



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

GIULIO WILGNER FERREIRA

**ADSORÇÃO DE TIOCIANATO EM FORSTERITA-91: UM
ESTUDO CINÉTICO E TERMODINÂMICO**

Londrina
2021

GIULIO WILGNER FERREIRA

**ADSORÇÃO DE TIOCIANATO EM FORSTERITA-91: UM
ESTUDO CINÉTICO E TERMODINÂMICO**

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

Orientador: Prof. Dr. Dimas Augusto Morozin Zaia.

Londrina
2021

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

Ferreira, Giulio Wilgner.

ADSORÇÃO DE TIOCIANATO EM FORSTERITA-91 UM ESTUDO CINÉTICO E TERMODINÂMICO / Giulio Wilgner Ferreira. - Londrina, 2021.
89 f.

Orientador: Dimas Augusto Morozin Zaia.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2021.
Inclui bibliografia.

1. Tiocianato - Tese. 2. Adsorção - Tese. 3. Olivina - Tese. 4. Forsterita-91 - 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

GIULIO WILGNER FERREIRA

**ADSORÇÃO DE TIOCIANATO EM FORSTERITA-91: UM
ESTUDO CINÉTICO E TERMODINÂMICO**

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

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Fabio Rodrigues
Universidade de São Paulo – USP

Profa. Dra. Maria Cristina Solci
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Londrina, 16 de abril de 2021.

DEDICATÓRIA

Dedico este estudo à minha família, em especial, à minha mãe Olivia e irmão Patrick.

Dedico também ao meu orientador Prof. Dr. Dimas Augusto Morozin Zaia, pela confiança, paciência, incentivo, amizade e excelente orientação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço o Prof. Dr. Dimas Augusto Morozin Zaia, pela orientação, paciência, carinho, dedicação, troca de experiências, pelos cafés no período da manhã e suas sábias palavras, sem suas orientações, incentivos, não teria conseguido realizar essa pesquisa.

Agradeço o Prof. Dr. Rafael Block Samulewski, pela co-orientação e diálogos sempre frutíferos e incentivadores e pela a boa vontade de sempre tirar as dúvidas.

Agradeço a Profa. Dra. Maria Cristina Solci, por participar da qualificação do trabalho, ajudando no desenvolvimento do trabalho final e a dedicação de ler a dissertação e contribuir para sua finalização.

Agradeço o Prof. Dr. Fabio Rodrigues, por aceitar o convite da banca de defesa, dedicando seu tempo para ler o trabalho e contribuindo sobre as discussões.

Agradeço o Prof. Dr. Roberto de Matos, pela contribuição na qualificação da dissertação, levantando novos pontos de vistas.

Agradeço ao departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina (UEL) e todos os professores que possibilitaram o desenvolvimento do trabalho.

Agradeço ao grupo de pesquisa (LQP) Laboratório de Química Prebiótica por toda amizade desenvolvida ao longo do desenvolvimento do trabalho, toda contribuição pessoal e científica.

Agradeço aos meus familiares, principalmente minha mãe Olivia e meu irmão Patrick. Agradeço aos meus amigos de infância Fernando e Pedro, por todo o incentivo e conselhos.

Agradeço a todas pessoas especiais em minha vida, principalmente Thyara Fortunato, por ser essa pessoa incrível e inspiradora.

Um ensaio sobre:

“Perguntas e respostas”

Não entendo. Isso é tão vasto que ultrapassa qualquer entender.

Entender é sempre limitado.

Mas não entender pode não ter fronteiras.

Sinto que sou muito mais completo quando não entendo.

Não entender, do modo como falo, é um dom.

Não entender, mas não como um simples estado de espírito.

Bom é ser inteligente e não entender.

É uma benção estranha, como ter loucura sem ser doido.

É um desinteresse manso, é uma doçura de burrice.

Só que de vez em quando vem a inquietação: quero entender um pouco.

Não demais, mas pelo menos entender que eu não entendo.

Clarice Lispector, Sabedoria é não entender

Texto do livro “A Descoberta do Mundo”, Rio de Janeiro: Editora Nova Fronteira, 1984.

FERREIRA, Giulio Wilgner. **Adsorção de tiocianato em forsterita-91**: um estudo cinético e termodinâmico. 2021. 88 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Londrina, Londrina, 2020.

RESUMO

Em 1951, John Desmond Bernal propôs que os minerais podem ter desempenhado um papel importante para a origem da vida devido à sua capacidade de pré-concentrar moléculas por adsorção, proteger contra a radiação ultravioleta, catalisar reações e a formação de polímeros. Embora muitas pesquisas tenham sido dedicadas ao estudo dos argilominerais, as olivinas fazem parte dos 60 minerais que contribuíram para a formação do planeta Terra. A olivina tem sido pouco estudada como adsorvente de biomoléculas. O íon tiocianato pode ter desempenhado importante papel como bloco construtor da origem da vida. O tiocianato também é um contaminante tóxico para os seres vivos, sendo encontrado geralmente em águas subterrâneas devido a processos industriais. Neste trabalho, foi estudada a adsorção de tiocianato em forsterita-91 utilizando três soluções, água ultrapura, água do mar-A 4.0 Ga (bilhões de anos) e água do mar-B 4.0 Ga (bilhões de anos). Os estudos de pH mostraram que a adsorção é significativa nas faixas de pHs neutra e básica, sendo que as soluções de água ultrapura e água do mar-A 4.0 Ga foram estatisticamente iguais. A adsorção de tiocianato dissolvido em água do mar-B 4.0 Ga apresentou menor valor, provavelmente devido alta concentração de Ca^{2+} do meio. Os dados de FT-IR indicam adsorção em todas as soluções testadas, pois observou-se o deslocamento da banda 2040 para 2070 cm^{-1} . Esta banda é característica do tiocianato; devido à ligação tripla do nitrogênio com o carbono, a densidade eletrônica é alta, tornado a banda sensível para interações químicas. A banda em 2070 cm^{-1} pode ser devido a formação do complexo Fe-SCN. Os espectros FT-IR do tiocianato dissolvido em água ultrapura ou mar-A 4.0 Ga ou mar-B 4.0 Ga apresentou as bandas característica da forsterita-91 e do tiocianato (416, 470, 501, 608, 746, 836, 885, 952, 982, 1619 e 2070 cm^{-1}). No entanto, FT-IR espectro a água mar-A 4.0 Ga mostrou também duas novas bandas em 1050 e 1070 cm^{-1} , indicando interação do sulfato com a superfície do mineral. Os dados de cinética de adsorção indicam melhores resultados para o modelo cinético de pseudo-primeira ordem. As isotermas de adsorção mostraram melhor ajuste para o modelo de Freundlich e de Langmuir-Freundlich; com o aumento da temperatura, o parâmetro n (heterogeneidade da superfície) do modelo Freundlich tende a zero, indicando homogeneidade da superfície. Os dados termodinâmicos obtidos através da modelagem de isoterma indicam que o processo de adsorção é favorável, sendo endotérmico e controlado pela entropia do sistema.

Palavras-chave: isoterma de adsorção; forsterita-91; adsorção de tiocianato.

FERREIRA, Giulio Wilgner. **Thiocyanate adsorption in forsterite-91**: Kinetic and thermodynamic study. 2020. 88 p. Dissertation (Master of Chemistry) – University of Londrina, Londrina, 2020.

ABSTRACT

In 1951 John Desmond Bernal suggested that minerals may have played an important role in the origin of life, because they pre-concentrated biomolecules from diluted solutions by adsorption, protected biomolecules against ultraviolet radiation, catalyzed the synthesis of biomolecules and biopolymers. It should be noted that clay minerals are the most studied minerals, however, olivine group is part of the 60 minerals, that formed the planet earth. Also, olivine group has received only limited attention for adsorption studies. The thiocyanate ion probably played an important role as a building block in the origin of life. Thiocyanate is also a toxic contaminant to living beings, and is commonly found in groundwater due to industrial processes. In this work, the adsorption of thiocyanate onto forsterite-91 was studied using ultrapure water, seawater-A 4.0 Ga (billion years) and seawater-B 4.0 Ga (billion years). The pH studies show significant adsorption of thiocyanate in the neutral and basic pH. The adsorption of thiocyanate in ultrapure water and seawater-A 4.0 Ga solutions were not statistically different from each other. Thiocyanate dissolved in seawater-B 4.0 Ga solution showed low adsorption, probably due to the high Ca^{2+} concentration of the medium. The FT-IR spectra indicate thiocyanate adsorption in all tested samples. It was observed the shift of the band at 2040 cm^{-1} to 2070 cm^{-1} and this band is due to the triple bond between nitrogen and carbon. Since the electronic density of thiocyanate is high, this band is sensitive to chemical interactions, the band at 2070 cm^{-1} could be due to the formation of a complex Fe-SCN. The FT-IR spectra of thiocyanate dissolved in ultra-pure water or seawater-A 4.0 Ga or seawater-B 4.0 Ga presented the characteristic bands of forsterite-91 and thiocyanate (416, 470, 501, 608, 746, 836, 885, 952, 982, 1619, and 2070 cm^{-1}). However, for seawater-A 4.0 Ga samples, two new bands were observed at 1050 and 1070 cm^{-1} due to sulfate interaction with olivine. The adsorption kinetics studies indicate better fit of results for the pseudo-first-order kinetic model. The adsorption isotherms showed better fit for Freundlich model and Langmuir-Freundlich model, with increasing temperature, the parameter n (surface heterogeneity) of Freundlich model tends to zero, indicating surface homogeneity. The thermodynamic data indicate that the adsorption process is favorable, and the adsorption process is endothermic and controlled by the entropy of the system.

Keywords: adsorption isotherm; forsterite-91; thiocyanate adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Aparelho utilizado por Miller para a síntese de aminoácidos: A- frasco com água aquecida a 80°C; B- tubo em U para evitar a circulação dos gases na direção oposta; C- condensador; D- eletrodos; E- balão de 5 L onde foram adicionados os gases metano, amônia e hidrogênio; F- torneira ligada ao sistema de vácuo para fazer os gases circularem; G- torneira para retirada de amostras.	20
Figura 2:	Representação da estrutura de olivina rica em ferro.....	24
Figura 3:	Representação esquemática dos seis tipos de isothermas de adsorção.	28
Figura 4:	Espectro de FTIR-ATR olivina pura.....	39
Figura 5:	Espectro de FTIR-ATR tiocianato puro.	40
Figura 6:	Adsorção de tiocianato em forsterita-91 variando pH.	41
Figura 7:	Mecanismo de dissolução da forsterita.	43
Figura 8:	FTIR-ATR adsorção do tiocianato e olivina em água ultrapura variando o pH.....	44
Figura 9:	FTIR-ATR adsorção do tiocianato e olivina em água do mar-A 4.0 Ga variando o pH	46
Figura 10:	FTIR-ATR adsorção do tiocianato e olivina em água do mar-B 4.0 Ga variando o pH.	48
Figura 11-1:	Espectros de Infravermelho na região de 400 a 1700 cm ⁻¹ das amostras de tiocianato de potássio, forsterita-91 e tiocianato adsorvido sobre a forsterita-91.	50
Figura 11-2:	Espectros de Infravermelho na região de 1700 a 4000 cm ⁻¹ das amostras de tiocianato de potássio, forsterita-91 e tiocianato adsorvido sobre a forsterita-91.	51
Figura 12-1:	Espectros de Infravermelho na região de 400 a 1700 cm ⁻¹ das amostras de tiocianato de potássio, forsterita-91 e tiocianato adsorvido sobre a forsterita-91.....	52
Figura 12-2:	Espectros de Infravermelho na região de 1700 a 4000 cm ⁻¹ das amostras de tiocianato de potássio, forsterita-91 e tiocianato adsorvido sobre a forsterita-91.....	53

Figura 13-1: Espectros de Infravermelho na região de 400 a 1700 cm^{-1} das amostras de tiocianato de potássio, forsterita-91 e tiocianato adsorvido sobre a forsterita-91.....	54
Figura 13-2: Espectros de Infravermelho na região de 1700 a 4000 cm^{-1} das amostras de tiocianato de potássio, forsterita-91 e tiocianato adsorvido sobre a forsterita-91.....	55
Figura 14-1: Espectros de Infravermelho na região de 400 a 1700 cm^{-1} das amostras de tiocianato de potássio, forsterita-91 e tiocianato adsorvido sobre a forsterita-91.	56
Figura 14-2: Espectros de Infravermelho na região de 1700 a 4000 cm^{-1} das amostras de tiocianato de potássio, forsterita-91 e tiocianato adsorvido sobre a forsterita-91.	57
Figura 15: Lambert-beer para adsorção de tiocianato em forsterita-91.....	58
Figura 16: Mecanismo de dissolução da forsterita para faixas de $\text{pH}<6$. (a) O magnésio na superfície reage com a água para formar $\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})}$ em solução. (b) íon H^+ no plano externo de Helmholtz reagem com tetraedros de silicato na superfície para formar $\text{HSiO}_4^{3-}_{(\text{aq})}$ em solução.....	59
Figura 17: Mecanismo de remoção de magnésio/ferro da superfície. (a) magnésio superficial + água antes da reação; (b) a quebra da ligação com a superfície, representada pela seta pontilhada, e a formação da ligação com a água; (c) o íon magnésio no plano externo de Helmholtz (isto é, em solução) e o excesso de carga na superfície após a reação.	60
Figura 18: Mecanismo de dissolução da forsterita para faixas de $\text{pH}>6$. (a) Os íons H^+ adsorvem primeiro na camada interna de Helmholtz em um sítio de silicato antes de reagir. (b) o magnésio na superfície reage com a água para formar $\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})}$ em solução. (c) o grupo silicato na superfície junto com um H^+ adsorvido reage para formar $\text{HSiO}_4^{3-}_{(\text{aq})}$ em solução.	61
Figura 19: Espectros de Raman na região de 200 a 3400 cm^{-1} da amostra de tiocianato de potássio.....	62
Figura 20: Espectros de Raman na região de 200 a 1200 cm^{-1} da amostra de forsterita-91.....	63

Figura 21:	Espectro de Raman da adsorção do tiocianato em forsterita-91 em água ultrapura variando o pH.....	64
Figura 22:	Espectro de Raman da adsorção do tiocianato em forsterita-91 em água do mar-B 4.0 Ga variando o pH.....	65
Figura 23:	Espectro de Raman da adsorção do tiocianato em forsterita-91 em água do mar-A 4.0 Ga variando o pH.....	66
Figura 24:	Cinética da adsorção de tiocianato de potássio em solução de água ultrapura e água do mar-A 4.0 Ga sobre forsterita-91.	68
Figura 25:	Isotermas de adsorção do tiocianato em solução água ultrapura sobre forsterita-91.	70
Figura 26:	Isotermas de adsorção do tiocianato em solução de água do mar-A 4.0 Ga sobre forsterita-91.	72
Figura 27:	Isotermas de adsorção do tiocianato em solução de água do mar-B 4.0 Ga sobre forsterita-91.....	74

LISTA DE TABELA

Tabela 1: Minerais identificados.	22
Tabela 2: Concentração da água do mar artificial	26
Tabela 3: Parâmetros cinéticos da adsorção de tiocianato sobre forsterita-91.	69
Tabela 4: Isotermas de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich da adsorção do tiocianato em solução de água ultrapura sobre forsterita – 91.	71
Tabela 5: Isoterma de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich da adsorção do tiocianato em solução de água do mar-A 4.0 Ga sobre forsterita – 91.	73
Tabela 6: Isoterma de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich da adsorção do tiocianato em solução de água do mar-B 4.0 Ga sobre forsterita – 91.	75
Tabela 7: Parâmetros termodinâmicos da adsorção de tiocianato em forsterita-91 em água ultrapura.	75
Tabela 8: Parâmetros termodinâmicos da adsorção de tiocianato em forsterita-91 em água do mar-A 4.0 Ga.	76
Tabela 9: Parâmetros termodinâmicos da adsorção de tiocianato em forsterita-91 na água do mar-B 4.0 Ga.	76

SÚMARIO

1.	INTRODUÇÃO	16
1.1	CONDIÇÕES PLANETÁRIAS E QUÍMICA PREBIÓTICA: ITERAÇÃO PARA CONVERGÊNCIA	17
1.1.1	Um Problema, Duas Abordagens e Muitos Cenários	17
1.2	IMPORTÂNCIA DO MINERAL PARA ORIGEM DA VIDA	21
1.3	OLIVINA	23
1.4	FORSTERITA-91	24
1.5	TIOCIANATO	25
1.5.1	Tiocianato Prebiótico	25
1.6	ÁGUA DO MAR ARTIFICIAL 4.0 Ga	25
1.7	TEORIA EVOLUTIVA DA ORIGEM DA VIDA BASEADA NA TERMODINÂMICA E CINÉTICA QUÍMICA	27
1.7.1	Isoterma de Adsorção	27
1.7.2	Cinética de Adsorção	29
1.7.3	Parâmetros Termodinâmicos	31
2.	OBJETIVOS	32
2.1	OBJETIVOS GERAIS	32
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	32
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1	MATERIAIS	33
3.1.1	Olivina	33
3.1.2	Tiocianato de Potássio	33
3.2	METODOLOGIA	33
3.2.1	Preparo de Água do mar-A Artificial 4.0 Ga	33
3.2.2	Preparo de Água do mar-B Artificial 4.0 Ga	33
3.2.3	Quantificação do Tiocianato	34
3.2.4	Estudo do Efeito do pH	34
3.2.5	Isoterma de Adsorção	34
3.2.6	Cinética	36
3.2.7	Espectroscopia de Infravermelho	36

4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
4.1	CARATERIZAÇÃO DA FORSTERITA-91 UTILIZANDO FTIR-ATR DE 400 A 4000 cm^{-1}	38
4.2	CARATERIZAÇÃO DO TIOCIANATO UTILIZANDO FTIR-ATR DE 400 A 4000 cm^{-1}	39
4.3	ADSORÇÃO DE TIOCIANATO EM OLIVINA EM DIFERENTES PH.....	41
4.4	ESTUDO DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE TIOCIANATO NA ADSORÇÃO EM FORSTERITA-91 UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	49
4.5	CARATERIZAÇÃO DO TIOCIANATO UTILIZANDO RAMAN DE 200 A 3400 cm^{-1}	62
4.6	CARATERIZAÇÃO DE FORSTERITA-91 UTILIZANDO RAMAN DE 200 A 1200 cm^{-1}	63
4.7	CARATERIZAÇÃO DA ADSORÇÃO DO TIOCIANATO EM FORSTERITA-91 UTILIZANDO RAMA DE 200 A 2200 cm^{-1}	63
4.8	CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	67
4.9	ISOTERMA.....	69
5.0	PARÂMETROS TERMODINÂMICOS.....	75
5.	CONCLUSÃO	77
	REFERÊNCIAS	78

1. INTRODUÇÃO

De acordo com o autor do livro *The Stardust Revolution* publicado (2012), estamos no meio da terceira revolução científica, a primeira é a de Copérnico, astrônomo, que afirmou que a terra se move em torno do sol e a segunda é a teoria da evolução de Darwin. Os autores defendem a visão de que a origem da vida pode ser rastreada estudando as próprias estrelas e meteoritos. (Berkowitz, 2012).

A evolução, o transporte e transformação das moléculas são monitorados, desde poeiras estelares (mais recentes medições do revolucionário telescópio Atacama Large Millimeter/submillimeter Array, comumente conhecido como ALMA) até a sua acumulação/incorporação em corpos menores do sistema solar, como asteroides e cometas. Esses objetos do sistema solar representam os corpos dos meteoritos encontrados até hoje na superfície da Terra. (HERBST; VAN DISHOECK, 2009, RUF; D'HENDECOURT; SCHMITT-KOPPLIN, 2018, VAN DISHOECK; HERBST; NEUFELD, 2013).

Em 1937 e 1940 foram detectadas as primeiras moléculas no espaço (CH e CN respectivamente), a descoberta foi surpreendente devido as “condições inóspitas”, como baixa temperatura (10-100 K), pressões próximas a zero e intensa radiação ionizante. (ARUMAINAYAGAM, et. Al, 2019).

Existem muitos mecanismos viáveis para a síntese do tiocianato, utilizando o cianeto como precursor. O cianeto é uma das moléculas mais abundantes nas atmosferas de estrelas de carbono, bem como em cometas. Algumas hipóteses defendem a ideia de que a terra primitiva foi bombardeada por numerosos asteroides; além disso, o cianeto, pode ter sido produzido fotoquimicamente na atmosfera, ejetado de vulcões ou fontes hidrotermais submarinas, tornando-o altamente possível na terra primitiva. (SHALAYEL, et. al, 2018, SCHILKE; MENTEN, 2003).

O mineral olivina faz parte do bloco construtor da terra. Neste trabalho, exploramos os mecanismos de adsorção do tiocianato em olivina em condições de química prebiótica, com ênfase nos fundamentos da termodinâmica e cinética química.

1.1 Condições planetárias e química prebiótica: Iteração para convergência

1.1.1 Um problema, duas abordagens e muitos cenários

A evolução da vida é um grande enigma, desde os primórdios o homem se questiona sobre a origem do mundo que o cerca. Afinal de onde venho e para onde vou? A questão da evolução da vida na terra e em outras partes do universo sempre foi tão desafiadora quanto a questão da evolução do próprio universo.

Para responder essa complexa pergunta existem diversas hipóteses, que abrangem desde o senso comum até a mais sofisticada filosofia. Muitas gerações de pensadores passaram séculos estudando para tentar encontrar uma explicação plausível para a origem da vida. A comunidade científica se satisfez por muitos séculos com a hipótese da geração espontânea, entretanto no início do século XX foi desenvolvida por Oparin e Haldane a hipótese, retomando parte da teoria da geração espontânea que havia sido abandonada.

Uns dos primeiros filósofos a questionar a origem da vida foi Aristóteles, que defendia a teoria da geração espontânea, isto é, o surgimento de seres vivos totalmente formados a partir de matéria inanimada. Essa ideia era tão aceita que alguns pesquisadores desenvolviam “receitas” para criar vida, como é o caso do médico Johann Baptista van Helmont que propôs uma “receita” para produção de camundongos. O método consistia em colocar roupas suadas em um recipiente e cobrir com trigo, e após três semanas ocorreria a geração de camundongos adultos e totalmente formado. Alguns elementos da teoria são desconcertantes, principalmente a metafísica e a biologia em questão, levando a questões de como pode ter surgido a consciência nos primeiros seres vivos e quando surgiu. (PERETÓ, 2012, TIRARD, 2017, ZAIA, 2003).

Os experimentos realizados para comprovar a geração espontânea em meados do século XIX estavam contaminados por micro-organismos carregados por correntes de ar. Francesco Redi realizou experimentos com carne de cobra, com o intuito de investigar se a vida era criada através da decomposição dessa matéria orgânica ou se os experimentos estavam contaminados. Para testar a hipótese ele colocou em dois recipientes pedaços de carne semelhantes, o primeiro recipiente ele fechou e o segundo deixou em contato com atmosfera ambiente. No recipiente aberto observou-se larvas e micro-organismo, no recipiente fechado não foi observado nada apenas moscas em volta do frasco. Esse experimento colocou em dúvida a teoria da

geração espontânea. Louis Pasteur e John Tyndall realizaram uma série de experimentos, o mais conhecido é o experimento que Pasteur utiliza três balões e em cada balão coloca a mesma quantidade de matéria orgânica. O primeiro balão é fechado evitando qualquer contato com o ar externo, o segundo balão tem seu “pescoço” alongado e curvado, e o terceiro balão é deixado aberto. Pasteur observou-se em poucos dias que apenas o terceiro balão havia “vida”, micro-organismo. Como no segundo e no primeiro não houve vestígio de “vida” pressupôs que os micro-organismos eram carregados pelo ar. Logo a comunidade científica abandonou a ideia da geração espontânea e chegou à conclusão que para haver vida depende de seu semelhante. (WEIß, 2017, ZAIA, 2003).

A questão da origem da vida ficou congelada até 1929, quando Haldane e Oparin publicaram suas contribuições científicas intitulando *The Origin of Life*. Vale ressaltar que ambos não tinham conhecimento do trabalho um do outro. Nos anos que antecederam as publicações de Haldane e Oparin a ciência progredia nos estudos da morfologia e reações que ocorriam no interior das células, a complexidade que apresentava uma simples bactéria levaram os cientistas a se questionarem se a origem da vida era passível de estudos. No entanto Haldane e Oparin chamaram a atenção para o fato de que, mesmo a velha ideia de geração espontânea tivesse sido abandonada no século 19, ainda era possível aceitar que esse processo evolutivo ocorreu no passado. (FRY, 2006, TIRARD, 2017).

Os trabalhos dissertaram sobre os possíveis cenários da origem da vida na Terra, cujos elementos comuns vieram a ser conhecidos posteriormente como a hipótese Oparin-Haldane. A hipótese se apoiou firmemente na origem das espécies de Charles Darwin, publicada em 1859, concentrando assim sua atenção na Terra primordial. Embora o trabalho de Darwin não discutisse explicitamente o surgimento da vida, o conceito da evolução darwiniana levou à pergunta que desafiava a lógica de Pasteur: como surgiu a primeira vida? (Browne, 2007, FRY, 2006, MCNICHOL, 2008).

A descrição da hipótese inicia após o resfriamento da Terra, quando desenvolveu uma crosta sólida e a água havia se condensada. Segundos Oparin-Haldane, as condições primitivas, consistia em uma atmosfera, os raios ultravioletas chegavam com facilidade até a crosta terrestre, que por sua vez recebiam muitos meteoros e asteroides e as atividades vulcânicas ainda eram intensas (liberando os

gases na atmosfera, como metano, amônia, hidrogênio e vapor d'água) e chovia de forma excessiva e com muitas descargas elétricas. (Wickramasinghe, 2014)

A incidência de luz ultravioleta e descargas elétricas, que atuam sobre uma mistura gasosa de água, dióxido de carbono e amônia, pode sintetizar uma grande variedade de substâncias orgânicas, em destaque os fragmentos de proteínas. Haldane acreditava que após as moléculas orgânicas serem sintetizadas, essas se acumulavam nos oceanos primitivos até alcançassem a consistência da “sopa diluída quente”. Essa metáfora da sopa é amplamente utilizada na literatura, provavelmente as moléculas orgânicas reagiriam entre si, formando cada vez mais moléculas complexas. Então para proteger as moléculas orgânicas das intensas radiações ultravioletas, pode-se ter sido formado as primeiras células (coacervados). (BURGESS; MOLENAAR, 2007, GINTIS, 2007, WICKRAMASINGHE, 2009),

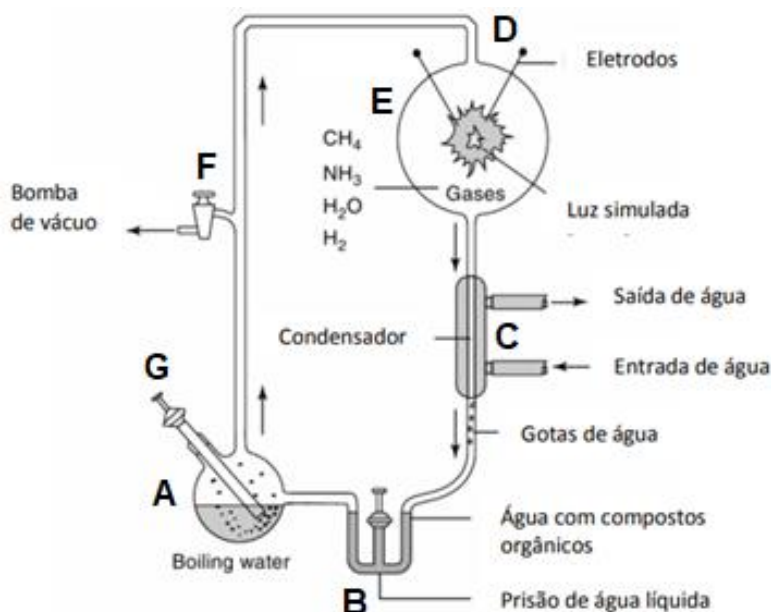
Até o momento foi apresentado a abordagem da vida ter se originado no próprio planeta Terra, entretanto em 1865 o físico alemão Hermann E. Richter propôs a teoria da panspermia, que considera a possibilidade de a vida ter chegado ao planeta Terra transportada por meteoritos. (GINSBURG; LINGAM; LOEB, 2018)

A palavra panspermia é grega e sua tradução literal significa “sementes em todos os lugares”. A metáfora “semente em todos lugares” se remete a micro-organismo ou moléculas orgânicas que podem se propagar por todo universo em um corpo estelar. Desta forma a hipótese da panspermia sustenta que a vida microbiana está presente no espaço ou em corpos como cometas ou asteroides, e pode ser entregue com segurança aos planetas e iniciar a vida. (PARRILLI; et. al, 2011, WICKRAMASINGHE; WALLIS; WALLIS, 2013)

No entanto, o processo de iniciar a vida primitiva e, assim, iniciar a evolução neodarwiniana permanece firmemente ligado à Terra em todas as variantes modernas da teoria da “sopa primordial”.

Miller em 1952 foi o primeiro a testar a hipótese da sopa prebiótica. O experimento ficou reconhecido como a primeira síntese abiótica eficiente de compostos orgânicos sob condições primitivas simuladas da Terra no contexto de origem da vida. Miller utilizou um equipamento engenhoso (figura 1) para simular as condições primitivas, a mistura de gases redutores usada por Miller era na época considerada representativa da atmosfera terrestre primitiva. (BADA, 2013, TURSE; et. Al, 2013).

Figura 1: Aparelho utilizado por Miller para a síntese de aminoácidos: A- frasco com água aquecida a 80°C; B- tubo em U para evitar a circulação dos gases na direção oposta; C- condensador; D- eletrodos; E- balão de 5 L onde foram adicionados os gases metano, amônia e hidrogênio; F- torneira ligada ao sistema de vácuo para fazer os gases circularem; G- torneira para retirada de amostras.



Fonte: Adaptado de JOHNSON; et. Al, 2008.

O resultado do experimento, após algumas semanas Miller obteve uma solução de cor marrom, presença de alguns aminoácidos, como glicina, α -alanina e β -alanina. Miller iniciou o que conhecemos atualmente como química prebiótica. (BADA 2013, TURSE; et. Al, 2013)

A química prebiótica estuda as reações químicas em diversos cenários prebióticos que poderiam ter contribuído para o surgimento da vida em nosso planeta.

1.2 Importância do mineral para origem da vida

Nos tópicos anteriores foram demonstrados a importância das reações em soluções e fases aquosa, entretanto a fase sólida pode ter desempenhado um papel importante. O físico Irlandês John Desmond Bernal propôs que as superfícies sólidas podem ter contribuído para o surgimento da vida desempenhando funções como adsorções para concentrar as moléculas, facilitarem as reações de condensação, polimerização, síntese prebiótica e catálises. (BERNAL, 1951), (BRACK, 2013, ZAIA, 2004).

Um das hipóteses mais aceitas para a “evolução mineral” começa cerca de 4.6 Ga (4.6 bilhões de anos), quando o planeta Terra não tinha uma crosta sólida devido a altas temperaturas, aos poucos, foi se resfriando e iniciando a cristalização dos minerais. Os minerais mais pesados foram preferencialmente para o núcleo da Terra, enquanto os elementos mais leves constituíram os minerais e as rochas da crosta terrestre. (BRACK, 2013, RIMOLA; SODUPE; UGLIENGO, 2007).

Muitos dos minerais encontrados hoje certamente estavam presentes na superfície da Terra primitiva, sendo destacados na tabela 1. Vários sulfetos, principalmente os de Fe e Ni, eram onipresentes, se não abundantes, juntamente com ligas e fosfetos de Fe-Ni meteorológicos, embora a abundância dessas últimas categorias possa ter sido limitada a uma concentração mais baixa no estado de equilíbrio devido à sua labilidade. Minerais de feldspato, olivina, rutilo, hidróxidos e zeólitos também estariam prontamente disponíveis e, portanto, são razoavelmente invocados na origem dos cenários de vida. (MASON-JONES; SCHMÜCKER; KUZUYAKOV, 2018, MACKAY, 2007).

Tabela 1: Minerais identificados.

Tipo de rocha	Possíveis protólitos	Minerais principais	Minerais secundários
Rochas volcânicas	Komatiite, anfibolito, rocha ultrafágica	Olivina, clinopiroxênio, granada, ortopiroxênio, biotita, clorita, anfibólio.	Serpentina, antigorita, magnetita, talco, magnesita, epidoto, flogopita, cianita, cromita, rutilo, ilmenita, sulfetos, dolomita, calcita, k-feldspato, plagioclásio, cordierita, apatita
Minerais com Ferro	BIF, chert ferruginoso	Quartzo, magnetita, anfibólio	Clinopiroxênio, ortopiroxênio, olivina, granada, clorita, tremolita, calcita, magnesita, hematita, goethita, apatita, sulfos, zircão, grafite
Xisto (metapelita)	Xisto ferruginoso, mudstone, silstone, argilita	Quartzo, biotita, anfibólio, granada, clorita	Moscovita, silimanita, cianita, estauroilita, andaluzita, cordierita, plagioclase, epidoto, microclina, clinozoisita, turmalina, magnetita, ilmenita, rutilo, grafite, sulfetos, zircão.
Quartzito	Chert, arenito	Quartzo, anfibólio	Magnetita, clinopiroxênio, ortopiroxênio, biotita, clorita, epidoto, plagioclase, zircão, fuchsite, hematita, sulfetos, carbonato
Rochas de silicato de cálcio e metacarbono	Contato metassomático, edifício hidrotérmico	Quartzo, siderita, dolomita, calcita, anquerita, magnesita, magnetita	Clinopiroxênio, ortopiroxênio, olivina, anfibólio, granada, flogopita, biotita, feldspato, moscovita, clorita, epidoto, fuchsite, apatita, hematita, sulfetos, grafite

Fonte: Adaptado (II; SCOTT; HILL; LESZCZYNSKI; SAHAI; HAZEN, 2012).

Minerais de silicato são os blocos de construção dos planetas terrestres. Dentro de uma ampla variedade de minerais de silicato, a olivina é o mineral predominante no manto superior da Terra e nos meios interestelares no espaço. Conseqüentemente, a olivina desempenha um papel fundamental na definição das propriedades e na influência dos processos físico-químicos do interior dos planetas terrestres. O conhecimento das propriedades físicas e químicas da olivina é de grande interesse geofísico e astrofísico, devido ao seu papel em muitos processos importantes. (HAZEN, 2008).

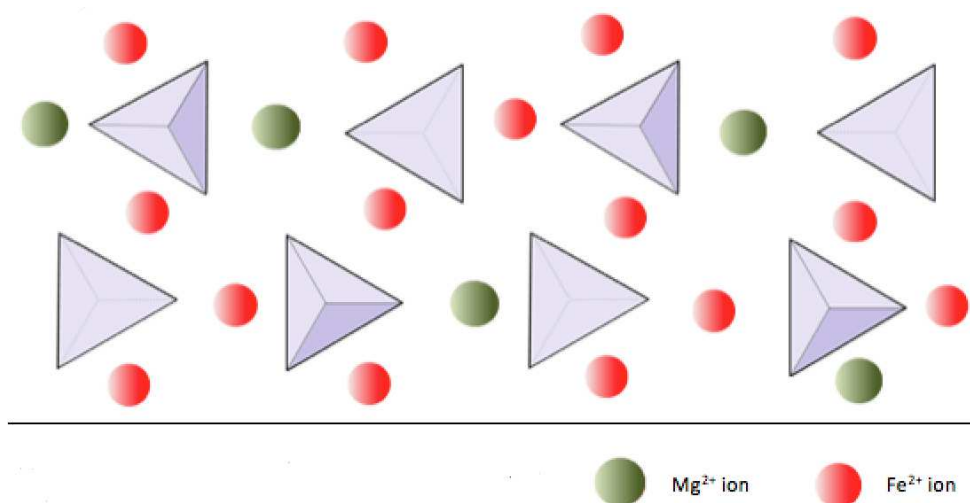
1.3 Olivina

As olivinas são um importante grupo de minerais formadores de rocha. São silicatos com a fórmula geral $(Mg_xFe_{2-x})SiO_4$. As olivinas ricas em magnésio são abundantes em rochas ígneas e acredita-se que sejam os constituintes mais abundantes do manto superior da Terra. A olivina também ocorre em rochas metamórficas de alta temperatura, basaltos lunares e alguns meteoritos. (PAMATO; NESTOLA; NOVELLA; SMYTH; PASQUAL; GATTA; ALVARO; SECCO, 2019).

As olivinas mais abundantes variam entre a forsterita (Mg_2SiO_4) até a faialita (Fe_2SiO_4). O nome forsterita é restrito às espécies com no máximo 10% de ferro substituindo o magnésio e a faialita é restrita a espécies com não mais do que 10% de magnésio substituindo o ferro. As composições intermediárias a esses membros finais da série são identificadas por FoFay, que é uma expressão da porcentagem molar de cada composto, desta forma a razão Fe/Mg pode variar entre dois extremos, recebendo nome de forsterita e faialita respectivamente. A olivina na forma de forsterita, ou seja, rica em magnésio é mais abundante na crosta terrestre e no espaço. Portanto, a interação desses minerais primários como ambiente da Terra primitiva (atmosfera, luz e água) é uma questão importante para a química prebiótica. Também deve ser destacado que existem poucos estudos sobre química prebiótica utilizando este mineral. (LEEuw, et. al, 2010, STIMPFL, et. al, 2006).

Os minerais do grupo das olivinas apresentam forma cristalizada ortorrômbica, e sua estrutura consistindo em tetraedros de SiO_4 independentes ligados por cátions divalentes por ligações iônicas (Figura 2). Desta forma as camadas do mineral de olivina consistem em octaedros reticulados por tetraedros de SiO_4 independentes, existindo dois sítios octaédricos simetricamente não equivalente, M1 e M2. (LEEuw, et. al, 2010), (STIMPFL, et. al, 2006).

Figura 2: Representação da estrutura de olivina rica em ferro.



Fonte: Adaptado (STIMPFL; WALKER; DRAKE; LEEUW; DEYMIER, 2006)

1.4 Forsterita-91

A forsterite-91 é uma forma de olivina rica em magnésio (91% de magnésio e 9% de ferro). A forsterita dissolve-se em soluções ácidas e alcalinas, de forma geral a dissolução da forsterita é representada na equação 1.



A dissolução da forsterita é controlada pela quebra das ligações octaédricas do metal divalente (M^{2+}) com oxigênio dos silicatos, liberando dessa forma os tetraedros de SiO_4^{4-} ao meio aquoso. Um levantamento da literatura sugere que os principais fatores que influenciam as taxas de dissolução da forsterita são, pH e temperatura. (CRUNDWELL, 2014)

Muitos trabalhos recentes mostram que a dissolução da forsterita muda de acordo com o pH. O ponto de virada no mecanismo de dissolução é aproximadamente em pH 6 ou 7, os estudos propõem que a razão para a mudança no mecanismo de reação é que o H^+ precisa ser posicionado no plano interno de Helmholtz para ser eficaz em valores de pH acima de 6. A mudança de mecanismo prevê uma mudança na diferença de potencial interfacial, essa mudança é verificada por medições do potencial zeta, que reflete a mudança prevista no potencial de superfície em um pH de aproximadamente 6. (CRUNDWELL, 2014)

1.5 Tiocianato

1.5.1 Tiocianato prebiótico

O tiocianato pode ter desempenhado um papel importante na química prebiótica, devido sua ligação direta com síntese de moléculas como aminoácidos, purinas e pirimidinas, este também pode ter sido utilizado para catalisar polimerização de pirofosfato, como demonstram algumas simulações prebióticas. O tiocianato já foi detectado em diversos ambientes como por exemplo, cometas, asteroides, poeira estelar, ambientes terrestres com grande semelhança às condições prebióticas como a depressão Atlantis II (, encontrada no Mar Vermelho. (Kumar et al, 2011)

O íon tiocianato pode ter sido sintetizado a partir da reação entre HCN e H₂S, que eram abundantes na Terra primitiva ou através da reação entre íons cianeto e enxofre elementar. Alguns experimentos envolvendo tiocianato e formaldeído na presença de descargas elétricas, formaram produtos como glicina, cistina e cisteína. (Zaia et, al. 2020)

1.6 Água do mar artificial 4.0 Ga

A origem dos oceanos ainda é uma questão aberta na ciência, não se sabe ao certo como se formou. Estudos indicam que o oceano pode ter cerca de 4,6 Ga (bilhões de anos) e existem basicamente três fontes possíveis para ter originado oceano no planeta Terra. Poderia ter (1) separado das rochas que constituem a maior parte da terra; (2) chegou como parte de um verniz de acréscimo tardio de meteoritos ricos em água, semelhante aos condritos carbonáceos que vemos hoje; ou (3) chegaram como parte de um verniz de acréscimo tardio de planetesimais gelados, isto é, cometas. (IZAWA et, al., 2010)

A composição química do oceano primitivo é uma incógnita difícil de ser respondida, desta forma os estudos de meteoritos auxiliam nas propostas de composições químicas do oceano primitivo. A tabela 2 apresenta algumas composições possíveis de água do mar com o decorrer do tempo. (ZAIA, 2012).

Tabela 2: Concentração das Água do Mar artificial

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

Ga = 1 bilhão de anos (Giga anos).

Fonte: Izawa et, al. (2010)

A composição química da água do mar variou com o passar do tempo, na tabela 2 a atual água do mar apresenta concentração elevada de NaCl, entretanto, no oceano primordial a composição química provavelmente era totalmente diferente. A composição química citada na tabela 2 referentes ao período de 3,2 Ga para água superficial e hidrotermal é derivado de estudos de minerais de 3,2 Ga.

A composição citada na tabela referente ao período prebiótico é devido estudos realizados em meteoros encontrados no Lago Tagish, no (Canadá) detectaram grandes quantidades de Ca²⁺, Mg²⁺ e SO₄²⁻ e em menor quantidade foram detectados Na⁺ e Cl⁻. Desta forma, provavelmente Ca²⁺, Mg²⁺ estiveram presentes em altas concentrações nos primeiros oceanos da Terra prebiótica. (IZAWA et, al., 2010)

Desta forma o presente trabalho utilizou-se duas soluções representativa de água do mar artificial 4.0 Ga. A água do mar-A 4.0 Ga e a água do mar-B 4.0 Ga, a água do mar 4.0 Ga apresenta a composição citada na tabela 2 diluído em 1 litro de água ultrapura. A água do mar artificial-B 4.0 Ga apresenta a seguinte composição MgCl₂ (0,950 g), CaCl₂.2H₂O (29,400 g), KCl (1,490 g), NaCl (1,170 g) e diluída em 1 L de água ultrapura. (ZAIA; ZAIA, 2020)

1.7 Teoria evolutiva da origem da vida baseada na termodinâmica e cinética química

A hipótese da origem da vida é marcada por importantes questionamentos. Gene primeiro ou metabolismo primeiro? Panspermia ou origem terrestre? Origens autotróficas ou origens heterotróficas?

No século XIX grandes nomes como Maxwell, Boltzmann, Max Planck, Clausius e Josiah Willard Gibbs, entre outros “aprimoraram” a segunda lei da termodinâmica, com a formulação da mecânica estatística. A teoria da evolução de Darwin foi proposta na mesma época, poderiam juntas serem consideradas os dois avanços científicos da época.

Os fatos que chamam atenção nas duas teorias é que abordam as mudanças materiais, principalmente no mundo físico-química e a segunda no mundo biológico. Em primeiro momento é difícil identificar a convergência das teorias ou fazerem coabitarem confortavelmente, pois a segunda lei da termodinâmica trata da transformação da energia, tanto nos seres vivos quanto nós não vivos, parece se distanciar cada vez mais do pensamento darwiniano.

Desta forma, pode-se considerar a termodinâmica como uma força motriz da evolução e do desenvolvimento da vida. Nesse tópico vai serão apresentados alguns dos argumentos termodinâmicos fundamentais que podem ter auxiliados nas explicações da origem da vida.

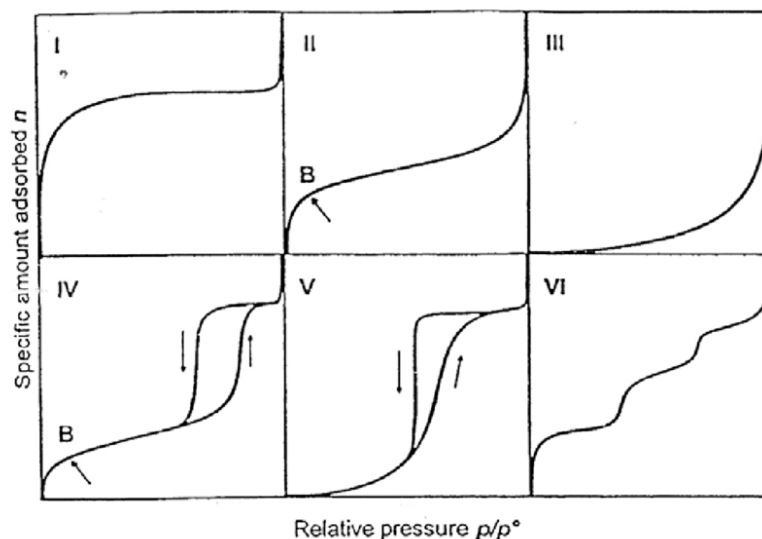
1.7.1 Isoterma de adsorção

Isoterma de adsorção é uma curva que expressa a variação da quantidade de adsorbato adsorvido pela superfície do adsorvente com a mudança de pressão ou concentração em temperatura constante.

O formato da curva pode variar para cada tipo de isoterma, as isotermas vão tentar descrever o fenômeno de adsorção, a figura 3 exemplifica algumas isotermas possíveis. Cada tipo da figura 3 representa um processo de adsorção distinto que depende basicamente das propriedades físicas e químicas do adsorbato e do adsorvente. A variação de propriedades físicas como tamanho de poros, quantidades de poros, área superfície e propriedades químicas como pH, interações de cargas ou ligações químicas formada entre adsorvente e adsorbato, essas propriedades que determina o perfil da isoterma, por sua vez pode ser associada a uma isoterma de

adsorção, comumente utilizando os modelos de Langmuir e Freundlich. (MOHANTY; PAL, 2017).

Figura 3: Representação esquemática dos seis tipos de isotermas de adsorção.



Adaptado: (MOHANTY; PAL, 2017)

Existem vários métodos de representar matematicamente as isotermas de adsorção, com diferentes modelos usados para descrever o processo de adsorção. Os modelos utilizados nesse trabalho são de Langmuir, Freundlich e o Langmuir-Freundlich.

A isoterma de Langmuir é a mais conhecida na literatura, modelo utiliza três pressupostos a superfície do adsorvato é homogênea, as moléculas não interagem e o preenchimento da superfície ocorre apenas na monocamada. No equilíbrio dinâmico tem-se a equação 2. (ATKNIS e PAULA, 2012).



No processo de adsorção tem-se a variação do grau de recobrimento (θ) por unidade de tempo ($\frac{d\theta}{dt}$). Langmuir concluiu que a velocidade de adsorção é proporcional à concentração parcial da espécie e ao número de sítios de adsorção livre $N(1-\theta)$, podendo desta forma escrever a equação 3. (ATKNIS e PAULA, 2012).

$$v_{ad} = \frac{d\theta_{abs}}{dt} = k_a C_0 N (1 - \theta) \quad (3)$$

O processo inverso da adsorção é conhecido como dessorção. A velocidade de dessorção é proporcional a constante de dessorção (k_d), número de sítios ativos e ao grau de recobrimento, representado na equação 4. No equilíbrio a soma da velocidade de adsorção e velocidade de dessorção é igual a zero, possibilitando escrever a equação 5. (ATKNIS e PAULA, 2012).

$$v_{de} = \frac{d\theta_{de}}{dt} = k_d N \theta \quad (4)$$

$$k_a C_0 N (1 - \theta) = k_d = N \theta \quad (5)$$

O modelo de adsorção proposto por Freundlich segue parcialmente a teoria de Langmuir, atribuindo um fator de heterogeneidade da superfície, entretanto sua teoria não descreve sobre a capacidade adsorção máxima. (ATKNIS e PAULA, 2012).

A isoterma Langmuir-Freundlich é um híbrido entre as duas teorias, onde é inserido um valor n , cujo significado é dizer que o modelo segue a isoterma de Langmuir ($n=1$) ou a isoterma de Freundlich ($n=0$).

1.7.2 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é o estudo da velocidade da transferência de massa do adsorbato para o adsorvente no tempo. O estudo da cinética química inclui o monitoramento cuidadoso das condições experimentais que influenciam a velocidade das interações químicas e, portanto, ajudam a atingir o equilíbrio dentro de um período específico. (ATKNIS e PAULA, 2012).

Estudos cinéticos com a ajuda de modelos matemáticos apropriados produzem informações sobre o possível mecanismo de adsorção. A cinética de adsorção é estudada utilizando os modelos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e intra partícula. (Nethaji, Sivasamy e Mandal, 2012).

Os resultados experimentais obtidos de uma reação química podem descrever um mecanismo cinético. A cinética química depende da ordem de reação e da molecularidade. A ordem de reação está relacionada com os dados experimentais

da cinética química, sendo este um conceito macroscópico já a molecularidade é uma abordagem microscópica e relaciona-se ao número de moléculas que participam da reação química. (ATKNIS e PAULA, 2012).

As reações químicas de primeira ordem são aquelas que dependem unicamente da concentração de umas das espécies envolvida na reação. A equação química 6 abaixo demonstra um sistema de reação. (ATKNIS e PAULA, 2012).



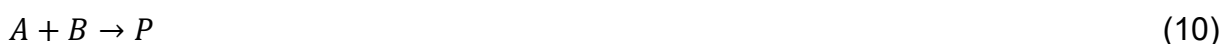
Observa-se para formação de P a espécie A deve ser consumida, ou seja, variar ao longo do tempo e essa variação se associa a constante cinética k_1 . A equação 7 representa a variação da concentração da espécie A . (ATKNIS e PAULA, 2012)

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \quad (7)$$

Integrando a equação 7 em relação ao tempo, sendo o limite inferior zero e o limite superior t e a concentração de inicial $[A]_i$ até final $[A]_f$ obtém-se a equação 8.

$$\ln[A]_f = \ln[A]_i - k_1 t \quad (8)$$

Para as reações de segunda ordem pode-se considerar dois mecanismos básicos como demonstra a equação 9 e 10. A equação de segunda ordem geralmente é utilizada para descrever fenômeno de quimissorção, enquanto que a pseudo-primeira ordem é geralmente utilizada para descrever a fisissorção (ATKNIS e PAULA, 2012).



A equação 9 é a mais utilizada na literatura para adsorção, desta forma utilizou-se para descrever o processo de variação da concentração da espécie A em

relação ao tempo, observa-se agora que a constante de cinética química é k_2 . Escrevendo a equação cinética tem-se a equação 11. (ATKNIS e PAULA, 2012).

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_2[A]^2 \quad (11)$$

Integrando em relação ao tempo com intervalo inferior de zero e superior de t e intervalo inferior de concentração inicial e intervalo superior de concentração final, tem-se a equação 12. (ATKNIS e PAULA, 2012).

$$\frac{1}{[A]_f} - \frac{1}{[A]_i} = k_2 t \quad (12)$$

1.7.3 Parâmetros termodinâmicos

A temperatura é um fator que pode afetar as interações entre adsorvente e adsorbato. A mudança de energia de Gibbs (ΔG) é um importante parâmetro termodinâmico, de um processo com a ajuda do qual se pode descrever se o processo é espontâneo ou não. Para $\Delta G < 0$, o processo é espontâneo e se $\Delta G > 0$, o processo não é espontâneo. O parâmetro termodinâmico de adsorção da energia de Gibbs, está relacionado à entalpia (ΔH) e a entropia (ΔS). A entalpia positiva indica que o processo é endotérmico, a entalpia negativa indica que o processo é exotérmico. A entropia positiva indica que a desordem do sistema está aumentando e a entropia negativa indica que desordem do sistema está diminuindo. (ATKNIS e PAULA, 2012).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Estudar os mecanismos de interação do tiocianato com a olivina, utilizando dados de termodinâmica, cinética química e espectroscopia no infravermelho.

2.2 Objetivos Específicos

- Verificar o efeito do pH no processo de adsorção do tiocianato na olivina;
- Analisar o efeito dos solventes água ultrapura e água do mar-A 4.0 Ga e água do mar-B 4.0 Ga na adsorção do tiocianato na olivina;
- Analisar os parâmetros termodinâmicos e cinéticos da adsorção do tiocianato na olivina;
- Investigar a interação do tiocianato na olivina utilizando espectroscopia no infravermelho.

3. Materiais e métodos.

3.1 Materiais

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico P.A.

3.1.1 Olivina

O mineral de olivina foi obtido da Noruega. A amostra de olivina foi moída no almofariz de ágata de forma suave, após o processo o material passou por uma peneira de 53 mesh e armazenado. O material foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho.

3.1.2 Tiocianato de potássio

O reagente de tiocianato de potássio foi obtido da empresa CAAL (Casa Americana de Artigos para Laboratórios) da cidade de São Paulo – São Paulo.

3.2 Metodologia

3.2.1 Preparo de água do mar artificial-A 4.0 Ga

O preparo da água do mar artificial-A 4.0 Ga foi realizado segundo a metodologia proposta por Zaia através da adição das seguintes quantidades dos respectivos sais: Na_2SO_4 (0,271 g), $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,500 g), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2,50 g), KBr (0,050 g), K_2SO_4 (0,400 g), MgSO_4 (15,00 g), a sequência de adição dos sais deve ser seguida como aparece no texto e diluída em 1 L de água ultrapura (ZAIA, 2012).

3.2.2 Preparo de água do mar artificial-B 4.0 Ga

A água do mar artificial-B 4.0 Ga foi preparada de acordo com a concentração de íons descrita por Zaia e Zaia através da adição das seguintes quantidades dos respectivos sais: MgCl_2 (0,950 g), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (29,400 g), KCl (1,490 g), NaCl (1,170 g) e diluída em 1 L de água ultrapura (SAMULEWSKI, et. al, 2021)

3.2.3 Quantificação do tiocianato

O tiocianato foi quantificado adequando a metodologia descrita por Martins (2005). Solubilizou-se 2,410 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em solução de HNO_3 (v:v) 10%, formando uma solução de $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ ($17,9 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$). O sal de cloreto férrico solubilizado, ao complexar com o tiocianato forma uma solução de cor vermelha com absorvância máxima em 460 nm. Pipetou-se 1,0 mL do analito e transferiu-se para um tubo de ensaio. Adicionou-se 2 mL da solução de $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ e diluiu em 7 mL de água ultrapura. Deixou-se em repouso por 5 minutos e realizou-se a leitura em 460 nm no espectrofotômetro UV-Vis ThermoSpectronicGenesys2. A concentração de tiocianato adsorvido foi calculado pela equação 13. (MARTINS, 2005).

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

$$\text{Sendo que } C_{\text{solução}} = \left[(C_{\text{inicial}}) \left(\frac{\text{Abs}_{\text{amostra}}}{\text{Abs}_{\text{inicial}}} \right) \right].$$

3.2.4 Estudo do efeito do pH

Para o estudo do efeito do pH foram colocados em tubos cônico Falcon de 15 mL aproximadamente 70 mg de olivina e depois foram adicionados 10 mL de solução de tiocianato de potássio com concentração de $720 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Foram preparadas quatro soluções, uma de água ultrapura, água do mar-A 4.0 Ga, KCl (0,1 molar) e água do mar-B 4.0 Ga o pH foram ajustados para 4,00, 5,00, 6,00, 7,00, 8,00 e 9,00 pela adição de ácido clorídrico ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) ou hidróxido de sódio ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Os experimentos foram realizados em quadruplicada e o sobrenadante foi utilizado para quantificação do tiocianato.

3.2.5 Isoterma de adsorção

Para a obtenção das isotermas de adsorção foram colocados cerca de 10 mg de olivina em tubos de reação Eppendorf (1,5 mL) e foram adicionados 1,0 mL das soluções de tiocianato de potássio nas concentrações 300, 250, 200, 150, 100, 75,

50, 25, 10, 5,0 e 2,0 mg L⁻¹. Foram utilizadas soluções de água ultrapura e água do mar-A 4.0 Ga. Para solução de água do mar-B 4.0 Ga foram utilizadas concentrações de 8, 20, 40, 100, 200, 300, 400, 600, 800, 1000, 1400 e 1600 mg/L. Os pH das soluções foram ajustados para 7,00 com soluções de hidróxido de sódio (0,10 mol L⁻¹) ou ácido clorídrico (0,10 mol L⁻¹). Os tubos foram colocados para agitar durante 24 horas, nas temperaturas de 25, 30, 35, 40 e 45 °C. Após os tubos foram centrifugados a 9000 rpm por 15 minutos. Os experimentos foram realizados em quadruplicata. O sobrenadante foi utilizado para a determinação do tiocianato.

Os resultados da adsorção de tiocianato em olivina foram associados a modelos de isotermas não lineares de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich.

O modelo de isoterma de Langmuir é descrito pela a equação 14.

$$\theta = \frac{K_{eq}q_{max}C}{(1+C)} \quad (14)$$

Sendo C (mg L⁻¹) a concentração de equilíbrio, ou seja, a concentração de tiocianato na solução após atingir o equilíbrio de adsorção θ (mg g⁻¹) é a concentração de tiocianato adsorvido pela olivina (diferença entre a concentração da solução inicial e após atingir o equilíbrio), q_{max} (mg g⁻¹) é o limite teórico de tiocianato adsorvido em olivina, K_{eq} (L mg⁻¹) é constante de equilíbrio (adsorvente-adsorvente).

O modelo de isoterma de Freundlich é descrito pela a equação 15.

$$\theta = K_f C^n \quad (15)$$

Sendo C (mg L⁻¹) a concentração da solução após o equilíbrio, θ (mg g⁻¹) é a concentração de tiocianato adsorvido na olivina (diferença entre a concentração inicial e a concentração após o equilíbrio), K_f e n são constantes empíricas.

O modelo de isoterma de Langmuir-Freundlich é descrito pela a equação 16.

$$\theta = \frac{q_{max}(KC)^n}{1+(KC)^n} \quad (16)$$

Onde C (mg L⁻¹) é concentração de tiocianato em solução após o equilíbrio, θ (mg g⁻¹) é a concentração de tiocianato adsorvido na olivina (diferença entre a concentração inicial de tiocianato e a concentração após o equilíbrio), q_{max} (mg g⁻¹) é a capacidade teórica de adsorção de tiocianato na olivina, K e n são constantes empíricas.

A energia livre de Gibbs é descrita pela equação 17.

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (17)$$

Onde K_c ($L g^{-1}$) é a constante de equilíbrio, R é a constante universal dos gases ($J mol^{-1} K^{-1}$) e T é a temperatura (K).

A entropia e a entalpia são descritas pela equação e Van't Hoff equação 18.

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (18)$$

Onde ΔS ($J mol^{-1} K^{-1}$) é a entropia e ΔH ($J mol^{-1}$) é a entalpia.

3.2.6 Cinética

A cinética de adsorção do tiocianato na olivina foi realizada empregando 60 mg de olivina adicionados tubos falcon de 15 mL e 10 mL de solução de tiocianato de $720 mg L^{-1}$. Foram utilizadas soluções de água ultrapura e água do mar 4.0 Ga e o pH ajustado para 7,00 com hidróxido de sódio ou ácido clorídrico ($0,10 mol L^{-1}$). Os tubos falcon foram agitados por 0,02, 0,17, 0,50, 1,00, 2,50, 5,00, 8,00, 12,00, 15,00, 20,00, 24,00, 48,00, 72,00 e 96,00 horas. Os experimentos foram realizados em quadruplicada e temperatura de $25^\circ C$. Após os tubos foram centrifugados a 9000 rpm por 15 minutos. O sobrenadante foi utilizado para a determinação do tiocianato.

O modelo de pseudo-primeira ordem é descrito pela a equação 19.

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (19)$$

Onde k_1 (min^{-1}) é a constante de cinética química, q_e é a quantidade de tiocianato adsorvido ($mg g^{-1}$) na concentração de equilíbrio e q_t é a quantidade adsorvida ($mg g^{-1}$) no tempo t (minutos).

O modelo de pseudo-segunda ordem é descrito pela a equação 20.

$$q_t = \frac{(k_2 q_e^2 t)}{1 + k_2 q_e t} \quad (20)$$

Onde k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) é a constante de cinética química, q_e é a quantidade de tiocianato adsorvido (mg g^{-1}) na concentração de equilíbrio e q_t é a quantidade adsorvida (mg g^{-1}) em tempo t (minutos).

O modelo de Elovich é descrito pela a equação 21.

$$q_t = \frac{\log(1+\alpha\beta t)}{\beta} \quad (21)$$

Onde β (g mg^{-1}) é a constante de dessorção, α é a taxa inicial de adsorção ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) e q_t é a quantidade adsorvida (mg g^{-1}) no tempo t (minutos).

O modelo de difusão intrapartícula é descrito pela a equação 22.

$$q_t = k_3 t^{1/2} + C \quad (22)$$

Onde k_3 ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$) é a constante da taxa de difusão intrapartícula e q_t é a quantidade adsorvida (mg g^{-1}) no tempo t (minutos).

O modelo de Boyd é dado pela equação 23.

$$B_t = -0,4977 - \ln \left[1 - \left(\frac{q_t}{q_e} \right) \right] \quad (23)$$

Onde B_t é uma função da razão das capacidades de adsorção variando no tempo t e no equilíbrio.

3.2.7 Espectroscopia de infravermelho

O sobrenadante das amostras foi retirado, e a fase sólida foram liofilizadas e analisadas em ATR-FTIR. Os espectros foram obtidos com uma resolução de 4 cm^{-1} na faixa de $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ no espectrômetro Bruker-Vertex 70 equipado com acessório ATR com cristal Ge 45° .

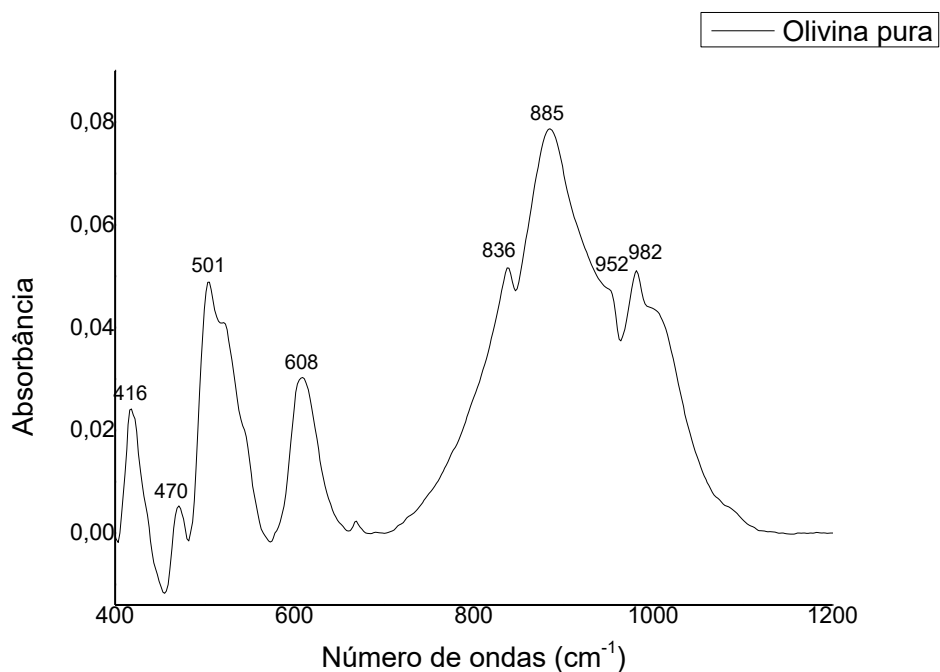
4 Resultado e discussão

4.1 Caracterização da Forsterita-91 utilizando FTIR-ATR de 400 a 4000cm⁻¹.

A forsterita-91 é um mineral nesossilicato (formalmente não contendo ligações Si-O-Si). O silício é ligado a quatro oxigênio formando a geometria tetraédrica, os oxigênios que se encontram nos vértices da molécula formam ligação iônica com os metais divalentes (Mg²⁺ e Fe²⁺) formando um octaédrico. Como era esperado o espectro de infravermelho da olivina apresentado na Figura 4 não tem bandas entre 1080 e 1160 cm⁻¹ que são característicos de ligações Si-O-Si. (BALAN; INGRIN; DELATTRE; KOVÁCS; BLANCHARD, 2011).

De acordo com a Figura 4, o espectro de infravermelho exibiu bandas em 416, 470, 501, 608, 836, 885, 952 e 982 cm⁻¹. As bandas estão relacionadas à rede de silicato. As bandas 836, 885, 952 e 982 cm⁻¹ são devido a vibração de alongamento assimétrico da ligação Si-O nas pontes tetraédricas. As bandas 608, 501 e 470 cm⁻¹ estão relacionadas a flexão assimétrica da ligação Si-O nas pontes tetraédricas. A banda de 416 cm⁻¹ é atribuída ao movimento de translação do tetraédrico em relação a uns dos cátions bivalentes. (HAMILTON, 2010; SOUZA et al., 2013)

Figura 4: Espectro de FTIR-ATR olivina pura

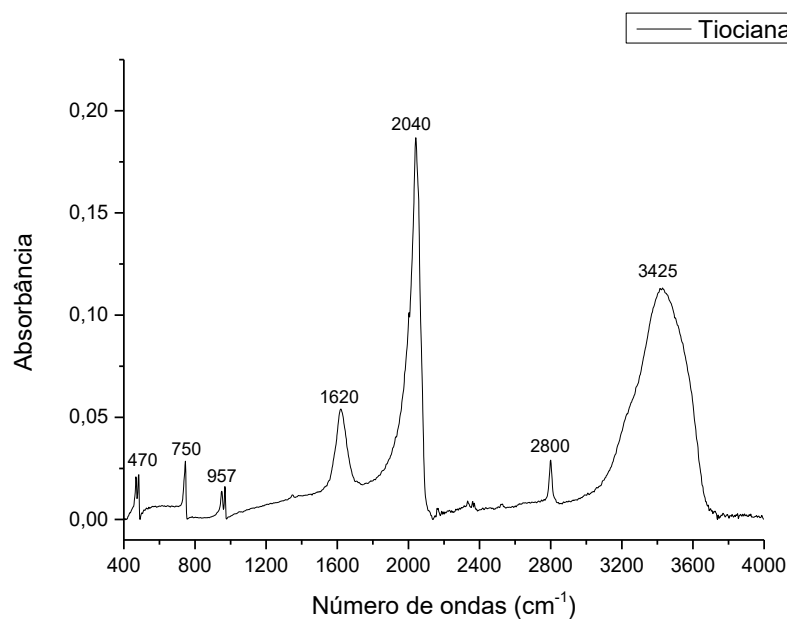


As proporções de Mg e Fe em amostras de olivina determinam o deslocamento das bandas 416, 470, 501, 608, 836, 885, 952 e 982 cm^{-1} , que estão relacionadas ao agrupamento de silicato, a identificação das bandas relacionadas ao Mg e o Fe são pequenas para qualquer identificação. (SOUZA et al., 2013).

4.2 Caracterização do tiocianato utilizando FTIR-ATR de 400 a 4000 cm^{-1} .

O espectro de FTIR-ATR do tiocianato de potássio como esperado apresenta bandas nas regiões 470, 750, 957, 1620, 2040, 2800 e 3425 cm^{-1} apresentado na Figura 5.

Figura 5: Espectro de FTIR-ATR tiocianato puro.

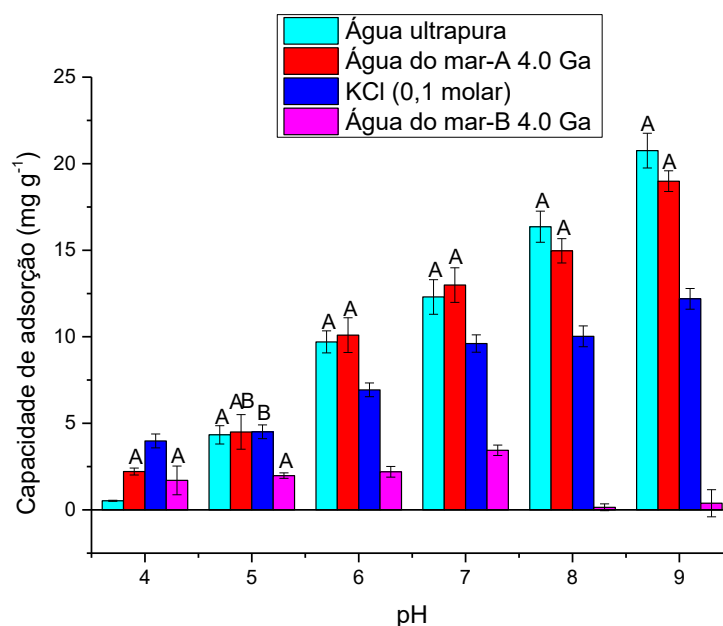


Segundo a literatura as bandas de 470, 484, 750 e 2040 cm^{-1} são fundamentais para a identificação do íon tiocianato. A banda de maior destaque é a de 2040 cm^{-1} característica da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$. A banda de 750 cm^{-1} está relacionada a ligação C-S e as bandas 470 e 484 cm^{-1} são característica do agrupamento SCN . Para as bandas de 450-490 cm^{-1} atribuição é relacionada com as ligações com o nitrogênio (N-) ao carbono e de 400-440 cm^{-1} a atribuição é relacionada com as ligações com o enxofre (S-) e o carbono. A banda de 1620 cm^{-1} é muito comum nos espectros de tiocianato devido sua capacidade elevada de adsorver água, pode-se atribuir a esta banda a deformação angular das moléculas de água. (JONES, 1956); (SCHULTZ; AHMED; DAWES; MANTSCH, 1996).

4.3 Adsorção de tiocianato em olivina em diferentes pH.

Os dados de adsorção apresentado na Figura 6 mostram que a retenção de tiocianato na superfície da forsterita-91 foi fortemente influenciada pelo pH.

Figura 6: Adsorção de tiocianato em forsterita-91 variando pH



Em tubos de reação Falcon 15 mL foram adicionado 70 mg de forsterita-91 em seguida preparou-se quatro soluções com concentração de 720 mg/L de tiocianato de potássio. Foram preparadas soluções de água ultrapura, água do mar-A 4.0 Ga segundo a metodologia descrita por Zaia (2012), solução de KCl (0,1 molar) e solução de água do mar-B 4.0 Ga segundo a metodologia descrita por Samulewski, et. al, 2021. O pH foi ajustado com solução de KOH 0,1 molar e HCl 0,1 molar, após colocou-se para agitar em 25°C por 24 horas. As letras maiúsculas indicam os dados que são estatisticamente iguais pelo teste de Turkey ($p < 0,05$).

No pH 4 observa-se uma pequena capacidade de adsorção do tiocianato na forsterita-91 para os meios estudados. O pH_{pcz} da forsterita-91 é aproximadamente 8,0 e o pka do tiocianato é aproximadamente 0,9. Desta forma era esperada adsorção em meio ácido. Observando os valores de capacidade de adsorção percebe-se que o meio de água ultrapura apresentou a menor capacidade de adsorção, sendo de aproximadamente $0,52 \pm 0,03 \text{ mg g}^{-1}$. A solução de KCl (0,1 molar) apresentou capacidade de adsorção de aproximadamente $3,9 \pm 0,4 \text{ mg g}^{-1}$ sendo o meio com melhor desempenho, os meios de água do mar-A 4.0 Ga e água do mar-B 4.0 Ga são estatisticamente iguais, apresentando valores de aproximadamente $2,2 \pm 0,2$ e $1,7 \pm 0,8 \text{ mg g}^{-1}$. (ZAIA; CARVALHO; SAMULEWSKI; PEREIRA; ZAIA, 2020).

No pH 5 observa-se que os meios de água ultrapura, água do mar-A 4.0 Ga e água do mar-B 4.0 Ga são estatisticamente iguais com valores de capacidade de adsorção de $4,3\pm 0,5$, $4,5\pm 0,9$ e $1,9\pm 0,1$ mg g⁻¹ respectivamente. Os meios água do mar-A 4.0 e KCl (0,1 molar) são estatisticamente iguais, adsorção em KCl (0,1 molar) apresentou adsorção de $4,5\pm 0,4$ mg g⁻¹.

No pH 6 a capacidade de adsorção dos meios água ultrapura, água do mar-A 4.0 Ga são estatisticamente iguais apresentando valores de $9,7\pm 0,6$, $10,1\pm 0,9$ mg g⁻¹ respectivamente. A solução de KCl (0,1 molar) apresentou capacidade de adsorção de $6,9\pm 0,4$ mg g⁻¹. A capacidade de adsorção da água do mar 4.0-B Ga apresentou menor capacidade, sendo aproximadamente $2,2\pm 0,3$ mg g⁻¹.

No pH 7 a capacidade de adsorção dos meios água ultrapura, água do mar-A 4.0 Ga são estatisticamente iguais com valores de $12,3\pm 0,9$, $12,9\pm 0,9$ mg g⁻¹ respectivamente. A solução de KCl (0,1 molar) apresentou capacidade de adsorção de $9,6\pm 0,5$ mg g⁻¹. A capacidade de adsorção da água do mar 4.0-B Ga apresentou menor capacidade, sendo aproximadamente $3,4\pm 0,3$ mg g⁻¹.

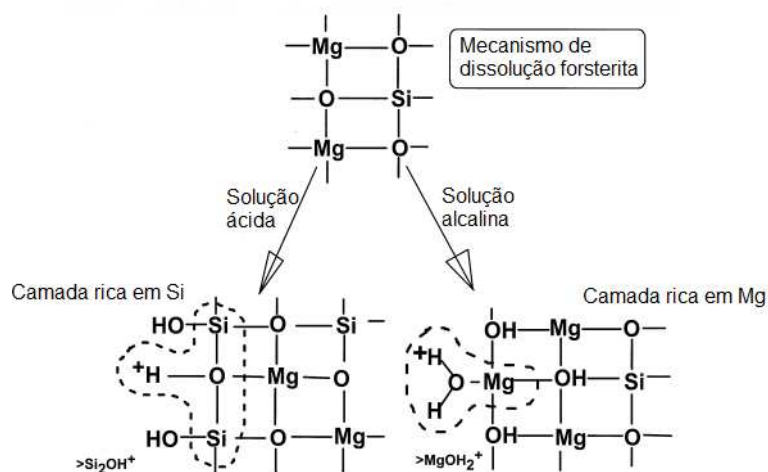
No pH 8 a água ultrapura apresentou estatisticamente a mesma capacidade de adsorção da água do mar-A 4.0 Ga tendo como capacidade de adsorção $16,3\pm 0,9$ e $14,9\pm 0,7$ mg g⁻¹ respectivamente. O meio de KCl (0,1 molar) apresentou capacidade de adsorção de $10,0\pm 0,6$ mg g⁻¹. A capacidade de adsorção da água do mar 4.0-B Ga apresentou menor capacidade, sendo aproximadamente $0,1\pm 0,2$ mg g⁻¹.

No pH 9 a água ultrapura apresentou estatisticamente a mesma capacidade de adsorção da água do mar-A 4.0 Ga tendo como capacidade de adsorção $20,7\pm 0,9$ e $18,9\pm 0,7$ mg g⁻¹ respectivamente. O meio de KCl (0,1 molar) apresentou capacidade de adsorção de $12,1\pm 0,6$ mg g⁻¹. A capacidade de adsorção da água do mar 4.0-B Ga apresentou menor capacidade, sendo aproximadamente $0,3\pm 0,7$ mg g⁻¹.

O pH_{pcz} da forsterita-91 é aproximadamente 8,0 e o pka do tiocianato é aproximadamente 0,9. Desta forma era esperada adsorção em meio ácido. Segundo a literatura o pH influencia o mecanismo de dissolução da forsterita, sua estrutura é constituída por silicatos tetraedros (SiO₄) que formam ligações iônicas aos metais ferro e magnésio formando desta forma octaedros, possibilitando dois mecanismos de dissolução, para os pHs ácidos a superfície fica rica em silicato e pHs básicos a superfície fica rica em metais divalente. Desta forma o mecanismo de dissolução faz com que ocorra alteração na superfície da forsterita, como segue a figura 7, podendo

ter influenciado no processo de adsorção. (POKROVSKY; SCHOTT, 2000), (OELKERS; DECLERCQ; SALDI; GISLASON; SCHOTT, 2018).

Figura 7: Mecanismo de dissolução da forsterita.

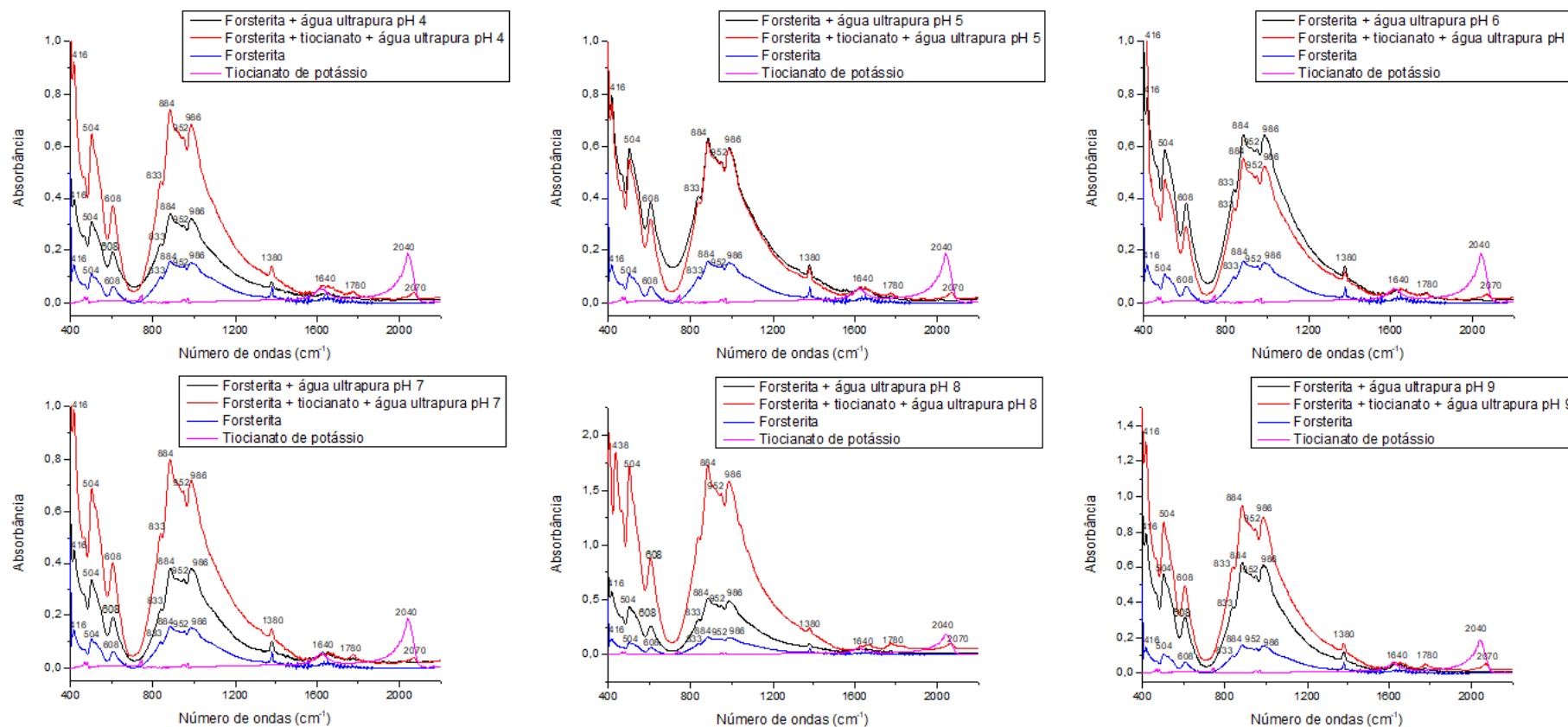


Fonte: Adaptado de Pokrovsky e Schott (2000).

Com o objetivo de compreender melhor o comportamento da adsorção do tiocianato na forsterita-91, realizou-se estudos de FTIR-ATR nas faixas de pHs estudado e nos meios, água ultrapura, água do mar-A 4.0 Ga e água do mar-B 4.0 Ga.

A Figura 8 apresenta o espectro de FTIR-ATR da adsorção do tiocianato na forsterita em água ultrapura variando o pH. Os dados de FTIR-ATR demonstram que adsorção do tiocianato em forsterita de fato ocorreu em todos os pHs e pode estar ocorrendo uma interação química entre o tiocianato e a forsterita-91 devido ao deslocamento da banda 2040 para 2070 cm^{-1} . Observa-se que adsorção em água ultrapura aumenta com o aumento do pH, de fato, se o processo fosse físico, esperaria que a adsorção diminuísse com o aumento do pH, devido pka do tiocianato e o pH_{pcz} da forsterita, mencionado anteriormente.

Figura 8: FTIR-ATR adsorção do tiocianato e olivina em água ultrapura variando o pH.



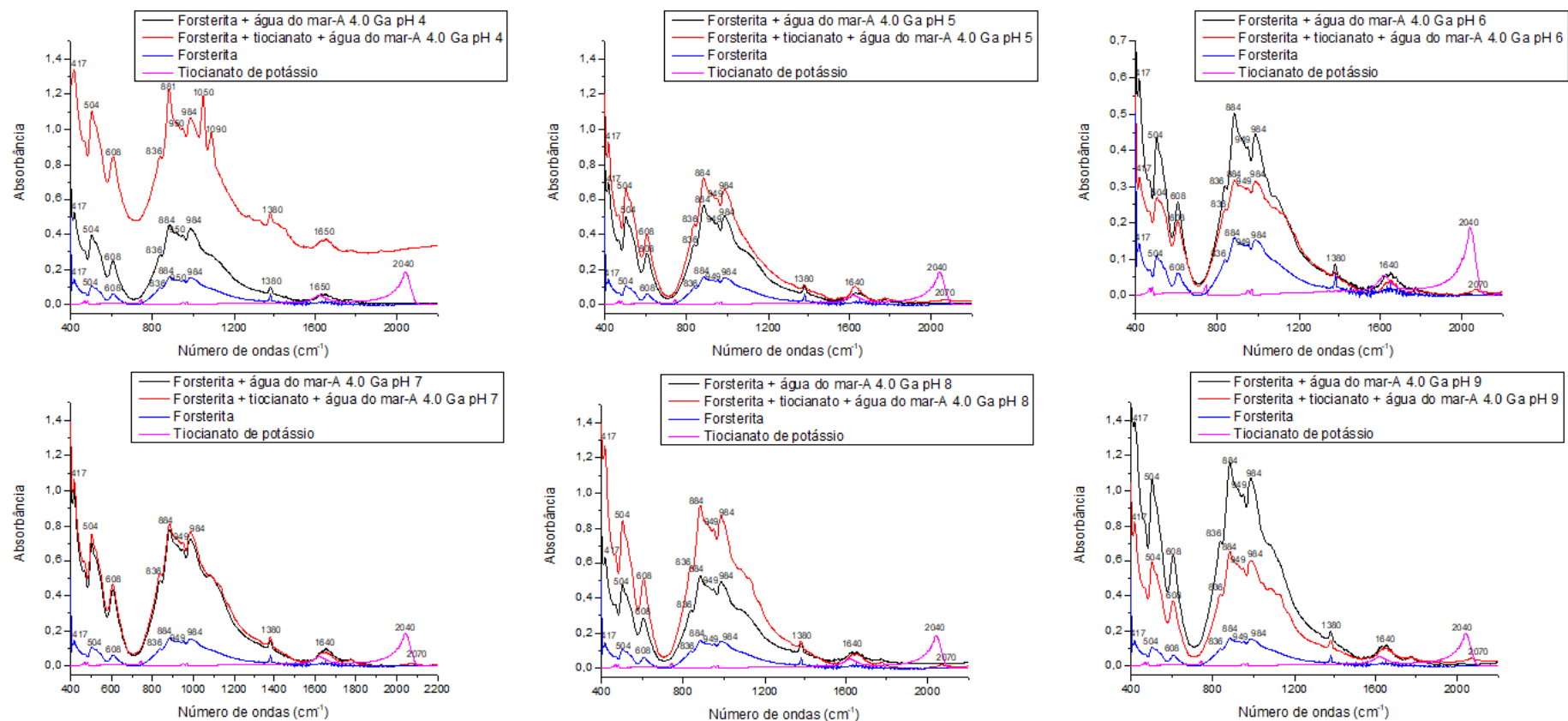
Em tubos de reação Falcon 15 mL foram adicionado 70 mg de forsterita-91 em seguida preparou-se uma solução com concentração de 720 mg/L de tiocianato de potássio em água ultrapura. Colocou-se para agitar a forsterita-91 em água ultrapura com a presença e ausência do tiocianato por 24 horas em 25°C. O pH foi ajustado com solução de KOH 0,1 molar e HCl 0,1 molar.

A Figura 9 apresenta o espectro de FTIR-ATR da adsorção do tiocianato na forsterita-91 em água do mar-A 4.0 Ga variando o pH. O espectro mostra que o processo de adsorção pode estar ocorrendo de forma diferente da água ultrapura. Como mencionado acima no pH 4 a água ultrapura e a água do mar-A 4.0 Ga são estatisticamente diferentes, para as demais faixas de pHs são estatisticamente iguais. Nos espectros (Figura 9) observa-se as bandas 417, 504, 608, 836, 884, 984, 1050, 1080, 1380, 1640, 1770 e 2070 cm^{-1} .

Na Figura 9 é possível identificar as bandas de 1050 e 1080 cm^{-1} na presença e na ausência do tiocianato de potássio e na Figura 8 não é possível identificar as bandas. O íon sulfato presente em alta concentração na água do mar-A 4.0 Ga quando interage com minerais pode exibir bandas nas regiões de 1050 – 1250, ~1100, ~500-700 e 400~500 cm^{-1} , devido ao alongamento assimétrico e simétrico e flexão do ânion SO_4 . O número e a posição das bandas fundamentais dependem da simetria do sulfato e do grau de deformação ânion. As bandas observadas na Figura 9 (1050 e 1080 cm^{-1}) indicam que o sulfato pode estar interagindo com a superfície e de alguma forma influenciando adsorção do tiocianato. Pois no pH 4 água do mar-A 4.0 Ga apresentou uma capacidade de adsorção maior que a água ultrapura. (AGRAWAL; MEHRA, 2016); (VU; MOREAU, 2015); (ZAIA; CARVALHO; SAMULEWSKI; PEREIRA; ZAIA, 2020).

Observa-se novamente o deslocamento da banda de 2040 para 2070 cm^{-1} podendo indicar que adsorção do tiocianato na forsterita-91 ocorre da mesma forma que na água ultrapura, entretanto por mecanismo diferente.

Figura 9: FTIR-ATR adsorção do tiocianato e olivina em água do mar-A 4.0 Ga variando o pH.



Em tubos de reação Falcon 15 mL foram adicionado 70 mg de forsterita-91 em seguida preparou-se uma solução com concentração de 720 mg/L de tiocianato de potássio em água do mar-A 4.0 Ga segundo a metodologia proposta por Zaia, 2012. Colocou-se para agitar a forsterita-91 em água ultrapura com a presença e ausência do tiocianato por 24 horas em 25°C. O pH foi ajustado com solução de KOH 0,1 molar e HCl 0,1 molar.

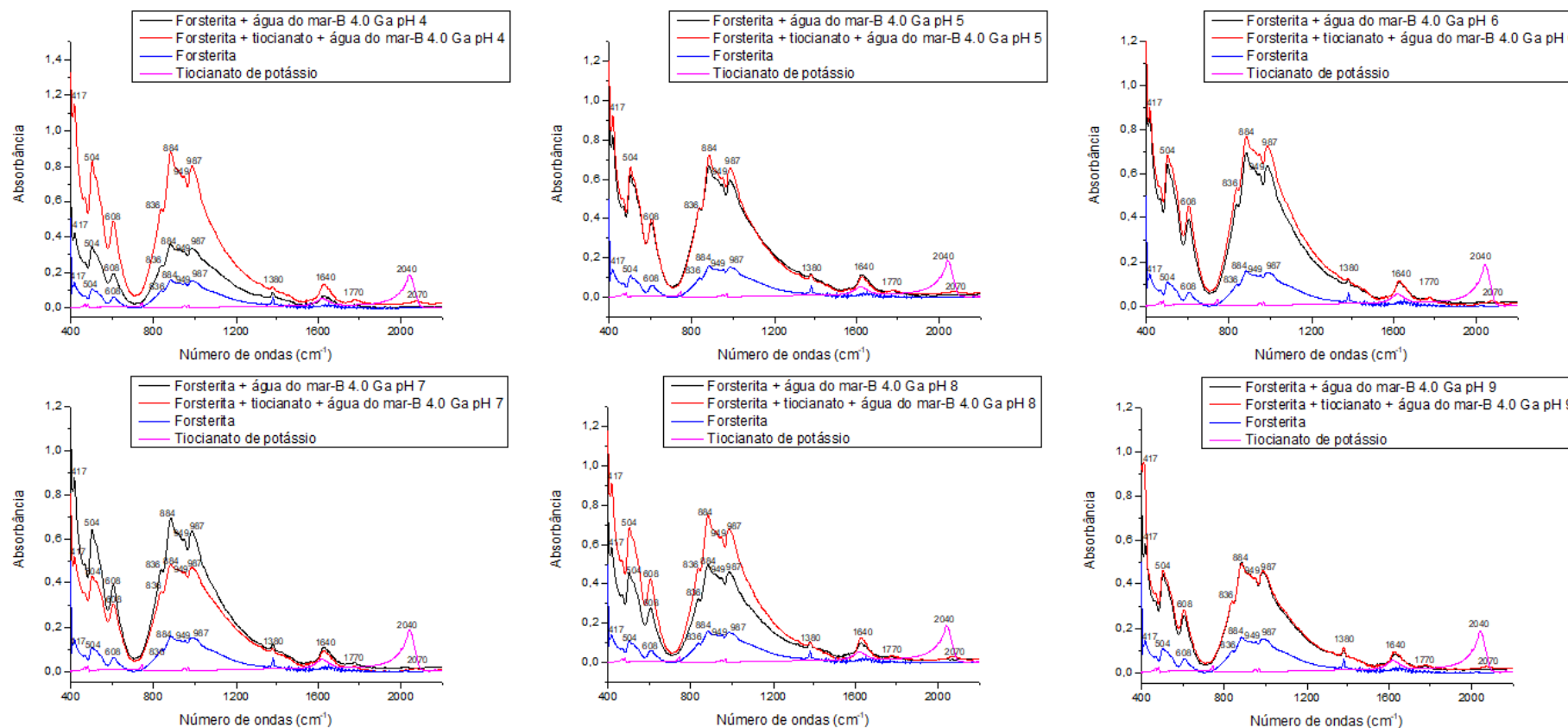
A Figura 10 apresenta o espectro de FTIR-ATR da adsorção do tiocianato na forsterita em água do mar-B 4.0 Ga variando o pH. No espectro observa-se as seguintes bandas: 417, 504, 608, 836, 884, 949, 987, 1380, 1640, 1770, 2070 cm^{-1} .

A capacidade de adsorção da água do mar-B 4.0 Ga é estatisticamente igual a água do mar-A 4.0 Ga no pH 4 e no pH 5 é estatisticamente igual a água ultrapura e água do mar-A 4.0 Ga, nas demais faixas de pH a capacidade de adsorção é menor, quando comparado com os demais meios.

Os dados do espectro de FTIR-ATR da Figura 10 sugere que o mecanismo de adsorção é similar ao da água ultrapura, entretanto, a capacidade de adsorção diminui com o aumento do pH comparado com água ultrapura, este efeito pode estar associado a presença do íon Ca^{2+} com alta concentração no meio. A molécula de tiocianato é facilmente polarizável, desta forma acabado sendo suscetível à interação com polarizadores Ca^{2+} destorcendo a nuvem eletrônica e dificultando o processo de adsorção. (BRADY; WALTHER, 1989); (CHEN; BRANTLEY, 2000); (ZAIA; CARVALHO; SAMULEWSKI; PEREIRA; ZAIA, 2020).

Observa-se novamente o deslocamento da banda de 2040 para 2070 cm^{-1} podendo indicar que adsorção do tiocianato na forsterita-91 ocorre da mesma forma que na água ultrapura.

Figura 10: FTIR-ATR adsorção do tiocianato e olivina em água do mar-B 4.0 Ga variando o pH.



Em tubos de reação Falcon 15 mL foram adicionado 70 mg de forsterita-91 em seguida preparou-se uma solução com concentração de 720 mg/L de tiocianato de potássio em água do mar-B 4.0 Ga segundo a metodologia de Samulewski, et. al, 2021. Colocou-se para agitar a forsterita-91 em água ultrapura com a presença e ausência do tiocianato por 24 horas em 25°C. O pH foi ajustado com solução de KOH 0,1 molar e HCl 0,1 molar.

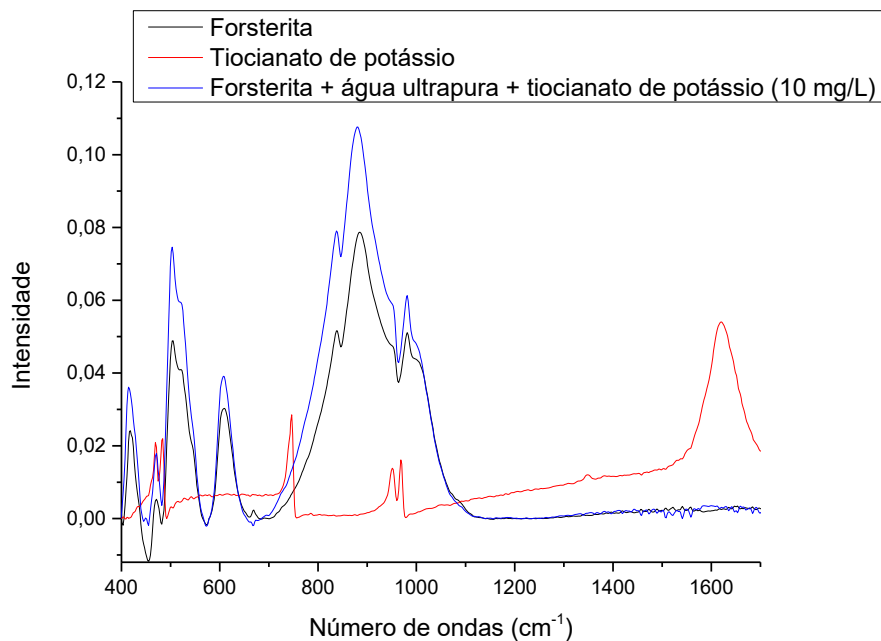
Nos espectros apresentados nas Figuras 8, 9 e 10 observou-se o deslocamento da banda de 2040 para 2070 cm^{-1} . Segundo a literatura a transição do íon tiocianato livre para o grupo tiocianato coordenado é acompanhada por mudanças regulares nas frequências características da molécula. A frequência mais perceptível a mudança é a de 2040 cm^{-1} pois é uma banda sensível devido a densidade eletrônica da ligação tripla entre carbono e nitrogênio. (BARANYI; MAKHIJA; ONYSZCHUK, 1976).

O ligante tiocianato coordenado por S ou N mostra desvios significativamente diferentes das bandas de absorção podendo variar positivamente ou negativamente. O deslocamento da banda de 2040 para 2070 cm^{-1} é característico de interação química entre o Fe^{2+} e o S do tiocianato, segundo a teoria ácido-base de Pearson o Fe^{2+} estaria atuando como ácido mole e o enxofre base mole. (SUN; DUAN; SRINIVASAKANNAN; LIANG, 2018).

4.4 Estudo da variação da concentração de tiocianato na adsorção em forsterita-91 utilizando espectroscopia no infravermelho

Os espectros de FIT-IR da forsterita-91, tiocianato de potássio e adsorção de tiocianato em água ultrapura com concentração de 10 mg L^{-1} em forsterita-91 são mostrados na Figura 11-1 e 11-2. A Figura 11-1 apresenta o espectro de 400 a 1700 cm^{-1} e a Figura 11-2 apresenta o espectro de 1700 a 4000 cm^{-1} .

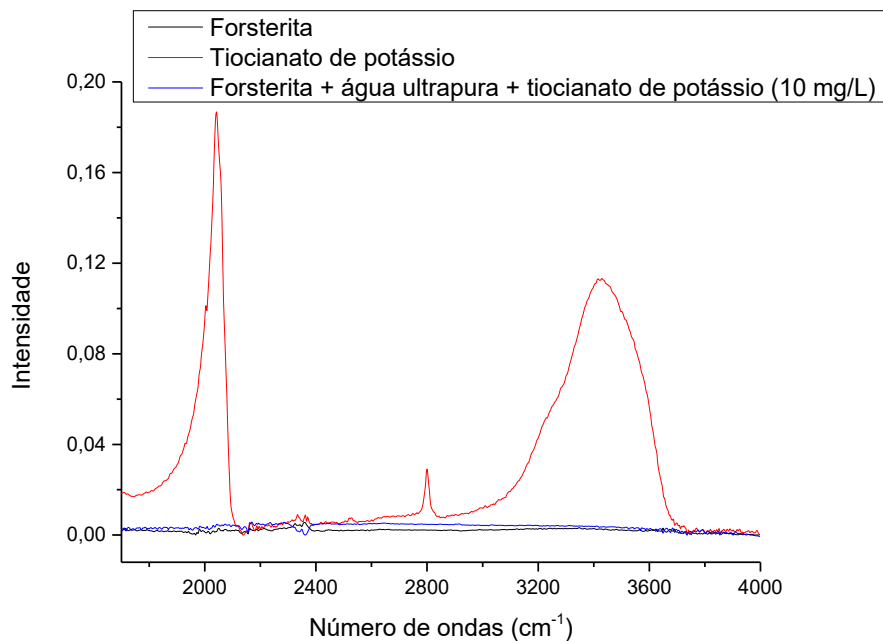
Figura 11-1: Espectros de Infravermelho na região de 400 a 1700 cm^{-1} das amostras de tiocianato de potássio, forsterita-91 e tiocianato adsorvido sobre a forsterita-91.



Em tubos de reação Eppendorf 1,5 mL foram adicionado 10 mg de forsterita-91 em seguida preparou-se uma solução com concentração de 10 mg/L de tiocianato de potássio em água ultrapura. Colocou-se para agitar por 24 horas em 25°C. O pH foi ajustado para 7 com solução de KOH 0,1 molar e HCl 0,1 molar.

No espectro observa-se as seguintes bandas: 415, 471, 504, 838, 881 e 979 cm^{-1} (Figura 11-1). Essas bandas são as mesmas do mineral de forsterita-91 discutidas nas seções anteriores, observa-se que devido à baixa concentração de tiocianato não foi possível identificar bandas de adsorção (Figura 11-2). Observa-se também que não é possível identificar a banda em 1640 cm^{-1} da deformação angular da água. (Baranyi; Makhija; Onyszchuk, 1976); (Jones, 1956).

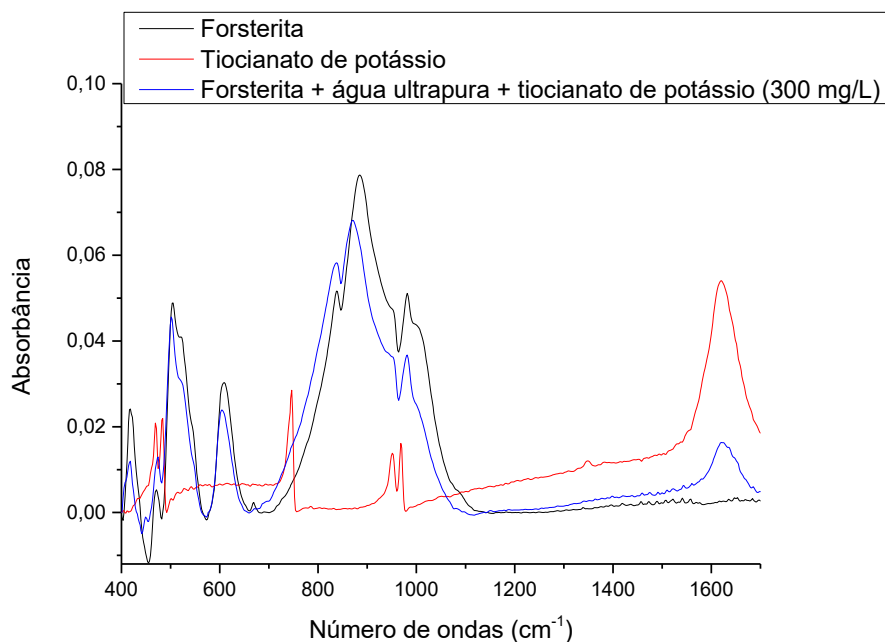
Figura 11-2: Espectros de Infravermelho na região de 1700 a 4000 cm^{-1} das amostras de tiocianato de potássio, forsterita-91 e tiocianato adsorvido sobre a forsterita-91.



Em tubos de reação Eppendorf 1,5 mL foram adicionado 10 mg de forsterita-91 em seguida preparouse uma solução com concentração de 10 mg/L de tiocianato de potássio em água ultrapura. Colocouse para agitar por 24 horas em 25°C. O pH foi ajustado para 7 com solução de KOH 0,1 molar e HCl 0,1 molar.

Os espectros de FIT-IR da forsterita-91, tiocianato de potássio e adsorção de tiocianato em solução de água ultrapura com concentração de 300 mg L^{-1} em forsterita-91 são mostrados na Figura 12-1 e 12-2. A Figura 12-1 apresenta o espectro de 400 a 1700 cm^{-1} e a Figura 12-2 apresenta o espectro de 1700 a 4000 cm^{-1} .

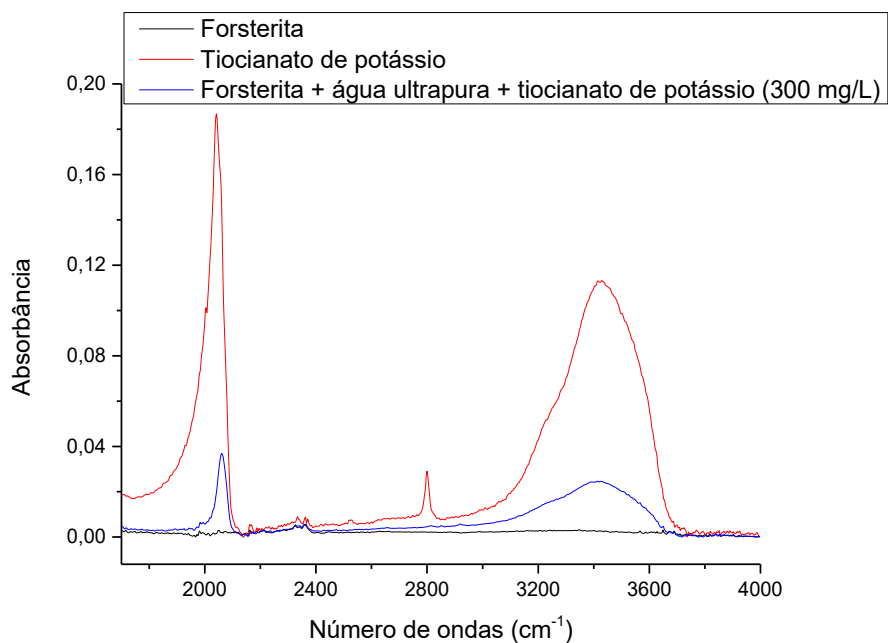
Figura 12-1: Espectros de Infravermelho na região de 400 a 1700 cm^{-1} das amostras de tiocianato de potássio, forsterita-91 e tiocianato adsorvido sobre a forsterita-91.



Em tubos de reação Eppendorf 1,5 mL foram adicionado 10 mg de forsterita-91 em seguida preparou-se uma solução com concentração de 300 mg/L de tiocianato de potássio em água ultrapura. Colocou-se para agitar por 24 horas em 25°C. O pH foi ajustado para 7 com solução de KOH 0,1 molar e HCl 0,1 molar.

No espectro observamos as seguintes bandas: 415, 471, 504, 838, 881, 950, 979 e 1620 (Figura 12-1), 2070 e 3410 (Figura 12-2) cm^{-1} . A banda em 3410 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração de estiramento -OH devido adsorção de água. Devido a formação das bandas 1620 e 2070 cm^{-1} espera-se a ocorrência de uma adsorção química, formando um complexo de esfera interna entre Fe^{2+} e S do tiocianato. Como mencionado anteriormente para baixa concentração de tiocianato (10 mg L^{-1}) não foi possível identificar a banda de 1620 cm^{-1} e para alta concentração de tiocianato (300 mg L^{-1}) a banda se formou, indicando que o tiocianato arrasta moléculas de água para a superfície do mineral. (SUN; DUAN; SRINIVASAKANNAN; LIANG, 2018).

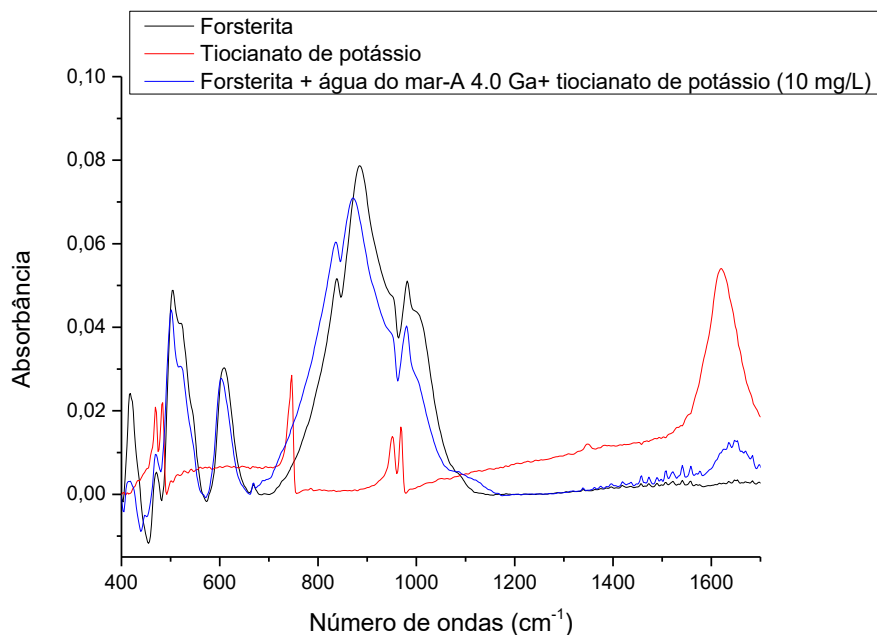
Figura 12-2: Espectros de Infravermelho na região de 1700 a 4000 cm^{-1} das amostras de tiocianato de potássio, forsterita-91 e tiocianato adsorvido sobre a forsterita-91.



Em tubos de reação Eppendorf 1,5 mL foram adicionado 10 mg de forsterita-91 em seguida preparouse uma solução com concentração de 300 mg/L de tiocianato de potássio em água ultrapura. Colocouse para agitar por 24 horas em 25°C. O pH foi ajustado para 7 com solução de KOH 0,1 molar e HCl 0,1 molar.

Os espectros de FT-IR da forsterita-91, tiocianato de potássio e adsorção de tiocianato em solução de água mar-A 4.0 Ga com concentração de 10 mg L^{-1} em forsterita-91 são mostrados na Figura 13-1 e 13-2. A Figura 13-1 apresenta o espectro de 400 a 1700 cm^{-1} e a Figura 13-2 apresenta o espectro de 1700 a 4000 cm^{-1} .

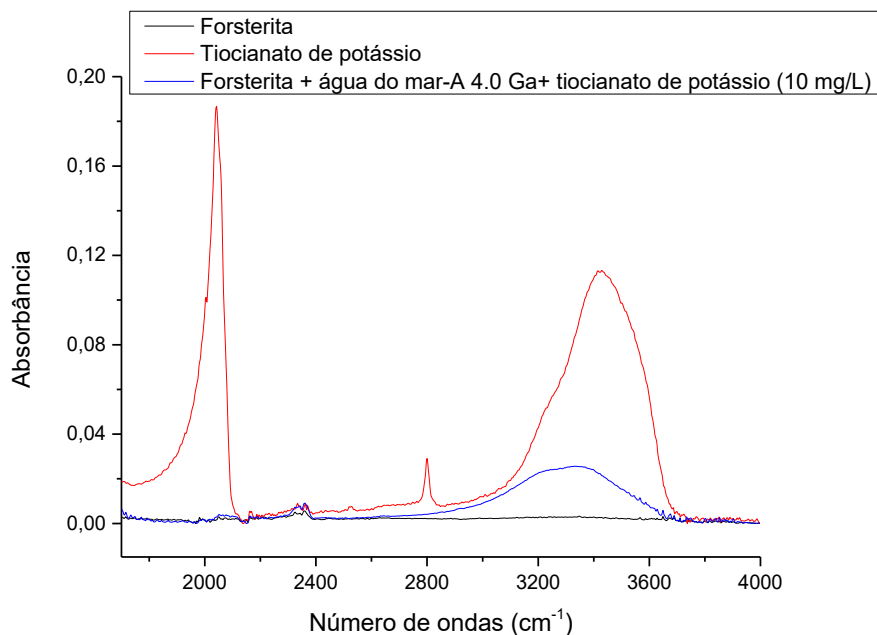
Figura 13-1: Espectros de Infravermelho na região de 400 a 1700 cm^{-1} das amostras de tiocianato de potássio, forsterita-91 e tiocianato adsorvido sobre a forsterita-91.



Em tubos de reação Eppendorf 1,5 mL foram adicionado 10 mg de forsterita-91 em seguida preparou-se uma solução com concentração de 10 mg/L de tiocianato de potássio em água do mar-A 4.0 Ga segundo a metodologia de Zaia (2012). Colocou-se para agitar por 24 horas em 25°C. O pH foi ajustado para 7 com solução de KOH 0,1 molar e HCl 0,1 molar

No espectro observa-se as seguintes bandas: 415, 471, 504, 838, 881, 950, 979 e 1620 (Figura 13-1), 2070 e 3410 (Figura 13-2) cm^{-1} . O espectro demonstra uma leve diferença em relação ao da água ultrapura, é perceptível uma banda de pouca intensidade em 2070 cm^{-1} mesmo com a concentração baixa do tiocianato, este fato demonstra que os íons da água do mar-A 4.0 Ga podem estar influenciando de forma positiva no processo de adsorção do tiocianato.

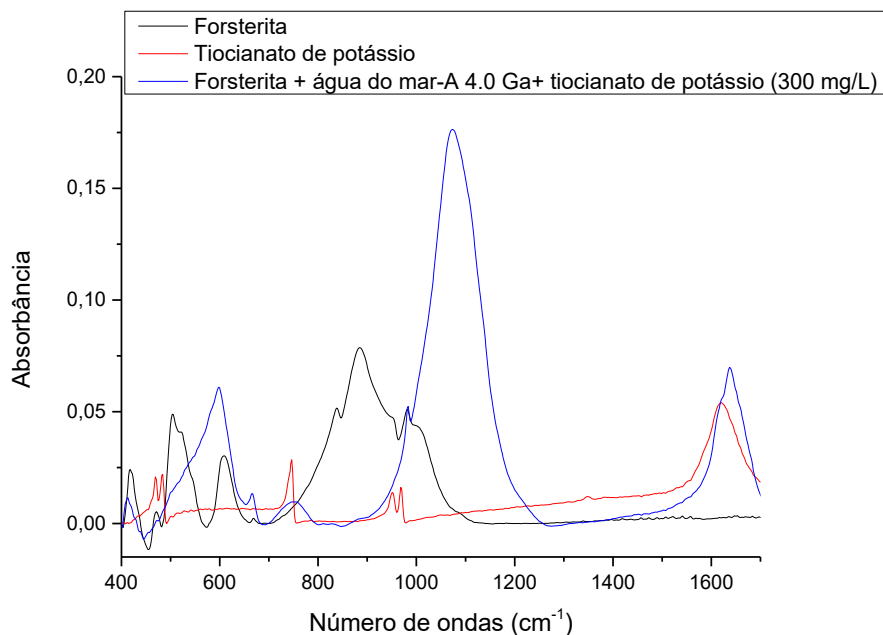
Figura 13-2: Espectros de Infravermelho na região de 1700 a 4000 cm^{-1} das amostras de tiocianato de potássio, forsterita-91 e tiocianato adsorvido sobre a forsterita-91.



Em tubos de reação Eppendorf 1,5 mL foram adicionado 10 mg de forsterita-91 em seguida preparou-se uma solução com concentração de 10 mg/L de tiocianato de potássio em água do mar-A 4.0 Ga segundo a metodologia de Zaia (2012). Colocou-se para agitar por 24 horas em 25°C. O pH foi ajustado para 7 com solução de KOH 0,1 molar e HCl 0,1 molar.

Os espectros de FT-IR da forsterita-91, tiocianato de potássio e adsorção de tiocianato em água do mar-A 4.0 Ga com concentração de 300 mg L^{-1} em forsterita-91 são mostrados nas Figuras 14-1 e 14-2. A Figura 14-1 apresenta o espectro de 400 a 1700 cm^{-1} e a Figura 14-2 apresenta o espectro de 1700 a 4000 cm^{-1} .

Figura 14-1: Espectros de Infravermelho na região de 400 a 1700 cm^{-1} das amostras de tiocianato de potássio, forsterita-91 e tiocianato adsorvido sobre a forsterita-91.



Em tubos de reação Eppendorf 1,5 mL foram adicionado 10 mg de forsterita-91 em seguida preparou-se uma solução com concentração de 300 mg/L de tiocianato de potássio em água do mar-A 4.0 Ga segundo a metodologia de Zaia (2012). Colocou-se para agitar por 24 horas em 25°C. O pH foi ajustado para 7 com solução de KOH 0,1 molar e HCl 0,1 molar.

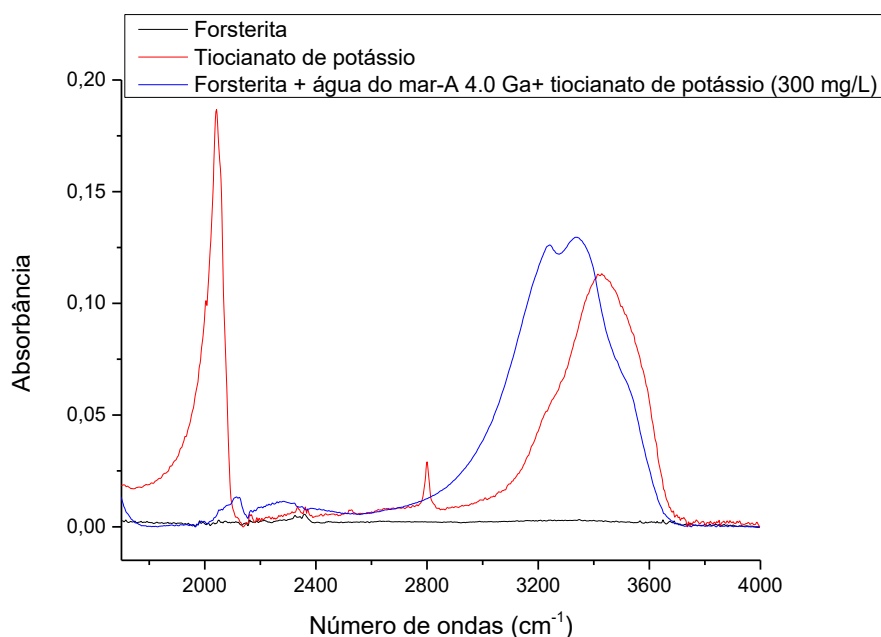
No espectro observamos as seguintes bandas: 410, 418, 595, 747, 980, 1080, 1620 (Figura 14-1), 2070, 3328 e 3342 (Figura 14-2) cm^{-1} . O espectro apresentou uma diferença significativa nas bandas devido à alta concentração de tiocianato e a interação com os íons da água do mar-A 4.0 Ga.

Na secção anterior observou-se uma diferença significativa em pH 4 na adsorção da água do mar-A 4.0 Ga e a água ultrapura, os espectros de alta concentração (300 mg L^{-1}) e baixa concentração (10 mg L^{-1}) evidenciam que os íons da água do mar-A 4.0 Ga participam da adsorção. Para as faixas de pHs superiores a 4 os dois meios são estatisticamente iguais, desta forma, os dados indicam que o sulfato pode ser o principal responsável pelo aumento da adsorção em água do mar-A 4.0 Ga.

O sulfato pode estar interagindo com a superfície por atração eletrostática, devido aos grupos protonado do silicato, desta forma justifica o valor elevado de adsorção em pH 4 em relação água ultrapura e para as demais faixas de pHs os dois meios se assemelham. Entretanto, o sulfato e o tiocianato são ânions, havendo repulsão entre eles, desta forma o sulfato antes de interagir com o tiocianato, pode

estar interagindo com outros íons da água do mar-A 4.0 Ga, como por exemplo o Ca^{2+} ou Mg^{2+} , estes são extremamente polarizadores e tendem a distorcer as nuvens aniônicas eletrônicas, que devem ocorrer em termos de suas interações com o tiocianato, facilitando sua interação com a superfície da forsterita-91. (ZAIA; CARVALHO; SAMULEWSKI; PEREIRA; ZAIA, 2020).

Figura 14-2: Espectros de Infravermelho na região de 1700 a 4000 cm^{-1} das amostras de tiocianato de potássio, forsterita-91 e tiocianato adsorvido sobre a forsterita-91.

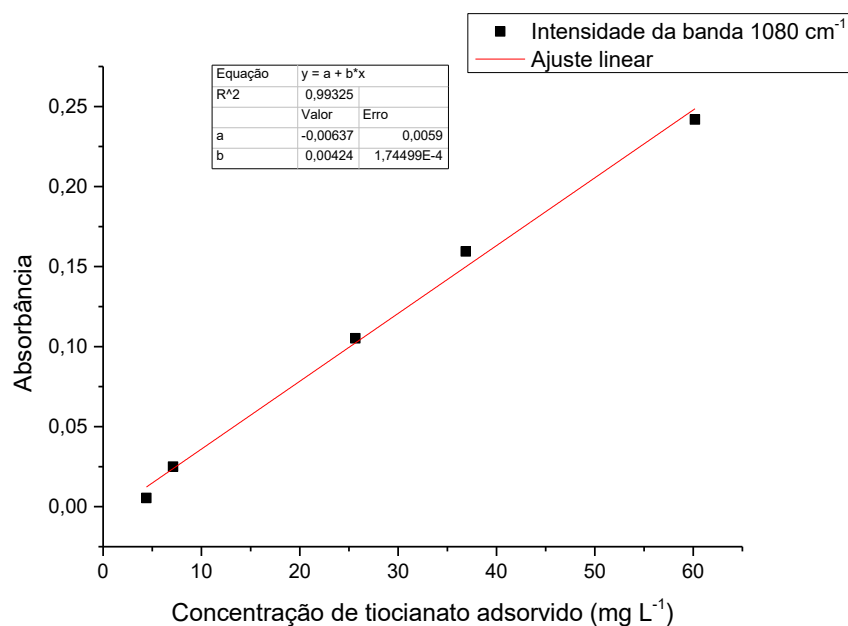


Em tubos de reação Eppendorf 1,5 mL foram adicionado 10 mg de forsterita-91 em seguida preparou-se uma solução com concentração de 300 mg/L de tiocianato de potássio em água do mar-A 4.0 Ga segundo a metodologia de Zaia (2012). Colocou-se para agitar por 24 horas em 25°C. O pH foi ajustado para 7 com solução de KOH 0,1 molar e HCl 0,1 molar.

A Figura 15 mostra uma relação entre o tiocianato adsorvido e o sulfato adsorvido. A intensidade de absorbância da banda de sulfato (1080 cm^{-1}) variou de acordo com a concentração inicial de tiocianato, desta forma, pode-se afirmar que adsorção do tiocianato depende do sulfato e a adsorção do sulfato depende do tiocianato.

O gráfico da Figura 15 apresenta um comportamento linear da concentração de tiocianato adsorvido vs intensidade de absorbância da banda de sulfato, o coeficiente de correlação ($R^2=0,9932$) seguindo a lei de Lambert-Beer, demonstrando a correlação.

Figura 15: Lei de Lambert-beer para adsorção de tiocianato em forsterita-91.

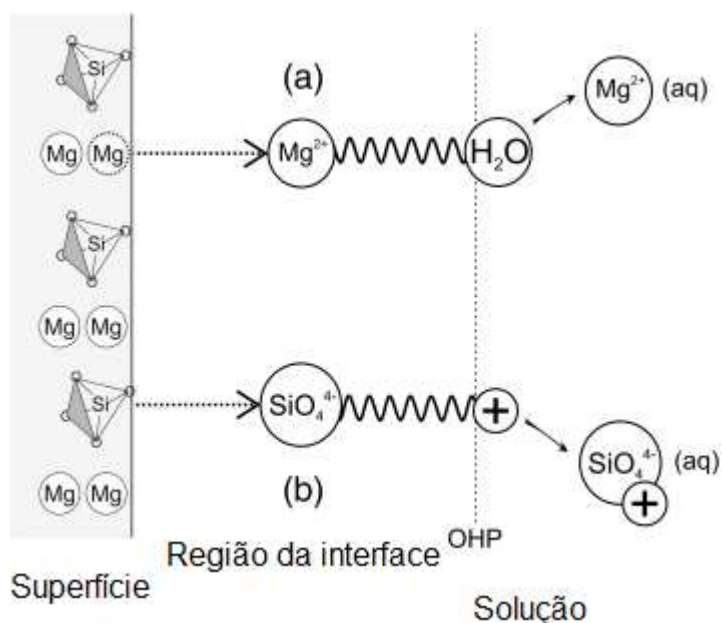


Em tubos de reação Eppendorf 1,5 mL foram adicionado 10 mg de forsterita-91 em seguida preparou-se soluções com concentração de 300, 150, 75, 25 e 10 mg/L de tiocianato de potássio em água do mar-A 4.0 Ga segundo a metodologia de Zaia (2012). Colocou-se para agitar por 24 horas em 25°C. O pH foi ajustado para 7 com solução de KOH 0,1 molar e HCl 0,1 molar. O sobrenadante foi liofilizado e analisado.

De acordo com os dados apresentado até o momento pode-se concluir, que o tiocianato adsorve na forsterita em todas as condições testadas, devido a identificação da banda 2070 cm⁻¹. O mecanismo de adsorção é diferente para os meios de água ultrapura e água do mar-A 4.0, devido a presença dos íons da água do mar-A 4.0 Ga.

O estudo do pH possibilitou observar que o comportamento da dissolução da superfície da forsterita pode estar influenciando no processo de adsorção, e observou-se que nas faixas de pHs ácidos a capacidade de adsorção não é efetiva. Esse comportamento pode estar relacionado com a formação da banda 2070 cm⁻¹, indicativa de ligação química entre Fe-SCN, desta forma é preciso ocorrer a formação de sítios ativos ferro na superfície da forsterita, entretanto em pHs ácidos esse mecanismo se torna difícil. A Figura 16 exemplifica os acontecimentos na superfície da forsterita para as faixas de pHs menores que 6. (SUN; DUAN; SRINIVASAKANNAN; LIANG, 2018).

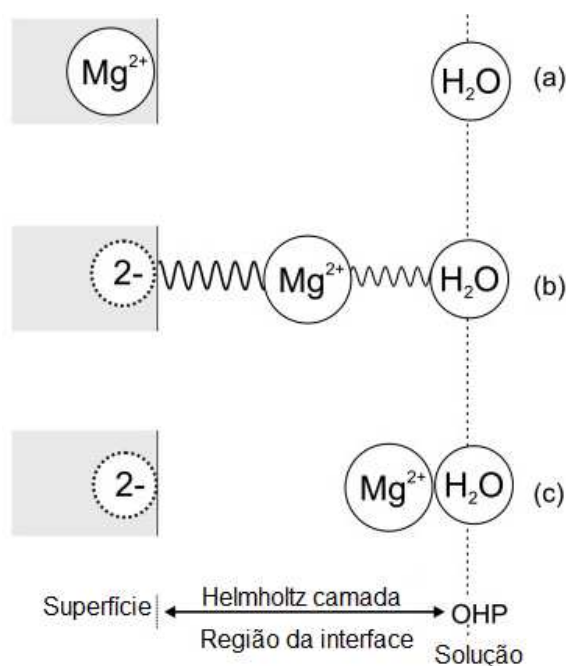
Figura 16: Mecanismo de dissolução da forsterita para faixas de $\text{pH} < 6$. (a) O magnésio na superfície reage com a água para formar $\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})}$ em solução. (b) íon H^+ no plano externo de Helmholtz reagem com tetraedros de silicato na superfície para formar $\text{HSiO}_4^{3-}_{(\text{aq})}$ em solução.



Adaptado: CRUNDWELL, 2014

De acordo com o mecanismo da Figura 16, a dissolução acontece devido à quebra das ligações iônica entre o silicato e o metal divalente, com a quebra da ligação química ambos podem migrar para a solução, entretanto, os íons H^+ no plano externo de Helmholtz reagem com os grupos de silicatos na superfície, protonando os átomos de oxigênio, dificultando sua migração para a solução. Devido à quebra da ligação química os metais divalentes interagem com as moléculas de água como a Figura 17 demonstra, migrando mais facilmente para a solução, deixando dessa forma a superfície rica em silicatos e escassa de metais divalentes, podendo justificar os baixos valores de adsorção. (CRUNDWELL, 2014); (GIAMMAR; BRUANT; PETERS, 2005).

Figura 17: Mecanismo de remoção de magnésio/ferro da superfície. (a) magnésio superficial + água antes da reação; (b) a quebra da ligação com a superfície, representada pela seta pontilhada, e a formação da ligação com a água; (c) o íon magnésio no plano externo de Helmholtz (isto é, em solução) e o excesso de carga na superfície após a reação.

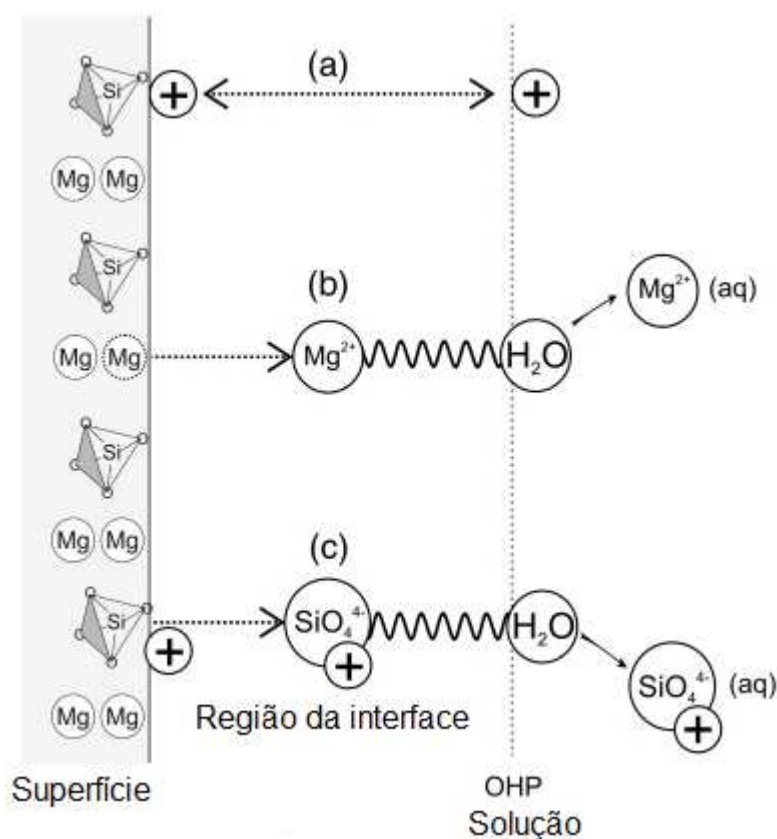


Adaptado: CRUNDWELL, 2014

A Figura 18 representa o mecanismo de dissolução da forsterita para faixas de $pH > 6$. Segundo a literatura o mineral de forsterita não interage com os íons OH^- , embora não ocorra a interação com os hidróxidos o comportamento em meio alcalino é muito interessante. Observa-se a seguinte diferença no mecanismo de dissolução, para as faixas de $pH < 6$ os íons H^+ interagem com o silicato da superfície, entretanto a água da camada de solvatação não consegue interagir com o silicato protonado devido ao excesso de íons H^+ , desta forma, nas faixas de $pH > 6$ a concentração de H^+ vai diminuindo, sendo assim as moléculas de água conseguem interagir mais facilmente com o silicato, removendo da superfície do mineral, o íon H^+ fica adsorvido na superfície do mineral para as faixas de $pH < 6$ e para as faixas de $pH > 6$ as moléculas de água interagem por atração eletrostática mais fortemente com o silicato o removendo da superfície e deixando a superfície mais rica em metais divalente, ou seja, pode acontecer a prevalência de sítios ativos de metais divalente, justificando os

valores de adsorção observado acima. (CRUNDWELL, 2014); (GIAMMAR; BRUANT; PETERS, 2005).

Figura 18: Mecanismo de dissolução da forsterita para faixas de $\text{pH} > 6$. (a) Os íons H^+ adsorvem primeiro na camada interna de Helmholtz em um sítio de silicato antes de reagir. (b) o magnésio na superfície reage com a água para formar $\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})}$ em solução. (c) o grupo silicato na superfície junto com um H^+ adsorvido reage para formar $\text{HSiO}_4^{3-}_{(\text{aq})}$ em solução.



Adaptado: CRUNDWELL, 2014

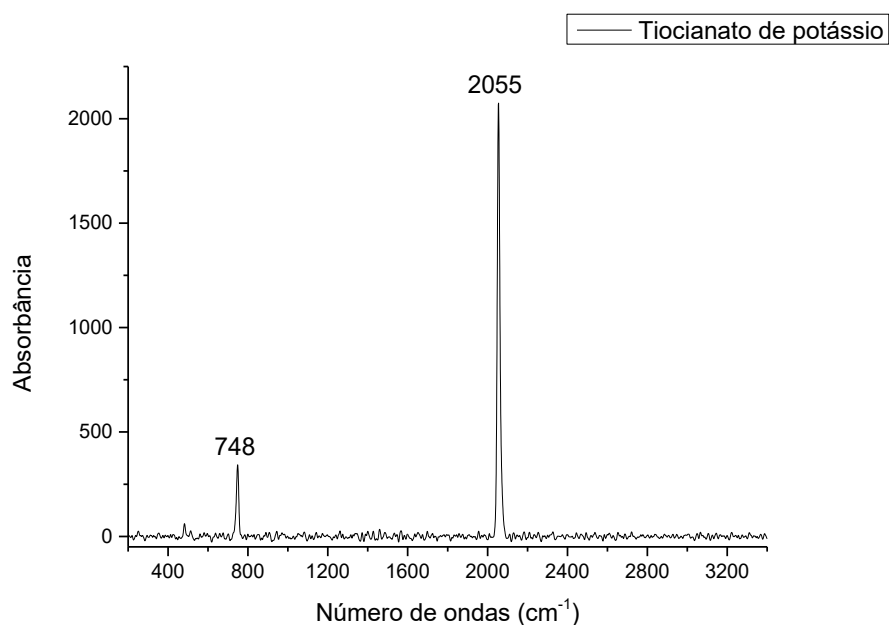
De acordo com os dados cinético da dissolução da olivina, a dissolução da superfície, ocorre de forma rápida inicialmente e tende a diminuir ao longo do tempo conforme o mineral se dissolve. Isso resulta da dissolução preferencial das partes mais reativas da superfície levando a uma superfície menos reativa ao longo do tempo. Observou-se que as taxas de dissolução normalizadas da área superficial da forsterita e do quartzo diminuem drasticamente à medida que esses minerais se dissolvem durante experimentos de laboratório de longo prazo. (CRUNDWELL, 2014); (GIAMMAR; BRUANT; PETERS, 2005).

Conforme mencionado acima a entropia pode estar exercendo uma função fundamental no processo de adsorção. Observa-se que no processo de dissolução acontece liberação do grupo silicato ou metal para o meio, tornando a interface mais desorganizado, desta forma ao tiocianato se adsorver a superfície do mineral e formar um complexo de esfera interna estável com o Fe-SCN, pode influenciar na dissolução do silicato, liberando mais sítios ativos de metal divalente, influenciando desta forma adsorção de sulfato também.

4.5 Caracterização do tiocianato utilizando Raman de 200 a 3400 cm^{-1}

Conforme mostrado na Figura 19, existem dois picos característico do tiocianato de potássio, 748 e 2055 cm^{-1} , respectivamente. O pico de absorção em 748 cm^{-1} é causado pela vibração de alongamento da ligação C-S. O outro pico de absorção em 2075 cm^{-1} é atribuído à vibração de alongamento antissimétrico da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$, que é escolhida como o pico característico para identificação do tiocianato devido à sua alta intensidade. (JONES, 1956).

Figura 19: Espectros de Raman na região de 200 a 3400 cm^{-1} da amostra de tiocianato de potássio.

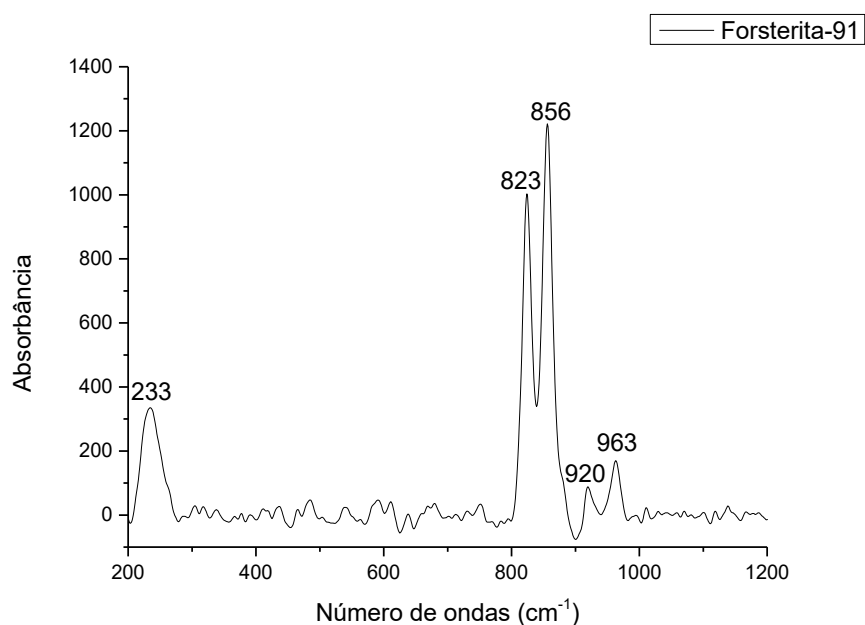


Tiocianato de potássio puro.

4.6 Caracterização de forsterita-91 utilizando Raman de 200 a 1200 cm^{-1}

Conforme mostrado na Figura 20, existem cinco picos característicos da forsterita-91, 233, 823, 856, 920 e 963 cm^{-1} respectivamente. A banda de absorção em 233 cm^{-1} está relacionada ao movimento translacional do SiO_4 . As bandas 823, 856, 920 e 964 cm^{-1} estão relacionados com modos vibracionais internos da forsterita envolvendo alongamento simétrico e assimétrico do grupo Si-O. (ZAIA; CARVALHO; SAMULEWSKI; PEREIRA; ZAIA, 2020).

Figura 20: Espectros de Raman na região de 200 a 1200 cm^{-1} da amostra de forsterita-91.



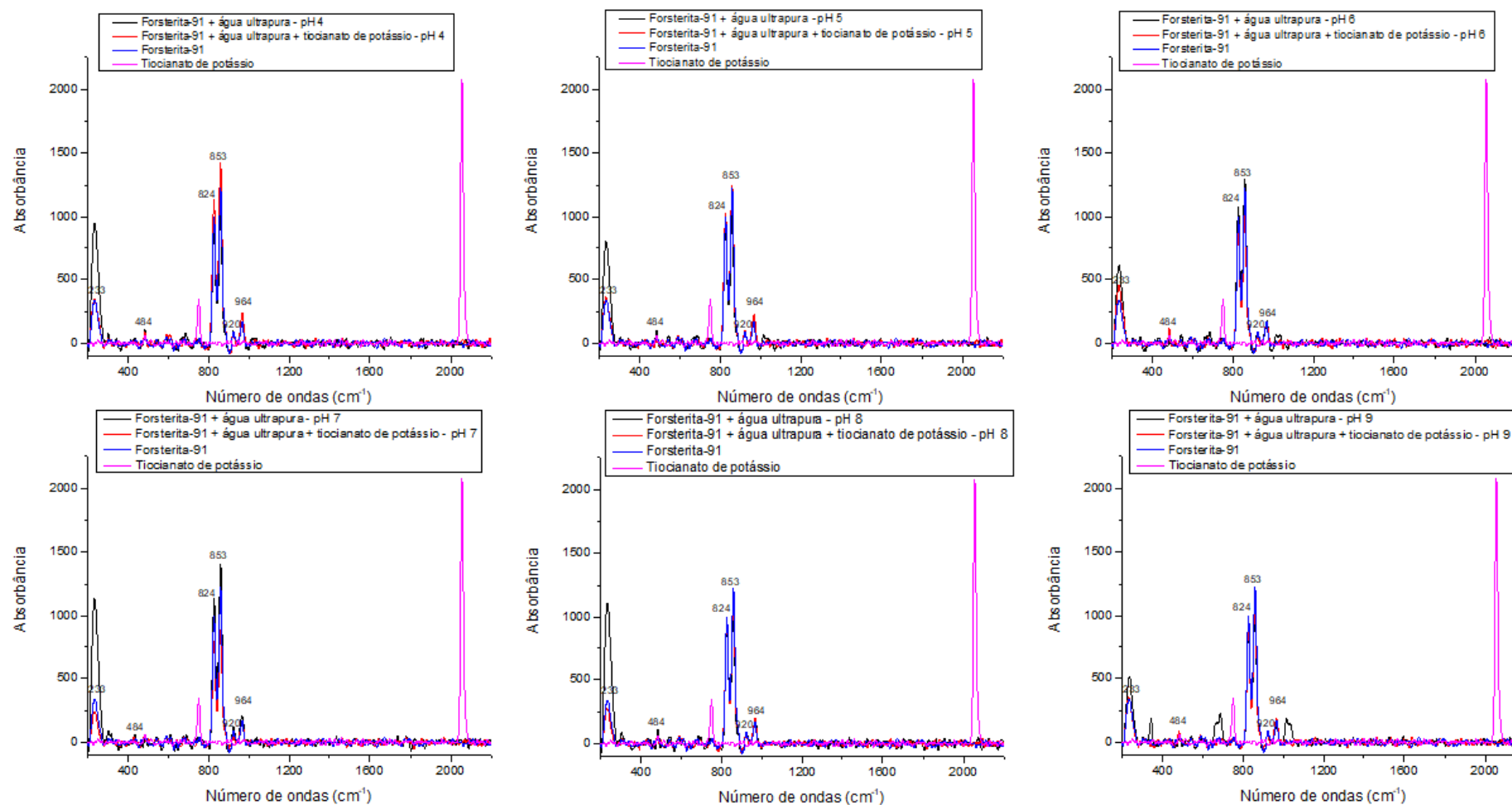
Forsterita-91 puro.

4.7 Caracterização da adsorção do tiocianato em forsterita-91 utilizando Raman de 200 a 2200 cm^{-1}

As Figuras 21, 22 e 23 mostram os espectros Raman da adsorção do tiocianato em forsterita-91, nos meios água ultrapura, água do mar-B 4.0 Ga e água do mar-A 4.0 Ga respectivamente. Existem cinco picos característicos após o processo de adsorção em todos os meios testado, 233, 484, 824, 853, 920 e 964 cm^{-1} . As bandas 233, 824, 853, 920 e 964 cm^{-1} estão relacionadas as bandas da forsterita-91,

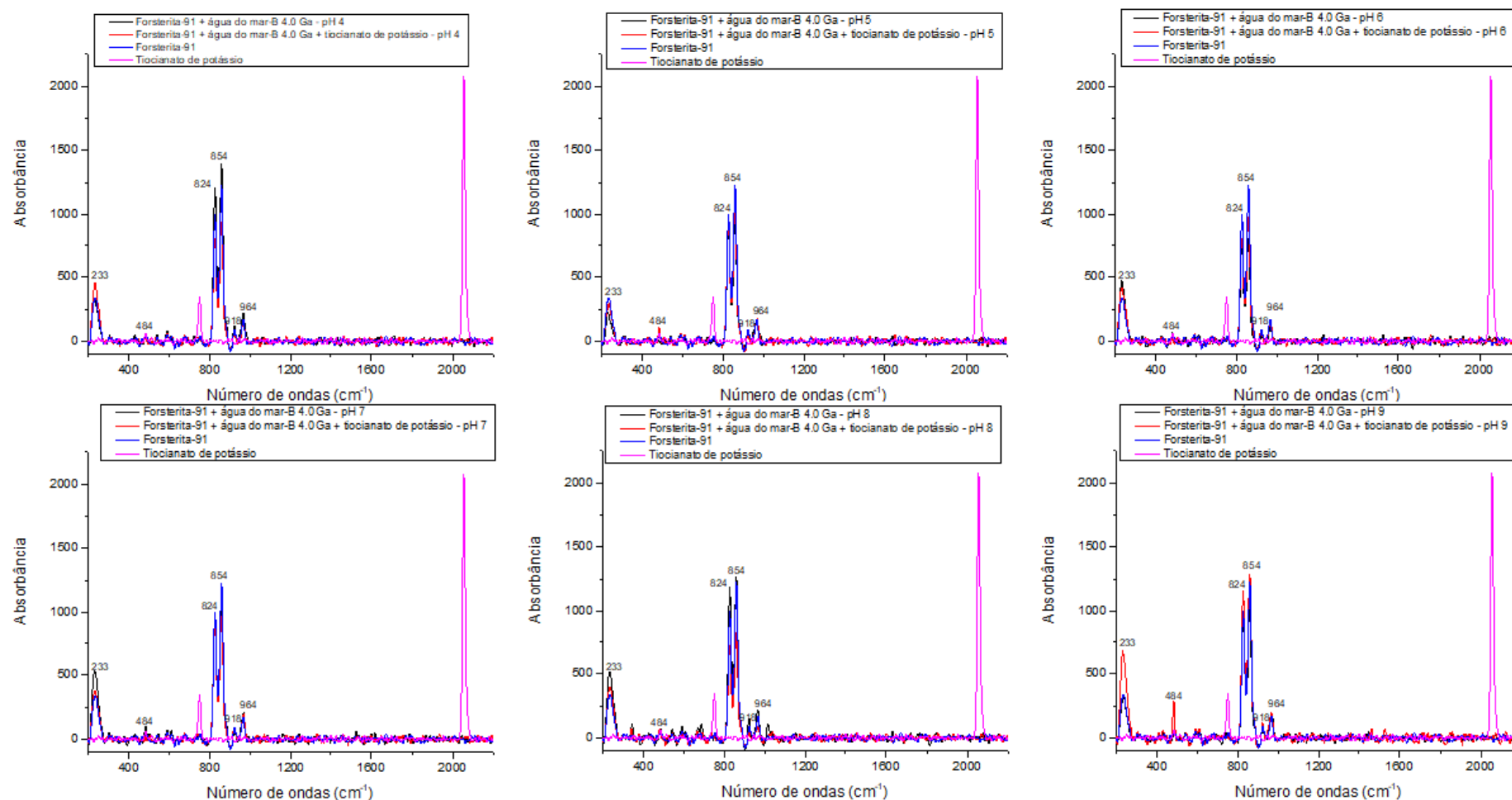
conforme discutido anteriormente. Observa-se que as bandas característica do tiocianato não foram detectadas 748 e 2055 cm^{-1} .

Figura 21: Espectro de Raman da adsorção do tiocianato em forsterita-91 em água ultrapura variando o pH.



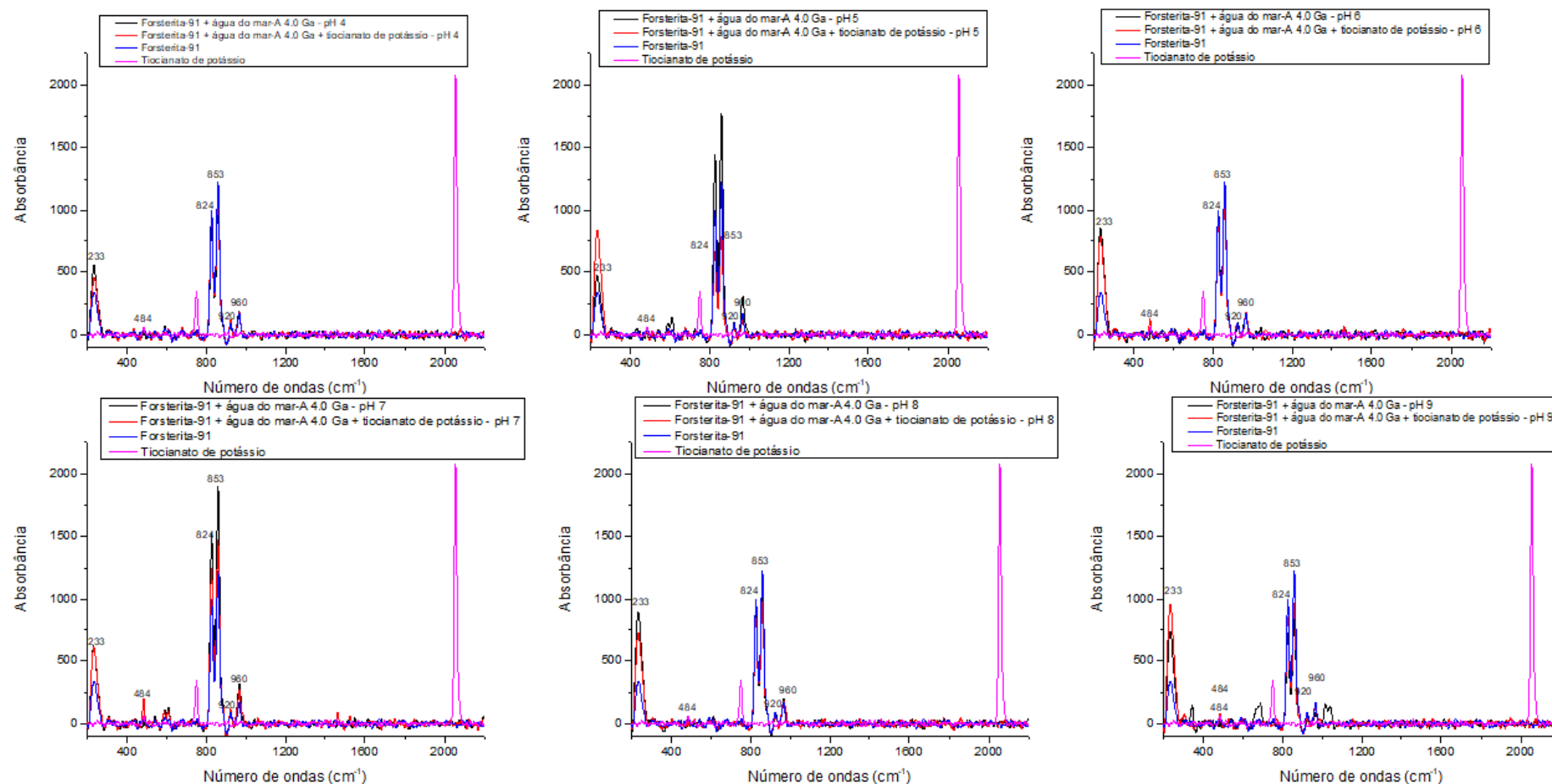
Em tubos de reação Falcon 15 mL foram adicionado 70 mg de forsterita-91 em seguida preparou-se uma solução com concentração de 720 mg/L de tiocianato de potássio em água ultrapura. Colocou-se para agitar a forsterita-91 em água ultrapura com a presença e ausência do tiocianato por 24 horas em 25°C. O pH foi ajustado com solução de KOH 0,1 molar e HCl 0,1 molar.

Figura 22: Espectro de Raman da adsorção do tiocianato em forsterita-91 em água do mar-B 4.0 Ga variando o pH.



Em tubos de reação Falcon 15 mL foram adicionado 70 mg de forsterita-91 em seguida preparou-se uma solução com concentração de 720 mg/L de tiocianato de potássio em água do mar-B 4.0 Ga segundo a metodologia de Samulewski, et. al, 2021. Colocou-se para agitar a forsterita-91 em água ultrapura com a presença e ausência do tiocianato por 24 horas em 25°C. O pH foi ajustado com solução de KOH 0,1 molar e HCl 0,1 molar.

Figura 23: Espectro de Raman da adsorção do tiocianato em forsterita-91 em água do mar-A 4.0 Ga variando o pH.



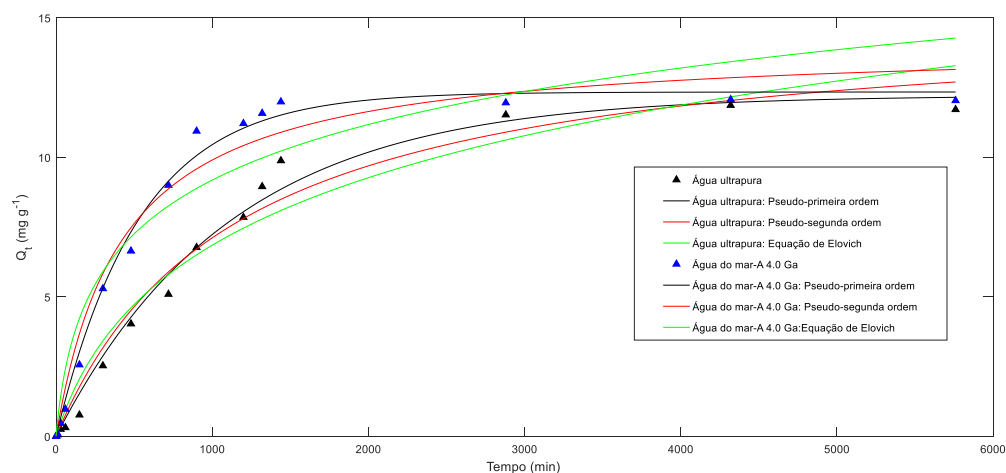
Em tubos de reação Falcon 15 mL foram adicionado 70 mg de forsterita-91 em seguida preparou-se uma solução com concentração de 720 mg/L de tiocianato de potássio em água do mar-A 4.0 Ga, segundo a metodologia proposta por Zaia, 2012. Colocou-se para agitar a forsterita-91 em água ultrapura com a presença e ausência do tiocianato por 24 horas em 25°C. O pH foi ajustado com solução de KOH 0,1 molar e HCl 0,1 molar.

A banda 484 cm^{-1} presente em todos os espectros, se apresenta como ruído, entretanto, nos espectros de água do mar-B 4.0 Ga em pH 9 e água do mar-A 4.0 Ga em pH 7 observa-se a banda de forma clara. Conforme demonstrado anteriormente adsorção entre o tiocianato e a forsterita-91 de fato aconteceu, entretanto, os dados de Raman, sugerem que adsorção não ocorreu de forma física, pois as bandas característica do tiocianato não são identificadas, desta forma, pode-se concluir que adsorção de fato ocorreu de forma química. A ausência das bandas 748 e 2050 cm^{-1} pode estar relacionado com a ligação química formada entre o átomo de Fe-S, quebrando a ressonância da molécula de tiocianato e modificando a polaridade da molécula de tiocianato. Ao contrário da espectroscopia FTIR, que investiga mudanças nos momentos dipolares, a Raman investiga as mudanças na polarizabilidade das ligações moleculares. As ligações moleculares têm transições de energia específicas nas quais ocorre uma mudança na polarizabilidade, dando origem aos modos ativos em Raman.

4.8 Cinética de adsorção

A Figura 24 mostra a cinética de adsorção que reflete a relação entre a capacidade de adsorção e o tempo a uma temperatura de 298 K e a concentração de tiocianato de 720 mg L^{-1} . Como mostrado na Figura 24, a adsorção de tiocianato aumentou inicialmente rapidamente, seguida de um aumento gradual, chegando finalmente no equilíbrio. Ou seja, a adsorção de tiocianato sobre forsterita-91 atingiu finalmente a uma assíntota. A tendência concordou bem com os conceitos básicos de transferência de massa, em que a alta taxa de adsorção inicial se deve à disponibilidade de um grande número de locais de adsorção ativos, enquanto a redução na taxa com o aumento do tempo pode ser devida à resistência à difusão de alcançar os locais ativos no interior do adsorvente. A assíntota corresponde ao estado em que as taxas de adsorção e dessorção são iguais para atingir o estado de equilíbrio. (NETHAJI; SIVASAMY; MANDAL, 2012)

Figura 24: Cinética da adsorção de tiocianato de potássio em solução de água ultrapura e água do mar-A 4.0 Ga sobre forsterita-91.



Solução de tiocianato (720 mg/L) em água ultrapura e água do mar-A 4.0 Ga e 10 mL destas soluções foram adicionadas em tubos Falcon contendo 70 mg de forsterita-91 e colocado em agitação na temperatura de 25°C durante 5 dias. Foram retiradas alíquotas de 0,1 mL para análise nos tempos de 0,02, 0,17, 0,50, 1,00, 2,50, 5,00, 8,00, 12,00, 15,00, 20,00, 22,00, 24,00, 48,00, 72,00, 96,00 e 120h.

A cinética de adsorção pode ser descrita por diversos modelos. No presente trabalho foram utilizados os seguintes modelos de cinética de reação: pseudo-primeira ordem (equação 19), pseudo-segunda ordem (equação 20) e equação de Elovich (equação 21), intra-partícula (equação 22) e equação de Boyd (equação 23). Os parâmetros cinéticos correspondentes as equações estão apresentadas na tabela 3. O modelo de cinético de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem apresentaram coeficiente de correlação R^2 (Tabela 3) próximos, desta forma não se pode concluir qual modelo se ajustou melhor aos dados experimentais. Geralmente o modelo de segunda-ordem é atribuído para interações química, enquanto que o modelo de primeira-ordem para interações física, devido aos deslocamentos nos FT-IR apresentados acima, espera-se uma cinética de segunda ordem.

Tabela 3: Parâmetros cinéticos da adsorção de tiocianato sobre forsterita-91.

Água		Ultrapura	Mar-A 4.0 Ga
	q_{exp} (mg g ⁻¹)	11,86	12,07
	q_e (mg g ⁻¹)	12,22	12,34
Pseudo primeira-ordem	k_1 (h ⁻¹)	8,96E-04	1,88E-03
	R^2	0,9902	0,9937
	q_e (mg g ⁻¹)	15,21	14,12
Pseudo segunda-ordem	k_2 (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	5,78E-05	1,66E-04
	R^2	0,9786	0,9732
	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	1,79E-02	6,23E-02
Elovich	β (mg g ⁻¹)	0,2463	0,34
	R^2	0,9603	0,9262
	k_3 (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	0,03500	-1,42
Intra partícula	C	0,04652	-1,15
	R^2	0,9582	0,9833
Boyd	R^2	0,9587	0,9162

Para o processo de adsorção na fase sólido-líquido, a etapa de controle de taxa pode ser controlada por difusão externa ou controlada por difusão intrapartículas ou ambas. Assumindo que a difusão intrapartículas esteja em conformidade com a lei de difusão de Fick, ela deve satisfazer a equação 22 de acordo com a teoria de Weber e Morris. (NETHAJI; SIVASAMY; MANDAL, 2012)

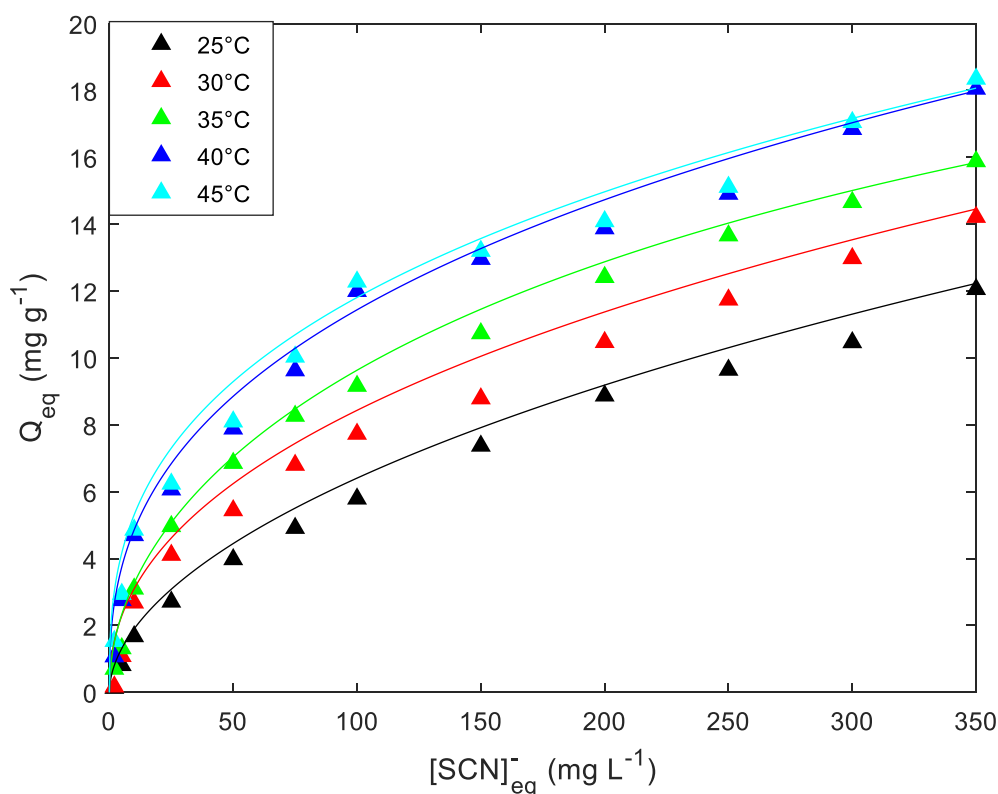
O coeficiente de correlação para a difusão intrapartícula segundo a tabela 4 não teve ajuste satisfatório para água do mar-A 4.0 Ga ($R^2=0,9833$), para água ultrapura o modelo se ajustou com menos eficácia ($R^2=0,9582$). O modelo de Boyd (equação 23) pode distinguir se a adsorção pertence a difusão externa ou controle de difusão intrapartícula. Se a linha passa pela origem, isso indica que a adsorção é controlada por difusão intrapartículas, caso contrário, é controlada por difusão externa. Utilizando-se o modelo pode-se ver que a interceptação da linha reta no eixo y não passa pela origem, tanto na água ultrapura quanto na água do mar-A 4.0 Ga, indicando que o processo é controlado pela difusão externa.

4.9 Isoterma

A termodinâmica de adsorção foi estudada em três meios, água ultrapura e água do mar-A 4.0 Ga e água do mar-B 4.0 Ga, alterando a concentração inicial de

tiocianato na faixa de 2 a 350 mg L⁻¹ e variando a temperatura 25, 30, 35, 40 e 45 °C. Conforme mostrado na Figura 25, a adsorção do tiocianato em solução de água ultrapura sobre a forsterita-91 aumentou com o aumento da concentração inicial, no entanto o equilíbrio não foi atingido. Observou-se que o aumento da temperatura ocasionou um aumento da adsorção (Figura 25). Isto é uma indicação que o processo de adsorção é endotérmico.

Figura 25: Isotermas de adsorção do tiocianato em solução água ultrapura sobre forsterita-91.



Soluções de tiocianato (2, 5, 10, 25, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 250, 300 e 350 mg/L) em água ultrapura estas soluções foram adicionadas em tubos eppendorf contendo 10 mg de forsterita-91 e colocado em agitação na temperatura de 25, 30, 35, 40 e 45°C durante 24 horas.

As isotermas de adsorção são modelos que auxiliam no entendimento do processo de adsorção. Os dados de isoterma de adsorção foram testados com o modelo de isoterma de Langmuir (equação 14), modelo de isoterma de Freundlich (equação 15) e Langmuir-Freundlich (equação 16) para identificar o modelo apropriado (tabela 4).

Tabela 4: Isotermas de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich da adsorção do tiocianato em solução de água ultrapura sobre forsterita – 91.

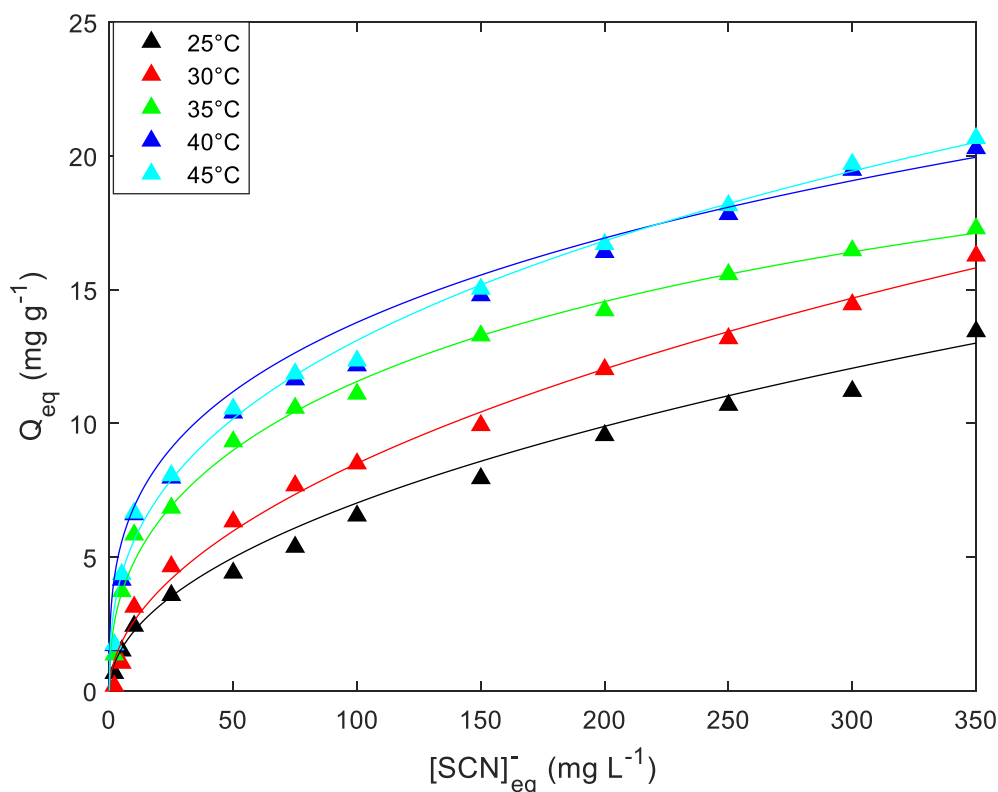
	Langmuir			Freundlich			Langmuir-Freundlich			
	K_{eq} (L g ⁻¹)	q_{max} (mg g ⁻¹)	R^2	K_f	N	R^2	q_{max} (mg g ⁻¹)	K	N	R^2
25°C	6,62E-3	16,87	0,9785	0,53	0,54	0,9947	15,92	2,00E-4	0,54	0,9952
30°C	1,36E-2	15,24	0,9654	1,08	0,43	0,9913	16,25	8,00E-4	0,47	0,9922
35°C	1,34E-2	18,06	0,9752	1,26	0,44	0,9938	17,42	1,30E-3	0,49	0,9952
40°C	1,85E-2	18,99	0,9434	2,04	0,37	0,9919	18,17	2,00E-3	0,38	0,9920
45°C	1,93E-3	19,07	0,9210	2,21	0,32	0,9902	18,45	2,45E-3	0,32	0,9915

O ajuste ao modelo de Langmuir foi realizado utilizando a equação 14, o ajuste ao modelo de Freundlich foi realizado utilizando a equação 15, o ajuste ao modelo de Langmuir-Freundlich foi realizado utilizando a equação 16. Todos os modelos foram ajustados de forma não linear.

Os modelos de Freundlich e Langmuir-Freundlich descreveram o comportamento de adsorção de tiocianato em água ultrapura sobre a forsterita-91 melhor do que a equação de Langmuir evidenciado pelos altos coeficientes de correlação (R^2). Este fato diz a respeito da heterogeneidade da superfície, devido ao fator n ser diferente 0. Observa-se que a heterogeneidade da superfície diminui com o aumento da temperatura, este fato pode estar relacionado com a dissolução, o aumento da temperatura influencia nos fatores cinéticos da dissolução, desta forma a superfície fica mais homogênea, ou seja, rica em metais divalentes.

Conforme mostrado na Figura 26, a adsorção do tiocianato em solução de água mar-A 4.0 Ga sobre a forsterita-91 aumentou com o aumento da concentração inicial, no entanto o equilíbrio não foi atingido.

Figura 26: Isotermas de adsorção do tiocianato em solução de água do ma-A 4.0 Ga sobre forsterita-91



Soluções de tiocianato (2, 5, 10, 25, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 250, 300 e 350 mg/L) em água do mar 4.0 Ga destas soluções foram adicionadas em tubos eppendorf contendo 10 mg de forsterita-91 e colocado em agitação na temperatura de 25, 30, 35, 40 e 45°C durante 24 horas.

A tabela 5 mostra que os modelos de Freundlich e Langmuir-Freundlich descreveram o comportamento de adsorção de tiocianato em água mar-A 4.0 Ga sobre a forsterita-91 evidenciado pelos altos coeficientes de correlação (R^2). Observamos que um aumento da temperatura ocasionou um aumento da adsorção (Figura 17). Isto é uma indicação que o processo de adsorção é endotérmico. O comportamento das isotermas é similar ao da água ultrapura, sendo que o valor de heterogeneidade da superfície é menor (n), mostrando que a superfície é mais homogênea. Este dado ajuda a comprovar que o sulfato adsorve de forma física na superfície da forsterita, pois se ocorre-se uma adsorção química, esperaria um aumento na heterogeneidade da superfície e observou-se um aumento na homogeneidade da superfície.

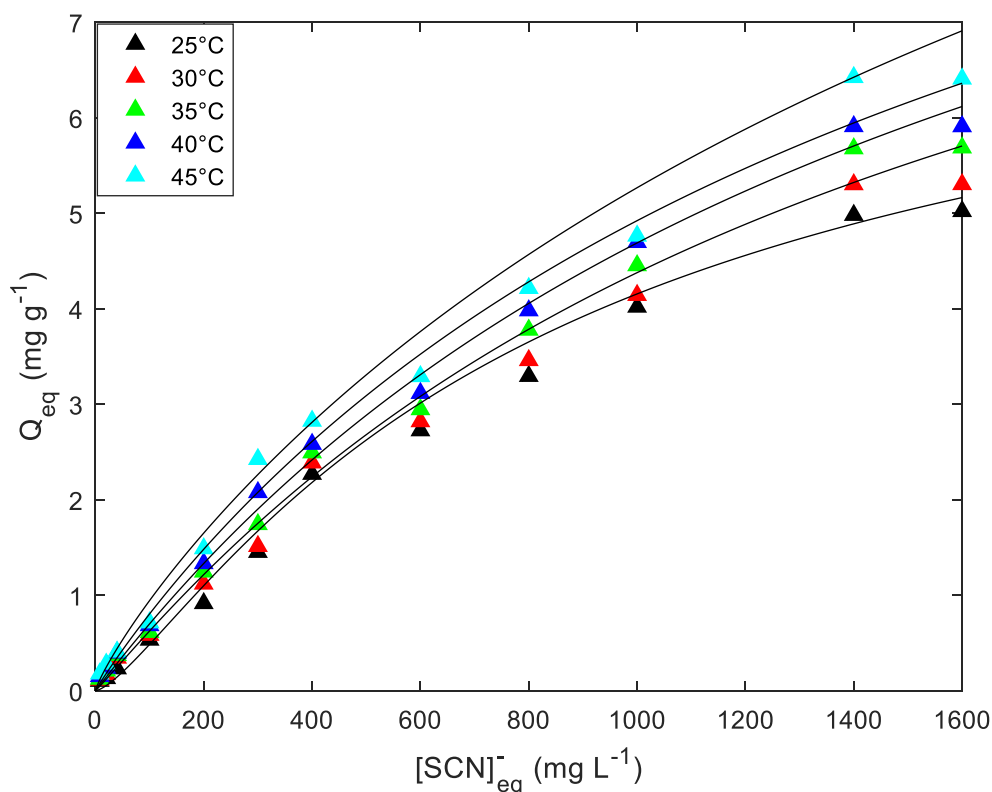
Tabela 5: Isoterma de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich da adsorção do tiocianato em solução de água do mar-A 4.0 Ga sobre forsterita – 91.

	Langmuir			Freundlich			Langmuir-Freundlich			
	K_{eq} (L g ⁻¹)	q_{max} (mg g ⁻¹)	R ²	K_f	N	R ²	q_{max} (mg g ⁻¹)	K	N	R ²
25°C	6,17E-3	18,90	0,9590	0,58	0,53	0,9884	15,92	7,90E-5	0,50	0,9909
30°C	1,04E-2	19,24	0,9657	1,03	0,47	0,9882	16,25	3,04E-4	0,48	0,9883
35°C	3,46E-2	16,69	0,8923	3,03	0,30	0,9882	17,42	8,73E-5	0,30	0,9856
40°C	3,75E-2	19,83	0,8804	3,25	0,30	0,9868	18,17	1,17E-4	0,30	0,9884
45°C	4,13E-2	25,31	0,8654	3,79	0,29	0,9845	18,45	2,60E-4	0,29	0,9852

O ajuste ao modelo de Langmuir foi realizado utilizando a equação 2, o ajuste ao modelo de Freundlich foi realizado utilizando a equação 3, o ajuste ao modelo de Langmuir-Freundlich foi realizado utilizando a equação 4. Todos os modelos foram ajustados de forma não linear.

Conforme mostrado na Figura 27, a adsorção do tiocianato em solução da água do mar-B 4.0 Ga sobre a forsterita-91 aumentou com o aumento da concentração inicial, como os experimentos foram realizados com concentrações mais elevadas, devido a capacidade de adsorção diminuir nesse meio.

Figura 27: Isotermas de adsorção do tiocianato em solução de água do mar-B 4.0 Ga sobre forsterita-91



Soluções de tiocianato (8, 20, 40, 100, 200, 300, 400, 600, 800, 1000, 1400, 1600 mg/L) em água do mar-B 4.0 Ga destas soluções foram adicionadas em tubos eppendorf contendo 10 mg de forsterita-91 e colocado em agitação na temperatura de 25, 30, 35, 40 e 45°C durante 24 horas.

A tabela 6 mostra que os modelos de Freundlich e Langmuir-Freundlich descreveram o comportamento de adsorção de tiocianato na água do mar-B 4.0 Ga sobre a forsterita-91 evidenciado pelos altos coeficientes de correlação (R^2). Nas temperaturas 35 e 40°C o modelo de Langmuir-Freundlich demonstrou coeficientes de correlação (R^2) abaixo. Os valores da constante n que mensura a heterogeneidade da superfície teve valores elevados, como mencionado nas seções anteriores a solução de água do mar-B 4.0 Ga teve menor desempenho, este fato pode estar relacionado ao Ca^{2+} presente na solução, o mesmo pode estar influenciando no processo de dissolução da superfície, deixando desta forma a superfície mais heterogênea, dificultando adsorção do tiocianato.

Tabela 6: Isoterma de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich da adsorção do tiocianato em solução de água do mar-B 4.0 Ga sobre forsterita – 91.

	Langmuir			Freundlich			Langmuir-Freundlich			
	K_{eq} (L g ⁻¹)	q_{max} (mg g ⁻¹)	R^2	K_f	N	R^2	q_{max} (mg g ⁻¹)	K	N	R^2
25°C	6,035E-4	10,72	0,9945	0,02781	0,7160	0,9879	6,823	9,493E-4	1,169	0,9950
30°C	6,106E-4	11,23	0,9945	0,03136	0,7064	0,9910	12,85	5,364E-4	0,963	0,9946
35°C	6,282E-4	11,87	0,9957	0,03516	0,7005	0,9926	3,282	2,753E-3	1,727	0,9856
40°C	7,244E-4	11,48	0,9956	0,04413	0,6749	0,9928	4,816	1,944E-3	1,349	0,9881
45°C	7,370E-4	12,20	0,9904	0,04926	0,6694	0,9912	41,57	2,432E-4	0,777	0,9923

O ajuste ao modelo de Langmuir foi realizado utilizando a equação 2, o ajuste ao modelo de Freundlich foi realizado utilizando a equação 3, o ajuste ao modelo de Langmuir-Freundlich foi realizado utilizando a equação 4. Todos os modelos foram ajustados de forma não linear.

5.0 Parâmetros termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos da reação de adsorção são mostrados na tabela 7, 8 e 9. A energia de Gibbs foi calculada utilizando a equação 17, as constantes de equilíbrio foram calculadas utilizando a metodologia descrita por Dotto et, al. (2011) plotando-se q_e/C_e versus q_e e extrapolando q_e para zero. A entropia e a entalpia foram calculadas utilizando a equação 6.

Tabela 7: Parâmetros termodinâmicos da adsorção de tiocianato em forsterita-91 em água ultrapura

T(K)	Água ultrapura			
	K_{eq} / U.A	ΔG (KJ mol ⁻¹)	ΔH (KJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
298	3,603	-3175,670		
303	5,407	-4251,542		
308	6,585	-4826,415	36,801	134,774
313	8,146	-5458,357		
318	9,389	-5921,009		

Tabela 8: Parâmetros termodinâmicos da adsorção de tiocianato em forsterita-91 em água do mar-A 4.0 Ga.

Água do mar-A 4.0 Ga				
T(K)	K_{eq} / U.A	ΔG ($KJ mol^{-1}$)	ΔH ($KJ mol^{-1}$)	ΔS ($J mol^{-1} K^{-1}$)
298	3,474	-3,085		
303	5,504	-4,296		
308	8,197	-5,387	41,101	149,348
313	9,277	-5,796		
318	9,763	-6,024		

Tabela 9: Parâmetros termodinâmicos da adsorção de tiocianato em forsterita-91 na água do mar-B 4.0 Ga.

Água do mar-B 4.0 Ga				
T(K)	K_{eq} / U.A	ΔG ($KJ mol^{-1}$)	ΔH ($KJ mol^{-1}$)	ΔS ($J mol^{-1} K^{-1}$)
298	10,47	-5,802		
303	11,04	-6,032		
308	11,09	-6,144	5,502	38,06
313	11,62	-6,365		
318	12,16	-6,587		

Na tabela 7, 8 e 9 podem-se observar valores negativos de ΔG indicando que adsorção de tiocianato em forsterita-91 foi um processo espontâneo para todos meios estudados. Comportamento semelhante foi obtido por Namasivayam e Sangeetha (2005), na adsorção de tiocianato em carvão ativado, obtiveram valores de ΔG entre -9,60 a -7,83 $kJ mol^{-1}$ e a espontaneidade do processo pode estar relacionado com a capacidade do tiocianato em formar complexo de superfície com metais divalentes.

As constantes de equilíbrio químico para água ultrapura e água do mar-A 4.0 Ga estão próximos, indicando que o meio teve pouca influência na adsorção em pH 7. Os valores positivos de ΔH confirmam a natureza endotérmica do processo de adsorção. De acordo com Dotto et, al. (2011) valores de entalpia de adsorção próximo de 40 $kJ mol^{-1}$ caracterizam adsorção química. Os valores positivos de ΔS indicam que a desordem na interface sólido-líquido aumenta durante o processo de adsorção. Os valores positivos de ΔH e ΔS sugerem que a entropia contribui mais que a entalpia no processo de adsorção, este fato pode estar relacionado com a dissolução da forsterita-91.

5 Conclusão

Os resultados apresentados mostraram que adsorção de tiocianato em forsterita-91 no pH 9 teve melhor resultado de adsorção para as soluções de água ultrapura e água do mar-A 4.0 Ga, adsorvendo cerca de 20,18% e 18,46% respectivamente e para solução de água do mar-B 4.0 Ga o pH 7 mais adsorveu, cerca de 8,30%. A forsterita-91 apresenta uma menor dissolução em pH neutro e estimativas que o pH dos oceanos primitivos estaria entre 6,0 e 7,5 levaram ao desenvolvimento do trabalho em pH 7. Os estudos de adsorção foram realizados em diferentes temperaturas (25 a 45 °C) e os modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich foram ajustados aos dados experimentais. Foi observado que o aumento da temperatura causou um aumento na capacidade de adsorção. O modelo de Langmuir-Freundlich e Freundlich apresentou ajustes satisfatórios aos dados experimentais e as máximas capacidades de adsorção na monocamada foram 15,92, 16,25, 17,42, 18,17 e 18,45 mg g⁻¹ na solução de água ultrapura e água do mar-A 4.0 Ga em temperaturas 25, 30, 35, 40 e 45 °C respectivamente. O comportamento termodinâmico da adsorção das soluções de água ultrapura e água do mar-A 4.0 Ga e água do mar-B 4.0 Ga foram avaliados de acordo com a entalpia, entropia e energia livre de Gibbs. Os valores negativos de ΔG e os valores positivos de ΔH e ΔS mostraram que a adsorção foi endotérmica, espontânea e que a desordem do sistema aumentou durante o processo de adsorção. Com os resultados do IF-TR, que demonstraram deslocamento na banda de 2040 para 2070 cm⁻¹ indicando adsorção do tiocianato, o ajuste do modelo cinético que tende ao pseudo-segunda ordem, e os valores de entalpia que se aproxima de 40 kJ mol⁻¹ pode-se concluir que a adsorção é de forma química.

Referências

AGRAWAL, Amit Kumar; MEHRA, Anurag. Olivine dissolution from Indian dunite in saline water. **Environmental Science And Pollution Research**, [s.l.], v. 23, n. 22, p. 22331-22339, 11 maio 2016. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-016-6774-2>.

AGUIRRE, Noelia V.; VIVAS, Beatriz Padilla; MONTES-MORÁN, Miguel A.; ANIA, Conchi O.. Adsorption of Thiocyanate Anions from Aqueous Solution onto Adsorbents of Various Origin. **Adsorption Science & Technology**, [s.l.], v. 28, n. 8-9, p. 705-716, nov. 2010. SAGE Publications. <http://dx.doi.org/10.1260/0263-6174.28.8-9.705>.

ATKINS, Peter; PAULA, Julio. Físico-química. 9. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2012. vol. 2.

ARUMAINAYAGAM, Chris R.; GARROD, Robin T.; BOYER, Michael C.; HAY, Aurland K.; BAO, Si Tong; CAMPBELL, Jyoti S.; WANG, Jingqiao; NOWAK, Chris M.; ARUMAINAYAGAM, Michael R.; HODGE, Peter J.. Extraterrestrial prebiotic molecules: photochemistry vs. radiation chemistry of interstellar ices. **Chemical Society Reviews**, [s.l.], v. 48, n. 8, p. 2293-2314, 2019. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c7cs00443e>.

BADA, Jeffrey L.. New insights into prebiotic chemistry from Stanley Miller's spark discharge experiments. **Chemical Society Reviews**, [s.l.], v. 42, n. 5, p. 2186-2198, 2013. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c3cs35433d>.

BALAN, Etienne; INGRIN, Jannick; DELATTRE, Simon; KOVÁCS, István; BLANCHARD, Marc. Theoretical infrared spectrum of OH-defects in forsterite. **European Journal Of Mineralogy**, [S.L.], v. 23, n. 3, p. 285-292, 13 jul. 2011. Schweizerbart. <http://dx.doi.org/10.1127/0935-1221/2011/0023-2090>.

BARANYI, Anthony D.; MAKHIJA, Ramesh; ONYSZCHUK, Mario. Synthesis and vibrational spectra of lead(II) thiocyanate complexes. **Canadian Journal Of**

Chemistry, [S.L.], v. 54, n. 8, p. 1189-1196, 15 abr. 1976. Canadian Science Publishing. <http://dx.doi.org/10.1139/v76-168>.

BERKOWITZ, Jacob. **The Stardust Revolution: The New Story of Our Origin in the Stars**. Prometheus, 2012. 376 p.

Bernal, J.D., (1951). **The Physical Basis of Life**. Routledge and Kegan Paul, Londres.

BRACK, A.. Clay Minerals and the Origin of Life. **Developments In Clay Science**, [s.l.], p. 507-521, 2013. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-08-098258-8.00016-x>.

BRADY, Patrick V.; WALTHER, John V.. Controls on silicate dissolution rates in neutral and basic pH solutions at 25°C. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, [s.l.], v. 53, n. 11, p. 2823-2830, nov. 1989. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(89\)90160-9](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(89)90160-9)

Browne, J. 2007. **A Origem das Espécies de Darwin: uma Biografia**. Jorge Zahar Editor, Rio de Janeiro.

BURGESS, Robert L.; MOLENAAR, Peter C. M.. Evolutionary theory and the social sciences. **Behavioral And Brain Sciences**, [s.l.], v. 30, n. 1, p. 20-21, fev. 2007. Cambridge University Press (CUP). <http://dx.doi.org/10.1017/s0140525x07000635>.

CHEN, Yang; BRANTLEY, Susan L. Dissolution of forsteritic olivine at 65°C and 2. **Chemical Geology**, [s.l.], v. 165, n. 3-4, p. 267-281, abr. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0009-2541\(99\)00177-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0009-2541(99)00177-1).

CRUNDWELL, F.K.. The mechanism of dissolution of forsterite, olivine and minerals of the orthosilicate group. **Hydrometallurgy**, [S.L.], v. 150, p. 68-82, dez. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.09.006>.

DEHOUCK, E.; GAUDIN, A.; MANGOLD, N.; LAJAUNIE, L.; DAUZÈRES, A.; GRAUBY, O.; MENN, E. Le. Weathering of olivine under CO2 atmosphere: a martian

perspective. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, [s.l.], v. 135, p. 170-189, jun. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2014.03.032>.

DOTTO, Guilherme Luiz; VIEIRA, Mery Luiza Garcia; GONÇALVES, Janaína Oliveira; PINTO, Luiz Antônio de Almeida. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**, [S.L.], v. 34, n. 7, p. 1193-1199, maio 2011. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422011000700017>.

FRY, Iris. The origins of research into the origins of life. **Endeavour**, [s.l.], v. 30, n. 1, p. 24-28, mar. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.endeavour.2005.12.002>.

GIAMMAR, Daniel E.; BRUANT, Robert G.; PETERS, Catherine A.. Forsterite dissolution and magnesite precipitation at conditions relevant for deep saline aquifer storage and sequestration of carbon dioxide. **Chemical Geology**, [s.l.], v. 217, n. 3-4, p. 257-276, abr. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.12.013>.

GINSBURG, Idan; LINGAM, Manasvi; LOEB, Abraham. Galactic Panspermia. **The Astrophysical Journal**, [s.l.], v. 868, n. 1, p. 868-871, 19 nov. 2018. American Astronomical Society. <http://dx.doi.org/10.3847/2041-8213/aaef2d>.

GINTIS, Herbert. Unifying the behavioral sciences II. **Behavioral And Brain Sciences**, [s.l.], v. 30, n. 1, p. 45-53, fev. 2007. Cambridge University Press (CUP). <http://dx.doi.org/10.1017/s0140525x0700088x>.

HAMILTON, Victoria E.. Thermal infrared (vibrational) spectroscopy of Mg–Fe olivines: a review and applications to determining the composition of planetary surfaces. : A review and applications to determining the composition of planetary surfaces. **Geochemistry**, [s.l.], v. 70, n. 1, p. 7-33, mar. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemer.2009.12.005>.

HAZEN, R. M., PAPINEAU, D.; BLEEKER, W.; DOWNS, R.T.; FERRY, J.; MCCOY, T.; SVERJENSKY D. and YANG H. Mineral evolution. **Am Miner.**, v. 93, p. 1693-1720, 2008.

HERBST, Eric; VAN DISHOECK, Ewine F.. Complex Organic Interstellar Molecules. **Annual Review Of Astronomy And Astrophysics**, [s.l.], v. 47, n. 1, p.427-480, set. 2009. Annual Reviews. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev-astro-082708-101654>.

IZAWA, M.R.M.; NESBITT, H.W.; MACRAE, N.D.; HOFFMAN, E.L.. Composition and evolution of the early oceans: evidence from the tagish lake meteorite. **Earth And Planetary Science Letters**, [S.L.], v. 298, n. 3-4, p. 443-449, 1 out. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2010.08.026>.

JOHNSON, A. P.; CLEAVES, H. J.; DWORKIN, J. P.; GLAVIN, D. P.; LAZCANO, A.; BADA, J. L.. The Miller Volcanic Spark Discharge Experiment. **Science**, [s.l.], v. 322, n. 5900, p. 404-404, 17 out. 2008. American Association for the Advancement of Science (AAAS). <http://dx.doi.org/10.1126/science.1161527>.

JONCKBLOEDT, R.c.l.. Olivine dissolution in sulphuric acid at elevated temperatures—implications for the olivine process, an alternative waste acid neutralizing process. **Journal Of Geochemical Exploration**, [s.l.], v. 62, n. 1-3, p. 337-346, jun. 1998. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0375-6742\(98\)00002-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0375-6742(98)00002-8).

JONES, Llewellyn H.. Infrared Spectrum and Structure of the Thiocyanate Ion. **The Journal Of Chemical Physics**, [S.L.], v. 25, n. 5, p. 1069-1072, nov. 1956. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1743101>.

KING, H. E.; PLUMPER, O.; GEISLER, T.; PUTNIS, A.. Experimental investigations into the silicification of olivine: implications for the reaction mechanism and acid neutralization. **American Mineralogist**, [s.l.], v. 96, n. 10, p. 1503-1511, 20 set. 2011. Mineralogical Society of America. <http://dx.doi.org/10.2138/am.2011.3779>.

KOLESOV, B. A.; GEIGER, C. A.. A Raman spectroscopic study of Fe²⁺Mg olivines. **Physics And Chemistry Of Minerals**, [s.l.], v. 31, n. 3, p. 142-154, 1 abr. 2004. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00269-003-0370-y>.

KUEBLER, Karla E.; JOLLIFF, Bradley L.; WANG, Alian; HASKIN, Larry A.. Extracting olivine (Fo–Fa) compositions from Raman spectral peak positions. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, [s.l.], v. 70, n. 24, p. 6201-6222, dez. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2006.07.035>.

Kumar et al., Orient. J. Chem., Vol. 27(1), 191-196 (2011)

LEEuw, Nora H. de; CATLOW, C. Richard A.; KING, Helen E.; PUTNIS, Andrew; MURALIDHARAN, Krishna; DEYMIER, Pierre; STIMPFL, Marilena; DRAKE, Michael J.. Where on Earth has our water come from? **Chemical Communications**, [s.l.], v. 46, n. 47, p. 8923-8925, 2010. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c0cc02312d>.

LEVENSON, G.t.p.. The Stability of Thiocyanates. **The Journal Of Photographic Science**, [s.l.], v. 20, n. 6, p. 231-237, nov. 1972. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/00223638.1972.11737704>.

LI, H. James Cleaves; SCOTT, Andrea Michalkova; HILL, Frances C.; LESZCZYNSKI, Jerzy; SAHAI, Nita; HAZEN, Robert. Mineral–organic interfacial processes: potential roles in the origins of life. : potential roles in the origins of life. **Chemical Society Reviews**, [s.l.], v. 41, n. 16, p. 5502-5526, 2012. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c2cs35112a>.

LIU, Y.. Mechanism for the dissolution of olivine series minerals in acidic solutions. **American Mineralogist**, [s.l.], v. 91, n. 2-3, p. 455-458, 1 fev. 2006. Mineralogical Society of America. <http://dx.doi.org/10.2138/am.2006.2077>.

MACKAY, Alan L. J D Bernal: his legacy to science and to society. : his legacy to science and to society. **Journal Of Physics: Conference Series**, [s.l.], v. 57, p. 1-16, 2 fev. 2007. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/57/1/001>.

MASON-JONES, Kyle; SCHMÜCKER, Niklas; KUZYAKOV, Yakov. Contrasting effects of organic and mineral nitrogen challenge the N-Mining Hypothesis for soil organic matter priming. **Soil Biology And Biochemistry**, [s.l.], v. 124, p. 38-46, set. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.soilbio.2018.05.024>.

MASON, P. E.; NEILSON, G. W.; DEMPSEY, C. E.; BARNES, A. C.; CRUICKSHANK, J. M.. The hydration structure of guanidinium and thiocyanate ions: implications for protein stability in aqueous solution. : Implications for protein stability in aqueous solution. **Proceedings Of The National Academy Of Sciences**, [s.l.], v. 100, n. 8, p. 4557-4561, 8 abr. 2003. Proceedings of the National Academy of Sciences. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.0735920100>.

MARTINS, F. G. et al. Spectrophotometric study of iron oxidation in the iron(II)/thiocyanate/acetone system and some analytical applications. **Eclética Química**, [s.l.], v. 30, n. 3, p.63-71, set. 2005. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-46702005000300008>.

MCNICHOL, Jesse. Primordial soup, fool's gold, and spontaneous generation. **Biochemistry And Molecular Biology Education**, [s.l.], v. 36, n. 4, p. 255-261, jul. 2008. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/bmb.20194>.

MOHANTY, Manasi Manjari; PAL, Bhatu Kumar. Sorption behavior of coal for implication in coal bed methane an overview. **International Journal Of Mining Science And Technology**, [S.L.], v. 27, n. 2, p. 307-314, mar. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijmst.2017.01.014>.

NAMASIVAYAM, C.; SANGEETHA, D.. Kinetic studies of adsorption of thiocyanate onto ZnCl₂ activated carbon from coir pith, an agricultural solid waste. **Chemosphere**, [s.l.], v. 60, n. 11, p. 1616-1623, set. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.02.051>.

NETHAJI, S.; SIVASAMY, A.; MANDAL, A. B.. Adsorption isotherms, kinetics and mechanism for the adsorption of cationic and anionic dyes onto carbonaceous particles prepared from Juglans regia shell biomass. **International Journal Of Environmental Science And Technology**, [S.L.], v. 10, n. 2, p. 231-242, 16 nov. 2012. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s13762-012-0112-0>.

PAMATO, Martha G.; NESTOLA, Fabrizio; NOVELLA, Davide; SMYTH, Joseph R.; PASQUAL, Daria; GATTA, G. Diego; ALVARO, Matteo; SECCO, Luciano. The High-Pressure Structural Evolution of Olivine along the Forsterite–Fayalite Join. **Minerals**, [S.L.], v. 9, n. 12, p. 790-795, 14 dez. 2019. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/min9120790>.

PARRILLI, Ermenegilda; SANNINO, Filomena; MARINO, Gennaro; TUTINO, Maria Luisa. Life in icy habitats: new insights supporting panspermia theory. : new insights supporting panspermia theory. **Rendiconti Lincei**, [s.l.], v. 22, n. 4, p. 375-383, 26 jul. 2011. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s12210-011-0136-2>.

PATIL, Yogesh B.. Development of a Bioremediation Technology for the Removal of Thiocyanate from Aqueous Industrial Wastes Using Metabolically Active Microorganisms. **Applied Bioremediation - Active And Passive Approaches**, [S.L.], p. 33-52, 2 out. 2013. InTech. <http://dx.doi.org/10.5772/56975>.

POKROVSKY, Oleg s; SCHOTT, Jacques. Kinetics and mechanism of forsterite dissolution at 25°C and pH from 1 to 12. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, [S.L.], v. 64, n. 19, p. 3313-3325, out. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0016-7037\(00\)00434-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0016-7037(00)00434-8).

OELKERS, Eric H.; DECLERCQ, Julien; SALDI, Giuseppe D.; GISLASON, Sigurdur R.; SCHOTT, Jacques. Olivine dissolution rates: a critical review. : A critical review. **Chemical Geology**, [s.l.], v. 500, p. 1-19, nov. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.10.008>.

PERETÓ, Juli. Out of fuzzy chemistry: from prebiotic chemistry to metabolic networks. **Chemical Society Reviews**, [s.l.], v. 41, n. 16, p.5394-5403, 2012. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c2cs35054h>.

PULHAM, R. J.. Elements of Group I. **Inorganic Chemistry Of The Main-group Elements**, [s.l.], p. 1-63, jan. 1976. Royal Society of Chemistry. <http://dx.doi.org/10.1039/9781847556394-00001>.

RIMOLA, Albert; SODUPE, Mariona; UGLIENGO, Piero. Aluminosilicate Surfaces as Promoters for Peptide Bond Formation: an assessment of bernal's hypothesis by ab initio methods. : An Assessment of Bernal's Hypothesis by ab Initio Methods. **Journal Of The American Chemical Society**, [s.l.], v. 129, n. 26, p. 8333-8344, jul. 2007. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja070451k>.

RUF, Alexander; D'HENDECOURT, Louis; SCHMITT-KOPPLIN, Philippe. Data-Driven Astrochemistry: One Step Further within the Origin of Life Puzzle. **Life**, [s.l.], v. 8, n. 2, p.18-49, 1 jun. 2018. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/life8020018>.

SAMULEWSKI, Rafael Block; ZAIA, Dimas Augusto Morozin; PINTOR, Bruno Estevam; IVASHITA, Flávio F.; PAESANO JUNIOR, Andrea. STUDY OF FERROCYANIDE ADSORPTION ONTO DIFFERENT MINERALS AS PREBIOTIC CHEMISTRY ESSAYS. **International Journal Of Astrobiology**, Londrina. 2021.

Santhy K, Selvapathy P (2006) Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon. *Bioresour Technol* 97:1329–1336

SCHILKE, Peter; MENTEN, Karl M.. Detection of a Second, Strong Submillimeter HCN Laser Line toward Carbon Stars. **The Astrophysical Journal**, [s.l.], v. 583, n. 1, p.446-450, 20 jan. 2003. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1086/345099>.

SCHULTZ, Christian P.; AHMED, M.Khalique; DAWES, Colin; MANTSCH, Henry H.. Thiocyanate Levels in Human Saliva: quantitation by fourier transform infrared spectroscopy. **Analytical Biochemistry**, [S.L.], v. 240, n. 1, p. 7-12, ago. 1996. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1006/abio.1996.0323>.

SHALAYEL, Ibrahim; COULIBALY, Seydou; LY, Kieu; MILET, Anne; VALLÉE, Yannick. The Reaction of Aminonitriles with Amino thiols: A Way to Thiol-Containing Peptides and Nitrogen Heterocycles in the Primitive Earth Ocean. **Life**, [s.l.], v. 8, n. 4, p.47-61, 19 out. 2018. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/life8040047>.

SOUZA, Cláudio M. D. de; CARNEIRO, Cristine E. A.; BAĐ, João Paulo T.; COSTA, Antonio C. S. da; IVASHITA, Flávio F.; PAESANO, Andrea; MAURO, Eduardo di; SANTANA, Henrique de; HOLM, Nils G.; NEUBECK, Anna. Interaction of forsterite-91 with distilled water and artificial seawater: a prebiotic chemistry experiment. : a prebiotic chemistry experiment. **International Journal Of Astrobiology**, [s.l.], v. 12, n. 2, p. 135-143, 7 fev. 2013. Cambridge University Press (CUP). <http://dx.doi.org/10.1017/s147355041200050x>.

STIMPFL, M.; WALKER, A.m.; DRAKE, M.j.; LEEUW, N.h. de; DEYMIER, P.. An ångström-sized window on the origin of water in the inner solar system: atomistic simulation of adsorption of water on olivine. : Atomistic simulation of adsorption of water on olivine. **Journal Of Crystal Growth**, [s.l.], v. 294, n. 1, p. 83-95, ago. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.05.057>.

TIRARD, Stéphane. J. B. S. Haldane and the origin of life. **Journal Of Genetics**, [s.l.], v. 96, n. 5, p.735-739, nov. 2017. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s12041-017-0831-6>.

TURSE, Carol; LEITNER, Johannes; FIRNEIS, Maria; SCHULZE-MAKUCH, Dirk. Simulations of Prebiotic Chemistry under Post-Impact Conditions on Titan. **Life**, [s.l.], v. 3, n. 4, p. 538-549, 17 dez. 2013. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/life3040538>.

VAN DISHOECK, Ewine F.; HERBST, Eric; NEUFELD, David A.. Interstellar Water Chemistry: From Laboratory to Observations. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 113, n. 12, p.9043-9085, 21 nov. 2013. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cr4003177>.

VU, Hong Phuc; MOREAU, John W.. Thiocyanate adsorption on ferrihydrite and its fate during ferrihydrite transformation to hematite and goethite. **Chemosphere**, [s.l.], v. 119, p. 987-993, jan. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.09.019>.

WEIß, Johannes. Louis Pasteur. **Zeitschrift Für Gastroenterologie**, [s.l.], v. 55, n. 09, p. 840-840, set. 2017. Georg Thieme Verlag KG. <http://dx.doi.org/10.1055/s-0043-110532>.

WICKRAMASINGHE, Chandra. Life from space: astrobiology and panspermia. : Astrobiology and panspermia. **The Biochemist**, [s.l.], v. 31, n. 1, p. 40-44, 1 fev. 2009. Portland Press Ltd.. <http://dx.doi.org/10.1042/bio03101040>.

WICKRAMASINGHE C (2014) The Forgotten Remit of Astrobiology. *Astrobiol Outreach* 2: e105. doi: 10.4172/2332-2519.1000e105.

WICKRAMASINGHE, N. C.; WALLIS, J.; WALLIS, D. H.. PANSPERMIA: evidence from astronomy to meteorites. : EVIDENCE FROM ASTRONOMY TO METEORITES. **Modern Physics Letters A**, [s.l.], v. 28, n. 14, p. 1330009-1330027, 10 maio 2013. World Scientific Pub Co Pte Lt. <http://dx.doi.org/10.1142/s0217732313300097>.

ZAIA, D. A. M.. A review of adsorption of amino acids on minerals: was it important for origin of life?. : Was it important for origin of life?. **Amino Acids**, [s.l.], v. 27, n. 1, p. 113-118, 19 jul. 2004. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00726-004-0106-4>.

ZAIA, Dimas A.m.. Adsorption of amino acids and nucleic acid bases onto minerals: a few suggestions for prebiotic chemistry experiments. **International Journal Of Astrobiology**, [s.l.], v. 11, n. 4, p.229-234, 18 jun. 2012. Cambridge University Press (CUP). <http://dx.doi.org/10.1017/s1473550412000195>.

ZAIA, Dimas A. M.; ZAIA, Cássia Thaís B. V.. A Few Experimental Suggestions Using Minerals to Obtain Peptides with a High Concentration of L-Amino Acids and Protein

Amino Acids. **Symmetry**, [S.L.], v. 12, n. 12, p. 2046-2069, 10 dez. 2020. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/sym12122046>.

ZAIA, Dimas A. M.. Da geração espontânea à química prebiótica. **Química Nova**, [s.l.], v. 26, n. 2, p.260-264, mar. 2003. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422003000200020>.

Zaia, D. A. M., de Carvalho, P. C. G., Samulewski, R. B., de Carvalho Pereira, R., & Zaia, C. T. B. V. (2020). *Unexpected Thiocyanate Adsorption onto Ferrihydrite Under Prebiotic Chemistry Conditions. Origins of Life and Evolution of Biospheres*. doi:10.1007/s11084-020-09594-w.