos ($n = 1,89$), maiores que 1, indicam uma isoterma de adsorção favorável.

Tabela 6 – Parâmetros de Langmuir-Freundlich obtidos para o ajuste do modelo não linear. Parâmetros $Q_{máx}=q_e$ obtidos a partir do modelo cinético.

Temperature/°C	$b / \text{mg g}^{-1}$	n	$K/ \text{mg g}^{-1}$
30		1.885198	0.00776
45	90,57	1.885844	0.00786
60		1.892970	0.00837

Dados obtidos a partir da média aritmética dos experimentos realizados em triplicata.

No entanto, os valores de K constante aumentam com a temperatura, indicando um processo endotérmico. Os dados do factor de separação (RL) podem ser visualizados na Tabela 7. Os valores entre 0 e 1 indicam um processo favorável à adsorção. Os valores baixos da concentração de SCN apresentam valores de RL maiores, indicando desvantagem do processo de adsorção. Isto vai de acordo com a proposta de Vu (2015) que mostra adsorção SCN competitiva com íons sulfato. Em contraste, valores elevados da concentração inicial de SCN apresentam valores mais próximos de 0, indicando maior favorecendo a adsorção.

Foi possível calcular a energia de Gibbs para cada temperatura usando valores constantes de equilíbrio (K) da Tabela 7. Os dados termodinâmicos, $\Delta H = +2,14 \text{ kJmol}^{-1}$ e $\Delta S = -33,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ($R^2 = 0,98471$) obtidos pela equação de Gibbs ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) são apresentados na Tabela 8.

Tabela 7 – Fator de separação (RL) de Langmuir para diferentes valores de concentração inicial de tiocianato

C ₀ / mg L ⁻¹	Temperatura / °C		
	30	45	60
2000	0,0605	0,0598	0,0563
1700	0,0704	0,0696	0,0656
1400	0,0842	0,0833	0,0786
1200	0,0969	0,0958	0,0905
1000	0,1141	0,1128	0,1067
800	0,1387	0,1372	0,1299
600	0,1768	0,1749	0,1660
400	0,2436	0,2413	0,2299
200	0,3918	0,3888	0,3739

Conforme a Tabela 8, os resultados indicam um processo desfavorável (ΔG positivo), endotérmico (ΔH positivo) e aumento de ordem (ΔS negativo). Portanto, o equilíbrio entre adsorvente e adsorbato é deslocado em direção ao adsorbato. Através desses dados é possível concluir que a adsorção deve estar ocorrendo em função da composição do meio reacional, no caso a água do mar artificial 4.0Ga.

Tabela 8 – Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de tiocianato em ferrihidrita e na água do mar artificial 4.0 Ga

Temperatura/°C	ΔG /kJmol ⁻¹	ΔH / kJmol ⁻¹	ΔS /kJmol ⁻¹
30	+12,25		
45	+12,81	+2,14	-33,41
60	+13,25		

Dados obtidos a partir da média aritmética dos experimentos realizados em triplicata. ΔG = Energia de Gibbs. ΔH = Entalpia do sistema. ΔS = Entropia do sistema.

De alguma forma, alta concentração de íons Mg²⁺ e SO₄²⁻ aumenta a adsorção de tiocianatos por ferrihidrita. Este fato só pode ser explicado através de um complexo de esfera externa. A interação química entre íons minerais e tiocianatos ocorre devido a interações secundárias. Isso explica a adequação das isotermas no modelo de Langmuir-Freundlich. Após a interação com sítios ativos, ocorre outra interação, a esfera externa, para a formação de multicamadas.

4.1.3 Adsorção de íons da água do mar artificial 4.0 Ga

A interação do sulfato com ferrihidrita ocorre por interação eletrostática, o que pode levar a adsorção de cátions para o equilíbrio de carga, levando íons de tiocianato para a ferrihidrita. A interação com o mineral pode ser ilustrada por uma sequência de interações: Inicialmente há interação do sulfato com a superfície do mineral. A resultante negativa de carga atrai os íons cálcio e magnésio e, em seguida, ocorre a atração dos íons tiocianato Figura 7.

É possível observar diminuição da concentração relativa de alguns íons indicando adsorção em ferrihidrita. Como esperado, de acordo com Vu (2015), íons sulfato são adsorvidos por ferrihidrita (cerca de 63%). A adsorção dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} também é observada Figura 8.

Figura 7 – Esquema representativo da sequência de adsorção na ferrihidrita

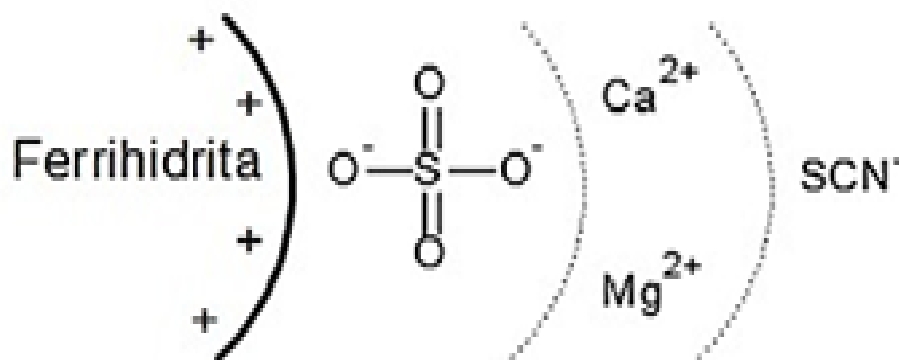
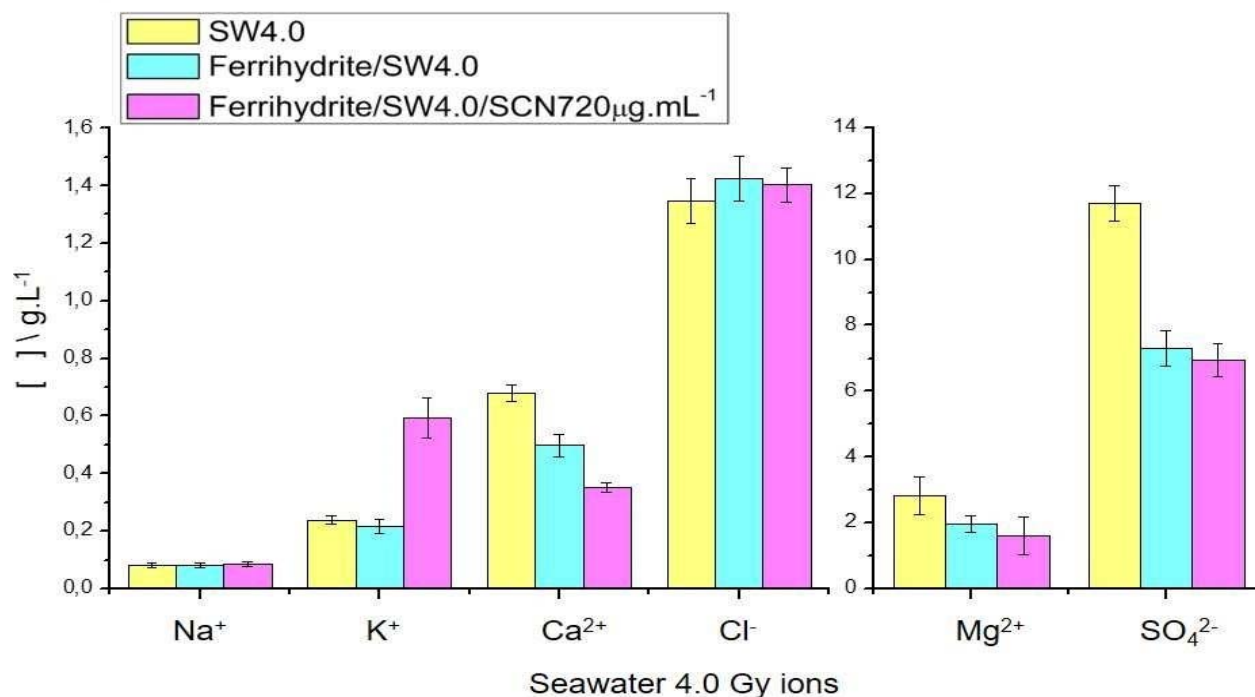


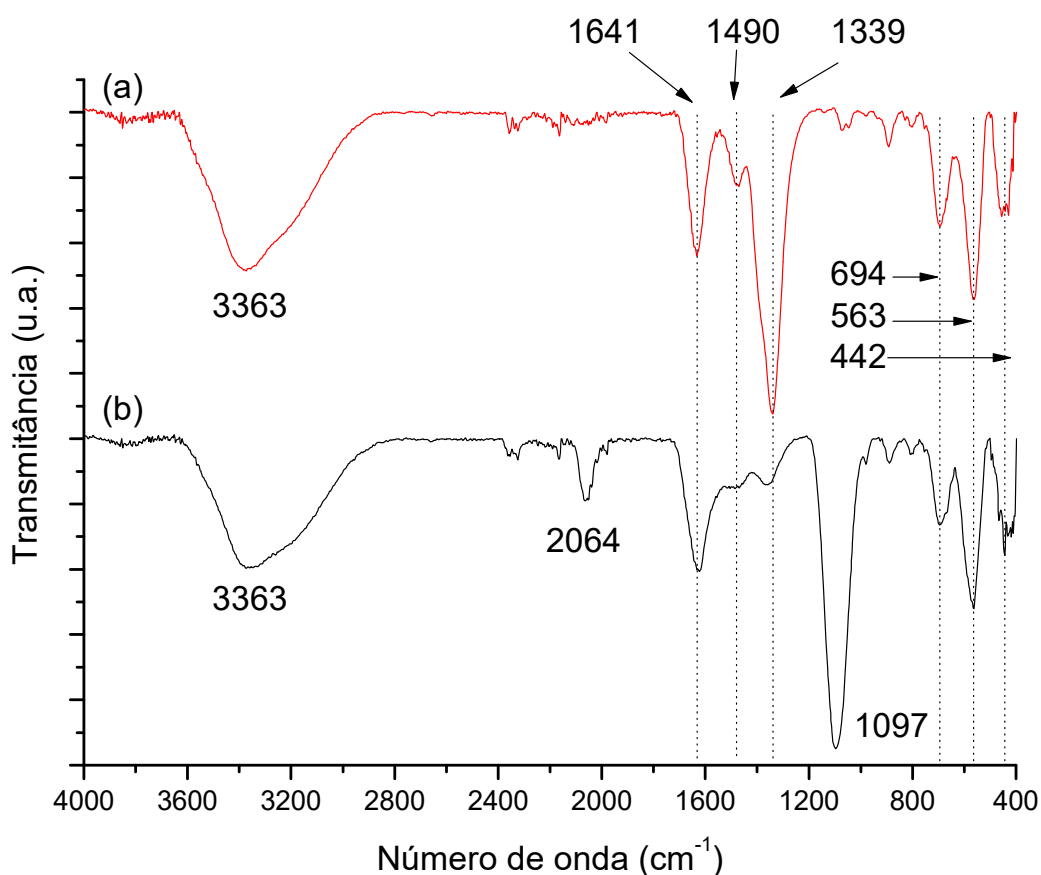
Figura 8 – Concentração relativa dos principais íons da água do mar 4.0 Ga. Barras amarelas = água do mar 4.0 Ga; Barras ciano = água do mar em ferrihidrita; Barras do magentas = água do mar 4.0 Ga em ferrihidrita com tiocianato 760 mg L⁻¹



4.2 Caracterização ATR-FTIR

Os dados de espectroscopia de infravermelho (Figura 9) mostram uma comparação entre ferrihidrita pura (a) e ferrihidrita com tiocianato adsorvido (b). O espectro de ferrihidrita mostra uma banda larga e intensa com 3363 cm⁻¹ de estiramento O-H correspondente e duas bandas a 442 e 693 cm⁻¹ correspondendo a deformações angulares dos mesmos grupos (Swartzmann, 1985). A faixa de 563 cm⁻¹ corresponde a ligações de alongamento Fe-O. As bandas a 1339 e 1490 cm⁻¹ correspondem a traços de nitrato do sal de ferro precursor além de CO₂ dissolvido e a banda a 1641 cm⁻¹ é típica da água adsorvida na superfície mineral (Swartzmann, 1985).

Figura 9 – Espectros de FTIR-ATR de: (a) ferrihidrita pura; e (b) ferrihidrita com tiocianato adsorvido



Ligando os espectros de ferrihidrita com SCN-adsorvido, duas novas bandas são evidentes a 1097 e 2064 cm⁻¹. A primeira banda é típica do ânion sulfato, indicando que o sulfato é adsorvido na superfície mineral. A uniformidade da banda mostra que o sulfato se liga ao mineral através apenas de uma ligação de oxigênio, de maneira mais simétrica, confirmando o esquema não representativo proposto. Caso o sulfato se coordenasse ao mineral utilizando mais de um oxigênio, a diminuição de simetria do sistema acarretaria na quebra de degenerescência da banda em 1100 cm⁻¹ em duas bandas próximas a esse valor e o aparecimento de uma nova banda na região de 750 cm⁻¹, o que não ocorre no sistema com a ferrihidrita (Frost et al, 2013).

A banda em 2064 cm⁻¹ é típica do estiramento C≡N do íon tiocianato. Comparando o valor do estiramento com o valor obtido por espectro de solução de sal precursor KSCN, não são observadas mudanças para valores de estiramento, sugerindo que não há coordenação de tiocianato com a superfície de ferrihidrita,

permanecendo em solução. A coordenação direta com a ferrihidrita acarretaria na diminuição do valor do estiramento da ligação $C\equiv N$ e, em todos os dados obtidos, o valor permanece o mesmo quando comparado ao valor encontrado em solução. De acordo com isso, apenas um complexo de esfera externa pode ser plausível entre SCN e interação de ferrihidrita, não indicando formação de complexo entre tiocianato e os átomos de ferro do mineral (coordenação de esfera interna).

5 CONCLUSÃO

O íon tiocianato mostrou ser um bloco de construção interessante para química prebiótica e o estudo de sua interação com minerais, como a ferrihidrita, uma ferramenta importante para desvendar mecanismos prebióticos de formação de moléculas com interesse biológico.

Dados cinéticos e termodinâmicos dos modelos de adsorção da ferrihidrita mostram que mecanismos da esfera externa estão envolvidos. Valores de energia de ativação (E_a) e parâmetros termodinâmicos (ΔH , ΔS e ΔG) mostram que não há interação direta envolvendo troca de elétrons entre minerais e íons.

Através de dados de adsorção em água do mar artificial 4.0 Ga foi possível entender este processo e enfatizar a importância da água do mar nas reações de adsorção em experimentos de química prebiótica.

O tiocianato prefere ser hidratado em vez de adsorvido pelo mineral estudado, devido alta força iônica, proveniente de alta concentração de sulfato e magnésio. O tiocianato é adsorvido pelo mineral através da formação do complexo de esfera externa. Os dados ATR-FTIR não mostram o deslocamento da banda $C\equiv N$ de íons adsorvidos e sal precursor, confirmando que não há interação direta com SCN^- e ferrihidrita. Este experimento demonstra que os íons de tiocianato são arrastados para o mineral via íons de água do mar, o que não ocorre em água destilada ou solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, o que confirma a importância da composição de 4.0 Ga da água do mar em simulações prebióticas.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, A. A.; HAMEED, B.H.; AZIZ, N. Adsorption of direct dye on palm ash: Kinetic and equilibrium modeling. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, p. 70-76, mar. 2007.
- BENETOLI, L.O.B. **Estudo da adsorção de biomoléculas sobre argilas: implicações para a origem da vida**, 2007. 83 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Londrina, 2007.
- BERNAL, J.D; **The Physical Basis of Life**. London: Routledge and Kegan Paul Ltd, 1951.
- CARPINÉ, D. **Recuperação do aroma álcool fenilético por adsorção em batelada e em coluna**. 2011. 115 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.
- CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. **Iron oxides in the laboratory: Preparation and characterization**. Nova York: Wiley-VCH, 1991.
- _____. **The Iron Oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses**. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa**. 2005. 78 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010.
- FROST, R. L.; XI, Y.; SCHOLZ, R.; FROTA, L. C. H. The phosphate mineral arrojadite-(KFe) and its spectroscopic characterization. **Spectrochimica Acta**. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 109, p. 138-145, 2013.
- HALDANE, J. B. S. The origin of life. **The Rationalist Annual**, v. 148, p. 3–10, 1929.
- HO, Y.S.; MCKAY, G., Sorption of copper (II) from aqueous solution by peat. **Water Air and Soil Pollution**, v.158, n.1, p.77-97, 2004.
- KEEFE, A. D.; MILLER, S. L. Potentially prebiotic syntheses of condensed phosphates. **Origins of Life and Evolution of the Biosphere**, v. 26, p. 15-25, 1996.
- KWAN, W. P.; VOELKER, B. M. M. Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems. **Environmental Science and Technology**, v. 37, p. 1150, 2003.
- LIU, H.; WANG, Y.; MA, Y.; WEI, Y.; PAN, G. The microstructure of ferrihydrite and its catalytic reactivity. **Chemosphere**, v. 79, n. 8, p. 802-806, mai, 2010.
- MAJZLAN, J.; NAVROTSKY, A.; SCHWERTMANN, U. Thermodynamics of iron

oxides: Part III. Enthalpies of formation and stability of ferrihydrite ($\sim\text{Fe}(\text{OH})_3$), schwertmannite ($\sim\text{FeO}(\text{OH})_{3/4}(\text{SO}_4)_{1/8}$), and $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v. 68, p. 1049-1059, 2004.

MARTINS, F. G.; ANDRADE, J. F.; PIMENTA, A. C.; LOURENÇO, L. M.; CASTRO, J. R. M.; BALBO, V. R. Estudo espectrofotométrico da oxidação de ferro no sistema ferro(II)/tiocianato/acetona e algumas aplicações analíticas. **Eclética Química**, v. 30, n. 3, p. 63-71, 2005.

MICHEL, F. M. et al. The structure of 460 ferrihydrite, a nanocrystalline material. **Science**, v. 316, p. 1726–1729, mai. 2007.

NOLLET, H.; ROELS, M.; LUTGEN, P.; VAN DER MEEREN, P.; VERSTRAETE, W. Removal of PCBs from wastewater using fly ash. **Chemosphere**. v.53, n. 6, p.655-665, 2003.

OPARIN all. **Proiskhozhdeniezhizny**. Izd. MoskovskiRabochii, Moscow, 1924.

PARFITT, R.L.; VAN DER GAAS, S.J.; Childs, C.W.A Structural Model For Natural Siliceous Ferrihydrite. **Clays and Clay Minerals**. v. 40, p. 675-681, 1992.

SCHWERTMANN, U. **The effect of pedogenic environments on iron oxide minerals**. Advances in Soil Science, v. 1, p. 171-200, 1985.

TSENG, R.; WU, C.F.; JUANG, S.R. **Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons**. Carbon, v.41, n.3, p.487-495, 2003.

TYRE, B. W., WATTS, R. J., MILLER, G. C., Treatment of Four Bioreactory Contaminants in Soils Using Catalyzed Hydrogen Peroxide. **Journal Environment Quality**, v. 20, p. 832-838, 1991.

VU, H.P.; MOREAU, J. W. Thiocyanate adsorption on ferrihydrite and its fate during ferrihydrite transformation to hematite and goethite. **Chemosphere**. v. 119, p. 987–993, jan. 2015.

WITEK-KROWIAK, A.; SZAFRAN, R. G.; MODELSKI, S. **Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent**. **Desalination**, v. 265, n. 1- 3, p.126-134. 2011.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of Adsorption of Carbon from Solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division, American Society of Civil Engineering**. v. 89, n. 1, p. 31-60, 1963.

ZAIA, D. A. M. Algumas controvérsias sobre a origem da vida. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1599-1602, 2008.

ZENEBON, O.; PASCUET, N. S.; TIGLEA, P. (Coord.) **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4. ed.; versão digital. Brasília, DF: Ministério da Saúde, 2008. 1020 p.

ZOU, W.; HAN, R.; CHEN, Z.; JINGHUA, Z.; SHI, J. Kinetic study of adsorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions using manganese oxide coated zeolite in batch mode. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v.279, p.238-246, 2006.