

## RADIÓLISE DE GELO DE H<sub>2</sub>O:HCOOH SOB A INFLUÊNCIA DE RAIOS CÓSMICOS ENERGÉTICOS.

**Alexandre Bergantini<sup>1</sup>, Diana P. P. Andrade<sup>1</sup>, Sérgio Pilling<sup>1</sup>, Alicja Domaracka<sup>2</sup>, Hermann Rothard<sup>2</sup>, Phillipe Boduch<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento - Laboratório de Física, Universidade do Vale do Paraíba – Univap, Av. Shishima Hifumi, 2911, São José dos Campos, SP, alebergantini@hotmail.com

<sup>2</sup>Grand Accélérateur National d'Ions Lourds, Bd Henri Becquerel - GANIL, BP 55027 - 14076 CAEN Cedex 05, France, accueil@ganil.fr

**Resumo-** A compreensão da origem da vida no nosso planeta passa pela compreensão da evolução química nos mais diversos ambientes astrofísicos. Uma das moléculas de grande importância para essa compreensão é o ácido fórmico (HCOOH), pois ele possui semelhanças estruturais com a glicina (NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH), o mais simples aminoácido. O ácido fórmico já foi observado em diversos ambientes astrofísicos tais como cometas, protoestrelas, meteoritos condritos e regiões associadas à formação estelar. Neste trabalho estudamos os efeitos produzidos pela interação de íons de <sup>58</sup>Ni<sup>11+</sup>, com energia de 46 MeV, em uma mistura de gelo de água e ácido fórmico (H<sub>2</sub>O:HCOOH), analisando assim os efeitos da irradiação de íons pesados e rápidos no gelo. O experimento foi conduzido nas dependências do GANIL (Grand Accélérateur National d'Ions Lourds), na França. As grandezas analisadas foram as seções de choque de destruição das moléculas, e as seções de choque de formação de novas espécies moleculares formadas nos gelos e os rendimentos de dessorção.

**Palavras-chave:** Astroquímica, radiólise por íons pesados, gelo astrofísico simulado, rendimento químico de radiólise.

**Área do Conhecimento:** Ciências Exatas e da Terra - Astronomia

### Introdução

Neste trabalho estudamos a interação íon-gelo por meio da simulação em laboratório dos eventos cósmicos tais como a ação de íons rápidos dos ventos estelares e dos raios cósmicos galácticos.

O Ácido Fórmico (HCOOH) é possivelmente um produto da radiólise de gelos de H<sub>2</sub>O/ CO e também de gelos de metanol e água (MOORE et al. 1996). Além disso, HCOOH pode ser formado por H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub> irradiado por fragmentos de fissão do califórnio-252 (FARENZENA et al., 2005).

O ácido fórmico possui semelhanças estruturais com o mais simples aminoácido, a glicina (NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH). Apesar da presença da glicina ainda não ter sido confirmada no meio interestelar, esta espécie foi detectada no cometa Wild2, pela sonda Stardust (ELSILA et al., 2009) e é encontrada em abundância em meteoritos (CRONIN, 1998). Contudo, em diferentes regiões do meio interestelar já foram detectadas moléculas precursoras da glicina, tais como amônia, ácido fórmico e ácido acético (TURNER, 1991, SUTTON et al., 1985).

Ehrenfreund et al. (2001) demonstraram que, no espaço, o ácido fórmico é mais abundante na fase sólida (nos mantos congelados dos grãos de poeira interestelar) do que na fase gasosa. Estudos da fotodissociação de ácido fórmico na

fase gasosa já foram feitos teórica e experimentalmente no ultravioleta de vácuo (VUV) (TABAYASHI et al., 1999, YONG & FANAO, 1999, SORRELL, 2001), entretanto, os resultados obtidos por estes autores não são conclusivos para explicar a proporção de gelo/ gás, uma vez que cerca de 20% do ácido fórmico sobrevive a radiação UV (ANDRADE et al, 2007). Boechat-Roberty et al. (2005) mostraram que o HCOOH é quase completamente destruído por raios-x moles, justificando assim a baixa abundância de ácido fórmico na fase gasosa. Posteriormente, foi sugerido que caminho preferencial para formação da glicina, via ácido fórmico, seja na forma de gelo (PILLING et al. 2011).

Para simular os efeitos da ação de raios cósmicos pesados e altamente ionizados em superfícies astrofísicas congeladas, utilizamos as instalações do acelerador de íons pesados GANIL (Grand Accélérateur National d'Ions Lourds), em Caen, França. Este acelerador é capaz de produzir feixes de íons pesados em uma grande faixa de massas, chegando até o chumbo, com energias de dezenas de keV até GeV (SEPERUELO, 2009). No presente trabalho utilizamos feixes de íons Ni, com energia de 46 MeV.

## Metodologia

A fim de simular ambientes astrofísicos, os gelos a serem estudados foram formados em câmaras de vácuo a partir da condensação de gases em superfícies previamente resfriadas. O aparato experimental do GANIL permite regular a temperatura da amostra entre 12 K e 300 K. Neste experimento, amostras gasosas de H<sub>2</sub>O e HCOOH (pureza superior a 99%) foram depositadas num substrato de NaCl, resfriado previamente a 13 K, no interior de uma câmara de ultra-alto vácuo, tendo sido posteriormente irradiadas por íons de Ni, até uma fluência final de  $1 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup>. Antes de entrarem na câmara de condensação e irradiação, os gases são inseridos numa pré-câmara, para serem misturados e homogeneizados e, em seguida, serem condensados sobre o substrato.

O criostato encontra-se sobre um suporte girante, que pode ser rotacionado em 180° e posicionado em três diferentes posições: posição de irradiação (0°), posição de medição dos espectros infravermelhos (90°) e posição de condensação dos gases (180°) (PILLING et al., 2010). Durante o experimento, na fase de irradiação, projéteis de 52 MeV <sup>58</sup>Ni<sup>11+</sup> atingem perpendicularmente o gelo de H<sub>2</sub>O:HCOOH. Análises *in-situ* foram feitas por espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), de 4000 a 600 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 1 cm<sup>-1</sup>. Os espectros foram coletados em diferentes fluências, até a fluência limite de  $1 \times 10^{13}$  íons cm<sup>-2</sup>. O fluxo de íons de Ni empregado foi de  $2 \times 10^9$  íons cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>. Durante o experimento, a pressão da câmara esteve abaixo de  $2 \times 10^{-8}$  mbar.

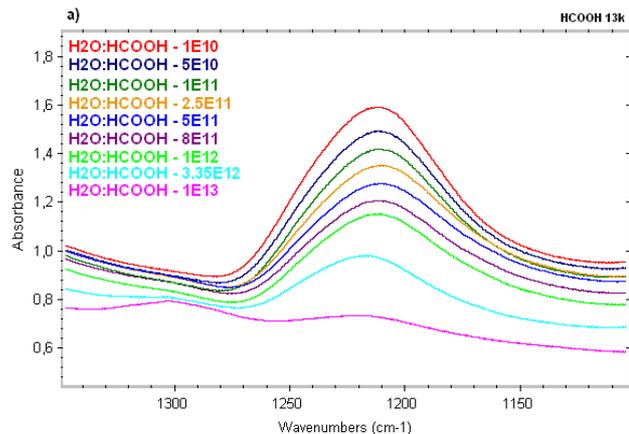
As posições das bandas vibracionais e seus coeficientes de absorção no infravermelho (band strengths) usados neste trabalho são dados na tabela 1.

Frequen cy (cm <sup>-1</sup> )	Assignme nt	Band strenght (A) (cm molec <sup>-1</sup> )
2342	CO <sub>2</sub>	$7,6 \times 10^{-17}$
2139	CO	$1,1 \times 10^{-17}$
1214	HCOOH	$1,5 \times 10^{-17}$

Tabela 1: posições das bandas vibracionais e seus coeficientes de absorção no infravermelho. Adaptado de Pilling et al. 2010.

## Resultados e Discussão

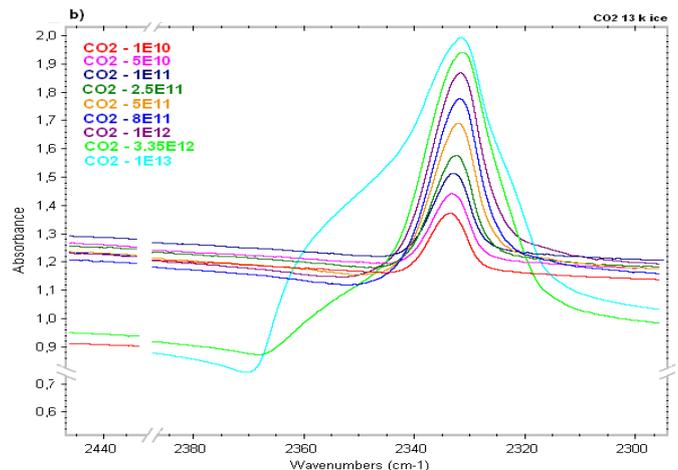
A Figura 1 mostra detalhes do espectro infravermelho na região entre 1100 e 1400 cm<sup>-1</sup>, na qual fica o pico do ácido fórmico (~1214 cm<sup>-1</sup>), e onde podemos observar o padrão de destruição



da molécula de HCOOH em função da fluência (de  $1 \times 10^{10}$  à  $1 \times 10^{13}$  íons cm<sup>-2</sup>).

Figura 1: Espectro infravermelho do gelo de H<sub>2</sub>O: HCOOH a 13 K, na região do pico do ácido fórmico, para diferentes fluências do íon Ni à 46 MeV.

Na Figura 2 podemos observar o padrão de formação/ destruição da molécula CO<sub>2</sub>, que aparece em 2342 cm<sup>-1</sup> no espectro. A figura mostra que a taxa de formação da molécula é



diretamente proporcional ao aumento da fluência da radiação.

Figura 2: Espectro infravermelho da região de formação do CO<sub>2</sub> (2342 cm<sup>-2</sup>). A figura mostra o aumento da absorbância em função do aumento da fluência.

A Figura 3 mostra a região de número de onda entre 2110 e 2160 cm<sup>-1</sup> do espectro, onde podemos observar a evolução da formação da molécula CO, que também é diretamente proporcional ao aumento da fluência da radiação.

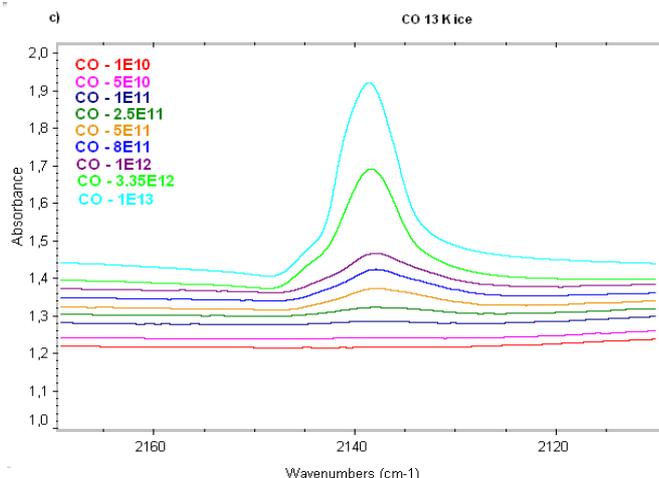


Figura 3: Espectro infravermelho da região de formação do CO ( $2139 \text{ cm}^{-2}$ ).

As densidades de coluna iniciais da água e do ácido fórmico no gelo foram  $6,1 \times 10^{18}$  moléculas/cm<sup>2</sup> e  $6,5 \times 10^{18}$  moléculas/cm<sup>2</sup>, respectivamente.

A partir da análise da variação da densidade de coluna em função da fluência dos íons, foram derivadas seções de choque de dissociação (para o HCOOH) e de formação (para as moléculas-filho CO e CO<sub>2</sub>). A seção de choque de dissociação do HCOOH encontrada foi de  $\sim 3,05 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ .

A partir da seção de choque de dissociação e do fluxo estimado de partículas pesadas e energéticas do vento solar ( $\phi_{\text{HSW}}$ ) e raios cósmicos galácticos ( $\phi_{\text{HCR}}$ ) (com energias entre 0,1-10 MeV/u e  $12 < Z < 29$ ) é possível determinar o tempo de meia vida ( $\tau_{1/2}$ ) do gelo de ácido fórmico bombardeado no sistema solar.

$$\tau_{1/2} \approx \frac{\ln 2}{(\phi_{\text{HSW}} + \phi_{\text{HCR}}) \times \sigma_d} \text{ [s]}$$

O fluxo integrado de íon (com energias entre 0,1-10 MeV/u e  $12 < Z < 29$ ) na órbita da Terra devido a fontes galácticas é de  $\sim 7 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Já o fluxo de partículas energéticas e pesadas do vento solar na órbita da Terra é de  $\sim 1,4 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

Assim,  $\tau_{1/2} = 1,08 \times 10^{14}$  segundos, ou ainda,  $4,95 \times 10^6$  anos na órbita da Terra.

Nesse experimento, o monóxido e o dióxido de carbono foram as espécies novas produzidas em maior abundância como resultado da radiólise do gelo. Suas seções de choque de formação foram  $\sim 1,87 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$  e  $\sim 5,09 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ , respectivamente.

Os resultados do experimento revelaram que a seção de choque de destruição do CO foi  $< 1 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$  e do CO<sub>2</sub>  $< 7 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ .

Em fluências elevadas ( $> 1 \times 10^{12}$  íons cm<sup>-2</sup>), foi observada a formação de outras espécies novas, tais como o formaldeído, metanol, ácido carbônico e metano.

Após a irradiação, a amostra foi aquecida até 300 K. Nesse processo foram obtidos espectros a diferentes temperaturas  $T = 30, 50, 80, 150, 190, 200, 250, 300 \text{ K}$ . Durante o aquecimento sistemático da amostra foi possível observar que houve evaporação dos voláteis. Resíduos a 300 K apresentaram bandas possivelmente atribuídas à aldeídos, ésteres e cetonas, mostrando de forma quantitativa que o processamento de gelos ricos em ácido fórmico pode resultar no aumento significativo da complexidade química da região.

### Agradecimentos

A CAPES/ INCT-A, pela bolsa de estudos concedida.

### Referências

MOORE, M.H., Ferrante, R.F., Nuth, J.A. Infrared spectra of proton irradiated ices containing methanol. **Planetary and Space Science**, 44 (1996) 927.

FARENZENA, L.S., Collado, V.M., Ponciano, C.R., da Silveira, E.F., Wien, K. **International Journal of Mass Spectrometry**. 244 (2005) 41.

KUAN, Y. J., Charnley, S. B., Huang, H. C., Kisiel, Z., Ehrenfreund, P., Tseng W. L., Yan, C. H. Searches for interstellar molecules of potential prebiotic importance. **Advances in Space Research**. 33 (2004) 31.

TURNER, B. E., A molecular line survey of Sagittarius B2 and Orion-KL from 70 to 115 GHz. II - Analysis of the data. **Astrophysical Journal Supplement Series**. 76 (1991) 617.

SUTTON, E.C., Blake, G.A., Masson, C.R., Phillips, T.G. Molecular line survey of Orion A from 215 to 247 GHz. **Astrophysical Journal Supplement Series**. 58 (1985) 341.

EHRENFREUND, P., D'Hendecourt, L., Charnley S., Ruitkamp, R. Energetic and thermal processing of interstellar ices. **Journal of Geophysical Research**. 106 (2001) 33291.

TABAYASHI, K., Aoyama, J.-I., Matsui, M., Hino T., Saito, K. Dissociative excitation of HCOOH by

single-vacuum ultraviolet and two-ultraviolet photon. **Journal of Chemical Physics** 110 (19) (1999) 9547.

SU, H., He, Y., Kong, F., Fang, W., Liu, R. Photodissociation of formic acid. **Journal of Chemical Physics** 113 (5) (1999) 1891.

SORRELL, W. H., Origin of Amino Acids and Organic Sugars in Interstellar Clouds. **The Astrophysical Journal** 555 (2001) L129.

D.P.P. Andrade a, M.L.M. Rocco a, H.M. Boechat-Roberty b, ????????? (ano???)

IZA, P. , Martinez, R., Homemd , M.G.P., da Silveira, E.F. Plasma Desorption Mass Spectrometry analysis of HCOOH ice. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena** 155 (2007) 124–128

BOECHAT-ROBERTY, H.M., Pilling, S., Santos, A.C.F. Destruction of formic acid by soft X-rays in star-forming regions. **Astronomy and Astrophysics**. 438 (2005) 915.

PILLING, S., E. Seperuelo Duarte, A. Domaracka, H. Rothard, P. Boduch and E.F. da Silveira. Radiolysis of H<sub>2</sub>O:CO<sub>2</sub> ices by heavy energetic cosmic ray analogs. **Astronomy & Astrophysics**, Vol. 523 id.A77 (2010)

CRONIN, J.R. **The Molecular Origins of Life**. Ed. A. Brack, Cambridge University Press, UK (1998).

ELSILA, J.E., Glavin, D.P., and Dworkin, J.P. (2009) Cometary glycine detected in samples returned by Stardust. **Meteoritics and Planetary Science** 44:1323-1330.

PILLING S., Baptista L., Boechat-Roberty H.M., Andrade D. P. P., (2011) Formation Routes of Interstellar Glycine Involving Carboxylic Acids: Possible Favoritism between Gas- and Solid-Phase. *Astrobiology*, In press.