



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

RAFAEL BLOCK SAMULEWSKI

**SÍNTESE DE MAGNETITA NA PRESENÇA DE ÍON CIANETO
E TIOCIANATO:
ENSAIOS DE QUÍMICA PREBIÓTICA**

Londrina
2020

RAFAEL BLOCK SAMULEWSKI

**SÍNTESE DE MAGNETITA NA PRESENÇA DE ÍON CIANETO
E TIOCIANATO:
ENSAIOS DE QUÍMICA PREBIÓTICA**

Tese apresentada junto à Universidade Estadual de Londrina, como parte das exigências do Programa de Pós Graduação em Química, Curso de Doutorado em Química – Área de concentração Físico-Química – Associação ampla UEL/UEPG/UNICENTRO– para a obtenção do título de Doutor.

Orientador: Prof. Dr. Dimas A. M. Zaia

Londrina
2020

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

S193s Samulewski, Rafael Block.
Síntese de magnetita na presença de íon cianeto e tiocianato : Ensaio de química prebiótica / Rafael Block Samulewski. - Londrina, 2020.
128 f.

Orientador: Dimas Augusto Morozin Zaia.
Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2020.
Inclui bibliografia.

1. Química prebiótica - Tese. 2. Cianeto - Tese. 3. Tiocianato - Tese. 4. Ferrocianeto - Tese. I. Zaia, Dimas Augusto Morozin. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54



Programa de Pós-Graduação em Química

CURSO DE DOUTORADO EM QUÍMICA – ASSOCIAÇÃO AMPLA
UEL/UEPG/UNICENTRO

RAFAEL BLOCK SAMULEWSKI

**SÍNTESE DE MAGNETITA NA PRESENÇA DE ÍON CIANETO
E TIOCIANATO:
ENSAIOS DE QUÍMICA PREBIÓTICA**

ORIENTADOR: Prof. Dr. Dimas Augusto Morozin Zaia

Tese apresentada junto à Universidade Estadual de Londrina, como parte das exigências do Programa de Pós Graduação em Química, Curso de Doutorado em Química – Área de concentração Físico-Química – Associação ampla UEL/UEPG/UNICENTRO– para a obtenção do título de Doutor.

Londrina, 13 de Julho de 2020

RAFAEL BLOCK SAMULEWSKI

**SÍNTESE DE MAGNETITA NA PRESENÇA DE ÍON CIANETO E
TIOCIANATO:
ENSAIOS DE QUÍMICA PREBIÓTICA**

Tese apresentada junto à Universidade Estadual de Londrina, como parte das exigências do Programa de Pós Graduação em Química, Curso de Doutorado em Química – Área de concentração Físico-Química – Associação ampla UEL/UEPG/UNICENTRO– para a obtenção do título de Doutor.

BANCA EXAMINADORA

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

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

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

Prof. Dr. Douglas Galante
Laboratório Nacional de Luiz Sincrotron - LNLS

Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 13 de julho de 2020.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador e amigo professor Dr. Dimas Augusto Morozin Zaia por ter me aceitado em seu grupo de pesquisa, pela paciência e confiança a mim depositada e por toda dedicação para com esse trabalho.

Ao professor Dr. Alexandre Urbano, do departamento de Física da UEL, por todo apoio com as análises de difratometria de raios X.

Ao professor Dr. Antônio Carlos Saraiva da Costa, do departamento de Agronomia da UEM, pelas análises de difratometria de raios X.

Aos professores Dr. Andrea Paesano Jr e Dr. Flávio Ivashita, do departamento de Física da UEM, pelas análises de Espectroscopia Mössbauer.

Ao grande colega Dr. Josué Martins Gonçalves, do departamento de Química da USP, por todas as imagens de microscopia.

Ao grande amigo Dr. Rafael Soek, do departamento de Engenharia Química da UFPR, pelas análises de espectroscopia UV-Vis em estado sólido.

Aos professores Dr. Alexandre Urbano (UEL), Dr. César Ricardo Teixeira Tarley (UEL), Dr. Douglas Galante (LNLS) e Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia (UEL) por terem aceitado fazer parte da banca examinadora desse trabalho.

Aos amigos do Grupo de Química Prebiótica pela amizade revelada durante esses anos de trabalho.

À UTFPR – Câmpus Apucarana por ter permitido meu afastamento durante os dois primeiros anos de atividades de doutorado.

E, por último, à minha esposa Aline e à minha filha Helena pelo apoio emocional durante toda a trajetória de doutoramento. Sem vocês, com certeza, o caminho seria muito mais árduo.

Estamos todos conectados: uns aos outros
biologicamente, à Terra quimicamente e ao
resto do universo atómicamente.

Neil deGrasse Tyson

SAMULEWSKI, Rafael Block. **Síntese de magnetita na presença de íons cianeto e tiocianato**: Ensaios de química prebiótica. 2020. 131 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2020.

RESUMO

A ascendência da vida a partir de matéria inanimada e o caminho percorrido para isto ocorrer é o principal contexto estudado pela Química Prebiótica. Dentre os caminhos, uma hipótese bastante aceita é de que os minerais desempenharam papel crucial no desenvolvimento de moléculas orgânicas, sendo por efeito protetivo ou mesmo catalisador. Em meio a tantos minerais, os óxidos de ferro se destacam pela grande abundância na Terra primitiva e, entre os que se destacam está a Magnetita. Como esse mineral pode ser formado a partir de soluções de ferro(II), o estudo da influência de íons e moléculas no mecanismo de formação mineral, como o cianeto, o tiocianato e os íons dos oceanos primitivos, assim como o estudo de adsorção desses íons em minerais prebióticos, são vias válidas de estudo de possibilidade de existência prebiótica de outros minerais férricos. Assim como a interação do cianeto não é apropriada para com alguns minerais em virtude de suas propriedades químicas, acredita-se que a formação de complexos entre ferro e cianeto deve ter sido uma forma de armazenamento desse íon em condições prebióticas. Assim, a formação de hexacianoferrato(II) e análogos do complexo azul da Prússia são entradas válidas para a concentração de cianeto e abrem margem a vasta possibilidade de reações secundárias. Logo, o estudo da interação do ânion complexo hexacianoferrato(II) com diferentes minerais é atraente do ponto de vista prebiótico. Utilizando essa lacuna do conhecimento, o objetivo desse trabalho é estudar a influência da inserção de íons cianeto e tiocianato, assim como os íons da água do mar, na síntese da magnetita. Além disso, como o cianeto não adsorve facilmente em superfícies minerais, esse trabalho tem como objetivo estudar o processo de adsorção do complexo hexacianoferrato(II) em diferentes minerais e meios através de ensaios de adsorção e estudos termodinâmicos e espectroscópicos. Os resultados obtidos através das sínteses de magnetita na presença de diferentes íons mostram que o tiocianato age como agente formador do mineral goetita e que a água do mar de 4 bilhões de anos atrás também auxilia a formação de goetita e ferrihidrita. Já o cianeto labora como agente protetor do mecanismo, amparando a síntese da magnetita e inibindo a formação de goetita. Esses resultados podem auxiliar no entendimento da existência prebiótica de outros minerais, principalmente aqueles com ferro no estado de oxidação 3+, comumente ligados ao processo de oxigenação do planeta após o surgimento da vida. Para os ensaios de adsorção do complexo hexacianoferrato(II), quando em intercâmbio com bentonita, os resultados obtidos a partir de dados espectroscópicos e isotermas de adsorção mostram que há formação de azul da Prússia e que esse processo é termodinamicamente favorável por vias entrópicas. Para a magnetita, também há formação de análogos do azul da Prússia mas a adsorção do íon complexo hexacianoferrato(II) também acontece via interação de esfera-externa. Já a interação do ânion complexo com a Caulinita é proporcionada unicamente na forma de coordenação via esfera externa, com alteração de simetria do complexo visível nos dados de espectroscopia na região do infravermelho. O processo de interação via

esfera-externa da magnetita e da caulinita com o complexo ocorre da mesma forma, porém os resultados termodinâmicos mostram que o primeiro ocorre por vias entálpicas enquanto o segundo por entrópicas. Os experimentos com os minerais magnetita e caulinita só mostraram resultados positivos de adsorção quando foram realizados em água do mar. Com os dados obtidos nesse trabalho foi possível observar que diferentes minerais férricos podem ser obtidos mesmo em condições anóxicas a partir de soluções de ferro(II). Além disso, quando há formação de complexos com cianeto, há possibilidade de adsorção em diferentes minerais seja por coordenação via esfera externa, seja pela formação de análogos do azul da Prússia, mostrando que esse complexo podem ter sido potenciais estoques de cianeto prebiótico e, assim, contribuído para a origem da vida na Terra.

Palavras-chave: Adsorção. Cianeto. Magnetita. Minerais. Química prebiótica. Tiocianato.

SAMULEWSKI, Rafael Block. **Synthesis of magnetite in the presence of cyanide and thiocyanate ions**: Prebiotic chemistry essays. 2020. 131 p. Thesis (Doctor's Degree) – State University of Londrina, Londrina, 2019

ABSTRACT

The ascendancy of life from inanimate matter and the path taken for this to occur is the main context studied by Prebiotic Chemistry. A widely accepted hypothesis is that minerals played a crucial role in the development of organic molecules, being either by a protective effect or even a catalyst. Amid so many minerals, iron oxides stand out for their great abundance on the primitive Earth and, among those that stand out is Magnetite. This mineral can be formed from iron (II) solutions and the study of the ions and molecules influence on the mineral formation mechanism, such as cyanide, thiocyanate and ions from the primitive oceans, as well as the study of adsorption of these ions in prebiotic minerals are valid ways of studying the possibility of prebiotic existence of other ferric minerals. Just as the interaction of cyanide is not appropriate for some minerals due to their chemical properties, it is believed that the formation of complexes between iron and cyanide must have been a way of storing this ion under prebiotic conditions. Thus, the formation of ferrocyanide and Prussian analogs are valid inputs for cyanide concentration and open up the vast possibility of side reactions. Therefore, the study of the interaction of the ferrocyanide anion with different minerals is attractive from a prebiotic point of view. Using this knowledge gap, the objective of this work is to study the influence of the insertion of cyanide and thiocyanate ions, as well as seawater ions, in the synthesis of magnetite. Furthermore, as cyanide does not easily adsorb on mineral surfaces, this work aims to study the adsorption processes of ferrocyanide onto different minerals and media through adsorption tests and thermodynamic and spectroscopic studies. The results obtained through the synthesis of magnetite in the presence of different ions show that thiocyanate acts as a forming agent for the mineral goethite and that seawater from 4 billion years ago also helps the formation of goethite and ferrihydrite. Cyanide works as a protective agent for the mechanism, supporting the synthesis of magnetite and inhibiting the formation of goethite. These results can help in understanding the prebiotic existence of other minerals, especially those with iron in the state of oxidation 3+, commonly linked to the planet's oxygenation process after the emergence of life. For the adsorption tests of ferrocyanide, when interchanged with bentonite, results obtained from spectroscopic data and adsorption isotherms show that there is formation of Prussian blue and that this process is thermodynamically favorable by entropic routes. For magnetite, analogs of Prussian blue are also formed, but the adsorption of ferrocyanide also occurs by outer-sphere interaction. The interaction of the complex anion with kaolinite is provided only in the form of coordination via the outer-sphere, with alteration of the symmetry of the complex visible at FTIR spectroscopy data. The process of interaction by outer-sphere of magnetite and kaolinite with the complex occurs in the same way, however thermodynamic results show that the first occurs through enthalpics while the followed by entropics. The experiments with the minerals magnetite and kaolinite only showed positive adsorption results when they were carried out in seawater. With data obtained in this work it was possible to observe that different ferric minerals can be

obtained even under anoxic conditions from iron (II) solutions. In addition, when cyanide complexes are formed, there is a possibility of adsorption on different minerals either by coordination by outer-sphere or by Prussian blue and analogs formation, showing that these complexes may have been potential stocks of prebiotic cyanide and contributed to the origin of life on Earth.

Key words: Adsorption. Cyanide. Magnetite. Minerals. Prebiotic chemistry. Thiocyanate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Evolução química das moléculas simples, existentes na atmosfera prebiótica, à estruturas complexas como DNA, paredes celulares e primeiros coacervados.	2
Figura 2 - Estrutura da magnetita. À esquerda: Cella unitária da magnetita em modelo de bolas de bastões; À direita: Sítios tetraédricos e octaédricos ocupados pelos átomos de ferro. (Cornell e Schwertmann, 2003)	4
Figura 3 – Esquema de síntese de diferentes minerais de Ferro a partir de solução de Ferro(II).	5
Figura 4 – Alguns exemplos de reações prebióticas com o íon cianeto como bloco construtor.	9
Figura 5 – Síntese de Strecker e formação de aminoácidos e α -hidroxiácidos.	10
Figura 6 – Síntese da molécula DAMN (diamonomaleonitrila) a partir da autopolimerização do cianeto.	12
Figura 7 – Alguns dos produtos formados a partir de diferentes reações com a molécula DAMN como reagente.	13
Figura 8 – Formação e estrutura do azul da Prússia, formado a partir da reação entre íon hexacianoferrato(II) e íon ferro(III).	15
Figura 9 – Formação de aminoácidos a partir da reação úmida entre tiocianato e tiouréia.	17
Figura 10 – Formação de guanidina a partir da decomposição térmica de tiocianato de amônio na presença de ferro(III) e produtos formados a partir da reação de sais de guanidina com acetaldeído.	18
Figura 11 – Formação de pirofosfato catalisada pela presença de peróxido de hidrogênio e íon tiocianato.	19
Figura 12 - (a) Diferentes tonalidades de cor das amostras de magnetita (b) Amostra MGP sem a aproximação de ímã e (c) após a aproximação de ímã.	38
Figura 13 – Espectros de FTIR-ATR das amostras de magnetita sintetizadas.	40

Figura 14 - Espectros de FTIR-ATR das amostras de magnetita sintetizadas em soluções: À esquerda, em água ultrapura; À direita em água do mar 4.0	41
Figura 15 – Difratoograma de raios X da amostra padrão de magnetita (MGP), em janela de ângulo de 5 a 70 graus (2θ) e utilizando fonte de radiação $\text{CoK}\alpha$	43
Figura 16 – Difratoogramas de todas as amostras de magnetita sintetizadas, em janela de ângulos de 5 a 70 graus (2θ) e utilizando fonte de radiação $\text{CoK}\alpha$. (M = picos relativos a magnetita).....	44
Figura 17 – Dados de correspondência entre largura à meia altura do pico $2\theta = 41,44^\circ$ e o valores da distância interplanar (311) obtidos pelos dados de refinamento Rietveld das diferentes amostras de magnetita.....	46
Figura 18 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) das amostras de magnetita em baixa ampliação. (A = MGP; B = MG4P; C = MGCN; D = MG4CN; E = MGSCN; F = MG4SCN).....	53
Figura 19 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra MGP. À direita: Franjas de difração, respectivo plano de difração e distância interplanar.	54
Figura 20 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra MGCN. À direita: Franjas de difração, respectivo plano de difração e distância interplanar.....	54
Figura 21 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra MG4CN. À direita: Franjas de difração, respectivo plano de difração e distância interplanar.....	55
Figura 22 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra MG4P. À direita: Franjas de difração, respectivo plano de difração e distância interplanar.....	56
Figura 23 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra MG4SCN.....	57
Figura 24 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra MG4SCN. À direita: Franjas de difração, respectivo plano de difração e distância interplanar.....	58

Figura 25 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra MGSCN.....	59
Figura 26 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra MGSCN. À direita: Franjas de difração, respectivo plano de difração e distância interplanar.....	59
Figura 27 – Esquema estrutural aproximado dos minerais Bentonita, Caulinita e Magnetita.....	68
Figura 28 – Acima: Porcentagem de adsorção de hexacianoferrato(II) em (●) água ultrapura e (●) água do mar 4,0 Ga nos minerais bentonita, caulinita e magnetita respectivamente. Abaixo: Junção dos valores de porcentagem de adsorção de todos os experimentos de variação de pH.	70
Figura 29 – Isoterma de adsorção (Concentração no Equilíbrio C_{eq} vs Quantidade adsorvida Q_e) do íon hexacianoferrato(II) em água destilada no mineral Bentonita. Linha calculada através do modelo SIPs.	73
Figura 30 – Isoterma de adsorção (Concentração no Equilíbrio C_{eq} vs Quantidade adsorvida Q_e) do íon hexacianoferrato(II) em água do mar 4.0 Ga no mineral Bentonita. Linha calculada através do modelo SIPs.	75
Figura 31 – Isoterma de adsorção (Concentração no Equilíbrio C_{eq} vs Quantidade adsorvida Q_e) do íon hexacianoferrato(II) em água do mar 4.0 Ga no mineral Caulinita. Linha calculada através do modelo SIPs.	76
Figura 32 – Isoterma de adsorção (Concentração no Equilíbrio C_{eq} vs Quantidade adsorvida Q_e) do íon hexacianoferrato(II) em água do mar 4.0 Ga no mineral Magnetita. Linha calculada através do modelo SIPs.	77
Figura 33 – Esquema de possíveis reações de adsorção do íon hexacianoferrato(II) nos minerais: Bentonita, Magnetita e Caulinita.	82
Figura 34 – Espectro de FTIR-ATR dos complexos hexacianoferrato(II) de potássio trihidratado ($[Fe^{II}(CN)_6].3H_2O$) e Azul da Prússia ($Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3.xH_2O$)	84

Figura 35 – Espectros de FTIR-ATR do mineral Caulinita antes (-) e após (-) a adsorção de hexacianoferrato(II) em água do mar 4,0 Ga.	86
Figura 36 – Esquema de alteração de simetria do complexo hexacianoferrato(II) após adsorção em Caulinita.	87
Figura 37 – Espectros de FTIR-ATR do mineral Magnetita antes (-) e após (-) a adsorção de hexacianoferrato(II) em água do mar 4,0 Ga.	88
Figura 38 – Espectros de FTIR-ATR do mineral Bentonita antes (-) e após (-) a adsorção de hexacianoferrato(II) em água do mar 4,0 Ga.	89
Figura 39 - Espectro da região do UV-Vis do mineral caulinita antes e após a adsorção do íon hexacianoferrato(II) (HC).	94
Figura 40 - Espectro da região do UV-Vis do mineral bentonita antes e após a adsorção do íon hexacianoferrato(II) (HC). A direita, ampliação da região entre 700 e 800 nm.	95
Figura 41 - Espectro da região do UV-Vis do mineral magnetita antes e após a adsorção do íon hexacianoferrato(II) (HC). A direita, ampliação da região entre 650 e 800 nm.	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Sugestões de composição de água do mar proposta por Zaia em diferentes períodos e respectivos valores aproximados de pH. (Zaia, 2012)	8
Tabela 2 – Reagentes utilizados para modificação da síntese de magnetitas através de alterações da composição da Solução 1 para as diferentes amostras sintetizadas.	30
Tabela 3 – Dados obtidos a partir de refinamento Rietveld dos difratogramas das amostras de Magnetita.	45
Tabela 4 – Dados obtidos a partir do refinamento dos dados de espectroscopia Mössbauer e fase mineral respectiva a cada sinal. (Sub-espectro = Multiplicidade do sinal; IS = Deslocamento isomérico; QS = Desdobramento de Quadrupolo; B _{Hf} = Campo Magnético Hiperfino)	49
Tabela 5 – Valores experimentais de pH de Potencial de Carga Zero (pH _{PCZ}) para as diferentes amostras de magnetita.	52
Tabela 6 – Composição dos minerais utilizados nos experimentos de adsorção e área superficial aproximada.....	69
Tabela 7 – Valores experimentais de pH _{PCZ} dos minerais bentonita, caulinita e magnetita. Dados obtidos por triplicata segundo metodologia proposta por Uehara. (Uehara, 1979).....	71
Tabela 8 – Valores de regressão (R ²) e raiz do erro quadrado médio (RMSE) dos modelos de isoterma de Freundlich, Langmuir e SIPs com os dados experimentais das isotermas de adsorção. (Valores da tabela: R ² [RMSE]).....	78
Tabela 9 – Parâmetros obtidos a partir de regressão não linear utilizando modelo de SIPs.....	79
Tabela 10 – Parâmetros termodinâmicos (ΔG, ΔH e ΔS) obtidos a partir da constante de equilíbrio (K _{eq}) e fator de regressão (R ²) correspondente a equação linear de Van't Hoff.	81
Tabela 11 - Dados obtidos a partir do refinamento dos dados de espectroscopia Mössbauer. (Sub-espectro = Multiplicidade do sinal; IS = Deslocamento isomérico; QS = Desdobramento de Quadrupolo; B _{Hf} = Campo Magnético Hiperfino; A = Porcentagem de área espectral)	91

SUMÁRIO

1.	<i>REFERENCIAL TEÓRICO</i>	1
1.1	Química prebiótica.....	1
1.2	Os Minerais e a Química Prebiótica	3
1.3	Os Oceanos Primitivos	7
1.4	O íon Cianeto e a Química Prebiótica	8
1.5	O íon Tiocianato e a Química Prebiótica	16
2.	<i>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i>	21
3.	<i>MATERIAIS E MÉTODOS</i>	28
3.1	Síntese de magnetitas modificadas	28
3.1.1	Síntese da magnetita sem modificação (MGP)	28
3.1.2	Síntese de magnetitas modificadas.....	29
3.2	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e reflectância total atenuada (ATR).....	30
3.3	Difratometria de Raios X (XRD).....	31
3.4	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	31
3.5	Espectroscopia Mössbauer	31
3.6	pH de ponto de carga zero (pH _{PCZ}).....	32
3.7	Quantificação de cianeto e tiocianato e ensaios de adsorção.	32
3.8	Quantificação do íon hexacianoferrato(II) e ensaios de adsorção.	34
3.9	Modelagem matemática	34
3.10	Espectroscopia na região do UV-Visível por reflectância Difusa	35
3.11	Referências Bibliográficas	35
4.	<i>SÍNTESE DE MAGNETITA NA PRESENÇA DE ÍONS CIANETO E TIOCIANATO: ENSAIOS DE QUÍMICA PREBIÓTICA</i>	36
4.1	Introdução.....	36
4.2	Objetivos.....	37
4.2.1	Objetivo Geral	37
4.2.2	Objetivos Específicos.....	37
4.3	Resultados e Discussão	37

4.3.1	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR-ATR)	39
4.3.2	Difratometria de Raios X (XRD)	43
4.3.3	Espectroscopia Mössbauer	48
4.3.4	pH de Potencial de Carga Zero (pH _{PCZ}).....	51
4.3.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	53
4.3.6	Determinação da quantidade de cianeto e tiocianato adsorvido.....	60
4.4	Conclusão.....	61
4.5	Referências Bibliográficas	63
5.	<i>ADSORÇÃO DO ÍON HEXACIANO FERRATO(II) EM DIFERENTES MINERAIS: ENSAIOS DE QUÍMICA PREBIÓTICA</i>	65
5.1	Introdução.....	65
5.2	Objetivos.....	66
5.2.1	Objetivo Geral	66
5.2.2	Objetivos específicos	66
5.3	Resultados e Discussão	67
5.3.1	Variação de pH	69
5.3.2	Isotermas de adsorção.....	73
5.3.3	Espectroscopia na região do infravermelho FT-IR.....	84
5.3.4	Espectroscopia Mössbauer	90
5.3.5	Espectroscopia na região do UV-Visível	93
5.4	Conclusão.....	96
5.5	Referências Bibliográficas	98
6.	<i>CONSIDERAÇÕES FINAIS</i>	101
7.	<i>RELEVÂNCIA DESTE TRABALHO PARA A QUÍMICA PREBIÓTICA</i>	104
8.	<i>APÊNDICE A</i>	108
8.1	Dados obtidos a partir do Refinamento Rietveld para as amostras MGP, MG4P, MGCN, MG4CN, MGSCN e MG4SCN.....	108
8.2	Amostra MGP	109
8.3	Amostra MG4P	110
8.4	Amostra MGCN	112
8.5	Amostra MG4CN	113

8.6	Amostra MGSCN.....	114
7.7	Amostra MG4SCN.....	116
9.	<i>APÊNDICE B</i>	120
9.1	Gráficos de intensidade relativa de EDS-TEM dos pontos selecionados na imagem da amostra MGSCN.....	120
	Ponto 'a'.....	120
	Ponto 'b'.....	121
	Ponto 'c'.....	121
	Ponto 'd'.....	122
	Ponto 'e'.....	122
	Ponto 'f'.....	123
9.2	Gráficos de intensidade relativa de EDS-TEM dos pontos selecionados na imagem da amostra MG4SCN.....	124
	Ponto 'a'.....	124
	Ponto 'b'.....	125
	Ponto 'c'.....	125
	Ponto 'd'.....	126
	Ponto 'e'.....	126
10.	<i>APÊNDICE C</i>	127
10.1	Dados de Fator de Separação de Langmuir (R_L) de das isotermas de adsorção de hexacianoferrato(II) em diferentes minerais.....	127
11.	<i>APÊNDICE D</i> –.....	130
11.1	Adsorção de cianeto em vários minerais.....	130

1. Referencial Teórico

1.1 Química prebiótica

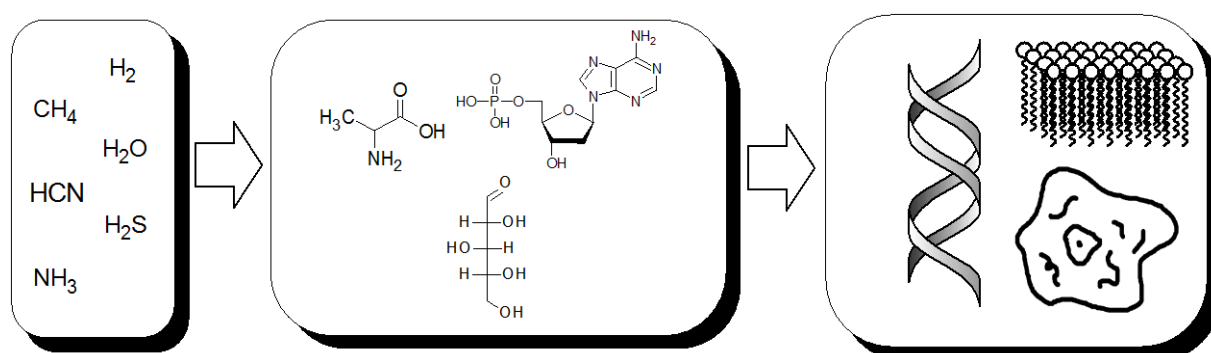
Desde os primórdios das civilizações, o homem tem contemplado as maravilhas da natureza que o circunda. Consequente a essa admiração, a origem da vida tem se mostrado uma grande incógnita a ser contestada e muitas teorias foram desenvolvidas em resposta a essa questão. Desde a teoria da geração espontânea, organizada por Aristóteles, aos experimentos de Pasteur, a humanidade ampliou muito os conhecimentos a fim de demonstrar uma solução sobre a questão da origem da vida na Terra. (Zaia e Zaia, 2008; Martins, 2009) O amadurecimento da ideia de origem da vida a partir de matéria inanimada, iniciada por Oparin e Haldane em 1924, serviu como estopim para o desenvolvimento de um ramo da ciência denominado Química Prebiótica, que envolve o estudo de reações químicas que poderiam ter contribuído para o início e desenvolvimento da vida no planeta. (Bada e Lazcano, 2003; Oparin, 1976)

O principal tema de estudo da Química Prebiótica é a elucidação do caminho percorrido entre a formação das primeiras moléculas simples até a evolução em formas de vida. Resumidamente, esse ramo da ciência estuda a formação de moléculas complexas como aminoácidos, por exemplo, a partir de moléculas simples como H_2 , NH_3 , CH_4 , H_2O , HCN , H_2S e CO_2 , e as reações que levam a formação de peptídeos e a organização dessas moléculas em estruturas conhecidas como coacervados e, posteriormente, a formação das primeiras estruturas celulares. (Figura 1) (Bada e Lazcano, 2003; Miller, 1953; Zaia e Zaia, 2008)

São várias as questões levantadas quando se aborda a origem da vida. Estudos apontam que a origem da vida na Terra se deu entre 4,0 a 3,45 bilhões de anos atrás. (Oberbeck e Fogleman, 1989; Westall, 2004) Para avaliar a formação de vida primitiva, deve-se entender como eram as condições planetárias naquela época e quais eram as fontes de energia disponíveis para a síntese dessas moléculas. (Urey, 1952) Diversos trabalhos têm demonstrado de forma satisfatória que as condições planetárias eram extremamente diferentes das atuais. Por exemplo, como não havia camada de ozônio na atmosfera, a superfície terrestre estava exposta a toda radiação ultravioleta emitida pelo sol, possibilitando tanto a formação de

moléculas catalisadas pela radiação como a destruição dessas moléculas causadas pela exposição à mesma. Outros exemplos de possíveis fontes de energia primitivas são: a abundância relativa de átomos radioativos na superfície terrestre, descargas elétricas e intenso vulcanismo, impactos de meteoros e fontes hidrotermais. (Carneiro et al, 2017; Rampelotto, 2012; Urey, 1952; Zaia e Zaia, 2005; Zaia e Zaia, 2008; Zaia, 2012)

Figura 1 – Evolução química das moléculas simples, existentes na atmosfera prebiótica, à estruturas complexas como DNA, paredes celulares e primeiros coacervados.



Fonte: Autoria Própria

Dois fatores importantes para a questão da origem da vida não podem ser deixados de lado: concentração e tempo. Sem dúvida o tempo é o maior desafio para a Química Prebiótica. O tempo em que uma experimentação prebiótica é realizada é irrisório perto do tempo decorrido da origem do planeta até a aparição das primeiras formas de vida. Contudo, esse é um fator que não há como ser contornado, todavia não pode ser esquecido. Já o fator concentração deve ser esclarecido quando experimentos de química prebiótica são desenhados. Uma grande crítica aos experimentos de Miller de obtenção de aminoácidos a partir de descargas elétricas em atmosferas primitivas é o fato que, em oceanos primitivos, as moléculas oriundas de descargas elétricas estariam extremamente diluídas, impossibilitando a formação de peptídeos e barrando a formação da vida na terra.

Para contornar o fator concentração em reações prebióticas, algo deve agir como agente concentrador de moléculas menores para que as reações ocorram de forma facilitada. (Bernal, 1951)

1.2 Os Minerais e a Química Prebiótica

No ano de 1951, John Bernal publicou o livro "The physical basis of life" em que propõe que os minerais primitivos desempenharam papel crucial para a pré concentração de moléculas e, conseqüentemente, para a formação de vida na Terra. (Bernal, 1951; Lambert, 2008) Além de servirem como agentes concentradores, os minerais poderiam servir como agente de proteção contra a radiação solar (UV) e a reações de hidrólise, assim como catalisadores de reações de aumento de cadeia e formação de peptídeos. Segundo Hazen, o período próximo a 4,0 bilhões de anos atrás foi significativo no aumento de número de tipos de minerais em função da evolução de rochas ígneas e do intemperismo causado pela grande quantidade de água. (Hazen, 2006; Hazen et al, 2008) Acredita-se nessa época geológica, o número de "espécies" minerais saltou de aproximadamente 60 para 500. A evolução mineral ocorre, então, da transformação de condritos primários, como as olivinas, para uma vasta gama de argilas, zeólitas, óxidos e hidróxidos de metais de transição, fosfatos e sulfetos. Assim, o aumento do número de minerais e suas características peculiares, como carga superficial variável, existência de poros e área superficial, faz com que a hipótese de Bernal seja satisfatoriamente aceitável, possibilitando assim uma vasta gama de experimentos prebióticos com a presença de minerais. (Hazen, 2006; Hazen et al, 2008)

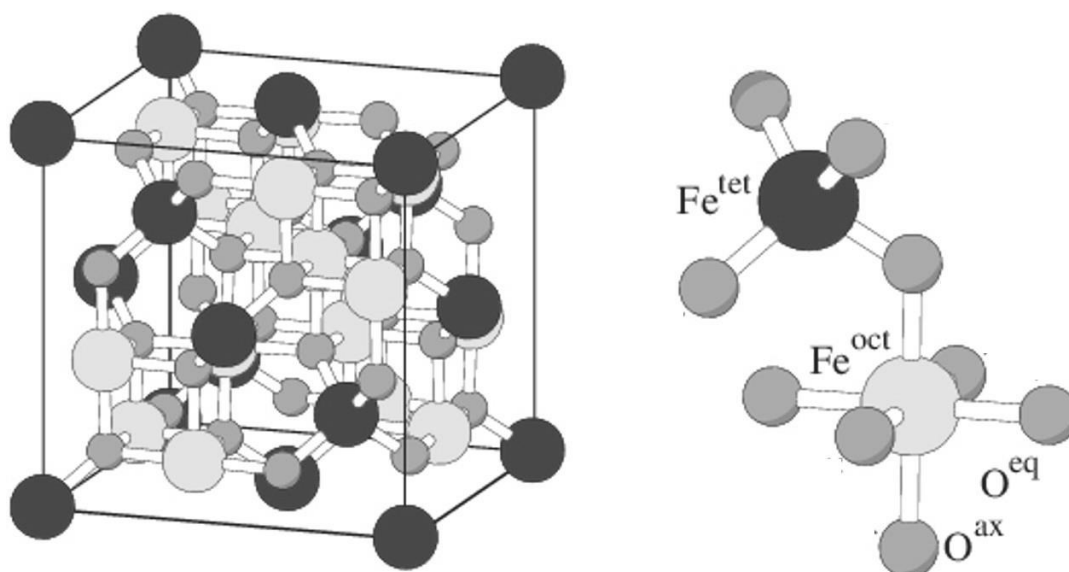
Como os principais minerais metálicos componentes da crosta terrestre primitiva eram óxidos/hidróxidos de ferro, presume-se que estes desempenharam importante papel na biogênese primitiva. Um dos principais óxidos de ferro, que pode ser sintetizado pela natureza de diferentes maneiras, desde a formação por resfriamento do magma como a síntese hidrotermal, é a magnetita (Fe_3O_4).

A magnetita pode ser nomeada de diferentes formas, entre elas óxido de ferro escuro, minério de ferro magnético, óxido de ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}), tetraóxido de triferro, ferrite, rocha de Hércules e *magneteisenerz*. Esta rocha apresenta coloração escura, uma característica marcante entre o restante dos óxidos de ferro. O Fe_3O_4 é

um material ferrimagnético contendo ferro em seus estados de oxidação Fe^{2+} e Fe^{3+} e sua estrutura é do tipo *spinel* inverso. (Cornell e Schwertmann, 2003)

Esse *spinel* é uma estrutura cristalina cúbica e corresponde a muitos compostos ditos como “ferrites” que geram grande interesse por serem materiais magnéticos. Sua fórmula pode ser escrita como $\text{A}[\text{BA}]\text{O}_4$ em que $\text{B} = \text{Fe}^{2+}$, $\text{A} = \text{Fe}^{3+}$ e os colchetes representam sítios octaédricos, que são ocupados por íons de ferro, Fe^{2+} e Fe^{3+} . Essa estrutura, representada na Figura 2, é baseada em ânions O^{2-} que são empacotadas em camadas octaédricas e tetraédricas/octaédricas ao longo da estrutura cristalina. (Cornell e Schwertmann, 2003)

Figura 2 - Estrutura da magnetita. À esquerda: Cella unitária da magnetita em modelo de bolas de bastões; À direita: Sítios tetraédricos e octaédricos ocupados pelos átomos de ferro. (Cornell e Schwertmann, 2003)

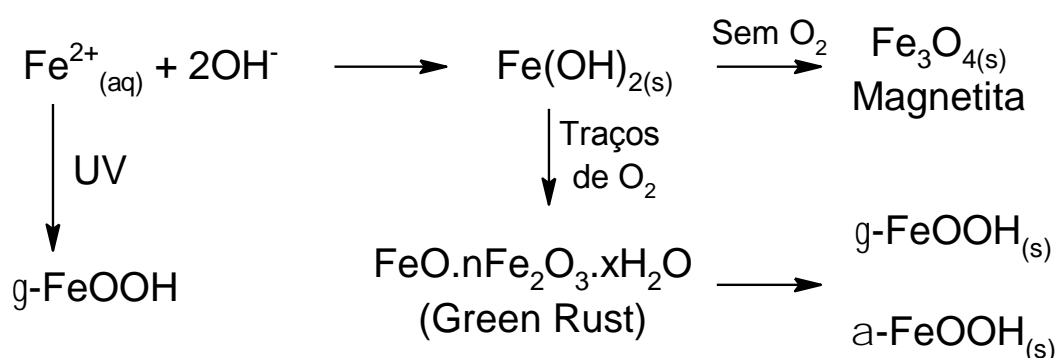


Fonte: Adaptado de Cornell e Schwertmann, 2003

Em condições prebióticas plausíveis, a magnetita pode ser formada a partir do resfriamento direto do magma, assim como pela decomposição da olivina em condições hidrotermais. (Bykova et al, 2016; Martin, 2008) Já a formação da magnetita em solução se dá pelo aumento do pH de soluções que contém Ferro(II) e

precipitação do hidróxido de ferro(II) ($\text{Fe}(\text{OH})_2$). (Cohn et al, 2001) Esse hidróxido é termodinamicamente instável e, mesmo com ausência total de oxigênio ou outro qualquer agente oxidante, se transforma diretamente em magnetita. Acredita-se que qualquer molécula que possa aceitar elétrons tenha feito parte do mecanismo de formação da magnetita a partir da precipitação do hidróxido de ferro(II), já que a síntese de magnetita em condições totalmente anóxicas apresenta formação de nanopartículas de ferro metálico. Neste caso, o próprio átomo de ferro(II) possui papel de receptor eletrônico na síntese do mineral, originando como produto átomos de ferro(0) em dimensões nanométricas. Em termos prebióticos, esse fato é extremamente interessante, uma vez que a redução de moléculas prebióticas possivelmente receptoras de elétrons como água, hidrogênio, nitrogênio e óxidos de carbono possa ter levado à formação de outros blocos construtores como amônia e formaldeído. Estudos de síntese de magnetita na presença de monóxido de carbono levaram a formação de metano e ácido acético, mostrando que a síntese em solução desse mineral pode levar a formação de moléculas prebióticas. (Schrauzer e Guth, 1976)

Figura 3 – Esquema de síntese de diferentes minerais de Ferro a partir de solução de Ferro(II).



Fonte: Autoria Própria

Acredita-se que a maioria dos óxidos/hidróxidos de ferro que contenham o metal no estado de oxidação 3+ tenham se formado apenas após o surgimento da

vida e da grande oxidação da atmosfera terrestre. Contudo, observando o mecanismo de formação da magnetita, a partir de soluções de ferro(II), é possível observar diferentes óxidos/hidróxidos de ferro(III) como produtos. (Blesa e Matijević, 1989; Evans e Wanklyn, 1948; Géhin et al, 2002; Schrauzer e Guth, 1976; Schwertmann e Fechter, 1994) Exemplos de minerais formados podem ser visualizados na Figura 3. Braterman e colaboradores mostraram que a irradiação direta de luz ultravioleta em soluções de Ferro(II) sem a presença de oxigênio leva a formação da lepidocrocita (γ -FeOOH), demonstrando que não apenas a grande oxigenação do planeta foi importante para a formação de óxidos/hidróxidos de ferro. (Braterman e Cairns-Smith, 1983; Braterman et al, 1984) Bassez sugeriu que a presença de oxigênio ou radiação ultravioleta para a oxidação do ferro(II) a ferro(III) não é necessária. Segundo ela, compostos contendo ferro(III) poderiam ser formados sob condições anóxicas em temperaturas variando de 300 a 350 ° C, pressões entre 10 e 25 MPa e faixa de pH entre 9,5 e 14 (Bassez, 2018). Estas condições foram encontradas em diversas fontes hidrotermais e, nesses ambientes, a ferrihidrita pode ser um composto intermediário para a formação de hematita, goethita e lepidocrocita. (Holm e Andersson, 2005).

A magnetita vem atraindo a atenção para as pesquisas científicas, por conta da vasta área de aplicação a que pode ser submetida, decorrente de suas propriedades magnéticas e capacidades catalíticas (Bao et al, 2016; Gao et al, 2007; Wang et al, 2016). Yu e coautores mostraram que a magnetita sob diferentes concentrações de ácido cítrico se mostra um eficiente adsorvente para o ânion fosfato, cuja importância prebiótica é conhecida principalmente pela possibilidade de formação de ATP e do código genético. (Yu et al, 2017)

Vieira e colaboradores mostraram que a magnetita adsorve o aminoácido cisteína, em condições prebióticas simuladas, através da interação eletrostática entre o aminoácido e o mineral, e que o mecanismo é dependente do pH da solução. (Vieira et al, 2011) Já Jiang e colaboradores mostraram que a magnetita possui crucial papel como catalisador na decomposição do ácido succínico em meio amoniacal, levando a formação de glicina e ácido aspártico, aminoácidos essenciais a vida moderna. (Jiang et al, 2013)

Diversos trabalhos de química prebiótica têm sido publicados utilizando diversos minerais, exemplificando a hipótese proposta por Bernal. (Baziuk, 2002; Lahav e Chang, 1976; Lambert, 2008; Zaia, 2004) Ao se trabalhar simulando condições prebióticas, deve-se levar em consideração o meio, principalmente as características de força iônica e o pH do meio reacional. Nesse sentido, é de suma importância o entendimento de como era a composição dos oceanos primitivos, para que os experimentos de química prebiótica tenham condições mais plausíveis possíveis com as condições existentes antes do surgimento da vida no planeta.

1.3 Os Oceanos Primitivos

A composição da água dos oceanos tem se alterado desde a formação do planeta, principalmente em virtude do intemperismo das rochas e das decorrentes alterações da atmosfera terrestre. As diferentes composições oceânicas têm sido elaboradas a partir de estudos de sedimentos marinhos, simulando processos de lixiviação rochosa em diferentes temperaturas e com variação da pressão parcial de CO₂. (Izawa et al, 2010; Schoonen et al, 2004) Não há como prever a composição exata dos oceanos primitivos, apesar disso estudos apontam que seis íons sempre foram os maiores constituintes oceânicos existentes há 4,0 bilhões de anos atrás: Mg²⁺, Ca²⁺, Na⁺, K⁺, Cl⁻ e SO₄²⁻. (de Ronde et al, 1997; Kauth, 1998; Morse e Mackenzie, 1990; Morse e Mackenzie, 1998) Zaia reproduziu as composições de água oceânica propostas por de Ronde (de Ronde et al, 1997) e Izawa (Izawa et al, 2010), mostrando que a existência de cátions bivalentes, principalmente Mg²⁺, e o ânion sulfato é de crucial importância para a elaboração de experimentos prebióticos. (Zaia, 2012) (Tabela 1) Quando comparada com a composição atual dos oceanos, observa-se que os oceanos primitivos eram similares a soluções de sulfato de magnésio, enquanto os atuais a soluções de cloreto de sódio. Apenas esses dois sais já seriam suficientes para salientar as diferentes características entre os oceanos primitivo e atual, principalmente em função dos diferentes valores de força iônica, solubilidade e condutividade. (Haynes, 2014)

Tabela 1 – Sugestões de composição de água do mar proposta por Zaia em diferentes períodos e respectivos valores aproximados de pH. (Zaia, 2012)

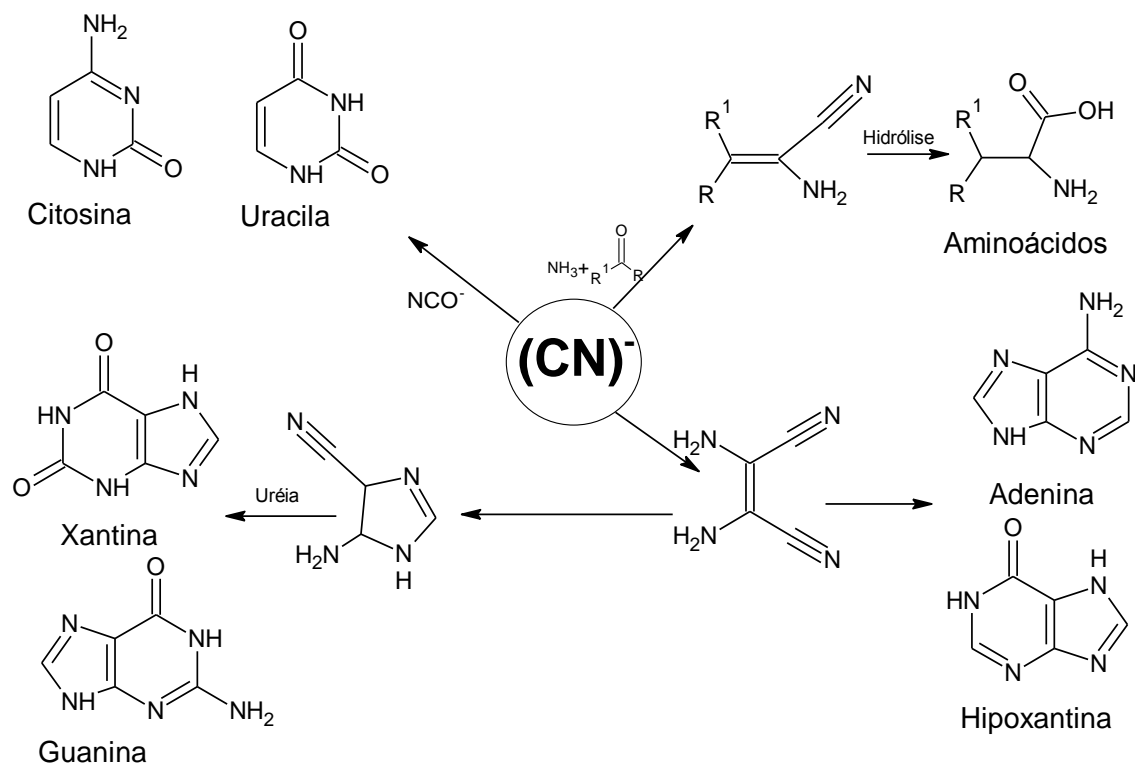
Período (Ga)	Composição (em 1000 mL)	pH	Referência
Atual	NaCl – 28,27 g / MgCl ₂ .6H ₂ O – 3,88 g / KBr – 0,103 g / CaSO ₄ – 1,308 g / K ₂ SO ₄ – 0,832 g /H ₃ BO ₃ – 0,028 g / MgSO ₄ – 1,787 g	8,0	Zaia, 2012
3,2	CaCl ₂ .2H ₂ O – 34,12 g / MgCl ₂ .6H ₂ O – 10,35 g / KBr – 0,268 g / NaCl – 19,90 g / KI – 0,006 g / NH ₄ Cl – 0,273 g / SrCl ₂ .6H ₂ O – 1,205 g / Na ₂ SO ₄ – 0,333 g	6,5	de Ronde, 1997
3,2 hidrotermal	NaCl – 37,05 g / KBr – 0,310 g / KI – 0,010 g / NH ₄ Cl – 0,610 g / SrCl ₂ .6H ₂ O – 0,040 g / CaCl ₂ .2H ₂ O – 6,26 g / KOH – 1,07 g / NaOH – 0,200 g	12,0	
4,0	Na ₂ SO ₄ – 0,271 g / MgCl ₂ .6H ₂ O – 0,500 g / KBr – 0,050 g / K ₂ SO ₄ – 0,400 g / MgSO ₄ – 15,00 g / CaCl ₂ .2H ₂ O – 2,50 g	6,0	Izawa, 2010

Fonte: (Zaia, 2012; de Ronde, 1997; Izawa, 2010)

1.4 O íon Cianeto e a Química Prebiótica

Um dos principais blocos construtores de moléculas orgânicas prebióticas é o ácido cianídrico. A formação de ácido cianídrico e do íon cianeto já foi apresentada em simulações prebióticas utilizando descargas elétricas, ondas de choque, irradiação UV e em simulações com altas temperaturas. Várias moléculas podem ser formadas a partir de reações utilizando cianeto, entre elas amino ácidos, purinas e pirimidinas. (Ferris e Edelson, 1978; Miller, 1957; Oró, 1960)

Figura 4 – Alguns exemplos de reações prebióticas com o íon cianeto como bloco construtor.



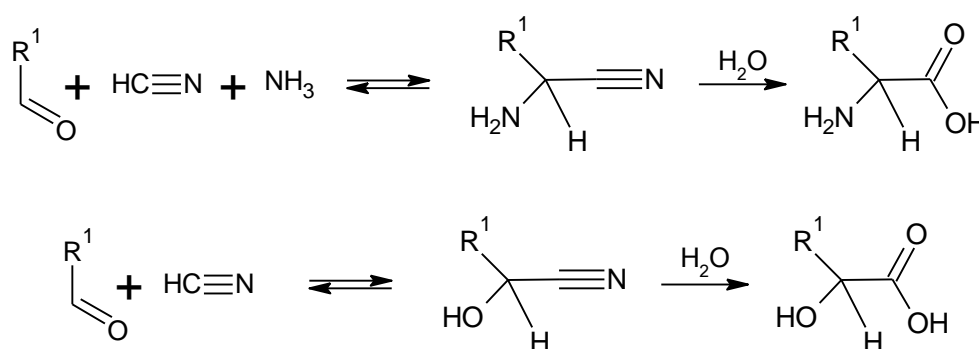
Fonte: Autoria Própria

Experimentos de descargas elétricas em fase gasosa utilizando como reagentes precursores amônia, metano e água demonstraram a formação majoritária de formaldeído e cianeto e, conseqüentemente, a formação de aminoácidos e hidroxinitrilas oriundas da condensação dos mesmos em reações do tipo Strecker. (Figura 5) (Miller, 1957). Outra alternativa experimental que demonstra a formação de cianeto e a produção de amino ácido é o uso de ondas de choque, a fim de simular impactos de asteroides. Nesses experimentos, dutos contendo misturas gasosas fazem passagem rápida em fornos com temperatura entre 1000 e 6000 K. Diversas misturas gasosas apontam a formação de cianeto com rendimentos variáveis. (Bar-nun et al, 1970; Bar-nun e Shaviv, 1975; Bar-nun e Hartman, 1978). Uma grande quantidade de amino ácidos foi detectada em experimento de ondas de choque quando vapor de água é introduzido no sistema. Barak e Bar-nun demonstraram que misturas de metano, etano, acetileno e amônia como fonte de

nitrogênio formam aminoácidos através de reações de síntese de Strecker somente na presença de água, demonstrando que o íon cianeto, parcialmente hidrolisado, deve ser responsável direto pela formação dos aminoácidos. (Barak e Bar-nun, 1975)

Outra forma possível de origem do cianeto é a via exógena. Análises de diversas fontes exógenas, como meteoritos, cometas e partículas de poeira estelar, apresentaram cianeto e seus derivados polimerizados na sua composição. Os polímeros de cianeto podem ser os principais componentes da matéria escura observados em muitos corpos do sistema solar externo, incluindo asteróides, luas, planetas e, principalmente, cometas. A presença em núcleos cometários de voláteis congelados, como metano, amônia e água submetidos a fontes de alta energia, os torna locais atraentes para a pronta formação e polimerização em fase condensada do cianeto de hidrogênio. Isso pode explicar a crosta escura observada no cometa Halley em 1986 pelas missões Vega e Giotto. Isso leva a crer que o grande bombardeio de meteoros que ocorreu na Terra primitiva poderia ter fonecido componentes essenciais para o surgimento da vida na Terra. (Mattews e Minard, 2006; Smith, 2019)

Figura 5 – Síntese de Strecker e formação de aminoácidos e α -hidroxiácidos.



Fonte: Autoria Própria

Experimentos de pirólise também demonstraram a formação de cianeto a partir da decomposição de moléculas prebióticas. A pirólise de metano e amônia em tubos de cerâmica a temperatura próxima a 1000 K leva a formação de cianeto.

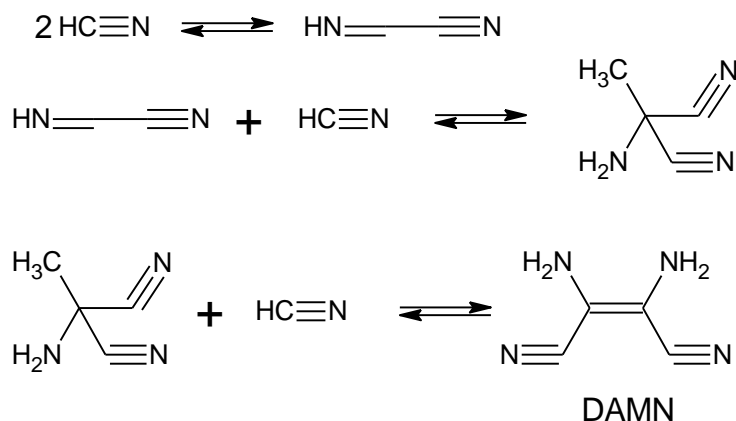
(Waletzko e Schimdt, 1988) A decomposição térmica em atmosfera de argônio da formamida, uma molécula comumente encontrada em meteoros e exoplanetas e considerada de suma importância prebiótica, mostrou a formação de amônia, água, formaldeído, monóxido de carbono e cianeto. (Briggs et al, 1992)

Sistemas simulados utilizando reações do tipo Fischer-Tropsch com os gases reagentes CO, NH₃ e H₂ a 500 °C demonstraram a síntese de nitrilas de cianeto. Quando as mesmas reações foram realizadas na presença de pequenos pedaços moídos de meteoritos carbonáceos condriticos, grande quantidade de cianeto na forma de ácido cianídrico (HCN) e cianogênio ((CN)₂) foi formada. (Hayatsu et al, 1968; Hayatsu et al, 1972)

Todos os sistemas apresentados apontam que a formação de cianeto ocorre em diversos experimentos de simulações prebióticas, desde que haja alguma fonte de carbono e nitrogênio. A grande importância do cianeto em sistema prebióticos advém de três principais fatores: i) A facilidade de ocorrência de reações de síntese do tipo Strecker, em função da grande quantidade de formaldeído também formado em sistemas prebióticos (Weber, 1998); ii) A estabilidade termodinâmica quanto a formação de compostos de coordenação com íons dissolvidos nos oceanos para formação de complexos precursores (Karyakin, 2001); iii) A versatilidade do próprio íon cianeto advinda da possibilidade de polimerização em solução aquosa e em sistemas não aquosos. (Volker, 1960)

Volker demonstrou que a polimerização do cianeto ocorre de maneira diferentes, comparando soluções aquosas e não aquosas, mas com mecanismos de polimerização dependentes unicamente do íon cianeto. (Volker, 1960) De acordo com a Figura 6, a polimerização do cianeto ocorre a partir da formação de aminoacetonitrila e, com adição de mais cianeto ao meio, tem-se como produto a diaminomaleonitrila (DAMN), que pode facilmente ser isolado e caracterizado. Essa molécula é considerada um dos principais blocos construtores da química prebiótica, uma vez que a adição de mais cianeto e a formação de oligômeros considerados os precursores de purinas e pirimidinas devido a possibilidade de formação de anéis com 5 ou 6 átomos. (Sanchez et al, 1967)

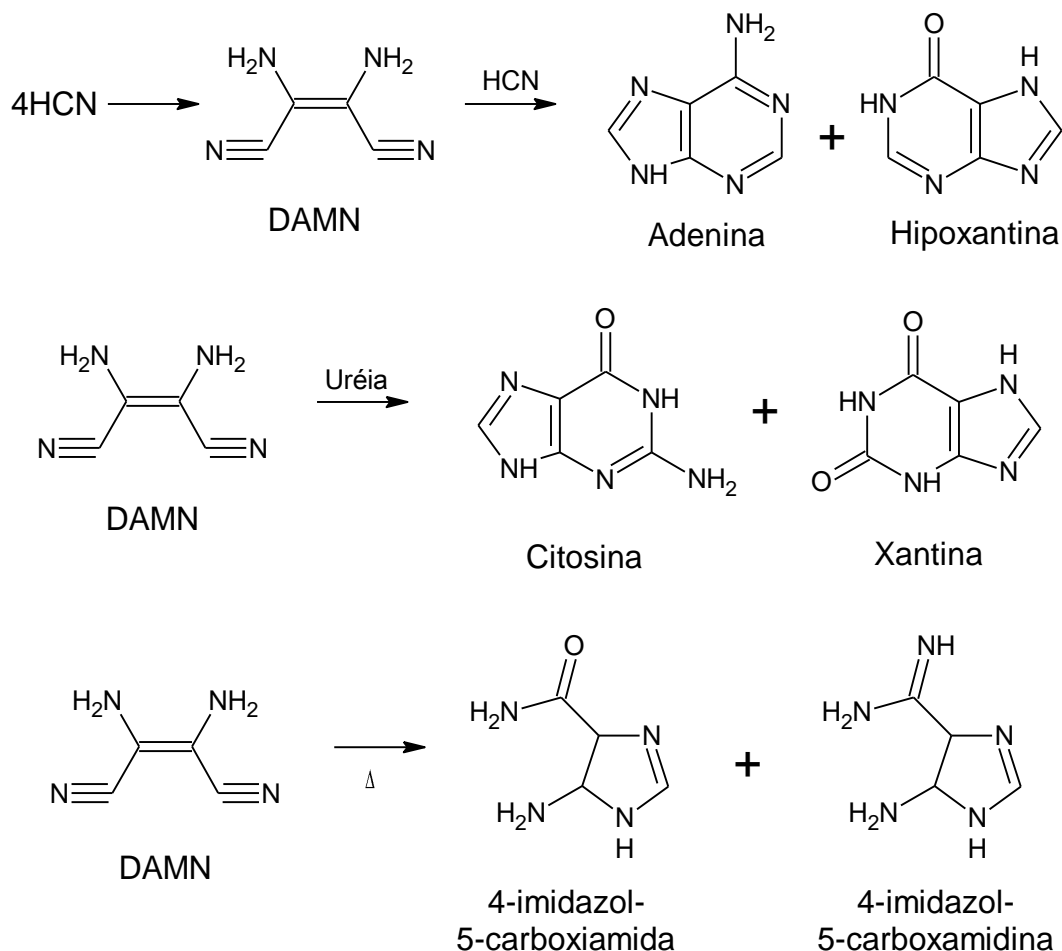
Figura 6 – Síntese da molécula DAMN (diamonomaleonitrila) a partir da autopolimerização do cianeto.



Fonte: Autoria Própria

Diversos autores demonstraram a importância da molécula DAMN como bloco construtor de diversas moléculas tipo purinas em diferentes situações. Adenina, 4-aminoimidazol-5-carboxiamida, 4-aminoimidazol-5-carboxamida, guanina, xantina e hipoxantina são algumas das moléculas sintetizadas a partir da reação da DAMN com diferentes concentrações de cianeto e outras moléculas consideradas prebióticas como ureia, amônia e formamida. (Ferris et al, 1978; Friedmann e Miller, 1969; Lowe et al, 1963; Oró e Kimball, 1961; Oró e Kimball, 1962; Sanchez et al, 1968; Yamada et al; 1968; Wakamatsu et al, 1966) Um resumo dessas diferentes reações pode ser visualizado na Figura 7.

Figura 7 – Alguns dos produtos formados a partir de diferentes reações com a molécula DAMN como reagente.



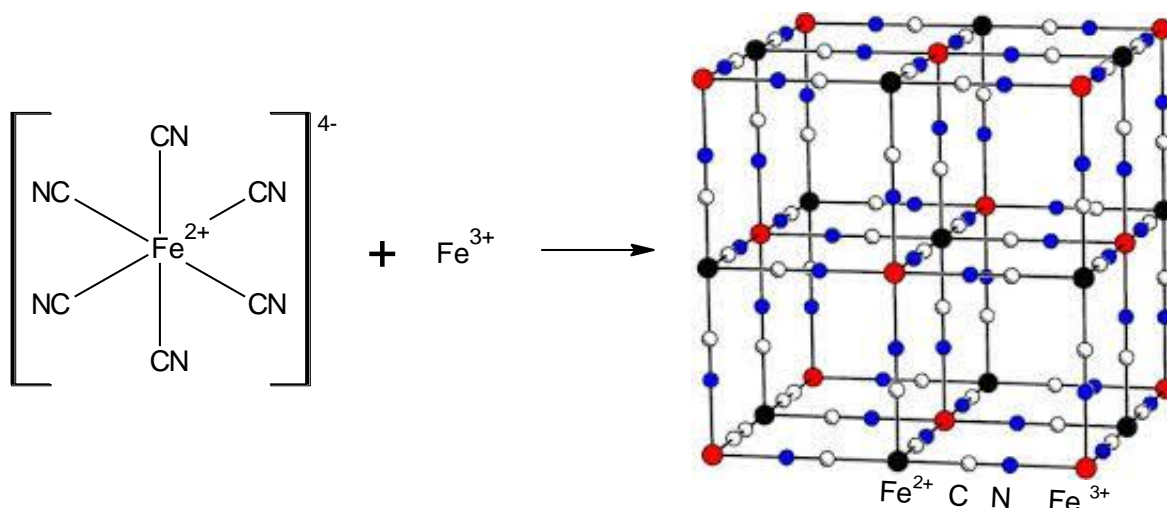
Fonte: Autoria Própria

Pirimidinas também podem ser formadas a partir de cianeto, contudo as reações passam a ser não exclusivas da oligomerização do íon cianeto, mas da reação desse com moléculas menores como acetaldeído e acetileno. (Krebaum, 1966; Robertson e Miller, 1995; Sutherland e Whitfield, 1997) Robertson e Miller demonstraram a síntese da citosina a partir da reação entre cianoacetaldeído e ureia com rendimentos entre 30 e 50 %. Como a citosina pode ser hidrolisada para a formação da uracila, essa reação é considerada de extrema importância para a formação prebiótica de pirimidinas. (Robertson e Miller, 1995; Sutherland e Whitfield, 1997)

O grande problema de todos os experimentos envolvendo o íon cianeto é a concentração. A maioria dos experimentos em solução, que demonstram a importância desse íon como bloco construtor, utiliza concentrações elevadas de cianeto (entre 10^{-3} e 1 mol L^{-1}) o que diverge dos estudos que apontam que a concentração de cianeto nos oceanos era entre 10^{-6} e $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. (Stribling e Miller, 1987) Como o HCN é bastante volátil e seu valor de pK_a 9,2 é maior do que o pH dos oceanos primitivos (6,3 – 7,2), alta concentração de cianeto nos oceanos não é apontada como uma situação prebiótica plausível. (Halevy e Bachan, 2017; Krissansen-Totton et al, 2018) Uma alternativa a esse problema, além da já citada hipótese de Bernal, seria o congelamento da solução para que o cianeto não evapore. Miller e coautores conseguiram encontrar grande quantidade de purinas e pirimidinas após analisar uma solução de cianeto de amônio guardada por 27 anos (Miyakawa, 2002)

Uma outra forma de concentração de cianeto, proposta por Arrhenius e colaboradores, é a formação do complexo azul da prússia e análogos (Arrhenius et al, 1994) O azul da Prússia é o nome popular dado ao complexo insolúvel $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, que contém átomos de ferro(II) e ferro(III) se comunicando através de orbitais π^* vazios de baixa energia no ligante ponte cianeto. Essa “comunicação eletrônica” apresenta baixa energia de transição eletrônica, próximo a 700 nm, chamada banda de intervalência, que promove a coloração azul típica do complexo. Azul da prússia e análogos já foram detectados em experimentos de descargas elétricas utilizando gases prebióticos e sais ferrosos. (Ruiz-bermejo, 2007) A formação desse complexo em solução ocorre facilmente quanto soluções de ferro(II) ou ferro(III) se misturam a soluções de hexacianoferrato(III) ou hexacianoferrato(II) respectivamente. A melhor descrição dessas reações pode ser vista na Figura 8. O que torna esse sistema bastante interessante é o fato dos dois ânions complexos (hexacianoferrato(III) e hexacianoferrato(II)) terem sido mencionados como complexos abundantes nos oceanos primitivos, principalmente em virtude da sua grande estabilidade termodinâmica frente a variação de temperatura e pH. (Keefe e Miller, 1996; Orgel, 1974)

Figura 8 – Formação e estrutura do azul da Prússia, formado a partir da reação entre íon hexacianoferrato(II) e íon ferro(III)



Fonte: Autoria Própria

O íon complexo hexacianoferrato(II) em solução é facilmente oxidado por radiação ultravioleta liberando cianeto para o meio aquoso e formando goetita e lepidoclorita (α - e γ - $\text{Fe}^{\text{III}}\text{OOH}$) (Arrhenius et al, 1994) Dessa forma, esse complexo age como reserva de cianeto para reações, podendo formar, de forma secundária e na presença de outras moléculas como formaldeído, aminoácidos quando o sistema é irradiado com luz ultravioleta. (Tiwari, 1983) O complexo azul da Prússia também pode agir como fonte de reserva de cianeto. Quando decomposto termicamente a seco, o azul da Prússia leva a formação de diferentes óxidos de ferro e cianogênio, dependendo da temperatura. (Zboril, 2004) Já a decomposição úmida em meio amoniacal leva a formação de diversos compostos orgânicos, dependendo das condições de reação. Ruiz-Bermejo e colaboradores, através de técnicas de cromatografia em fase gasosa, demonstraram que a decomposição térmica úmida do azul da Prússia, na presença de amônia e em atmosfera inerte, leva a formação de hematita, hexacianoferrato(II) de amônio e diversos compostos orgânicos, entre eles ureia, ácido láctico, dimetilidantoína, ácido málico, ácido 2-aminobutírico, glicina e formamida. (Ruiz-bermejo et al, 2009)

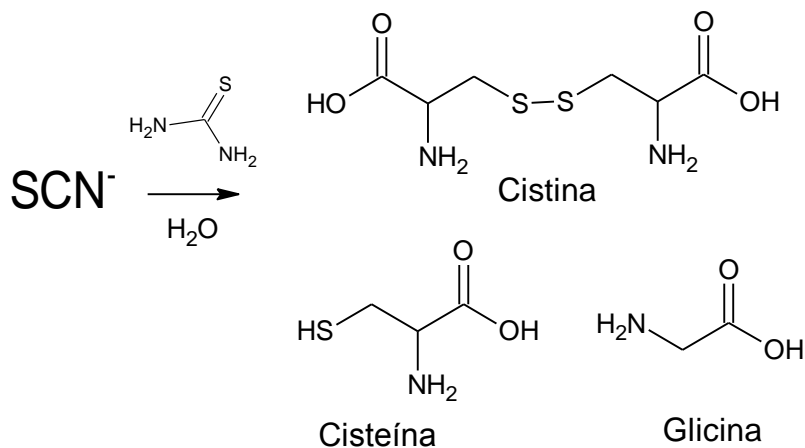
Dessa forma, através de diversos relatos observados na literatura, é possível demonstrar a importância do íon cianeto para a possibilidade de formação de vida no planeta, principalmente na formação de aminoácidos e bases nitrogenadas (tanto purinas como pirimidinas), muito importantes para a formação de códigos genéticos primitivos e, conseqüentemente, a vida no planeta.

1.5 O íon Tiocianato e a Química Prebiótica

Além do cianeto, um outro íon quimicamente parecido, mas com propriedades bem diferentes e também considerado prebiótico, é o íon tiocianato (SCN^-). Experimentos de simulação de atmosferas prebióticas e descargas elétricas tem mostrado que um dos produtos formados é o íon tiocianato (SCN^-), desde que haja uma fonte de enxofre. (Raulin e Toupance, 1977) 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 que o torna interessante no ponto de vista prebiótico frente a reações que ocorrem na presença de cianeto. (Barlet et al, 1958) O íon tiocianato é relativamente estável a hidrólise, mas pode ser oxidado na presença do peróxido de hidrogênio. (Wilson e Harris, 1960) Outra molécula simples, o tiocianato de Amônio, também encontrada em experimentos de simulação prebiótica com descargas elétricas, já foi encontrado em ambientes terrestres com grande semelhança às condições prebióticas como a depressão Atlantis II, encontrada no Mar Vermelho. (Dowler e Ingmanson, 1979; de Santana, 2010)

Também já foi sugerido, e demonstrado, que a reação entre tiocianato de amônio, tioureia (Figura 9) e tioacetamida com formaldeído, todos produtos da reação entre NH_3 , H_2O , CH_4 e H_2S em experimentos de descargas elétricas, leva a formação de glicina, cistina e cisteína, aminoácidos essenciais para a formação da vida na Terra. (Perezgasga et al, 2003; Parker et al, 2011)

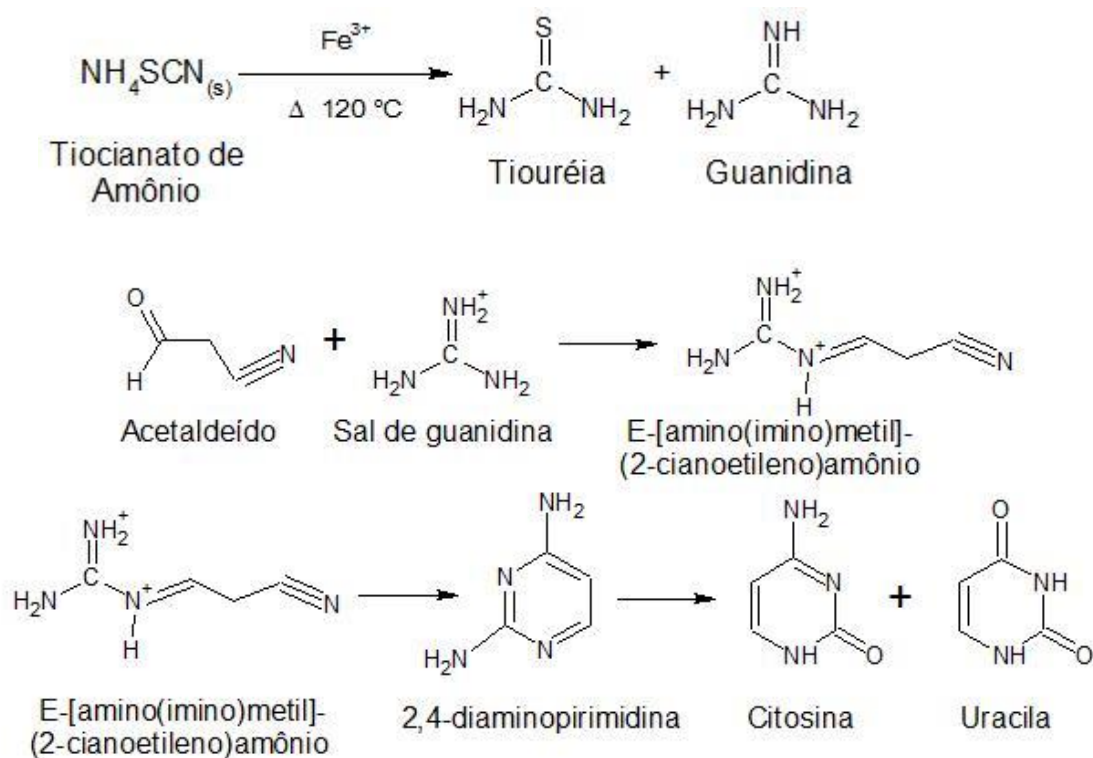
Figura 9 – Formação de aminoácidos a partir da reação úmida entre tiocianato e tiouréia.



Fonte: Autoria Própria

O íon tiocianato tem se destacado um importante íon na formação de moléculas de grande massa molecular e como catalisador de algumas reações prebióticas. Uma vez que sua formação está ligada a fontes de calor, sua própria decomposição térmica, na presença de íons ferro(III), pode ter sido responsável pela formação de guanidina e sais de guanidina, fato demonstrado por Zaia e colaboradores e ilustrado na Figura 10. (Zaia et al, 2004) A reação de condensação de guanidina com cianoacetaldeído, seguida da hidrólise do intermediário 2,4-diamonopirimidina, demonstrada por Ferris e colaboradores, possibilitou a síntese de citosina e uracila, duas das bases nitrogenadas que compõe o código genético de organismos superiores, salientando mais uma vez a importância desse íon em sistema prebióticos. (Ferris, 1974)

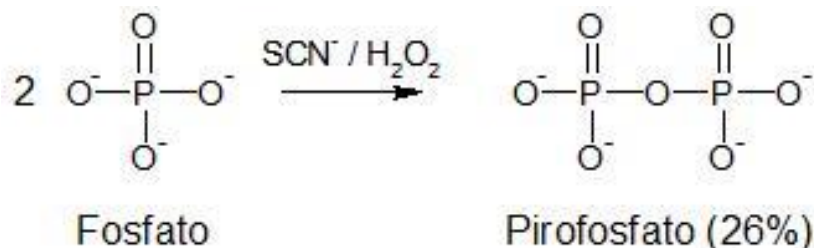
Figura 10 – Formação de guanidina a partir da decomposição térmica de tiocianato de amônio na presença de ferro(III) e produtos formados a partir da reação de sais de guanidina com acetaldeído.



Fonte: Autoria Própria

Alguns experimentos mimetizando condições prebióticas mostram que o tiocianato também é um potencial precursor de fosfatos condensados de alta energia (precursores de ATP). Através da oxidação por peróxido de hidrogênio, esses dois reagentes foram capazes de induzir a condensação de íons fosfatos a pirofosfato com rendimentos próximos a 25% (Figura 11). A mesma situação não foi encontrada quando os reagentes foram utilizados isoladamente, fato que sugere a indução da condensação dos íons fosfato através de algum intermediário da reação entre SCN^- e H_2O_2 como o tiocianogênio (NCSSCN) ou ácido cianossulfênico (HOSCN). (Keefe e Miller, 1996)

Figura 11 – Formação de pirofosfato catalisada pela presença de peróxido de hidrogênio e íon tiocianato.



Fonte: Autoria Própria

Em virtude da existência de carga negativa, quando em solução aquosa, o íon tiocianato também pode agir como nucleófilo, reagindo com aminoácidos, por exemplo, e resultando em moléculas de alta massa molecular e interessantes do ponto de vista biológico. Aminoácidos, como ácido glutâmico e ácido aspártico, reagem com tiocianato para formação de tiohidantoínas, possíveis precursores de moléculas com grupo imidazo. (Haurowitz, 1957)

Outra família de moléculas que podem ser geradas utilizando o íon tiocianato como bloco construtor são as tiazinas. Experimentos mostraram que a reação entre ácido malônico e tiocianato na presença de anidrido acético resultou na formação de 5-acetyl-4-hidroxi-3,6-dihidro-2H-1,3-tiazina-2,6-diona com 46% de rendimento. Esse experimento também mostra o potencial uso do tiocianato como bloco construtor de moléculas orgânicas com anéis 1,3-tiazínicos. (Yuskovets e Ivin, 2003) Precursores tiazínicos, em reação com aminas primárias, sofrem abertura de anel e saída do enxofre na forma de sulfeto de carbonila (COS), resultando na formação de uracilas substituídas e podendo, portanto, ser mais uma rota de formação da base nitrogenada Uracila, constituinte do código genético de organismos superiores. (Yuskovets et al, 2007)

Nesse sentido, é notória a importância dos íons cianeto e tiocianato em termos de química prebiótica. Moléculas orgânicas primordiais para a evolução da vida na Terra, como aminoácidos e bases nitrogenadas, podem ser geradas a partir de reações desses íons com moléculas simples e também consideradas prebióticas. É evidente também que o entendimento das condições do planeta na era “pré-vida”,

principalmente dos oceanos e dos minerais, é primordial para o desenho e execução de experimentos de química prebiótica em situações plausíveis, ou seja, que se aproximem ao máximo às possíveis condições existentes no planeta em tempos anteriores a existência da vida na Terra.

Neste trabalho, possíveis interações dos íons cianeto e tiocianato com átomos de ferro no mecanismo da formação da magnetita a partir de soluções de Ferro(II), assim como a adsorção desses íons nas matrizes minerais, serão estudadas a fim de observar o papel que esses íon poderiam ter desempenhado na síntese prebiótica do mineral magnetita assim como a possibilidade de formação de outros minerais férricos. Além disso, devido à importância prebiótica do íon complexo hexacianoferrato(II), esse trabalho tem o intuito de examinar a interação desse íon com diferentes minerais de modo a analisar como ocorre a interação complexo-mineral e, assim, contribuir para alocar mais uma peça no grande quebra-cabeças que é a Química Prebiótica.

2. Referências Bibliográficas

ARRHENIUS, T.; ARRHENIUS, G.; PAPLAWSKY, W. Archean geochemistry of formaldehyde and cyanide and the oligomerization of cyanohydrin. **Origins of life and evolution of the biosphere**, v. 24, n. 1, p. 1-17, 1994.

BADA, J. L.; LAZCANO, A. Prebiotic soup-revisiting the miller experiment. **Science**, v. 300, n. 5620, p. 745-746, 2003.

BAO, S. et al. Highly selective removal of Zn (II) ion from hot-dip galvanizing pickling waste with amino-functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ magnetic nano-adsorbent. **Journal of colloid and interface science**, v. 462, p. 235-242, 2016.

BARAK, I.; BAR-NUN, A. The mechanisms of amino acids synthesis by high temperature shock-waves. **Origins of life**, v. 6, n. 4, p. 483-506, 1975.

BAR-NUN, A. et al. Shock synthesis of amino acids in simulated primitive environments. **Science**, v. 168, n. 3930, p. 470-472, 1970.

BAR-NUN, A.; HARTMAN, H. Synthesis of organic compounds from carbon monoxide and water by UV photolysis. **Origins of life**, v. 9, n. 2, p. 93-101, 1978.

BAR-NUN, A.; SHAVIV, A. Dynamics of the chemical evolution of Earth's primitive atmosphere. **Icarus**, v. 24, n. 2, p. 197-210, 1975.

BARTLETT, P. D.; DAVIS, R. E. Reactions of Elemental Sulfur. II. The Reaction of Alkali Cyanides with Sulfur, and Some Single-Sulfur Transfer Reactions¹. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 10, p. 2513-2516, 1958.

BASSEZ, M. Water near its supercritical point and at alkaline pH for the production of ferric oxides and silicates in anoxic conditions. A new hypothesis for the synthesis of minerals observed in Banded Iron Formations and for the related geobiotropic chemistry inside fluid inclusions. **Origins of Life and Evolution of Biospheres**, v. 48, n. 3, p. 289-320, 2018.

BASIUK, V. A. Adsorption of biomolecules at silica. **Encyclopedia of Surface and Colloid Science**, p. 277-293, 2002.

BERNAL, J. D. **The physical basis of life**. Routledge and Paul, 1951.

BLESA, M. A.; MATIJEVIĆ, E. Phase transformations of iron oxides, oxohydroxides, and hydrous oxides in aqueous media. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 29, n. 3-4, p. 173-221, 1989.

BRATERMAN, P. S. et al. Photo-oxidation of iron (II) in water between pH 7.5 and 4.0. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 7, p. 1441-1445, 1984.

BRATERMAN, P. S.; CAIRNS-SMITH, A. G.; SLOPER, R. W. Photo-oxidation of hydrated Fe^{2+} -significance for banded iron formations. **Nature**, v. 303, n. 5913, p. 163, 1983.

BRIGGS, R. et al. Comet Halley as an aggregate of interstellar dust and further evidence for the photochemical formation of organics in the interstellar medium. **Origins of Life and Evolution of the Biosphere**, v. 22, n. 5, p. 287-307, 1992.

BYKOVA, E. et al. Structural complexity of simple Fe₂O₃ at high pressures and temperatures. **Nature Communications**, v. 7, p. 10661, 2016.

CARNEIRO, C. E. A et al. Interaction, at ambient temperature and 80 C, between minerals and artificial seawaters resembling the present ocean composition and that of 4.0 billion years ago. **Origins of Life and Evolution of Biospheres**, v. 47, n. 3, p. 323-343, 2017.

COHN, C. A. et al. Fate of prebiotic adenine. **Astrobiology**, v. 1, n. 4, p. 477-480, 2001.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses**. John Wiley & Sons, 2003.

DE RONDE, C. E. J et al. Fluid chemistry of Archean seafloor hydrothermal vents: Implications for the composition of circa 3.2 Ga seawater. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 61, n. 19, p. 4025-4042, 1997.

DE SANTANA, H. et al. Cysteine, thiourea and thiocyanate interactions with clays: FT-IR, Mössbauer and EPR spectroscopy and X-ray diffractometry studies. **Amino acids**, v. 38, n. 4, p. 1089-1099, 2010.

DOWLER, M. J.; INGMANSON, D. E. Thiocyanate in Red Sea brine and its implications. **Nature**, v. 279, n. 5708, p. 51, 1979.

EVANS, U. R.; WANKLYN, J. N. Evolution of hydrogen from ferrous hydroxide. **Nature**, v. 162, n. 4105, p. 27, 1948.

FERRIS, J. P. et al. Chemical evolution. **Journal of molecular evolution**, v. 3, n. 4, p. 301-309, 1974.

FERRIS, J. P. et al. HCN: a plausible source of purines, pyrimidines and amino acids on the primitive Earth. **Journal of Molecular Evolution**, v. 11, n. 4, p. 293-311, 1978.

FERRIS, J. P.; EDELSON, E. H. Chemical evolution. 31. Mechanism of the condensation of cyanide to hydrogen cyanide oligomers. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 43, n. 21, p. 3989-3995, 1978.

FRIEDMANN, N.; MILLER, S. L. Synthesis of valine and isoleucine in primitive earth conditions. **Nature**, v. 221, n. 5186, p. 1152, 1969.

GAO, L. et al. Intrinsic peroxidase-like activity of ferromagnetic nanoparticles. **Nature nanotechnology**, v. 2, n. 9, p. 577, 2007.

GÉHIN, A. et al. Synthesis of Fe^(II-III) hydroxysulphate green rust by coprecipitation. **Solid State Sciences**, v. 4, n. 1, p. 61-66, 2002.

HALEVY, I.; BACHAN, A. The geologic history of seawater pH. **Science**, v. 355, n. 6329, p. 1069-1071, 2017.

HAUROWITZ, F. Condensation of proteins with thiocyanate. In: **Proceedings of the Indiana Academy of Science**. 1955. p. 82-84.

HAYATSU, R. et al. Origin of organic matter in early solar system—VI. Catalytic synthesis of nitriles, nitrogen bases and porphyrin-like pigments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 36, n. 5, p. 555-571, 1972.

HAYATSU, R. et al. Origin of organic matter in early solar system—II. Nitrogen compounds. **Geochimica et cosmochimica acta**, v. 32, n. 2, p. 175-190, 1968.

HAYNES, W. M. **CRC handbook of chemistry and physics**. CRC press, 2014.

HAZEN, R. M. et al. Mineral evolution. **American Mineralogist**, v. 93, n. 11-12, p. 1693-1720, 2008.

HAZEN, R. M. Mineral surfaces and the prebiotic selection and organization of biomolecules. **American Mineralogist**, v. 91, n. 11/12, p. 1715, 2006.

HOLM, N. G.; ANDERSSON, E. Hydrothermal simulation experiments as a tool for studies of the origin of life on earth and other terrestrial planets: a review. **Astrobiology**, v. 5, n. 4, p. 444-460, 2005.

IZAWA, M. R. M. et al. Composition and evolution of the early oceans: evidence from the Tagish Lake meteorite. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 298, n. 3-4, p. 443-449, 2010.

JIANG, N. et al. Direct microwave-assisted amino acid synthesis by reaction of succinic acid and ammonia in the presence of magnetite. **International Journal of Astrobiology**, v. 12, n. 4, p. 331-336, 2013.

KARYAKIN, A. A. Prussian blue and its analogues: electrochemistry and analytical applications. **Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis**, v. 13, n. 10, p. 813-819, 2001.

KEEFE, A. D.; MILLER, S. L. Potentially prebiotic syntheses of condensed phosphates. **Origins of Life and Evolution of the Biosphere**, v. 26, n. 1, p. 15-25, 1996.

KEEFE, A. D.; MILLER, S. L. Was ferrocyanide a prebiotic reagent ?. **Origins of life and evolution of the biosphere**, v. 26, n. 2, p. 111-129, 1996.

KNAUTH, L. P. Salinity history of the Earth's early ocean. **Nature**, v. 395, n. 6702, p. 554, 1998.

KREBAUM, L. J. Reactions of Nitriles. I. Synthesis of Propiolonitrile from Acetylene and Hydrocyanic Acid. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 31, n. 12, p. 4103-4105, 1966.

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

LAHAV, N.; CHANG, S. The possible role of solid surface area in condensation reactions during chemical evolution: reevaluation. **Journal of molecular evolution**, v. 8, n. 4, p. 357-380, 1976.

LAMBERT, J. Adsorption and polymerization of amino acids on mineral surfaces: a review. **Origins of Life and Evolution of Biospheres**, v. 38, n. 3, p. 211-242, 2008.

LOWE, C. U.; REES, M. W.; MARKHAM, R. F. R. S. Synthesis of complex organic compounds from simple precursors: formation of amino-acids, amino-acid polymers, fatty acids and purines from ammonium cyanide. **Nature**, v. 199, n. 4890, p. 219, 1963.

MARTIN, W. et al. Hydrothermal vents and the origin of life. **Nature Reviews Microbiology**, v. 6, n. 11, p. 805, 2008.

MARTINS, Lilian Al-Chueyr Pereira. Pasteur e a geração espontânea: uma história equivocada. **Filosofia e História da Biologia**, v. 4, n. 1, p. 65-100, 2009.

MATTHEWS, C. N.; MINARD, R. D. Hydrogen cyanide polymers, comets and the origin of life. **Faraday discussions**, v. 133, p. 393-401, 2006.

MILLER, S. L. et al. A production of amino acids under possible primitive earth conditions. **Science**, v. 117, n. 3046, p. 528-529, 1953.

MILLER, S. L. The mechanism of synthesis of amino acids by electric discharges. **Biochimica et Biophysica Acta**, v. 23, p. 480-489, 1957.

MIYAKAWA, S.; CLEAVES, H. J.; MILLER, S. L. The cold origin of life: B. Implications based on pyrimidines and purines produced from frozen ammonium cyanide solutions. **Origins of Life and Evolution of the Biosphere**, v. 32, n. 3, p. 209-218, 2002.

MORSE, J. W.; MACKENZIE, F. T. **Geochemistry of sedimentary carbonates**. Elsevier, 1990.

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

OBERBECK, V. R.; FOGLEMAN, G. Estimates of the maximum time required to originate life. **Origins of Life and Evolution of the Biosphere**, v. 19, n. 6, p. 549-560, 1989.

OPARIN, A. I. Evolution of the concepts of the origin of life, 1924–1974. **Origins of Life and Evolution of Biospheres**, v. 7, n. 1, p. 3-8, 1976.

ORGEL, L. E. The origin of life and the evolucionary biochemistry. **Dose, K**, p. 369-371, 1974.

ORÓ, J.; KIMBALL, A. P. Synthesis of purines under possible primitive earth conditions: II. Purine intermediates from hydrogen cyanide. **Archives of biochemistry and biophysics**, v. 96, n. 2, p. 293-313, 1962.

ORÓ, J. Synthesis of adenine from ammonium cyanide. **Biochemical and biophysical research communications**, v. 2, n. 6, p. 407-412, 1960.

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, n. 2, p. 217-227, 1961.

PARKER, E. T. et al. Prebiotic synthesis of methionine and other sulfur-containing organic compounds on the primitive Earth: a contemporary reassessment based on an unpublished 1958 Stanley Miller experiment. **Origins of Life and Evolution of Biospheres**, v. 41, n. 3, p. 201-212, 2011.

PEREZGASGA, L. et al. The sulfocyanic theory on the origin of life: towards a critical reappraisal of an autotrophic theory. **International Journal of Astrobiology**, v. 2, n. 4, p. 301-306, 2003.

RAMPELOTTO, P. H. A química da vida como nós não conhecemos. **Química Nova**, v. 35, n. 8, p. 1619-1627, 2012.

RAULIN, F.; TOUPANCE, G. The role of sulphur in chemical evolution. **Journal of molecular evolution**, v. 9, n. 4, p. 329-338, 1977.

ROBERTSON, M. P.; MILLER, S. L. An efficient prebiotic synthesis of cytosine and uracil. **Nature**, v. 375, n. 6534, p. 772, 1995.

RUIZ-BERMEJO, M.; ROGERO, C.; MENOR-SALVÁN, C.; et al. Thermal wet decomposition of Prussian Blue: Implications for prebiotic chemistry. **Chemistry and Biodiversity**, v. 6, n. 9, p. 1309–1322, 2009.

RUIZ-BERMEJO, M. et al. The effects of ferrous and other ions on the abiotic formation of biomolecules using aqueous aerosols and spark discharges. **Origins of Life and Evolution of Biospheres**, v. 37, n. 6, p. 507, 2007.

SANCHEZ, R. A.; FERBIS, J. P.; ORGEL, L. E. Studies in prebiotic synthesis: II. Synthesis of purine precursors and amino acids from aqueous hydrogen cyanide. **Journal of molecular biology**, v. 30, n. 2, p. 223-253, 1967.

SANCHEZ, R. A.; FERRIS, J. P.; ORGEL, L. E. Studies in prebiotic synthesis: IV. Conversion of 4-aminoimidazole-5-carbonitrile derivatives to purines. **Journal of molecular biology**, v. 38, n. 1, p. 121-128, 1968.

SCHOONEN, M.; SMIRNOV, A.; COHN, C. A perspective on the role of minerals in prebiotic synthesis. **AMBIO: A Journal of the Human Environment**, v. 33, n. 8, p. 539-552, 2004.

SCHRAUZER, G. N.; GUTH, T. D. Hydrogen evolving systems. 1. The formation of molecular hydrogen from aqueous suspensions of iron (II) hydroxide and reactions with reducible substrates, including molecular nitrogen. **Journal of the American Chemical Society**, v. 98, n. 12, p. 3508-3513, 1976.

SCHWERTMANN, U.; FECHTER, H. The formation of green rust and its transformation to lepidocrocite. **Clay Minerals**, v. 29, n. 1, p. 87-92, 1994.

SMITH, Karen E. et al. Organometallic compounds as carriers of extraterrestrial cyanide in primitive meteorites. **Nature communications**, v. 10, n. 1, p. 1-7, 2019.

STRIBLING, R.; MILLER, S. L. Energy yields for hydrogen cyanide and formaldehyde syntheses: the HCN and amino acid concentrations in the primitive ocean. **Origins of Life and Evolution of the Biosphere**, v. 17, n. 3-4, p. 261-273, 1987.

SUTHERLAND, J. D.; WHITFIELD, J. N. Prebiotic chemistry: a bioorganic perspective. **Tetrahedron**, v. 53, n. 34, p. 11493-11527, 1997.

TIWARI, V. K. PHOTOCHEMICAL FORMATION OF AMINO-ACIDS FROM POTASSIUM FERROCYANIDE. **NATIONAL ACADEMY SCIENCE LETTERS-INDIA**, v. 6, n. 5, p. 159-161, 1983.

UREY, H. C. On the early chemical history of the earth and the origin of life. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 38, n. 4, p. 351, 1952.

VIEIRA, A. P. et al. Adsorption of cysteine on hematite, magnetite and ferrihydrite: FT-IR, Mössbauer, EPR spectroscopy and X-ray diffractometry studies. **Amino Acids**, v. 40, n. 1, p. 205-214, 2011.

VOLKER, T. Polymer blausaure. **Angew. Chem.**, v. 72, p. 379-384, 1960.

WAKAMATSU, H. et al. Synthesis of adenine by oligomerization of hydrogen cyanide. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 31, n. 6, p. 2035-2036, 1966.

WALETZKO, N.; SCHMIDT, L. D. Modeling catalytic gauze reactors: HCN synthesis. **AIChE journal**, v. 34, n. 7, p. 1146-1156, 1988.

WANG, Z. et al. Functional nanomaterials: Study on aqueous Hg(II) adsorption by magnetic Fe₃O₄@SiO₂-SH nanoparticles. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 60, p. 394-402, 2016.

WEBER, A. L. Prebiotic amino acid thioester synthesis: thiol-dependent amino acid synthesis from formose substrates (formaldehyde and glycolaldehyde) and ammonia. **Origins of Life and Evolution of the Biosphere**, v. 28, n. 3, p. 259-270, 1998.

WESTALL, Frances. Early life on Earth: The ancient fossil record. In: **Astrobiology: Future Perspectives**. Springer, Dordrecht, 2004. p. 287-316.

WILSON, I. R.; HARRIS, G. M. The oxidation of thiocyanate ion by hydrogen peroxide. I. The pH-independent reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 82, n. 17, p. 4515-4517, 1960.

YAMADA, Y.; KUMASHIRO, I.; TAKENISHI, T. Synthesis of 4,5-Di- and 1,4,5-Trisubstituted Imidazole Derivatives from 4,5-Dicyanoimidazole. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 41, n. 5, p. 1237-1240, 1968.

YU, Z. et al. Enhancing phosphate adsorption capacity of SDS-based magnetite by surface modification of citric acid. **Applied Surface Science**, v. 403, p. 413-425, 2017.

YUSKOVETS, V. N.; IVIN, B. A.; KIRILLOVA, E. N. Azines and azoles: CXXV. New regioselective synthesis of 1-amino-6-methyluracils. **Russian Journal of General Chemistry**, v. 77, n. 12, p. 2150-2161, 2007.

YUSKOVETS, V. N.; IVIN, B. A. A new synthesis of 1,3-thiazines and their transformation into 1-substituted-6-alkyluracils by extrusion of carbonyl sulfide. **Tetrahedron letters**, v. 44, n. 28, p. 5279-5280, 2003.

ZAIA, D. A. M. A review of adsorption of amino acids on minerals: was it important for origin of life?. **Amino acids**, v. 27, n. 1, p. 113-118, 2004.

ZAIA, D. A. M.; ZAIA, C. T. B. V. Os cristais e a origem da vida Aminoácidos podem existir em duas formas assimétricas, como se uma fosse o reflexo da outra em um espelho. Os seres vivos, porém, usam apenas uma dessas formas em seu metabolismo. **Ciência Hoje**, v. 37, n. 222, p. 38, 2005.

ZAIA, D. A. M.; ZAIA, C. T. B. V.; DE SANTANA, H. Which amino acids should be used in prebiotic chemistry studies ? **Origins of Life and Evolution of Biospheres**, 2008.

ZAIA, D. A. M et al. Synthesis of guanidine from ammonium thiocyanate in solid state. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 2, p. 190-198, 2004.

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, n. 4, p. 229-234, 2012.

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

ZBORIL, R. et al. Iron (III) oxide nanoparticles in the thermally induced oxidative decomposition of Prussian blue, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. **Crystal growth & design**, v. 4, n. 6, p. 1317-1325, 2004.

3. Materiais e Métodos

No primeiro capítulo deste trabalho estudou-se a síntese de magnetita em diferentes condições a fim de comparar os resultados obtidos entre as amostras modificadas e a síntese da magnetita em água destilada a partir de uma solução de ferro(II). No segundo capítulo, o íon complexo hexacianoferrato(II) foi utilizado em ensaios de adsorção com os minerais magnetita, caulinita e bentonita, em diferentes condições para possibilitar o entendimento da interação entre o íon complexo e as matrizes minerais.

3.1 Síntese de magnetitas modificadas

As amostras de magnetitas foram sintetizadas utilizando modificações da metodologia de síntese descrita por Schwertmann e Cornell. (Schwertmann e Cornell, 2000) Todas as magnetitas foram sintetizadas utilizando a mesma metodologia, contudo os reagentes e soluções se diferem de acordo com o resumo de síntese explanado na Tabela 2. Todas as soluções foram previamente preparadas em sistemas de atmosfera de nitrogênio para que não houvesse presença de oxigênio atmosférico a fim de inibir a oxidação do ferro(II) a ferro(III). Foram sintetizadas ao todo 36 amostras de magnetitas modificadas, sendo 6 amostras referentes a cada modificação experimental. As sínteses foram acompanhadas por FTIR-ATR a fim de se obter homogeneidade nos resultados experimentais, principalmente em função do uso de atmosfera de nitrogênio para proteção contra oxidação durante o procedimento experimental.

3.1.1 Síntese da magnetita sem modificação (MGP)

5,72 g (30 mmol) de cloreto ferroso heptahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) foram dissolvidos em 60 mL de água ultrapura previamente desaerada e a solução resultante foi aquecida a 90 °C (SOLUÇÃO 1). Uma segunda solução foi preparada utilizando 4,49 g (80 mmol) de hidróxido de potássio (KOH) e 0,646 g (6,5 mmol) de nitrato de potássio (KNO_3) dissolvidos em 25 mL de água ultrapura previamente

desaerada e também aquecida a 90 °C (SOLUÇÃO 2). Após as duas soluções atingirem a temperatura de 90 °C, a SOLUÇÃO 2 foi adicionada lentamente (aproximadamente 4 mL por minuto) e sob agitação constante à SOLUÇÃO 1 até a formação de precipitado escuro. Após a completa adição, a dispersão resultante ficou sob agitação por mais 40 min, sob atmosfera inerte, e em seguida colocada sob refrigeração a 5 °C em repouso por 24 h. Após esse tempo, o sólido formado foi filtrado e lavado três vezes com água ultrapura, congelado e, por fim, liofilizado para a obtenção do sólido seco.

3.1.2 Síntese de magnetitas modificadas

As modificações de metodologia de síntese das magnetitas foram realizadas através de alterações da SOLUÇÃO 1, uma vez que a presença de hidróxido de potássio na SOLUÇÃO 2 ocasionaria a precipitação de cálcio e magnésio. As alterações na composição da solução se dão, basicamente, pela inserção de íons cianeto ou tiocianato e pela substituição da água ultrapura por água do mar 4.0 Ga. As descrições de síntese e quantidade de reagentes utilizados para a SOLUÇÃO 1 das respectivas magnetitas modificadas podem ser visualizadas na Tabela 2. As soluções de água do mar 4.0 foram preparadas de acordo com metodologia descrita por Zaia. (Zaia, 2012) Para o preparo de 60 mL de solução de água do mar foram utilizados os seguintes reagentes PA, sem purificação prévia: Na₂SO₄ (16,2 mg), MgCl₂.6H₂O (30,0 mg), CaCl₂.2H₂O (150,0 mg), KBr (3 mg), K₂SO₄ (24,0 mg), MgSO₄ (900,0 mg).

Tabela 2 – Reagentes utilizados para modificação da síntese de magnetitas através de alterações da composição da Solução 1 para as diferentes amostras sintetizadas.

Amostra	Reagentes da SOLUÇÃO 1	Observações
MGP	<ul style="list-style-type: none"> 5,72 g (30 mmol) de Cloreto ferroso heptahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 60 mL de água Milli-Q 	Método padrão
MG4P	<ul style="list-style-type: none"> 5,72 g (30 mmol) de Cloreto ferroso heptahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 60 mL de água do mar 4.0 Ga. 	Substituição da água Milli-Q por água do mar 4.0 Ga.
MGCN	<ul style="list-style-type: none"> 5,72 g (30 mmol) de Cloreto ferroso heptahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 60 mL de água Milli-Q 3,9 g (60 mmol) de KCN (Cianeto de potássio) 	Método padrão com adição de cianeto ao meio reacional
MG4CN	<ul style="list-style-type: none"> 5,72 g (30 mmol) de Cloreto ferroso heptahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 60 mL de água do mar 4.0 Ga. 3,9 g (60 mmol) de KCN (Cianeto de potássio) 	MGCN com substituição da água Milli-Q por água do mar 4.0 Ga
MGSCN	<ul style="list-style-type: none"> 5,72 g (30 mmol) de Cloreto ferroso heptahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 60 mL de água Milli-Q 5,82 g (60 mmol) de KSCN (Tiocianato de potássio) 	Método padrão com adição de tiocianato ao meio reacional
MG4SCN	<ul style="list-style-type: none"> 5,72 g (30 mmol) de Cloreto ferroso heptahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 60 mL de água do mar 4.0 Ga. 5,82 g (60 mmol) de KSCN (Tiocianato de potássio) 	MGSCN com substituição da água Milli-Q por água do mar 4.0 Ga

Fonte: Autoria Própria

3.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e reflectância total atenuada (ATR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos através do espectrofotômetro Perkin-Elmer® modelo Vertex 70 com acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR), utilizando 32 scans, com resolução de espectro de 2 cm^{-1} e janela de trabalho entre 4000 a 400 cm^{-1} com padrão interno de KBr.

3.3 Difractometria de Raios X (XRD)

A difratometria de raios X foi empregada para avaliar a obtenção e a pureza da fase cristalina de magnetita bem como seus parâmetros cristalográficos. Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando o equipamento Shimadzu® XRD-6000, com radiação $\text{Co-K}\alpha$ ($\lambda = 1,78901 \text{ \AA}$) e filtro de ferro operando a 30 mA e 40 kV, na geometria Bragg-Brentano (theta-2theta). Os parâmetros de varredura foram fixados em $0,02^\circ$ graus (2θ) com tempo de 0,6 s e janela de varredura de 5,0 a 70,0 graus (2θ). Os difratogramas foram refinados pelo Método de Rietveld utilizando o software Match! 3 (Crystal Impact).

3.4 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram obtidas em um equipamento JEOL JEM-2100 com tensão de aceleração de 200 kV. As amostras foram preparadas através de dispersão de amostras de magnetita em água ultrapura e posteriormente adicionadas em suporte (grid) de cobre e recobertas com filme de carbono ultrafino (TedPella). Os espectros de energia dispersiva (EDS) foram realizados pelo instrumento Oxford® X-Max^N 80T acoplado ao microscópio. As franjas de difração foram analisadas utilizando o software de imagens GIMP 2.10.8 através de contagens de pixels em imagens de alta resolução. A microscopia eletrônica de transmissão foi realizada em parceria com a Universidade de São Paulo (USP).

3.5 Espectroscopia Mössbauer

As medidas de espectroscopia Mössbauer foram realizadas em espectrômetro calibrado com um absorvedor de ferro metálico, operando em modo de aceleração constante. As medidas foram realizadas utilizando ^{57}Fe como sonda nuclear, utilizando a radiação- γ de energia de 14,4 KeV emitida por uma fonte de $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$. Todas as medidas com esta sonda nuclear foram realizadas em temperatura ambiente. Os espectros foram ajustados por uma rotina numérica que

aplica modelo Lorentziano utilizando critério de mínimos quadrados para cálculo dos parâmetros. Todos os espectros foram obtidos em parceria com a Universidade Estadual de Maringá (UEM).

3.6 pH de ponto de carga zero (pH_{PCZ})

O pH de ponto de carga zero (pH_{PCZ}) das amostras de magnetita foi determinado a partir de suspensões dos minerais de acordo com método descrito por Uehara. (Uehara, 1979) Em dois tubos Eppendorf de 2 mL foram adicionados 50 mg das amostras de magnetita. Em um dos tubos foram adicionados 125 µl de solução de KCl 1,0 mol L⁻¹ e no outro 125 µL de água ultra pura. Ambos os tubos foram agitados durante 30 minutos e após 24 h o pH foi mensurado. Cada tudo foi preparado em triplicata. Para calcular o valor de pH_{PCZ} foi utilizada a seguinte equação (Uehara, 1980):

$$\text{pH}_{\text{PCZ}} = 2.\text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} \quad (1)$$

3.7 Quantificação de cianeto e tiocianato e ensaios de adsorção.

A quantificação dos íons cianeto e tiocianato foi realizada através de técnicas distintas de espectroscopia na região do UV-Visível utilizando equipamento Spectrum SP2000-UV.

A determinação de cianeto foi realizada através de modificação da técnica descrita por Scoggins que utiliza a formação de complexo de níquel com o ligante cianeto. (Scoggins, 1972; Suzuki et al, 2003) O reativo para determinação de cianeto foi uma solução de níquel que foi preparada utilizando concentração de cloreto de níquel 1,0 10⁻³ mol L⁻¹ e hidróxido de amônio 0,5 mol L⁻¹. Soluções padrão de cianeto foram preparadas utilizando cianeto de potássio em concentrações entre 0,25 e 600 mg L⁻¹. 1 mL de cada solução padrão foi adicionado a 5 mL da solução reativa de níquel e as soluções resultantes foram deixadas sob repouso e ao abrigo da luz por 10 minutos. Após esse tempo foi aferida a absorbância das amostras no comprimento de onda de 267 nm utilizando cubeta de quartzo de 1 cm de caminho

ótico para construção da curva de calibração. A análise de determinação de cianeto nas amostras de magnetita foi realizada utilizando o sobrenadante oriundo das sínteses. O volume de 1,0 mL do sobrenadante foi adicionado a 5,0 mL da solução reativa de níquel. A solução resultante ficou em repouso por 10 minutos, sob abrigo da luz e a absorbância em 267 nm foi aferida. Todas as amostras foram realizadas em quadruplicata.

A determinação de tiocianato foi realizada através de modificação da técnica descrita por Martins e coautores que se baseia na formação de complexo entre ferro(III) e o íon tiocianato. (Martins et al, 2005) O reativo para tiocianato foi preparada utilizando 2,410 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissolvidos em solução aquosa de HNO_3 10% em volume. Soluções padrão de tiocianato foram preparadas utilizando tiocianato de potássio dissolvido em água ultrapura em concentrações entre 3,0 e 40 mg L^{-1} . Depois, 0,5 mL de cada solução padrão foram adicionados a 1,0 mL da solução reativa, diluídas até 10 mL com água ultrapura e deixadas sob repouso e abrido da luz por 10 minutos. Após esse tempo, foi aferida a absorbância das amostras em comprimento de onda de 460 nm utilizando cubeta de quartzo de 1 cm de caminho ótico para construção da curva de calibração. A análise de determinação de tiocianato nas amostras de magnetita foi realizada utilizando o sobrenadante oriundo das sínteses. Então, 0,5 mL do sobrenadante foi adicionado a 1,0 mL da solução reativa de tiocianato. A solução resultante foi diluída até 10 mL utilizando água ultrapura e deixada em repouso por 10 minutos, sob abrigo da luz para que a absorbância em 267 nm fosse aferida. Todas as amostras foram realizadas em quadruplicata.

Para os ensaios de adsorção, 50 mg de cada amostra de magnetita sintetizada foram suspensas em 2,0 mL de soluções de cianeto ou tiocianato 720 mg L^{-1} preparadas em água ultrapura, água do mar 4.0 Ga, KCl 0,1 mol L^{-1} e KCl 1,0 mol L^{-1} . As amostras ficaram sob agitação constante, à temperatura ambiente, durante 1, 24 e 48 horas. Todas as amostras foram realizadas em triplicata. Após o término de cada tempo, as amostras foram centrifugadas a 6000 rpm e a quantificação de cianeto e tiocianato foi realizada conforme descrito anteriormente.

3.8 Quantificação do íon hexacianoferrato(II) e ensaios de adsorção.

A determinação de hexacianoferrato(II) em solução aquosa foi realizada através de modificação da técnica descrita por Mbadcam e colaboradores que se baseia na leitura da absorvância da banda de transferência de carga do complexo em 220 nm. (Mbadcam et al, 2010) Soluções padrão de hexacianoferrato(II) de potássio foram preparada utilizando o complexo dissolvido em água ultrapura e em água do mar 4,0 Ga em concentrações entre 3,0 e 40 mg L⁻¹ e deixadas sob repouso e abrigo da luz por 10 minutos. Após esse tempo, foi aferida a absorvância das amostras em comprimento de onda de 220 nm utilizando cubeta de quartzo de 1 cm de caminho ótico para construção da curva de calibração. Todas as amostras foram realizadas em quadruplicata.

Para os ensaios de adsorção, 20 mg de cada amostra de mineral (magnetita, bentonita e caulinita) foram suspensas em 2,0 mL de soluções de hexacianoferrato(II) de potássio 720 mg L⁻¹ preparadas em água ultrapura e água do mar 4.0 Ga. Variações dos valores de pH das soluções foram feitos utilizando soluções de HCl 0,1 mol L⁻¹ e NaOH 0,1 mol L⁻¹. As amostras ficaram sob agitação constante, à temperatura ambiente, durante 1, 24 e 48 horas. Todas as amostras foram realizadas em triplicata. Para a construção das isotermas de adsorção, a mesma metodologia descrita anteriormente foi utilizada com tempo fixado em 1 hora e variação da concentração de hexacianoferrato(II) de potássio entre 3,0 e 3700 mg L⁻¹. Após 1 hora, as amostras foram centrifugadas a 6000 rpm e a quantificação do íon foi realizada através dos valores de absorvância da banda em 220 nm.

3.9 Modelagem matemática

Para modelagem matemática dos dados obtidos a partir da construção de isotermas foi utilizado método de regressão linear com uso do software Matlab® 2013. A obtenção das isotermas foi realizada através da construção de gráficos de Concentração no equilíbrio (C_{eq} / mg L⁻¹) vs. Quantidade adsorvida no equilíbrio (Q_e / mg g⁻¹) e os padrões não lineares aplicados na modelagem foram os modelos de Freundlich, Langmuir e SIPs. (Foo e Hameed, 2010)

3.10 Espectroscopia na região do UV-Visível por reflectância Difusa

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível foram obtidos através do equipamento Varian Cary 100, por reflectância difusa em estado sólido utilizando esfera de integração Labsphere®. Os espectros foram obtidos entre 200 e 800 nm, com resolução de 4 nm. O próprio software instalado realiza a conversão dos valores de transmitância das amostras para absorbância (F(R)) utilizando a equação de Kubelka-Munk. (Péré et al, 2001)

3.11 Referências Bibliográficas

FOO, Keng Yuen; HAMEED, Bassim H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical engineering journal**, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010.

MARTINS, F. G. et al. Spectrophotometric study of iron oxidation in the iron (II)/thiocyanate/acetone system and some analytical applications. **Eclética Química**, v. 30, n. 3, p. 63-71, 2005.

MBADCAM, J. K.; WOUAHA, G. F.; GOMDJE, V. H. Adsorption of Ferricyanide Ion on Activated Carbon and γ -Alumina. **Journal of Chemistry**, v. 7, n. 3, p. 721-726, 2010.

PÉRE, Eve et al. Quantitative assessment of organic compounds adsorbed on silica gel by FTIR and UV-VIS spectroscopies: the contribution of diffuse reflectance spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**, v. 25, n. 2, p. 163-175, 2001.

SCHWERTMANN, Udo; CORNELL, Rochelle M. **Iron oxides in the laboratory**. Weinheim: Wiley-Vch, 2000.

SCOGGINS, M. W. Ultraviolet spectrophotometric determination of cyanide ion. **Analytical Chemistry**, v. 44, n. 7, p. 1294-1296, 1972.

SUZUKI, Toshihiro; HIOKI, Akiharu; KURAHASHI, Masayasu. Development of a method for estimating an accurate equivalence point in nickel titration of cyanide ions. **Analytica chimica acta**, v. 476, n. 1, p. 159-165, 2003.

UEHARA, G. Mineralo-chemical properties of Oxisols. In: **International Soil Classification Workshop**. 1979.

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, n. 4, p. 229-234, 2012.

4. Síntese de magnetita na presença de íons cianeto e tiocianato: Ensaios de Química Prebiótica

4.1 Introdução

Como a magnetita é considerada um mineral prebiótico, é muito provável que ela tenha desempenhado um papel importante na formação das primeiras formas de vida do planeta. Em condições prebióticas, a magnetita pode ser formada a partir do resfriamento direto do magma, assim como pela decomposição da olivina em condições hidrotermais. (Bykova et al, 2016; Martin, 2008) Já a formação da magnetita em solução se dá pelo aumento do pH de soluções que contém Ferro(II) e precipitação do hidróxido de ferro(II) ($\text{Fe}(\text{OH})_2$). (Cohn et al, 2001) Esse hidróxido é termodinamicamente instável e, mesmo com ausência total de oxigênio ou outro qualquer agente oxidante, se transforma diretamente em magnetita. Acredita-se que qualquer molécula que possa aceitar elétrons tenha feito parte do mecanismo de formação da magnetita a partir da precipitação do hidróxido de ferro(II), já que a síntese de magnetita em condições totalmente anóxicas apresenta formação de nanopartículas de ferro metálico. Em termos prebióticos, esse fato é extremamente interessante, uma vez que a redução de moléculas prebióticas possivelmente receptoras de elétrons como água, hidrogênio e óxidos de carbono possa ter levado a formação de outros blocos construtores como amônia e formaldeído. Estudos de síntese de magnetita na presença de monóxido de carbono levaram a formação de metano e ácido acético, mostrando que a síntese em solução desse mineral pode levar a formação de moléculas prebióticas. (Schrauzer e Guth, 1976)

Nesse sentido, outras moléculas também devem ter sido importantes no mecanismo de síntese da magnetita via formação do hidróxido de ferro(II). Dois íons importantes em termos de química prebiótica, detectados em diversos experimentos de simulações prebióticas assim como presentes em cometas, asteroides e poeiras estelares, o cianeto e o tiocianato podem ter sido influentes na síntese de magnetita em solução. (Ferris e Edelson, 1978; Raolin e Toupance, 1977) Como são dois íons que formam complexos com ferro(II), diferentes mecanismos de formação do mineral

devem ocorrer, o que os torna interessantes tanto via formação de outros minerais quanto via produção de moléculas orgânicas distintas.

Não há relatos na literatura da influência desses dois íons na síntese de magnetita, o que torna esse experimento interessante no ponto de vista prebiótico e torna possível a elucidação da importância desses íons frente a formação de minerais e/ou formação de moléculas orgânicas de maior massa molecular que possuam contribuição para a origem da vida na Terra..

4.2 Objetivos

4.2.1 Objetivo Geral

Investigar a formação do mineral magnetita e/ou outros minerais de ferro a partir de diferentes soluções de ferro(II).

4.2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar o mineral magnetita em diferentes soluções de cianeto e tiocianato, em água destilada e água do mar 4,0 Ga;
- Caracterizar as magnetitas sintetizadas por meio de diferentes técnicas espectroscópicas e de microscopia;
- Quantificar os íons cianeto e tiocianato logo após a síntese do mineral e verificar a possibilidade de adsorção dos íons nos minerais sintetizados em diferentes tempos e faixa de pH.

4.3 Resultados e Discussão

Assim como descrito por Schwertmann e Cornell, a magnetita é um óxido misto de ferro nos estados de oxidação II e III que se apresenta na forma de um sólido preto e que é facilmente atraído por campo magnético. (Schwertmann e Cornell, 2000) Na Figura 12 podem ser visualizadas as diferentes tonalidades das amostras de magnetitas sintetizadas assim como a atração por um campo magnético gerado por um pequeno ímã de Neodímio.

Figura 12 - (a) Diferentes tonalidades de cor das amostras de magnetita (b) Amostra MGP sem a aproximação de ímã e (c) após a aproximação de ímã.



Código de cores (RGB) das amostras de magnetita: MGP = (45,46,40); MG4P = (34,32,27); MGCN = (40,42,39); MG4CN = (39,40,34); MGSCN = (47,48,43); MG4SCN = (47,44,39).

Fonte: Autoria Própria

As diferenças nas tonalidades de cor das amostras de magnetita é o primeiro indício da presença de outras fases minerais coexistentes, uma vez que o único óxido/hidróxido de ferro que possui cor preta é a magnetita. Ao que tudo indica, a presença de diferentes íons em solução como o cianeto, o tiocianato e os íons presentes na água do mar, de alguma forma, induz a formação de fases minerais diferentes. Esses minerais coexistentes podem servir como pistas da formação de diferentes minerais a partir de soluções de ferro(II) em sistemas prebióticos além de provar que a presença de pequenos íons prebióticos podem ter influência direta na formação de minerais férricos, papel que atualmente se dá apenas a moléculas mais complexas como aminoácidos e bases nitrogenadas. (Morrison et al, 2018)

Através da oxidação de soluções de ferro(II) em condições controladas, diversos óxidos/hidróxidos de ferro podem ser formados, dentre eles a magnetita, goetita, ferrihidrita, akaganeita e lepidocrocita. O controle sobre o produto formado

está diretamente relacionado ao pH, temperatura, velocidade de oxidação e concentração de Ferro(II) em solução. (Cornell e Schwertmann, 2003) A Magnetita, por exemplo, é sintetizada em elevado grau de pureza em valores elevados de pH, altas temperaturas e velocidade de oxidação baixa, exatamente nas mesmas condições em que foi sintetizada a amostra MGP. Segundo Sung e Morgan, a elevação da força iônica e na temperatura retarda a oxidação do Ferro(II). (Sung e Morgan, 1980) Alguns íons podem acelerar a oxidação, como fluoreto e fosfato, enquanto outros retardam esse processo, como perclorato, nitrato e sulfato. (Sung e Morgan, 1980; Tamura et al, 1979) Assim, a presença de cianeto ou tiocianato, além dos íons da água do mar 4,0 Ga devem, de alguma maneira, influenciar no mecanismo de oxidação do Ferro(II) e, conseqüentemente, alterar a seletividade reacional para formação da magnetita e produzir outras fases minerais em concomitância.

Nesse sentido, as caracterizações espectroscópicas e técnicas de microscopia são de extrema importância para avaliar o papel da presença dos íons cianeto e tiocianato, assim como a água do mar 4,0 Ga, na síntese de magnetitas e ponderar qual seria a relevância prebiótica da presença desses íons em ambientes prévios à vida terrestre no nosso planeta. A seguir, são apresentados os dados obtidos a partir da caracterização das magnetitas modificadas.

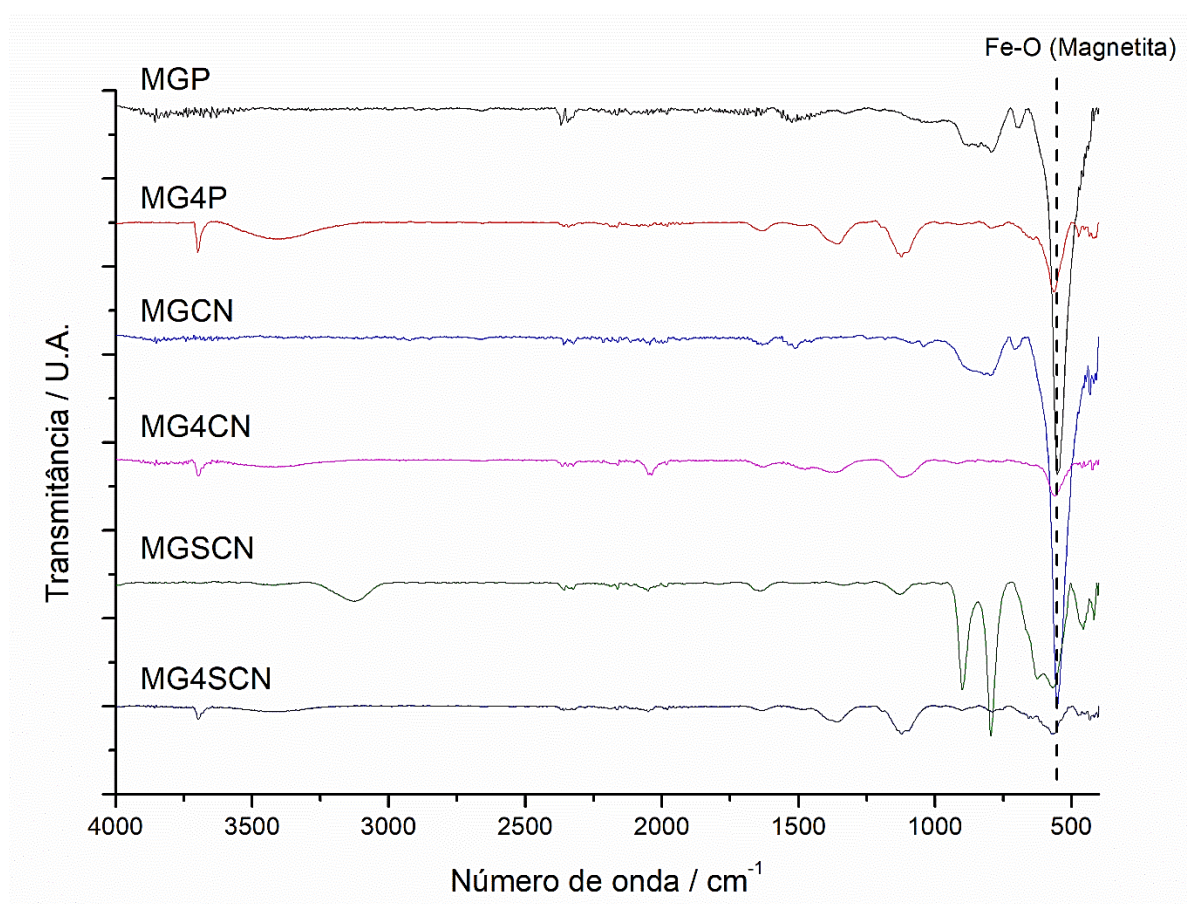
4.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR-ATR)

Os espectros de reflectância total atenuada na região do infravermelho das diferentes amostras de magnetita sintetizadas podem ser visualizadas na Figura 13. Todas as amostras apresentam as bandas típicas da magnetita em 557 cm^{-1} e 697 cm^{-1} referentes ao estiramento da ligação Fe-O e uma banda mais alargada em 838 cm^{-1} referente ao estiramento das terminações Fe-OH presentes na superfície do mineral. (Cornell e Schwertmann, 2003)

Para melhor visualização das bandas de absorção na região do infravermelho, os espectros foram separados na Figura 14 de acordo com o formato de síntese, onde à esquerda são apresentados os espectros obtidos das amostras

sintetizadas em água ultrapura e à direita os espectros obtidos das sintetizadas em água do mar 4.0.

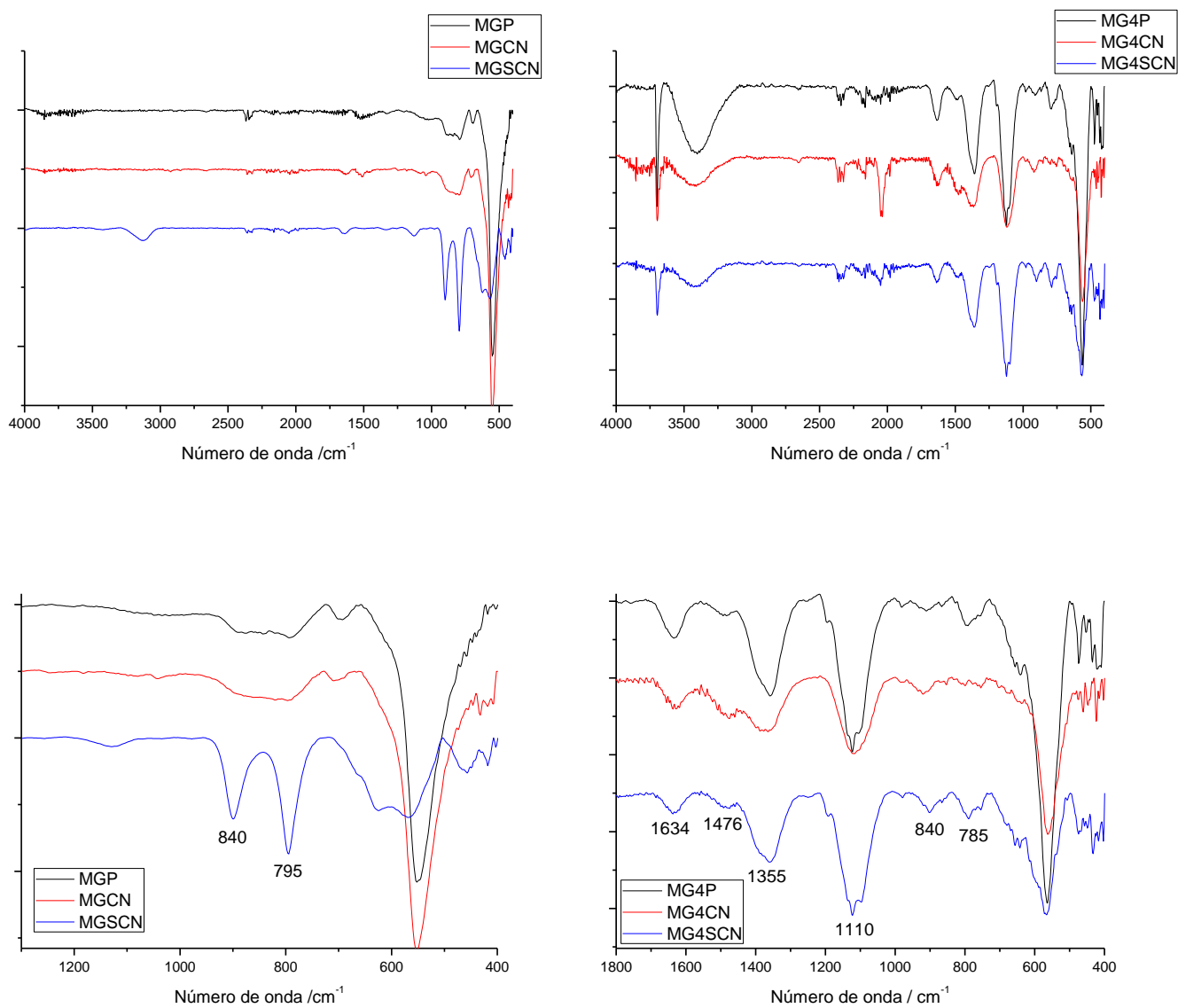
Figura 13 – Espectros de FTIR-ATR das amostras de magnetita sintetizadas.



*Amostras de magnetita: MGP – Síntese em água ultrapura; MG4P – Síntese em água do mar 4,0 Ga; MGCN – Síntese em água ultrapura com cianeto; MG4CN - Síntese em água do mar 4,0 Ga com cianeto; MGSCN – Síntese em água ultrapura com tiocianato; MG4CN - Síntese em água do mar 4,0 Ga com tiocianato.

Fonte: Autoria Própria

Figura 14 - Espectros de FTIR-ATR das amostras de magnetita sintetizadas em soluções: À esquerda, em água ultrapura; À direita em água do mar 4.0



*Amostras de magnetita: MGP – Síntese em água ultrapura; MG4P – Síntese em água do mar 4,0 Ga; MGCN – Síntese em água ultrapura com cianeto; MG4CN - Síntese em água do mar 4,0 Ga com cianeto; MGSCN – Síntese em água ultrapura com tiocianato; MG4CN - Síntese em água do mar 4,0 Ga com tiocianato.

Fonte: Autoria Própria

Nos espectros das amostras MGP e MGCN, referentes às magnetitas sintetizadas em água ultrapura e na presença de cianeto, apenas as bandas em 557 cm^{-1} e 697 cm^{-1} e uma banda mais larga na região de 840 cm^{-1} são evidenciadas, mostrando que a presença exclusiva do íon cianeto não altera o processo de síntese da magnetita. Em contrapartida, o espectro da amostra MGSCN apresenta, além das bandas respectivas à magnetita, duas novas bandas em 795 e 898 cm^{-1} . A presença dessas duas bandas é um grande indício da presença de fase mineral goethita junto a magnetita, uma vez que essas duas bandas são um “*fingerprint*” desse mineral férrico. (Cornell e Schwertmann, 2003) A presença de goethita no produto dessa síntese era esperada, pois diversos dados da literatura apontam que a presença de moléculas com átomos de enxofre terminais induzem a formação de goethita. (Burton et al, 2007; Burton et al, 2008; Carneiro et al, 2013; Cornell e Schwertmann, 2003)

Os espectros das amostras sintetizadas em água do mar 4.0 Ga apresentam diversas outras bandas além das características a magnetita. Todos os espectros apresentam uma banda intensa em 1110 cm^{-1} referente ao íon sulfato, indicando que o íons pode ter sido adsorvido na superfície mineral ou pode ter ocorrido a formação de alguma fase mineral que apresente o ânion sulfato em sua composição como o Sulfato de Cálcio dihidratado (Gibbsite). Duas bandas típicas do mineral ferrihidrita são encontradas nos três espectros em 1476 e 1355 cm^{-1} . Essas duas bandas são referentes aos estiramentos assimétrico e simétrico, respectivamente, da ligação O-C-O oriundo da formação do íon carbonato existente na formação dessa fase mineral. (Silva et al, 2005; Vilaccis-Garcia et al, 2015) Além das bandas típicas da ferrihidrita, é possível observar em todas as amostras uma banda em 1634 cm^{-1} referente à deformação angular da ligação H-O-H das moléculas água adsorvida na superfície mineral, uma banda larga na região de 3400 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação OH proveniente da água adsorvida e da formação de ferrihidrita, além de uma banda fina e intensa em 3690 cm^{-1} respectiva ao estiramento OH oriundo da formação de sulfato de cálcio dihidratado. (Barbosa et al, 2014) Em todos os espectros das amostras sintetizadas em água do mar 4.0 Ga podem ser visualizadas duas bandas, com intensidades diferentes para cada amostra, em 790 e 910 cm^{-1} . Essas duas bandas também podem ser atribuídas a formação de goethita porém,

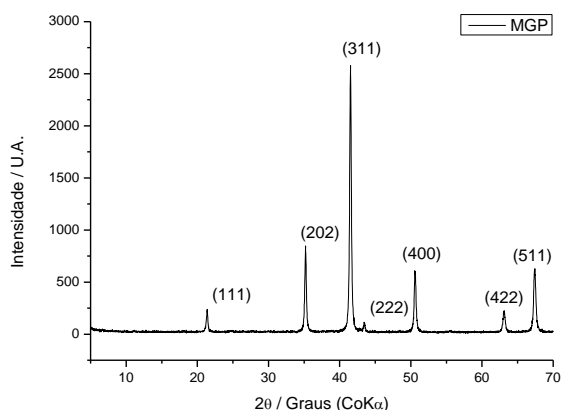
em virtude da baixa intensidade e das diferenças de intensidade das bandas nos espectros, diferentes técnicas devem ser utilizadas para a concreta afirmação da formação dessa fase mineral nas amostras.

Por último, o espectro da amostra MG4CN apresenta uma banda intensa em 2042 cm^{-1} respectiva ao estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$ do ânion cianeto. A presença dessa banda nessa amostra e a ausência na amostra MGCN mostra que, provavelmente, o íon cianeto interage apenas com o mineral ferrihidrita formado devido a presença da água do mar 4.0 Ga, não adsorvendo na superfície da magnetita.

4.3.2 Difractometria de Raios X (XRD)

O difratograma de raios X da amostra padrão MGP de magnetita pode ser visualizado na Figura 15. São observados picos de difração típicos de magnetita em valores de ângulo (2θ) para radiação $\text{CoK}\alpha$ em $21,30^\circ$, $35,13^\circ$, $41,44^\circ$, $43,37^\circ$, $50,50^\circ$, $62,92^\circ$ e $67,22^\circ$ referentes, respectivamente, aos planos de difração com índices de Miller (111), (202), (311), (222), (400), (422) e (511). Os dados estão em conformidade com o padrão de difração de amostras de magnetita (Magnetita padrão: RRUFF ID: R061111)

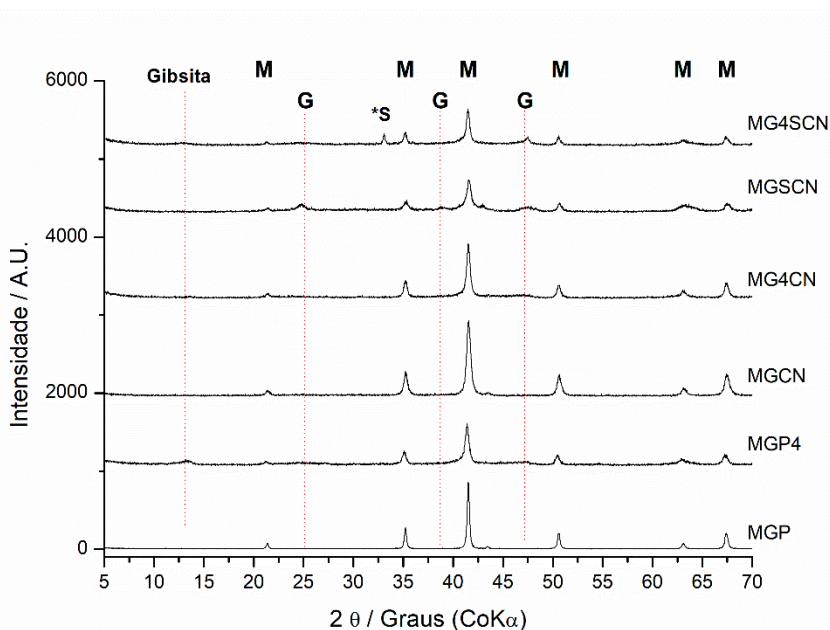
Figura 15 – Difractograma de raios X da amostra padrão de magnetita (MGP), em janela de ângulo de 5 a 70 graus (2θ) e utilizando fonte de radiação $\text{CoK}\alpha$.



Fonte: Autoria Própria

Na Figura 16, são visualizados os difratogramas de todas as amostras de magnetita sintetizadas em diferentes condições. É possível observar a manutenção do padrão de difração referente ao mineral magnetita em todas as amostras. Contudo, em algumas delas, é possível observar a presença de novos picos de difração próximos a ângulos de 13, 33 e 47 graus. Utilizando o método de refinamento de Rietveld, é possível descrever quais são as melhores fases observáveis em cada pico novo de difração existente além de indicar a quantidade de cada mineral existente nas amostras, conforme descrito na Tabela 3. Os valores numéricos de Índice de Qualidade do ajuste (χ^2) mostram concordância dos dados experimentais com as fases utilizadas no refinamento, pois apresentam valores entre 1 e 3 para todas as amostras. Os dados completos obtidos por refinamento Rietveld podem ser visualizados no Apêndice A.

Figura 16 – Difratogramas de todas as amostras de magnetita sintetizadas, em janela de ângulos de 5 a 70 graus (2θ) e utilizando fonte de radiação $\text{CoK}\alpha$. (M = picos relativos a magnetita)



Legenda de picos: M = Magnetita; G = Goethita; *S = Silvita

Fonte: Autoria Própria

Tabela 3 – Dados obtidos a partir de refinamento Rietveld dos difratogramas das amostras de Magnetita.

Amostra	Minerais	Porcentagem relativa / % massa	χ^2
MGP	Magnetita	100	2,59452
MG4P	Magnetita	53,7	2,46596
	Goethita	26,9	
	Gibsita	19,4	
MGCN	Magnetita	100	1,70119
MG4CN	Magnetita	100	2,90163
MGSCN	Magnetita	59,4	3,03894
	Goethita	40,6	
MG4SCN	Magnetita	49,5	2,09246
	Goethita	36,2	
	Gibsita	10,1	
	Silvita	4,3	

Fonte: Autoria Própria

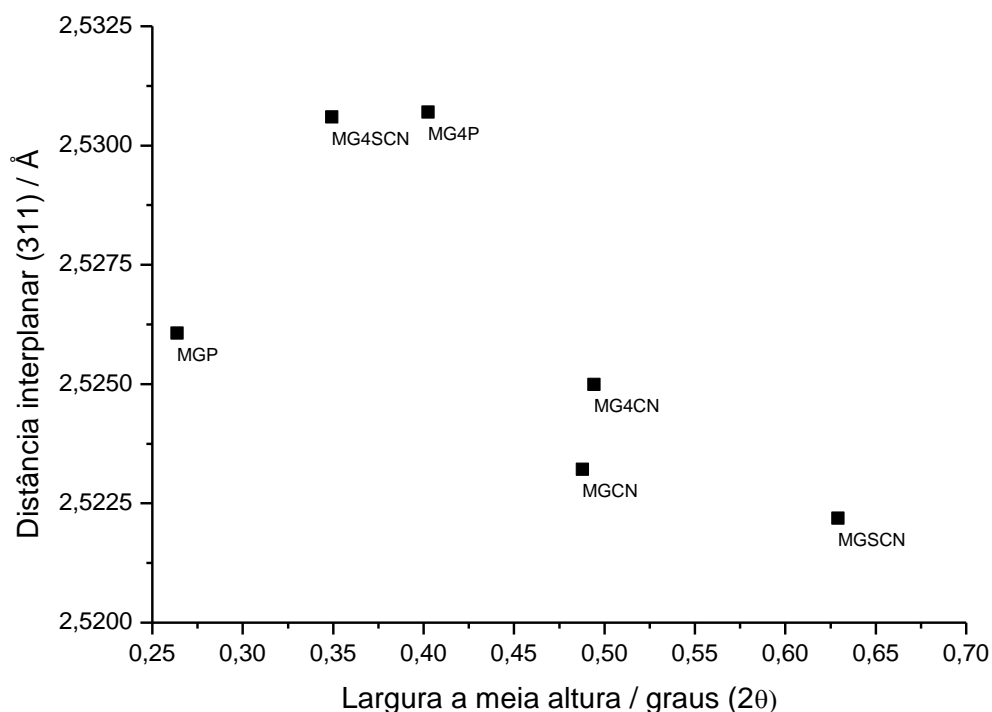
Observando os dados da Tabela 3 e os difratogramas, é possível ressaltar que a presença de água do mar no sistema de síntese faz com que as fases gibsita e goethita apareçam. Para o refinamento da amostra MG4CN, sintetizada na presença da água do mar e cianeto, não foi utilizada a fase gibsita nos dados de refinamento. Contudo, há evidências da formação dessa fase através de leve deformação de linha de base próximo a 12,9 graus (2θ), pico de maior intensidade dessa fase.

Comparando as amostras MGSCN com MG4SCN, em que a fase goethita está presente, observa-se que a proporção magnetita:goethita é maior na primeira em comparação com a segunda. Isso evidencia que a presença de enxofre, proveniente do íon tiocianato, induz a formação de goethita mas a presença da água do mar 4,0 Ga diminui esse efeito. Em contrapartida, ao ressaltar os resultados para MGCN e MG4CN, nota-se que a presença de cianeto inibe a formação de goethita,

uma vez que a amostra MG4P também apresenta a fase goethita em proporção próxima a observada na amostra MG4SCN.

Também é possível observar na Figura 16 que, em todas as amostras com modificação de síntese, há uma diminuição da cristalinidade que pode ser evidenciada pelo alargamento dos picos de difração. Utilizando o pico de maior intensidade ($2\theta = 41,44^\circ$) é possível construir um gráfico utilizando os dados de largura à meia altura do pico e os valores da distância interplanar obtidos pelos dados de refinamento. O gráfico correspondente a largura à meia altura do pico *versus* distância interplanar (311) pode ser visualizado na Figura 17.

Figura 17 – Dados de correspondência entre largura à meia altura do pico $2\theta = 41,44^\circ$ e o valores da distância interplanar (311) obtidos pelos dados de refinamento Rietveld das diferentes amostras de magnetita.



Fonte: Autoria Própria

A amostra de magnetita padrão (MPG) apresenta maior cristalinidade e, conseqüentemente, menor valor de largura à meia altura de pico. As amostras sintetizadas na presença de cianeto apresentam valores aproximados quando comparamos sua posição no gráfico. Esse fato indica que a presença de cianeto induz a manutenção do mecanismo de síntese, evidenciando a fase magnetita e de alguma forma barrando a formação de outras fases minerais como a goethita. Como o íon cianeto é um ótimo ligante de coordenação (ligante doador σ e receptor π), sua ligação com os átomos de ferro em solução aquosa altera o mecanismo de formação da magnetita, mas não impede sua formação, pelo contrário. A resposta da presença de cianeto é a apenas a diminuição da cristalinidade do mineral.

Para a amostra sintetizada na presença do íon tiocianato (MGSCN), observa-se, além da diminuição da cristalinidade devido ao aumento da largura à meia altura, como observado na espectroscopia na região do infravermelho (FTIR-ATR) e nos dados de refinamento, a fase mineral goethita é observada. Esse mineral apresenta picos de difração muito próximos ao pico da magnetita ($2\theta = 41,44$). Logo, a cristalinidade do sistema não pode ser assumida unicamente pela magnetita formada, mas também pela presença de outra fase mineral com picos de difração próximos e que podem causar alargamento de pico.

Também é possível observar que quando são comparados os dados de distância interplanar (311) dos pares sintetizados em água destilada e em água do mar, os valores de distância sempre são maiores para os segundos, onde há inserção de água do mar no meio reacional. Isso ocorre devido a inserção de íons da água do mar na estrutura da magnetita, ocasionando um leve aumento da distância interplanar. As maiores diferenças são encontradas quando são comparados os dados das amostras sintetizadas na presença de tiocianato. Enquanto a amostra MGSCN apresenta distância interplanar (311) próxima a 2,5225 Å, o par MG4SCN apresenta aumento da distância para próximo de 2,53 Å, indicando que os íons da água do mar provavelmente estão sendo inseridos na estrutura da magnetita nos processos de síntese.

Resumidamente, observando os dados de Difractometria de raios X, nota-se que a presença de cianeto inibe a formação de fase goethita mesmo se a síntese for realizada em água do mar 4,0 Ga. Já a presença de tiocianato leva a formação de

grande quantidade de goethita. Mesmo fato ocorre para a presença de água do mar 4,0 Ga contudo em menor quantidade. Em todas as amostras sintetizadas em água do mar 4,0 Ga foi observada a fase gibsita, provavelmente pela baixa solubilidade do sulfato de cálcio que acaba cristalizando junto com a magnetita. Na amostra MG4SCN, além dos minerais observados, uma pequena quantidade de Silvita, mineral de KCl, é observada.

4.3.3 Espectroscopia Mössbauer

Os dados obtidos a partir dos espectros Mössbauer das amostras de magnetita podem ser visualizados na Tabela 4. Para o cálculo dos parâmetros de deslocamento isomérico e desdobramento de quadrupolo foi utilizado método dos mínimos quadrados e admitindo absorção/emissão da radiação em forma Lorentziana. Como em todas as amostras houve identificação de fase magnetita, os parâmetros foram ajustados utilizando como padrão os dados da amostra MGP. Além disso, algumas distorções nos sextetos típicos da magnetita foram atribuídas a formação da fase mineral Goetita, que também pode se apresentar como sexteto em espectros de Mössbauer obtidos em temperatura ambiente, dependendo do tamanho da partícula.

Tabela 4 – Dados obtidos a partir do refinamento dos dados de espectroscopia Mössbauer e fase mineral respectiva a cada sinal. (Sub-espectro = Multiplicidade do sinal; IS = Deslocamento isomérico; QS = Desdobramento de Quadrupolo; B_{hf} = Campo Magnético Hiperfino)

Amostra	Sub-espectro	IS / mm s ⁻¹	QS / mm s ⁻¹	B_{hf} / T	Mineral
MGP	Sexteto	0,34	-0,08	48,5	Magnetita
	Sexteto	0,65	-0,01	45,1	
MG4P	Sexteto	0,31	-0,00	47,8	Magnetita
	*Dist.	0,63	-0,12	42,8	Magnetita /
	Sexteto				Goetita
	Dubleto	0,38	0,77	-----	Ferrihidrita
MGCN	Sexteto	0,34	-0,08	51,2	Magnetita
	Sexteto	0,67	-0,10	47,9	
MG4CN	Sexteto	0,29	-0,02	49,1	Magnetita
	Sexteto	0,58	0,08	44,8	Magnetita
	Dubleto	0,36	0,71	-----	Ferrihidrita
MGSCN	Sexteto	0,34	-0,04	51,2	Magnetite
	Sexteto	0,67	-0,06	47,4	
	*Dist.	0,34	-0,02	33,6	Goetita
	Sexteto				Goetita
	Dubleto	0,37	0,70	-----	Ferrihidrita
	Sexteto	0,39	-0,23	39,6	Goetita
MG4SCN	Sexto	0,28	-0,03	49,2	Magnetita
	*Dist.	0,51	0,10	44,1	Magnetita /
	Sexteto				Goetita
	Dubleto	0,36	0,69	-----	Ferrihidrita

Fonte: Autoria Própria

O espectro Mössbauer da magnetita em temperatura ambiente está de acordo com os dados apresentador em diversos trabalhos da literatura. (Daniels e Rosencwaig, 1969; Řezníček et al, 2017; Shipilin et al, 2014) O espectro da magnetita em temperatura ambiente, apresentado em forma de dois sextetos, é oriundo do somatório de sinais referentes a dois sítios distintos. O primeiro sinal,

com maior valor de temperatura de Campo Magnético Hiperfino ($B_{FH} = 48,5$) é referente ao sítio tetraédrico ocupado por átomos de ferro(III) spin alto. Já o segundo sinal, com menor temperatura de Campo Magnético Hiperfino ($B_{FH} = 45,1$) é referente ao acoplamento magnético dos centros de ferro(II) e ferro(III) octaedricamente coordenados via ponte 'oxo'. Esse acoplamento pode ser melhor entendido como uma resultante em que os átomos de ferro se apresentam em estado de oxidação misto, fazendo com que os núcleos sintam apenas uma valência resultante ($Fe_{2,5}$) dos átomos de ferro. (Cornell e Schwertmann, 2003) Nas amostras MGP e MGCN apenas dois sextetos são visualizados, mostrando que apenas o mineral magnetita foi formado e que os dados corroboram as análises de FTIR-ATR e DRX.

Para a amostra MG4CN, sítios de ferro(III) típicos do mineral Ferrihidrita 2-linhas são encontrados, com valores de deslocamento isomérico próximos a $0,3 \text{ mm s}^{-1}$ e desdobramento de quadruplo próximo a $0,7 \text{ mm s}^{-1}$. Como a ferrihidrita possui estrutura praticamente amorfa, não se espera que as análises de DRX possuam grande eficácia em analisar essa fase mineral. Contudo, uma leve diminuição na escala dos difratogramas evidencia duas "curvas" próximas a 35 e 50 2θ , típicas desse mineral. As amostras MG4P, MGSCN e MG4SCN também apresentam dubletos típicos da ferrihidrita e curvas na linha de base nos difratogramas nas mesmas regiões. Isso mostra que, além da goethita, há formação de ferrihidrita em algumas situações de síntese.

Todas as outras amostras apresentam uma pequena distorção no segundo sexteto do sinal da magnetita. Esse fato pode ser explicado pela formação de pequena quantidade do mineral goethita. Os sinais de goethita em espectroscopia Mössbauer também se apresentam na forma de sexteto em dados aferidos a temperatura ambiente. Como a formação dessa fase mineral pode ocorrer na superfície da magnetita, os parâmetros do segundo sexteto, referente a camada externa octaédrica, sofrem maiores alterações como, por exemplo, a leve diminuição dos valores de B_{FH} .

O espectro da amostra MGSCN, sintetizada da presença do íon tiocianato, exhibe sinal referente a fase mineral goethita, apresentada nos espectros como um sexteto com parâmetros de deslocamento isomérico de $0,39 \text{ mm s}^{-1}$ e

desdobramento de quadrupolo de $-0,23 \text{ mm s}^{-1}$. Isso ocorre devido a formação cristais de goethita em tamanhos menores, o que gera diferenciação no desdobramento de quadrupolo e no campo magnético Hiperfino. (Cornell e Schwertmann, 2003)

Em suma, assim como os dados mostrados anteriormente, observa-se que a presença do íon cianeto não mostra grande relevância em termos de formação de novas fases minerais, o que mostra que esse íon pode ter atuado como agente indutor na formação de magnetita. A presença do íon tiocianato induz a formação de goethita, assim como mostrado na literatura. (Burton et al, 2007; Burton et al, 2008; Carneiro et al, 2013; Cornell e Schwertmann, 2003) Por último, as amostras sintetizadas em água do mar 4.0 Ga apresentam, além do mineral magnetita, goethita e/ou ferrihidrita são encontradas, mostrando que é plausível a formação desses minerais em condições prebióticas mesmo em condições anóxicas.

4.3.4 pH de Potencial de Carga Zero (pH_{PCZ})

O pH de Potencial de Carga Zero (pH_{PCZ}) pode ser entendido como o valor de pH onde a resultante de cargas positivas e negativas na superfície do mineral é igual a zero. Valores de pH abaixo do pH_{PCZ} fazem com que o mineral apresente cargas superficiais positivas e, acima dele, negativas. Nos óxidos de ferro, terminações Fe-OH são as maiores responsáveis pela alteração dos valores de pH_{PCZ} . Alterações cristalinas e diferenças ao redor dos átomos de ferro determinam a acidez/basicidade dos sítios Fe-OH, a formação de Fe-OH₂⁺ ou Fe-O⁻ e, conseqüentemente, a distribuição de cargas na superfície do mineral.

Os valores de pH de Potencial de Carga Zero das amostras de magnetita, obtidos a partir da metodologia descrita por Uehara, podem ser visualizados na Tabela 5. (Uehara, 1979)

Tabela 5 – Valores experimentais de pH de Potencial de Carga Zero (pH_{PCZ}) para as diferentes amostras de magnetita.

Amostra	pH _{PCZ}
MGP	7,34±0,04
MG4P	8,97±0,07
MGCN	6,15±0,08
MG4CN	9,14±0,04
MGSCN	8,35±0,06
MG4SCN	8,79±0,09

Fonte: Autoria Própria (pH_{PCZ} ± desvio padrão dos valores obtidos em triplicata)

De acordo com os dados da literatura, amostras de magnetita apresentam valores de pH_{PCZ} entre 6,0 e 7,0. (Cornell e Schwertmann, 2003; Carneiro et al, 2013) As amostras MGP e MGCN, que exibem apenas fase magnetita, são as únicas que apresentam valores de pH_{PCZ} entre a faixa mostrada para a magnetita. A diminuição do valor de pH_{PCZ} da amostra MGCN quando em comparação com a amostra MGP pode ser uma resposta direta a inserção do cianeto no meio reacional. Como o ácido cianídrico (HCN) apresenta pKa 9,2, sítios Fe-OH podem reagir com esse ácido após a formação da magnetita e conseqüentemente diminuir a quantidade de sítios Fe-OH, o que acarretaria em diminuição no valor de pH_{PCZ} da amostra. Esse fato não ocorre na presença do tiocianato pois o ácido tiociânico (HSCN) apresenta pKa de 1,1 e, após a síntese da magnetita, continua na forma desprotonada (íon tiocianato) e não apresenta interferência direta no valor de pH_{PCZ}.

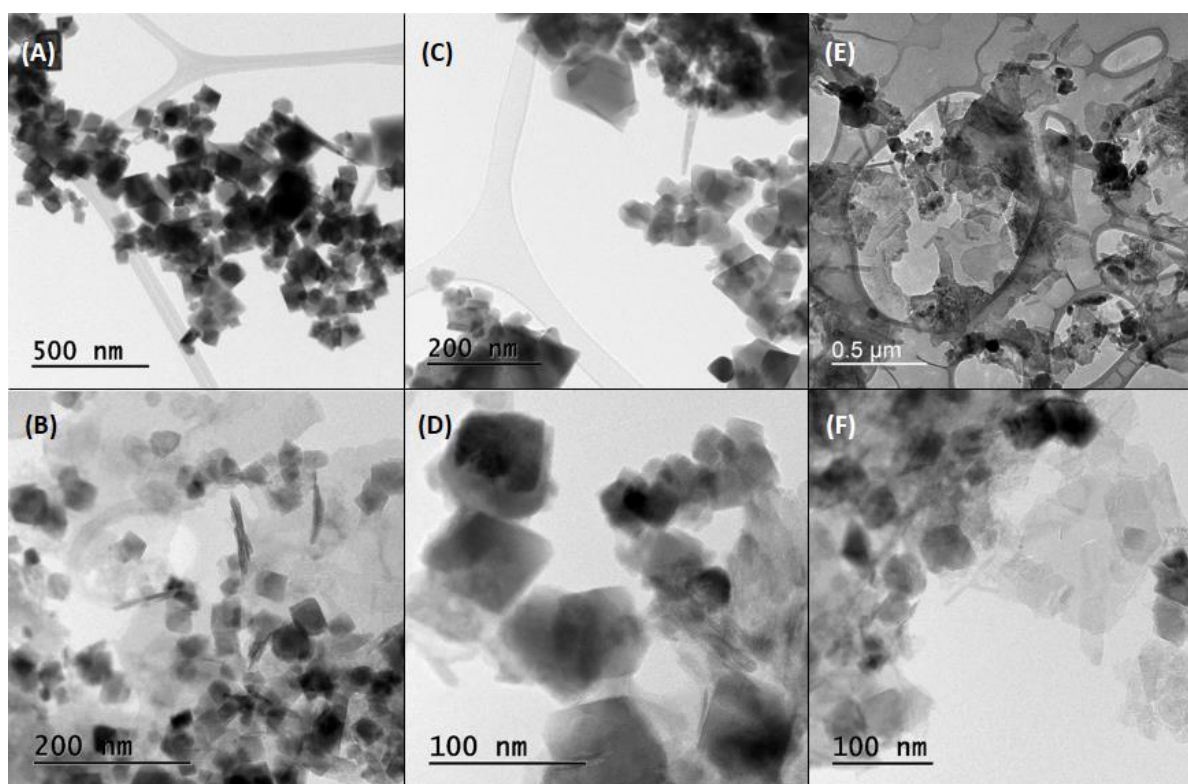
A amostra MGSCN apresenta valor de pH_{PCZ} acima do esperado para amostras de magnetita. Ao que tudo indica, a formação do mineral goethita na amostra faz com que haja aumento do valor de pH_{PCZ}, uma vez que esse mineral apresenta valores de pH_{PCZ} próximos a 7,5. Para as amostras sintetizadas em água do mar 4.0 Ga os valores de pH_{PCZ} estão dentro do esperado. A presença dos minerais goethita e ferrihidrita, cujos valores de pH_{PCZ} estão entre 7,5 e 9,0, faz com que haja um aumento natural do valor resultante do pH de potencial de carga zero e

mostra de os valores estão de acordo com os dados obtidos a partir das análises de FTIR-ATR, Mössbauer e DRX.

4.3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Imagens de microscopia de transmissão eletrônica de todas as amostras em baixa ampliação podem ser visualizadas na Figura 18. É possível observar cristais octaédricos típicos de magnetita em todas as amostras e em diferentes tamanhos. Também é possível observar pequenos cristais em formato de bastão em algumas amostras típicos da formação de goethita.

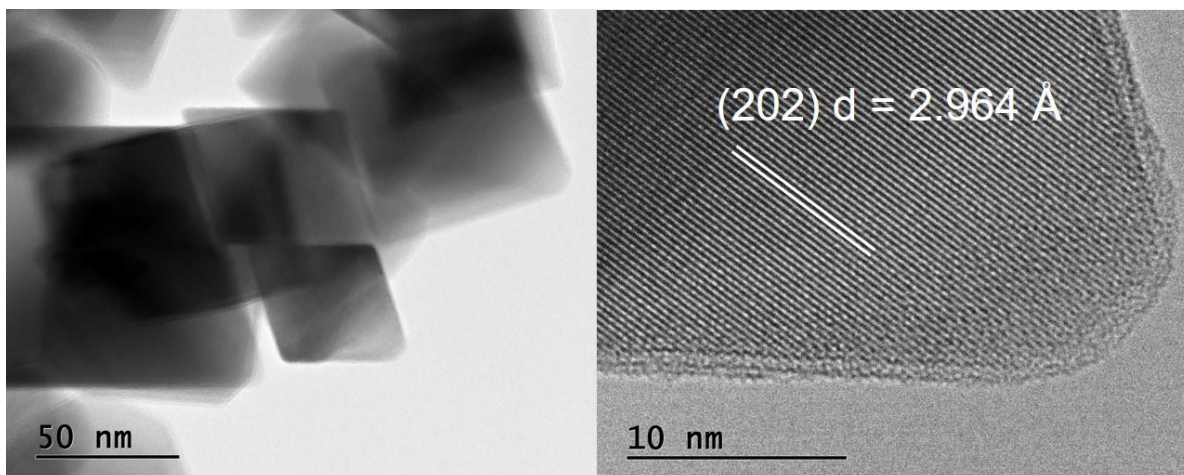
Figura 18 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) das amostras de magnetita em baixa ampliação. (A = MGP; B = MG4P; C = MGCN; D = MG4CN; E = MGSCN; F = MG4SCN)



Fonte: Autoria Própria

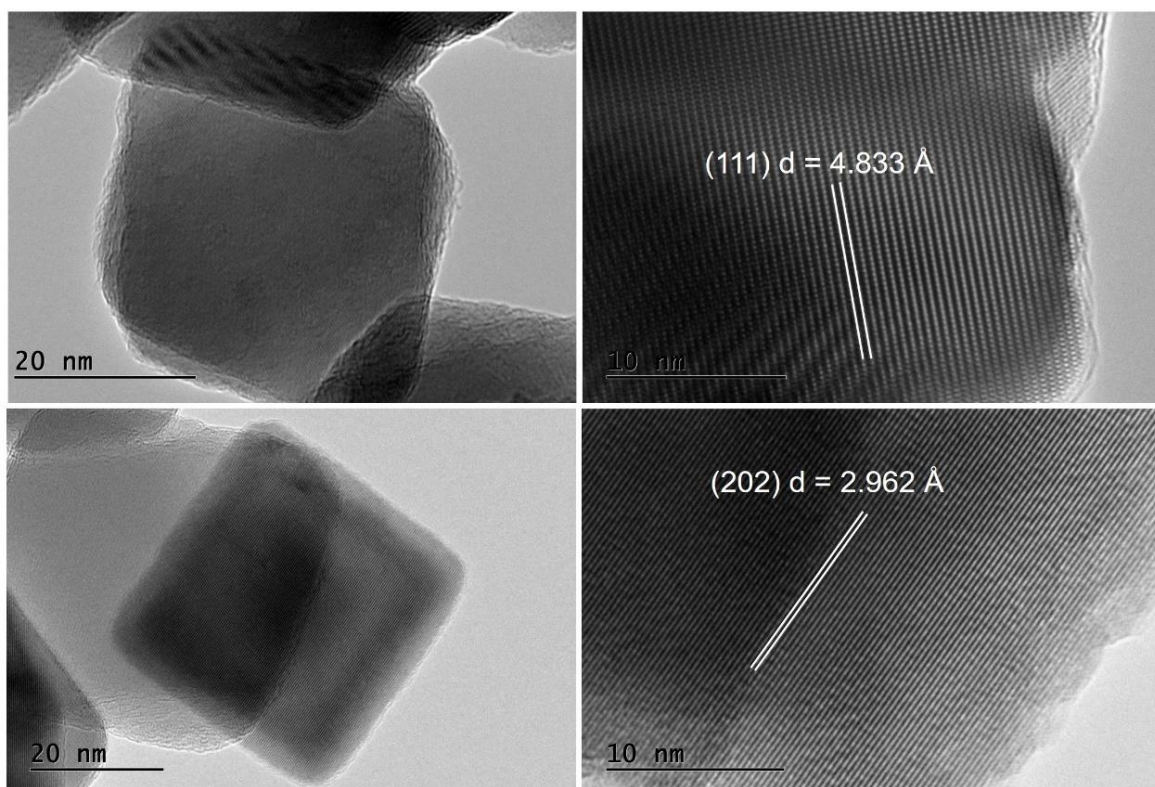
As imagens de microscopia de transmissão eletrônica das amostras MGP e MGCN, que apresentam apenas a fase mineral magnetita, em maior resolução podem ser visualizadas nas Figuras 19 e 20.

Figura 19 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra MGP. À direita: Franjas de difração, respectivo plano de difração e distância interplanar.



Fonte: Autoria Própria

Figura 20 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra MGCN. À direita: Franjas de difração, respectivo plano de difração e distância interplanar.

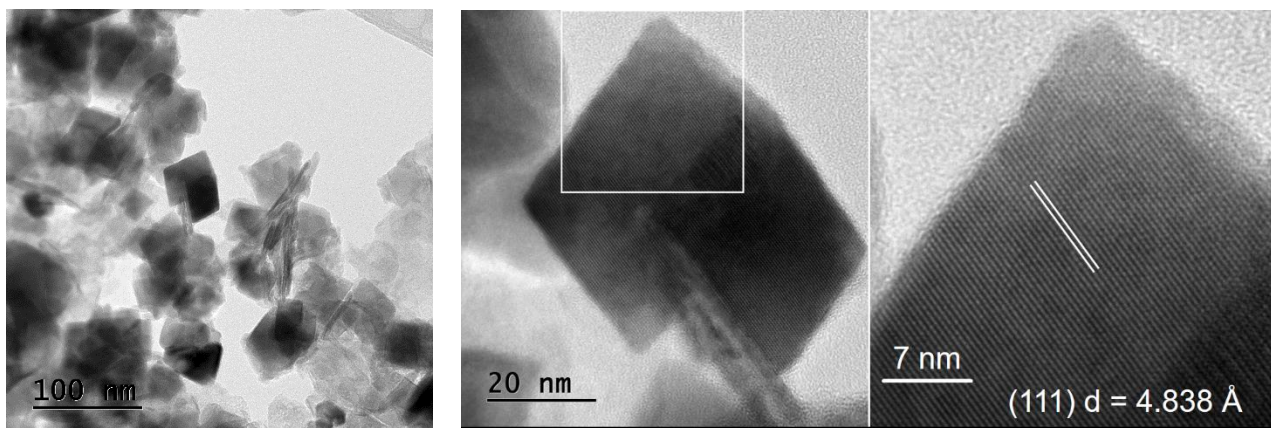


Fonte: Autoria Própria

Nas imagens apresentadas nas Figuras 19 e 20 é possível visualizar o formato octaédrico típico de amostras de magnetita cristalinas com tamanho próximo a 50 nm. Com a ampliação das imagens também é possível observar as franjas de difração dos diferentes planos cristalinos e os respectivos valores de distância interplanar. Para as duas amostras, os valores obtidos a partir das análises de DRX corroboram os valores encontrados nas imagens de microscopia, mostrando que as análises estão de acordo com as informações obtidas.

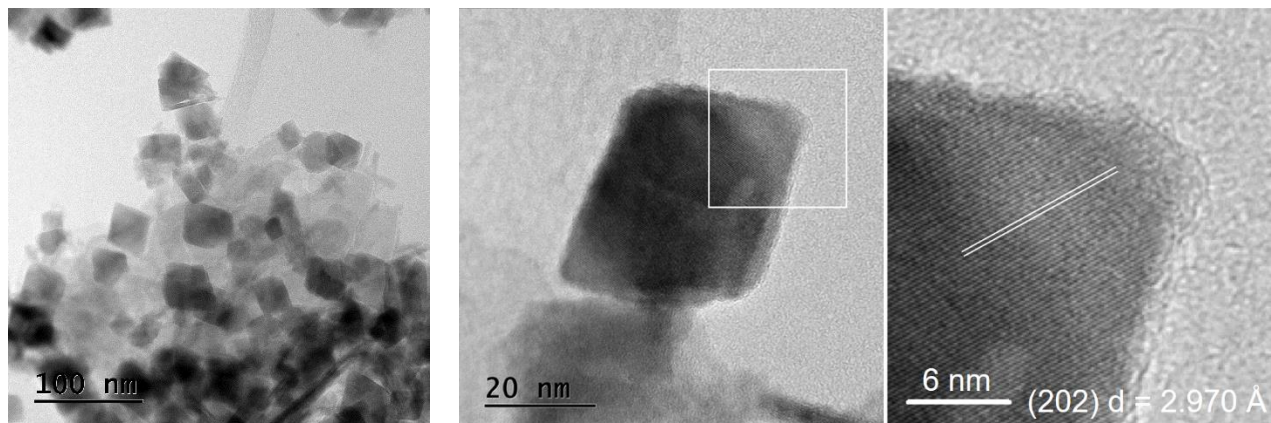
As imagens obtidas para as amostras MG4CN e MG4P apresentam, além de cristais octaédricos de magnetita, pequenos cristais de goethita (MG4P) e outras estruturas sem forma definida parecidas com agulhas ou folhas. (MG4P e MG4CN) Essas duas estruturas podem ser atribuídas, respectivamente, a formação de goethita e ferrihidrita. As imagens de microscopia de transmissão eletrônica das duas amostras podem ser visualizadas nas Figura 21 e 22.

Figura 21 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra MG4CN. À direita: Franjas de difração, respectivo plano de difração e distância interplanar.



Fonte: Autoria Própria

Figura 22 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra MG4P. À direita: Franjas de difração, respectivo plano de difração e distância interplanar.

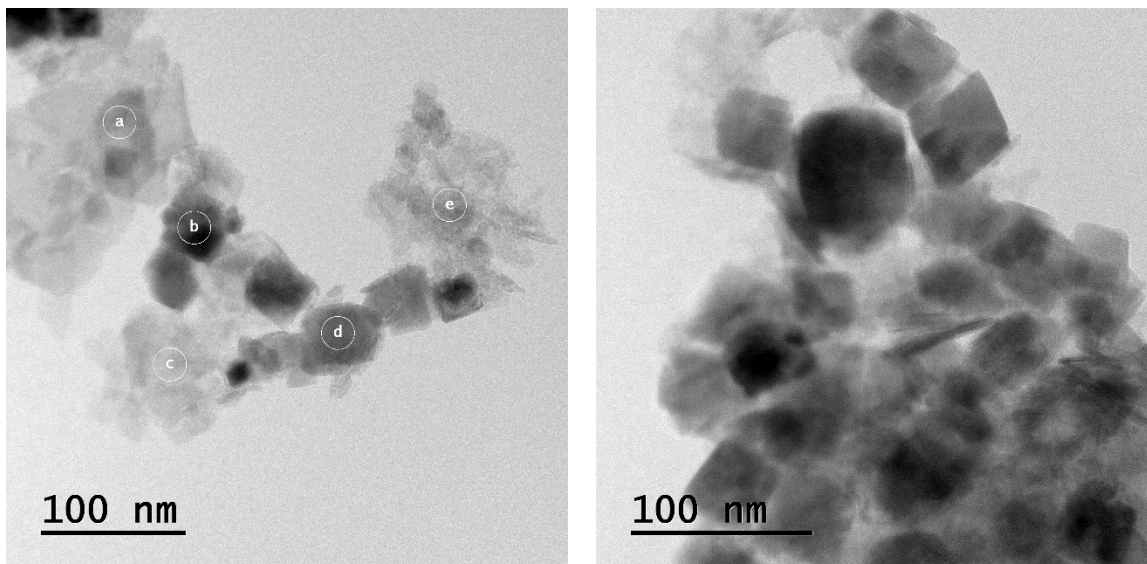


Fonte: Autoria Própria

Nessas duas amostras, através das ampliações de imagem, também é possível observar franjas de difração correspondentes aos planos cristalinos que corroboram os dados obtidos nas análises de DRX. Além disso, é notória a diminuição da cristalinidade, sobre tudo ao observar as bordas dos cristais das imagens, mostrando, mais uma vez, que há correlação direta com os dados obtidos através da Difractometria de raios X.

A amostra MG4SCN apresenta, além de cristais de magnetita, fases minerais de ferrihidrita e goethita. É possível observar na Figura 23 os diferentes formatos de minerais e também cristais de magnetita em formato octaédrico. As correlações de composição via EDS dos diferentes pontos selecionados podem ser visualizados no Apêndice B. Em todos eles, além de ferro e oxigênio, há presença de íons presentes na água do mar, indicando que houve adsorção dos íons presentes na água do mar nos minerais e que a fase gibbsita pode ter se formado em faces dos minerais de ferro.

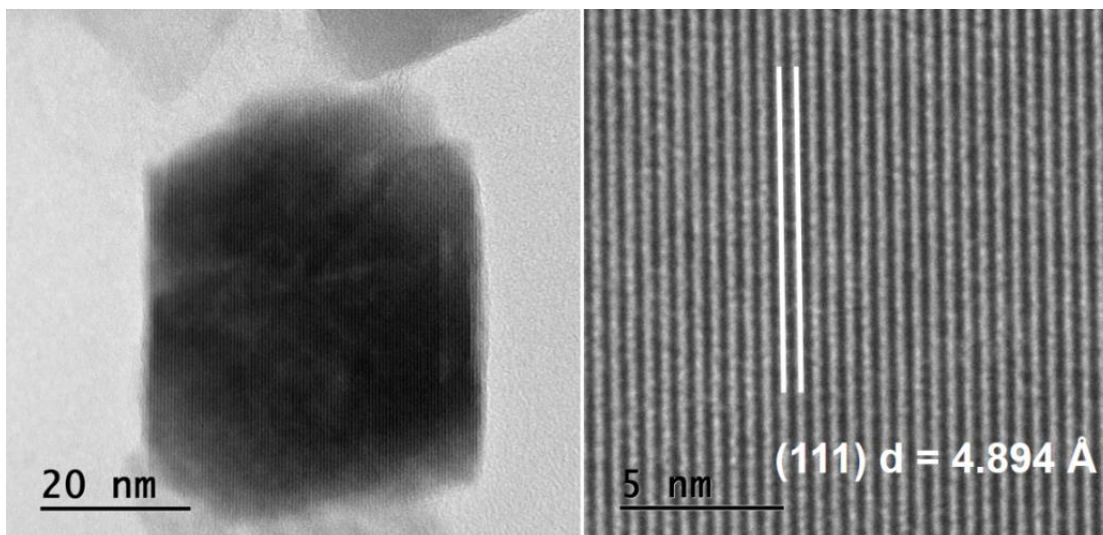
Figura 23 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra MG4SCN.



Fonte: Autoria Própria

Com a aproximação da imagem em pontos selecionados onde há a presença de magnetita, é possível observar as franjas de difração referentes aos planos 111 (Figura 24). O valor calculado de distância interplanar corrobora os dados obtidos através da Difractometria de raios X, indicando que há formação de magnetita.

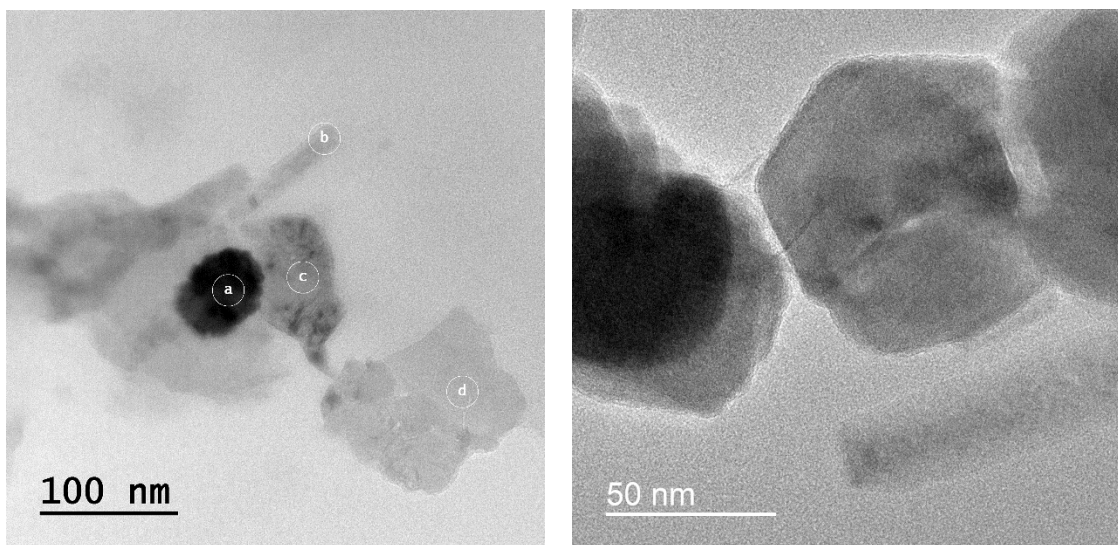
Figura 24 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra MG4SCN. À direita: Franjas de difração, respectivo plano de difração e distância interplanar.



Fonte: Autoria Própria

A amostra MGSCN é a que apresenta a maior diversidade de minerais formados e, através da Figura 25, é possível observar as diferentes formas dos minerais obtidos na síntese, principalmente da magnetita, em formato octaédrico, e da goethita, em formato de bastão. As análises pontuais indicam apenas a presença de átomos de ferro e oxigênio, indicando sucesso na síntese dos óxidos/hidróxidos (Apêndice B).

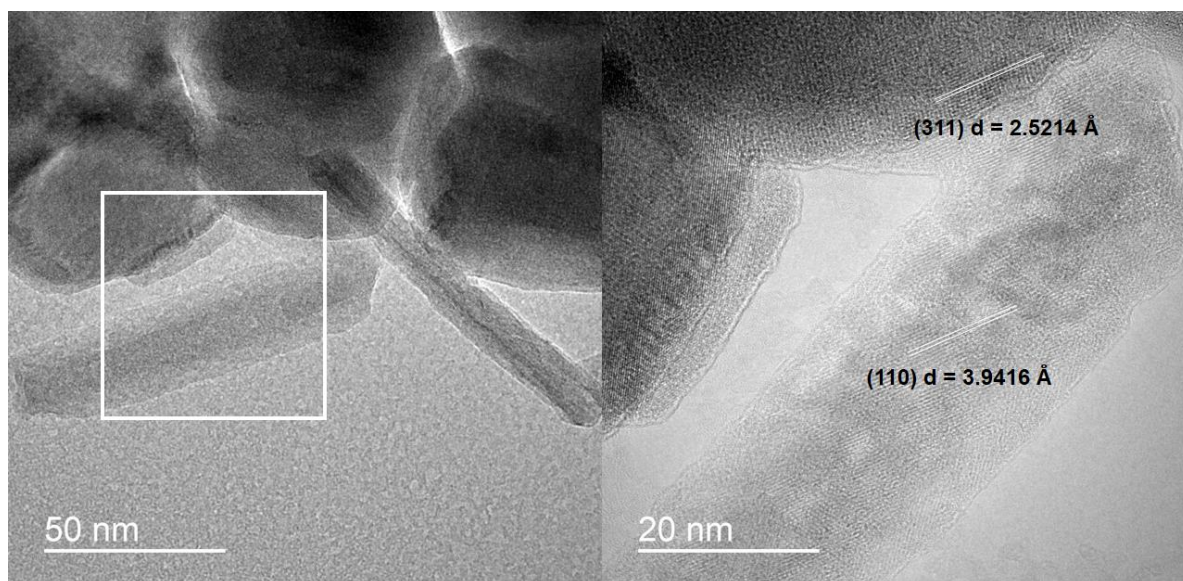
Figura 25 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra MGSCN.



Fonte: Autoria Própria

Através da ampliação das imagens é possível observar as franjas de difração dos minerais magnetita e goethita (Figura 26). Em ambos os casos, há correlação direta com os dados obtidos na difratometria de raios X para distâncias interplanares.

Figura 26 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra MGSCN. À direita: Franjas de difração, respectivo plano de difração e distância interplanar.



Fonte: Autoria Própria

Em suma, as imagens obtidas através da microscopia eletrônica de transmissão mostram que realmente há correlação das análises de difratometria de raios X, Mössbauer e FTIR-ATR com a formação de diferentes minerais e com cristalinidade diferentes. É possível destacar, observando as imagens de microscopia, que as amostras MGP e MGCN, cuja composição única é magnetita, apresentam melhor cristalinidade quando comparadas às outras amostras. Quando as outras amostras são ressaltadas, é possível observar diferentes fases minerais formadas junto há magnetita mas, em nenhuma imagem, é possível observar crescimentos de cristais direcionado por outro ou conformação cristalina. Assim, é possível confirmar que os íons tiocianato e os presentes na água do mar 4.0 Ga influenciam na formação de outras fases minerais e que o íon cianeto apenas pode ter influência sobre a cristalinidade da magnetita formada e inibe a formação de goethita.

4.3.6 Determinação da quantidade de cianeto e tiocianato adsorvido

Análises para quantificar a possibilidade de adsorção dos íons cianeto e tiocianato foram realizadas utilizando o sobrenadante da síntese e também utilizando as amostras produtos das diferentes rotas sintéticas em diferentes situações.

Com relação a análise do sobrenadante das sínteses das amostras MGCN, MG4CN, MGSCN e MG4SCN, em nenhuma situação houve alteração significativa (maior ou igual a 5 %) da concentração inicial de cianeto ou tiocianato, indicando que, em nenhuma amostra houve adsorção desses íons no material e também não houve consumo desses íons em possíveis reações secundárias à formação dos minerais. Uma vez que o pH final da síntese de todas as amostras é em torno de 10, todas as amostras apresentam cargas superficiais negativas, conforme os dados de pH_{PCZ} obtidos, o que ocasionaria forte repulsão eletrostática entre a superfície mineral e os íons cianeto e tiocianato.

Após a síntese, a possibilidade de adsorção de cianeto e tiocianato foi testada utilizando todas as amostras de magnetita sintetizadas. Soluções com concentração

inicial de cianeto e tiocianato em concentração 720 mg L^{-1} foram empregadas nesses experimentos e, além de água ultrapura e água do mar 4.0 Ga, foram utilizadas soluções de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ para variação de força iônica. Após o tempo de 1, 24 e 48 horas não houve adsorção significativa de cianeto ou tiocianato em nenhuma das amostras. Posteriormente a obtenção desses resultados e dos valores de pH_{PCZ} obtidos, as mesmas soluções foram preparadas porém o pH das soluções foi corrigido para 3,5 a fim de aumentar as cargas superficiais positivas e, assim, aumentar a possibilidade de interações eletrostáticas entre os íons e a superfície mineral. Mesmo após a alteração do pH do meio, em nenhuma situação, houve alteração da concentração inicial de cianeto e tiocianato antes e após os tempos de 1, 24 e 48 horas. Ao que tudo indica, a interação entre os íons cianeto e tiocianato com a magnetita, além dos outros minerais formados, mesmo que com superfície carregada positivamente, não é termodinamicamente favorável.

4.4 Conclusão

Por ser considerado um mineral prebiótico, a magnetita pode ter desempenhado papel importante na formação dos primeiros organismos vivos no planeta. A formação desse mineral a partir de soluções de ferro(II) pode ter sido uma via tanto para a contribuição na formação de minerais de ferro distintos com propriedades diferentes, cooperando com a hipótese de Bernal.

Variações na metodologia de síntese da magnetita, principalmente pela adição ao meio reacional de íon cianeto e tiocianato, além da água do mar 4,0 Ga, influenciam, de alguma forma, no produto formado a partir da reação de oxidação de ferro(II) em solução. Além da magnetita, considerado um importante mineral prebiótico, outros minerais são formados a partir da inserção de novos parâmetros reacionais. O cianeto, um dos mais importantes blocos construtores da química prebiótica, se mostrou eficiente agente protetor na formação da magnetita, uma vez que os experimentos em água do mar 4,0 Ga apresentam formação de goethita e as amostras MGCN e MG4CN apresentam magnetita em sua composição majoritária. Apenas a amostra MG4CN apresenta pequena quantidade de ferrihidrita e gibsita formados. Já a inserção de tiocianato ao meio reacional parece promover a

formação de goethita, fato que era esperado uma vez que a síntese de minerais de ferro realizadas na presença de compostos com enxofre tendem a formar esse mineral.

Através da análise dos dados obtidos pelas diferentes técnicas de caracterização pode-se inferir três asseverações principais: A presença de cianeto leva a proteção na formação da magnetita a partir de soluções de ferro(II); A presença de tiocianato, em contrapartida, leva a formação de goethita mesmo em condições sem oxigênio; A água do mar 4,0 Ga, cuja composição majoritária é de sulfato de magnésio e cálcio, apresenta papel importante na formação de fases goethita e ferrihidrita. Mesmo que os íons cianeto e tiocianato tenham se mantido nas mesmas concentrações iniciais de síntese quando analisado o sobrenadante da reação final, como são bons ligantes de coordenação, pode-se concluir que, de alguma maneira, há interferência no mecanismo de formação da magnetita de maneira diferente para cada íon, uma vez que os produtos finais são distintos na presença de ambos.

O fato de diferentes minerais contendo ferro(III) serem formados a partir de soluções de ferro(II) indica que, em situações prebióticas, minerais contendo unicamente centros de ferro(III) como a ferrihidrita e a goetita também podem ter ocorrido. Diferente da ideia de que os minerais de ferro(III) tenham sido formados apenas após a grande oxigenação do planeta em virtude do aparecimento das primeiras formas de vida, o conceito de que diferentes moléculas possuem influência direta na formação de minerais férricos não pode ser descartada. Moléculas como amônia, monóxido de carbono, cianeto, tiocianato, ácido acético entre outras, podem, como apresentado nesse trabalho, influenciar diretamente na formação de outras fases minerais a partir da precipitação de hidróxido de ferro(II), papel majoritariamente atribuído apenas a magnetita como produto final em condições anóxicas. Além disso, os resultados obtidos mostram que a composição da água dos oceanos primitivos não deve ser deixada de lado em experimentos de química prebiótica, já que há formação de outras fases minerais quando a síntese é realizada unicamente com a adição de sais que compunham os oceanos a 4 bilhões de anos atrás.

4.5 Referências Bibliográficas

- BARBOSA, A. A.; FERRAZ, A. V.; SANTOS, G. A. Caracterização química, mecânica e morfológica do gesso obtido do pólo do Araripe. **Cerâmica**, v. 60, n. 356, p. 501-508, 2014.
- BURTON, E. D. et al. Reductive transformation of iron and sulfur in schwertmannite-rich accumulations associated with acidified coastal lowlands. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 71, n. 18, p. 4456-4473, 2007.
- BURTON, E. D. et al. Schwertmannite transformation to goethite via the Fe (II) pathway: reaction rates and implications for iron-sulfide formation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 72, n. 18, p. 4551-4564, 2008.
- CARNEIRO, C. E. A et al. Synthesis of goethite in solutions of artificial seawater and amino acids: a prebiotic chemistry study. **International Journal of Astrobiology**, v. 12, n. 2, p. 149-160, 2013.
- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses**. John Wiley & Sons, 2003.
- DANIELS, J. M.; ROSENCWAIG, A. Mössbauer spectroscopy of stoichiometric and non-stoichiometric magnetite. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 30, n. 6, p. 1561-1571, 1969.
- FERRIS, J. P.; EDELSON, E. H. Chemical evolution. 31. Mechanism of the condensation of cyanide to hydrogen cyanide oligomers. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 43, n. 21, p. 3989-3995, 1978.
- MORRISON, S.; RUNYON, S.; HAZEN, R. The Paleomineralogy of the Hadean Eon Revisited. **Life**, v. 8, n. 4, p. 64, 2018.
- RAULIN, F.; TOUPANCE, G. The role of sulphur in chemical evolution. **Journal of molecular evolution**, v. 9, n. 4, p. 329-338, 1977.
- ŘEZNÍČEK, R. et al. Understanding the Mössbauer spectrum of magnetite below the Verwey transition: Ab initio calculations, simulation, and experiment. **Physical Review B**, v. 96, n. 19, p. 195124, 2017.
- SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. **Iron oxides in the laboratory**. Weinheim: Wiley-Vch, 2000.
- SHIPILIN, M. A. et al. Mössbauer studies of magnetite nanoparticles. **Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques**, v. 8, n. 3, p. 557-561, 2014.
- SILVA, N. J. O et al. Matrix assisted formation of ferrihydrite nanoparticles in a siloxane/poly (oxyethylene) nanohybrid. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 4, p. 484-490, 2005.
- SUNG, Windsor; MORGAN, James J. Kinetics and product of ferrous iron oxygenation in aqueous systems. **Environmental Science & Technology**, v. 14, n. 5, p. 561-568, 1980.

TAMAURA, Yutaka; CHYO, Gyong Sun; KATSURA, Takashi. The Fe₃O₄-formation by the 'Ferrite Process': Oxidation of the reactive Fe(OH)₂ suspension induced by sucrose. **Water Research**, v. 13, n. 1, p. 21-31, 1979.

UEHARA, G. Mineralo-chemical properties of Oxisols. In: **International Soil Classification Workshop**. 1979.

VILLACÍS GARCÍA, Milton Henry et al. Laboratory synthesis of goethite and ferrihydrite of controlled particle sizes. 2015.

5. Adsorção do íon hexacianoferrato(II) em diferentes minerais: Ensaio de química prebiótica

5.1 Introdução

Considerado um dos blocos construtores de maior importância na química prebiótica, principalmente na síntese de aminoácidos, purinas e pirimidinas, o íon cianeto sempre está presente em simulações prebióticas descargas elétricas, ondas de choque e irradiação UV, além de ser encontrado em meteoritos, poeira estelar e cometas. (Ferris e Edelson, 1978; Miller, 1957; Oró, 1960) Um dos maiores desafios da química prebiótica do íon cianeto está relacionado com a concentração desse íon. A maioria dos experimentos em solução envolvendo cianeto na síntese de moléculas maiores utiliza concentrações elevadas (entre 10^{-3} e 1 mol L^{-1}), o que diverge dos estudos que apontam que a concentração de cianeto nos oceanos primitivos era entre 10^{-6} e $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. (Stribling e Miller, 1987) Poucos dados da literatura mostram resultados de adsorção direta de íon cianeto em minerais. Colín-García e colaboradores observaram a adsorção de HCN em Na-montmorilonita a pH muito ácido. (Colin-Garcia et al, 2014) Diversos testes com diferentes minerais foram realizados a fim de observar uma possível adsorção de cianeto mas, mesmo utilizando diferentes meios e com faixa de pH variando entre 4 e 10, o íon cianeto não adsorve em diversos materiais importantes. (Apêndice D)

Nesse caso, a possibilidade descrita por Bernal, que aponta os minerais como papel crucial na concentração e proteção de moléculas, não é viável. Uma outra forma possível de concentração de cianeto, proposta por Arrhenius e colaboradores, é a formação do complexo azul da Prússia ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) e análogos (Arrhenius et al, 1994) Esse complexo já foram detectados em experimentos de descargas elétricas utilizando gases prebióticos e sais ferrosos. (Ruiz-bermejo, 2007) O que torna esse sistema bastante interessante é o fato do ânion complexo hexacianoferrato(II) ter sido mencionado como complexo abundante nos oceanos primitivos, principalmente em virtude da sua grande estabilidade termodinâmica frente a variação de temperatura e pH. (Keefe e Miller, 1996; Orgel, 1974)

Quando em solução, o íon complexo hexacianoferrato(II) é facilmente oxidado por radiação ultravioleta liberando cianeto para o meio aquoso e formando goethita e lepidoclorita (α - e γ - $\text{Fe}^{\text{III}}\text{OOH}$) (Arrhenius et al, 1994) Dessa forma, esse complexo age como reserva de cianeto para reações, podendo formar, de forma secundária e na presença de outras moléculas como formaldeído, aminoácidos quando o sistema é irradiado com luz ultravioleta. (Tiwari, 1983) O complexo azul da prússia também pode agir como fonte de reserva de cianeto. Quando decomposto termicamente a seco, o azul da prússia leva a formação de diferentes óxidos de ferro e cianogênio, dependendo da temperatura. (Zboril, 2004) Já a decomposição úmida em meio amoniacal leva a formação de diversos compostos orgânicos, dependendo das condições de reação. Ruiz-Bermejo e colaboradores, através de técnicas de cromatografia em fase gasosa, demonstraram que a decomposição térmica úmida do azul da prússia, na presença de amônia e em atmosfera inerte, leva a formação de hematita, hexacianoferrato(II) de amônio e diversos compostos orgânicos, entre eles ureia, ácido láctico, dimetilidantoína, ácido málico, ácido 2-aminobutírico, glicina e formamida. (Ruiz-bermejo et al, 2009)

Nesse sentido, o estudo da interação do íon complexo hexacianoferrato(II) com diferentes minerais mostra-se uma via eficaz de demonstrar a importância do cianeto em termos de química prebiótica, acoplando a hipótese de Bernal e a de Arrhenius em uma série de experimentos que visam despontar como advém a interação entre alguns minerais e o íon complexo de cianeto.

5.2 Objetivos

5.2.1 Objetivo Geral

Estudar a adsorção do ânion complexo hexacianoferrato(II) em diferentes minerais.

5.2.2 Objetivos específicos

- Estudo da influência do pH na adsorção de hexacianoferrato(II) em solução aquosa e em água do mar 4,0 Ga nos minerais bentonita, caulinita e magnetita;

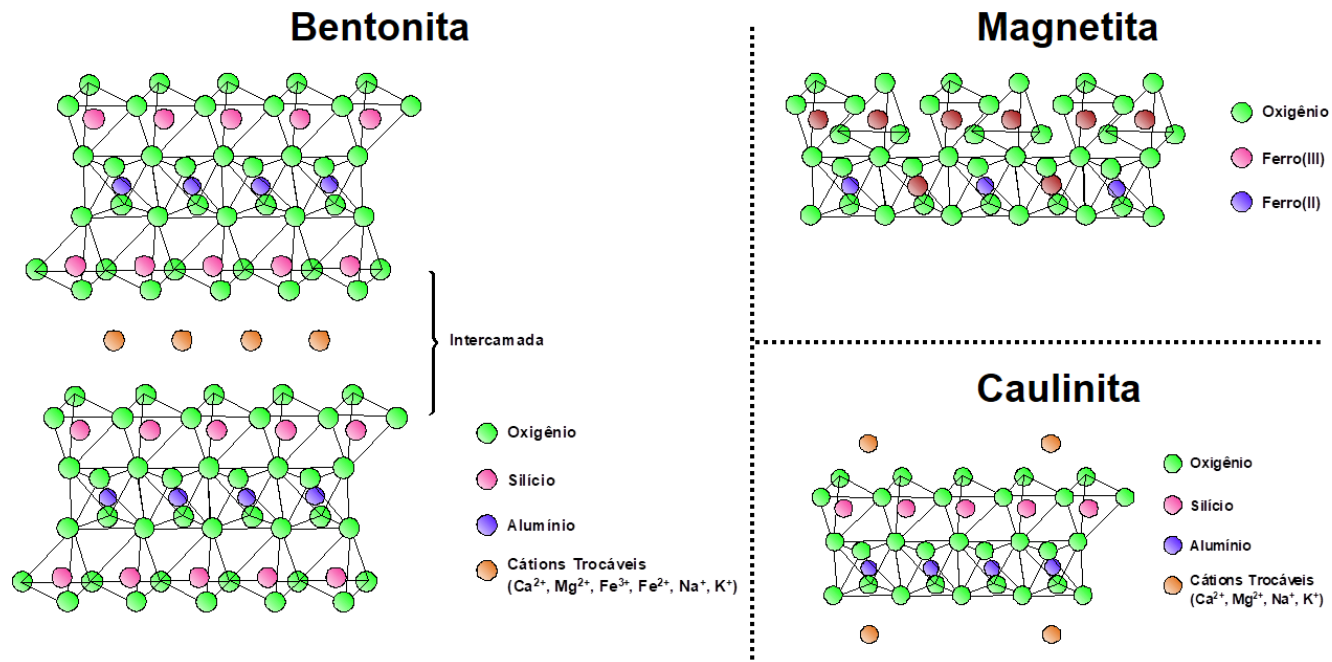
- Construção e modelagem matemática das isotermas de adsorção do íon hexacianoferrato(II) em diferentes situações a fim de calcular os parâmetros termodinâmicos das reações;
- Caracterização dos minerais após adsorção por diferentes técnicas espectroscópicas para elucidação do tipo de interação adsorvente/adsorvato envolvida.

5.3 Resultados e Discussão

Segundo Hazen, somente alguns minerais poderiam existir em condições terrestres anteriores a origem da vida. Para o estudo de interação entre o ânion complexo hexacianoferrato(II) e os minerais, foram escolhidos os que apresentavam diferentes composições e propriedades, a fim de comparar e entender como seria o mecanismo de interação entre o íon complexo com cada estrutura mineral. Nesse sentido, os minerais escolhidos foram a Bentonita e a Caulinita, dois tipos de argilas com propriedades diferenciadas, e a magnetita, um óxido de ferro misto. Além de serem considerados minerais prebióticos, as propriedades diferentes de cada mineral são interessantes para realização de um comparativo e do entendimento da interação entre íon e mineral. Uma representação das estruturas dos minerais pode ser encontrada na Figura 27. Na Tabela 6 é possível observar a composição e área superficial aproximada dos diferentes minerais. A Bentonita possui em sua composição majoritária a zeólita montmorilonita, um aluminossilicato característico por apresentar estrutura tipo *spinel* com lamelas de óxido de silício tetraédrico e entre elas óxido de alumínio octaédrico. Entre as lamelas de óxidos, nas intercamadas, são encontrados diversos cátions trocáveis em função da carga negativa gerada pela alta acidez dos sítios Si-OH. Dentre os cátions encontrados nas intercamadas estão cálcio, magnésio, ferro(II/III), sódio e potássio, o que torna interessante o estudo da interação com o íon hexacianoferrato(II) principalmente pela existência de ferro(III) e possibilidade de formação de complexos análogos ao azul da Prússia. Para fins de comparação, a Caulinita foi escolhida por apresentar estrutura parecida com a bentonita porém com área superficial menor e sem átomos de ferro como cátions trocáveis. A magnetita foi escolhida principalmente por apresentar apenas átomos de ferro e oxigênio na composição, o que facilitaria o

entendimento das interações do íon complexo com o mineral quando em comparação com os demais. Assim, resumidamente e para fins de comparação, um mineral apresenta ferro em sua estrutura, outro na intercamada e o terceiro não apresenta nenhum tipo de ferro em sua estrutura. Como em experimentos prévios de bancada mostraram que a cor azul, típica da formação do azul da Prússia, surge quando pequena quantidade do mineral Bentonita é adicionada a solução de hexacianoferrato(II) de potássio, a possibilidade de interação do ânion complexo com átomos de ferro(III) presentes nas intercamadas, via formação de ponte cianeto e geração do complexo azul da Prússia, é um grande indício de que o caminho de estudo de interação e adsorção do complexo deve ser pela presença ou ausência de átomos de ferro na estrutura.

Figura 27 – Esquema estrutural aproximado dos minerais Bentonita, Caulinita e Magnetita.



Fonte: Autoria Própria

Tabela 6 – Composição dos minerais utilizados nos experimentos de adsorção e área superficial aproximada

Mineral	Composição / % massa	Área superficial aproximada / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
Bentonita (Acros Organics) (Benetoli et al, 2007)	$\text{SiO}_2 = 73,0$ / $\text{Al}_2\text{O}_3 = 14,0$ / $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2,7$ / $\text{CaO} = 0,2$ / $\text{MgO} = 1,1$ / $\text{Na}_2\text{O} = 0,6$ / $\text{K}_2\text{O} = 1,9$	250
Caulinita (Acros Organics) (Benetoli et al, 2007)	$\text{SiO}_2 = 45,7$ / $\text{Al}_2\text{O}_3 = 38,9$ / $\text{CaO} = 0,2$ / $\text{MgO} = 0,2$ / $\text{Na}_2\text{O} = 0,2$ / $\text{K}_2\text{O} = 0,6$ / $\text{TiO}_2 = 0,2$	20
Magnetita (Síntese) (Cornell e Schwertmann, 2003)	$\text{Fe}_3\text{O}_4 = 100$	100

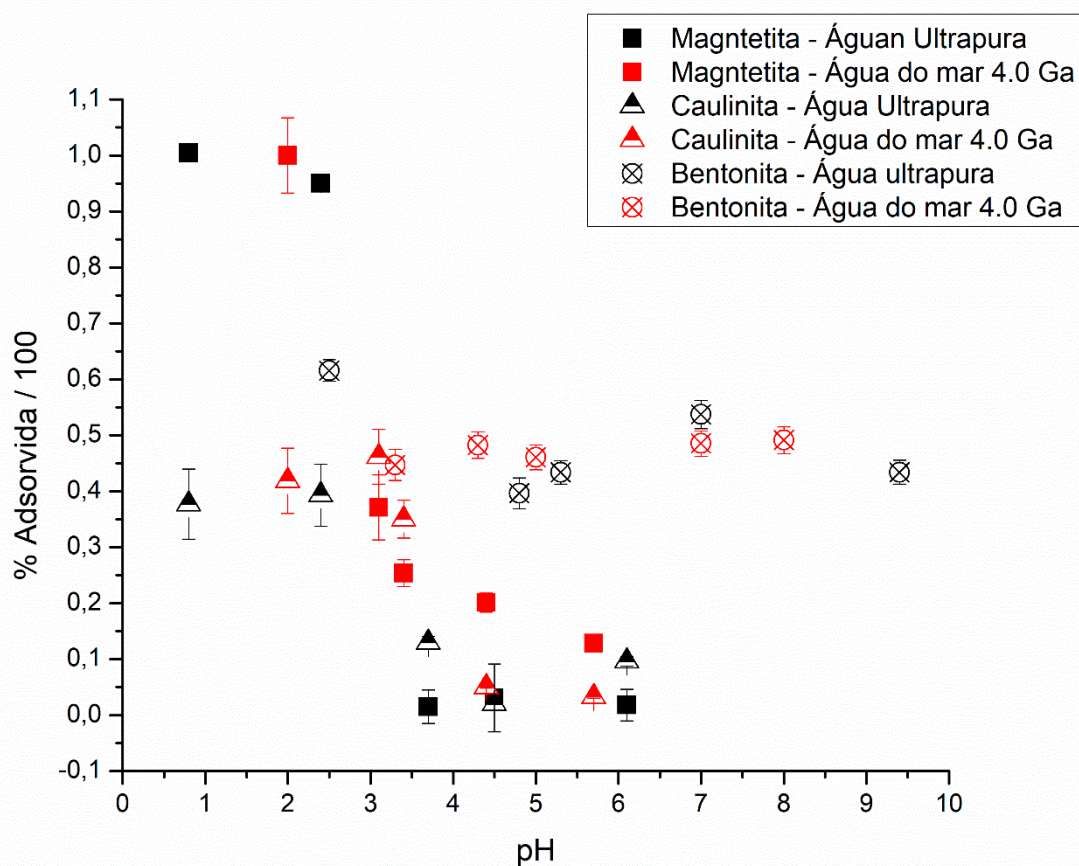
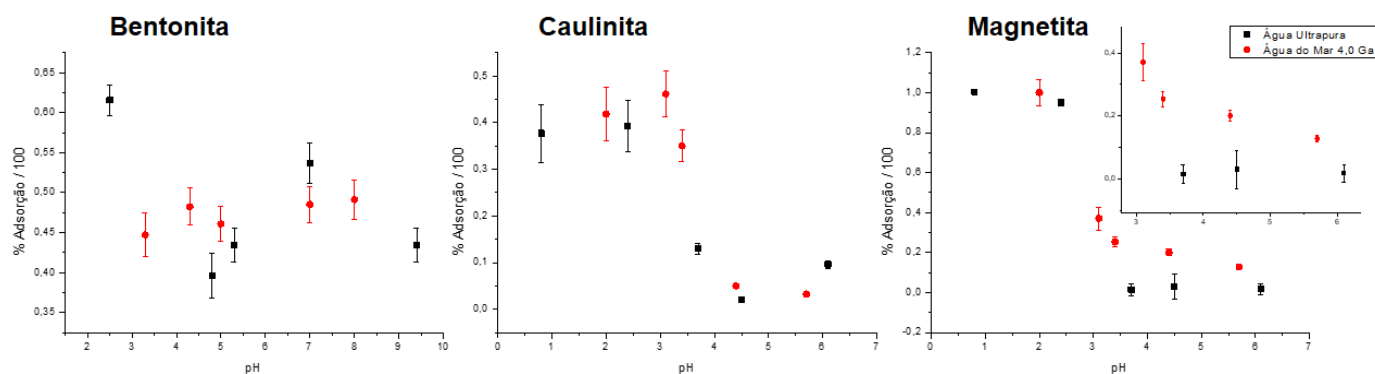
Fonte: (Benetoli et al, 2007; Cornell e Schwertmann, 2003)

5.3.1 Variação de pH

Para fim de estudo de adsorção do ânion complexo hexacianoferrato(II), primeiramente foi testada a estabilidade com complexo em solução em função da variação de pH e do tempo através com acompanhamento da absorbância da banda em 220 nm. Os dados experimentais mostraram que as soluções do íon complexo, tanto em água ultrapura quanto em água do mar 4,0 Ga, são estáveis por cerca de 24 horas, desde que mantidas em frascos âmbar para proteção contra luz, mantidas sob atmosfera de nitrogênio e com valor de pH das soluções entre 3,0 e 8,0. (Cheng e Huang, 1996)

Utilizando concentração inicial do íon complexo de ferro(II) de 720 mg L^{-1} , foram construídos gráficos de adsorção do íon em função do pH da solução. As curvas de variação de pH e respectivas porcentagens de adsorção podem ser visualizadas na Figura 28. Os dados são respectivos a experimentos de adsorção com 1 hora de agitação constante e temperatura ambiente.

Figura 28 – Acima: Porcentagem de adsorção de hexacianoferrato(II) em (●) água ultrapura e (●) água do mar 4,0 Ga nos minerais bentonita, caulinita e magnetita respectivamente. Abaixo: Junção dos valores de porcentagem de adsorção de todos os experimentos de variação de pH.



*Resultados obtidos a partir da média aritmética dos experimentos realizados em quadruplicata.

Fonte: Autoria própria

Com os dados de variação de pH, observa-se que o mineral bentonita não apresenta grande variação nas quantidades adsorvidas em função da variação do pH com oscilação de porcentagem adsorvida maior para água ultrapura (entre 40 e 60%) e menor para água do mar 4,0 Ga. Para o mineral caulinita, melhores porcentagens de adsorção, tanto para água ultrapura quanto água do mar 4,0 Ga, são encontrados com valores de pH menores que 4,0. Já para o mineral magnetita, valores de pH menores do que 3,0 apresentam falso valor de 100 % de adsorção. Esse fato é explicado pela dissolução da magnetita em valores de pH menores do que 3,0, o que implica na liberação de íons ferro(III) para a solução e, conseqüentemente, formação de precipitado azul indicando a formação do complexo azul da Prússia. Já valores de pH entre 3 e 4 para solução de água do mar 4.0 Ga, apresentam porcentagem de adsorção próxima a 30 %. Os dados de adsorção com variação do pH estão de acordo com os valores de pH_{PCZ} experimental dos minerais. (Tabela 7) Os valores de pH abaixo do pH de ponto de carga zero dos minerais indicam a formação de carga positiva na superfície mineral, o que viabilizaria a interação eletrostática entre as cargas opostas dos minerais (positivo) e do ânion hexacianoferrato(II) (negativa).

Tabela 7 – Valores experimentais de pH_{PCZ} dos minerais bentonita, caulinita e magnetita. Dados obtidos por triplicata segundo metodologia proposta por Uehara. (Uehara, 1979)

Mineral	Bentonita	Caulinita	Magnetita
pH_{PCZ}	3,5±0,27	4,2±0,40	7,34±0,04

Fonte: Autoria própria

Contudo, observando a Tabela 7, a justificativa de adsorção via interação eletrostática apenas seria plausível para os minerais Caulinita e Magnetita, cuja porcentagem de adsorção aumenta em valores de pH menores que o valor de potencial de carga zero. Já para o mineral Bentonita, os valores uniformes de porcentagem de adsorção em função da variação do pH indicam que o mecanismo de adsorção por interação eletrostática não é viável para explicar a adsorção do íon

hexacianoferrato(II) no mineral. Contudo, a uniformidade dos valores e a coloração azul do mineral após o experimento indicam que a “adsorção” na bentonita ocorre através da formação com complexo azul da Prússia, uma vez que esse mineral apresenta íons ferro(III) livres em suas intercamadas. (Vaucher et al, 2000)

Para fim de uniformidade do estudo do mecanismo de reação e, em virtude da dissolução da magnetita em pH abaixo de 3, todos os experimentos de adsorção e construção de isotermas foram realizados utilizando valor padrão de pH de 3,5. Assim, presume-se que a adsorção do íon complexo seja maximizada e que todos os experimentos apresentam padrão nos valores de pH de solução. Ambientes hidrotermais podem apresentar valores próximos a esse valor de pH, o que valida o uso desses valores para fim de simulação de condições prebióticas. (Halevy e Bachan, 2017)

Anterior à construção das isotermas de adsorção, foram realizados experimentos de adsorção com variação do tempo com a finalidade de estudar a cinética da reação de adsorção no íon nos diferentes minerais. Com o valor fixo de pH igual a 3,5 e temperatura controlada de 25 °C em banho termostaticado, nenhum dos minerais apresentou variação na quantidade adsorvida nos tempos experimentais de 1, 5, 10, 60, 1440 e 2880 minutos. Esse fato indica que a reação de adsorção em todos os minerais apresenta cinética reacional com velocidade rápida, o que inviabiliza o estudo cinético dessas reações utilizando a técnica espectrofotométrica. Assim, justifica-se a ausência de curvas cinéticas dos experimentos de adsorção com variação da quantidade adsorvida em função do tempo.

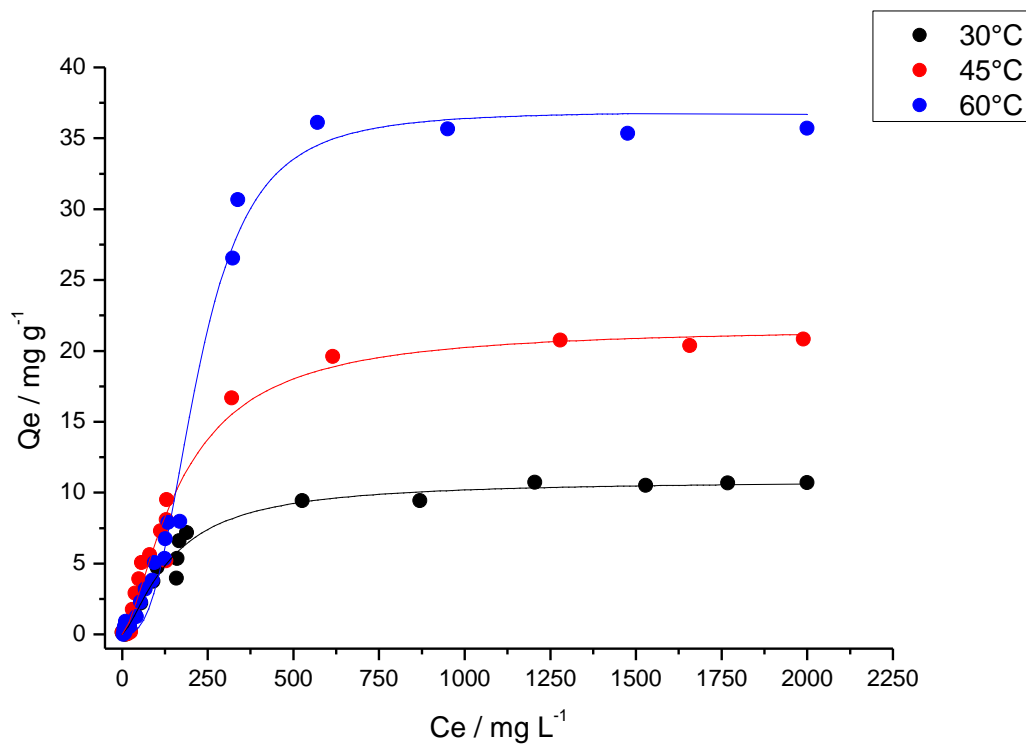
Estudos cinéticos de adsorção de hexacianoferrato(II) em diferentes adsorventes mostram que a concentração no equilíbrio se mantém constante antes de 20 segundo. (Poulopoulou e Taube, 1997) Assim, justifica-se a inviabilidade experimental do estudo cinético.

5.3.2 Isotermas de adsorção

Para a construção das isotermas de adsorção foi realizada variação de massa do íon hexacianoferrato(II), mantendo a massa do mineral fixa. Os experimentos foram separados em função da solução utilizada: água destilada e água do mar 4,0 Ga. As isotermas de adsorção do ânion complexo em pH 3,5 nos minerais caulinita e magnetita em água destilada não apresentaram adsorção significativa do íon em toda a faixa de concentração utilizada no experimento (3 a 3000 mg L⁻¹), impossibilitando a construção das respectivas isotermas de adsorção. Para o mineral bentonita, a isoterma de adsorção pode ser visualizada na Figura 29.

Em contrapartida, para os experimentos realizados em água do mar 4.0 Ga foi possível construir isotermas de adsorção para os três minerais utilizados. As isotermas de adsorção do íon hexacianoferrato(II) em água do mar nos minerais podem ser visualizadas nas Figuras 30, 31 e 32.

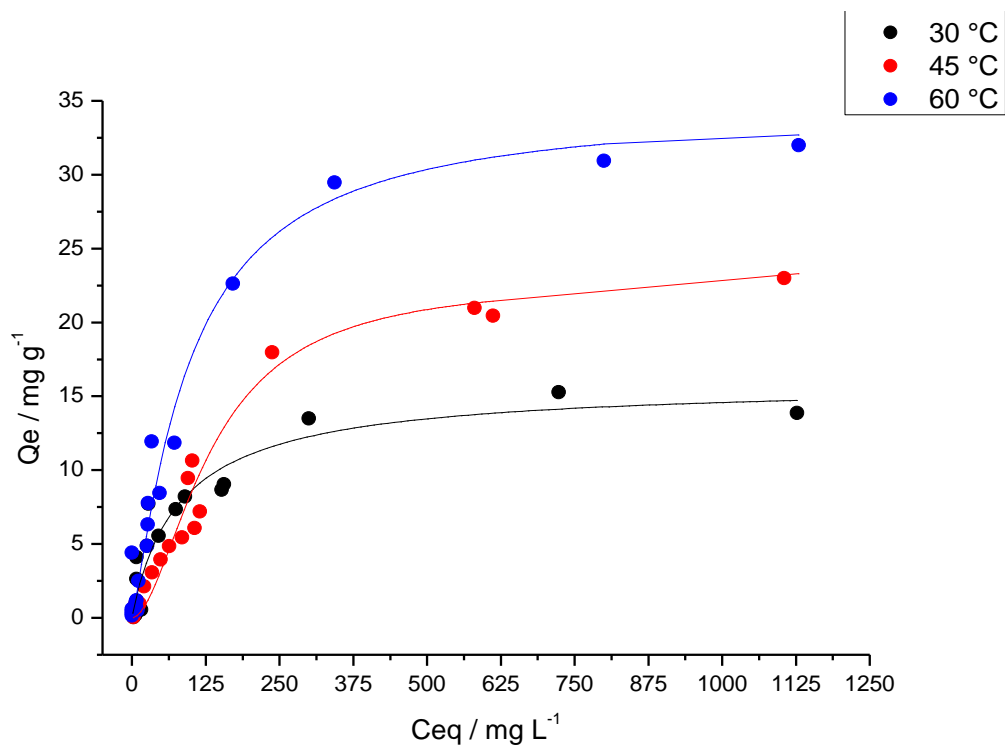
Figura 29 – Isoterma de adsorção (Concentração no Equilíbrio C_{eq} vs Quantidade adsorvida Q_e) do íon hexacianoferrato(II) em água destilada no mineral Bentonita. Linha calculada através do modelo SIPs.



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

Fonte: Autoria própria

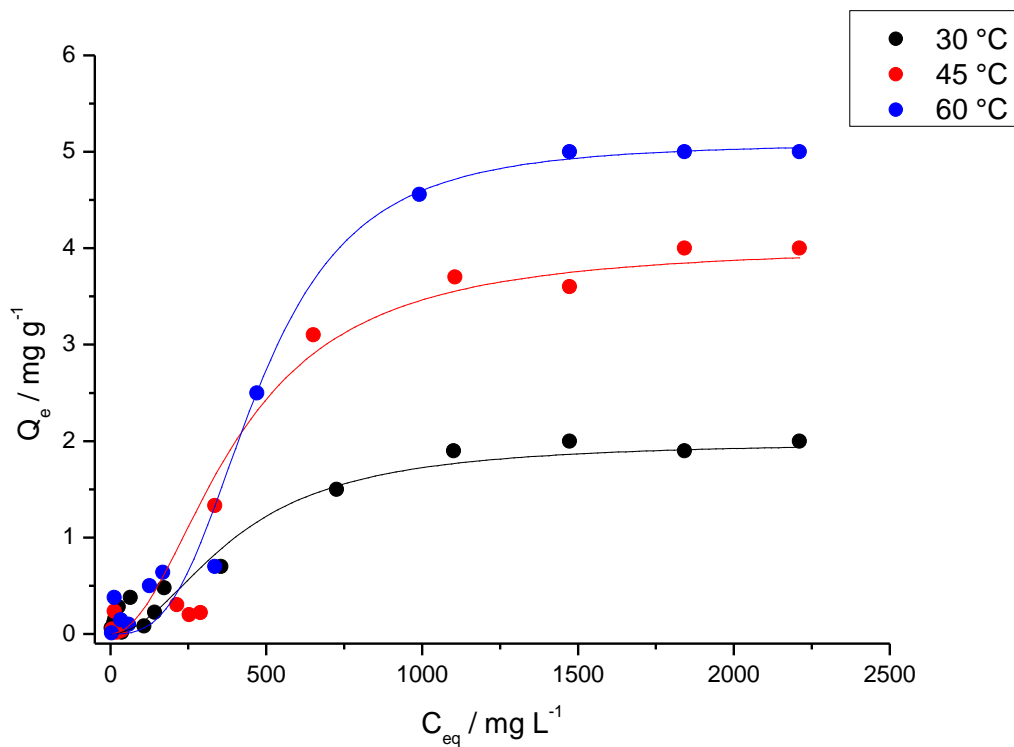
Figura 30 – Isoterma de adsorção (Concentração no Equilíbrio C_{eq} vs Quantidade adsorvida Q_e) do íon hexacianoferrato(II) em água do mar 4.0 Ga no mineral Bentonita. Linha calculada através do modelo SIPs.



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

Fonte: Autoria própria

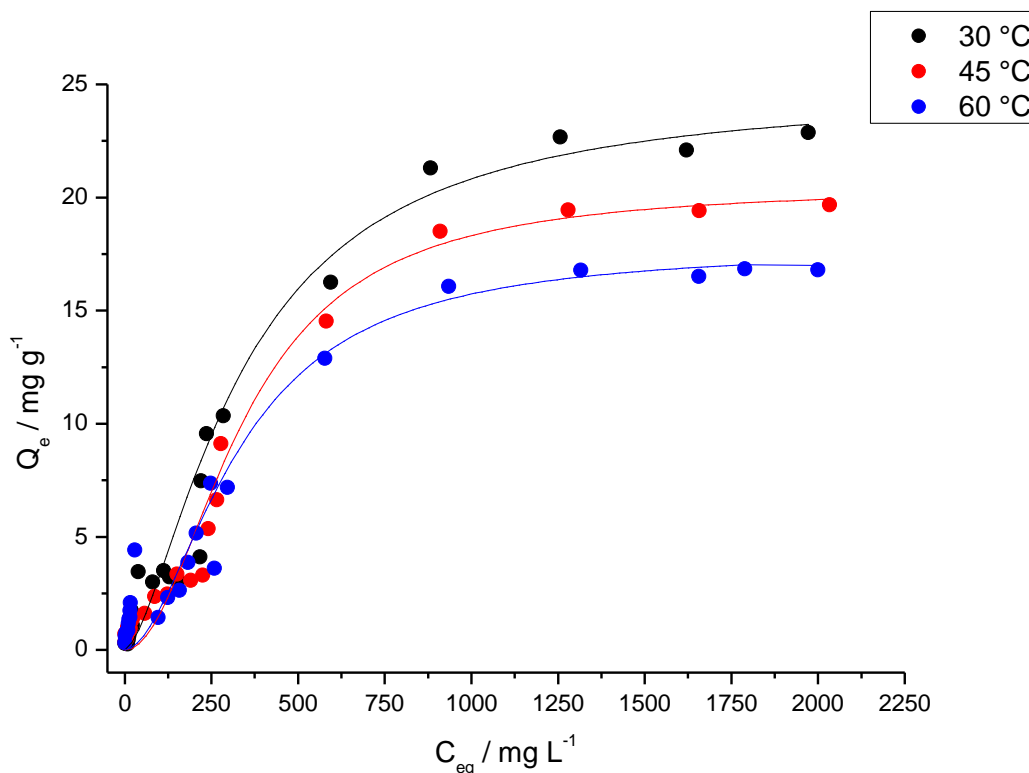
Figura 31 – Isoterma de adsorção (Concentração no Equilíbrio C_{eq} vs Quantidade adsorvida Q_e) do íon hexacianoferrato(II) em água do mar 4.0 Ga no mineral Caulinita. Linha calculada através do modelo SIPs.



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

Fonte: Autoria própria

Figura 32 – Isoterma de adsorção (Concentração no Equilíbrio C_{eq} vs Quantidade adsorvida Q_e) do íon hexacianoferrato(II) em água do mar 4.0 Ga no mineral Magnetita. Linha calculada através do modelo SIPs.



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

Fonte: Autoria própria

Para todas as isotermas construídas é possível observar que os dados experimentais estão de acordo com os valores de porcentagem obtidos nos experimentos de variação de pH, corroborando ambos os experimentos. A fim de obter a melhor correlação dos dados experimentais com os dados de modelagem foi realizado teste de correlação dos dados experimentais com os modelos de isoterma de Freundlich, Langmuir e SIPs. Os valores de regressão (R^2) de todos os modelos, assim como a raiz do erro quadrado médio (RMSE) podem ser visualizados na Tabela 8.

Tabela 8 – Valores de regressão (R^2) e raiz do erro quadrado médio (RMSE) dos modelos de isoterma de Freundlich, Langmuir e SIPs com os dados experimentais das isotermas de adsorção. (Valores da tabela: R^2 [RMSE])

Mineral / Solução	Temp. (°C)	Modelo de isoterma de respectiva função		
		Langmuir $Q_e = \frac{b \cdot K_L \cdot C_{eq}}{1 + (K_L \cdot C_{eq})}$	Freundlich $Q_e = K_F \cdot C_{eq}^n$	SIPs (Langmuir- Freundlich) $Q_e = \frac{(b \cdot K_L \cdot C_{eq})^n}{(1 + (K_L \cdot C_{eq}))^n}$
Bentonita / Água destilada	30	0,9716 [0,6830]	0,8871 [1,332]	0,9817 [0,5610]
	45	0,9707 [1,325]	0,8870 [2,544]	0,9838 [0,9936]
	60	0,9170 [3,903]	0,9387 [5,198]	0,9880 [1,418]
Bentonita / Água do mar 4,0 Ga	30	0,8891 [1,693]	0,8121 [2,203]	0,9837 [1,440]
	45	0,9413 [1,658]	0,9013 [2,088]	0,9575 [1,483]
	60	0,9616 [1,888]	0,8897 [3,200]	0,9671 [1,841]
Magnetita / Água do mar 4,0 Ga	30	0,9524 [0,9513]	0,9800 [1,468]	0,9929 [0,6220]
	45	0,9230 [1,360]	0,9662 [2,053]	0,9888 [0,7823]
	60	0,9476 [1,145]	0,9811 [1,907]	0,9876 [0,9280]
Caulinita / Água do mar 4,0 Ga	30	0,9223 [0,5269]	0,9441 [0,6949]	0,9997 [0,0515]
	45	0,8720 [0,4581]	0,9211 [0,5836]	0,9995 [0,0351]
	60	0,9702 [0,1241]	0,9731 [0,1306]	0,9763 [0,0118]

Fonte: Autoria própria

Para todas as isotermas, a melhor correlação é encontrada quando utiliza-se o modelo de SIPs. O modelo de isoterma de SIPs é característico por uma combinação entre os modelos de Langmuir e Freundlich, contornando as limitações dos dois modelos com relação a grandes variações de concentração. Baixas concentrações do modelo de SIPs podem ser reduzidas ao modelo de Freundlich enquanto altas concentrações do adsorvato prevê a formação de monocamada típica do modelo de Langmuir correspondendo a formação de assíntota horizontal no gráfico de isoterma em região de maiores concentrações iniciais. (Foo e Hameed, 2010)

Através da modelagem matemática utilizando regressão não linear com modelo de SIPs, foram calculados os parâmetros 'b' (Capacidade máxima de adsorção), K_L (Constante de Langmuir) e 'n' (Fator de heterogeneidade de Freundlich). (Foo e Hameed, 2010) Utilizando os dados de isotermas e extrapolando os gráficos de Q_e/C_{eq} vs Q_e no eixo y é possível calcular os valores de constante de equilíbrio da reação de adsorção (K_{eq}). (Dotto et al, 2011) Todos os parâmetros calculados podem ser visualizados na Tabela 9.

Tabela 9 – Parâmetros obtidos a partir de regressão não linear utilizando modelo de SIPs.

	Temp. (°C)	b (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	n (a.u.)	K_{eq} (a.u.)
Bentonita / Água destilada	30	10,88	0,006848	1,401	11,25
	45	21,71	0,005783	1,494	23,36
	60	36,91	0,004504	2,361	30,29
Bentonita / Água do mar 4,0 Ga	30	15,99	0,01174	0,948	14,66
	45	21,88	0,01026	1,040	34,94
	60	34,64	0,01024	1,195	71,69
Magnetita / Água do mar 4,0 Ga	30	24,78	0,002939	2,329	4,32
	45	20,49	0,002887	2,011	3,40
	60	17,79	0,002819	1,838	2,95
Caulinita / Água do mar 4,0 Ga	30	2,101	0,002626	0,996	0,243
	45	3,976	0,002466	2,109	0,217
	60	5,094	0,002105	2,991	0,196

Fonte: Autoria própria

Observando os valores dos parâmetros obtidos para as quatro isotermas, nota-se que a variação da capacidade máxima de adsorção (b) é maior para os minerais Bentonita e Magnetita quando comparados ao mineral Caulinita. Para a Bentonita e Caulinita, esse parâmetro aumenta em função da temperatura, fato contrário ao ocorrido no mineral Magnetita. Já os parâmetros de constante de Langmuir (K_L) e fator heterogêneo do sistema (n) percorrem caminhos opostos em função da temperatura. Para os minerais Bentonita e Caulinita, o sistema se comporta de maneira mais heterogênea com o aumento da temperatura. Isso indica que o aumento da temperatura, e conseqüentemente fornecimento de energia ao sistema, faz com que haja maior probabilidade de formação de múltiplas camadas. Já para a magnetita, como o inverso é observado, o aumento da temperatura faz com que a ocupação de sítios específicos seja elevada.

Utilizando os valores de constante de Langmuir (K_L) também foi possível obter os valores de Fator de Separação de Langmuir (R_L). Os valores de R_L para todas as concentrações iniciais das isotermas de adsorção podem ser visualizados no Apêndice B. Para todas as isotermas os valores de Fator de Separação encontram-se entre 0 e 1, indicando que o sistema é favorável a adsorção. Para todas as isotermas, valores de concentração inicial maiores apresentam valores de R_L mais próximos a 0, indicando que o processo se torna mais irreversível a medida que maiores concentrações iniciais são utilizadas. Para todas, também, valores baixos de concentração inicial apresentam valores de R_L próximos a 1, indicando maior linearidade do sistema adsorvente/adsorvato com relação a constante de equilíbrio. Nenhum dado apresentou valor de fator de separação maior do que 1, o que indicaria processo de adsorção desfavorável.

Para cálculo dos parâmetros termodinâmicos utilizando os dados obtidos pela modelagem não linear foram utilizadas as equações de energia de Gibbs ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ e $\Delta G = -RT\ln K_{eq}$) e Van't Hoff ($\ln K_{eq} = -\Delta H/RT + \Delta S/R$) usando os valores de constante de equilíbrio da Tabela 10. (Dotto et al, 2011)

Tabela 10 – Parâmetros termodinâmicos (ΔG , ΔH e ΔS) obtidos a partir da constante de equilíbrio (K_{eq}) e fator de regressão (R^2) correspondente a equação linear de Van't Hoff.

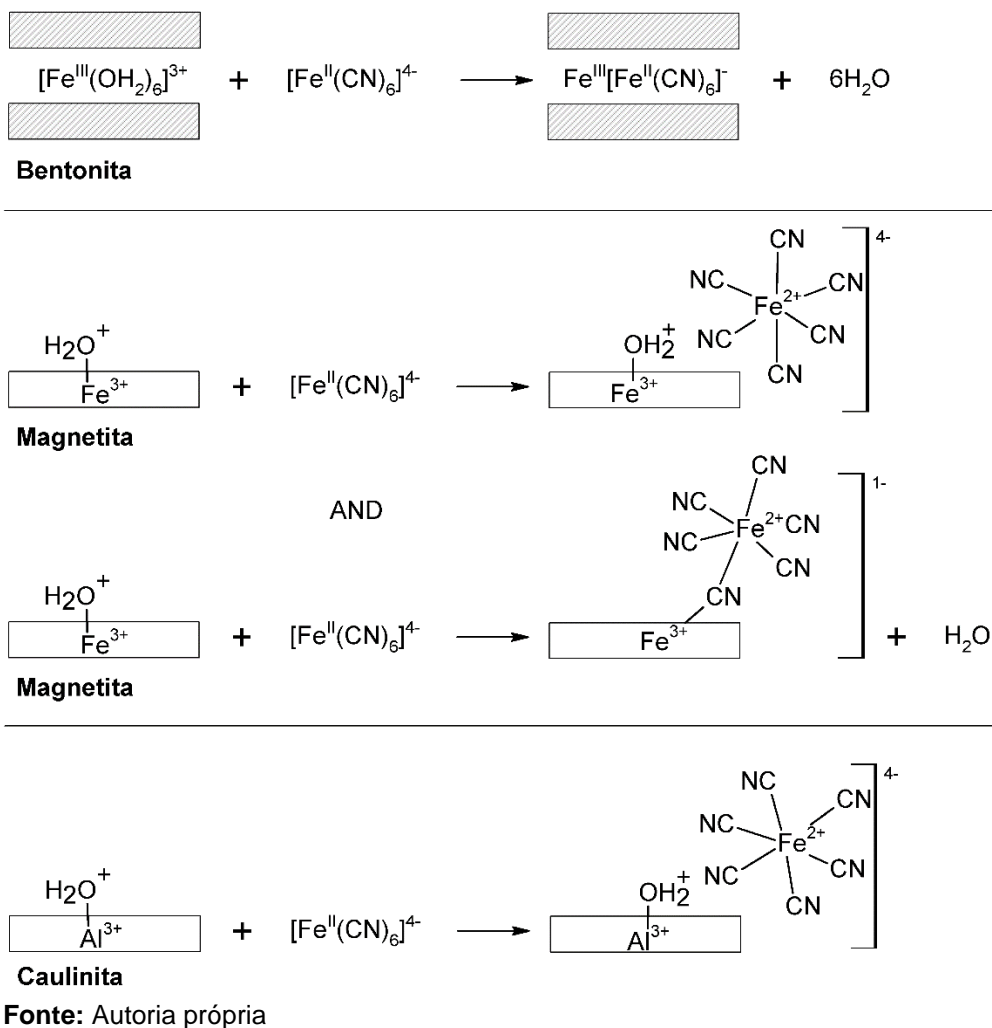
	Temp, (°C)	K_{eq} (U,A,)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹)	R^2
Bentonita / Água destilada	30	11,25	-5,896			
	45	23,36	-8,068	+25,79	+108,78	0,9293
	60	30,29	-9,159			
Bentonita / Água do mar 4,0 Ga	30	14,66	-6,541			
	45	34,94	-9,100	+41,592	+164,38	0,9991
	60	71,69	-11,473			
Magnetita / Água do mar 4,0 Ga	30	4,32	-3,564			
	45	3,40	-3,133	-9,970	-21,976	0,9393
	60	2,95	-2,905			
Caulinita / Água do mar 4,0 Ga	30	0,243	+3,422			
	45	0,217	+3,907	-5,661	-31,070	0,9999
	60	0,196	+4,375			

Fonte: Autoria própria

Através dos parâmetros de energia de Gibbs (ΔG) obtidos é possível observar que os sistemas hexacianoferrato(II) com Bentonita e Magnetita são espontâneos (valores negativos) enquanto o sistema com Caulinita não é (valores positivos). Os processos de adsorção em Magnetita e Caulinita são favoráveis entalpicamente, já que os valores de ΔH são negativos em ambos os casos. Isso acarreta em melhores valores de adsorção em menores temperaturas. Contudo, o fator entrópico é muito mais prevalente no sistema Caulinita, acarretando fator inverso com a temperatura. No sistema magnetita, o aumento de temperatura diminui a capacidade máxima de adsorção, indicando que o fator Entalpia é favorecido na reação de adsorção. Já para a Caulinita, o aumento da capacidade máxima de adsorção com a temperatura é resposta do fator Entrópico, em que o ordenamento do sistema (valor negativo de ΔS) favorece o processo de adsorção.

Para o processo de adsorção no sistema com Bentonita, tanto em água destilada quanto em água do mar 4,0 Ga, mostra valores elevados de Entalpia (valores positivos) e também de Entropia (Valores positivos). Ao que parece, o sistema Bentonita em água do mar é mais sensível a temperatura quando comparado ao sistema em água destilada, evidenciando a importância dos íons da água do mar no processo de adsorção. (McCargar e Neff, 1988) Esse fato pode ser explicado pela presença dos íons da água do mar 4,0 Ga em um sistema de contrabalanço de carga total. Para melhor entendimento dos processos de adsorção, a Figura 33 apresenta um breve esquema de possível mecanismo reação de adsorção do íon hexacianoferrato(II) nos diferentes minerais.

Figura 33 – Esquema de possíveis reações de adsorção do íon hexacianoferrato(II) nos minerais: Bentonita, Magnetita e Caulinita.



No sistema com o mineral Bentonita, a interação entre os íon Fe^{3+} (encontrados nas intercamadas do mineral na forma do íon complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$) com o íon hexacianoferrato(II) leva a formação de ligação $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Fe}^{\text{III}}$ e liberação das seis moléculas de água coordenadas ao centro de ferro(III). Dados da literatura mostram que, assim como os resultados mostrados na Tabela 10, o processo de formação do Azul da Prússia e análogos é endotérmico. (McCargar e Neff, 1988) O aumento da entropia total do sistema está relacionado a liberação de moléculas de água para o meio e, conseqüentemente, o aumento da desordem do sistema. Com relação a comparação entre os meios água destilada e água do mar 4,0 Ga, esse último apresenta maiores valores de Entalpia e Entropia. Isso pode ser elucidado pela inserção dos íons da água do mar no sistema. A existência de íon Cálcio e Magnésio nas intercamadas do mineral, assim como o Ferro(III), aumenta a necessidade de fornecimento de energia (maior valor de ΔH) para a formação da ligação $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Fe}^{\text{III}}$. Contudo, a liberação desses íons para o meio, em função da formação do complexo Azul da Prússia, faz com que, além das seis moléculas de água, íons Cálcio e Magnésio sejam liberados ao meio e, conseqüentemente, haja aumento na Entropia total do sistema.

Com relação aos sistemas com os minerais Magnetita e Caulinita, a interação de cargas entre mineral e íon complexo aumenta a ordem total do sistema, evidenciando valores negativos de ΔS (Figura 33). Como a carga do complexo é pontualmente quatro vezes maior do que a carga superficial do mineral, cátions devem servir como contra carga nos sistemas. Por esse motivo, a adsorção nos minerais Magnetita e Caulinita ocorre apenas em água do mar 4,0 Ga, evidenciando a importância do conhecimento da composição da água do mar primitiva nos experimentos de adsorção em minerais. A grande concentração de cátions, de alguma maneira, deve auxiliar na anulação da carga geral dos sistema, fato que não ocorre em sistemas em água destilada.

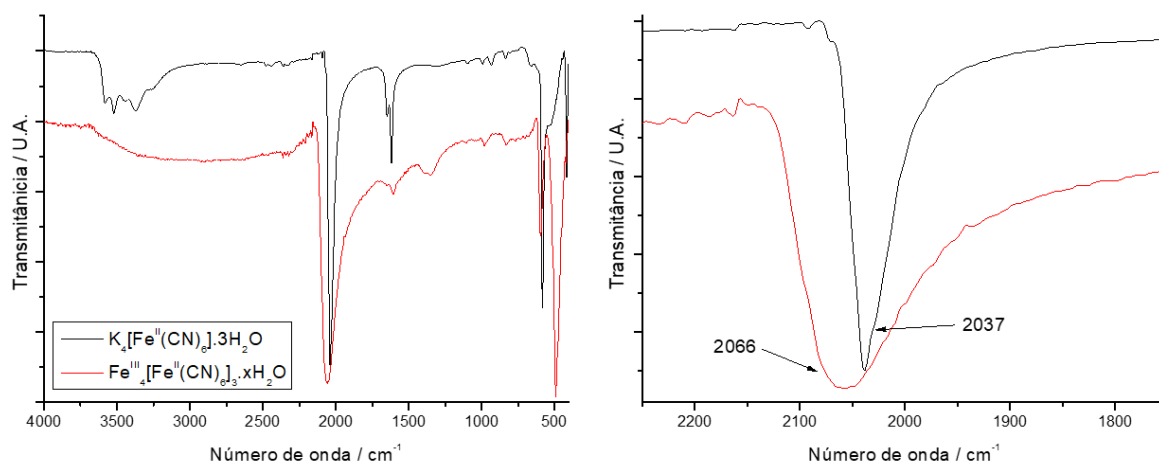
Em suma, o processo de formação do azul da Prússia em Bentonita é espontâneo, endotérmico e regido por vias entrópicas. O processo de adsorção ocorre via coordenação em espera interna, com formação de nova ligação química, comprovado pelo elevado valor de entalpia experimental. O sistema de adsorção em magnetita também é espontâneo mas regido por vias entálpicas e com aumento da

ordem do sistema. O valores de entalpia sugerem um processo de adsorção via esfera externa. Por fim, para a caunilita, como as isotermas foram construídas em valor de pH próximos ao pH_{PCZ} do mineral, o sistema apresenta comportamento não espontâneo para o pH experimental. Contudo, há adsorção e o processo é termodinamicamente desfavorável por vias entrópicas, apresentando ordenamento do sistema e baixos valores de entalpia, indicando um processo de adsorção via esfera externa.

5.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho FT-IR

Para fim de interpretação dos resultados de adsorção, foram realizadas análises de espectroscopia na região do infravermelho das amostras antes e após a adsorção. Também foram realizadas análises espectroscópicas para o reagente precursor (hexacianoferrato(II) de potássio trihidratado) e para o possível produto formado Azul da Prússia ($Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$) como mostra a Figura 34.

Figura 34 – Espectro de FTIR-ATR dos complexos hexacianoferrato(II) de potássio trihidratado ($[Fe^{II}(CN)_6] \cdot 3H_2O$) e Azul da Prússia ($Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$)

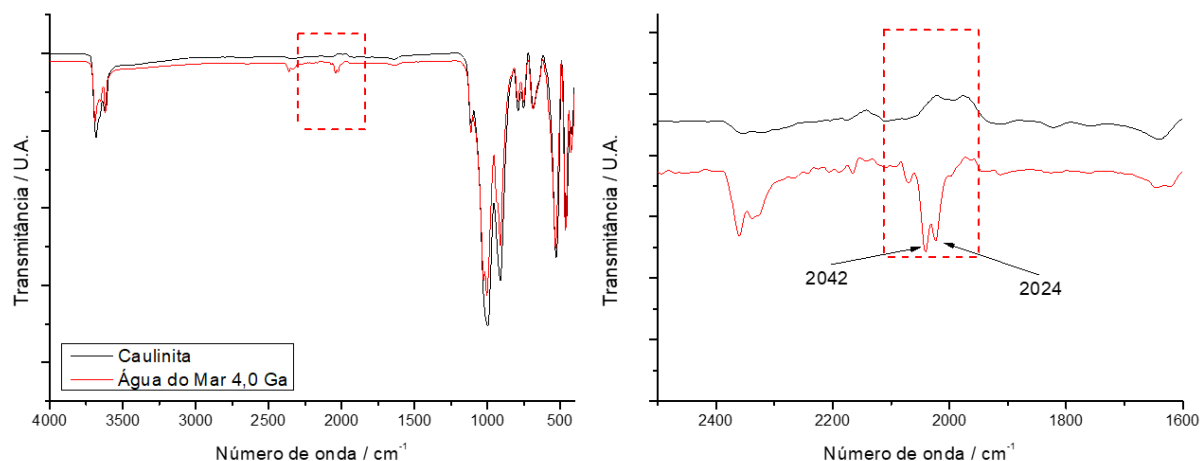


Fonte: Autoria própria

Para caracterização das formas de adsorção nos diferentes sistemas, foram ratificadas em todas as análises as bandas respectivas ao estiramento $C\equiv N$. Essa banda específica foi escolhida porque, além de ser uma das mais intensas, alterações no entorno da ligação $C\equiv N$ e alterações nos estados de oxidação do átomo de ferro resultam diretamente em deslocamentos dos valores de frequência de estiramento.

No complexo $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$, a banda respectiva ao estiramento $C\equiv N$ ocorre em 2037 cm^{-1} . Quando há formação do azul da Prússia, ocorre deslocamento da energia desse estiramento para região de maior frequência (~ 2080). (Datta e Datta, 1990; Prampolini et al, 2014) Já no complexo $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$, a oxidação do íon ferro e, conseqüentemente, aumento polarizador do metal, faz com que haja aumento da frequência de estiramento da ligação $C\equiv N$ para valores próximos a 2111 cm^{-1} . (Datta e Datta, 1990; Prampolini et al, 2014) Além disso, alterações na simetria do complexo também podem acarretar em quebra de degenerescência da energia vibracional do estiramento $C\equiv N$. Em sistemas de simetria octaédrica (O_h) as seis ligações, concomitantes com os eixos cartesianos, apresentam tripla degenerescência (T_{1u}) e, alterações no entorno das ligações pode acarretar em perda de simetria e, conseqüentemente, quebra da degenerescência nas energias dos modos vibracionais. (Prampolini et al, 2014) Esse fato simétrico fica claro quando observa-se o espectro de absorção na região do infravermelho (FTIR) nos experimentos de adsorção em Caulinita na Figura 35.

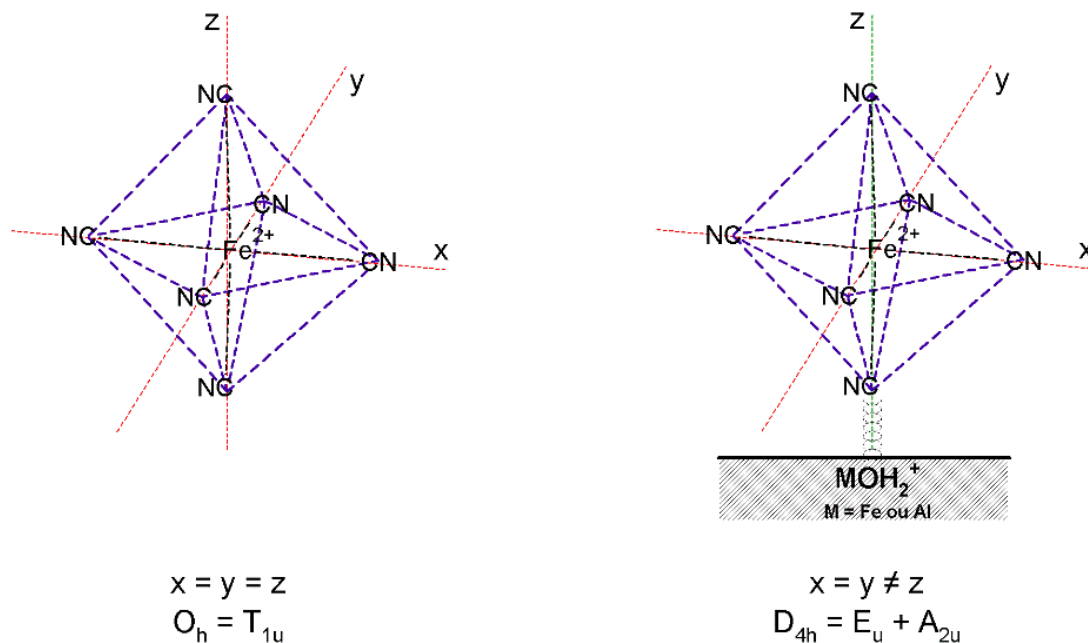
Figura 35 – Espectros de FTIR-ATR do mineral Caulinita antes (-) e após (-) a adsorção de hexacianoferrato(II) em água do mar 4,0 Ga.



Fonte: Autoria própria

Observando os espectros cheios é possível notar que pequena diferença é ressaltada na região entre 1800 e 2200 cm^{-1} . Diferente do complexo hexacianoferrato(II) livre que apresenta uma única banda respectiva ao estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$ em 2037 cm^{-1} , a adsorção do íon complexo em Caulinita resulta na quebra de degenerescência da energia do estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$ em dois novos valores 2042 e 2024 cm^{-1} . Observando novamente a Figura 34, a interação entre as cargas opostas do complexo e do mineral ocorre em uma direção. Logo, em relação ao íon complexo, a alteração de simetria octaédrica (O_h) para tetragonal (D_{4h}) faz com que haja a quebra de degenerescência $T_{1u} (O_h) \rightarrow E_u + A_{2u} (D_{4h})$ e separação dos modos degenerados T_{1u} em dois novos modos E_u e A_{2u} . Para melhor visualização, um esquema de alteração de simetria do ânion complexo antes e após a adsorção via coordenação em esfera externa é encontrado na Figura 36.

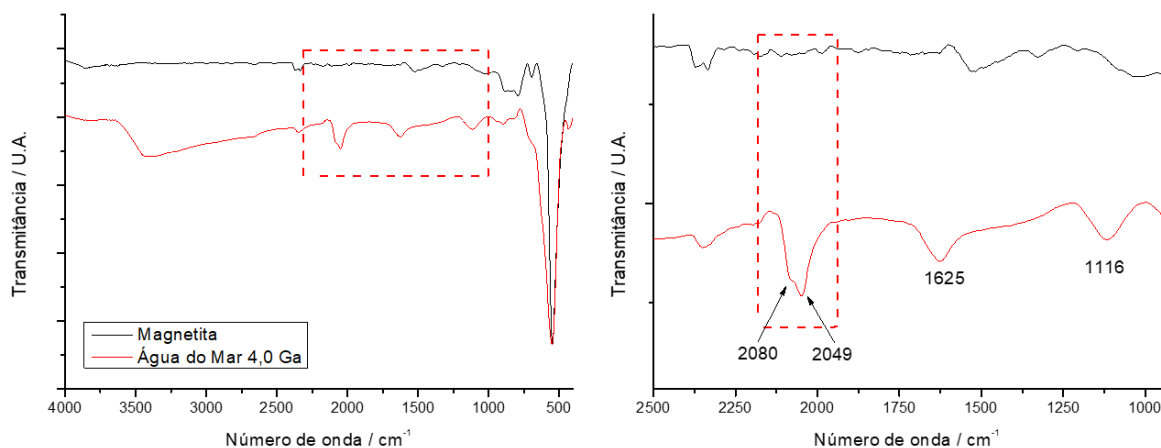
Figura 36 – Esquema de alteração de simetria do complexo hexacianoferrato(II) após adsorção em Caulinita.



Fonte: Autoria própria

O fato de não haver deslocamento energético significativo nas bandas de estiramento também comprova o modelo exemplificado na Figura 33 em que a adsorção ocorre via esfera externa, sem coordenação direta entre o nitrogênio do ligante cianeto e a superfície do mineral. O mesmo fato ocorre para o mineral Magnetita. Contudo, os valores de frequência de estiramento ocorrem em região de maior frequência como mostra a Figura 37.

Figura 37 – Espectros de FTIR-ATR do mineral Magnetita antes (-) e após (-) a adsorção de hexacianoferrato(II) em água do mar 4,0 Ga.

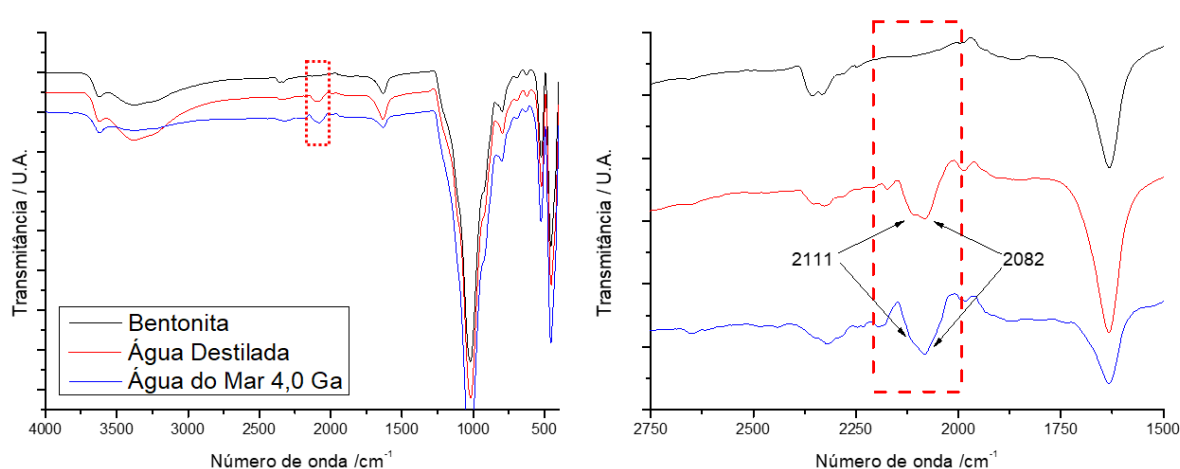


Fonte: Autoria própria

Para a Magnetita, os valores de frequência de estiramento $C\equiv N$ aparecem em 2080 e 2049 cm^{-1} . Ao que tudo indica dois fatos distintos podem ocorrer. Primeiramente, o sítio $-Fe^{III}-OH_2^+$ pode polarizar a ligação a fim de, além de quebra de degenerescência da energia do modo vibracional, deslocar as bandas para região de maior frequência. (Prampolini et al, 2014) Em segundo, e também plausível, um possível mecanismo de saída da molécula de água de alguns dos sítios $-Fe^{III}-OH_2^+$ levaria a formação do Azul da Prússia, característico da banda em 2080 cm^{-1} , e a interação entre complexo e carga do mineral seria responsável pelo aparecimento da banda em 2049 cm^{-1} . Para a elucidação de qual seria a forma correta de interpretação dos dados, análises de Mössbauer serão realizadas para essas amostras a fim de conhecer melhor o entorno dos átomos de ferro. Para a Magnetita, também observa-se uma banda em 1116 cm^{-1} respectiva a interação ente o ânion sulfato e a superfície mineral o que evidencia uma competição adsortiva entre os ânions sulfato e hexacianoferrato(II). Estudos de adsorção realizados em goetita ($Fe^{III}OOH$) mostram que as constantes de equilíbrio para a formação do aducto Mineral-Hexacianoferrato(III) são maiores, já que a coordenação do sulfato com a superfície do mineral ocorre via esfera interna e leva a saída de uma molécula de água. (Rennert e Mansfeldt, 2006)

A mesma dúvida é encontrada quanto ao deslocamento da banda $C\equiv N$, com algumas diferenças, quando observa-se o espectro do sistema de adsorção em Bentonita na Figura 38.

Figura 38 – Espectros de FTIR-ATR do mineral Bentonita antes (-) e após (-) a adsorção de hexacianoferrato(II) em água do mar 4,0 Ga.



Fonte: Autoria própria

Dois bandas distintas, e ainda mais deslocadas para região de maior frequência, são encontradas em 2082 e 2111 cm^{-1} . A primeira banda é um indicativo da formação do azul da Prússia na superfície da Bentonita (Intercamadas). Já a segunda banda pode ser um indicativo da oxidação do íon complexo hexacianoferrato(II) e formação do íon hexacianoferrato(III), uma vez que esse último apresenta banda $C\equiv N$ com frequência de estiramento próxima a 2100 cm^{-1} .

Análises de espectroscopia Mössbauer serão realizadas a fim de estudar os estados de oxidação e os sítios específicos de cada centro de ferro e, assim, confirmar o tipo de interação que ocorre entre o íon adsorvido e os minerais.

5.3.4 Espectroscopia Mössbauer

Como complementação dos resultados obtidos através da espectroscopia na região do infravermelho, foram realizados experimentos de espectroscopia Mössbauer a fim de elucidar a formação de análogos do Azul da Prússia, no caso do mineral Bentonita, assim como observar como é o comportamento dos átomos de Ferro perante as alterações realizadas através da adsorção de íons hexacianoferrato(II). Os parâmetros obtidos através da interpretação dos dados de espectroscopia Mössbauer podem ser visualizados na Tabela 11.

Complexos de ferro com seis ligantes cianeto coordenados apresentam simetria octaédrica, com degenerescência orbital nas três direções cartesianas. O resultado disso é que os complexos $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ e $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$, por apresentarem alta simetria, possuem valores de deslocamento isomérico a temperatura ambiente muito próximos: $0,14 \text{ mm s}^{-1}$ para $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ e $0,23 \text{ mm s}^{-1}$ para $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$. (Reguera et al, 1992; Rosseinsky et al, 2003) Já com relação ao desdobramento de quadrupolo, apenas o complexo de Ferro(III) apresenta momento de quadrupolo não-nulo ($<1,0 \text{ mm s}^{-1}$), uma vez que a distribuição eletrônica nos orbitais t_{2g} resulta em 1 elétron desemparelhado. No caso do complexo de Ferro(II), o emparelhamento eletrônico completo dos elétrons nos orbitais t_{2g} resulta em um desdobramento de quadrupolo nulo. Como os valores de deslocamento isoméricos dos complexos é muito próximo, os parâmetros de desdobramento de quadrupolo são úteis na diferenciação desses dois complexos. Para o complexo Azul da Prússia e análogos, mesmo que ocorra intervalência eletrônica entre os átomos de ferro, dois sinais típicos são observados. O primeiro, referente ao átomo de Ferro(II), apresenta deslocamento isomérico próximo a $-0,14 \text{ mm s}^{-1}$ e desdobramento de quadrupolo praticamente nulo. O segundo, referente ao átomo de Ferro(III) apresenta valores de deslocamento isomérico próximos a $0,4 \text{ mm s}^{-1}$ e desdobramento de quadrupolo que varia entre $0,24$ e $0,65 \text{ mm s}^{-1}$.

Tabela 11 - Dados obtidos a partir do refinamento dos dados de espectroscopia Mössbauer. (Sub-espectro = Multiplicidade do sinal; IS = Deslocamento isomérico; QS = Desdobramento de Quadrupolo; Bhf = Campo Magnético Hiperfino; A = Porcentagem de área espectral)

Mineral	Exerimento	Sub-espectro	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Bhf (T)	A (%)
Magnetita	Padrão	Sexteto	0,34	-0,08	48,5	52,2
		Sexteto	0,65	-0,01	45,1	47,8
	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	Sexteto	0,49	0,06	43,9	55,1
	Água do mar 4.0 Ga	Sexteto	0,24	-0,03	48,3	43,3
		Dubleto	0,11	0,68	-----	1,6
	Padrão	Dubleto	0,34	0,59	-----	95,5
Bentonita	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	Dubleto	1,38	2,50	-----	4,5
		Dubleto	0,31	0,65	-----	92,6
	Água do destilada	Dubleto	1,36	2,40	-----	7,4
	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	Dubleto	0,31	0,62	-----	93,7
	Água do mar 4.0 Ga	Dubleto	1,37	2,49	-----	6,3

Fonte: Autoria Própria

As amostras de caulinita foram submetidas a consecutivas medidas por dez dias consecutivos porém não apresentaram sinais significativos, uma vez que não apresentam átomos de ferro em sua estrutura e a quantidade de íons hexacianoferrato(II) adsorvida não é suficiente para distinguir sinais de ruídos. Além disso, como o complexo hexacianoferrato(II) apresenta sinal muito fraco em espectroscopia Mössbauer, em virtude da não existência de momento de quadrupolo, subentende-se que os dados corroboram as informações obtidas por

espectroscopia na região do infravermelho (FTIR-ATR) pois as bandas monitoradas de estiramento $C\equiv N$ apontam para a existência apenas do íon hexacianoferrato(II) adsorvido na superfície.

Nas amostras de magnetita, a adsorção de hexacianoferrato(II) leva ao aparecimento de um pequeno Dupleto com baixa porcentagem de área relativa (Apenas 1,6 %). Mesmo que com baixa intensidade, os parâmetros obtidos de desdobramento de quadrupolo ($0,68 \text{ mm s}^{-1}$) indicam que há formação de Azul da Prússia ou análogos na superfície da magnetita. Os dados termodinâmicos obtidos pelos ensaios de adsorção apontavam para uma adsorção do íon complexo via interação de esfera externa com a superfície do mineral. Contudo, observando os dados de espectroscopia Mössbauer, caso houvesse apenas uma interação de adsorção, os valores de desdobramento de quadrupolo do novo Dupleto deveriam ser próximos a zero. O alto valor desse parâmetro indica que realmente há formação do azul da Prússia ou análogos na superfície do mineral. Como a magnetita apresenta cor muito escura, não é possível observar nenhuma alteração de cor após a adsorção, diferente do que ocorre na Bentonita que, segundos após a adição de solução de hexacianoferrato(II), altera a coloração para tons de azul. Neste caso, dados de espectroscopia na região do UV-Visível são necessários para confirmar a formação de azul da Prússia ou análogos, já que todos esses complexos apresentam banda de intervalência com absorção próxima a região do infravermelho.

No caso da Bentonita, a grande evidência de formação de análogos do azul da Prússia é a alteração de cor. O espectro Mössbauer da Bentonita apresenta dois dubletos referentes aos centros de ferro existentes no mineral. O sinal de maior porcentagem de área corresponde ao centro de ferro no estado de oxidação $3+$, com deslocamento isomérico e desdobramento de quadrupolo apresentando valores de $0,34$ e $0,59 \text{ mm s}^{-1}$ respectivamente. O segundo sinal corresponde aos centros de ferro no estado de oxidação $2+$, com deslocamento isomérico e desdobramento de quadrupolo apresentando valores de $1,38$ e $2,5 \text{ mm s}^{-1}$ respectivamente. Como em ambos os casos os valores de desdobramento de quadrupolo são grande, entende-se que a simetria ao redor dos centros metálicos não é elevada, indicando que esses centros não se encontram na estrutura mineral mas, muito provavelmente em

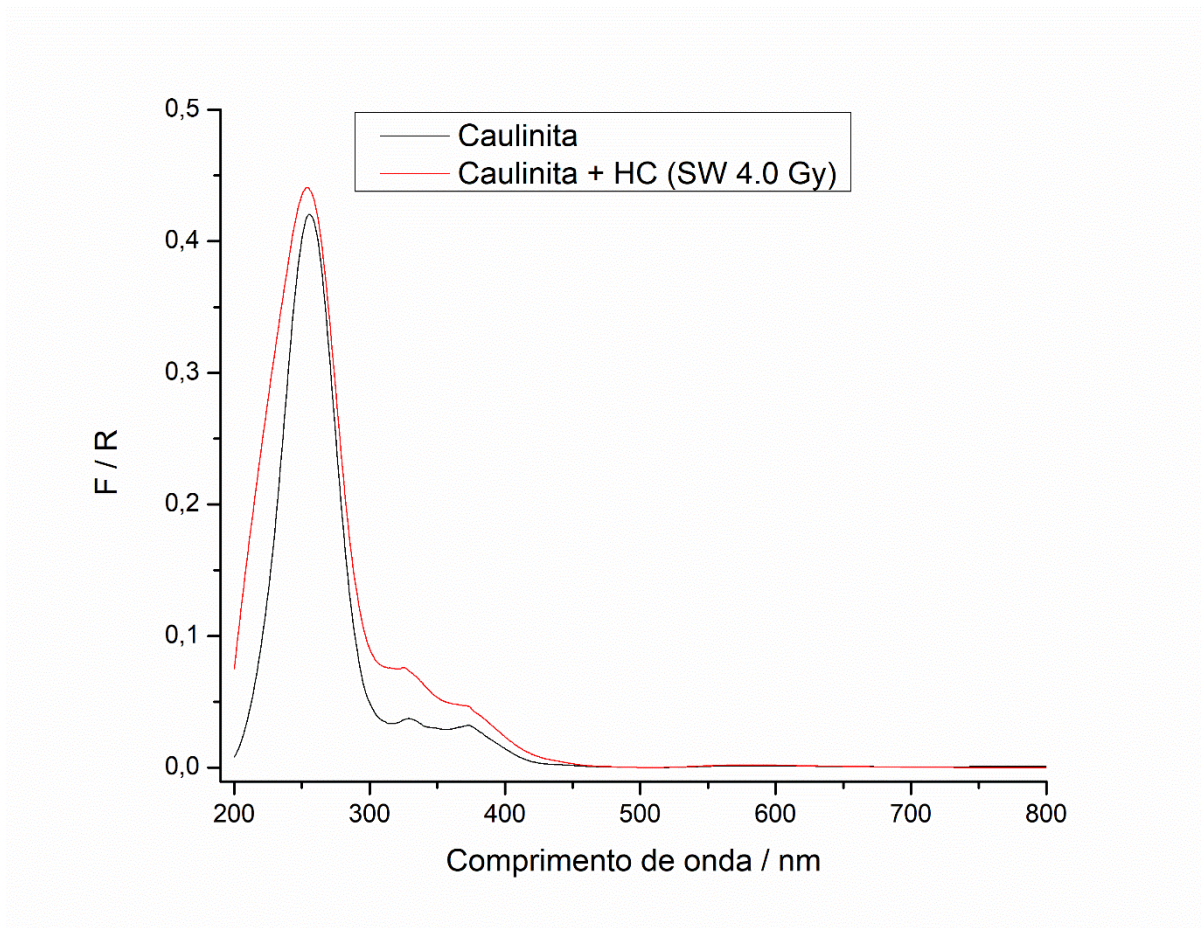
sua maioria, nas intercamadas. Em virtude dos valores dos parâmetros do mineral e da intensidade do sinal do azul da Prússia em relação aos sinais da Bentonita, é difícil distinguir os sinais nessa situação. Contudo, pode-se observar a diminuição da porcentagem de área do sinal referente aos centros de ferro no estado de oxidação 3+ quando se compara a Bentonita livre com os valores após a adsorção. Esse fato é um indício de que os centros de ferro das intercamadas do mineral foram utilizados na formação da ligação de intervalência com o íon complexo hexacianoferrato, resultando na alteração de cor para azul e proveniente da formação de azul da Prússia.

5.3.5 Espectroscopia na região do UV-Visível

Complexos da classe de azul da Prússia e seus análogos apresentam transição típica de intervalência entre os centros de Ferro em estados de oxidação distintos via ponte cianeto. A energia dessas transições eletrônicas forma a denominada banda de intervalência, uma banda larga que ocorre em regiões de baixa energia do espectro visível. Para aclarar a formação desses complexos e observar a formação da banda de intervalência, as amostras de minerais foram submetidas a espectroscopia na região do UV-Visível por reflectância difusa, antes e após a adsorção de hexacianoferrato(II) de potássio.

Quando os experimentos são realizados com o mineral Caulinita, não há evidências nos resultados de FTIR-ATR e Mössbauer que mostrem a formação de azul da Prússia ou análogos. Como pode ser observado na Figura 39, quando se compara o espectro do mineral antes e após a adsorção, é possível apenas observar um aumento da absorbância na região de comprimento de onda de 350 nm. Esse fato corrobora a ideia de adsorção via esfera externa do íon hexacianoferrato(II) na superfície do mineral, uma vez que as bandas de transferência de carga metal-ligante do íon complexo apresentam máximo em 350 nm, mostrando que há adsorção na superfície do mineral.

Figura 39 - Espectro da região do UV-Vis do mineral caulinita antes e após a adsorção do íon hexacianoferrato(II) (HC).

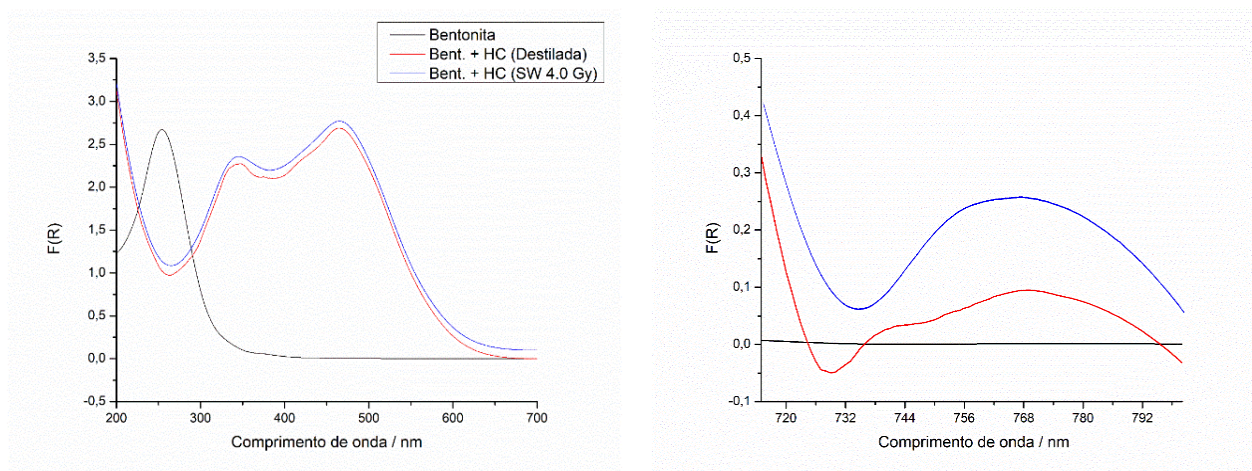


Fonte: Autoria Própria

Para o mineral bentonita, embora a alteração da cor juntamente com as análises anteriores sejam indícios suficientes para essa afirmação, pode-se confirmar que há formação da ligação Fe-CN-Fe através dos dados de espectroscopia na região do visível conforme evidenciado na Figura 40. O surgimento de bandas de transferência de carga nas regiões de 350 nm e 470 nm e da banda de intervalência na região de 760 nm são indicativos suficientes para a afirmação que há formação de análogos do azul da Prússia. Pequenas alterações são observadas nos máximos das bandas quando os resultados em água destilada e água do mar 4,0 Ga são comparados. Esse fato é fruto da inserção de cátions, provenientes da composição da água do mar, na estrutura dos análogos do azul da

Prússia. Segundo Rosseinsky e colaboradores, pequenas alterações catiônicas na estrutura são suficientes para alterar o máximo de energia da banda de intervalência devido a incorporação de cátions na estrutura (Rosseinsky et al, 2003).

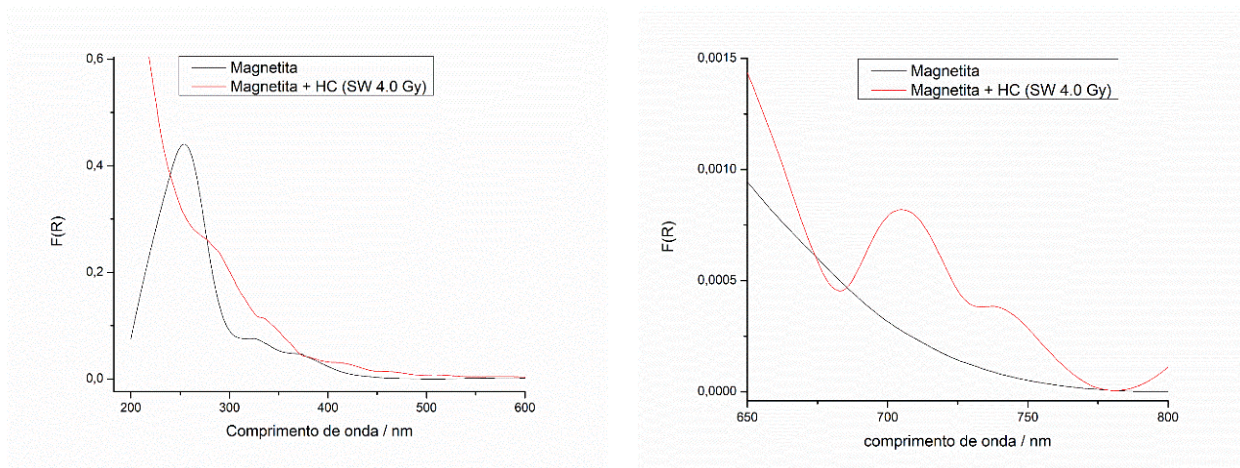
Figura 40 - Espectro da região do UV-Vis do mineral bentonita antes e após a adsorção do íon hexacianoferrato(II) (HC). A direita, ampliação da região entre 700 e 800 nm.



Fonte: Autoria Própria

No caso do mineral magnetita, essas mesmas bandas são observadas nos espectros porém em menor intensidade, em função da quantidade menor de hexacianoferrato(II) adsorvido em comparação aos ensaios realizados em Bentonita. Os espectros de absorção na região do UV-Visível da magnetita podem ser visualizados na Figura 41. Pode-se observar que há novas bandas formadas na região de 710 e 740 nm, o que corrobora as análises de FTIR-ATR e Mössbauer e confirma a formação de azul da Prússia e análogos. Neste caso, em específico, a existência de duas bandas nessa região leva a crer que há mais de uma espécie coexistente de análogos do azul da Prússia, indicando que a água do mar deve interferir de alguma maneira na formação desses complexos, provavelmente em função da grande concentração de íons cálcio e magnésio.

Figura 41 - Espectro da região do UV-Vis do mineral magnetita antes e após a adsorção do íon hexacianoferrato(II) (HC). A direita, ampliação da região entre 650 e 800 nm.



Fonte: Autoria Própria

5.4 Conclusão

Como a formação de complexos entre cianeto e ferro é termodinamicamente estável e o íon cianeto estava amplamente disponível na Terra primitiva, espera-se que os complexos Ferro-Cianeto tenham desempenhado um papel importante na química prebiótica. Assim, servindo principalmente como fonte de cianeto, a adsorção de complexos Ferro-Cianeto em minerais permite a concentração desse íon e a subsequente formação de aminoácidos e outras moléculas de importância prebiótica.

A Bentonita, que apresenta grande capacidade de adsorção do ânion complexo, e possui centros de ferro(III) livres nas intercamadas, leva a formação do azul da Prússia, evidenciado, além da alteração de coloração do mineral de branco para tons de azul, pela banda característica em 2082 cm^{-1} nas análises de espectroscopia vibracional. O processo de formação do azul da Prússia sob a Bentonita, além de espontâneo, se mostrou endotérmico e com aumento da entropia do sistema em virtude da saída de moléculas de água para o meio. Os valores das constantes termodinâmicas estão de acordo com processos em que há formação de ligação química. Além disso, dados termodinâmicos também mostraram que essa

reação é favorecida em ambiente salino, mostrando a importância da composição da água do mar em experimentos de química prebiótica. Ainda, o surgimento da banda de intervalência nos espectros de absorção na região do UV-Visível evidenciam a formação de análogos do azul da Prússia quando há interação dos átomos de Ferro(III) existentes nas intercamadas do mineral com o íon complexo hexacianoferrato(II).

Para a Magnetita, também é observado deslocamento da banda $C\equiv N$ e quebra de degenerescência, contudo os valores apontam para uma mistura de interações via formação de azul da Prússia e análogos ou via interação direta via coordenação de esfera externa entre a superfície mineral e o complexo. Os dados termodinâmicos, principalmente pelos baixos valores de entalpia, assinalam uma interação de adsorção via esfera externa, enquanto que os dados de espectroscopia Mössbauer e UV-Vis mostram também a formação da ligação Fe-CN-Fe e rematam a formação de análogos do azul da Prússia.

No caso da caulinita, mesmo que os dados termodinâmicos apontem para uma reação desfavorável de adsorção, os espectros na região do infravermelho demonstram pequena adsorção do íon complexo, processo esse que é evidenciado pela quebra de degenerescência da banda típica do estiramento $C\equiv N$. Nesse caso, não há formação de análogos do azul da Prússia pois os dados de espectroscopia Mössbauer e UV-Vis não apontam o surgimento da ligação Fe-CN-Fe. Logo, entende-se que a caulinita interage com o complexo através da interação eletrostática via coordenação de esfera externa.

Resumidamente, neste trabalho, existem duas descobertas principais. Primeiramente que a adsorção de hexacianoferrato(II) em caulinita e magnetita ocorreu apenas na presença de água do mar artificial de 4,0 Ga, mostrando a importância do entendimento da composição dos oceanos primitivos em experimentos de química prebiótica. No caso da bentonita, experimentos realizados na água do mar 4,0 Ga mostram um aumento de entropia no sistema, levando a um processo mais espontâneo com um aumento na quantidade máxima adsorvida, mostrando mais uma vez a importância da composição dos oceanos primitivos nos experimentos de química prebiótica. Em segundo, o íon complexo hexacianoferrato(II) interage com magnetita e bentonita de maneira diferente da

caulinita, pois a reação depende não somente da interação entre cargas do mineral e do complexo, mas também da existência de átomos de ferro(III) e possibilidade de formação da ligação Fe-CN-Fe e surgimento de análogos do azul da Prússia. Mesmo que as interações sejam distintas, como a adsorção ocorre nos três minerais, os resultados mostram que certamente os complexos Ferro-Cianeto devem ter servido como fonte direta de cianeto e contribuído muito para a síntese de moléculas orgânicas e, conseqüentemente, para a origem da vida na Terra.

5.5 Referências Bibliográficas

ARRHENIUS, T.; ARRHENIUS, G.; PAPLAWSKY, W. Archean geochemistry of formaldehyde and cyanide and the oligomerization of cyanohydrin. **Origins of life and evolution of the biosphere**, v. 24, n. 1, p. 1-17, 1994.

BENETOLI, L. O. B et al. Amino acid interaction with and adsorption on clays: FT-IR and Mössbauer spectroscopy and X-ray diffractometry investigations. **Origins of Life and Evolution of Biospheres**, v. 37, n. 6, p. 479-493, 2007.

CHENG, W. P.; HUANG, C. Adsorption characteristics of iron–cyanide complex on γ - Al_2O_3 . **Journal of colloid and interface science**, v. 181, n. 2, p. 627-634, 1996.

DATTA, M.; DATTA, A. In situ FTIR and XPS studies of the hexacyanoferrate redox system. **Journal of Physical Chemistry**, v. 94, n. 21, p. 8203-8207, 1990.

DOTTO, G. L. et al. Removal of acid blue 9, food yellow 3 and FD&C yellow n° 5 dyes from aqueous solutions using activated carbon, activated earth, diatomaceous earth, chitin and chitosan: equilibrium studies and thermodynamic. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1193-1199, 2011.

FERRIS, J. P.; EDELSON, E. H. Chemical evolution. 31. Mechanism of the condensation of cyanide to hydrogen cyanide oligomers. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 43, n. 21, p. 3989-3995, 1978

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.

HALEVY, I.; BACHAN, A. The geologic history of seawater pH. **Science**, v. 355, n. 6329, p. 1069-1071, 2017

KEEFE, A. D.; MILLER, S. L. Was ferrocyanide a prebiotic reagent?. **Origins of life and evolution of the biosphere**, v. 26, n. 2, p. 111-129, 1996.

MCCARGAR, J. W.; NEFF, V. D. Thermodynamics of mixed-valence intercalation reactions: the electrochemical reduction of Prussian blue. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 92, n. 12, p. 3598-3604, 1988.

MILLER, S. L. The mechanism of synthesis of amino acids by electric discharges. **Biochimica et Biophysica Acta**, v. 23, p. 480-489, 1957

ORGEL, L. E. The origin of life and the evolucinary biochemistry. **Dose, K**, p. 369-371, 1974

ORÓ, J. Synthesis of adenine from ammonium cyanide. **Biochemical and biophysical research communications**, v. 2, n. 6, p. 407-412, 1960

POULOPOULOU, V. G.; TAUBE, H. Kinetic Effects in Outer Sphere Ion Clusters: Interactions of [Ru (NH₃) 5H₂O] 3+ with [Ru (CN) 6] 4-, [Fe (CN) 6] 4-, [Os (CN) 6] 4- and [Co (CN) 6] 3. **Inorganic chemistry**, v. 36, n. 21, p. 4782-4788, 1997.

PRAMPOLINI, G. et al. Structure and dynamics of ferrocyanide and ferricyanide anions in water and heavy water: An insight by MD simulations and 2D IR spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 118, n. 51, p. 14899-14912, 2014.

REGUERA, E. et al. Mössbauer spectroscopic study of Prussian Blue from different provenances. **Hyperfine Interactions**, v. 73, n. 3-4, p. 295-308, 1992.

RENNERT, T., MANSFELDT, T. Modeling ferricyanide adsorption on goethite: Basics and applications. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 169, n. 3, p. 335-340, 2006.

ROSSEINSKY, D. R. et al. Optical charge-transfer in iron (III) hexacyanoferrate (II): electro-intercalated cations induce lattice-energy-dependent ground-state energies. **Inorganic chemistry**, v. 42, n. 19, p. 6015-6023, 2003.

RUIZ-BERMEJO, M. et al. The effects of ferrous and other ions on the abiotic formation of biomolecules using aqueous aerosols and spark discharges. **Origins of Life and Evolution of Biospheres**, v. 37, n. 6, p. 507, 2007

RUIZ-BERMEJO, M.; ROGERO, C.; MENOR-SALVÁN, C.; et al. Thermal wet decomposition of Prussian Blue: Implications for prebiotic chemistry. **Chemistry and Biodiversity**, v. 6, n. 9, p. 1309–1322, 2009.

STRIBLING, R.; MILLER, S. L. Energy yields for hydrogen cyanide and formaldehyde syntheses: the HCN and amino acid concentrations in the primitive ocean. **Origins of Life and Evolution of the Biosphere**, v. 17, n. 3-4, p. 261-273, 1987.

TIWARI, V. K. Photochemical formation of amino-acids from potassium ferrocyanide. **National academy science letters-india**, v. 6, n. 5, p. 159-161, 1983

UEHARA, G. Mineralo-chemical properties of Oxisols. In: **International Soil Classification Workshop**. 1979.

VAUCHER, S.; LI, M.; MANN, S. Synthesis of Prussian blue nanoparticles and nanocrystal superlattices in reverse microemulsions. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 39, n. 10, p. 1793-1796, 2000.

ZBORIL, R. et al. Iron (III) oxide nanoparticles in the thermally induced oxidative decomposition of Prussian blue, $\text{Fe}_4 [\text{Fe} (\text{CN})_6]_3$. **Crystal growth & design**, v. 4, n. 6, p. 1317-1325, 2004.

6. Considerações finais

Em se tratando de Química Prebiótica, é notória a grande importância desempenhada pelos íons cianeto e tiocianato. Devido à grande versatilidade tanto em reações catalíticas quanto no papel de blocos construtores de moléculas de maior massa molecular, ambas moléculas demonstram ter proporcionado papel crucial para a formação das primeiras formas de vida na Terra. Desde a formação de bases nitrogenadas até o papel catalítico na formação de polímeros de fosfato, sem dúvida alguma, a existência desses dois íons em sistemas prebióticos vai de encontro com a tentativa de elucidação da origem da vida no planeta.

O grande problema no uso dessas duas moléculas em sistemas prebióticos, que vai na contramão com a versatilidade desses sistemas, é o fator concentração. Experimentos utilizando esses dois íons em simulações prebióticas funcionam muito bem em concentrações próximas a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Contudo, dados reportam que a concentração desses íons em situações prebióticas eram próximas a $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Assim, a interação desses íons com minerais a fim de aumentar a concentração local, de acordo com a hipótese de Bernal, é uma saída plausível para experimentação prebiótica. Além disso, como os óxidos/hidróxidos de ferro eram extremamente abundantes em condições anteriores a vida, presume-se que esse papel tenha sido desempenhado com destreza por esses minerais e, dentre eles, a Magnetita se destaca devido a versatilidade de formação em condições anóxicas. Ao mesmo tempo, as condições oceânicas, principalmente com relação a composição, não devem ser deixadas de lado. Diversos experimentos tem demonstrado que a composição da água do mar em situações anteriores a vida no planeta desempenham papel crucial na adsorção de moléculas em minerais até na proteção frente a degradação por radiação ultravioleta. Portanto, a experimentação prebiótica plausível deve levar em consideração todos os fatores mencionados a fim de se obter resultados mais próximos de que teria acontecido a aproximadamente 4 bilhões de anos atrás.

Utilizando o modelo de síntese de magnetita a partir de solução de ferro(II) como precursor, foi possível descrever a influência dos íons cianeto e tiocianato

frente a formação mineral. Os resultados obtidos mostram que o íon tiocianato leva a formação de goetita mesmo em condições anóxicas. Essa consequência é interessante porque serve como justificativa ao uso desse mineral em experimentos prebióticos, já que a interação do íon ferro(II) com tiocianato em solução aquosa leva a formação de goetita. Já a presença da água do mar 4,0 Ga, cuja composição majoritária é de sulfato de cálcio e magnésio, mostrou também o direcionamento da síntese para a formação de goetita e ferrihidrita. Em contrapartida, sistemas com o íon cianeto, de alguma forma, impedem a formação da goetita e apenas magnetita é observada, com alguns resquícios de ferrihidrita quando na presença de água do mar 4,0 Ga.

A síntese e caracterização das amostras mostrou que há interferência direta do meio reacional na formação de magnetita. Assim, em condições prebióticas, mesmo em situações sem oxigênio, a partir de soluções de ferro(II) diversos outros minerais férricos podem ser formados. Também ficou evidente o papel catalítico dos íons cianeto e tiocianato em virtude de não terem sido consumidos em nenhuma reação de síntese, o que indica que a própria água, ou outros íons presentes na água do mar, podem ter servido como receptores de elétrons na oxidação do ferro(II) para ferro(III).

O íon cianeto, considerado um dos maiores blocos construtores da química prebiótica, quando em soluções de ferro(II) leva a formação do ânion complexo hexacianoferrato(II). Esse ânion complexo, segundo Arrhenius, pode ter servido como reserva e fonte de cianeto em reações prebióticas, revogando o problema relacionado a concentração desse íon em oceanos primitivos. A oxidação desse íon complexo frente a radiação ultravioleta e a interação com íons de ferro(III) em solução, levam a formação de outros compostos também considerados grandes fontes de cianeto, os análogos do azul da Prússia. Diversos experimentos demonstram que ambos complexos podem ter servido de fonte de cianeto, além de terem se mostrado bons precursores de moléculas orgânicas frente a decomposição térmica. Assim, a interação do íon hexacianoferrato(II) com diferentes minerais ajuda a elucidar o papel desse complexos para com a origem da vida no planeta.

Os experimentos de adsorção do íon hexacianoferrato(II), realizados em diferentes minerais e soluções, mostram que a interação do íon complexo é distinta

em cada situação. A Bentonita, que possui íon de ferro(III) adsorvidos nas intercamadas, demonstrou que a formação do complexo azul da Prússia ocorre principalmente em função do aumento da entropia do sistema tanto em experimentos em água destilada quanto em água do mar 4,0 Ga. Para os experimentos com Magnetita, demonstrou-se que há formação de análogos do azul da Prússia mas a interação também ocorre via coordenação de esfera externa. Os experimentos com Caulinita e Magnetita despontam a importância da água do mar em experimentos de adsorção, pois que não ocorre adsorção significativa quando em água destilada. Isso mostra que os íons da água do mar 4,0 Ga podem ter desempenhado papel importante no balanço de carga nos sistemas de adsorção em condições prebióticas. Também foi possível observar que a interação do ânion complexo com a Caulinita ocorre via coordenação de esfera externa com a superfície positiva do mineral, resultando em alterações na simetria do complexo e, conseqüentemente, quebra de degenerescência das energias do modo vibracional do estiramento $C\equiv N$.

Através dos resultados obtidos, nota-se que em experimentos de Química Prebiótica, onde se busca esclarecer como se deu a origem da vida no planeta, é de suma importância utilizar condições mais plausíveis possível com às anteriores a vida. Quando os experimentos são realizados em solução aquosa, a fim de simular condições oceânicas primitivas, vale a ressalva a para composição das águas do oceanos, já que alterações na composição levam a resultados distintos em virtude da natureza dos íons e da alteração dos valores de pH do meio. Muito embora a humanidade nunca saiba ao certo como ocorreu a formação da primeira forma de vida, principalmente por ainda não conseguir alterar o fator tempo, a experimentação prebiótica e o uso de condições mais próximas possível podem nos dar pistas de como tudo aconteceu. E assim, esse trabalho contribui com mais algumas peças para que, algum dia, a humanidade tenha em mãos todo o quebra-cabeça montado para o entendimento do surgimento da vida na Terra.

7. Relevância deste trabalho para a Química Prebiótica

Pesquisadores estimam que, após o Big Bang, foram necessários cerca de meio milhão de anos para que os primeiros condensados de hidrogênio e hélio e as explosões de estrelas supermassivas pudessem formar os primeiros minerais do universo. (Schatz, 2010) Contudo, somente após os processos de formação de planetas é que a diversificação mineral foi iniciada. McCoy e colaboradores estimam que cerca de 250 espécies minerais foram responsáveis pela formação do quatro planetas internos do nosso sistema solar. (McCoy, 2010) Essas espécies minerais primordiais seriam oriundas de interações entre outras 60 espécies minerais primitivas formadoras dos condritos primários, dentre as quais são encontrados óxidos, sulfetos e fosfatos metálicos, com prevalência de espécies de ferro e níquel além de algumas espécies de silicatos. Essas espécies, sob influência de condições severas de intemperismo encontradas no planeta primitivo, principalmente de variáveis intensas como alteração de temperatura e da atmosfera primitiva, foram recombinadas e levaram a formação dessas 250 espécies primordiais. (Hazen e Ferry, 2010)

Ao longo da evolução do planeta, diversas condições levaram a formação de novos minerais, dentre elas destacam-se o tectonismo de placas, a evolução das rochas ígneas, a dissolução pelos oceanos e, em condições mais modernas, a influência dos seres vivos. Estima-se que, até hoje, a combinação de todos esses fatores levou a formação de mais de 4400 espécies minerais distintas. Segundo Hazen, o maior salto em número de espécies minerais ocorreu após a grande oxigenação do planeta, onde o número de espécies saltou de 1000 para 4000 existentes. (Hazen e Ferry, 2010)

O que é observado, em busca na literatura por minerais primitivos, é uma grande lacuna de como, por exemplo, pequenas moléculas existentes na Terra primitiva poderiam interferir na diversificação mineral e como essa interação poderia ocorrer. De fato, a dificuldade experimental de simular e comprovar um ambiente promissor para a diversificação mineral é existente. Contudo, a experimentação em Química Prebiótica é uma ferramenta muito importante para

construir esse entendimento e abrir o leque de possibilidade de formação mineral antes da grande oxigenação do planeta oriunda do surgimento da vida.

Neste sentido, a primeira grande contribuição deste trabalho para a Química Prebiótica é, justamente, mostrar que pequenas moléculas como o cianeto e o tiocianato, além de terem contribuído muito para a síntese de moléculas primordiais a vida, devem ter tido grande contribuição para a síntese de novos minerais, podendo levar a um aumento da estimativa no números de espécies minerais primitivas e contribuindo para o entendimento de novas reações prebióticas. Neste trabalho, utilizando ambiente simulado de síntese de magnetita a partir de soluções de ferro(II), foi possível observar que a presença de cianeto condiz com um mecanismo protetor na síntese mineral, o que leva a formação única da fase mineral magnetita a partir de soluções de ferro(II). Quando na presença de tiocianato, uma grande quantidade de goethita é formada, além de ferrihidrita. O mesmo ocorre quando a síntese é realizada na presença única de água do mar 4,0 Ga, porém com quantidades bem menores de goethita.

A grande contribuição dos resultados obtidos nas diferentes sínteses de magnetita, com certeza, é o fato de que há formação de óxidos/hidróxidos de ferro(III) mesmo em condições anóxicas. Esse resultado implica na hipótese de que talvez vários minerais óxidos/hidróxidos de ferro(III) poderiam ter sido formados, mesmo que em menor quantidade, cerca de 4,5 bilhões de anos atrás. Diferente da magnetita, que é considerado um mineral primário e que esteve presente desde os primórdios da formação mineral, a formação desses minerais oxidados de ferro são, pela maioria dos autores, ligadas a grande oxigenação do planeta. Contudo, mesmo que em menor quantidade, esses minerais poderiam ter existido muito antes da formação das primeiras formas de vida na Terra e contribuído, seja como catalisadores ou adsorventes de moléculas, para a evolução da vida no planeta.

A hipótese de Bernal, de que os minerais atuaram como agentes catalisadores e adsorventes em ambientes prebióticos, é muito aceita e comprovada por inúmeros experimentos e estudos publicados na literatura. (Bernal, 1951) Porém, a atuação dos minerais como agentes adsorventes de moléculas primitivas pequenas, como por exemplo cianeto, tiocianato, dióxido de

carbono e formaldeído, é pouquíssimo relatada na literatura. Isso porque a adsorção dessas moléculas em interface sólido-líquido é dificultada em função das próprias propriedades químicas dessas moléculas como, por exemplo, a elevada entalpia de hidratação. Uma rápida busca na literatura sobre adsorção de cianeto em condições prebióticas leva a uma lacuna na hipótese de Bernal para com esse íon. O Apêndice D mostra uma série de experimentos de adsorção de cianeto em diferentes minerais a fim de exemplificar a impossibilidade de adsorção desse íon em matrizes minerais nas condições experimentais. Em contrapartida, ao unir as hipóteses de Bernal e Arrhenius, a formação de complexos entre o cianeto e íons ferrosos dissolvidos nos oceanos primitivos leva a formação uma série de complexos Fe-CN que pode ter atuado diretamente como fonte de cianeto caso fossem adsorvidos em algum mineral. (Arrhenius et al, 1994)

Neste seguimento, a formação de complexos Fe-CN e a adsorção desses complexos em minerais seria uma maneira de derivatização do íon cianeto e, por conseguinte, serviria como fonte de cianeto em concentrações elevadas que serviriam para a síntese de moléculas maiores como as purinas e pirimidinas. Portanto, a segunda grande contribuição deste trabalho para com a Química Prebiótica é justamente mostrar que, diferente do íon cianeto, a interação entre o complexo hexacianoferrato(II) e os minerais bentonita, magnetita e caulinita efetivamente ocorre, mesmo que de maneiras distintas em cada caso. As isotermas de adsorção mostram que há grande quantidade adsorvida do complexo e que, em caso de presença de íons férricos, ocorre a formação de complexos análogos do Azul da Prússia, que segundo Arrhenius também é uma espécie muito importante fonte de cianeto em condições prebióticas. Além disso, a não existência de adsorção em experimentos utilizando água destilada com os minerais magnetita e caulinita, mas com resultados positivos para os experimentos em água do mar simulada 4,0 Ga, mostra que é de extrema importância o entendimento da composição dos oceanos primitivos em experimentos de Química Prebiótica.

Assim sendo, o estudo da síntese de magnetita na presença de cianeto e tiocianato em condições prebióticas e as discussões dos resultados obtidos nos

diversos experimentos realizados auxiliaram a compor mais uma peça para o entendimento de como podem ter ocorrido os processos prebióticos, amparando as hipóteses de Bernal e Arrhenius e contribuindo para compreensão da origem da vida no nosso planeta.

Referências Bibliográficas

ARRHENIUS, T.; ARRHENIUS, G.; PAPLAWSKY, W. Archean geochemistry of formaldehyde and cyanide and the oligomerization of cyanohydrin. **Origins of life and evolution of the biosphere**, v. 24, n. 1, p. 1-17, 1994.

BERNAL, J. D. **The physical basis of life**. Routledge and Paul, 1951

HAZEN, R. M.; FERRY, J. M. Mineral evolution: Mineralogy in the fourth dimension. **Elements**, v. 6, n. 1, p. 9-12, 2010.

MCCOY, T. J. Mineralogical evolution of meteorites. **Elements**, v. 6, n. 1, p. 19-23, 2010.

SCHATZ, H. The evolution of elements and isotopes. **Elements**, v. 6, n. 1, p. 13-17, 2010.

8. Apêndice A

8.1 Dados obtidos a partir do Refinamento Rietveld para as amostras MGP, MG4P, MGCN, MG4CN, MGSCN e MG4SCN.

	MGP	MG4P	MGCN	MG4CN	MGSCN	MG4SCN
Number of used phases	1	3	1	1	2	4
Number of variables	6	1	0	0	3	4
Number of constraints	0	0	0	0	0	0
Zero shift/ $^{\circ}2\theta$	-0,050942	-0,125805	0,059726	0,058005	0,002799	-0,038(2)
Specimen displacement/ mm	0	0	0	0	0	0
Profile function	Pseudo Voigt	Pseudo Voigt	Pseudo Voigt	Pseudo Voigt	Pseudo Voigt	Pseudo Voigt
Background	Polynomial	Use available background	Polynomial	Polynomial	Polynomial	Polynomial
R (expected)/ %	13,75878	14,19187	15,42121	14,29268	13,64311	13,46288
R (profile)/ %	16,91087	17,2501	14,49977	19,12506	19,01974	15,02238
R (weighted profile)/ %	22,16196	22,28601	20,11383	24,34639	23,78344	19,47453
GOF	2,59452	2,46596	1,70119	2,90163	3,03894	2,09246
d-statistic	0,23885	0,68706	1,15578	0,75488	0,62048	0,96701
U standard	0	0	0	0	0	0
V standard	0	0	0	0	0	0
W standard	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
U Left	0	0	0	0	0	0
V Left	0	0	0	0	0	0
W Left	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
U Right	0	0	0	0	0	0
V Right	0	0	0	0	0	0
W Right	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Asymmetry Type	No	No	No	No	No	No
	Asymmetry Function	Asymmetry Function	Asymmetry Function	Asymmetry Function	Asymmetry Function	Asymmetry Function
Asymmetry 1	0	0	0	0	0	0
Asymmetry 2	0	0	0	0	0	0
Shape Type	Shape Individual	Shape Individual	Shape Individual	Shape Individual	Shape Individual	Shape Individual
Shape 1 Left	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Shape 2 Left	0	0	0	0	0	0
Shape 3 Left	0	0	0	0	0	0
Shape 1 Right	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Shape 2 Right	0	0	0	0	0	0
Shape 3 Right	0	0	0	0	0	0

K α_1/α_2 intensity ratio	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
K α /beta intensity ratio	0	0	0	0	0	0
Crystal Shape Factor K	1	1	1	1	1	1
Instrumental FWHM Curve Type	Caglioti function	Caglioti function	Caglioti function	Caglioti function	Caglioti function	Caglioti function
Instr. Gauss Curve Coefficient A	0,0045(5)	0,0045(5)	0,0045(5)	0,0045(5)	0,0045(5)	0,0045(5)
Instr. Gauss Curve Coefficient B	-0,0032(9)	-0,0032(9)	-0,0032(9)	-0,0032(9)	-0,0032(9)	-0,0032(9)
Instr. Gauss Curve Coefficient C	0,0046(3)	0,0046(3)	0,0046(3)	0,0046(3)	0,0046(3)	0,0046(3)
Instr. Lorentz Curve Coefficient A	0,0062(7)	0,0062(7)	0,0062(7)	0,0062(7)	0,0062(7)	0,0062(7)
Instr. Lorentz Curve Coefficient B	-0,004(1)	-0,004(1)	-0,004(1)	-0,004(1)	-0,004(1)	-0,004(1)
Instr. Lorentz Curve Coefficient C	0,0064(5)	0,0064(5)	0,0064(5)	0,0064(5)	0,0064(5)	0,0064(5)

8.2 Amostra MGP

Relevant parameters of Magnetita-9005839

Structure and profile data	
Formula sum	Fe _{24,00} O _{32,00}
Formula mass/ g/mol	1852,3090
Density (calculated)/ g/cm ³	5,2481
F(000)	880,0000
Weight fraction/ %	100,000000
Space group (No.)	F d -3 m (227)
Lattice parameters	
a/ Å	8,3682(2)
b/ Å	8,3682(2)
c/ Å	8,3682(2)
alpha/ °	90
beta/ °	90
gamma/ °	90
V/ 10 ⁶ pm ³	586,00470
Overall displacement parameter	0,000000
Extinction	0,000000
Flat Plate Absorption Correction	0,000000
Porosity	0,000000
Roughness	0,000000
Fitting mode	Structure Fit
U Left	0,65(9)
V Left	-0,54(8)
W Left	0,18(2)
Pref. orientation direction/ hkl	0,00 0,00 1,00
Pref. orientation parameter	1,000000
Asymmetry parameter 1	0,000000

Asymmetry parameter 2	0,000000
Peak shape	
parameter 1 Left	0,600000
parameter 2 Left	0,000000
parameter 3 Left	0,000000
R (Bragg)/ %	7,73165

Occupancy, atomic fract. coordinates and Biso for Magnetita-9005839

Atom	Wyck.	s.o.f.	x	y	z	Biso/ 10 ⁴ pm ²
FE1	8b	1,000000	0,375000	0,375000	0,375000	0,910000
FE2	16c	1,000000	0,000000	0,000000	0,000000	1,170000
O1	32e	1,000000	0,246000	0,246000	0,246000	0,270000

8.3 Amostra MG4P

Relevant parameters of Goetita-1008766

Structure and profile data	
Formula sum	Fe _{4,00} O _{8,00} H _{2,00}
Formula mass/ g/mol	353,3990
Density (calculated)/ g/cm ³	4,1520
F(000)	170,0000
Weight fraction/ %	26,895(9)
Space group (No.)	P n m a (62)
Lattice parameters	
a/ Å	10,461110
b/ Å	3,038016
c/ Å	4,446621
alpha/ °	90
beta/ °	90
gamma/ °	90
V/ 10 ⁶ pm ³	141,31810
Overall displacement parameter	0,000000
Extinction	0,000000
Flat Plate Absorption Correction	0,000000
Porosity	0,000000
Roughness	0,000000
Fitting mode	Structure Fit
U Left	1,000000
V Left	-0,010000
W Left	8,000000
Pref. orientation direction/ hkl	0,00 0,00 1,00
Pref. orientation parameter	1,000000
Asymmetry parameter 1	0,000000
Asymmetry parameter 2	0,000000
Peak shape	
parameter 1 Left	0,600000
parameter 2 Left	0,000000
parameter 3 Left	0,000000
R (Bragg)/ %	34,10002

Occupancy, atomic fract. coordinates and Biso for Goetita-1008766

Atom	Wyck.	s.o.f.	x	y	z	Biso/ 10 ⁴ pm ²
FE1	4c	1,000000	0,355000	0,250000	0,453000	1,000000
O1	4c	1,000000	0,201000	0,250000	0,714000	1,000000
O2	4c	1,000000	0,052000	0,250000	0,192000	1,000000
H1	4a	0,500000	0,000000	0,000000	0,000000	1,000000

Relevant parameters of Gypsum-2300258

Structure and profile data

Formula sum	Ca _{4,00} S _{4,00} O _{24,00} H _{16,00}
Formula mass/ g/mol	688,6720
Density (calculated)/ g/cm ³	2,2318
F(000)	352,0000
Weight fraction/ %	19(1)
Space group (No.)	C 1 2/c 1 (15)
Lattice parameters	
a/ Å	6,020697
b/ Å	15,398530
c/ Å	5,960994
alpha/ °	90
beta/ °	112,018600
gamma/ °	90
V/ 10 ⁶ pm ³	512,33430
Overall displacement parameter	0,000000
Extinction	0,000000
Flat Plate Absorption Correction	0,000000
Porosity	0,000000
Roughness	0,000000
Fitting mode	Structure Fit
U Left	5,000000
V Left	-1,000000
W Left	4,000000
Pref. orientation direction/ hkl	0,00 2,00 0,00
Pref. orientation parameter	0,65(1)
Asymmetry parameter 1	0,000000
Asymmetry parameter 2	0,000000
Peak shape	
parameter 1 Left	0,600000
parameter 2 Left	0,000000
parameter 3 Left	0,000000
R (Bragg)/ %	18,23319

Occupancy, atomic fract. coordinates and Biso for Gypsum-2300258

Atom	Wyck.	s.o.f.	x	y	z	Biso/ 10 ⁴ pm ²
CA1	4e	1,000000	0,000000	0,829000	0,250000	0,726000
S1	4e	1,000000	0,000000	0,327000	0,250000	0,715000
O1	8f	1,000000	0,198000	0,383000	0,413000	1,121000
O2	8f	1,000000	0,083000	0,273000	0,090000	1,180000
O3	8f	1,000000	0,207000	0,067000	0,076000	1,761000
H1	8f	1,000000	0,257000	0,090000	0,258000	2,745000
H2	8f	1,000000	0,243000	0,008000	0,087000	3,304000

Relevant parameters of Magnetita-9005839

Structure and profile data

Formula sum	Fe _{24,00} O _{32,00}
-------------	--

Formula mass/ g/mol	1852,3090
Density (calculated)/ g/cm ³	5,2364
F(000)	880,0000
Weight fraction/ %	53,67(2)
Space group (No.)	F d -3 m (227)
Lattice parameters	
a/ Å	8,374441
b/ Å	8,374441
c/ Å	8,374441
alpha/ °	90
beta/ °	90
gamma/ °	90
V/ 10 ⁶ pm ³	587,31010
Overall displacement parameter	0,000000
Extinction	0,000000
Flat Plate Absorption Correction	0,000000
Porosity	0,000000
Roughness	0,000000
Fitting mode	Structure Fit
U Left	-0,124349
V Left	0,002524
W Left	0,188212
Pref. orientation direction/ hkl	0,00 0,00 1,00
Pref. orientation parameter	1,000000
Asymmetry parameter 1	0,000000
Asymmetry parameter 2	0,000000
Peak shape	
parameter 1 Left	0,600000
parameter 2 Left	0,000000
parameter 3 Left	0,000000
R (Bragg)/ %	18,45456

Occupancy, atomic fract. coordinates and Biso for Magnetita-9005839

Atom	Wyck.	s.o.f.	x	y	z	Biso/ 10 ⁴ pm ²
FE1	8b	1,000000	0,375000	0,375000	0,375000	0,910000
FE2	16c	1,000000	0,000000	0,000000	0,000000	1,170000
O1	32e	1,000000	0,246000	0,246000	0,246000	0,270000

8.4 Amostra MGCN

Relevant parameters of Magnetita-9005839

Structure and profile data	
Formula sum	Fe _{24,00} O _{32,00}
Formula mass/ g/mol	1852,3090
Density (calculated)/ g/cm ³	5,2258
F(000)	880,0000
Weight fraction/ %	100,000000
Space group (No.)	F d -3 m (227)
Lattice parameters	
a/ Å	8,3801(3)
b/ Å	8,3801(3)
c/ Å	8,3801(3)
alpha/ °	90

beta/ °	90
gamma/ °	90
V/ 10 ⁶ pm ³	588,49640
Overall displacement parameter	0,000000
Extinction	0,000000
Flat Plate Absorption Correction	0,000000
Porosity	0,000000
Roughness	0,000000
Fitting mode	Structure Fit
U Left	1,1(3)
V Left	-1,0(3)
W Left	0,46(6)
Pref. orientation direction/ hkl	0,00 0,00 1,00
Pref. orientation parameter	1,000000
Asymmetry parameter 1	0,000000
Asymmetry parameter 2	0,000000
Peak shape	
parameter 1 Left	0,600000
parameter 2 Left	0,000000
parameter 3 Left	0,000000
R (Bragg)/ %	6,00540

Occupancy, atomic fract. coordinates and Biso for Magnetita-9005839

Atom	Wyck.	s.o.f.	x	y	z	Biso/ 10 ⁴ pm ²
FE1	8b	1,000000	0,375000	0,375000	0,375000	0,910000
FE2	16c	1,000000	0,000000	0,000000	0,000000	1,170000
O1	32e	1,000000	0,246000	0,246000	0,246000	0,270000

8.5 Amostra MG4CN

Relevant parameters of Magnetita-9005839

Structure and profile data	
Formula sum	Fe _{24,00} O _{32,00}
Formula mass/ g/mol	1852,3090
Density (calculated)/ g/cm ³	5,2154
F(000)	880,0000
Weight fraction/ %	100,000000
Space group (No.)	F d -3 m (227)
Lattice parameters	
a/ Å	8,385659
b/ Å	8,385659
c/ Å	8,385659
alpha/ °	90
beta/ °	90
gamma/ °	90
V/ 10 ⁶ pm ³	589,67350
Overall displacement parameter	0,000000
Extinction	0,000000
Flat Plate Absorption Correction	0,000000
Porosity	0,000000
Roughness	0,000000
Fitting mode	Structure Fit
U Left	0,029841

V Left	-0,000415
W Left	0,240126
Prof. orientation direction/ hkl	0,00 0,00 1,00
Prof. orientation parameter	1,000000
Asymmetry parameter 1	0,000000
Asymmetry parameter 2	0,000000
Peak shape	
parameter 1 Left	0,600000
parameter 2 Left	0,000000
parameter 3 Left	0,000000
R (Bragg)/ %	3,91878

Occupancy, atomic fract. coordinates and Biso for Magnetita-9005839

Atom	Wyck.	s.o.f.	x	y	z	Biso/ 10 ⁴ pm ²
FE1	8b	1,000000	0,375000	0,375000	0,375000	0,910000
FE2	16c	1,000000	0,000000	0,000000	0,000000	1,170000
O1	32e	1,000000	0,246000	0,246000	0,246000	0,270000

8.6 Amostra MGSCN

Relevant parameters of Goetita-1008766

Structure and profile data

Formula sum	Fe _{4,00} O _{8,00} H _{2,00}
Formula mass/ g/mol	353,3990
Density (calculated)/ g/cm ³	4,2218
F(000)	170,0000
Weight fraction/ %	41(1)
Space group (No.)	P n m a (62)
Lattice parameters	
a/ Å	10,006(9)
b/ Å	3,027(2)
c/ Å	4,588(3)
alpha/ °	90
beta/ °	90
gamma/ °	90
V/ 10 ⁶ pm ³	138,98200
Overall displacement parameter	0,000000
Extinction	0,000000
Flat Plate Absorption Correction	0,000000
Porosity	0,000000
Roughness	0,000000
Fitting mode	Structure Fit
U Left	0,100000
V Left	-0,010000
W Left	0,850000
Prof. orientation direction/ hkl	0,00 0,00 1,00
Prof. orientation parameter	1,000000
Asymmetry parameter 1	0,000000
Asymmetry parameter 2	0,000000
Peak shape	
parameter 1 Left	0,600000
parameter 2 Left	0,000000

parameter 3 Left 0,000000
 R (Bragg)/ % 17,41010

Occupancy, atomic fract. coordinates and Biso for Goetita-1008766

Atom	Wyck.	s.o.f.	x	y	z	Biso/ 10 ⁴ pm ²
FE1	4c	1,000000	0,355000	0,250000	0,453000	1,000000
O1	4c	1,000000	0,201000	0,250000	0,714000	1,000000
O2	4c	1,000000	0,052000	0,250000	0,192000	1,000000
H1	4a	0,500000	0,000000	0,000000	0,000000	1,000000

Relevant parameters of Magnetita-9005839

Structure and profile data

Formula sum Fe_{24,00}O_{32,00}
 Formula mass/ g/mol 1852,3090
 Density (calculated)/ g/cm³ 5,2529
 F(000) 880,0000
 Weight fraction/ % 59(1)
 Space group (No.) F d -3 m (227)
 Lattice parameters
 a/ Å 8,365688
 b/ Å 8,365688
 c/ Å 8,365688
 alpha/ ° 90
 beta/ ° 90
 gamma/ ° 90
 V/ 10⁶ pm³ 585,47050
 Overall displacement parameter 0,000000
 Extinction 0,000000
 Flat Plate Absorption Correction 0,000000
 Porosity 0,000000
 Roughness 0,000000
 Fitting mode Structure Fit
 U Left 0,235829
 V Left -0,030800
 W Left 0,373587
 Pref. orientation direction/ hkl 0,00 0,00 1,00
 Pref. orientation parameter 1,000000
 Asymmetry parameter 1 0,000000
 Asymmetry parameter 2 0,000000
 Peak shape
 parameter 1 Left 0,600000
 parameter 2 Left 0,000000
 parameter 3 Left 0,000000
 R (Bragg)/ % 7,70662

Occupancy, atomic fract. coordinates and Biso for Magnetita-9005839

Atom	Wyck.	s.o.f.	x	y	z	Biso/ 10 ⁴ pm ²
FE1	8b	1,000000	0,375000	0,375000	0,375000	0,910000
FE2	16c	1,000000	0,000000	0,000000	0,000000	1,170000
O1	32e	1,000000	0,246000	0,246000	0,246000	0,270000

7.7 Amostra MG4SCN

Relevant parameters of Goetita-1008766

Structure and profile data	
Formula sum	Fe _{4,00} O _{8,00} H _{2,00}
Formula mass/ g/mol	353,3990
Density (calculated)/ g/cm ³	4,1520
F(000)	170,0000
Weight fraction/ %	36(1)
Space group (No.)	P n m a (62)
Lattice parameters	
a/ Å	10,461110
b/ Å	3,038016
c/ Å	4,446621
alpha/ °	90
beta/ °	90
gamma/ °	90
V/ 10 ⁶ pm ³	141,31810
Overall displacement parameter	0,000000
Extinction	0,000000
Flat Plate Absorption Correction	0,000000
Porosity	0,000000
Roughness	0,000000
Fitting mode	Structure Fit
U Left	1,000000
V Left	-0,010000
W Left	8,000000
Pref. orientation direction/ hkl	0,00 0,00 1,00
Pref. orientation parameter	1,000000
Asymmetry parameter 1	0,000000
Asymmetry parameter 2	0,000000
Peak shape	
parameter 1 Left	0,600000
parameter 2 Left	0,000000
parameter 3 Left	0,000000
R (Bragg)/ %	9,48304

Occupancy, atomic fract. coordinates and Biso for Goetita-1008766

Atom	Wyck.	s.o.f.	x	y	z	Biso/ 10 ⁴ pm ²
FE1	4c	1,000000	0,355000	0,250000	0,453000	1,000000
O1	4c	1,000000	0,201000	0,250000	0,714000	1,000000
O2	4c	1,000000	0,052000	0,250000	0,192000	1,000000
H1	4a	0,500000	0,000000	0,000000	0,000000	1,000000

Relevant parameters of Gypsum-2300258

Structure and profile data	
Formula sum	Ca _{4,00} S _{4,00} O _{24,00} H _{16,00}
Formula mass/ g/mol	688,6720
Density (calculated)/ g/cm ³	2,2318
F(000)	352,0000
Weight fraction/ %	10(1)
Space group (No.)	C 1 2/c 1 (15)
Lattice parameters	
a/ Å	6,020697

b/ Å	15,398530
c/ Å	5,960994
alpha/ °	90
beta/ °	112,018600
gamma/ °	90
V/ 10 ⁶ pm ³	512,33430
Overall displacement parameter	0,000000
Extinction	0,000000
Flat Plate Absorption Correction	0,000000
Porosity	0,000000
Roughness	0,000000
Fitting mode	Structure Fit
U Left	5,000000
V Left	-1,000000
W Left	4,000000
Pref. orientation direction/ hkl	0,00 2,00 0,00
Pref. orientation parameter	0,647603
Asymmetry parameter 1	0,000000
Asymmetry parameter 2	0,000000
Peak shape	
parameter 1 Left	0,600000
parameter 2 Left	0,000000
parameter 3 Left	0,000000
R (Bragg)/ %	5,63435

Occupancy, atomic fract. coordinates and Biso for Gypsum-2300258

Atom	Wyck.	s.o.f.	x	y	z	Biso/ 10 ⁴ pm ²
CA1	4e	1,000000	0,000000	0,829000	0,250000	0,726000
S1	4e	1,000000	0,000000	0,327000	0,250000	0,715000
O1	8f	1,000000	0,198000	0,383000	0,413000	1,121000
O2	8f	1,000000	0,083000	0,273000	0,090000	1,180000
O3	8f	1,000000	0,207000	0,067000	0,076000	1,761000
H1	8f	1,000000	0,257000	0,090000	0,258000	2,745000
H2	8f	1,000000	0,243000	0,008000	0,087000	3,304000

Relevant parameters of Magnetita-9005839

Structure and profile data

Formula sum	Fe _{24,00} O _{32,00}
Formula mass/ g/mol	1852,3090
Density (calculated)/ g/cm ³	5,2345
F(000)	880,0000
Weight fraction/ %	49(1)
Space group (No.)	F d -3 m (227)
Lattice parameters	
a/ Å	8,375469
b/ Å	8,375469
c/ Å	8,375469
alpha/ °	90
beta/ °	90
gamma/ °	90
V/ 10 ⁶ pm ³	587,52650
Overall displacement parameter	0,000000
Extinction	0,000000
Flat Plate Absorption Correction	0,000000
Porosity	0,000000
Roughness	0,000000

Fitting mode	Structure Fit
U Left	0,1(5)
V Left	0,0(4)
W Left	0,2(1)
Pref. orientation direction/ hkl	0,00 0,00 1,00
Pref. orientation parameter	1,000000
Asymmetry parameter 1	0,000000
Asymmetry parameter 2	0,000000
Peak shape	
parameter 1 Left	0,600000
parameter 2 Left	0,000000
parameter 3 Left	0,000000
R (Bragg)/ %	5,80919

Occupancy, atomic fract. coordinates and Biso for Magnetita-9005839

Atom	Wyck.	s.o.f.	x	y	z	Biso/ 10 ⁴ pm ²
FE1	8b	1,000000	0,375000	0,375000	0,375000	0,910000
FE2	16c	1,000000	0,000000	0,000000	0,000000	1,170000
O1	32e	1,000000	0,246000	0,246000	0,246000	0,270000

Relevant parameters of KCl-165593

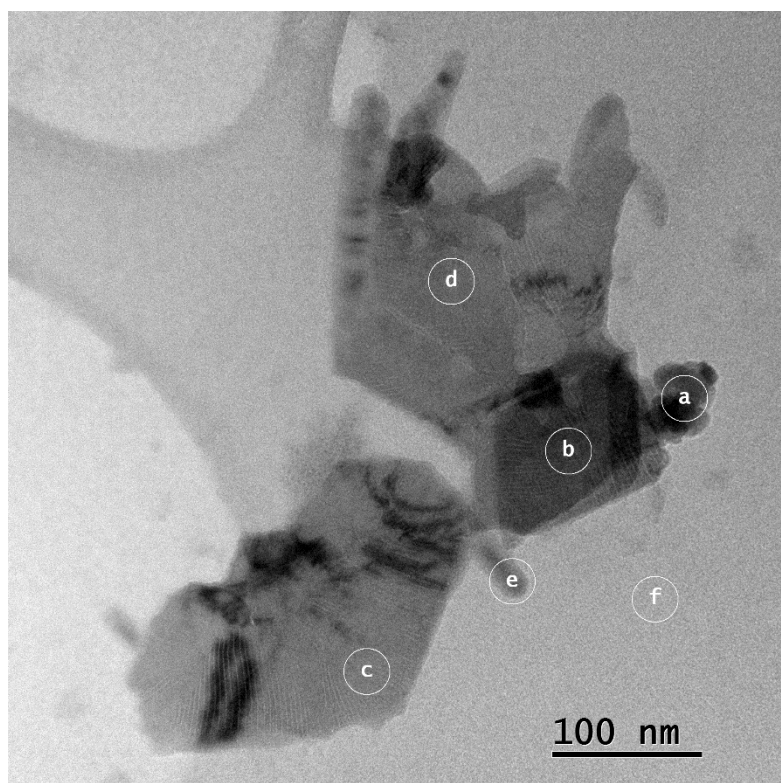
Structure and profile data	
Formula sum	K _{4,00} Cl _{4,00}
Formula mass/ g/mol	298,2052
Density (calculated)/ g/cm ³	1,9943
F(000)	144,0000
Weight fraction/ %	4,3(2)
Space group (No.)	F m -3 m (225)
Lattice parameters	
a/ Å	6,285000
b/ Å	6,285000
c/ Å	6,285000
alpha/ °	90
beta/ °	90
gamma/ °	90
V/ 10 ⁶ pm ³	248,26520
Overall displacement parameter	0,000000
Extinction	0,000000
Flat Plate Absorption Correction	0,000000
Porosity	0,000000
Roughness	0,000000
Fitting mode	Structure Fit
U Left	0,000000
V Left	0,000000
W Left	0,010000
Pref. orientation direction/ hkl	0,00 0,00 1,00
Pref. orientation parameter	1,000000
Asymmetry parameter 1	0,000000
Asymmetry parameter 2	0,000000
Peak shape	
parameter 1 Left	0,600000
parameter 2 Left	0,000000
parameter 3 Left	0,000000
R (Bragg)/ %	11,51899

Occupancy, atomic fract. coordinates and Biso for KCl-165593

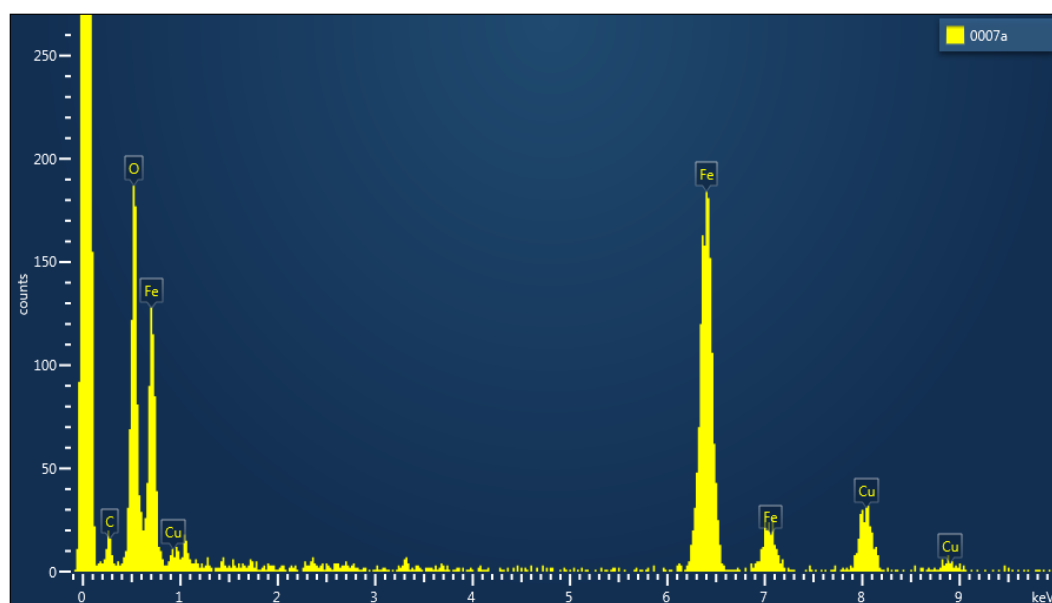
Atom	Wyck.	s.o.f.	x	y	z	Biso/ 10 ⁴ pm ²
K1	4a	1,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,007350
Cl1	4b	1,000000	0,500000	0,500000	0,500000	0,004660

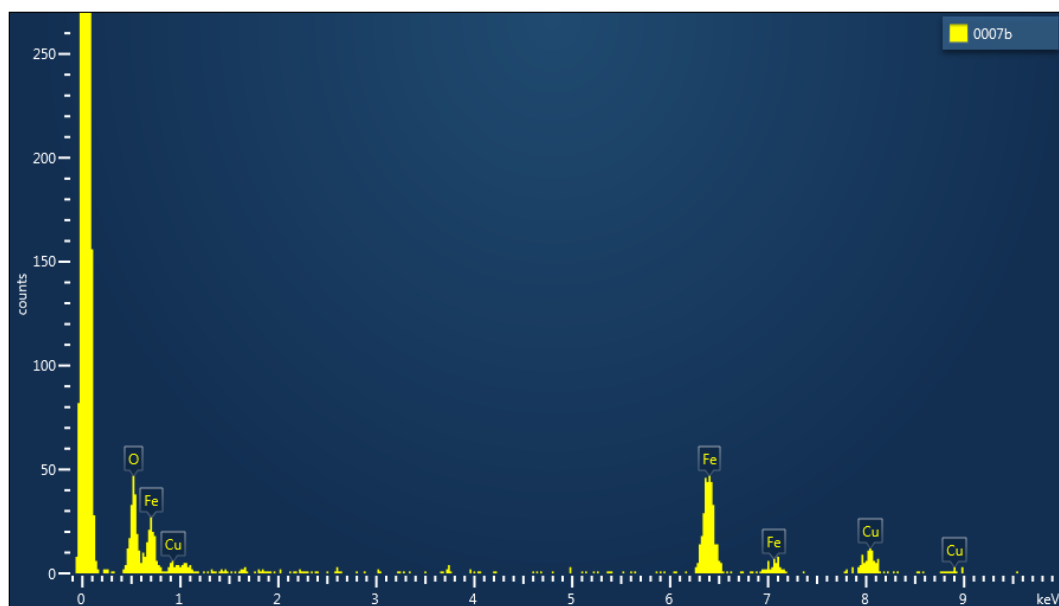
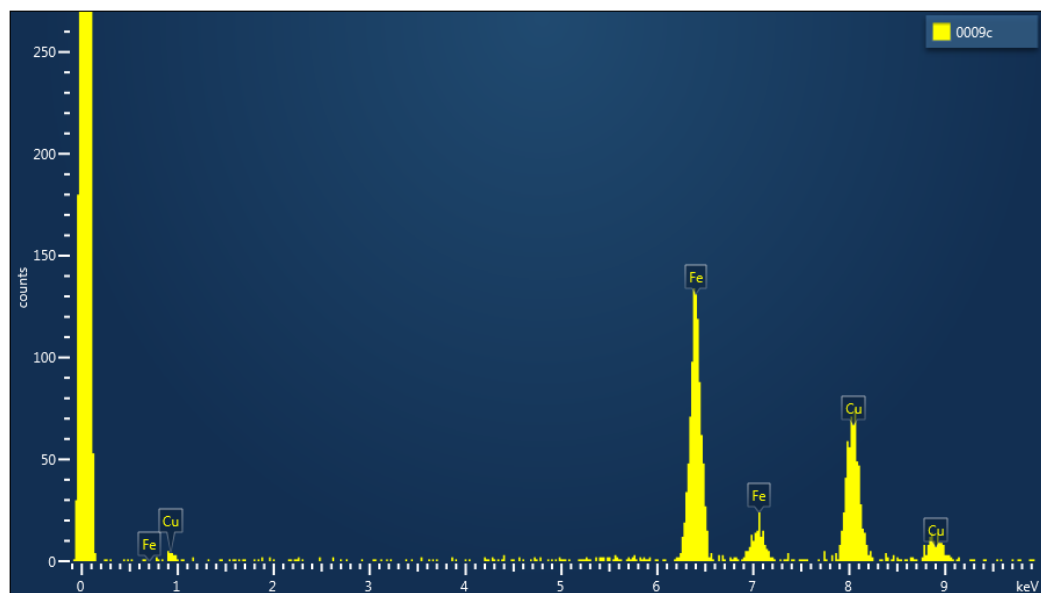
9. Apêndice B

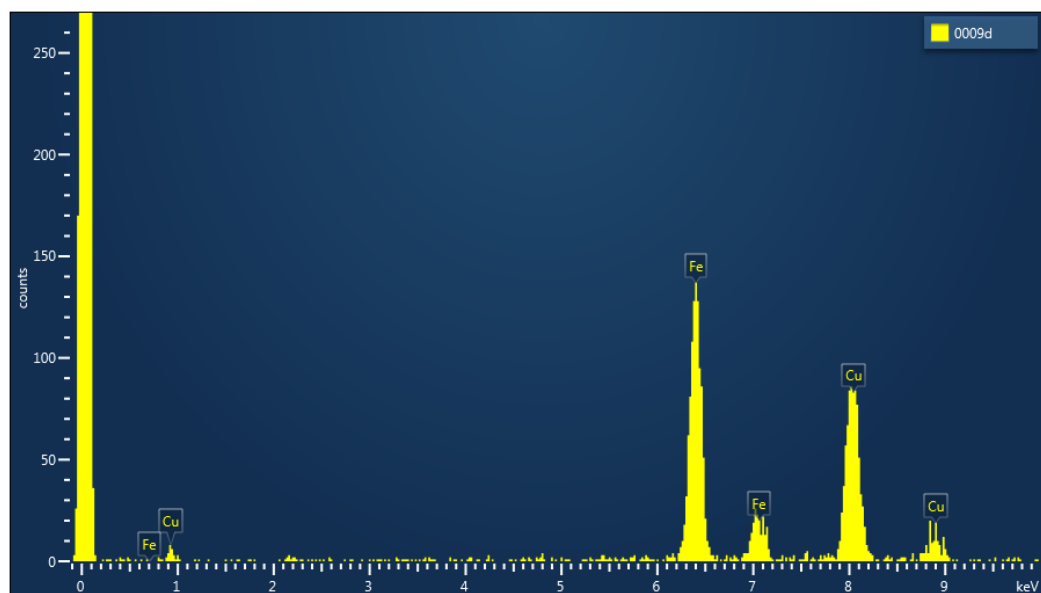
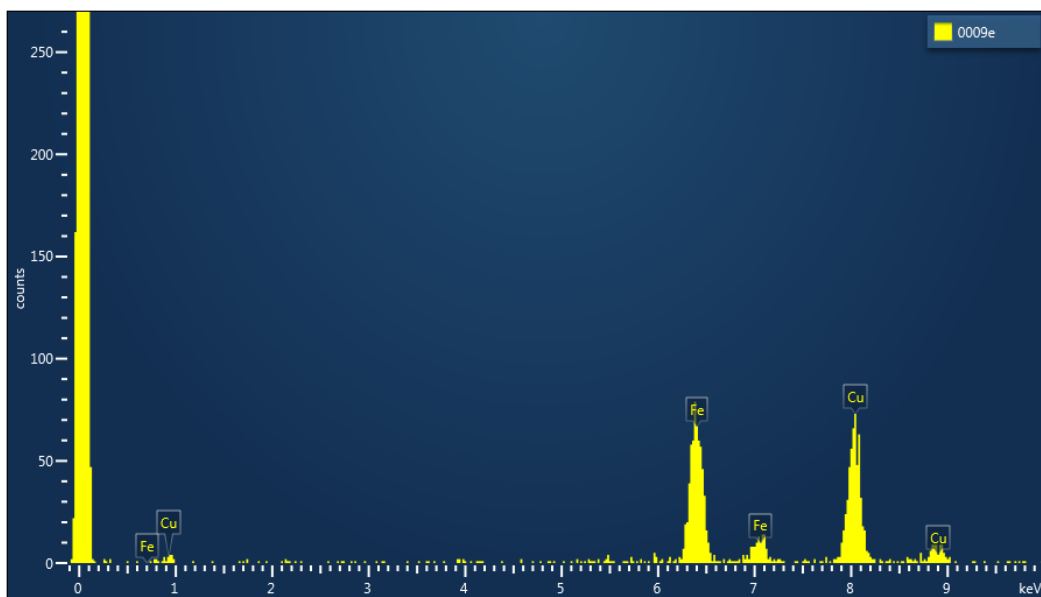
9.1 Gráficos de intensidade relativa de EDS-TEM dos pontos selecionados na imagem da amostra MGSCN



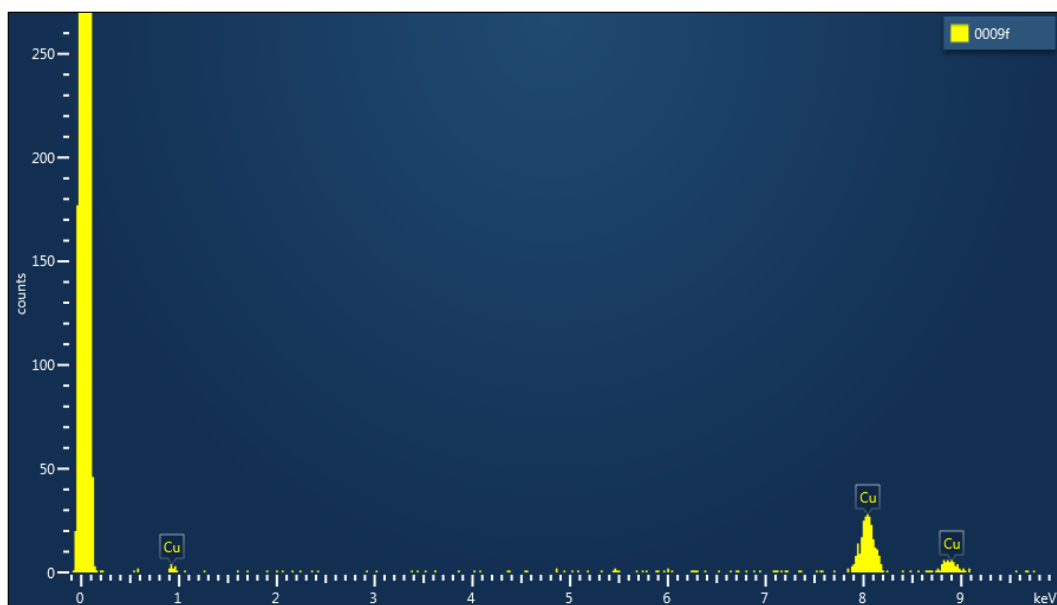
Ponto 'a'



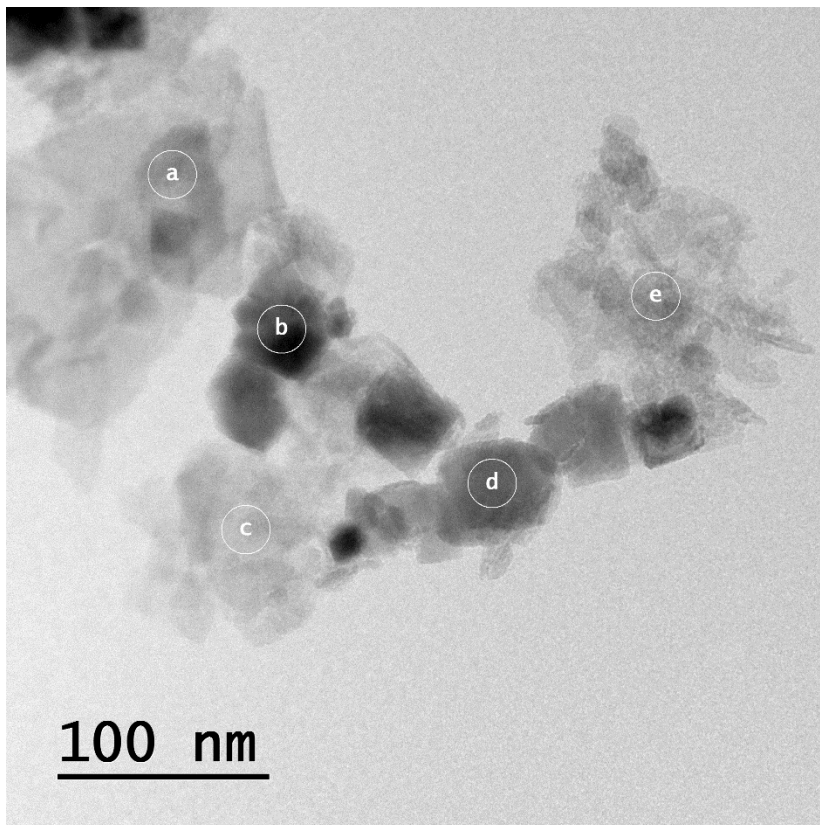
Ponto 'b'*Ponto 'c'*

Ponto 'd'*Ponto 'e'*

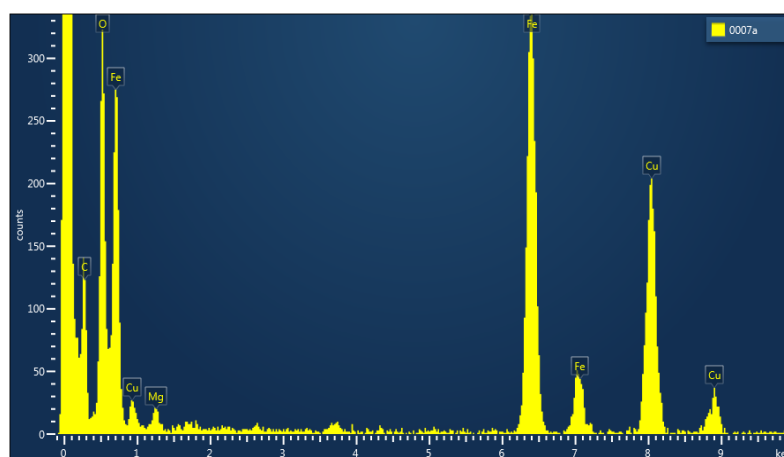
Ponto 'f' – Teste no anteparo de cobre.

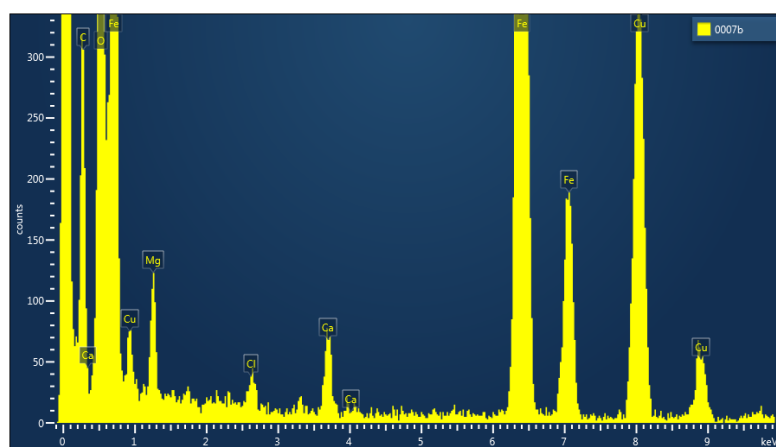
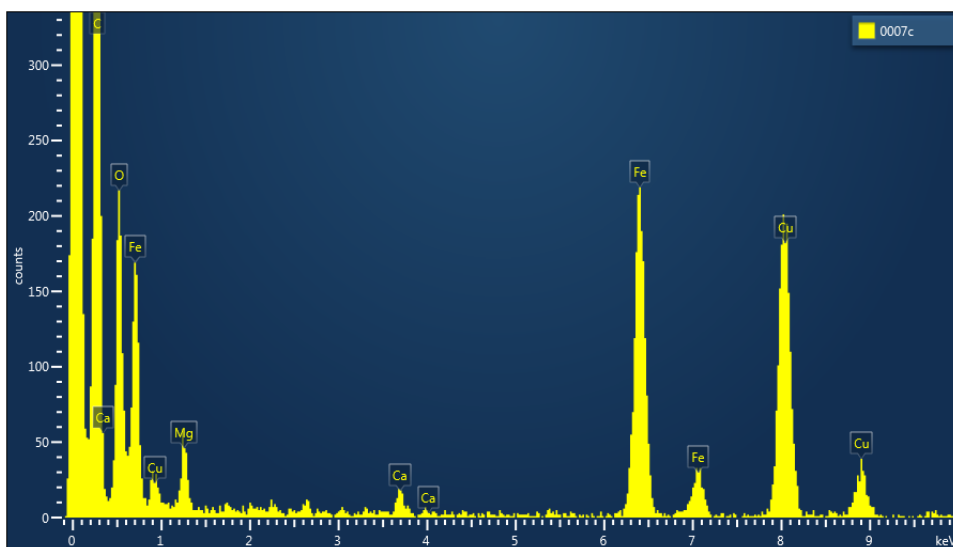


9.2 Gráficos de intensidade relativa de EDS-TEM dos pontos selecionados na imagem da amostra MG4SCN

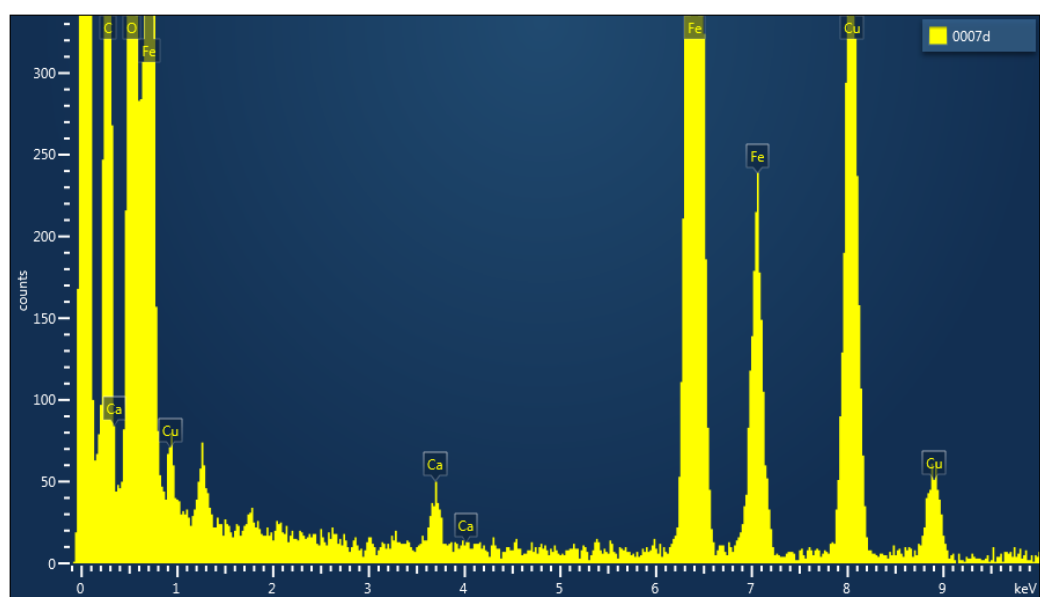


Ponto 'a'

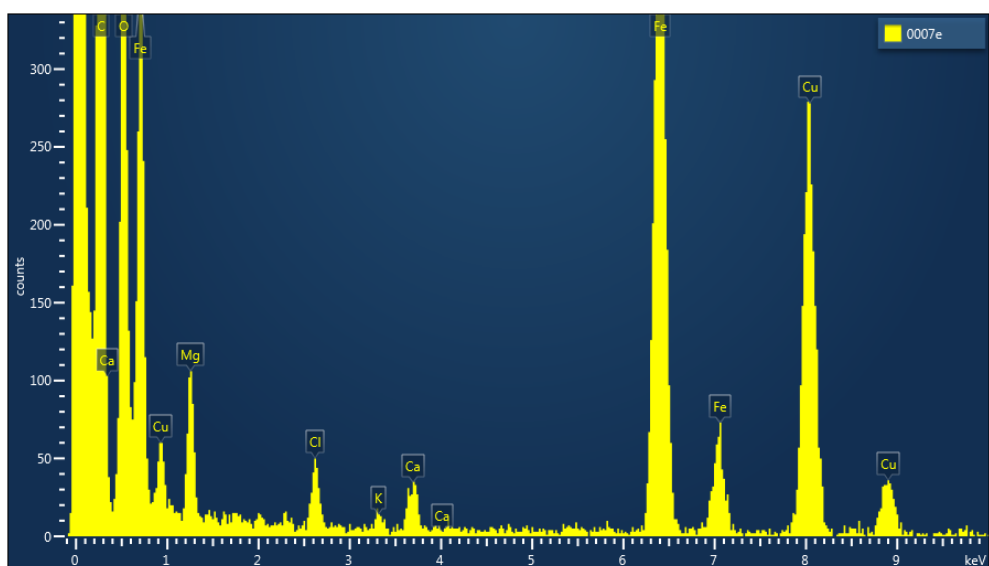


Ponto 'b'*Ponto 'c'*

Ponto 'd'



Ponto 'e'



10. Apêndice C

10.1 Dados de Fator de Separação de Langmuir (R_L) de das isotermas de adsorção de hexacianoferrato(II) em diferentes minerais.

Bentonita	Água destilada			Água do mar 4,0 Ga		
	Temperatura (°C)					
	30	45	60	30	45	60
C_{in} (mg L⁻¹)						
3683,5	0,038132	0,04484	0,056849	0,022602	0,025778	0,025827
3315,15	0,04219	0,049575	0,062769	0,02505	0,02856	0,028615
2946,8	0,047215	0,055428	0,070065	0,028093	0,032016	0,032077
2578,45	0,053599	0,062849	0,079281	0,031979	0,036423	0,036492
2210,1	0,061978	0,072564	0,091288	0,03711	0,042238	0,042317
1841,75	0,073463	0,085831	0,107582	0,044204	0,05026	0,050354
1473,4	0,090173	0,105035	0,130955	0,054652	0,062046	0,06216
1105,05	0,116722	0,135309	0,167304	0,071565	0,081052	0,081197
736,7	0,165428	0,190102	0,231584	0,103639	0,116842	0,117044
368,35	0,283892	0,319472	0,376074	0,187814	0,209237	0,20956
331,515	0,30579	0,3428	0,4011	0,204416	0,227203	0,227546
294,68	0,331349	0,369804	0,429694	0,224238	0,248545	0,24891
257,845	0,361569	0,401426	0,462677	0,248318	0,274312	0,2747
221,01	0,397855	0,438962	0,501145	0,278191	0,306039	0,306453
184,175	0,442237	0,484242	0,54659	0,316234	0,346064	0,346506
147,34	0,497764	0,539937	0,601099	0,366331	0,398135	0,398603
110,505	0,569237	0,610109	0,667684	0,435288	0,468652	0,469138
73,67	0,664676	0,701246	0,750858	0,536226	0,569523	0,570002
36,835	0,798565	0,824391	0,857703	0,698108	0,725728	0,726116
33,1515	0,814982	0,839127	0,870084	0,719839	0,746194	0,746563
29,468	0,832087	0,854399	0,882828	0,742967	0,767848	0,768195
25,7845	0,849927	0,870237	0,89595	0,767631	0,790796	0,791118
22,101	0,868547	0,886674	0,909469	0,793987	0,815158	0,815452
18,4175	0,888002	0,903744	0,923402	0,822219	0,841069	0,841329
14,734	0,908349	0,921483	0,937768	0,852532	0,868681	0,868903
11,0505	0,92965	0,939934	0,952588	0,885165	0,898167	0,898346
7,367	0,951974	0,959138	0,967885	0,920396	0,929726	0,929854
3,6835	0,975396	0,979143	0,98368	0,958548	0,963584	0,963652

C_{in} (mg L⁻¹)	Temperatura (°C)		
	30	45	30
3683,5	0,065918	0,099172	0,114237
3315,15	0,072709	0,10899	0,125339
2946,8	0,081061	0,120966	0,138831
2578,45	0,091581	0,135898	0,155578
2210,1	0,105238	0,155036	0,17692
1841,75	0,123683	0,180448	0,205049
1473,4	0,149966	0,215824	0,243813
1105,05	0,190435	0,268453	0,30065
736,7	0,260818	0,355025	0,392041
368,35	0,413729	0,524013	0,563261
331,515	0,439495	0,550201	0,588984
294,68	0,468684	0,579146	0,617169
257,845	0,502026	0,611305	0,648187
221,01	0,540475	0,647245	0,682489
184,175	0,585301	0,687675	0,720623
147,34	0,638237	0,733493	0,763271
110,505	0,701699	0,785851	0,811285
73,67	0,779175	0,84626	0,865744
36,835	0,875884	0,916729	0,928042
33,1515	0,886891	0,924427	0,934768
29,468	0,898179	0,932255	0,941593
25,7845	0,909758	0,940217	0,948518
22,101	0,92164	0,948316	0,955546
18,4175	0,933836	0,956556	0,962678
14,734	0,946359	0,96494	0,969918
11,0505	0,959222	0,973472	0,977267
7,367	0,97244	0,982157	0,984729
3,6835	0,986028	0,990998	0,992306

11. Apêndice D –

11.1 Adsorção de cianeto em vários minerais

A adsorção de cianeto em diferentes minerais foi realizada de acordo com o seguinte procedimento: 2,0 mL de solução aquosa de cianeto de 720 mg L^{-1} foram adicionados ao tubo Eppendorf contendo 20 mg de cada mineral. As suspensões resultantes foram mantidas sob agitação durante 24 h a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Depois disso, as amostras foram centrifugadas a 6000 rpm e o cianeto sobrenadante quantificado através de modificação do método descrito por Scoggins, que utiliza a formação do complexo de níquel com ligante cianeto (Scoggins, 1972). A solução reativa de níquel foi preparada utilizando uma concentração de cloreto de níquel $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e hidróxido de amônio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Soluções padrão de cianeto foram preparadas usando cianeto de potássio em concentrações de 0,25 a 600 mg L^{-1} . Para cada 1 mL de solução de cianeto, foram adicionados 5 mL da solução reativa de níquel e as soluções resultantes foram deixadas em repouso por 10 minutos. Após esse período, a absorvância das amostras foi medida no comprimento de onda de 267 nm, usando uma cubeta de quartzo de 1 cm. (Scoggins, 1972). Solução de cianeto de 720 mg L^{-1} foi preparada com água destilada, KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e água do mar 4,0 Ga. Os minerais foram utilizados de duas maneiras: sem modificação prévia e previamente lavados. Para a lavagem, os minerais foram preparados dispersando 500 mg de cada mineral em 500 mL de água ultrapura. As suspensões minerais foram mantidas sob agitação durante 4 h, lavadas três vezes com água ultrapura, filtradas e secas sob vácuo. A faixa de pH usada nos experimentos foi entre 4 e 10 e soluções de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foram usadas para ajustes de pH. Todos os resultados de adsorção estão dispostos nas Tabela D1 e D2. Adsorção significativa foi admitida como resultados de adsorção superiores a 2%.

Tabela D1 – Adsorção de cianeto em diferentes minerais

Mineral	Água destilada	KCl 0.10 mol L ⁻¹	Água do mar 4,0 Ga	FTIR-ATR banda cianeto / cm ⁻¹
Bentonita	1	1	1	2080
Ferrihidrita	0	0	0	-
Goethita	0	0	0	-
Hematita	0	0	0	-
Caulinita	0	0	0	-
Montmorillonita	1	1	1	2080
Olivina	0	0	0	-

Nenhuma adsorção significativa de cianeto no mineral (0); Adsorção significativa de cianeto em mineral (1).

Tabela D2 - Adsorção de cianeto em diferentes minerais após lavagem.

Mineral	Água destilada	KCl 0.10 mol L ⁻¹	Água do mar 4,0 Ga
Bentonita	0	0	0
Ferrihidrita	0	0	0
Goethita	0	0	0
Hematita	0	0	0
Caulinita	0	0	0
Montmorillonita	0	0	0
Olivina	0	0	0

Nenhuma adsorção significativa de cianeto no mineral (0); Adsorção significativa de cianeto em mineral (1).

Para todas as amostras, a alteração do pH não mostrou influência nos resultados. Em nenhuma amostra lavada de montmorillonita e bentonita, foram observadas alterações de cor de branco para azul claro, e nenhuma quantidade significativa de cianeto adsorvido foi medida. Por outro lado, todas as outras amostras não mostram nenhuma quantidade de cianeto adsorvido. FTIR-ATR foi realizado em todas as amostras de minerais filtrados após ensaios de adsorção de cianeto em busca de estiramento C≡N em torno de 2100 cm⁻¹ (Prampolini et al, 2014). Para montmorillonita e bentonita não lavada, a cor azul clara pode ser atribuída à formação do azul da Prússia devido à presença de Fe²⁺ e Fe³⁺ nas intercamadas do mineral. Os espectros de FTIR-ATR dessas amostras mostram uma pequena banda em 2080 cm⁻¹ atribuída ao alongamento da ligação C≡N. Após a lavagem, provavelmente uma grande quantidade de átomos de ferro foi extraída entre camadas minerais e nenhuma interação entre cianeto e superfície mineral pode ser visualizada.