

# Eletro-oxidação do íon tiocianato ( $\text{SCN}^-$ ): um estudo para experimentos de química pré-biótica envolvendo tiocianato de amônio

Vítor A. N. Carvalho (PG)\*, Frank N. Crespilho (PQ)

vitoralexnc@hotmail.com

Grupo de BioEletroquímica e Interfaces, Departamento de Físico-Química, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo - Av. Trab. São-carlense, 400 CP 780 São Carlos, SP CEP 13560-970

Palavras Chave: tiocianato de amônio, química pré-biótica, tiocianogênio.

## Introdução

O estudo realizado por Steinman *et al.* sob as condições pré-bióticas demonstrou a formação de metionina por meio da irradiação UV de uma solução aquosa de tiocianato de amônio ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ )<sup>1</sup>. Outros aminoácidos sulfurados também foram reportados na literatura como resultado da hidrólise de oligômeros provenientes do tiocianato<sup>2</sup>. Neste trabalho, soluções contendo  $\text{NH}_4\text{SCN}$  foram irradiadas (UV) durante 24 horas visando à formação de aminoácidos sulfurados. Por meio das técnicas de FTIR e CLAE-DAD-EM verificou-se que os produtos da irradiação UV não corresponderam a aminoácidos. Aqui, abordaremos a eletro-oxidação de  $\text{SCN}^-$  em eletrodo de ouro para elucidar os mecanismos que podem ocorrer durante a irradiação, com base na energia necessária para oxidação do  $\text{SCN}^-$ . Além disso, a eletroquímica acoplada à técnica de espectroscopia vibracional no infravermelho (FTIR *in situ*) foi empregada para identificação dos produtos da oxidação desse íon.

## Resultados e Discussão

Considerando os voltamogramas apresentados na Figura 1a, após adição de  $\text{SCN}^-$  foi verificado um aumento das correntes faradaicas em relação às correntes observadas para as varreduras realizadas na ausência dessa espécie eletroativa. Conforme destacado no gráfico, esse aumento teve início no potencial em torno de 0,5 V, sendo associado ao início eletro-oxidação do  $\text{SCN}^-$ . Observou-se também que à medida que o potencial foi sendo aumentado ocorreu a oxidação da superfície de Au. Após a redução dessa superfície, a mesma foi reativada promovendo o aparecimento de correntes de oxidação na varredura reversa em 1,2 V, conforme evidenciado na Figura 1a. Este fenômeno também foi observado por Nicol em um sistema eletroquímico semelhante<sup>3</sup>. Os espectros de FTIR *in situ* foram coletados durante o experimento de voltametria antes e após a adição do íon tiocianato. A Figura 1b mostra os espectros coletados após adição de  $\text{SCN}^-$ , na qual se observou o aparecimento de um pico no espectro

registrado em 0,5 V, potencial correspondente ao início da oxidação de  $\text{SCN}^-$ . Esse pico em  $2130\text{ cm}^{-1}$  foi atribuído à formação de tiocianogênio ( $\text{NCS-SCN}$ ), identificado como principal produto de oxidação<sup>4</sup>. À medida que o potencial foi sendo aumentado e se aproximando de 0,8 V, o pico em  $2130\text{ cm}^{-1}$  desapareceu e outras absorções foram verificadas, como a absorção em  $1110\text{ cm}^{-1}$  que está relacionada ao íon  $\text{SO}_4^{2-}$  e as absorções em aproximadamente 1200 e  $2340\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas à formação de  $\text{NO}_2$  e  $\text{CO}_2$ , respectivamente<sup>4</sup>.

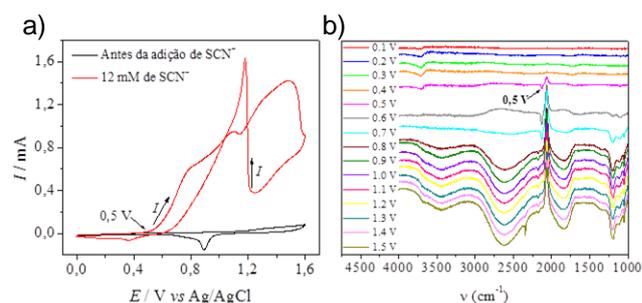


Figura 1. a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo de Au na ausência e na presença de  $\text{SCN}^-$  a  $20\text{ mV s}^{-1}$ . b) FTIR *in situ*: Espectros coletados de 0,1 a 1,5 V, após adição de  $\text{SCN}^-$ . Eletrólito:  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1\text{ mol L}^{-1}$ .

## Conclusões

A eletro-oxidação do íon  $\text{SCN}^-$  em eletrodo de ouro ocorreu no potencial próximo de 0,5 V. De acordo com os experimentos de FTIR *in situ*, o  $(\text{SCN})_2$  foi identificado como principal produto de oxidação. Considerando esse potencial e que a reação de oxidação envolve dois elétrons, a energia necessária para oxidação de  $\text{SCN}^-$  é cerca de 13 Kcal. Baseado nesses resultados, os mecanismos que podem ocorrer durante a irradiação UV de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  estão sendo investigados.

## Agradecimentos

FAPESP (2012/07358-5); CNPq; CAPES; IQSC.

<sup>1</sup>Steinman, G.; Smith, A. E. *Science*, **1968**, 159, 1108.

<sup>2</sup>Perezgasga *et al.* A. *International Journal of Astrobiology*, **2003**, 2, 301.

<sup>3</sup>Nicol, M. J. *Gold Bulletin*, **1980**, 13, 46.

<sup>4</sup>Foley, J. K.; Pons, S.; Smith, J. J. *Langmuir*, **1985**, 1, 697.