

PLANO NACIONAL DE ASTRONOMIA:

WHITE PAPER

ASTROQUÍMICA

Participantes:

Heloisa M. Boechat Roberty (UFRJ), Diana Andrade (UNIVAP), Douglas Galante (USP), Enio Frota da Silveira (PUC-Rio), Eduardo Janot Pacheco, (USP), Hélio J. Rocha Pinto (UFRJ), Jacques Lepine,(USP), José Williams Vilas Boas (INPE), Ricardo R. T. Marinho (UFBA), Sergio Pilling (UNIVAP), Zulema Abraaham (USP).

Astroquímica

A Astroquímica é uma área relativamente nova, que está na interface entre a Astronomia, a Física e a Química tendo como foco principal o estudo da formação, destruição e abundância de moléculas em diversos ambientes tais como nuvens moleculares, regiões de nascimento estelar, nebulosas planetárias, discos protoplanetários, atmosferas planetárias, cometas etc. Um dos temas instigantes abordados pela Astroquímica é o estudo da química orgânica prebiótica para compreender a origem a vida na Terra. Dependendo das condições físico-químicas dos ambientes, as moléculas poderão estar na fase gasosa ou poderão estar condensadas na superfície de grãos de poeira interestelar, cometas, etc. A astroquímica pode ser dividida em 3 subáreas: astroquímica observacional, teórica e experimental.

A. Astroquímica observacional

As moléculas podem ser observadas principalmente nos comprimentos de ondas de rádio e infravermelho. Muitas das assinaturas das mais importantes espécies iônicas e neutras moleculares são encontradas nos comprimento de onda de milímetros. Portanto, acredita-se que, com o interferômetro ALMA (Atacama Large Millimeter Array) e o LLAMA (Long Latin American Millimetric Array), com antenas e equipamentos de última geração atingirão alta sensibilidade e alta resolução angular, o que possibilitará a identificação de um grande número de moléculas e permitirá mapear a distribuição de moléculas pré-bióticas, por exemplo, em discos protoplanetários, nos quais os planetas estão se formando ou se formaram. Os telescópios Gemini são otimizados para observações em comprimentos de onda no infravermelho, portanto a utilização do Gemini poderá dar um grande avanço na detecção de moléculas nas frequências das bandas das transições ro-vibracionais.

Pesquisadores envolvidos: Dr. Jacques Lepine (IAG/USP), José Williams Vilas Boas (INPE) e Zulema Abraham (IAG/USP)

B. Astroquímica teórica

Tendo como vínculo as observações, modelos são desenvolvidos na tentativa de se descrever diferentes cenários químicos ou físico-químicos como, por exemplo, a evolução química de uma nuvem molecular em função das abundâncias atômicas iniciais do tempo ou as principais reações químicas em certa altitude dentro da atmosfera de um planeta. Essas questões, bem como muitas outras, são estudadas teoricamente dentro da subárea da astroquímica teórica. O principal desafio desses modelos é incorporar a complexidade de reações químicas que ocorrem na superfície de grãos.

Pesquisadores: Dr. Helio J. Rocha Pinto (OV/UFRJ) e aluno Eduardo M. Penteado; Amaury Almeida (IAG/USP)

C. Astroquímica experimental

A Astroquímica experimental é uma ciência multidisciplinar que investiga, a partir de experimentos de laboratório, questões acerca da presença, formação e sobrevivência de moléculas em ambientes. A interação da radiação ionizante (fótons, elétrons ou íons) com moléculas, em ambas as fases, disparam processos dissociativos e reações químicas cuja consequência é um aumento contínuo da complexidade química nesses ambientes. Por exemplo, a partir do processamento de moléculas simples como N_2 , H_2O , CO , NH_3 , formam-se moléculas orgânicas pré-bióticas tais como o aminoácido glicina ($C_2H_5NO_2$) e a base adenina ($C_5H_5N_5$). Nos experimentos que envolvem a fase gasosa são simulados, por exemplo, a componente gasosa do meio interestelar, atmosfera de planetas, comas cometárias e outros ambientes astrofísicos que contenham espécies químicas na fase gasosa. Nos experimentos que envolvem a fase condensada investigam-se ambientes que estão baixas temperaturas (10 a 100 K) grãos de poeira interestelar/circunestelar, grãos de poeira em discos protoplanetários. Também são investigadas as superfícies congeladas de planetas/luas/asteróides, cometas, aerossóis em suspensão em atmosferas planetárias/lunares, etc.

C1. Experimentos na fase gasosa (Meio interestelar, atmosferas planetárias/lunares)

Nas investigações que envolvem moléculas na fase gasosa estuda-se: a) as reações químicas entre espécies neutras, iônicas, radicais e/ou elétrons de baixa energia; b) a interação de fótons, elétrons, íons com diversas espécies moleculares, determinando as seções de choque de absorção, ionização e dissociação e as taxas de ionização e destruição e tempos de meia vida de cada molécula em diversos ambientes. Um dos laboratórios utilizados para estes experimentos é o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas, SP.

a)



b)

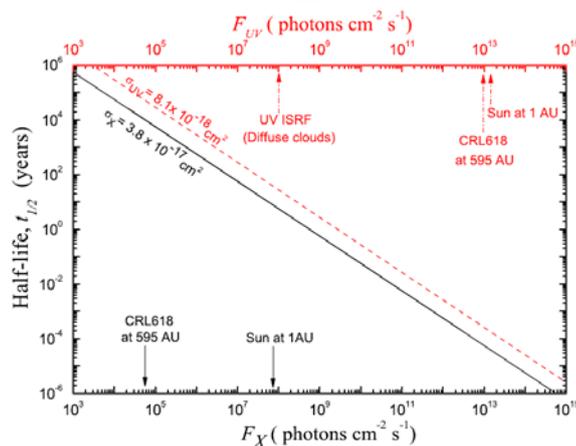
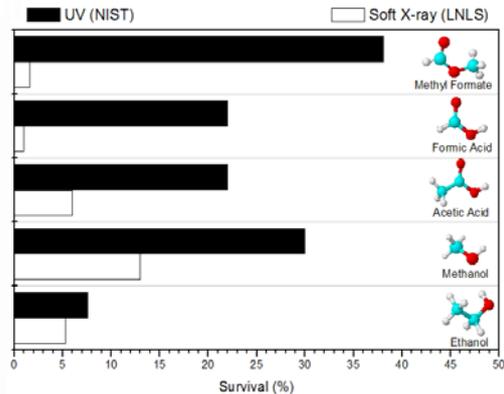


Fig 1 - a) Fotografia do hall experimental do LNLS (esquerda); b) Sobrevivência à radiação UV e raios-X de moléculas orgânicas; c) Tempo de meia vida do benzeno em diversos ambientes. (Boechat-Roberty 2009, MNRAS, 394, 810)

A montagem experimental típica para esses experimentos consiste de uma câmara de ultra alto vácuo contendo um espectrômetro de massas por tempo de voo (TOF-MS). Dentro da câmara experimental, o feixe de luz síncrotron intercepta perpendicularmente o feixe molecular produzindo íons e elétrons que eram acelerados em direções opostas. Ao seguirem em direção ao detector, os íons eram diferenciados de acordo com sua razão massa/carga chegando em tempos distintos e produzindo assim um espectro típico da fragmentação molecular devido aquele agente ionizante. A partir dos espectros de massa são determinadas as energias cinéticas, a abundância de cada íon resultante das fragmentações e as seções de choque de fotoionização e de fotodissociação. Tem sido investigados também os efeitos da colisão de elétrons e prótons com espécies de interesse astrofísico na fase gasosa. Os experimentos são realizados em laboratórios do Instituto de Química e no Instituto de Física da UFRJ em parceria com grupos locais. **Espectros sintéticos:** Espectros sintéticos de absorção no UV são obtidos em uma ampla faixa espectral, de 25 a 250 nm, somando o produto da seção de fotoabsorção pela densidade colunar das várias moléculas contidas em um dado ambiente, como a atmosfera planetária. Os espectros de fotoabsorção são determinados experimentalmente usando o **Laboratório de impacto de elétrons do Instituto de Química da UFRJ**. Pela técnica de espalhamento de elétrons, os *espectros de perda de energia de elétrons*, medidos em um ângulo de espalhamento próximo de zero, são convertidos em espectros de fotoabsorção. Um espectro sintético

contendo metano, acetileno, etileno, etano, benzeno, propano, amônia, butadieno mostrou uma ótima concordância com um espectro da atmosfera de Titã obtido pela Cassini.

C2. Experimentos na fase condensada (grãos de poeira interestelar, cometas, aerossóis, etc.)

Vários processos estão envolvidos no estudo da interação de agentes ionizantes (elétrons, fótons e íons) com moléculas congeladas na superfície de grãos: adsorção (gás-grãos); dessorção térmica, dessorção induzida por íons (radiólise), dessorção induzida por UV e raios X (fotólise). Como decorrência temos a taxa de formação de novas moléculas, a produção aglomerados iônicos, a determinação de taxas de reação, seções de choque e tempos de meia vida e taxas de adsorção, dessorção e etc.

Dessorção - Para compreendermos os efeitos de superfície promovidos pela radiação ionizante nos gelos astrofísicos foram realizados experimentos empregando duas técnicas analíticas, uma para cada tipo de radiação incidente: *Photon Stimulated Ion Desorption* (PSID) e *Plasma Desorption Mass Spectrometry* (PDMS). Em ambos os casos, as moléculas foram adsorvidas num substrato fino de ouro conectado a um criostato ou a um dedo frio. Na técnica de PSID a radiação eletromagnética incidente, principalmente fótons de raios X moles, provoca a ionização/excitação/dissociação e a dessorção. Os íons formados na superfície são extraídos pelo elevado campo elétrico aplicado e analisados pelo espectrômetro de massa do tipo tempo de voo. O uso da técnica de PSID é útil uma vez que se pode escolher onde a molécula será quebrada, selecionando-se a energia do fóton. Portanto, essa técnica permite seletividade de elemento e da borda do elemento em questão. Na técnica PDMS são utilizados os íons decorrentes da fissão do Califórnio para bombardear a amostra congelada, produzindo íons secundários que são então extraídos e analisados, como na técnica PSID. O poder de penetração dos fragmentos de fissão do califórnio é cerca de duas a três ordens de magnitude maior que o produzido pelo vento solar ou raios cósmicos, sendo assim, a taxa de dessorção dos íons bem como a taxa das reações química induzida na superfície são fortemente aumentados. Foi possível também estudar a formação de agregados de moléculas que são arrancados da superfície devido ao impacto com íons pesados rápidos.

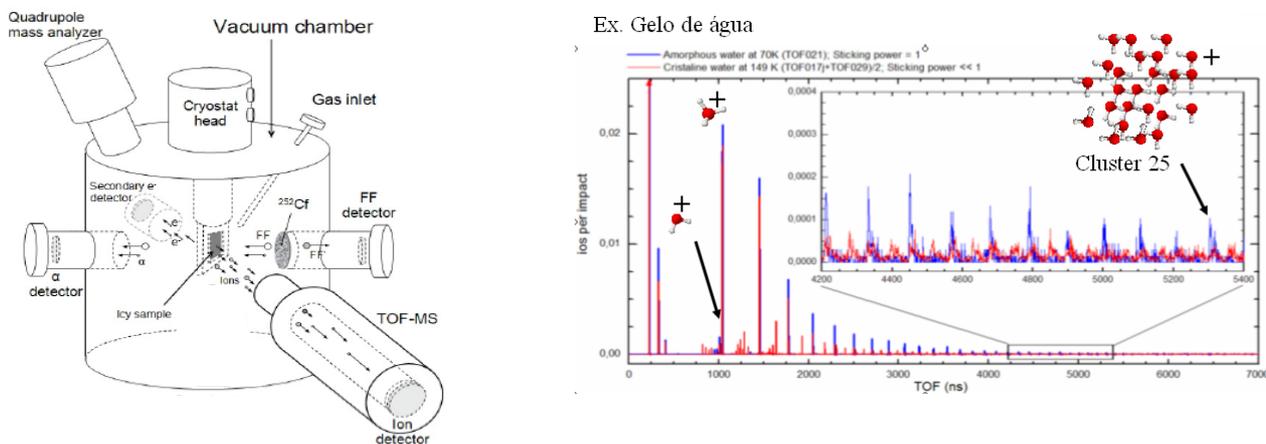


Fig 2 – Desenho esquemático da montagem experimental para estudo dos efeitos de superfície em gelos astrofísicos (esquerda) com a técnica de PDMS. Exemplo de espectro de gelo de água obtido com essa técnica (direita). (Andrade et al. al 2009, J Ph. Chem 112, 11954)

Fotólise de gelos astrofísicos simulados

Simulamos os efeitos da radiação estelar utilizando a radiação síncrotron do LCLS na faixa do UV ou raios X moles interagindo com aminoácidos e bases nitrogenadas em fase sólida (Fig. 3). Os resultados mostraram uma grande diferença (10^3 - 10^4 menor) na sobrevivência dos aminoácidos em relação às bases nitrogenadas. Os tempos de meia vida para essas moléculas, quando extrapolados para contextos astrofísicos, revelaram que no interior de nuvens densas e de discos protoplanetários essas moléculas poderiam facilmente sobreviver tempos maiores do que 10^7 anos. Este resultado sugere que essas moléculas, supostamente sintetizadas no interior de nuvens densas do meio interestelar, não seriam dissociadas durante a fase de formação de um dado sistema planetário, podendo assim ter um papel importante na química pré-biótica relacionada com a origem da vida. Investigou-se a

fotodegradação de gelos de CO e CO₂ cobertos por uma fina camada de gelo de H₂O simulando ambientes análogos aos observados em nuvens densas e discos protoplanetários. Nesse estudo foi possível determinar o tempo de meia vida das espécies na presença do campo de radiação na faixa dos raios X. O valor encontrado, da ordem 10⁴ anos, apresenta-se compatível com os tempos de vida das nuvens densas e sugere que as interações entre raios X e moléculas nas regiões mais internas são importantes e devem ser levadas em considerações em modelos astroquímicos.

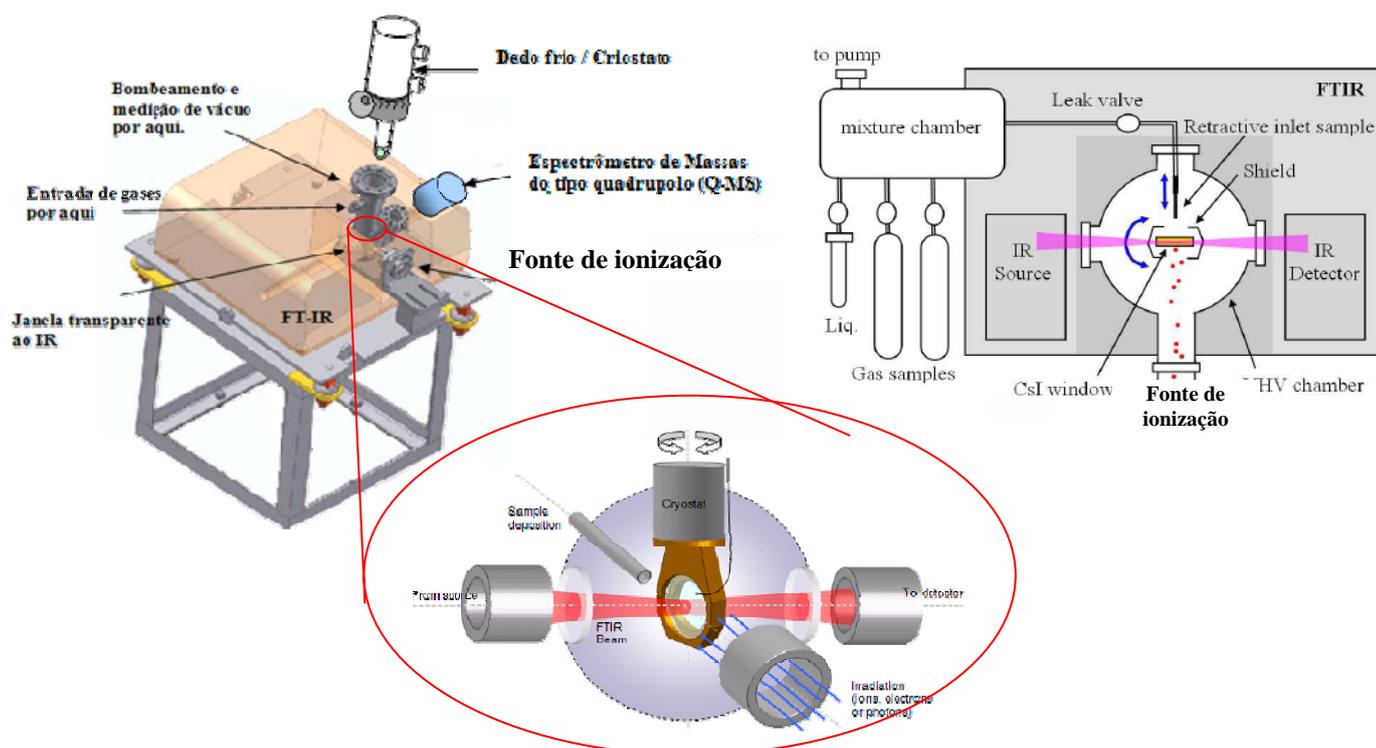


Fig. 3 - Desenho da montagem experimental típica de experimentos de irradiação (fotólise ou radiólise) de gelos astrofísicos com análise in-situ utilizando FTIR

Foi simulada a composição química dos aerossóis em suspensão na atmosfera da lua de Saturno, Titã. O experimento foi realizado numa câmara de alto vácuo (10⁻⁸ mbar) com janelas laterais transparentes ao infravermelho. A mistura gasosa (95% N₂ e 5% CH₄) foi adsorvida continuamente, num substrato de NaCl acoplado a um criostato de sistema fechado de hélio. A temperatura do substrato foi mantida em torno de 15 K. A amostra gasosa foi continuamente condensada e irradiada por cerca de 73 horas com luz síncrotron ininterruptas na faixa dos raios X moles provenientes da linha SXS correspondendo à cerca de 7 milhões de anos de irradiação solar. Análises *in situ* realizadas utilizando um espectrômetro FTIR confirmaram a presença de espécies moleculares ricas em compostos nitrogenados e também espécies contendo nitrilas e anéis aromáticos. Após a etapa de irradiação com luz síncrotron a amostra foi aquecida lentamente até chegar a temperatura ambiente, retirada do interior da câmara de vácuo e acondicionada em um recipiente limpo e estéril. Em seguida a amostra seguiu para uma análise química mais detalhada. As análises cromatográficas e de RMN realizadas em parceria com o laboratório do Dr. Roberto Rittner (UNICAMP) revelaram a presença de adenina (C₅H₅N₅), uma das bases de DNA (Fig. 4). Esse resultado mostrou que a química em Titã pode ser extremamente complexa e rica em compostos pré-bióticos.

Radiólise de gelos astrofísicos simulados

Nessa linha de pesquisa investigamos os efeitos da interação de íons pesados com gelos astrofísicos simulados na tentativa de reproduzir os efeitos dos raios cósmicos ou partículas energéticas do vento solar. Os experimentos são realizados dentro de uma câmara de ultra alto vácuo acoplada às linhas de luz IRRSUD ou SME no acelerador de íons pesados GANIL (Grand Accélérateur National

d’Tons Lourds), localizado na cidade de Caen, França. Brevemente, as amostras gasosas são depositadas sobre uma superfície polida de CsI (transparente ao Infravermelho) previamente resfriada à 13 K. Os gelos são bombardeados por feixes de íons de Ni ou Fe com energias de 1 e 60 MeV/u. Análises *in-situ* são realizadas por um espectrômetro infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) em diferentes fluências de íons.

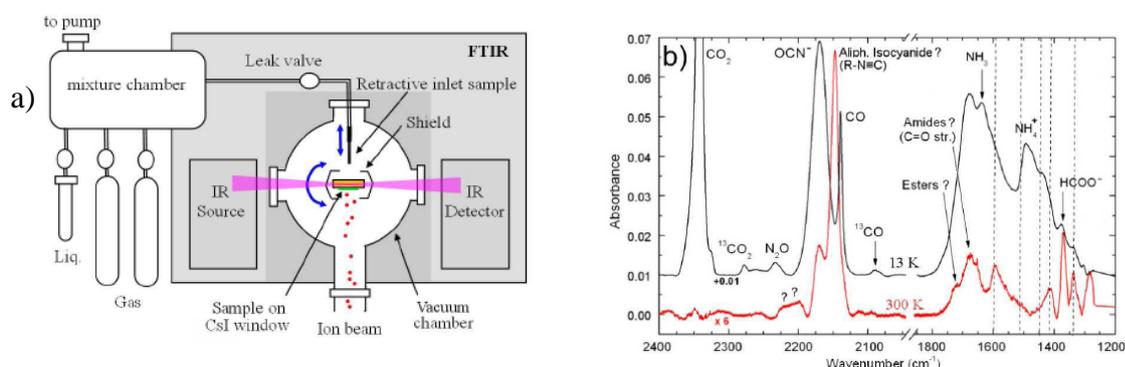


Fig. 4- (a) Desenho da montagem experimental nos experimentos de radiólise. (b) Comparação entre os espectros do gelo de $H_2O:NH_3:CO$ a 13K (curva preta) e do resíduo orgânico a temperatura ambiente (curva vermelha). (Pilling et al. 2009 A&A, in press)

A partir da evolução da densidade de coluna obtida pela análise do espectro infravermelho, as seções de choque de dissociação e as taxas de *sputtering* para as diferentes espécies moleculares são determinadas. A presença de novos picos nos espectros IR em função da fluência, quando comparada com estudos anteriores indica a formação de espécies novas no gelo devido a irradiação. Foi simulado um gelo de $H_2O:NH_3:CO$ a 13 K e irradiado com íons de Ni. Diversas espécies químicas foram produzidas e uma comparação com trabalhos anteriores mostrou que íons pesados produzem uma compactação bem maior da amostra condensada. Foram determinadas as seções de choque de dissociação (10^{-13} cm^2) e tempo de vida de gelos interestelares numa situação real dentro de uma nuvem molecular embebida por um fluxo de raios cósmicos pesados.

D Grupos de pesquisas que atuam na área de astroquímica experimental no país.

16 artigos foram publicados em revistas QUALIS A nos últimos 5 anos em Astroquímica, principalmente pelo grupos da UFRJ e da PUC.-Rio.

D.1 UFRJ

Os experimentos tem sido realizados em laboratórios da UFRJ e no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Todos estes laboratórios estão investindo na atualização no desenvolvimento e compra de novos equipamentos.

LIFE- Laboratório de impacto de fótons e elétrons do Instituto de Química (IQ /UFRJ) – Estudo de Excitação, fragmentação fotoabsorção molecular na fase gasosa

LAQUIS-Laboratório de Química de Superfície do IQ /UFRJ - Experimentos de dessorção de moléculas congeladas em superfície e amostras sólidas usando elétrons e fótons

LACAM– Laboratório de Colisões Atômicas e Moleculares do Instituto de Física IF/UFRJ – Experimentos de ionização por impacto de íons leves

LNLS - estudo de Fotoabsorção, Fotoionização e Fotodissociação- raios X e UV,

Pesquisadores: Dra. Heloisa M. Boechat Roberty (Observatório do Valongo)

Colaboradores: Dra. Gerardo Gerson B. de Souza (IQ/UFRJ); Dr. Antonio Carlos Fontes Santos (IF/UFRJ); Dra Maria Luiza Rocco (IQ/UFRJ); Dra. Wania Wollf (IF/UFRJ), Dr. Sergio Pilling (UNIVAP), Dra. Diana Andrade (UNIVAP).

Alunos: Rafael Pinotti (Doutorado), Fabíola P. Magalhães (Mestrado) e alunos de IC: Felipe Fantuzzi, Priscila Falcão, Vinicius Bandeira de Melo, Rafael K

D.2 PUC - Rio

Experimentos de dessorção são realizados utilizando:

Acelerador Van de Graaff (produção de íons H⁺, C⁺, N⁺, O⁺) e fonte radioativa ²⁵²Cf (produção de íons pesados). Recentemente, foram adquiridos um criostato, que poderá resfriar amostras a baixas temperaturas (10K) e um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Uma Câmara de ultra alto vácuo (UHV) está em construção.

Pesquisadores: Dr. Enio Frota da Silveira, Dr. Vinicius Bordalo (pos-doc)

Colaboradores: Dra. Cássia Ponciano, Dr. Phillipe Boduch (GANIL/França); Dr. Herman Hottard (GANIL-França); Dra. Alicja Domaracka (GANIL/França); Dra. Heloisa M. Boechat-Roberty, Dr. Eduardo Seperuelo Duarte (CEFETEQ), Dr. Sergio Pilling (UNIVAP), Dra. Diana P. P. Andrade (UNIVAP).

Alunos: Christian F. Mejía (Doutorado)

D.3 IAG -USP

Câmara de Simulação de Ambientes Espaciais e Planetários - AstroCam

Está sendo construída no IAG-USP uma câmara de simulação multiparamétrica de ambientes espaciais e planetários, capaz de variar pressão, composição atmosférica, temperatura e faixa e fluxo radiação, além de poder ser transportada e adaptada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron para o uso de suas linhas de luz, o que aumentará as possibilidades de estudo.

Como exemplo do interesse pela câmara, pode-se citar o *shielding*, que em um primeiro momento será calculado para um sistema hipotético, com um fluxo inicial conhecido incidindo sobre os substratos, e poderá então ser transportado para uma situação real de um planeta, em que a radiação sofreria atenuação pela atmosfera antes de incidir no solo. Dessa maneira, poderão ser feitos estudos de fotoquímica atmosférica, interação com gelos, com organismos vivos e outros materiais, comparando-se modelos teóricos com resultados experimentais. A câmara visa controlar de forma precisa pressão (variando entre regime de ultra-alto vácuo até pressões atmosféricas), composição atmosférica (qualquer mistura de gases), temperatura (entre 80 e 500K) e radiação (de diferentes fontes, entre UV e raios-X e partículas), por longos períodos de tempo (de dias a semanas) e permitindo realizar ciclagens dia-noite e sazonais; Dessa forma, simular as condições ambientais extraterrestres, como em Marte, Europa, Titã, Encelado, etc., e em condições de *panspermia*, ou seja de direta exposição ao ambiente espacial. Em sua fase inicial, a câmara será construída para trabalhar apenas no regime de vácuo, sendo a variação da pressão e constituição gasosa uma segunda fase em seu desenvolvimento.

Deteção: o acompanhamento das amostras será feito, quando possível, por meio espectroscópicos. Está prevista a instalação de um espectrômetro Raman por meio de sonda de fibra ótica, permitindo acompanhar a formação e destruição de moléculas, bem como danos aos materiais biológicos expostos (microorganismos e biomoléculas). Será também instalado um espectrômetro de massa do tipo quadrupolo, permitindo a análise de moléculas liberadas na fase gasosa. Serão também utilizadas técnicas convencionais químicas e microbiológicas para análise posterior à simulação, em laboratório.

Pesquisadores: Dr. Douglas Galante e Dr. Eduardo Janot Pacheco.

D.4 UNIVAP

Este grupo pretende montar um laboratório e adquirir a instrumentação necessária para fazer experimentos de gelos astrofísicos e *space weathering* de meteoritos e minerais (UV, UHV, FTIR, GC-MS, Criostato 10K). Pretende-se acoplar um cromatógrafo a gás ao sistema experimental com o intuito de determinar a formação de espécies pré-bióticas em gelos astrofísicos simulados. O projeto orçado em cerca de US\$ 450 000.00 foi submetido a FAPESP recentemente com previsão de implementação para marco de 2010.

Pesquisadores: Dr. Sergio Pilling, Dra. Diana Paula Andrade Pilling.

Colaboradores: Dr. Cássio Leandro Dal Ri Barbosa; Dr. Milton Beltrame Jr.; Dra. Kumiko K. Sakane, Dr. Jose Williams Vilas Boas (INPE), Dr. German Racca (INPE), Dra. Heloisa M. Boechat Roberty (UFRJ), Dr. Enio F. da Silveira (PUC-Rio), Dr. Eduardo Seperuelo Duarte (CEFETQ)

Alunos: Sarita P. Carvalho (Doutorado), Simone Bittencourt T. Cavalcanti (Doutorado; início março/2010), Alexandre Bergantini (Mestrado; início março/2010)

D.5 IF - UFBA

Este grupo esta em fase de consolidação e envolve pesquisadores experimentais e teóricos. Pretende-se construir um laboratório de pesquisa na área de astroquímica.

Instrumentação proposta: Experimentos de irradiação (UV) de gelos astrofísicos e filmes de interesse astrofísico (UHV, FTIR, Criostato); Experimentos de fotoionização e fotodissociação na fase gasosa (UHV, TOF-MS) a serem realizados no LNLS.

Pesquisadores: Dr. Ricardo Dos Reis Teixeira Marinho, Dr. Frederico Vasconcellos Prudente,

Colaboradores: Dr. Edmar M. do Nascimento (UFBA), Dr. Ângelo Marconi Maniero (UFBA), Dr. Sergio Pilling (UNIVAP).

Alunos Tiago Rodrigues Silveira (Mestrado), Manuela Arruda (Doutorado)

E Recomendações

Aquisição de equipamentos:

Para o Laboratório Nacional de luz Síncrotron:

Para realizar experimentos de degradação e fotólise (UV e raios X) na fase condensada no LNLS está sendo extremamente importante a aquisição de um equipamento que resfrie as moléculas a baixas temperaturas (10K) eficientemente. Portanto, é imprescindível a aquisição de:

- 1) um *criostato UHV* de sistema fechado de hélio. **US\$ 40 000.00**

Para realizar de forma eficiente a limpeza *in-situ* do substrato, onde as moléculas são congeladas, possibilitando assim a reutilização do mesmo é preciso adquirir-se

- 2) um *canhão de argônio*,. **US\$ 10 000.00**

- 3) Também tem sido de extremamente necessário um *espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)* **US\$ 25 000.00**

Estes equipamentos poderão ser utilizados por todos os grupos de pesquisa em Astroquímica do país.

Para os laboratórios da UFRJ, da PUC-Rio e futuramente os outros

Para a complementação dos experimentos da interação da radiação UV com moléculas na fase gasosa assim como em gelos astrofísicos é necessário a aquisição de

- 1) uma *lâmpada de ultravioleta de vácuo* **US\$ 12.000.00**

A lâmpada de UVV, por ser portátil, poderá ser utilizada por todos os laboratórios envolvidos na Astroquímica experimental como o LIFE/UFRJ, o LAQUIS/UFRJ, a PUC-Rio e futuramente os outros laboratórios.

Dados Observacionais

Um dos pontos importante da pesquisa será a comparação entre os dados teóricos ou experimentais com os dados observacionais. Por exemplo, os resultados teóricos ou experimentais deverão sugerir a busca de moléculas pouco abundantes (ainda não foram observadas) em ambientes tais como discos protoplanetários. As buscas deverão ser realizadas usando equipamentos de alta sensibilidade e alta resolução angular tais como interferômetros (ALMA) e grandes telescópios (Gemini e SOAR). Portanto, as cooperações/convênios com estas instituições devem ser estabelecidas ou fortalecidas.