

**Universidade do Vale do Paraíba**  
**Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento**

ALEXANDRE BERGANTINI DE SOUZA

Estudo da Produção de Moléculas de Interesse  
Astrobiológico em Experimentos Simulando a lua Encélado  
na Presença de Fótons UV, Raios-X, Elétrons e Íons Rápidos

São José dos Campos, SP  
2015

**Universidade do Vale do Paraíba**  
**Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento**

ALEXANDRE BERGANTINI DE SOUZA

**Estudo da Produção de Moléculas de Interesse  
Astrobiológico em Experimentos Simulando a lua Encélado  
na Presença de Fótons UV, Raios-X, Elétrons e Íons Rápidos**

Tese defendida no Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia da Universidade do Vale do Paraíba, como complementação dos créditos necessários para obtenção do título de Doutor em Física e Astronomia.

**Orientador:** Prof. Dr. Sergio Pilling  
Guapyassú de Oliveira

São José dos Campos, SP

2015

## ALEXANDRE BERGANTINI DE SOUZA

### ESTUDO DA PRODUÇÃO DE MOLÉCULAS DE INTERESSE ASTROBIOLÓGICO EM EXPERIMENTOS SIMULANDO A LUA ENCÉLADO NA PRESENÇA DE FÓTONS UV, RAIOS-X, ELÉTRONS E ÍONS RÁPIDOS

Tese aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Física e Astronomia, do Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia, do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, SP, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dra. Ana Lucia Ferreira de Barros (CEFET-RJ)\_\_\_\_\_

Prof. Dra. Diana Paula A. P. G. de Oliveira (UNIVAP)\_\_\_\_\_

Prof. Dr. Jorge Ernesto Horvath (IAG – USP)\_\_\_\_\_

Prof. Dr. Arnaldo Naves de Brito (UNICAMP)\_\_\_\_\_

São José dos Campos, 12 de Março de 2015.

## DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado a todos os homens e mulheres  
que trabalham, ou trabalharam, pelo progresso da  
ciência.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, pela bolsa de estudos concedida (processo 2012/17248-2), sem a qual este trabalho não teria sido realizado.

Agradeço à todas as instituições envolvidas neste trabalho: a Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP) e todo o corpo docente da Pós-Graduação em Física e Astronomia; a Fundação Valeparaibana de Ensino (FVE); a The Open University; ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, e todo seu corpo técnico e pessoal de apoio; a University of Hawaii at Manoa (UHM) e seus Departamentos de Química e de Astronomia; ao NASA Astrobiology Institute (NAI); e ao Grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL).

Agradeço especialmente as seguintes pessoas que colaboraram imensamente na execução deste projeto de pesquisa: ao meu orientador, Prof. Sérgio Pilling, pelos ensinamentos; aos Professores Nigel J. Mason e Helen J. Fraser, da The Open University, por tão amistosamente me receberem em sua Universidade; ao amigo Binukumar Nair, e suas dicas sobre como usar o laboratório de astroquímica da OU; a Jean Gates, por ter me recebido em sua casa durante os três meses que passei na Inglaterra; ao amigo e pesquisador Brant M. Jones, por todos os ensinamentos e pelas excelentes conversas durante o horário de café na UHM; a Prof. Diana Andrade, que tanto me ensinou durante a etapa anterior da minha vida acadêmica.

Agradeço imensamente a minha esposa, Lilian, a minha mãe, ao meu pai (em memória), e a toda a minha família, pelo apoio, e pela paciência que tiveram nos momentos especiais em que tive que estar ausente nos últimos anos.

***“Somos todos feitos do mesmo pó de estrelas.”***

**Carl Sagan, livro *Cosmos*.**

***“Todas as coisas estavam juntas, infinitas em número e em pequenez, pois o pequeno também era infinito.”***

**Anaxágoras, filósofo da Grécia antiga.**

***“No amount of experimentation can ever prove me right; a single experiment can prove me wrong.”***

**Albert Einstein**

# **Estudo da Produção de Moléculas de Interesse Astrobiológico em Experimentos Simulando a lua Encélado na Presença de Fótons UV, Raios-X, Elétrons e Íons Rápidos**

## **RESUMO**

Este trabalho estuda os efeitos da radiação ionizante sobre amostras que simulam o gelo em certas regiões da superfície congelada de Encélado, uma das luas de Saturno. Encélado apresenta características que a destacam como um dos mais interessantes objetos do Sistema Solar. Sua superfície é coberta gelo de água (~90%), com traços de N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, além de hidrocarbonetos de baixa massa (PORCO et al. 2006). Essas moléculas são os blocos fundamentais de construção de moléculas mais complexas, ligadas à vida na Terra. Contudo, ainda que a composição química do gelo da superfície de Encélado tenha sido determinada, limitações metodológicas e instrumentais não permitem confirmar, nem excluir, se espécies prebióticas complexas, como aminoácidos, poderiam estar presentes nessa lua. Sabe-se, contudo, que elementos fundamentais para a vida, como carbono, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, além da água, são abundantes nesse objeto. O objetivo principal deste trabalho é investigar a hipótese de que a produção de moléculas complexas é possível em condições análogas às de Encélado. Para tanto, foram reproduzidos, em laboratório, diferentes cenários físicos e químicos, simulando as condições as quais a superfície de Encélado está exposta, principalmente em termos de temperatura, composição química, e campos de radiação. Amostras congeladas contendo as moléculas mais abundantes em Encélado (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e NH<sub>3</sub>) foram expostas aos seguintes agentes ionizantes: fótons UV, UUV e raios-X, similares à radiação Solar; feixe de elétrons, similares ao vento solar; íons rápidos e energéticos, análogos aos raios cósmicos Galácticos e solares. Os dados foram analisados por espectroscopia de infravermelho e de massas por tempo de voo. Os resultados mostram que, dentre as moléculas pai, o NH<sub>3</sub> e o CH<sub>4</sub> são as mais destruídas devido à irradiação. O trabalho também apresenta uma extensa compilação de valores calculados para seções de choque de destruição e de formação das moléculas nas amostras. Os tempos de meia-vida encontrados para as moléculas pai variam entre 10<sup>2</sup> e 10<sup>5</sup> anos, de acordo com a temperatura do gelo e do tipo de irradiação empregado. Os resultados mostram ainda que pelo menos dez novas espécies foram detectadas em infravermelho após a irradiação das amostras. Destas, sete espécies jamais foram detectadas em Encélado por qualquer meio de observação. Já a espectroscopia de massas revelou a presença de espécies com massa até 117 Th, compatíveis com aminoácidos tais como glicina, alanina, prolina e valina.

**Palavras-chave:** Astroquímica experimental no estado sólido; Encélado; espectroscopia de infravermelho (FTIR); espectrometria de massas por tempo de voo (TOF-MS); fotólise; radiólise.

# **Production of molecules with astrobiological interest in experiments simulating the moon Enceladus in the presence of UV photons, X-rays, electrons, and fast ions**

## **ABSTRACT**

This work is a study of the effects of ionizing radiation on samples that simulates the ice in some regions of the frozen surface of Enceladus, one of Saturn's moons. Enceladus stands out as one of the most interesting objects in the solar system. Its frozen surface is covered with water (~ 90%) with traces of N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, in addition to low-mass hydrocarbons (PORCO et al. 2006). These molecules are the fundamental building blocks of complex species that are connected to the emergence of life on Earth. However, although the chemical composition of the ice on Enceladus' surface has been observationally determined, instrumental limitations do not allow to confirm or exclude the hypothesis that prebiotic molecules, such as amino acids, could be present at this object. It is known, however, that the fundamental elements for life, such as carbon, oxygen, nitrogen and hydrogen, in addition to water, are abundant in the surface of this moon. The main objective of this work is to investigate if the production of complex molecules is possible in conditions similar to those of Enceladus. To do this, we have experimentally reproduced different physical and chemical scenarios, simulating the conditions in which the Enceladus' surface is exposed, especially in terms of temperature, chemical composition, and radiation fields. Frozen samples containing the most abundant molecules in Enceladus, which according to the Cassini mission are H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and NH<sub>3</sub>, were exposed to several different ionizing sources, including photons in the range of UV and X-rays, similar to the solar radiation, electron beams with energy similar to the solar wind, and fast and energetic ions, similar to Galactic and solar cosmic rays. The data was analyzed by infrared spectroscopy (FTIR) and time-of-flight mass-spectrometry (TOF-MS). The results show that the NH<sub>3</sub> and CH<sub>4</sub> are the most destroyed parent species by the irradiation. This work also presents an extensive collection of values calculated destruction and formation cross-sections of the molecules in the samples. The results show that the half-life of the parent molecules may vary between 10<sup>2</sup> and 10<sup>5</sup> years, depending on the temperature of the ice and type of irradiation. The results also show that at least ten new species were detected solely by infrared spectroscopy. From these, seven species have never been detected in Enceladus by any means of observation. The mass spectroscopy revealed the presence of species with a mass up to 117 Th, compatible with amino acids such as glycine, alanine, proline and valine.

**Keywords:** Experimental astrochemistry; Enceladus; solid-state astrochemistry; infrared spectroscopy (FTIR); time-of-flight mass-spectrometry (TOF-MS); photolysis; radiolysis.

# SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA</b> .....	<b>4</b>
<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>5</b>
<b>EPÍGRAFE</b> .....	<b>6</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>7</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>8</b>
<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>9</b>
<b>LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES</b> .....	<b>12</b>
<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>CAPÍTULO 1</b> .....	<b>17</b>
1.1 A missão Cassini-Huygens.....	19
1.2 Características físicas e químicas da superfície e do núcleo de Encélado .....	22
1.3 A química da pluma e da superfície Encélado .....	25
1.4 Gradiente de temperatura e campo de radiação em Encélado.....	30
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	<b>31</b>
2.1 Estudo de gelos astrofísicos simulados .....	31
2.2 Laboratório de Astroquímica da The Open University (OU).....	33
2.3 Laboratório de Astroquímica e Astrobiologia da Univap (LASA-Univap), acoplado à linha SGM do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, SP .....	38
2.3.1 Determinação do fluxo de fótons na linha SGM durante os experimentos realizados .....	42
2.4 <i>W.M. Keck Research Laboratory in Astrochemistry</i> , Universidade do Hawaii, Honolulu, EUA.....	45
2.4.1 Estudo da força das bandas (band strength) das moléculas pai nos experimentos feitos na UHM .....	51
2.5 Grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL), França .....	54
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	<b>58</b>
3.1 EFEITO DE ELÉTRONS DE 1 KEV NA SUPERFÍCIE DE ENCÉLADO (LABORATÓRIO DE ASTROQUÍMICA DA THE OPEN UNIVERSITY).....	59
3.1.1 Caracterização do espectro de infravermelho do gelo não irradiado (virgem).....	59
3.1.2 Fase de irradiação.....	61
3.1.3 Cálculo das seções de choque de destruição das moléculas pai e de formação das moléculas filhas.....	66

3.1.4 Cálculo do tempo de meia-vida das moléculas pai sob influência de elétrons com energia entre 1 e 5 keV na órbita de Encélado a partir das seções de choque de destruição obtidas no experimento feito com elétrons de 1 keV.....	71
3.2 EFEITO DE FOTONS IONIZANTES UV e RAIOS X (6 a 2000 eV) NA SUPERFÍCIE DE ENCÉLADO (LABORATÓRIO NACIONAL DE LUZ SÍNCROTRON E LABORATÓRIO DE ASTROQUÍMICA E ASTROBIOLOGIA DA UNIVAP - LNLS/LASA) .....	73
3.2.1 Evolução do espectro de infravermelho devido ao processamento do gelo .....	73
3.2.2 Aquecimento da amostra até a temperatura de irradiação (de 12 K a 80 K) .....	75
3.2.3 Fase de irradiação.....	77
3.2.4 Cálculo das seções de choque de destruição ( $\sigma_d$ ) e de formação ( $\sigma_f$ ) .....	79
3.2.5 Cálculo do tempo de meia-vida das moléculas pai em condições análogas as de Encélado .....	83
3.3 EFEITO DE ELETRONS de 5 keV e FOTONS UV (7 a 11 eV) NA SUPERFÍCIE DE ENCÉLADO (LABORATÓRIO DE ASTROQUÍMICA DA UNIVERSIDADE DO HAWAII)85	
3.3.1 Evolução do espectro de infravermelho .....	85
3.3.2 Determinação experimental dos valores de força da banda .....	88
3.3.3 Efeito dos elétrons de 5 keV na amostra. ....	89
3.3.4 Efeito do ultravioleta e ultravioleta de vácuo (UV e UVV) na amostra.....	93
3.3.5 Cálculo do tempo de meia-vida das moléculas pai sob influência de elétrons com energia entre 1 e 5 keV na órbita de Encélado a partir das seções de choque de destruição obtidas no experimento feito com elétrons de 5 keV.....	98
3.4 Análise do processamento da superfície de Encélado por Espectrometria de massas por tempo de voo (TOF-MS).....	100
3.4.1 TOF-MS da amostra não irradiada (experimento “blank”).....	101
3.4.2 TOF-MS da amostra irradiada por elétrons de 5 keV (HW-EXP1 e HW-EXP3).....	102
3.4.3 TOF-MS da amostra do experimento com irradiação por fótons UV e UVV (HW-EXP4) .....	104
3.4.4 Temperatura de dessorção das espécies identificadas nos espectros TOF-MS .....	105
3.5 EFEITO DE ÍONS RÁPIDOS ( $^{16}\text{O}^{5+}$ 15,8 MeV) NA SUPERFÍCIE DE ENCÉLADO (GANIL).....	110
3.5.1 Caracterização do espectro de infravermelho do gelo não irradiado (virgem) no GANIL .....	111
3.5.2 Fase de bombardeamento por íons rápidos .....	112
3.5.3 Cálculo das seções de choque de destruição das moléculas pai ( $\sigma_d$ ) e de formação das moléculas filhas ( $\sigma_f$ ) .....	115

3.5.4 Cálculo do tempo de meia-vida das moléculas pai devido ao bombardeamento por raios cósmicos Galácticos .....	118
<b>CAPÍTULO 4.....</b>	<b>121</b>
4.1 Principais resultados qualitativos obtidos pelo estudo .....	121
4.2 Principais resultados quantitativos obtidos pelo estudo .....	127
4.3 Discussão dos resultados obtidos pela espectrometria de massas por tempo de voo (TOF-MS) .....	130
<b>CAPÍTULO 5.....</b>	<b>132</b>
<b>Referências bibliográficas.....</b>	<b>136</b>
<b>Apêndice A.....</b>	<b>145</b>

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIACOES

Amu:	Unidade de massa atômica - atomic mass unit
CAPS:	Cassini Plasma Spectrometer (instrumento da sonda Cassini)
CDA:	Cosmic Dust Analyzer (instrumento da sonda Cassini)
CIRS:	Composite Infrared Spectrometer (instrumento da sonda Cassini)
Da:	Dalton – unidade de massa atômica
eV:	elétron-volt (unidade de energia, aproximadamente igual a $1,6 \times 10^{-19}$ joules)
FTIR:	Fourier transform infrared
GANIL:	Grande Acelerador Nacional de íons pesados - Grand Accélérateur National d'Ions Lourds
INMS:	Ion and Neutral Mass Spectrometer (instrumento da sonda Cassini)
ISS:	Imaging Science Subsystem (instrumento da sonda Cassini)
LASA:	Laboratório de Astroquímica e Astrobiologia
LNLS:	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
MAG:	Cassini's Magnetometer (instrumento da sonda Cassini)
MCP:	Microchannel plates (detector de sinal no final do tubo de voo do espectrômetro de massas).
MIMI:	Magnetospheric Imaging Instrument (instrumento da sonda Cassini)
OU:	The Open University (Milton Keynes, UK)
PI:	Potencial de ionização (neste trabalho é apresentado em unidades de eV)
QMS:	Espectrômetro de massas quadrupolo – quadrupole mass spectrometer
ReTOF MS:	Espectrômetro de reflectron massas por tempo de voo - Reflectron Time-of-flight mass-spectrometer
RPS:	Região do Polo Sul (de Encélado)
RPWS:	Radio and Plasma Wave Science (instrumento da sonda Cassini)
RSS:	Radio Science (instrumento da sonda Cassini)
SGM:	Monocromador de grades esféricas - spherical grating monochromator
Th:	Thomson, unidade de massa-carga na espectrometria de massas, equivalente a 1 Da/e, onde e  a carga elementar do elétron.
TPD:	Dessorção programada por temperatura – temperature-programed desorption
UHM:	Universidade do Hawaii em Manoa – University of Hawai'i at Manoa

UNIVAP: Universidade do Vale do Paraíba  
UV: Ultravioleta  
UVIS: Ultraviolet Imaging Spectrograph (instrumento da sonda Cassini)  
VIMS: Visible and Infrared Mapping Spectrometer (instrumento da sonda Cassini)  
UVV: Ultravioleta de vácuo

## INTRODUÇÃO

Na mitologia grega, Encélado era um dos chamados “Gigantes”. Era filho de Gaia (Terra), e adversário de Athena durante a Gigantomaquia, a guerra entre os Gigantes e os Deuses do Olimpo, sobre o controle do Cosmos. Ainda segundo a mitologia grega, Encélado nasceu do sangue que pingou de Urano, quando este foi castrado por seu filho, Cronos. Na astronomia, porém, Encélado é um dos satélites naturais do planeta Saturno, o planeta que apresenta os anéis mais proeminentes do Sistema Solar.

A lua Encélado, vista na Figura 1.1, tem apenas 500 km de diâmetro (SPENCER et al. 2006), porém suas características físicas e químicas fazem desta um dos mais interessantes objetos do Sistema Solar, principalmente sob o ponto de vista da astroquímica e astrobiologia. A superfície de Encélado é coberta por gelo de água, porém, diferente de outros objetos congelados do Sistema Solar (como Europa, Tritão e Plutão, por exemplo), a existência de água líquida à apenas algumas dezenas de metros abaixo da superfície, é uma forte possibilidade (IESS et al. 2014). A temperatura medida na superfície de Encélado está acima do previsto por modelos que levam em conta apenas o aquecimento proveniente do Sol. Dados da Cassini mostram que a fonte de calor é interna, indicando que Encélado é um dos apenas quatro corpos geologicamente (ou tectonicamente) ativos do Sistema Solar (KARGEL, 2006). Os outros corpos geologicamente ativos são: a própria Terra; a lua Io, de Júpiter; e a lua Tritão, de Netuno. Em Europa, uma lua de Júpiter, já foi detectada a emissão de gás e partículas através de gêiseres, mas não há indícios claros de que essa lua seja ativa (KATTENHORN, 2009).

Além de água, uma molécula fundamental para a vida, dados da missão espacial Cassini, comandada pela NASA, mostraram que Encélado possui uma grande variedade de moléculas de maior ou menor grau de complexidade, incluindo espécies orgânicas. Um mundo com temperaturas amenas, água líquida, e moléculas complexas fora da Terra, é algo que muitos cientistas da astronomia, astroquímica, astrobiologia, e áreas correlatas, buscam há décadas. No Sistema Solar, Encélado é um dos poucos objetos que reúne essas

características, o que tem implicações para a hipótese da panspermia, que se baseia na ideia de que a vida possa ter surgido em um ambiente fora da Terra, e ter sido trazida para cá por meio de meteoritos (WICKRAMASINGHE, 1999; 2002). Esta hipótese, que foi levantada pela primeira vez, segundo os registros, pelo filósofo grego Anaxágoras (O'LEARY, 2008), não explica qual ambiente fora da Terra reuniria as condições “ideais” para o surgimento da vida, daí a necessidade de investigar os objetos com maior potencial para abrigar vida no sistema Solar.

O presente trabalho apresenta os principais resultados obtidos nos últimos 36 meses pelo autor, seu orientador, e colaboradores, durante o curso de Doutorado em Física e Astronomia, feito com bolsa de Doutorado concedida pela FAPESP, e bolsa para isenção do pagamento de mensalidade concedida pela Fundação Valeparaibana de Ensino (FVE). A pesquisa aqui apresentada é de natureza experimental, e envolve a simulação, em laboratório, das principais características de Encélado, em termos físicos e químicos. Foram realizados experimentos em diferentes laboratórios, localizados na Inglaterra, França, Estados Unidos e Brasil, que resultaram em milhares de espectros de infravermelho e de massas. Neste estudo buscamos estudar os efeitos de elétrons energéticos (com 1 keV e 5 keV), fótons ionizantes (na faixa do ultravioleta (UV), ultravioleta de vácuo (UVV), e raios-X moles), além de íons rápidos e energéticos (similares à raios cósmicos), sobre amostras no estado sólido, contendo uma mistura das moléculas mais abundantes detectadas na pluma de Encélado: H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, além de uma espécie orgânica mais complexa e também detectada em Encélado, o metanol<sup>1</sup> (CH<sub>3</sub>OH). Acreditamos que o presente estudo permitirá encontrar algumas respostas sobre o quanto a química da superfície dessa lua pode evoluir sob ação de radiação ionizante, em condições análogas de temperatura, campo de radiação, e composição química.

O Capítulo 1 do trabalho consiste em uma revisão bibliográfica que apresentará as principais descobertas feitas em relação à Encélado nas últimas décadas, com especial atenção aos resultados da missão Cassini, da NASA, que lançou, em Outubro 1997, uma sonda com objetivo específico de estudar Saturno, seus anéis, e luas. A metodologia empregada na execução dos experimentos, bem como a forma como os dados foram

---

<sup>1</sup> Apenas nos experimentos feitos no laboratório de astroquímica da The Open University

tratados, é apresentada no Capítulo 2. A metodologia experimental empregada em cada um dos diferentes laboratórios será apresentada em subseções separadas. Os resultados obtidos são apresentados no Capítulo 3, e discutidos no Capítulo 4. O Capítulo 5 apresenta as conclusões da pesquisa e algumas perspectivas futuras. O Apêndice A fornece uma útil tabela com a relação das principais características dos experimentos realizados durante esta pesquisa (recomenda-se destacar essa página e tê-la em mãos durante a leitura do trabalho).

# CAPÍTULO 1

## ENCÉLADO

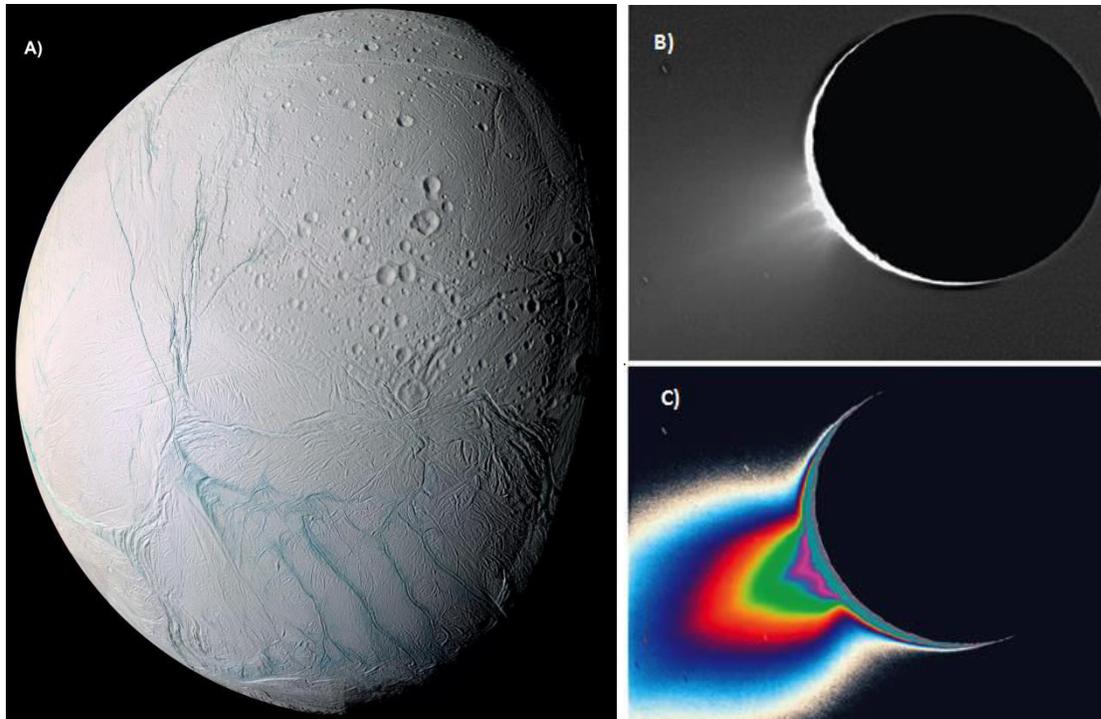
Descoberta em 1789, pelo astrônomo britânico Sir Willian Herschel, Encélado não atraiu grande atenção da comunidade científica antes da segunda metade do século XX, quando apenas observações a partir da Terra haviam sido feitas, e pouco se sabia sobre esta lua. Porém, em 1980 e 1981, Encélado foi visitada pelas sondas Voyager I e II (STONE & MINER, 1982), e, entre as principais descobertas da época, destacam-se: a confirmação de que essa lua era completamente coberta por gelo de água (a mais importante molécula para o desenvolvimento da vida como a conhecemos), e a constatação de que a sua superfície era dividida em regiões com e sem crateras, evidenciando possíveis processos de transição de fase entre gelo amorfo e cristalino, e/ou que ocorriam mecanismos de recobrimento (ou *resurfacing*, em inglês), um indicativo de que Encélado é um corpo geologicamente ativo (KLINGER, 1982). Esta hipótese só foi totalmente confirmada em 2005, pela missão Cassini, citada anteriormente (SPENCER et al. 2006).

Portanto, apesar da superfície de Encélado ser completamente congelada, foi detectada intensa fonte de calor interna. A origem do calor proveniente das camadas internas de Encélado ainda não foi totalmente compreendida (KARGEL 2006; COOPER et al. 2009; ABRAMOV & SPENCER, 2009), mas sabe-se que ela desencadeia intensa atividade geológica, cujo efeito mais visível é o aparecimento de criovulcões na superfície. Esses criovulcões foram detectados apenas na região do polo sul da lua, e são responsáveis por uma intensa ejeção de gás e de partículas de gelo e poeira, à uma taxa de cerca de 200 kg/s (SPENCER et al. 2009). O material ejetado no polo sul de Encélado é chamado genericamente pelo nome de “pluma”.

A pluma de Encélado (Figura 1.1) é a principal fonte de material do anel-E de Saturno. Porém, apenas 1% do material ejetado escapa para o meio exterior. Segundo modelos feitos por Porco et al. (2006), quase 99% da pluma volta a cair sobre a superfície

da lua, principalmente na forma de gelo amorfo, o que explicaria os mecanismos de *resurfacing* (recobrimento) detectados na década de 1980, pelas sondas Voyager. Ao serem ejetadas, as moléculas ficam expostas à radiação ionizante, principalmente por fótons ultravioleta (UV) e ultravioleta de vácuo (UVV), por raios-X, elétrons do vento solar e da magnetosfera de Saturno, e por raios cósmicos. As moléculas da superfície e da pluma de Encélado também ficam expostas a íons rápidos, chamados de raios cósmicos, que podem ser de origem Galáctica, ou Solar.

Portanto, este trabalho se dedicou a simular, em laboratório, o gelo que recobre a superfície de Encélado, mimetizando os parâmetros físicos e químicos lá detectados, para assim determinar as consequências da ação de radiação ionizante, tal como fótons UV e UVV, raios-X, elétrons do vento solar e da magnetosfera de Saturno, além de íons rápidos (análogos a raios cósmicos Galácticos e Solares), sobre as moléculas presentes no gelo. Esse estudo permitiu analisar a destruição e a formação de espécies químicas na superfície da lua em questão. Duas regiões específicas foram escolhidas para serem simuladas em laboratório: o polo norte, que apresenta as mais baixas temperaturas (~35 K) (SPENCER et al. 2009), e a região equatorial, que está mais exposta a radiação proveniente do Sol, e tem temperaturas da ordem de 70 a 80 K. A pesquisa foi feita em câmaras de ultra-alto vácuo, em diferentes temperaturas e variando-se levemente a concentração de moléculas e dos campos de radiação, conforme parâmetros detectados em Encélado.



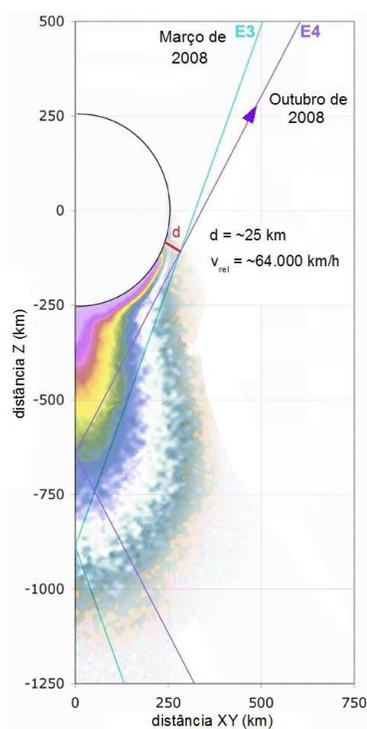
**Figura 1.1:** A) Imagem em cor falsa da lua Encélado, obtida pelo instrumento ISS da sonda Cassini, em 14 de julho de 2005. As quatro fraturas ativas (chamadas de “tiger stripes”) aparecem como linhas azuis-esverdeadas, no polo sul da lua. Crédito da imagem: *Cassini press release PIA06254*, NASA/JPL/SSI. (B) Imagem da pluma sendo ejetada da superfície de Encélado; (C) versão em cor falsa de (B), mostrando a extensão dos jatos que emanam para centenas de quilômetros acima da superfície na região do polo sul dessa lua. Adaptado de Porco et al. (2006).

## 1.1 A missão Cassini-Huygens

Praticamente todas as descobertas mais recentes sobre Encélado são consequência direta ou indireta dos resultados da missão Cassini-Huygens. Essa missão é o resultado da colaboração entre as agências espaciais americana, europeia, e italiana (NASA, ESA e ASI, respectivamente), envolvendo um total de 26 países. A concepção do projeto nasceu no ano de 1982, e os principais objetivos originais da missão eram o estudo da lua Titã, e dos anéis de Saturno (GAUTIER & IP 1984; RAULIN et al. 1984). A missão Cassini-Huygens era originalmente composta de duas sondas de mesmo nome. A sonda Huygens, da agência espacial europeia (ESA), separou-se de sua irmã Cassini em dezembro de 2004, para estudar exclusivamente Titã, uma das luas de Saturno. Já a sonda Cassini permanece orbitando o sistema de Saturno até os dias atuais (2015), e há planos para que a missão, que tinha previsão inicial para durar apenas 4 anos, seja estendida para pelo menos até 2017

(será chamada de *Cassini Solstice Mission*), tendo uma duração total de 12 anos desde a chegada à órbita de Saturno, suas luas e anéis (HANSEN et al. 2010).

O estudo de Encélado pela sonda Cassini ocorre principalmente durante os *flybys*, que nada mais são do que sobrevoos (voos rasantes), que podem ocorrer de dezenas à milhares de quilômetros acima da superfície da lua. O primeiro sobrevoo sobre Encélado ocorreu em 2005, pouco depois da chegada da sonda Cassini à Saturno (KARGEL, 2006). Novos sobrevoos foram realizados entre os anos de 2008 e 2012<sup>(2)</sup>. Os sobrevoos ocorrem de acordo com uma programação predeterminada da missão, sendo que observações adicionais podem ser realizadas, caso surja necessidade de estudar uma questão em particular (e.g. BROWN et al. 2006). Durante os sobrevoos, a velocidade relativa da sonda em relação à Encélado pode chegar a mais de  $\sim 17 \text{ km s}^{-1}$ , e os sobrevoos acontecem entre  $\sim 17 \text{ km}$  e  $\sim 1000 \text{ km}$  acima da superfície. Exemplos das trajetórias de dois sobrevoos, realizados em 2008, são mostrados na Figura 1.2.



**Figura 1.2:** Trajetórias dos sobrevoos realizados em Março (E3) e Outubro (E4) de 2008. A velocidade relativa da sonda Cassini em relação à Encélado era de  $17,7 \text{ km s}^{-1}$ , ou aproximadamente  $64.000 \text{ km h}^{-1}$ . No instante de maior aproximação, a sonda estava à cerca de 25 km da superfície da lua, logo após ter passado através da pluma ejetada pelas fendas do polo sul.

Fonte: NASA/ JPL.

<sup>2</sup> *Saturn Tour Dates*, disponível em [www. http://saturn.jpl.nasa.gov/mission/saturntourdates/](http://saturn.jpl.nasa.gov/mission/saturntourdates/)

Neste trabalho apresentaremos e discutiremos muitos dados que foram coletados pela missão Cassini. Portanto, é conveniente apresentar uma visão geral dos instrumentos desta missão. Abaixo apresentamos uma lista com os nomes, siglas e breve descrição dos principais instrumentos a bordo da sonda Cassini, de acordo com Spencer et al. (2009) e referências:

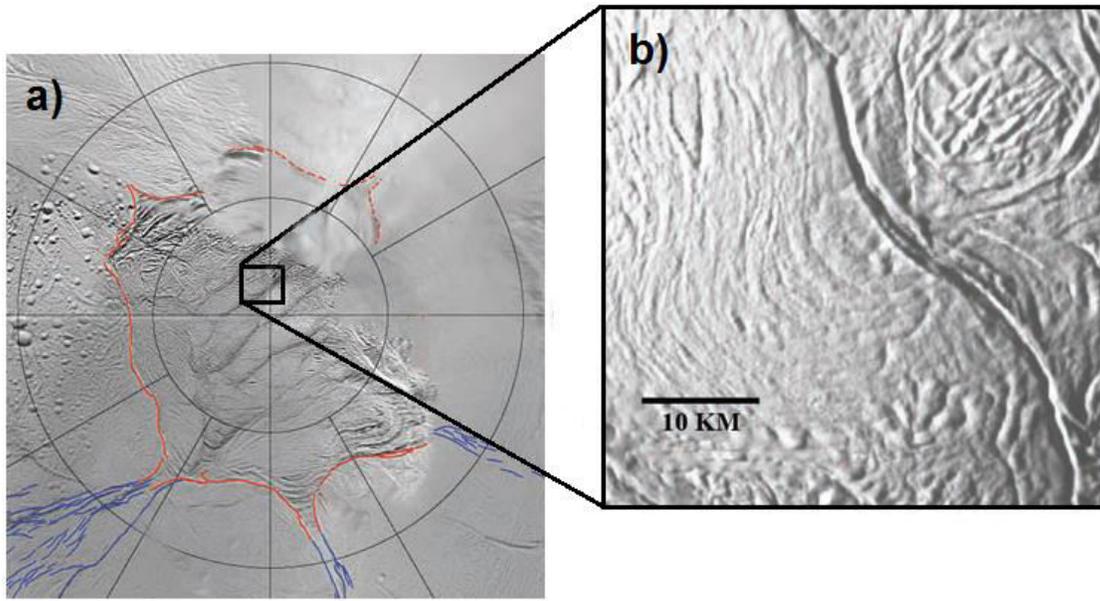
- *Composite Infrared Spectrometer (CIRS)*: mede radiação na faixa do infravermelho, com objetivo de determinar a temperatura de superfícies e de atmosferas de Saturno, suas luas e anéis;
- *Imaging Science Subsystem (ISS)*: Câmeras capazes de obter imagens no visível, ultravioleta próximo e infravermelho próximo;
- *Ultraviolet Imaging Spectrograph (UVIS)*: quatro telescópios capazes de medir radiação na faixa do ultravioleta, estudando a estrutura, a química, e a composição dos anéis e da superfície das luas;
- *Visible and Infrared Mapping Spectrometer (VIMS)*: identifica a composição química de superfícies, atmosferas e os anéis de Saturno e suas luas, medindo as cores na faixa da luz visível e a radiação infravermelha emitida ou refletida;
- *Cassini Plasma Spectrometer (CAPS)*: explora o plasma dentro e perto do campo magnético de Saturno;
- *Cosmic Dust Analyzer (CDA)*: instrumento capaz de detectar o impacto de partículas de até 1000  $\mu\text{m}$ ;
- *Ion and Neutral Mass Spectrometer (INMS)*: analisa a composição e estrutura de íons positivos e partículas neutras;
- *Magnetometer (MAG)*: mede a força e a direção do campo magnético de Saturno perto da nave;
- *Magnetospheric Imaging Instrument (MIMI)*: concebido para medir a composição, estado de carga e de distribuição de energia de íons e elétrons energéticos; detecta partículas neutras rápidas; coleta imagens remotas da magnetosfera de Saturno;
- *Radio and Plasma Wave Science (RPWS)*: investiga ondas de plasma geradas por gases ionizados que fluem a partir do Sol ou na órbita de Saturno por meio de medições em rádio;
- *Cassini Radar (RADAR)*: câmera que opera em micro-ondas;
- *Radio Science (RSS)*: pesquisa por ondas gravitacionais no Universo; estuda a atmosfera, anéis e os campos gravitacionais de Saturno e suas luas medindo mudanças nas ondas de rádio enviadas a partir da nave.

## 1.2 Características físicas e químicas da superfície e do núcleo de Encélado

A natureza da evidente atividade geológica de Encélado passou a ser conhecida em detalhes a partir dos sobrevoos realizados pela sonda Cassini entre 2005 e 2008. Em um sobrevoos realizado em Julho de 2005, o instrumento CIRS detectou uma emissão térmica anômala na região do polo sul (RPS) de Encélado, coincidente com quatro fraturas proeminentes, conhecidas como *tiger stripes* (SPENCER et al. 2006). O nome *tiger stripes* (listras de tigre) remete ao fato de que, em uma imagem obtida à milhares de quilômetros, as quatro grandes fendas do polo sul realmente se parecem com as listras de um tigre, ainda que a cor seja diferente (JOHNSON, 2005). As *tiger stripes* podem ser vistas na Figura 1.1.

As quatro principais fendas, chamadas de Alexandria, Cairo, Bagdad e Damascus, foram fotografadas em grande resolução pelas câmeras ISS (Figura 1.3, adaptada de Porco et al. 2006). Os dados revelaram que, além de apresentarem temperaturas acima do esperado (esses locais são chamados de “*hotspots*”, ou “pontos de calor”, em tradução livre para o Português), as *tiger stripes* eram também o local específico de onde a pluma de Encélado era ejetada. Neste mesmo sobrevoos, uma ocultação estelar, observada pelo instrumento UVIS, mostrou que o gás e as partículas da pluma formavam uma atmosfera muito densa para um corpo de tão baixa massa, o que provou indiretamente que a emissão de gás e poeira no polo sul era contínua ao longo do tempo. Já as regiões de baixa latitude (próximas ao equador), mostraram ser praticamente livres de atmosfera, indicando pouca ou nenhuma atividade geológica (HANSEN et al. 2006).

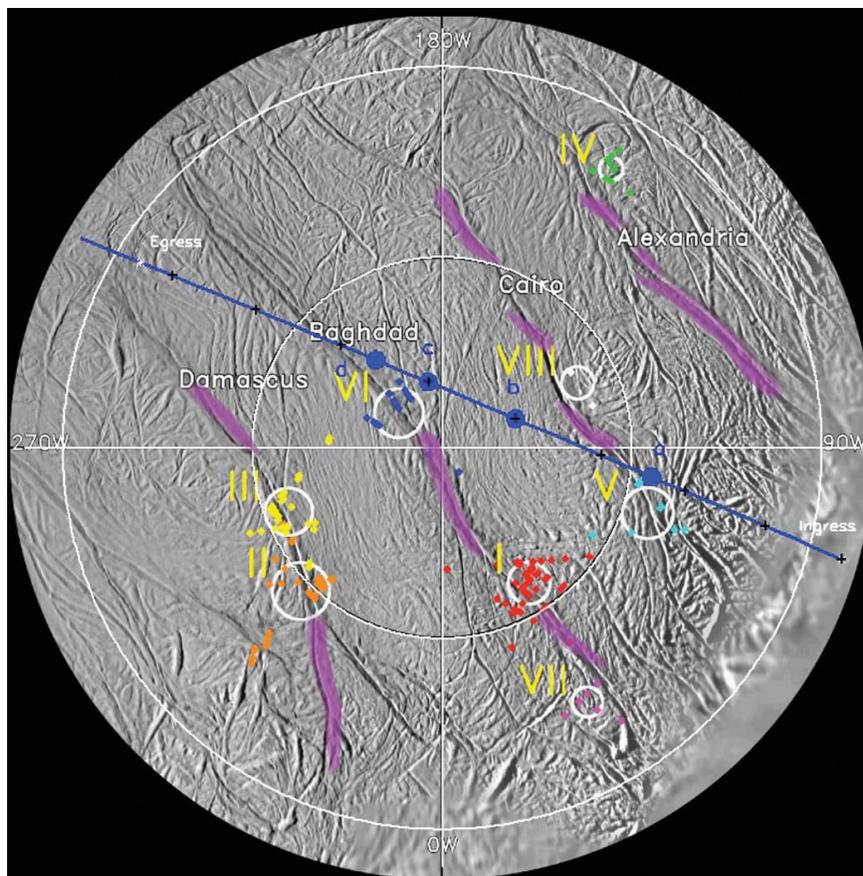
Estudos posteriores, feitos ao longo de diversos sobrevoos, mostraram que a pluma é expelida de jatos bem definidos, que se localizam ao longo das *tiger stripes*. Ao menos oito regiões, que contêm algumas dezenas de jatos cada, foram identificadas, como pode ser visto na Figura 1.4 (adaptada de Spitale & Porco, (2007), e Hansen et al. (2008)). Spitale & Porco (2007) concluíram que os *hotspots* detectados pelo instrumento CIRS estão localizados em regiões coincidentes com os jatos, detectados pelo instrumento ISS, ou seja, os jatos são emitidos exatamente nos pontos que apresentam maior temperatura na superfície. Os resultados mostram que as temperaturas nos *hotspots* vão de  $(114 \pm 22)$  K (mais frio, em Alexandria), a até  $(157 \pm 24)$  K (mais quente, na fenda Damascus) (SPENCER et al. 2006).



**Figura 1.3:** a) Mapa polar do polo sul de Encélado, mostrando latitudes entre 0 e 90°S. No centro da imagem, as *tiger stripes* são claramente visíveis. b) detalhe de uma das fendas do polo sul da lua. Imagens obtidas pelo instrumento ISS da Cassini. Imagem adaptada de Porco et al. (2006).

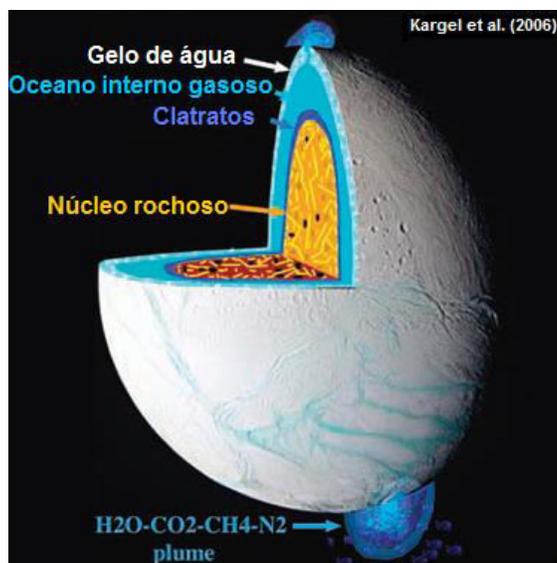
O criovulcanismo e o gradiente anômalo de temperatura na superfície não deixam dúvida de que Encélado, junto com a Terra, Io e Tritão, é um dos poucos corpos geologicamente ativos do Sistema Solar (SPENCER et al. 2009). A natureza da fonte de energia em Encélado está certamente ligada com forças de maré, devidas à ressonância 2:1 com o seu satélite vizinho, Dione (MURRAY & DERMOTT, 1999; BĚHOUNKOVÁ et al. 2012). Fontes de energia em Encélado, aliadas à forte pressão em seu interior, podem levar a existência de um oceano de água líquida sob alguns quilômetros de gelo, uma hipótese há muito considerada (e.g. NIMMO & PAPPALARDO, 2006; SCHUBERT et al. 2007), e possivelmente confirmado por Iess et al. (2014). Este fato, por si só, já bastaria para considerarmos Encélado como um dos mais importantes objetos a serem estudados no Sistema Solar.

Matson et al. (2007) sugere que o  $N_2$  detectado em Encélado seja formado a partir da decomposição termal do  $NH_3$ , o que requereria temperaturas da ordem de 500 a 800 K nas vizinhanças do núcleo rochoso. Estudos mostram que a decomposição de radioisótopos como  $^{26}Al$  e  $^{60}Fe$  podem ter criado condições para que essas temperaturas fossem atingidas nos primórdios desta lua (SPENCER et al. 2009). Estes fatores mostram o quão rica e complexa pode ser a química de Encélado ao longo de sua história.



**Figura 1.4:** Projeção estereográfica da RPS de Encélado. A localização dos jatos de gás e partículas está indicada pelos diamantes coloridos. Os círculos brancos mostram o erro padrão para aquele conjunto específico de dados. As tiger stripes estão destacadas em roxo, para melhor visualização. A linha em azul mostra a linha de visada do instrumento UVIS em um dos sobrevoos (adaptado de Spitale & Porco 2007 e Hansen et al. 2008).

A densidade do núcleo de Encélado, também calculada a partir de dados resultantes das observações feitas pela sonda Cassini, é da ordem de  $1600 \text{ kg m}^{-3}$  (JACOBSON et al. 2006; THOMAS et al. 2007). Este valor, consideravelmente acima da densidade da água, significa que Encélado possui um núcleo rochoso, que corresponderia à cerca de 50% de sua massa (RAPPAPORT et al. 2007). Um possível oceânico líquido ficaria contido entre o núcleo rochoso e a superfície congelada (TOBIE et al. 2008), como mostrado no desenho da Figura 1.5.



**Figura 1.5:** Desenho da possível estrutura interna de Encélado, adaptado de Kargel et al. (2006). O desenho não está em escala.

### 1.3 A química da pluma e da superfície Encélado

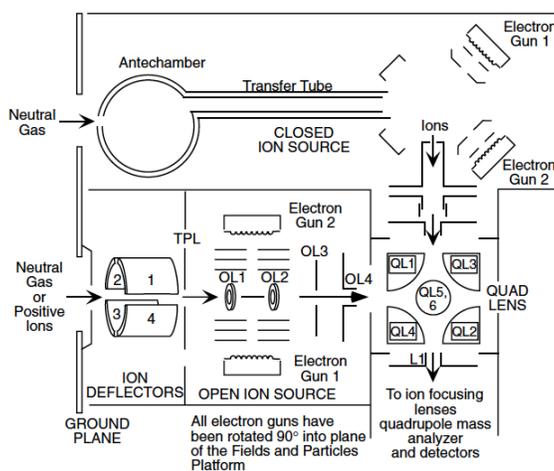
A sonda Cassini analisou a pluma de Encélado *in situ*, passando literalmente através dela em diversos sobrevoos (SPITALE & PORCO, 2007). Os principais objetivos destes sobrevoos foram fazer a análise da composição química da pluma e dos grãos, determinar suas propriedades físicas, como dimensão, temperatura, e velocidade das partículas. As primeiras análises foram feitas por meio de ocultação estelar, usando o instrumento UVIS, que revelou que o polo sul de Encélado possuía atmosfera, e era mais quente do que o restante da lua. O UVIS é capaz de coletar espectros na faixa de 1100 a 1900 Å, o que corresponde ao ultravioleta (UV) distante. Os primeiros resultados mostraram que a densidade de coluna da água na tênue atmosfera do polo sul é de  $15 \times 10^{16}$  moléculas  $\text{cm}^{-2}$ , e o gás seria ejetado das fendas à uma velocidade de 0,41 m/s, e temperatura de até 145 K (HANSEN et al. 2006).

Além das propriedades físicas, também foi possível determinar a composição química do gás ejetado pelas fendas do polo sul de Encélado. As medidas foram feitas principalmente por meio de dois instrumentos: o UVIS, na faixa do ultravioleta, e o INMS, um espectrômetro de massas por tempo de voo, capaz de identificar espécies neutras e positivamente ionizadas (Figura 1.6). Este instrumento foi inicialmente projetado com a

finalidade principal de estudar a atmosfera de Titã (KASPRZAK et al. 1996), uma vez que não se sabia que Encélado possuía atmosfera antes da chegada da Cassini à Saturno.

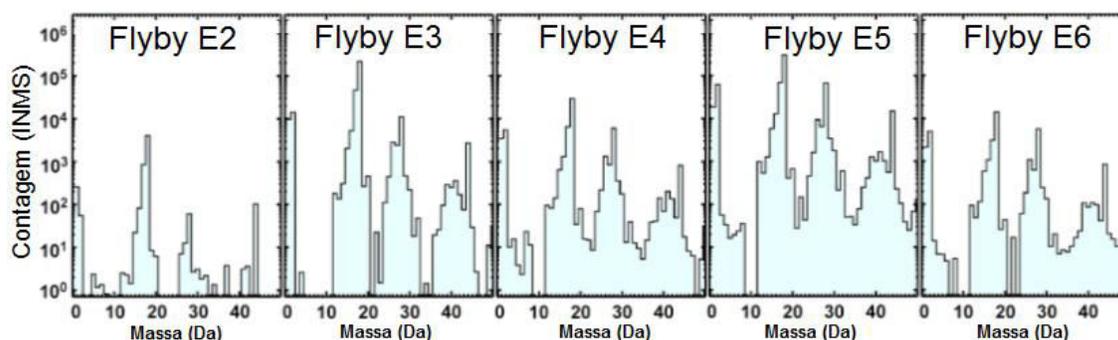
Devido à grande contribuição que o espectrômetro de massas da Cassini (INMS) deu para que fosse possível determinar a composição química da pluma de Encélado, este instrumento será apresentado com um pouco mais de detalhes neste trabalho.

O INMS consiste em dois detectores de separados, um capaz de detectar somente espécies neutras (chamado de *closed source*), e outro capaz de detectar espécies neutras e/ou positivamente ionizadas (chamado de *open source*) (Figura 1.6). O INMS ainda possui um defletor/ *trap* de íons, quatro canhões de elétrons, um quadrupolo eletrostático com lentes intercambiáveis, diversas lentes para foco, um espectrômetro de massas tipo quadrupolo, e dois detectores secundários. O instrumento é capaz de detectar espécies em concentração maior do que  $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ , no modo *closed source*, e acima de  $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ , no modo *open source*. Ambos os modos foram projetados para detectar espécies de massa atômica entre 1 e 99 Da (WAITE et al. 2004), ainda que os resultados efetivos mostrem espécies apenas entre 1 e 80 Da (WAITE et al. 2006, 2009). A sensibilidade do instrumento para detecção de espécies ionizadas depende de diversos fatores, entre os quais a velocidade relativa da sonda e o ângulo de ataque. Waite et al. (2004) estima que, para um ângulo de ataque de  $0^\circ$ , à velocidade de  $6 \text{ km s}^{-1}$ , a sensibilidade para detecção de espécies ionizadas seja de  $10^2 \text{ cm}^{-3}$ .



**Figura 1.6:** visão esquemática do instrumento INMS a bordo da sonda Cassini. Adaptado de Waite et al. (2004).

A pluma de Encélado foi analisada no modo *closed source*, por pelo menos cinco sobrevoos entre 2005 e 2008. Nestas ocasiões, a sonda sobrevoou Encélado em baixas altitudes (dezenas de quilômetros), em altas velocidades (até  $\sim 17 \text{ km s}^{-1}$ ), e ângulo de ataque de  $0^\circ$ . O material ejetado pelas fendas do polo sul encontrava-se bem misturado, não sendo possível distinguir a contribuição de um ou outro jato específico na composição total da pluma (material suplementar de WAITE et al. 2009). Dentre todos os sobrevoos, o que obteve melhor razão sinal/ ruído foi o sobrevoos chamado de “E5”. Os espectros de massa dos cinco sobrevoos de baixa altitude, na faixa entre 1 e 50 Da, são mostrados na Figura 1.7. Os sobrevoos da missão Cassini são identificados, pelo controle da missão, por um prefixo (neste caso “E”, de Encélado), seguido de um número de referência. A Figura 1.7 foi adaptada de Waite et al. (2009), e mostra os espectros de massa obtidos nos sobrevoos E2 até E6.



**Figura 1.7:** Sinal dos espectros de massa obtidos em cinco sobrevoos entre 2005 e 2008. O que apresenta melhor razão sinal/ ruído é o sobrevoos denominado “E5” (realizado em outubro de 2008). Adaptado de Waite et al. (2009).

Waite et al. (2009) enfatiza que o processo de deconvolução do espectro de massas obtido pelo INMS é um “quebra-cabeças”, e que, em alguns casos, a atribuição das espécies detectadas depende de comparações com a composição de cometas e da atmosfera de Titã. Neste sentido, se justifica um dos principais objetivos deste trabalho, que é determinar se espécies complexas inéditas, e de grande interesse para astrobiologia e astroquímica, estão sendo produzidas em Encélado como consequência da ação de radiação ionizante sobre as moléculas que foram indubitavelmente detectadas na pluma e na superfície da lua. Em outras palavras, acreditamos que os elementos básicos detectados em Encélado (água, gás carbônico, metano e amônia, ver Tabela 1.1), podem produzir espécies muito mais complexas do que as detectadas/ atribuídas pela equipe responsável pela análise inicial dos

dados fornecidos pelo INMS. Além disso, limitações instrumentais (o espectrômetro de massas a bordo da sonda Cassini mede apenas espécies neutras ou positivamente ionizadas de massa igual ou inferior à 80 Da), não permitem determinar completamente todas as espécies químicas que podem estar sendo produzidas no gelo, principalmente se considerarmos que diferentes regiões têm diferentes temperaturas, e estão expostas à diferentes campos de radiação.

A Tabela 1.1 apresenta a relação mais atualizada de moléculas detectadas na pluma de Encélado, de acordo com dados da sonda Cassini, em ordem crescente de abundância. Aqui são apresentados os dados do sobrevoo com melhor razão sinal/ ruído (sobrevoo E5, realizado em 9 de Outubro 2008; a altitude no ponto de máxima aproximação foi de ~25 km). Os dados da Tabela 1.1 foram originalmente publicados por Waite et al. 2009. A Tabela 1.1 mostra ainda que as espécies mais abundantes detectadas na pluma de Encélado são  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{NH}_3$ . Espécies em menor abundância incluem  $^{40}\text{Argônio}$  ( $^{40}\text{Ar}$ ), sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), e uma série de hidrocarbonetos contendo entre 2 e 6 átomos de carbono, e entre 2 e 10 átomos de hidrogênio, com ou sem oxigênio ( $\text{C}_m\text{H}_n\text{O}_x$ ). Complementarmente, de acordo com Postberg et al. (2009), partículas detectadas no anel-E de Saturno (cuja principal fonte de material é Encélado) contêm pequenas quantidades de sódio (Na), formando sais como o NaCl (cloreto de sódio) e o  $\text{NaHCO}_3$  (hidrogenocarbonato de sódio). Tais espécies não foram incluídas no presente estudo, pois não há confirmação de que sua origem seja efetivamente decorrente da atividade criovulcânica de Encélado.

As moléculas detectadas em Encélado tornam esta lua um dos mais interessantes objetos do Sistema Solar, pois, além da água em abundância, há a presença de moléculas orgânicas e prebióticas, em um ambiente que pode estar próximo à uma fonte de calor, ainda que interna, e que está sujeito à ação constante de agentes ionizantes. Além disso, certas espécies, como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ , e  $\text{H}_2\text{O}$ , são também comumente detectados em objetos estelares jovens (*young stellar objects* - *YSOs*), e em corpos menores do Sistema Solar, sobretudo aqueles que conservam a química primitiva do nosso sistema planetário, como os cometas (e.g. d'HENDECOURT et al. 1985; van BROEKHUIZEN et al. 2004; ÖBERG et al. 2010).

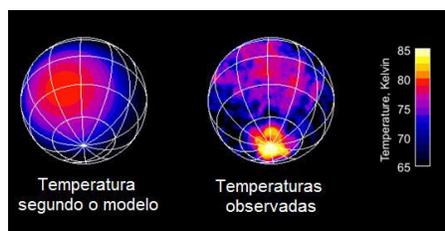
**Tabela 1.1:** Espécies detectadas na pluma de Encélado durante o sobrevoo E5, de outubro de 2008, em ordem crescente de abundância. †Segundo o trabalho original, as razões em volume mostradas aqui para o CO e o H<sub>2</sub> estão incluídas nas razões do CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O indicadas nas primeiras duas linhas, pois o CO e o H<sub>2</sub> foram provavelmente produzidos pela dissociação do CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, respectivamente, por causa da energia liberada no impacto com as paredes da antecâmara do INMS. Para o CO e o H<sub>2</sub>, não é possível distinguir entre o que é resultado da dissociação e o que é "nativo" na pluma. \*Os valores apresentados para estas espécies levam em conta que este sinal pode ser devido à uma combinação de N<sub>2</sub> + HCN ou devido ao C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Este cenário é discutido em detalhes por Waite et al. (2009). \*\*Os valores apresentados para estas espécies também são limites superiores devido à ambiguidade dos dados.

<b>Espécie</b>	<b>Razão em volume (no flyby E5)</b>	<b>Massa molecular (Da)</b>
H <sub>2</sub> O	0,90 ± 0,01	18
CO <sub>2</sub>	0,053 ± 0,001	44
[H <sub>2</sub> ] <sup>†</sup>	[0,39]	2
[CO] <sup>†</sup>	[0,044]	28
N <sub>2</sub> <sup>*</sup>	< 0,011	14
CH <sub>4</sub>	(9,1 ± 0,5)x10 <sup>-3</sup>	16
NH <sub>3</sub>	(8,2 ± 0,2)x10 <sup>-3</sup>	17
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	(3,3 ± 2)x10 <sup>-3</sup>	26
H <sub>2</sub> CO	(3,1 ± 1)x10 <sup>-3</sup>	30
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	(1,4 ± 0,3)x10 <sup>-3</sup>	42
<sup>40</sup> Ar	(3,1 ± 0,5)x10 <sup>-4</sup>	40
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	(2,3 ± 0,3)x10 <sup>-4</sup>	56
CH <sub>3</sub> OH	(1,5 ± 0,6)x10 <sup>-4</sup>	32
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	(8,1 ± 1)x10 <sup>-5</sup>	78
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	(5,7 ± 3)x10 <sup>-5</sup>	54
C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	(3,7 ± 0,8)x10 <sup>-5</sup>	50
H <sub>2</sub> S	(2,1 ± 1)x10 <sup>-5</sup>	34
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	(1,5 ± 0,6)x10 <sup>-5</sup>	52
<b>Espécies cujo limite superior foi determinado</b>		
HCN <sup>*</sup>	< 7,4x10 <sup>-3</sup>	27
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sup>**</sup>	< 7x10 <sup>-4</sup>	44
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	< 3x10 <sup>-4</sup>	46
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>*</sup>	< 1,2x10 <sup>-2</sup>	28
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	< 1,7x10 <sup>-3</sup>	30
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	< 1,1x10 <sup>-4</sup>	40
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> <sup>**</sup>	< 1,4x10 <sup>-3</sup>	44
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> <sup>**</sup>	< 7,2x10 <sup>-4</sup>	58
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	< 2,7 x10 <sup>-6</sup>	66
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	< 6,2x10 <sup>-5</sup>	72

## 1.4 Gradiente de temperatura e campo de radiação em Encélado

Outro fator a ser considerado no estudo do processamento das moléculas em Encélado é a temperatura em que o gelo se encontra em diferentes regiões da superfície. A lua Encélado é completamente coberta por gelo de água, com pequenas quantidades de outras moléculas, conforme descrito anteriormente. O gradiente de temperatura da superfície possui duas características bem definidas: partindo do equador, a temperatura cai de cerca de 80 K para ~30 K na direção do polo norte, mas aumenta até cerca de 140 K em regiões próximas ao polo sul. Nas *tiger stripes*, a temperatura da superfície chega a atingir valores entre 160 K e 180 K (SPENCER et al. 2009). A Figura 1.8 mostra o mapa de temperaturas da superfície de Encélado, conforme medições feitas pelo instrumento CIRS, nos sobrevoos realizados no ano de 2005 (adaptado de SPENCER et al. 2006).

Neste trabalho, consideramos basicamente dois cenários na simulação da superfície de Encélado: um conjunto de experimentos foi feito com o gelo irradiado à temperaturas entre 20 K e 30 K, o que é compatível com as temperaturas médias do polo norte da lua (SPENCER et al. 2009). A região do polo norte é de grande interesse para a astroquímica, pois está fortemente conectada com a magnetosfera de Saturno (JONES et al. 2006), sujeita, portanto, à intenso bombardeio por elétrons energéticos, além de raios cósmicos. Experimentos realizados em baixa temperatura garantem que espécies altamente voláteis, como o CO, fiquem presas no gelo, mesmo em ultra-alto vácuo, fornecendo assim uma melhor razão sinal/ ruído no espectro. Já o outro conjunto de experimentos foi realizado em temperaturas entre 70 K e 80 K, compatíveis com a temperatura média no equador durante o dia em Encélado (SPENCER et al. 2006). O equador de Encélado está diretamente exposto à radiação ultravioleta (UV) e a raios-X do Sol, além de elétrons e outras partículas do vento solar. No equador de Encélado também há a incidência de raios cósmicos.



**Figura 1.8:** Gradiente de temperatura da superfície de Encélado, que varia de 30 K no polo norte, a região mais fria, à cerca de 80 K no equador. Dados obtidos pelo instrumento CIRS. Adaptado de Spencer et al. (2006).

## CAPÍTULO 2

### METODOLOGIA

#### 2.1 Estudo de gelos astrofísicos simulados

O efeito da radiação ionizante sobre moléculas detectadas em ambientes astrofísicos, tais como em nuvens moleculares, protoestrelas/ objetos estelares jovens, superfícies e atmosferas de luas e cometas, além de superfície de asteroides, tem sido estudado por diversos cientistas, ao longo das últimas décadas. Destacamos alguns trabalhos pioneiros na área, que serviram como inspiração para as gerações seguintes, tais como Brown et al. (1978), Allamandola et al. (1988); d'Hendencourt et al. (1985).

Trabalhos como estes nos ajudaram a compreender como certos ambientes astrofísicos evoluem quimicamente com o tempo, mostrando que espécies relativamente simples, mas abundantes no Universo, como  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , etc, quando expostas à radiação ultravioleta, raios-X e gama, e partículas energéticas (elétrons, prótons, partículas alfa e raios cósmicos), sofrem dissociação, tornando-se instáveis, podendo então se ligar a outros átomos/ moléculas, formando novas espécies, muitas vezes mais complexas. Este processo enriquece quimicamente o meio interestelar/ interplanetário, em função do tempo.

O presente trabalho busca estudar os efeitos de elétrons energéticos (com 1 keV e 5 keV), fótons ionizantes (na faixa do ultravioleta (UV), ultravioleta de vácuo (UVV), e raios-X moles), além de íons rápidos e energéticos (similares aos raios cósmicos), sobre amostras no estado sólido, contendo uma mistura das moléculas mais abundantes detectadas na pluma de Encélado:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ , além de uma espécie orgânica mais complexa e também detectada em Encélado, o metanol<sup>3</sup> ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ).

Foram realizados experimentos em quatro laboratórios diferentes e em quatro diferentes países: Inglaterra, Brasil, EUA e França. São eles:

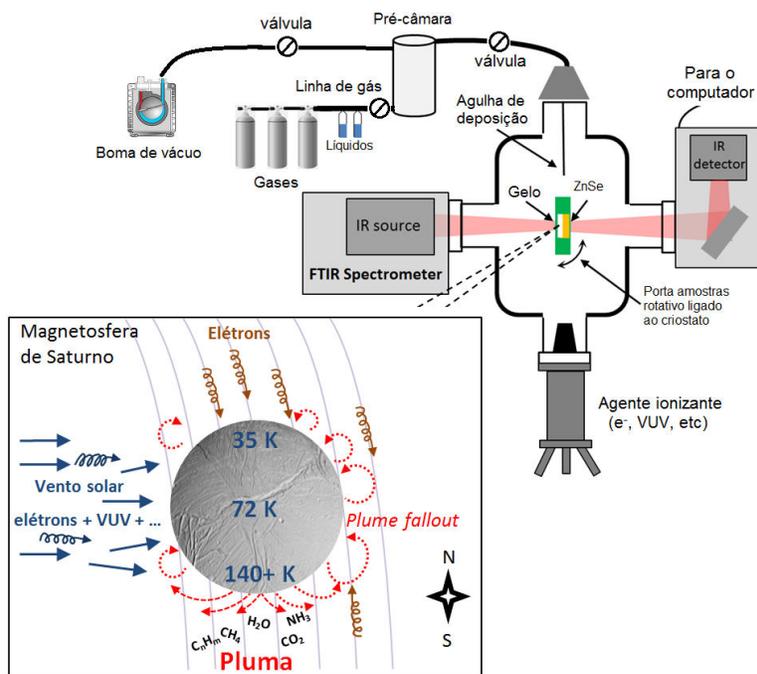
---

<sup>3</sup> Apenas nos experimentos feitos no laboratório de astroquímica da The Open University

- Laboratório de Astroquímica da *The Open University* (OU), na cidade de Milton Keynes, Inglaterra;
- Câmara experimental do Laboratório de Astroquímica e Astrobiologia da Univap (LASA-Univap), acoplado à linha *Spherical Grating Monochromator* (SGM) do *Laboratório Nacional de Luz Síncrotron* (LNLS), em Campinas, SP;
- *W.M. Keck Research Laboratory in Astrochemistry*, na Universidade do Hawaii (*University of Hawaii at Manoa*), Honolulu, EUA;
- Grande Acelerador Nacional de Íons Pesados (*Grand Accélérateur National d'Ions Lourds*) (GANIL), em Caen, França.

A metodologia experimental utilizada em cada um dos laboratórios citados anteriormente será apresentada separadamente nas subseções deste Capítulo.

A Figura 2.1 mostra um desenho esquemático do aparato experimental típico utilizado nos experimentos realizados neste trabalho. A figura também ilustra, de forma artística, uma representação do ambiente de interesse (Encélado), bem como e os fenômenos físicos e químicos que ocorrem nessa lua.



**Figura 2.1:** Desenho esquemático dos componentes mais comuns encontrados nos experimentos simulando o processamento de um gelo simulado de Encélado por radiação ionizante e partículas. Figura adaptada de Bergantini et al. (2014b).

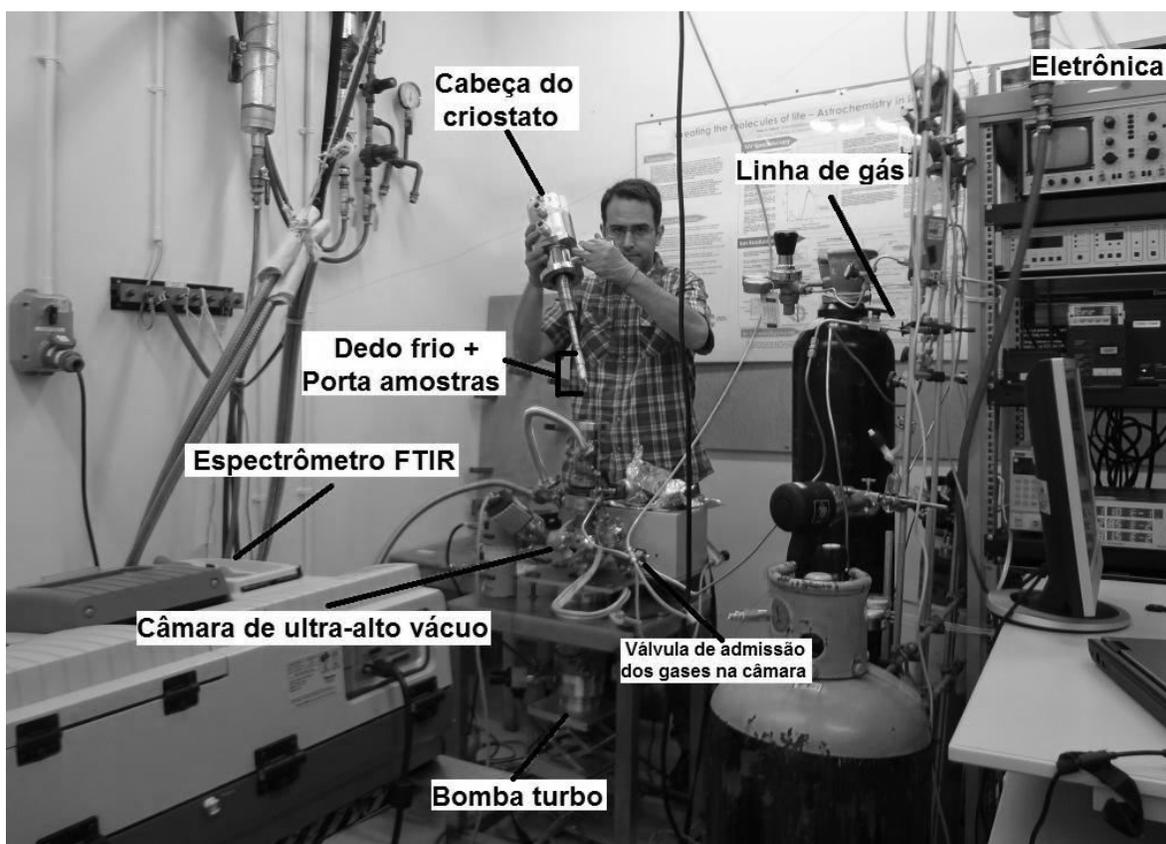
## 2.2 Laboratório de Astroquímica da The Open University (OU)

O primeiro conjunto de experimentos foi realizado pelo autor no laboratório de astroquímica da The Open University (OU). O campus da OU fica localizado na cidade de Milton Keynes, na região central da Inglaterra. O autor esteve como pesquisador visitante nesta universidade durante 12 semanas, entre o início de Março e o final de Maio de 2013, sob supervisão do Dr. Nigel J. Mason e da Dra. Helen J. Fraser, ambos do Departamento de Física (*Department of Physical Sciences*) da OU.

O laboratório da OU (Figura 2.2) é equipado com uma câmara de ultra-alto vácuo, feita de aço inoxidável, que opera em pressão de base abaixo de  $\sim 5 \times 10^{-9}$  mbar. A câmara está acoplada a um canhão de elétrons (*Kimball Physics Inc.*, controlador modelo EGPS-1011A), operando na faixa de 1 keV e fluxo contínuo. A evolução do gelo foi analisada por um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (espectrômetro FTIR) (*Nicolet Nexus*), operando na faixa de 4000 à 800  $\text{cm}^{-1}$  (equivalente a faixa de 2,5 a 12,5  $\mu\text{m}$ ), com resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ . Para atingir a temperatura de irradiação, o porta-amostras rotativo foi resfriado à cerca de  $(20 \pm 0,3)$  K por um criostato de ciclo fechado de hélio (*Sumimoto*, modelo HC-4E). Todos os gases utilizados nos experimentos foram adquiridos da companhia BOC, e são *research grade* (pureza mínima de 99,999%). Os líquidos utilizados nos experimentos foram purificados através de diversos ciclos de congelamento e purga na linha de gás.

Antes do início dos experimentos, a câmara encontrava-se em regime de vácuo por aproximadamente uma semana, com o objetivo de reduzir os contaminantes no interior da mesma. Após este período, o criostato foi ligado para resfriar o porta-amostras à temperatura de 20 K, compatível com as regiões mais frias de Encélado. Quando a câmara atingiu a temperatura desejada, os gases foram admitidos na linha de gás, representada pela Figura 2.3. Um dos grandes obstáculos para a realização destes experimentos se deve ao fato da pressão de vapor da água ser muito menor do que das outras moléculas usadas no experimento. O  $\text{CO}_2$ , por exemplo, possui uma pressão de vapor em temperatura ambiente quase duas mil vezes maior do que a da água. Foi necessário um processo muito delicado de admissão dos gases no interior da pré-câmara de mistura, para que a proporção desejada (10 partes de água para 1 parte das outras moléculas), fosse alcançada.

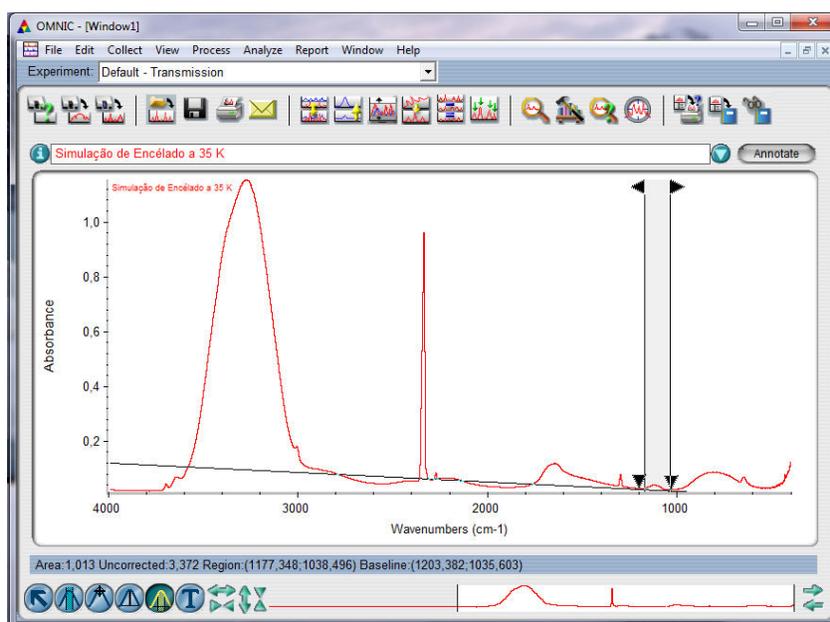
Um medidor de pressão tipo “pirani”, *full range* (Edwards, modelo APG MNW25SS) monitorava a pressão parcial dos gases enquanto estes eram admitidos na linha de gás. A razão considerada ideal das pressões parciais dos gases na pré-câmara era de 10:1:1:1:1 (H<sub>2</sub>O:CO<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>:NH<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub>OH), mas houve pequenas variações, como será mostrado no decorrer do trabalho. A proporção final da mistura na fase condensada foi determinada por meio do cálculo das densidades de coluna de cada molécula. Estes dados são apresentados na Tabela 2.1.



**Figura 2.2:** Imagem do Laboratório de Astroquímica da The Open University mostrando os principais equipamentos utilizados nos experimentos. Crédito: Arquivo pessoal.



Em relação às áreas das bandas no espectro de infravermelho, vale notar que as grandezas envolvidas são absorvância, que é o logaritmo da razão entre o fluxo radiante incidente e o fluxo radiante transmitido pelo material, e o número de onda (GOLD, 1987). A absorvância não possui unidades, uma vez que ela é a razão entre duas grandezas de mesma unidade. Já o número de onda, definido como o inverso do comprimento de onda, possui unidades de  $\text{cm}^{-1}$ . Por este motivo, alguns autores usam a unidade de  $\text{cm}^{-1}$  para representar as áreas sob as bandas do espectro de infravermelho, quando este é apresentado no modo absorvância (e.g. GERAKINES et al. 1997; ALLAMANDOLA et al. 1988), ainda que o uso desta unidade não seja unânime entre os pesquisadores em astroquímica experimental (e.g. d'Hendecourt et al 1986a). Neste trabalho optamos por não apresentar as unidades nos dados que envolvem áreas das bandas no espectro de infravermelho.



**Figura 2.4:** Exemplo de uso do software OMNIC para o cálculo da área da banda de infravermelho referente ao  $\text{NH}_3$ .

O software *Origin* é uma ferramenta poderosa, usada para diversas finalidades, em diferentes ramos de pesquisa. Neste trabalho, o *Origin* foi usado principalmente para gerar figuras relativas aos dados experimentais, e também no cálculo das seções de choque de destruição e de formação de moléculas, como será mostrado adiante.

Em nossos experimentos, as amostras foram irradiadas isotermicamente (sem variação significativa da temperatura) e em ângulo normal ao plano do feixe do canhão de

elétrons. Foi utilizado um feixe de elétrons com energia de 1 keV, e corrente de 10  $\mu\text{A}$ . Considerando uma eficiência de 65 % (dados do fabricante), o fluxo do feixe de elétrons foi calculado em  $(3,7 \pm 0,7) \times 10^{13}$  elétrons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ , e a fluência<sup>4</sup> final, após 210 minutos de irradiação (experimento denominado OU-EXP1), foi de  $(4,7 \pm 0,5) \times 10^{17}$  elétrons  $\text{cm}^{-2}$ . Simulações feitas usando o software CASINO (HOVINGTON et al.1997; DROUIN et al. 2007) mostram que elétrons na faixa de energia utilizada podem penetrar mais de 500 nm na amostra.

Segundo Paranicas et al. (2012), a superfície de Encélado está sujeita à um fluxo de  $(1,8 \pm 0,3) \times 10^5$  elétrons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  (considerando elétrons com até 5 keV). Portanto, a razão entre a fluência final do experimento e o fluxo de elétrons medido na órbita de Encélado revela que os experimentos realizados na The Open University correspondem a aproximadamente  $8 \times 10^4$  anos de exposição à elétrons do vento solar e da magnetosfera de Saturno na superfície desta lua.

Durante doze semanas, cerca de dez experimentos foram realizados no Laboratório de Astroquímica da The Open University, pelo autor e colaboradores. Neste trabalho serão apresentados os resultados de dois destes experimentos (ver Tabela 2.1), pois são os que mais se aproximam das condições reais de Encélado, e também por apresentarem o conjunto de espectros com melhor relação sinal/ ruído. Estes resultados foram publicados e encontram-se disponíveis na literatura (BERGANTINI et al. 2014b).

**Tabela 2.1:** Resumo das características físico-químicas dos experimentos realizados no laboratório de astroquímica da The Open University.

Nome do experimento	Agente ionizante	Temp. de irradiação (K)	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	Fluência ( $\times 10^{17}$ elétrons $\text{cm}^{-2}$ )	Razão da mistura (H <sub>2</sub> O:CO <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> :NH <sub>3</sub> :CH <sub>3</sub> OH)
OU-EXP1	Elétrons 1 keV	$20 \pm 0,3$	$1,0 \pm 0,3$	$4,7 \pm 0,5$	10:1:0,3:0,3:0,2
OU-EXP2	Elétrons 1 keV	$20 \pm 0,3$	$1,0 \pm 0,3$	$1,8 \pm 0,3$	4,3:1:0,3:0,5:0,5

Destacamos, portanto, que a principal diferença entre o OU-EXP1 e o OU-EXP2 é a razão entre as moléculas presentes no gelo, calculada a partir da densidade de coluna. O

<sup>4</sup> Em física, fluência é o fluxo de partículas ou radiação integrado ao longo do tempo. Pode ser definido ainda como o número total de partículas que cruzam uma unidade de área num intervalo de tempo de interesse. A unidade no SI é  $\text{m}^{-2}$  (número de partículas por metro quadrado).

OU-EXP1 pode ser considerado “rico” em água se comparado com o experimento OU-EXP2.

### **2.3 Câmara experimental do Laboratório de Astroquímica e Astrobiologia da Univap (LASA-Univap), acoplada à linha SGM do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, SP**

O experimento realizado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) buscou simular os efeitos causados por fótons na faixa entre UV e raios-X moles (6 à 2000 eV), sobre um gelo análogo ao da superfície de Encélado, em temperaturas compatíveis com as das regiões do polo norte (20 K) e equatorial (80 K) desta lua. Para realização dos experimentos, a câmara de alto-vácuo do LASA, em conjunto com diversos outros instrumentos, foi transportada de São José dos Campos até Campinas, e então acoplada à linha SGM de emissão de luz síncrotron.

O LNLS foi a primeira fonte de luz síncrotron do hemisfério sul, e permanece como sendo a única da América Latina. Projetado em 1983, entrou em funcionamento em 1997, na cidade de Campinas, interior do Estado de São Paulo (SAMOGIN, 1991).

A radiação síncrotron é uma radiação não térmica, emitida por partículas relativísticas (elétrons ou pósitrons), como resultado da aceleração causada ao terem sua trajetória desviada por um campo magnético, por exemplo. A radiação síncrotron ocorre naturalmente em ambientes astrofísicos quando, por exemplo, elétrons do vento estelar interagem com campos magnéticos dos meios interplanetário e/ou interestelar (MACIEL, 2002).

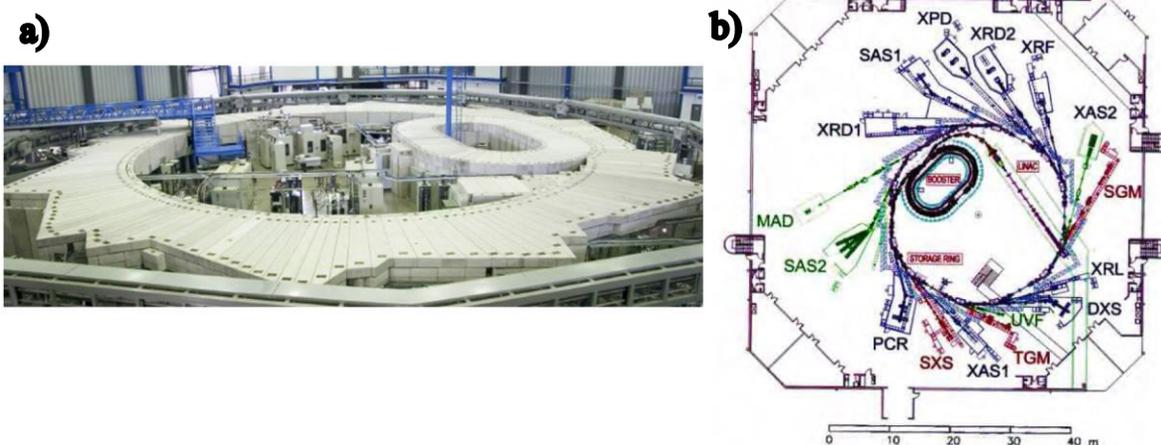
No LNLS, o processo de emissão de radiação síncrotron começa com a aceleração de partículas (elétrons) em um acelerador linear, antes de serem injetadas no anel de armazenamento. O anel de armazenamento é mantido em ultra-alto vácuo, para que haja a menor interação possível entre os elétrons acelerados e a matéria. A emissão de radiação ocorre tangencialmente quando a trajetória das partículas é defletida por meio de campos magnéticos, aplicados em diferentes seções do anel de armazenamento. A radiação síncrotron tem como características a alta intensidade e ampla faixa espectral, sendo capaz de produzir fótons do infravermelho até os raios-X duros (MAGARITONDO, 1988).

Cada seção do anel do LNLS onde há emissão de radiação síncrotron é chamada de Linha de Luz. As linhas de luz são estações experimentais com características instrumentais próprias. Devido ao grande espectro de emissão que a luz síncrotron permite obter, as linhas de luz operam com comprimentos de onda específicos, dependendo da necessidade do usuário. Atualmente o LNLS conta com 18 diferentes linhas de luz, que são usadas para pesquisas nas áreas de estrutura de cristais, estrutura de macromoléculas biológicas e de polímeros, estrutura de proteínas, física de superfícies, entre outras.

A linha usada em parte dos experimentos apresentados neste trabalho chama-se “SGM”, que são as iniciais em inglês da expressão “*Spherical Grating Monochromator*”, ou “monocromador de grade esférica”. Monocromadores são instrumentos ópticos, destinados a selecionar faixas de interesse do espectro de emissão de luz. Monocromadores de grade foram inventados por volta de 1785, por David Rittenhouse e Josef Fraunhofer. Tipicamente, um monocromador de grade consiste de um substrato com uma superfície ranhurada. Sobre a superfície ranhurada é depositado um material refletivo. Quando os raios de luz em uma ampla faixa do espectro incidem sobre a grade, eles são refletidos em ângulos específicos, selecionando-se assim a faixa de trabalho do espectro eletromagnético desejada. Neste trabalho, a linha de luz SGM foi programada para emitir luz branca de largo espectro, entre 6 e 2000 eV, o que corresponde desde o ultravioleta aos raios-X moles.

Os experimentos no LNLS foram feitos como parte de uma sessão de experimentos que durou aproximadamente 20 dias, em Junho de 2013, na qual foram realizados 18 experimentos, simulando diversos ambientes astrofísicos, incluindo Encélado, Titã, Europa, além de objetos estelares jovens (YSOs). A Figura 2.5 mostra um desenho esquemático do anel do LNLS, e a Figura 2.6 mostra uma imagem do feixe de luz branca da linha SGM atingindo o porta-amostras, no interior da câmara do LASA.

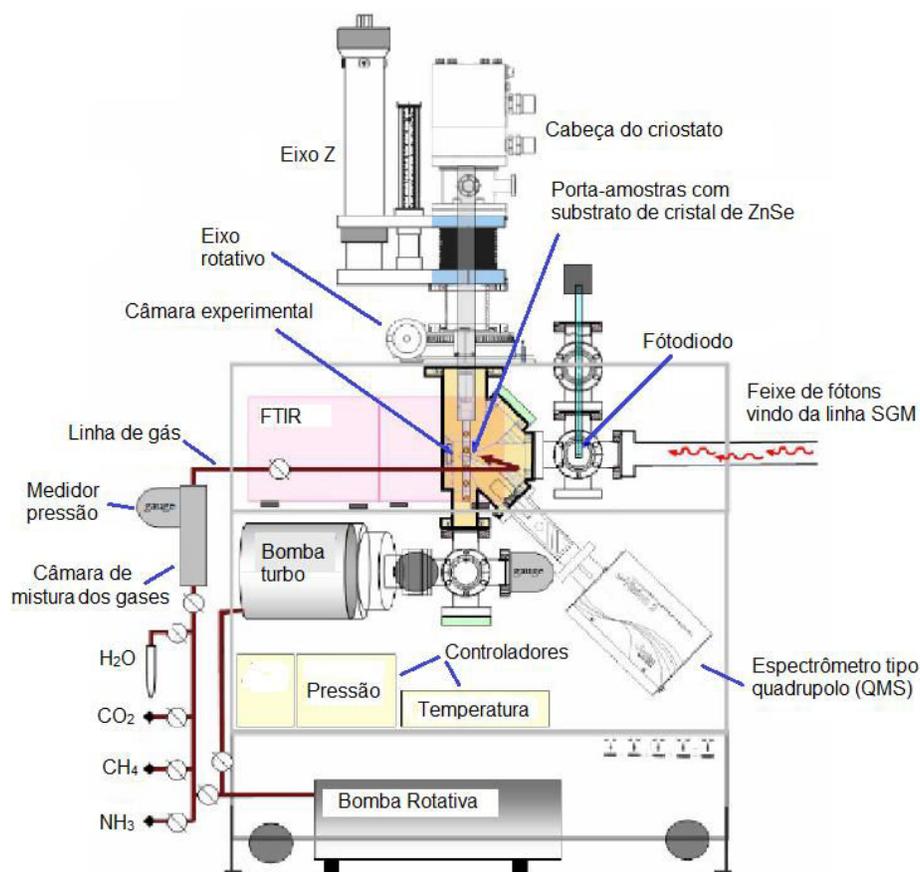
A câmara experimental do LASA foi projetada e montada na Universidade do Vale do Paraíba (Univap), pelo Prof. Sergio Pilling, com auxílio de seus alunos do curso de pós-graduação em Física e Astronomia. A Figura 2.7 mostra um desenho esquemático do projeto da câmara do LASA, que foi acoplada à linha de luz SGM do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, para realização dos experimentos aqui apresentados.



**Figura 2.5:** a) Imagem do hall central do LNSL onde foram efetuados os experimentos. b) representação esquemática das linhas de luz experimentais disponíveis no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Na região central-direita desta figura podemos localizar a linha experimental SGM utilizada neste trabalho. Adaptado de Pilling (2006).



**Figura 2.6:** Imagem mostrando o feixe de luz síncrotron atingindo uma amostra congelada no interior da câmara do LASA. Arquivo pessoal.



**Figura 2.7:** Desenho esquemático da câmara experimental do LASA, que foi acoplada à linha de luz SGM do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, em meados de Junho de 2013.

Para realização dos experimentos simulando um gelo análogo ao da superfície de Encélado sob efeito de radiação entre UV e raios-X, a câmara foi previamente evacuada à pressão de base de  $\sim 5 \times 10^{-8}$  mbar, por meio de uma bomba de vácuo turbo-molecular, acoplada a uma bomba de vácuo rotativa, em temperatura ambiente. Após atingir a pressão de trabalho, um criostato de ciclo fechado de hélio (ARS Inc.) resfria um porta amostras rotativo à temperatura de  $(12 \pm 0,3)$  K. O porta amostras contém um cristal de ZnSe, no qual a mistura gasosa é depositada.

O gelo simulando a superfície de Encélado foi produzido pela mistura de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  e  $\text{CH}_4$ , em uma pré-câmara mantida em vácuo, à temperatura ambiente. A pressão parcial desejada de cada gás na pré-câmara era de 10:1:1:1 ( $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2:\text{NH}_3:\text{CH}_4$ ), mas o resultado final apresenta pequenas variações. A razão efetiva das moléculas no gelo foi calculada posteriormente, por meio das densidades de coluna, conforme mostrado na Tabela 2.2. Depois de serem misturados, os gases foram depositados no porta amostras

através de um tubo milimétrico, mantido à cerca de 0,5 cm do cristal, por aproximadamente 5 minutos. Durante o depósito da mistura, a pressão na câmara foi mantida em  $\sim 1 \times 10^{-7}$  mbar.

Em geral, quanto mais baixa a temperatura, maior é a capacidade das moléculas colarem no porta amostras (um coeficiente chamado de “*sticking power*”), por isso os gases foram depositados na menor temperatura possível na câmara do LASA, que é de 12 K. Após o depósito dos gases, a amostra foi aquecida lentamente para a temperatura de irradiação: 20 K no Experimento 1 (LN-EXP1), e 80 K no Experimento 2 (LN-EXP2). Quando a amostra atingiu a temperatura desejada, a fase de irradiação teve início.

### **2.3.1 Determinação do fluxo de fótons na linha SGM durante os experimentos realizados**

Conforme citado anteriormente, a linha SGM é capaz de emitir fótons em uma ampla faixa espectral, incluindo da luz ultravioleta (UV) até raios-X moles. Em termos de energia dos fótons emitidos pela linha, isso corresponde à faixa entre 6 eV e 2000 eV. Fótons menos energéticos do que 6 eV não são ionizantes, por isso não são considerados neste trabalho. Devido a grande faixa espectral de energia, instrumentos como fendas e monocromadores podem ser usados durante os experimentos na linha SGM para limitar a gama de energia que chega na amostra à valores específicos, de acordo com o fenômeno que se está buscando estudar. Neste trabalho, optamos por deixar o monocromador no modo chamado de “ordem zero”, no qual o monocromador atua como mero espelho, refletindo totalmente a radiação emitida pelo acelerador síncrotron. Além disso, a fenda da linha de luz foi deixada totalmente aberta ( $L = 620 \mu\text{m}$ ), permitindo que o feixe de fótons emitidos pelo acelerador chegasse à amostra com máximo fluxo.

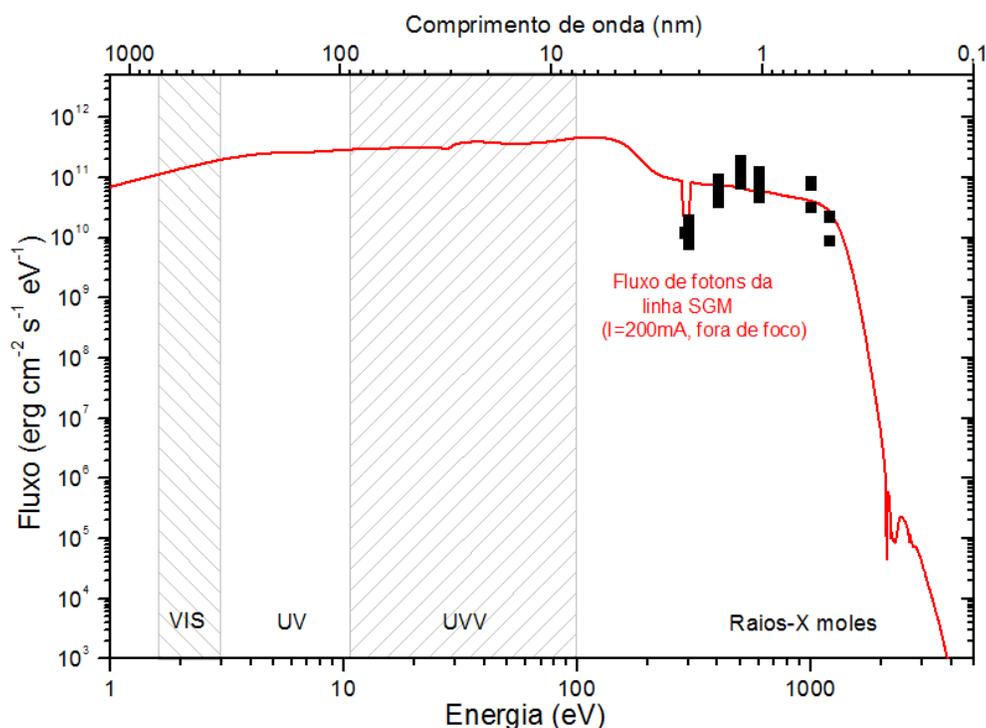
Para o cálculo do fluxo de fótons da linha SGM do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, foi empregada uma ferramenta computacional chamada de “XOP”, que é a sigla em inglês para “*X-Ray Oriented Programs*”<sup>5</sup>, ou “Programas Orientados para o Raio-X”, em tradução livre. O XOP (versão 2.4) foi desenvolvido por pesquisadores ligados ao “*European Synchrotron Radiation Facility (ESRF)*”, com intuito de permitir a simulação computacional do comportamento de fontes de raios-X, e assim obter suas características

---

<sup>5</sup> Disponível em <http://www.esrf.eu/Instrumentation/software/data-analysis/xop2.4>

físicas (RIO & DEJUS, 2011), entre outros usos e aplicações. Os dados obtidos pelo uso do software citado são mostrados na Figura 2.8, na qual a linha representa a emissão teórica da linha SGM, e os quadrados sólidos são os dados medidos durante os experimentos usando um fotodiodo.

Ao integrarmos o fluxo emitido pela linha SGM, no intervalo de energia entre 6 e 2000 eV, obtemos um fluxo médio de  $(1,4 \pm 0,3) \times 10^{14}$  fótons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ . Esse dado foi originalmente calculado por Pilling & Bergantini (2015, submetido). O máximo de intensidade do fluxo está em torno de 100 eV, o que corresponde a fronteira entre o ultravioleta extremo (UVE) e os raios-X moles. A partir do fluxo da linha de luz síncrotron, podemos calcular a fluência final dos experimentos realizados. No LN-EXP1 (irradiação a 20 K), o gelo foi irradiado por 430 minutos, e no LN-EXP2 (irradiação a 80 K), a amostra foi irradiada por 501 minutos, o que corresponde a fluência final de  $(3,6 \pm 0,7) \times 10^{18}$  fótons  $\text{cm}^{-2}$  e  $(4,2 \pm 0,8) \times 10^{18}$  fótons  $\text{cm}^{-2}$ , respectivamente. Estudos feitos por Gullikson & Henke (1989) mostram que fótons na faixa de energia de 1 keV podem penetrar mais de 1  $\mu\text{m}$  em uma amostra como a utilizada nestes experimentos.



**Figura 2.8:** Fluxo de fótons na linha SGM do LNLS. A linha contínua representa o fluxo teórico da linha SGM, e os quadrados pretos são as medições feitas durante os experimentos. A figura foi adaptada de Pilling & Bergantini (2015 submetido).

A evolução das amostras foi monitorada por um espectrômetro de infravermelho (Agilent Technologies Inc., modelo Cary 630), na região do infravermelho médio (4000-800  $\text{cm}^{-1}$  ou 2,5-16,66  $\mu\text{m}$ ). Um espectro foi coletado antes do início da irradiação (gelo virgem), e em seguida, novos espectros foram coletados em intervalos variando de cinco a centenas de minutos. Os espectros de infravermelho foram analisados qualitativa e quantitativamente por meio dos softwares *OMNIC* (Thermo Scientific Inc., versão 7.2a) e *Origin* (OriginLab Corp., versão 8.0).

**Tabela 2.2:** Resumo das características físico-químicas dos experimentos realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). As diferenças entre a razão da mistura (última coluna) se devem ao fato de não ser possível controlar totalmente a pressão parcial dos gases na pré-câmara, onde eles são misturados.

Nome do experimento	Agente ionizante	Temperatura de irradiação (K)	Espessura da amostra ( $\mu\text{m}$ )	Fluência ( $\times 10^{18}$ fótons $\text{cm}^{-2}$ )	Razão da mistura ( $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2:\text{CH}_4:\text{NH}_3$ )
LN-EXP1	Fótons entre 6 e 2000 eV	$20 \pm 0,3$	$1,0 \pm 0,3$	$3,6 \pm 0,7$	10:1,4:1:0,7
LN-EXP2		$80 \pm 0,3$	$1,0 \pm 0,3$	$4,2 \pm 0,8$	10:1,7:0,6:2,8

#### **2.4 W.M. Keck Research Laboratory in Astrochemistry, Universidade do Hawaii, Honolulu, EUA.**

Para complementar os estudos anteriores, um novo conjunto de experimentos foi realizado no *W.M. Keck Research Laboratory in Astrochemistry*, localizado na *University of Hawaii at Manoa* (UHM), em Honolulu, EUA. Esse laboratório representa o “estado da arte” em pesquisas na área de astroquímica e físico-química. O *W.M. Keck Research Laboratory in Astrochemistry* foi construído com apoio da Fundação W.M. Keck, do Instituto de Astrobiologia da NASA (NAI) e da Universidade do Hawaii em Manoa (UHM) (MAITY et al. 2014).

Os experimentos na Universidade do Hawaii foram realizados pelo autor e seu orientador (Prof. Dr. Sergio Pilling), em colaboração com os pesquisadores Dr. Brant M. Jones e Dr. Ralf Kaiser, ambos da UHM e do *NASA Astrobiology Institute* (NAI). As despesas com passagens aéreas e com os custos de uso do laboratório foram pagos através de um prêmio concedido por um fundo do Instituto de Astrobiologia da NASA, chamado “*Director’s Discretionary Fund*”. O prêmio foi concedido especificamente para que a pesquisa aqui apresentada fosse realizada. Os experimentos e a análise inicial dos dados foram feitos em um período de oito semanas, do início de Agosto ao final de Setembro de 2013.

O laboratório da UHM conta com uma câmara de extremo-ultra-alto vácuo, capaz de operar à pressões tão baixas quanto  $3 \times 10^{-11}$  mbar. Para estudar os efeitos induzidos pelo processamento por radiação ionizante no gelo, o laboratório dispõe de um canhão de elétrons (energia até 5 keV) e de uma lâmpada de luz ultravioleta “*broad band*” (energia entre  $\sim 7$  e  $\sim 12$  eV).

O fluxo integrado da lâmpada de UV utilizada em alguns experimentos (ver Tabela 2.3) é de aproximadamente  $1 \times 10^{13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ eV}^{-1}$ . A Figura 2.9 mostra o estudo feito a respeito da energia e fluxo da lâmpada de UV utilizada.

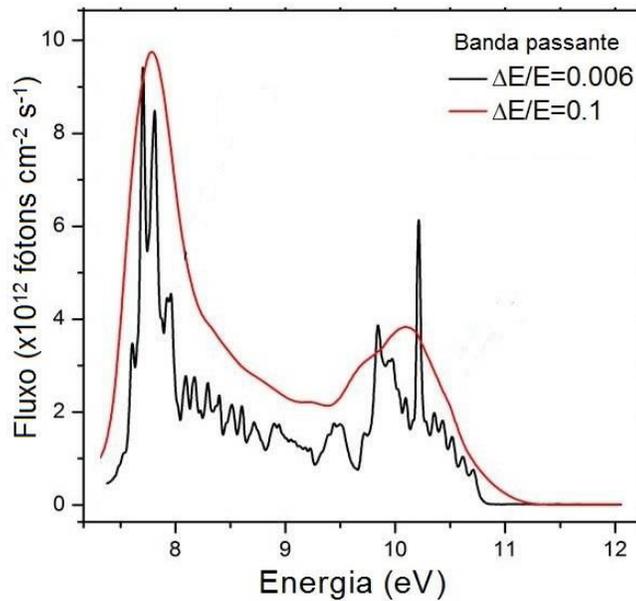


Figura 2.9: Fluxo de fótons em função da energia para a fonte de fótons UV utilizada nos experimentos HW-EXP4 e HW-EXP5.

Já nos experimentos nas quais o gelo foi irradiado por elétrons, um canhão de elétrons (marca Specs, modelo EQ22) foi usado para gerar um feixe de elétrons com energia de 5 keV. A corrente utilizada foi de 100 nA, o que se traduz em um fluxo de aproximadamente  $6 \times 10^{11}$  elétrons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ . O feixe de elétrons cobre uma área de  $(3,2 \pm 0,3)$   $\text{cm}^2$ , e tem eficiência de extração de 95%, conforme medidas feitas *in situ*. Uma simulação Monte Carlo, feita com uso do software CASINO (HOVINGTON et al.1997; DROUIN et al. 2007), foi usada para modelar a trajetória dos elétrons e a energia depositada nas amostras (ver Tabela 2.3). Considerando o fluxo médio de elétrons entre 1 e 5 keV, na órbita de Saturno, como sendo de  $\sim 1 \times 10^5 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  (adaptado de Paranicas et al. 2012), a escala de tempo correspondente em Encélado nestes experimentos é de aproximadamente 2000 anos de exposição à elétrons de até 5 keV, oriundos do vento solar e da magnetosfera de Saturno. Este cálculo é feito pela razão entre a fluência e o fluxo de partículas na região de interesse.

Para monitoramento das amostras, o laboratório dispõe de espectrômetro Raman, espectrômetro UV-VIS (ultravioleta e visível), espectrômetro de infravermelho (Nicolet 6700 FTIR), operando na faixa entre  $6000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$  ( $1,66\text{--}25,0 \mu\text{m}$ ), espectrômetro de massas tipo quadrupolo (Extrel 5221 QMS), e um espectrômetro “*reflectron*” de massas por

tempo de voo, com ionização por “fóton único” (em inglês, *Reflectron Time of Flight Mass Spectrometer with Single Photon Ionization*, ou ReTOF-MS SPI).

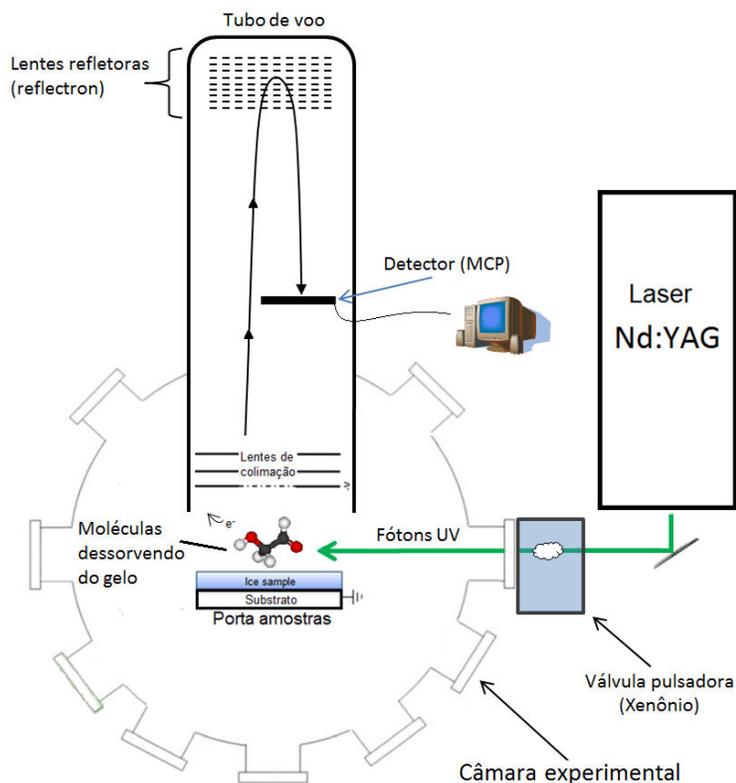
A espectrometria de massas por tempo de voo (TOF-MS) é uma técnica comumente utilizada em diversos campos de pesquisa nas áreas de química, física, biologia, engenharia, entre outras. Em termos gerais, as espécies moleculares de interesse são aceleradas ao longo de um tubo, chamado de tubo de voo, mantido sob vácuo. A aceleração das espécies no tubo de voo se dá pela aplicação de um campo elétrico de intensidade bem definida. Pelas leis da mecânica, a aceleração adquirida pelas espécies é inversamente proporcional a sua massa inercial. Portanto, espécies com massas diferentes, e sujeitas à mesma força (neste caso, do campo elétrico), adquirirão diferentes taxas de variação de velocidade (aceleração), o que se refletirá em diferentes tempos para percorrer a distância total do tubo de voo (MÜLHERGER et al. 2002).

Um espectrômetro tipo TOF-MS baseia-se na medição desse tempo, convertendo a informação do tempo de voo, em uma informação de massa/carga. Porém, para que as espécies possam ser aceleradas por um campo elétrico, é necessário que elas possuam carga elétrica diferente de zero, ou seja, que estejam ionizadas. Diversas metodologias diferentes podem ser empregadas no processo de ionização das moléculas de interesse. Neste trabalho, foi utilizado o método conhecido como *single photon ionization (SPI)*. Este método utiliza fótons de baixa energia, tipicamente entre 6 e 12 eV, o que corresponde ao ultravioleta (UV) e ultravioleta de vácuo (UVV), para ionizar as amostras de interesse. Os fótons UV e UVV podem ser gerados por uma lâmpada UV convencional (como lâmpadas de argônio e de deutério, por exemplo); porém, uso de lâmpadas UV pode apresentar diversas desvantagens, dentre elas, baixo fluxo, baixa densidade espectral de energia, e emissão em *broad band*, o que dificulta a interpretação dos resultados (MÜLHERGER et al. 2002). Essa dificuldade pode ser superada pelo uso de uma fonte de luz laser como, por exemplo, do tipo Nd:YAG (*neodymium-doped yttrium aluminum garnet*, Spectraphysics PRO-250), que pode gerar um feixe de fótons UV com energia, fluxo, e foco, bem definidos. Neste trabalho empregamos um feixe de fótons de 10,49 eV (118,2 nm), produzido através da triplicação do terceiro harmônico (354,6 nm), gerado pela fonte de laser Nd:YAG (MÜHLBERGER et al. 2002; JONES & KAISER, 2013).

O processo de *single photon ionization* (SPI) é considerado de baixa energia se comparado ao método de *multi photon ionization* (MPI), no qual múltiplos fótons participam do processo de ionização das amostras. O MPI tem a desvantagem de produzir considerável fragmentação das espécies estudadas, não sendo recomendado, portanto, como um método para estudo de amostras cujas moléculas são desconhecidas (LOCKYER & VICKERMAN, 2000).

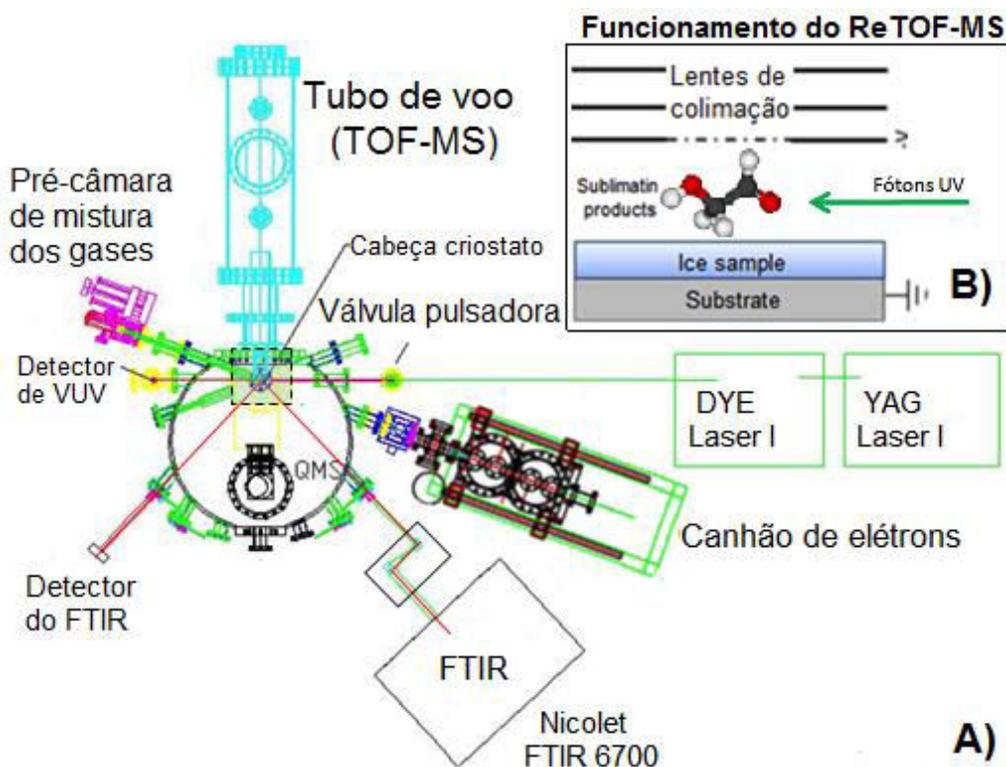
Uma representação esquemática do espectrômetro de massas por tempo de voo (TOF-MS) utilizado neste trabalho pode ser vista na Figura 2.10. O TOF-MS consiste de diversos equipamentos que operam em conjunto para obtenção do espectro de massas. De forma simplificada, o feixe de fótons UV gerado pelo laser Nd:YAG é direcionado para o interior da câmara, sendo colimado para passar à cerca de 1 mm acima da superfície da amostra irradiada. Contudo, antes de entrar na câmara, é feita a pulsação do feixe de fótons usando-se gás xenônio, que é liberado por uma válvula em intervalos regulares. À medida que as moléculas desorvem da amostra, devido ao aquecimento da câmara experimental, os fótons de 10,49 eV ionizam as espécies com potencial de ionização inferior à este valor.

Os íons produzidos são então acelerados ao longo do tubo de voo, refletidos na extremidade superior pelo “reflectron”, sendo então detectados por um instrumento de detecção chamado de “*multichannel plates*” (detector multicanal - MCP) em configuração *dual chevron* (que pode ser traduzido livremente como “dupla flecha”). Após serem detectados, os sinais são amplificados e discriminados. O sinal é armazenado utilizando-se um computador comum, tipo PC. A placa de captura (FAST ComTec, P7888-1 E) realiza 3600 varreduras a cada 2 minutos, o que corresponde ao aumento de 1 K na temperatura da amostra em nossos experimentos.



**Figura 2.10:** Imagem ilustrativa do funcionamento do espectrômetro de massas por tempo de voo com ionização por único fóton (TOF-MS SPI) - Universidade do Hawaii.

As moléculas utilizadas para produzir as amostras estudadas neste trabalho foram adquiridas comercialmente, e são *research grade* (pureza mínima de 99,999%). Para produzir o gelo desejado, os gases são misturados em uma linha de gás mantida em ultra-alto vácuo. Após a preparação da mistura, ela é depositada sobre um substrato rotativo de prata polida, protegido da radiação infravermelha emitida internamente pelas paredes da câmara por um escudo (ou máscara) de cobre. O porta amostras está acoplado à um criostato de ciclo fechado de hélio, capaz de resfriar as amostras a até  $(5,5 \pm 0,1)$  K. A Figura 2.11 mostra um desenho esquemático de parte do aparato experimental utilizado no *W.M. Keck Astrochemistry Laboratory*.



**Figura 2.11:** (A) Desenho esquemático dos principais instrumentos do W.M. Keck Astrochemistry Laboratory. (B) princípio de funcionamento do feixe de luz UVV (10,49 eV) que ioniza as amostras que desorvem da amostra em função da temperatura. Os íons desorvidos são acelerados pelo tubo de voo e detectados pelo espectrômetro de massas (TOF-MS).

Foram realizados um total de 6 experimentos na UHM, com dois diferentes agentes ionizantes (elétrons de 5 keV, e fótons UV entre 7,5 e 11 eV), em três temperaturas distintas: 5.5 K, a menor temperatura do aparato experimental, para análise físico-química comparativa; 35 K, temperatura média do polo norte de Encélado; e 72 K, temperatura média da região equatorial de Encélado. A amostra foi monitorada pelo espectrômetros QMS, FTIR e ReTOF-MS. A Tabela 2.3 apresenta as principais características dos experimentos feitos na UHM. Todos as amostras apresentadas na Tabela 2.3 são de misturas de  $H_2O:CO_2:CH_4:NH_3$  (na razão aproximada de 10:1:1:1) Além dos experimentos envolvendo fotólise e radiólise, um experimento tipo TPD (*temperature programed desorption*) foi realizado para investigar quais reações ocorriam devido ao aquecimento da amostra. Este experimento foi chamado de “Blank”.

**Tabela 2.3:** Características físicas e químicas dos experimentos realizados no laboratório de astroquímica da Universidade do Hawaii at Manoa (UHM).

Nome do experimento	Agente ionizante	Temperatura de irradiação (K)	Espessura gelo ( $\mu\text{m}$ )	Fluência ( $\times 10^{16}$ elétrons ou fótons $\text{cm}^{-2}$ )	Energia depositada ( $\text{eV molec}^{-1}$ )
Blank	nenhum	-	$1,0 \pm 0,02$	0	0
HW-EXP1	Elétrons 5 keV	$5,5 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,02$	$1,3 \pm 0,1$	$93 \pm 10$
HW-EXP2	Elétrons 5 keV	$35 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,02$		
HW-EXP3	Elétrons 5 keV	$72 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,02$		
HW-EXP4	Fótons UVV	$5,5 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,02$	$123 \pm 2$	$52 \pm 7$
HW-EXP5	Fótons UVV	$72 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,02$	$66 \pm 1$	$1,1 \pm 0,3$

#### 2.4.1 Estudo da força das bandas (band strength) das moléculas pai nos experimentos feitos na UHM

Na análise dos dados obtidos nos experimentos realizados na The Open University e no LNLS, um parâmetro importante para interpretação do espectro de infravermelho, chamado de força da banda (também chamado de *band strength* ou de *A-value*), foi obtido a partir de dados da literatura (ver Capítulo 3: Resultados). Porém, no aparato experimental da UHM, o espectrômetro de infravermelho opera no modo *absorção-reflexão-absorção*, pois o substrato no qual as amostras são depositadas não é um cristal transparente ao infravermelho, e sim uma superfície refletiva, feita de prata polida. Por este motivo, os valores das forças das bandas são muito diferentes dos valores da literatura, pois eles são medidos no modo *absorção*, enquanto que, no UHM, eles são medidos no modo *absorção-reflexão-absorção*. Além disso, o fato de podermos medir a força da banda especificamente para a nossa mistura garante que os resultados sejam mais precisos.

Para estudo das forças das bandas das moléculas do gelo simulado de Encélado feito na UHM, amostras com espessuras de 0,50, 1,0 e 1,50 ( $\pm 0,02$ )  $\mu\text{m}$  foram produzidas. A espessura das amostras foi medida *in situ* por meio de interferometria a laser (CVI Melles-Griot, 25-LHP-213). O estudo da variação da absorbância das bandas no espectro infravermelho, em função da variação da espessura do gelo, permitiu calcular a força das bandas de interesse por meio da lei de Lambert-Beer modificada (GERAKINES et al. 1996):

$$N = \frac{1}{A} \int \tau_{\nu} d\nu = \frac{\ln(10)}{A} \int a_{\nu} d\nu \quad (2.1),$$

onde  $N$  é a densidade de coluna (moléculas  $\text{cm}^{-2}$ ),  $A$  é a força da banda ( $\text{cm molec}^{-1}$ ),  $\tau_v$  é a profundidade óptica ( $\tau_v = \ln(I/I_0)$ ), e  $a_v = \ln(I_0/I)/\ln(10) = \tau_v/\ln(10)$ . A integral da Eq. (2.1) é o equivalente a área ( $S$ ) sob a curva de uma banda do espectro infravermelho no intervalo  $\nu_f - \nu_i$ , medida em absorbância  $\text{cm}^{-1}$ . Portanto, a Equação (2.1) pode ser simplificada para:

$$N = \frac{\ln(10)}{A} S \quad (2.2).$$

A densidade de coluna ( $N$ ) é representada também por:

$$N = \frac{L \cdot \rho \cdot d}{M} \cdot \frac{1}{10^4} \quad (2.3).$$

Consequentemente, das Equações (2.2) e (2.3):

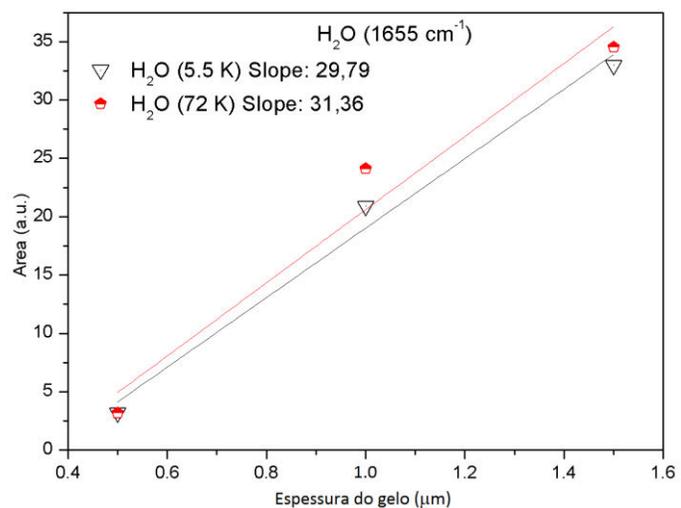
$$S = \frac{L \cdot \rho \cdot d}{M} \cdot \frac{1}{10^4} \cdot \frac{A}{\ln(10)} \quad (2.4),$$

onde  $L$  é o número de Avogadro ( $6,02 \times 10^{23} \text{ molec mol}^{-1}$ ),  $\rho$  é a densidade do gelo ( $\text{g cm}^{-3}$ ),  $M$  é a massa molar ( $\text{g mol}^{-1}$ ),  $d$  é a espessura do gelo ( $\mu\text{m}$ ), e  $10^4$  é um fator para ajuste das unidades. Assumindo que a densidade do gelo é de  $\sim 0.9 \text{ g cm}^{-3}$ , a equação (2.4) pode ser escrita como:

$$A = \frac{S \cdot M}{d \cdot 2.35 \times 10^{19}} \quad [\text{cm molecula}^{-1}] \quad (2.5).$$

A Equação (2.5) foi usada para calcular a força da banda experimental. A área ( $S$ ) foi calculada com uso do software OMNIC, e a espessura do gelo foi medida experimentalmente, com interferometria laser. A força da banda usada nos resultados quantitativos é a média dos valores obtidos em seis medições, como mostrado na Figura 2.12 para a água. O mesmo procedimento foi feito separadamente para todas as outras espécies pai do gelo.

Como dito anteriormente, os valores de força da banda disponíveis na literatura geralmente são medidos no modo *absorção*, e assumem valores bastante diferentes em relação ao encontrado neste trabalho, onde os valores de força da banda foram medidos no modo *absorção-reflexão-absorção*, devido ao fato do substrato não ser um cristal transparente ao infravermelho, e sim uma placa de prata polida.

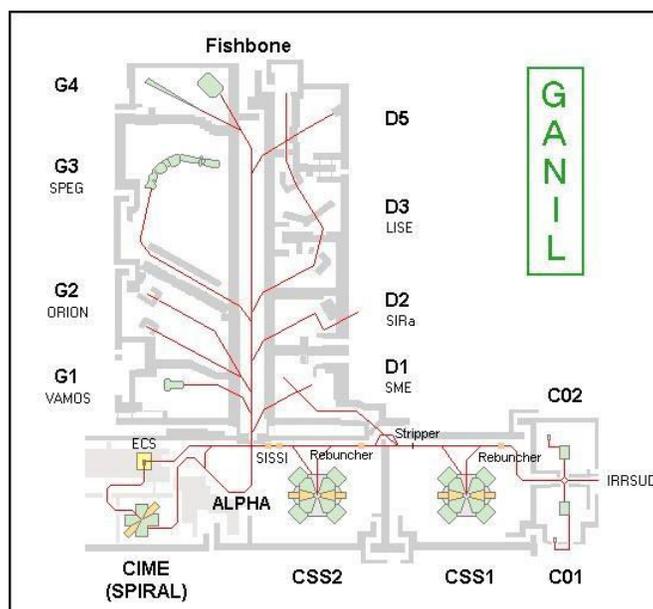


**Figura 2.12:** Estudo feito para o cálculo da força da banda da água no gelo dos experimentos feitos na Universidade do Hawaii. O mesmo procedimento foi repetido para o cálculo da força da banda das outras moléculas pai do gelo ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{NH}_3$ ).

## 2.5 Grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL), França

Os estudos do gelo simulando a superfície de Encélado foram finalizados por estudos com irradiação por íons rápidos e pesados, realizados no instituto *Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique* (CIMAP), que opera no acelerador de íons pesados francês, o *Grand Accélérateur National d'Ions Lourds* (GANIL), localizado em Caen, França.

O complexo de laboratórios do GANIL possui instrumental capaz de fornecer feixes de íons pesados para estudos em física atômica e nuclear, astrofísica, ciência dos materiais, e radio-biologia. O GANIL é o maior acelerador deste tipo na França, e o segundo maior acelerador de íons pesados da Europa. A decisão de construir o acelerador de íons pesados da França foi feita em 1975, e o primeiro feixe começou a funcionar em 1982 (DETRAZ, 1985). O GANIL usa um total de cinco cíclotrons para acelerar íons, em seis linhas experimentais diferentes. A Figura 2.13 apresenta o layout dos aceleradores cíclotron e das linhas experimentais disponíveis nesse laboratório. Atualmente o GANIL conta com 255 pesquisadores fixos, e cerca de 720 pesquisadores visitantes, englobando aproximadamente 70 instituições de pesquisa em diversos países<sup>6</sup>.



**Figura 2.13:** Layout dos aceleradores de íons e das linhas experimentais disponíveis no GANIL.  
Crédito - [http://www.scholarpedia.org/article/The\\_GANIL\\_facility](http://www.scholarpedia.org/article/The_GANIL_facility).

<sup>6</sup> Informações disponíveis em: [http://www.scholarpedia.org/article/The\\_GANIL\\_facility](http://www.scholarpedia.org/article/The_GANIL_facility)

O instrumental do laboratório GANIL é capaz de acelerar íons desde hidrogênio até o chumbo (1 a 207 uma), empregando energias até da ordem de kilo a Giga elétrons-volt (keV a GeV), sendo que no presente trabalho foram empregados íons de oxigênio cinco vezes ionizado ( $^{16}\text{O}^{5+}$ ), com energia de 15,8 MeV, ou 0,987 MeV por nucleon (MeV/u). O oxigênio (O) é um dos constituintes mais abundantes dos raios cósmicos galácticos (MEYER et al. 1998), além de também estar presente no vento solar. A utilização específica do oxigênio deveu-se a programação do acelerador. Os experimentos foram feitos na linha IRRSUD (Infrared radiation Sud) em outubro de 2013.

O objetivo dos experimentos realizados no GANIL foi analisar os efeitos da interação raios cósmicos análogos (íons rápidos), incidindo na superfície da lua Encélado. A interação de íons rápidos com a matéria é caracterizada por uma sucessão de colisões entre o projétil e os átomos do alvo. Essa interação se dá pela transferência continuada de energia do íon para o sólido. Considerando a alta energia dos íons empregados nos nossos experimentos, podemos afirmar que a interação entre os projéteis e a matéria se deu em regime eletrônico, ou seja, a transferência de energia ocorreu por interação coulombiana com os elétrons do alvo. À taxa de perda de energia cinética do projétil em função da distância percorrida no sólido, damos o nome de “poder de frenagem”, ou *stopping power* (YARLAGADDA et al. 1978).

A interação dos íons rápidos com a matéria gera uma série de processos físico-químicos, tais como aquecimento da amostra e *sputtering* (pulverização) de moléculas da superfície, modificando a estrutura química do alvo, destruindo ligações químicas, permitindo assim a produção de novas espécies. Para garantir que toda a área da superfície da amostra seja exposta homogeneamente ao feixe de radiação, pulsos elétricos atuam sobre um conjunto de magnetos, desviando os íons vertical e horizontalmente. O fluxo médio de íons medido *in situ* foi de aproximadamente  $2,4 \times 10^7$  íons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ .

Devido à faixa de energia utilizada em nossos experimentos, a probabilidade de que os íons atravessem completamente a amostra (espessura de cerca de 1 micrón) é próxima de 100%. Portanto, diferentemente dos experimentos realizados com irradiação por fótons, não apenas a superfície foi processada, mas também todo *bulk* do gelo. Prova desse fenômeno pode ser vista nos espectros de infravermelho apresentados no Capítulo 3, Seção 3.5, que

mostra que quase a totalidade das moléculas pai, com exceção do H<sub>2</sub>O, foi destruída ao final da fase de irradiação dos gelos pelo feixe de íons rápidos do GANIL.

Nos experimentos realizados no GANIL, o principal instrumento utilizado para monitoramento das amostras e análise dos resultados foi um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, marca Nicolet). Foram realizados dois experimentos, um à temperatura de 35 K e outro a 72 K. O experimento chamado GA-EXP1 irradiou uma mistura de H<sub>2</sub>O:CO<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>:NH<sub>3</sub> à temperatura de 35 K, e o experimento GA-EXP2 irradiou outra amostra, composta da mesma mistura, à 72 K. Essas temperaturas são compatíveis com o polo norte e o equador de Encélado, respectivamente. Detalhes sobre as amostras podem ser vistas na Tabela 2.4.

A integração no tempo do fluxo de íons citado anteriormente ( $\sim 2,4 \times 10^7$  íons cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>), obtém-se a fluência da radiação do experimento, expressa em termos da quantidade de íons incidentes por área (íons cm<sup>-2</sup>). A fluência final de íons em ambos os experimentos realizados no GANIL foi de  $\sim 1 \times 10^{12}$  íons cm<sup>-2</sup>. Assim como nos experimentos anteriores, espectros de infravermelho foram coletados antes, durante, e após a fase de irradiação. A câmara de ultra-alto vácuo do GANIL opera com pressão base de aproximadamente  $2 \times 10^{-8}$  mbar.

Para o cálculo da energia depositada por molécula, precisamos levar em consideração a quantidade de moléculas da amostra que interagirão com o íon. Por isso, apesar de serem muito mais energéticos se comparados aos elétrons utilizados em outros experimentos apresentados neste trabalho (e.g., nos experimentos feitos na Universidade do Hawaii), a energia depositada por molécula nos experimentos realizados no GANIL é de apenas 10 eV por molécula (versus 90 eV por molécula no Hawaii), uma vez que o feixe de íons utilizado é capaz de atravessar toda a amostra. Já a energia total depositada no gelo foi de  $\sim 1,5 \times 10^{19}$  eV cm<sup>-2</sup>, o que corresponde à mesma ordem de grandeza dos experimentos com irradiação por elétrons de 5 keV realizados na Universidade do Hawaii. Os resultados de todos os experimentos realizados neste trabalho serão apresentados no Capítulo 3

**Tabela 2.4:** Características físicas e químicas dos experimentos realizados GANIL.

<b>Nome do experimento</b>	<b>Agente ionizante/ Energia</b>	<b>Temperatura de irradiação (K)</b>	<b>Espessura gelo (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Fluência (íons <math>\text{cm}^{-2}</math>)</b>	<b>Energia depositada (<math>\text{eV molec}^{-1}</math>)</b>
GA-EXP1	$^{16}\text{O}^{5+}$ 15,8 MeV	$35 \pm 0,3$	$1,2 \pm 0,4$	$1 \times 10^{12}$	$10 \pm 0,2$
GA-EXP2	$^{16}\text{O}^{5+}$ 15,8 MeV	$72 \pm 0,3$	$1,2 \pm 0,4$	$1 \times 10^{12}$	$10 \pm 0,2$

## CAPÍTULO 3

### RESULTADOS

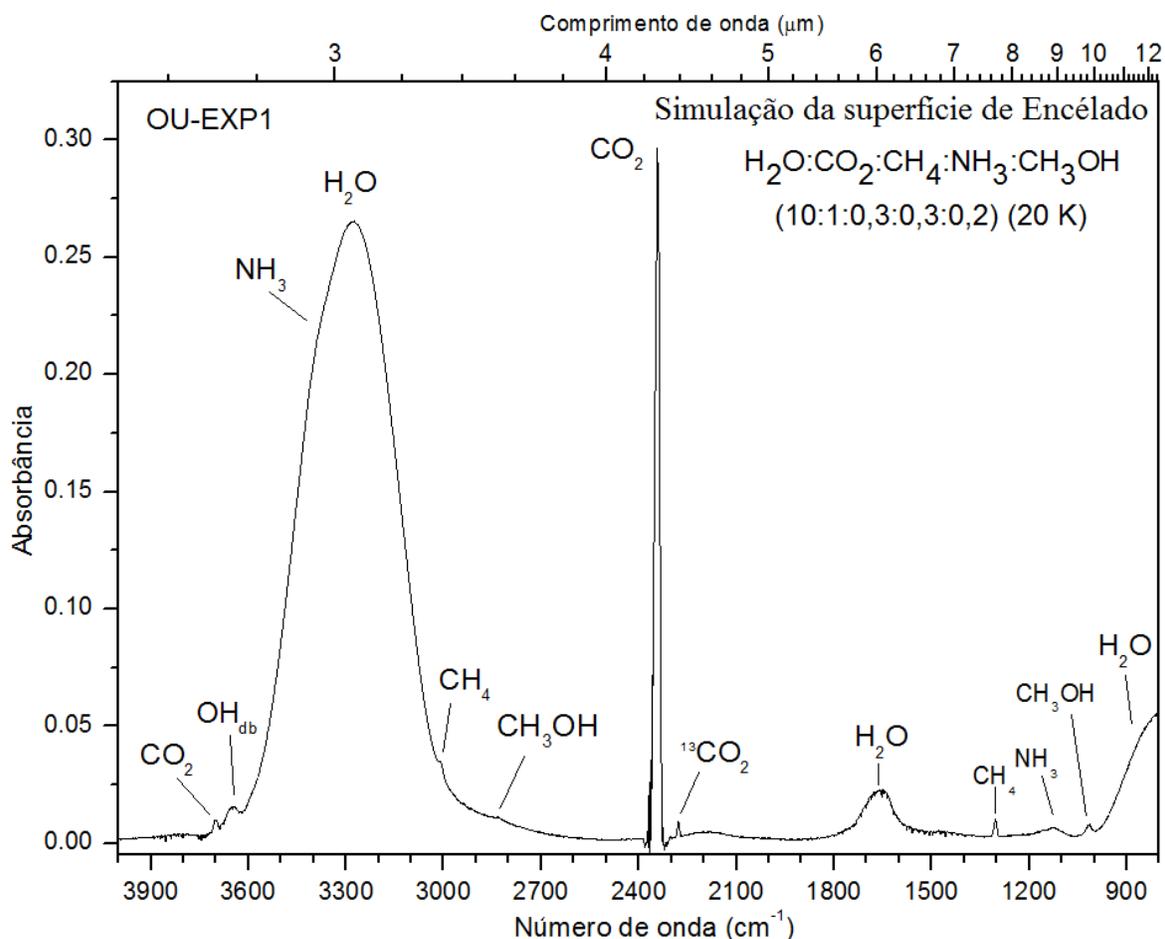
Neste capítulo apresentamos os resultados experimentais obtidos sobre processamento da superfície de Encélado simulado em diferentes laboratórios e utilizando diferentes campos de radiação. Os resultados são apresentados em sessões separadas, de acordo com o laboratório no qual os experimentos foram feitos.

#### 3.1 EFEITO DE ELÉTRONS DE 1 KEV NA SUPERFÍCIE DE ENCÉLADO (LABORATÓRIO DE ASTROQUÍMICA DA THE OPEN UNIVERSITY)

##### 3.1.1 Caracterização do espectro de infravermelho do gelo não irradiado (virgem)

A Figura 3.1 mostra um espectro em infravermelho obtido tipicamente em experimentos feitos simulando o gelo da superfície de Encélado, na região entre 3950 e 850  $\text{cm}^{-1}$  (2,5 – 12,5  $\mu\text{m}$ ), coletado a 20 K, antes da etapa da irradiação (gelo virgem). No espectro estão visíveis as bandas associadas a transições vibracionais das moléculas que constituem a amostra não-irradiada, também chamadas de moléculas pai ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  e  $\text{CH}_3\text{OH}$ ).

Como podemos ver pela Figura 3.1, uma mesma molécula pode apresentar múltiplas bandas no espectro de infravermelho. As bandas mais intensas neste espectro são o estiramento O-H da água em 3298  $\text{cm}^{-1}$  (3,03  $\mu\text{m}$ ), e o estiramento C-O do  $\text{CO}_2$ , em 2342  $\text{cm}^{-1}$  (4,27  $\mu\text{m}$ ). As bandas fracas em 3702 e 3630  $\text{cm}^{-1}$  são a combinação dos modos  $\nu_2 + \nu_3$  do  $\text{CO}_2$ , e as *dangling bonds* do  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{OH}_{\text{db}}$ ), respectivamente. O ombro muito fraco na região de 3390  $\text{cm}^{-1}$  é devido ao estiramento N-H da amônia, e o ombro em 3008  $\text{cm}^{-1}$  é o estiramento C-H do metano. Três bandas do metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) são distinguíveis neste espectro: o estiramento C-H em 2835  $\text{cm}^{-1}$ , a deformação  $\text{CH}_3$  em 1479  $\text{cm}^{-1}$ , e o estiramento C-O em 1017  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 3.1:** Espectro de infravermelho do gelo virgem simulando a superfície de Encélado, coletado à 20 K. Adaptado de Bergantini et al. (2014b).

A banda mais intensa do metanol, o estiramento O-H na região de  $3300\text{ cm}^{-1}$ , está sobreposto ao estiramento O-H da água, o que a torna indistinguível. Além de água e metanol, também existem bandas do metano e da amônia na região entre  $3600$  e  $2900\text{ cm}^{-1}$  do espectro. Por este motivo, qualquer resultado quantitativo que se baseie nesta parte do espectro não é confiável. Conseqüentemente, a banda escolhida para melhor caracterizar a água nestes experimentos é a banda em  $1643\text{ cm}^{-1}$  ( $6,09\text{ }\mu\text{m}$ ).

A Tabela 3.1 lista as principais bandas detectadas no espectro infravermelho da amostra não irradiada (virgem), e suas respectivas atribuições moleculares e modos vibracionais. Os resultados quantitativos apresentados neste trabalho foram feitos baseando-se em apenas uma banda de cada molécula, geralmente a mais forte, ou a mais distinta no espectro, conforme discutido anteriormente. A banda usada para caracterizar

cada molécula pai está destacada em negrito na Tabela 3.1, que também apresenta o valor força da banda da literatura usado para cálculo da densidade de coluna de cada banda.

**Tabela 3.1:** Caracterização do espectro de infravermelho da amostra virgem. As bandas em negrito são as bandas de referência de cada molécula pai.

Posição		Molécula	Modo vibracional	Força da banda** (cm molécula <sup>-1</sup> )
cm <sup>-1</sup>	µm			
3702	2,70	CO <sub>2</sub>	comb (2ν <sub>2</sub> + ν <sub>3</sub> )	-
3648	2,74	H <sub>2</sub> O	dangling bonds	-
3380	2,96	NH <sub>3</sub>	estiramento N-H	-
3298	3,03	H <sub>2</sub> O*	estiramento O-H	-
3008	3,32	CH <sub>4</sub>	estiramento C-H	-
2835	3,53	CH <sub>3</sub> OH	estiramento C-H	-
<b>2342</b>	<b>4,27</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>estiramento C=O</b>	<b>7,3 x10<sup>-17</sup></b>
2278	4,39	<sup>13</sup> CO <sub>2</sub>	estiramento C=O	-
<b>1643</b>	<b>6,09</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>def. angular O-H</b>	<b>8,4x10<sup>-18</sup></b>
1479	6,76	CH <sub>3</sub> OH	deformação CH <sub>3</sub>	-
<b>1304</b>	<b>7,67</b>	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>deformação C-H</b>	<b>6,1 x10<sup>-18</sup></b>
<b>1124</b>	<b>8,90</b>	<b>NH<sub>3</sub></b>	<b>NH umbrella</b>	<b>1,7x10<sup>-17</sup></b>
<b>1017</b>	<b>9,83</b>	<b>CH<sub>3</sub>OH</b>	<b>estiramento C-O</b>	<b>1,0 x10<sup>-17</sup></b>
800	12,5	H <sub>2</sub> O	libration	-

\*H<sub>2</sub>O é a molécula dominante, mas não a única nesta posição. \*\*Todos os valores de força da banda, usados no cálculo das densidades de coluna, foram retirados de d'Hendencourt & Allamandola (1986).

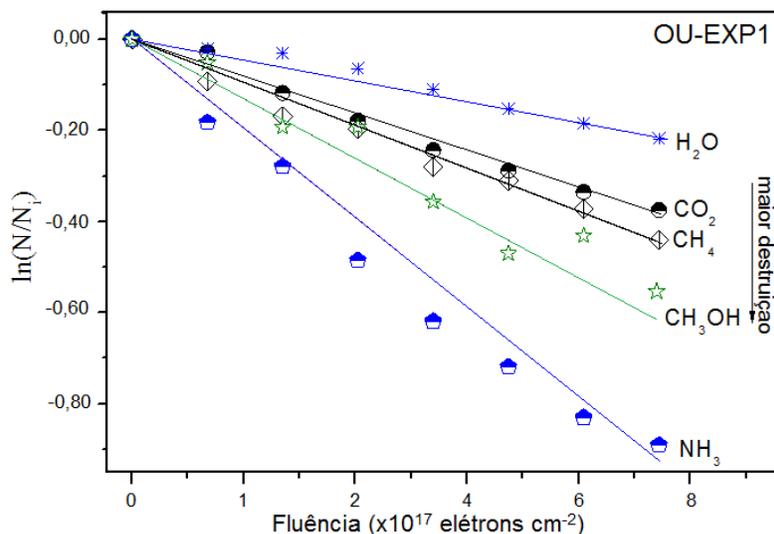
### 3.1.2 Fase de irradiação

A Tabela 3.2 apresenta a densidade de coluna inicial (N<sub>i</sub>) e final (N<sub>f</sub>) das moléculas no gelo no experimento denominado OU-EXP1. As densidades de coluna foram calculadas por meio da Equação (2.2), aplicada aos valores da área (S) sob a curva das bandas destacadas em negrito na Tabela 3.1, em função da fluência de irradiação.

**Tabela 3.2:** Variação da densidade de coluna das moléculas pai (em ×10<sup>16</sup> moléculas cm<sup>-2</sup>) em função da irradiação por elétrons de 1 keV. Os valores de força da banda utilizados nos cálculos são os mostrados na Tabela 3.1.

Molécula	Densidade de coluna inicial (N <sub>i</sub> ) (×10 <sup>16</sup> moléculas cm <sup>-2</sup> )	Densidade de coluna final (N <sub>f</sub> ) (×10 <sup>16</sup> moléculas cm <sup>-2</sup> )	Moléculas destruídas (%)
H <sub>2</sub> O	40 ± 7	32 ± 6	20
CO <sub>2</sub>	5,4 ± 1,0	3,7 ± 0,7	31
CH <sub>4</sub>	1,7 ± 0,3	1,1 ± 0,2	35
CH <sub>3</sub> OH	0,9 ± 0,2	0,5 ± 0,1	44
NH <sub>3</sub>	1,3 ± 0,2	0,5 ± 0,1	61

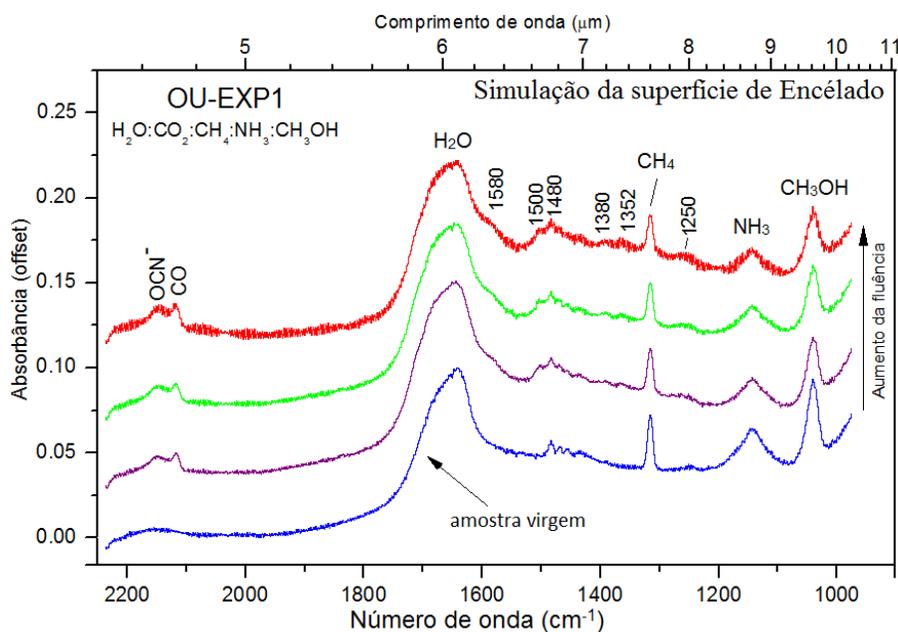
A Figura 3.2 apresenta a variação da densidade de coluna normalizada ( $\ln(N/N_i)$ ) em função da fluência do experimento OU-EXP1:



**Figura 3.2:** Variação da densidade de coluna normalizada para as espécies pai em função da fluência no experimento OU-EXP1. A molécula de H<sub>2</sub>O e a de NH<sub>3</sub> são, respectivamente, a menos e a mais destruída no experimento.

Como podemos perceber pela Tabela 3.2 e pela Figura 3.2, a molécula com menor razão de destruição é o H<sub>2</sub>O. Acreditamos que isso se deve à dois fatores: ao fato de que os radicais produzidos na dissociação do H<sub>2</sub>O podem reagir entre si rapidamente, reciclando a molécula de água no processo; e à uma pequena deposição de água que se encontrava nas paredes da câmara durante o experimento. A segunda molécula menos destruída no experimento é o CO<sub>2</sub>. O NH<sub>3</sub> foi a espécie com maior variação relativa na densidade de coluna.

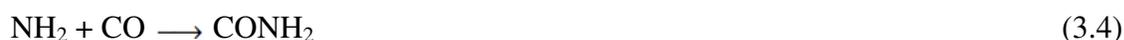
De forma similar, as duas moléculas menos destruídas, o H<sub>2</sub>O e o CO<sub>2</sub>, são as duas moléculas mais abundantes na pluma de Encélado; a espécie mais destruída pela radiação, o NH<sub>3</sub>, é a que tem menor abundância em Encélado dentre as moléculas analisadas neste trabalho.



**Figura 3.3:** Comparação entre o espectro infravermelho do gelo virgem (parte inferior da Figura 3.3, em azul) com o gelo irradiado na última fluência (parte superior, em vermelho). As novas bandas do espectro estão indicadas por suas posições, em negrito, com exceção do CO e do  $\text{OCN}^-$ , cuja atribuição é mais simples devido ao fato de serem espécies comumente reportadas na literatura (e.g. MOORE et al. 1983).

A Figura 3.3 mostra os espectros de infravermelho na faixa de 2250 a 950  $\text{cm}^{-1}$  do experimento OU-EXP1 obtidos após diferentes fluências. A curva inferior representa a amostra não irradiada (virgem) e a curva superior representa a amostra após a irradiação máxima (fluência de  $4,7 \times 10^{17}$  elétrons  $\text{cm}^{-2}$ ). Essa faixa do espectro mostrou-se particularmente ativa para a identificação das espécies novas produzidas pela interação da radiação ionizante com a amostra. Em experimentos deste tipo, o surgimento de bandas no espectro pode ser interpretado como devido à produção de espécies (moléculas, radicais, etc) que não estavam presentes na amostra original, não irradiada (virgem). À essas novas bandas damos o nome de “espécies filhas”. Na Figura 3.3, as novas bandas estão indicadas pela sua posição, em negrito. Nesta figura, as espécies filhas  $\text{OCN}^-$  e CO (ânion cianato e monóxido de carbono, respectivamente) são facilmente identificadas em 2170 e 2140  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Essas espécies são comumente formadas em gelos irradiados que contêm C, O e  $\text{NH}_3$  (MOORE et al. 1983). O CO é visível no espectro apenas alguns minutos após o início da irradiação, e permanece como uma das espécies filhas mais intensas durante todo o experimento. O  $\text{OCN}^-$  não é um radical de primeira geração, o que indica que moléculas intermediárias à produção do  $\text{OCN}^-$ , ainda que não detectadas no espectro, estão

sendo produzidas. Alguns caminhos de reação que podem levar a formação do ânion cianato estão indicados abaixo (adaptado de van BROEKHUIZEN et al. 2004; PILLING et al. 2010a; JONES et al. 2011).



A nova banda em  $1500 \text{ cm}^{-1}$  ( $6,66 \text{ }\mu\text{m}$ ) foi também observada em experimentos similares na literatura (e.g. d'HENDECOURT et al. 1986; BERNSTEIN et al. 1995; ÖBERG et al. 2010; GERAKINES et al. 1996). Essa banda poderia ser claramente atribuída ao formaldeído ( $\text{H}_2\text{CO}$ ) se uma banda devido ao *scissoring* (tesoura) do  $\text{CH}_2$  estivesse também presente em  $1720 \text{ cm}^{-1}$ , porém há uma banda muito intensa da água nesta região, o que impossibilita a comprovação da possível banda em  $1720 \text{ cm}^{-1}$ . Estudos feitos por Pilling et al. (2010a) mostram uma banda atribuída ao íon  $\text{NH}_4^+$  com perfil muito similar ao da banda detectada em  $1500 \text{ cm}^{-1}$  em nossos experimentos. A produção de  $\text{NH}_4^+$  em nosso experimento é possível, conforme mostram as reações (3.2) e (3.7), citadas anteriormente.

A banda detectada em  $1383 \text{ cm}^{-1}$  ( $7,23 \text{ }\mu\text{m}$ ) foi detectada por Jheeta et al. (2013) em experimentos que irradiaram  $\text{NH}_3:\text{CH}_3\text{OH}$  com elétrons, e por van Broekhuizen et al. (2004) em experimentos que irradiaram  $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}:\text{NH}_3$  por fótons UV. Acreditamos que os resultados dos dois experimentos citados (isto é, Jheeta et al. 2013; e van Broekhuizen et al. 2004), podem ser comparados aos resultados apresentados neste trabalho, devido a semelhança entre os gelos estudados. A comparação entre estudos semelhantes é uma forma de descobrir a atribuição de bandas que surgem no espectro de infravermelho após a irradiação da amostra. Ambos os trabalhos atribuíram a banda em  $1383 \text{ cm}^{-1}$  a formamida ( $\text{HCONH}_2$ ). van Broekhuizen et al. (2004) destaca que o  $\text{HCONH}_2$  é um importante precursor do  $\text{OCN}^-$  em grãos interestelares e em regiões de formação de estrelas, o que

reforça a hipótese de que a banda em  $1383\text{ cm}^{-1}$  seja da formamida, pois o OCN- foi produzido em nossos experimentos. Já considerando as reações (3.1), (3.2), (3.3) e (3.4), o caminho de reação para produção de formamida é (adaptado de Jones et al. 2011):



Com relação a banda descoberta em  $1580\text{ cm}^{-1}$ , autores como Park & Woon (2006), Muñoz-Caro & Schutte (2003), e Jheeta et al. (2013), a partir de experimentos que analisaram misturas semelhantes às estudadas neste trabalho, atribuem esta banda em  $1580\text{ cm}^{-1}$  ao  $\text{HCOO}^-$ . Acreditamos que esse resultado é compatível com o obtido neste trabalho.

O radical metoxilo ( $-\text{O}-\text{CH}_3$ ) foi detectado por Gerakines et al. (1996) como produto da irradiação por UV de metanol puro, e por Jheeta et al. (2013) através da irradiação por elétrons de gelos contendo metanol. Em ambos os casos, o radical  $-\text{O}-\text{CH}_3$  foi identificado em  $1352\text{ cm}^{-1}$  ( $7,39\text{ }\mu\text{m}$ ). Essa banda é visível em nossos espectros, e devido a presença de metanol entre as moléculas pai, concluímos que essa é uma hipótese viável. Caminhos simples de reação sugeridos para a produção de  $-\text{O}-\text{CH}_3$  em nosso experimento são:



Schutte et al. (1999) atribuem uma banda em  $1350\text{ cm}^{-1}$  ( $7,41\text{ }\mu\text{m}$ ), detectada na direção do objeto estelar jovem W33A, ao acetaldeído ( $\text{CH}_3\text{COH}$ ). Moore & Hudson (1998) também atribuem a presença dessa espécie, na mesma posição do espectro, em gelos contendo água e hidrocarbonetos, após irradiação por prótons. Conforme será mostrado na Seção 3.4, a produção do acetaldeído em nossos experimentos pode ser confirmada pela espectrometria de massas.

As bandas em  $1383\text{ cm}^{-1}$  e  $1250\text{ cm}^{-1}$  foram também detectadas por Muñoz-Caro & Schutte (2003) e por Bernstein et al. (1995) devido a irradiação de gelos contendo água, CO,  $\text{NH}_3$  e  $\text{CH}_3\text{OH}$ , uma mistura semelhante à estudada neste trabalho. Esses autores atribuíram as duas bandas citadas ao HMT (hexamethylenetetramine –  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ). A Tabela

3.3 sumariza as bandas surgidas devido ao processamento do gelo, e indica as atribuições feitas de acordo com a discussão anterior. As massas moleculares, apresentadas na última coluna da Tabela 3.3, servirão para comparação com dados originais da Cassini, o que será feito adiante no texto.

**Tabela 3.3:** Atribuição das bandas detectadas devido ao processamento do gelo nos experimentos OU-EXP1 e OU-EXP2.

Posição		Atribuição	Modo vibracional	Referência de atribuição	Massa molecular (Da)
cm <sup>-1</sup>	μm				
2170	4,61	OCN <sup>-</sup>	estiramento C-N	[1]; [8]	42
2140	4,67	CO	estiramento C-O	[2]	28
1580	6,33	HCOO <sup>-</sup>	estiramento C-O	[3]; [9]; [12]	45≤m
1500	6,66	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> e/ ou H <sub>2</sub> CO	estiramento N-H e/ou deformação C-H	[4]; [5]; [6]; [11]	18/ 30
1480	6,75	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> e/ ou C <sub>m</sub> H <sub>n</sub>	estiramento N-H e/ou deformação C-H	[1]; [4]; [8]	18/ 24≤m≤60
1380	7,24	HCONH <sub>2</sub>	deformação C-H	[4]; [9]; [10]	45
1352	7,39	CH <sub>3</sub> COH	estiramento C-O	[5]; [6]	44
1250	8,00	HMT (?)	-	[7]	140

[1] Moore et al. (1983); [2] d'Hendecourt et al. (1986); [3] Muñoz-Caro & Schutte (2003); [4] Gerakines et al. (2004); [5] Schutte et al. (1993); [6] Moore & Hudson (1998); [7] Bernstein et al. (1995); [8] van Broekhuizen et al. (2004); [9] Gibb et al. (2004); [10] Jheeta et al. (2013); [11] Bossa et al. (2009); [12] Park & Woon (2006).

### 3.1.3 Cálculo das seções de choque de destruição das moléculas pai e de formação das moléculas filhas

Podemos definir a seção de choque de um meio como uma dimensão de área, resultante da taxa de perda de energia de um feixe de radiação eletromagnética paralela e monocromática, devido à absorção e espalhamento do feixe, quando este encontra um meio (COTTIN et al. 2003; KALTENEGGER, 2011). Para gases, a seção de choque de absorção é definida pela conhecida lei de Beer:  $I = I_0 \exp(-\sigma Nl)$ , onde  $I$  e  $I_0$  são a luz transmitida e incidente, respectivamente,  $\sigma$  é a seção de choque de absorção (em unidades de cm<sup>2</sup> por molécula),  $N$  é a densidade de coluna, e  $l$  é o caminho ótico, em cm.

Neste trabalho, podemos assumir que a fotodestruição de uma molécula é descrita como:



Na qual  $AB$  é a molécula pai, e  $A$  e  $B$  são os fragmentos resultantes. Nestes experimentos, assumimos que a fotólise, ou radiólise por elétrons, é uma reação de primeira ordem, uma vez que a produção de espécies filhas é diretamente proporcional à concentração de certa espécie pai. Portanto, se  $N$  é a densidade de coluna (moléculas  $\text{cm}^{-2}$ ) da espécie de interesse, a taxa de fotólise ou radiólise pode ser descrita como (GERAKINES et al. 1996; COTTIN et al. 2003):

$$\frac{dN}{dt} = -N_0 \cdot \int \sigma_d \cdot \phi \cdot t \cdot d\lambda \quad (3.16),$$

onde  $\phi$  é o fluxo da radiação incidente, e  $t$  é o tempo de exposição, e  $\sigma_d$  é a seção de choque de destruição de uma espécie de interesse. Neste caso, definimos a seção de choque de destruição ( $\sigma_d$ ) como o produto da seção de choque da molécula pelo rendimento quântico da reação de fotólise (COTTIN et al. 2003). Neste sentido, a seção de choque de destruição encontrada neste trabalho é quantitativamente menor do que a seção de choque da molécula, uma vez que esta última é um parâmetro que reúne tanto a radiação absorvida, quanto a radiação espalhada. Para o cálculo da seção de choque de destruição das moléculas em nossos experimentos, poderíamos usar a forma integrada da equação (3.16):

$$N_t = N_0 \cdot \exp(-\sigma_d \cdot F) \quad (3.17),$$

onde  $F$  é a fluência da radiação incidente, que nada mais é do que a integração do fluxo da radiação no tempo. **Porém**, neste trabalho, optamos por utilizar uma forma normalizada da equação (3.17), desenvolvida pelo grupo de pesquisa em astroquímica da Univap:

$$A - A_0 = A_\infty \cdot (1 - \exp(-\sigma_{d,f} \cdot F)) \quad (3.18),$$

onde  $A$ ,  $A_0$  e  $A_\infty$  são a área de uma banda qualquer do espectro infravermelho numa certa fluência ( $F$ ), na fluência zero ( $F = 0$ ), e na fluência terminal ( $F \rightarrow \infty$ ), respectivamente. O termo  $\sigma_{d,f}$  pode representar tanto a seção de choque de destruição ( $\sigma_d$ ), para uma molécula pai, quanto a seção de choque de formação ( $\sigma_f$ ), para uma espécie filha. A variável  $F$  representa a fluência em unidades de agentes ionizantes por área (partículas ou fótons por  $\text{cm}^2$ ). Uma das vantagens dessa metodologia é o fato de ser possível monitorar as seções de choque tanto das espécies pai, quanto das filhas, utilizando-se da mesma equação. Além disso, como  $(A-A_0)/A_\infty$  varia entre 0 e 1, a equação normaliza os dados. Contudo, a Eq. (3.18) presume que as espécies filhas não são significativamente destruídas ou arrancadas da amostra devido a irradiação, bem como que espécies pai não são significativamente

produzidas a partir de espécies filhas. Esta hipótese é incorreta para experimentos usando íons rápidos e pesados, como por exemplo em de Barros et al. 2011 e em Bergantini et al. 2014a.

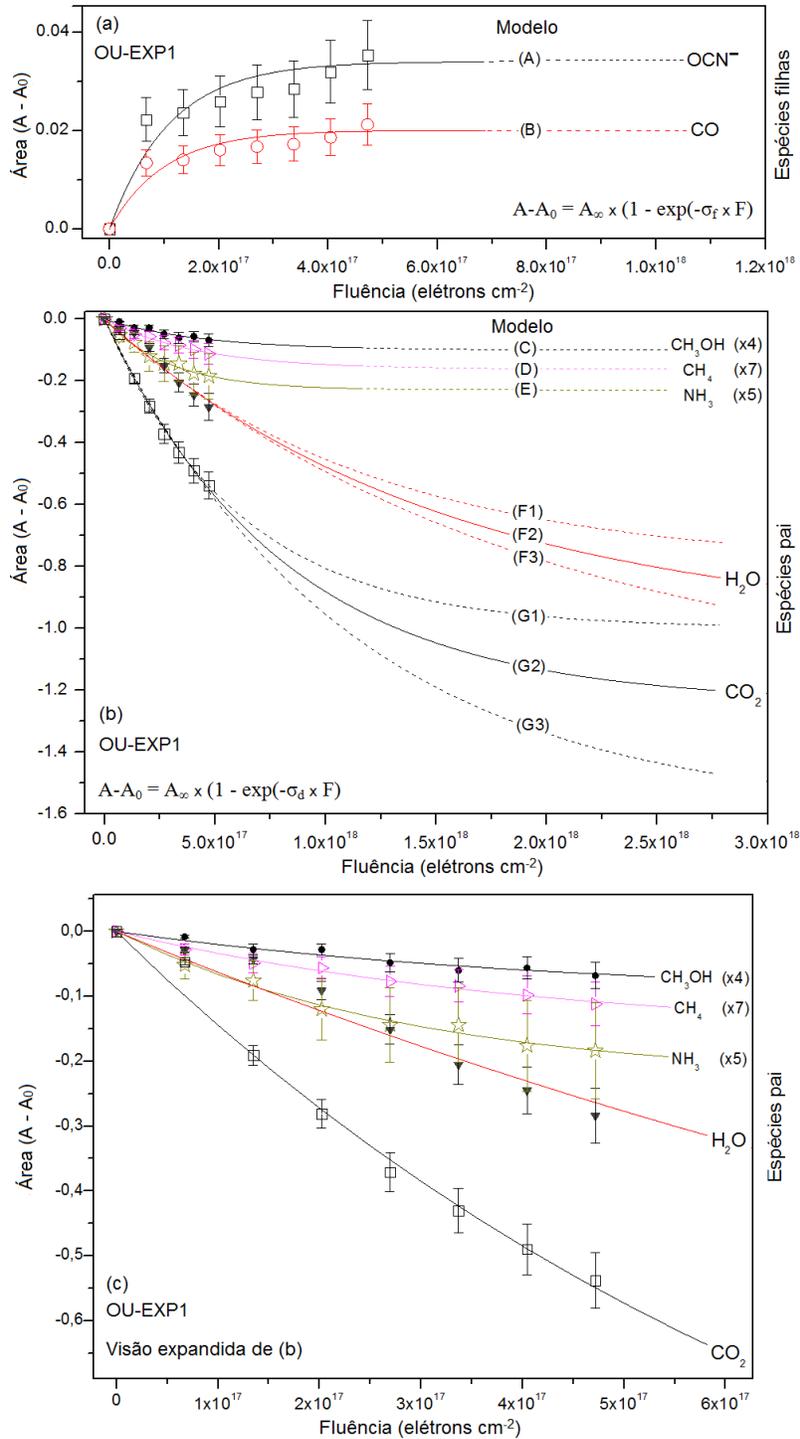
Um valor crítico nessa equação é o valor de  $A_\infty$ , ou seja, o valor da área de uma banda qualquer quando as moléculas no gelo encontram-se estáveis (fluência tende ao infinito). Dependendo da espécie, a fluência final do experimento não é suficientemente alta para que a sua produção/ destruição esteja estável. Neste caso, são feitos ajustes usando diferentes valores de  $A_\infty$  na Eq. (3.18), e a seção de choque considerada é a média dos valores encontrados nos diferentes modelos, como pode ser visto na Figura 3.4, estimamos que o valor de  $A_\infty$  seria atingido em fluências próximas de  $1 \times 10^{18}$  elétrons  $\text{cm}^{-2}$  para o  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  e  $\text{CH}_3\text{OH}$ , e seria de cerca de  $\sim 3 \times 10^{18}$  elétrons  $\text{cm}^{-2}$  para o  $\text{H}_2\text{O}$  e o  $\text{CO}_2$ . Essa fluência é equivalente a aproximadamente 22 horas de irradiação no fluxo utilizado no experimento. Na Figura 3.4, valores positivos indicam uma espécie produzida (filha), e valores negativos, uma espécie destruída (pai). É importante notar que uma maior amplitude na diferença da área das bandas ( $A-A_0$ ) na Figura 3.4 não necessariamente implica em uma maior formação ou destruição das espécies do gelo. A taxa de destruição das moléculas pai no gelo foi mostrado na Figura 3.2.

Por causa da incerteza na determinação do valor de  $A_\infty$  para a água e o  $\text{CO}_2$ , três modelos foram calculados para cada uma dessas moléculas. Todos os valores encontrados para as seções de choque de destruição das moléculas pai, e de formação para as moléculas filhas, estão listados na Tabela 3.4, incluindo os valores para os diferentes modelos usados no cálculo das seções de choque da água e do  $\text{CO}_2$ . O erro gerado a partir das incertezas nos parâmetros da Eq. (3.18) é estimado em até 30%.

Os dados quantitativos referentes ao experimento OU-EXP2 não são apresentados, pois a proporção de água na amostra está abaixo do esperado para uma simulação de Encélado (4,3:1:0,3:0,5:0,5). Entretanto, apresentamos a seguir um estudo da variação da densidade de coluna do  $\text{OCN}^-$  (ânion cianato) em ambos os experimentos realizados na The Open University. O  $\text{OCN}^-$  foi detectado primeiramente por Soifer et al. (1979), em envelopes protoestelares, e a sua importância para a astronomia reside no fato de que a sua produção ocorre devido ao processamento por agentes ionizantes nos ambientes astrofísicos

nos quais essa espécie é detectada (BROEKHUIZEN et al. 2004). O  $\text{OCN}^-$  é um produto do processamento de moléculas como o  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , e  $\text{NH}_3$ .

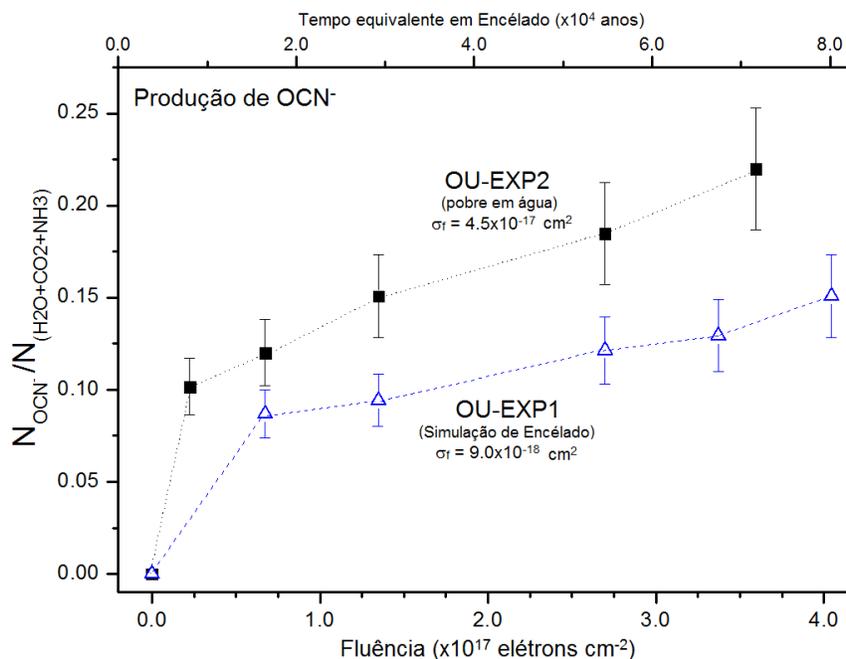
Neste trabalho, verificamos que a seção de choque de formação do  $\text{OCN}^-$  depende da concentração de  $\text{CO}_2$  e  $\text{NH}_3$  em relação à água na matriz do gelo. A Figura 3.5 mostra que a seção de choque de formação do  $\text{OCN}^-$  é aproximadamente 5 vezes maior no experimento pobre em água (OU-EXP2) em comparação com o experimento OU-EXP1, o que resultou em uma maior densidade de coluna do ânion cianato no experimento OU-EXP2 (pobre em água) em comparação com OU-EXP1. Neste sentido, a densidade de coluna do  $\text{OCN}^-$  em um ambiente astrofísico, seja no meio interplanetário ou no meio interestelar, pode ser um indicativo da razão das densidades de coluna de espécies como  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{NH}_3$ , na história da evolução do ambiente em questão.



**Figura 3.4:** Área sob a curva das bandas do espectro infravermelho (em unidades de  $\text{cm}^{-1}$ ) em função da fluência do experimento. O ajuste dos pontos experimentais pela Eq. (3.18) fornece as seções de choque de destruição ou de formação, conforme o caso. (a) Ajuste feito para as duas mais abundantes espécies filhas do experimento. (b) Ajuste feito para as espécies pai. (c) Zoom de (b) para melhor visualização dos pontos experimentais. Alguns valores de  $A - A_0$  foram multiplicados por uma constante para melhor visualização, conforme indicado. Os resultados dos valores de  $\sigma_{d,f}$  calculados são mostrados na Tabela 3.4.

**Tabela 3.4:** Seções de choque de destruição das moléculas pai, e de formação para as moléculas filhas, calculadas pelo ajuste dos pontos experimentais do experimento OU-EXP1 com a Eq. (3.18). Os valores de  $A_\infty$  indicados na quarta coluna correspondem aos valores efetivamente usados como parâmetro no ajuste dos pontos experimentais feito com a Eq. (3.18).

Molécula	Posição (cm <sup>-1</sup> )	Modelo de ajuste	$A_\infty$	Seção de choque (cm <sup>2</sup> ) ( $\sigma_{a,t}$ ) (destruição ou formação)
<b>Espécies filhas</b>				
OCN <sup>-</sup>	2170	(A)	0,03	(9,0±0,3) x 10 <sup>-18</sup>
CO	2140	(B)	0,02	(9,9±0,3) x 10 <sup>-18</sup>
<b>Espécies pai</b>				
CH <sub>3</sub> OH	1017	(C)	-0,03	(1,4±0,4) x 10 <sup>-18</sup>
CH <sub>4</sub>	1304	(D)	-0,02	(2,3±0,8) x 10 <sup>-18</sup>
NH <sub>3</sub>	1124	(E)	-0,05	(3,4±0,9) x 10 <sup>-18</sup>
H <sub>2</sub> O	1643	(F1)	-0,8	(8±3) x 10 <sup>-19</sup>
		(F2)	-1,0	(6±2) x 10 <sup>-19</sup>
		(F3)	-1,5	(4±1) x 10 <sup>-19</sup>
CO <sub>2</sub>	2342	(G1)	-1,0	(1,6±0,5) x 10 <sup>-18</sup>
		(G2)	-1,2	(1,2±0,4) x 10 <sup>-18</sup>
		(G3)	-1,6	(9±3) x 10 <sup>-19</sup>



**Figura 3.5:** Variação da densidade de coluna normalizada do OCN<sup>-</sup> em função da fluência. A normalização foi feita pela razão da densidade de coluna do ânion cianato com a soma das densidades de coluna das espécies pai, na fluência zero. As amostras foram irradiadas a mesma temperatura, e com elétrons de mesma energia em ambos os experimentos, e os dados mostram que o OCN<sup>-</sup> é mais eficientemente produzido quando há menos água na matriz do gelo.

### 3.1.4 Cálculo do tempo de meia-vida das moléculas pai sob influência de elétrons com energia entre 1 e 5 keV na órbita de Encélado a partir das seções de choque de destruição obtidas no experimento feito com elétrons de 1 keV

A partir das seções de choque de destruição e do campo de radiação, é possível determinar o valor do tempo de meia-vida ( $\tau_{1/2}$ ) de uma espécie em um ambiente astrofísico. O tempo de meia-vida é a quantidade de tempo requerida para que certa quantidade seja reduzida à metade do valor medido no instante  $t = 0$ , conforme definido por Ernest Rutherford, em 1907 (HALLIDAY et al. 2013). Em astroquímica, o tempo de meia-vida de uma molécula sob efeito de elétrons ou fótons ionizantes pode ser calculada expressão (e.g. PILLING et al. 2014):

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} = \frac{\ln(2)}{\sigma_d \cdot \phi} \quad (3.19).$$

Na Eq. (3.19),  $k$  é a taxa de dissociação da molécula em  $s^{-1}$ , que corresponde ao produto da seção de choque de destruição ( $\sigma_d$ ) pelo fluxo de radiação ( $\phi$ ) na região de interesse. Adaptando dados apresentados por Paranicas et al. (2012), o fluxo ( $\phi$ ) integrado de elétrons com energias entre 1 e 5 keV na órbita de Encélado é  $\phi \sim 1,8 \times 10^5$  elétrons  $cm^{-2} s^{-1}$ . Portanto, os valores da taxa de dissociação das moléculas pai ( $k$ ), bem como o tempo de meia-vida estimado devido à ação de elétrons do vento solar (com energia até 5 keV) na órbita de Encélado, são apresentados na Tabela 3.5. Nesta tabela observamos que o tempo de meia-vida das moléculas no gelo simulado de Encélado varia entre dezenas de milhares de anos para moléculas pouco abundantes, como o  $CH_3OH$ ,  $CH_4$  e  $NH_3$ , a centenas de milhares de anos para as moléculas mais abundantes na pluma, como o  $H_2O$  e o  $CO_2$ . Nestes cálculos, não consideramos a hipótese de que algumas monocamadas de  $H_2O$  e de  $CO_2$ , presentes na atmosfera da câmara, se depositaram sobre a amostra, o que poderia ter influenciado os cálculos das seções de choque de destruição destas moléculas e, conseqüentemente, o cálculo do tempo de meia-vida.

Ainda que a abundância das moléculas em um ambiente como o de Encélado seja o resultado de diversos fatores, que vão desde a composição química da nuvem que deu origem ao sistema planetário, à fatores como temperatura, massa, entre outros, os resultados deste experimento mostram que pode haver uma relação direta entre os efeitos do campo de radiação e a composição da pluma de Encélado.

**Tabela 3.5:** Taxas de dissociação das moléculas pai ( $k$ ) e do tempo de meia-vida ( $\tau_{1/2}$ ) estimado devido à ação de elétrons de 1 keV na órbita de Encélado (experimento OU-EXP1).

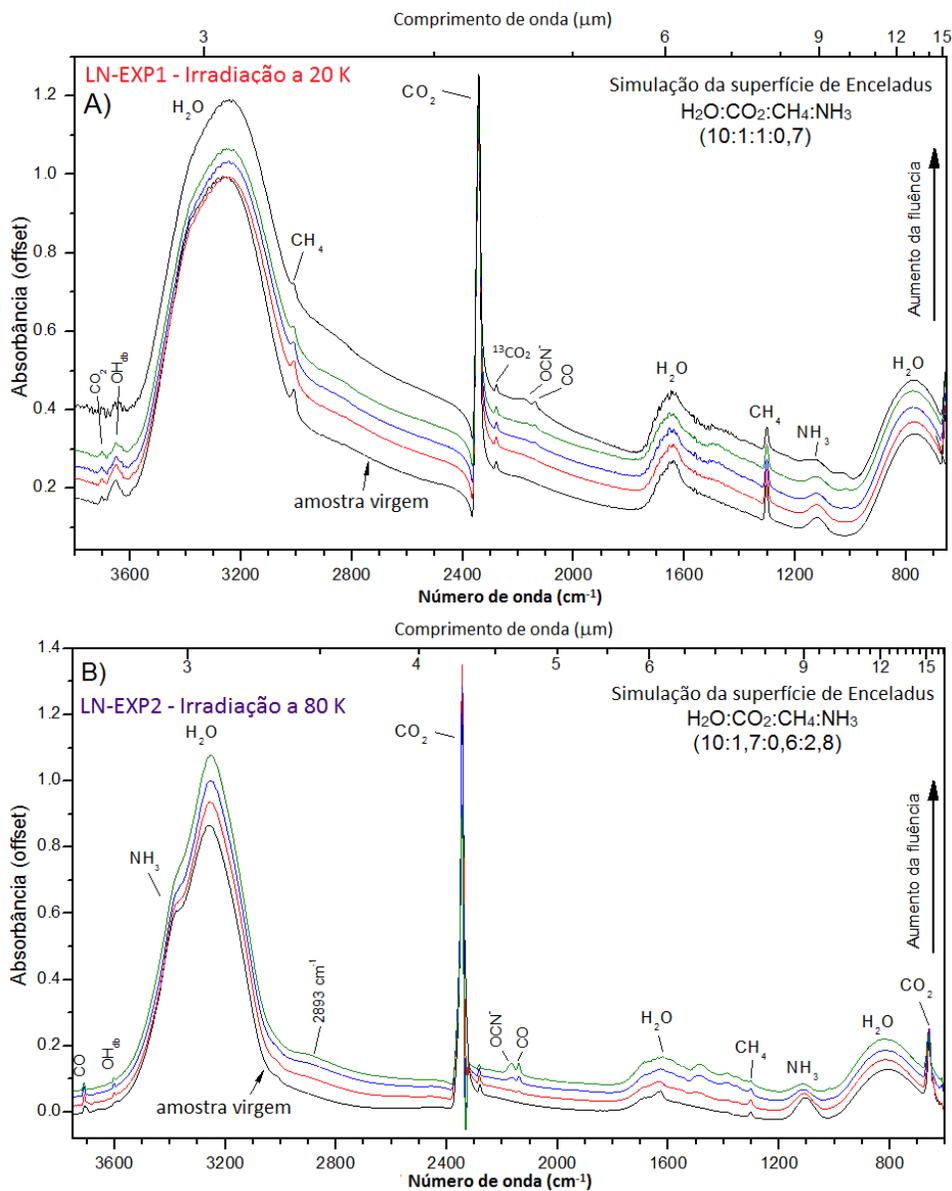
<b>Molécula</b>	<b><math>k</math> (<math>\times 10^{-13} \text{ s}^{-1}</math>)</b>	<b><math>\tau_{1/2}</math> (<math>\times 10^{12} \text{ s}</math>)</b>	<b><math>\tau_{1/2}</math> (<math>\times 10^4 \text{ anos}</math>)</b>
CH <sub>3</sub> OH	2,5	2,7	8,7
CH <sub>4</sub>	4,1	1,7	5,3
NH <sub>3</sub>	6,1	1,1	3,6
H <sub>2</sub> O	1,1	6,4	20
CO <sub>2</sub>	2,2	3,2	12

## **3.2 EFEITO DE FOTONS IONIZANTES UV e RAIOS X (6 a 2000 eV) NA SUPERFÍCIE DE ENCÉLADO (EXPERIMENTOS REALIZADOS NO LABORATÓRIO NACIONAL DE LUZ SÍNCROTRON COM A CÂMARA DO LABORATÓRIO DE ASTROQUÍMICA E ASTROBIOLOGIA DA UNIVAP)**

### **3.2.1 Evolução do espectro de infravermelho devido ao processamento do gelo**

Conforme discutido no Capítulo 2, nos experimentos realizados no LNLS os gelos foram irradiados em duas temperaturas de interesse: no experimento 1, denominado de LN-EXP1, o gelo foi irradiado a 20 K, e no experimento 2, denominado de LN-EXP2, o gelo foi irradiado a 80 K. Essas temperaturas buscaram mimetizar as temperaturas do polo norte e do equador de Encélado, respectivamente.

A Figura 3.6 mostra a evolução do espectro de infravermelho em ambos os experimentos realizados no LNLS. Nesta figura observamos uma grande semelhança entre o espectro de infravermelho dos experimentos LN-EXP1 e LN-EXP2, em comparação com os experimentos realizados na The Open University (Figura 2.12). Por este motivo, não há necessidade de um estudo detalhado do espectro do gelo virgem, pois isso já foi feito na Seção 3.1.1. A única exceção são as bandas do metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), pois não houve adição dessa molécula nos experimentos realizados no LNLS. Contudo, o metanol foi produzido em todos os experimentos após o processamento do gelo. As bandas usadas para caracterizar as espécies pai nos experimentos realizados no LNLS são apresentadas na Tabela 3.6.



**Figura 3.6:** Espectros de infravermelho do gelo virgem (em preto), e irradiado. A fluência de irradiação aumenta de baixo para cima. a) experimento LN-EXP1, no qual o gelo simulado de Encélado foi irradiado a 20 K, temperatura compatível com a temperatura do polo norte de Encélado b) experimento LN-EXP2, no qual o gelo foi irradiado a 80 K, temperatura próxima a temperatura média no equador de Encélado.

**Tabela 3.6:** Bandas do espectro de infravermelho usadas para caracterizar quantitativamente as espécies pai no gelo simulando a superfície de Encélado.

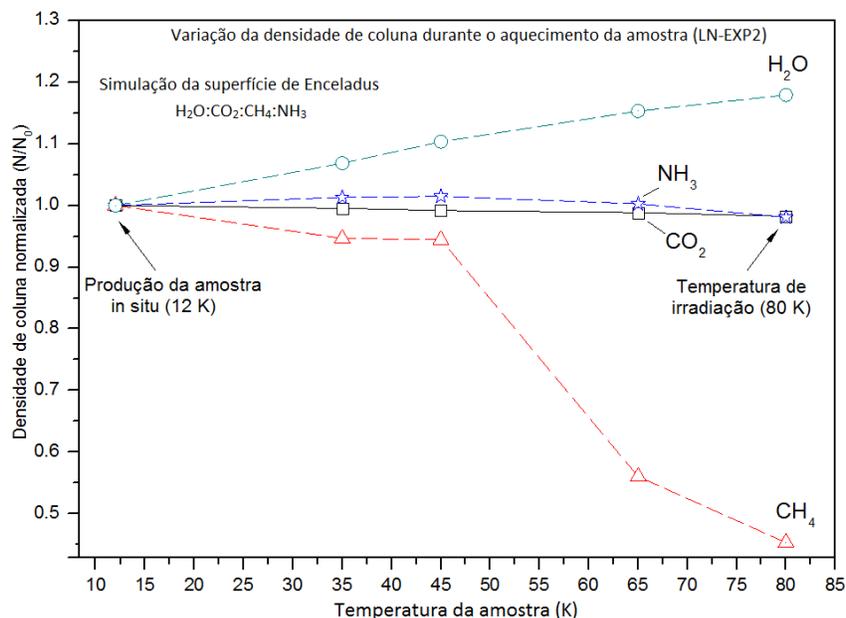
Molécula	Posição da banda		Modo vibracional	Força da banda* ( $\times 10^{-17}$ cm molecule <sup>-1</sup> )
	(cm <sup>-1</sup> )	( $\mu$ m)		
H <sub>2</sub> O	810	12,34	<i>libration</i>	2,6
CO <sub>2</sub>	2344	4,26	estiramento	7,3
NH <sub>3</sub>	1114	8,97	<i>umbrella</i>	1,7
CH <sub>4</sub>	1302	7,68	deformação	0,61

\*Os valores de força da banda usados no cálculo das densidades de coluna foram retirados de d'Hendencourt & Allamandola (1986).

A partir das áreas das bandas do espectro de infravermelho, e dos valores de força da banda, é possível calcular a densidade de coluna inicial das moléculas no gelo, usando a Eq. (2.2). Este estudo mostra que há uma proporção maior de água no experimento LN-EXP1, se comparado com o experimento LN-EXP2. A proporção das moléculas na mistura que compõe as amostras no experimento LN-EXP1 é (H<sub>2</sub>O:CO<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>:NH<sub>3</sub> - 10:1:1:0,7), e para o experimento LN-EXP2 é (H<sub>2</sub>O:CO<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>:NH<sub>3</sub> - 10:1,7:2,8:0,6). Novamente, as diferenças se devem ao fato de que não é possível controlar exatamente a proporção dos gases na pré-câmara de mistura. Outro agravante é o fato de que a pressão de vapor do H<sub>2</sub>O é muito menor do que das outras moléculas utilizadas, o que dificulta ainda mais o processo de preparação e mistura dos gases.

### 3.2.2 Aquecimento da amostra até a temperatura de irradiação (de 12 K a 80 K)

No experimento LN-EXP2, os gases foram depositados à temperatura de (12 ± 0,3) K, e em seguida o porta amostras foi lentamente aquecido (2 K/min) até 80 K, uma temperatura compatível com a temperatura no equador de Encélado durante o dia (SPENCER et al. 2009). A análise do espectro de infravermelho mostra que não há produção de novas espécies no gelo devido ao aquecimento. Há, porém, variação na densidade de coluna de algumas moléculas pai, como mostra a Figura 3.7.



**Figura 3.7:** Variação da densidade de coluna normalizada da amostra em função da temperatura, no experimento LN-EXP2.

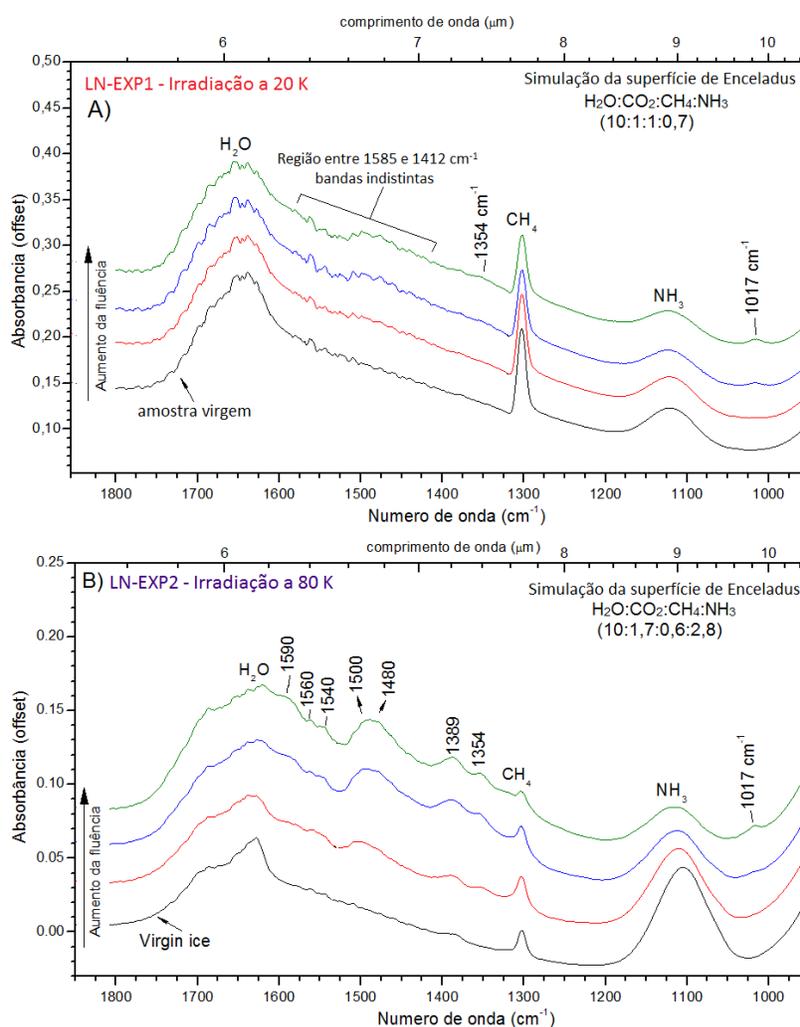
A Figura 3.7 mostra que há pouca variação da densidade de coluna das moléculas de NH<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub> em função do aquecimento da amostra. Já a densidade de coluna do CH<sub>4</sub> diminui aproximadamente 60% com o aquecimento, principalmente em temperaturas acima de 45 K. O mesmo fenômeno ocorreu nos experimentos realizados na Universidade do Hawaii, como será mostrado adiante no trabalho. A densidade de coluna da água, contudo, mostra um comportamento que não é esperado nestas condições, ou seja, há um aumento na densidade de coluna dessa molécula conforme a temperatura aumenta.

Este fenômeno poderia ser explicado por uma variação no valor força da banda da molécula de H<sub>2</sub>O, causado por uma mudança de fase do gelo, de amorfo para cristalino. Como a Eq. (2.2) não leva em consideração alterações na força da banda, caso isso ocorra, o erro é simplesmente propagado. Porém, mesmo que esse valor se alterasse, dificilmente isso justificaria um erro tão considerável no cálculo da densidade de coluna da água. Portanto, acreditamos que esse aumento ocorreu por causa de contaminação interna da câmara, quando moléculas, que estava grudadas na parte superior do criostato, desorveram devido ao aquecimento do mesmo, vindo a “colar” no porta amostras, que estava ligeiramente mais frio. Isso acontece porque a resistência elétrica que aquece o porta-amostras o faz de cima para baixo. A hipótese de que a contaminação tem origem interna se deve ao fato de que contaminação atmosférica também causaria aumento significativo na

densidade de coluna do  $\text{CO}_2$ , o que não ocorreu neste experimento. Esse efeito de deposição adicional água de cerca de 30% durante essa etapa inicial de aquecimento (pré-irradiação) não afeta o experimento e suas análises posteriores.

### 3.2.3 Fase de irradiação

Na Figura 3.6, mostrada anteriormente, é possível ver a evolução geral do espectro de infravermelho nos experimentos LN-EXP1 e LN-EXP2. A Figura 3.8 a seguir mostra a região do espectro entre  $1850$  e  $950\text{ cm}^{-1}$ , na qual foi detectada a maioria das novas bandas devido ao processamento do gelo, assim como nos experimentos OU-EXP1 e OU-EXP2.



**Figura 3.8:** Região do espectro de infravermelho na qual a maioria das novas bandas devido ao processamento do gelo é detectada. A) Experimento LN-EXP1, com irradiação do gelo a 20 K. As novas bandas no espectro não são perfeitamente distinguíveis devido ao ruído provocado pela água das paredes da câmara. B) Experimento LN-EXP2, no qual o gelo foi irradiado a 80 K.

Na região entre  $\sim 2000$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$  do espectro de infravermelho do experimento LN-EXP1, é possível notar que há a formação de novas bandas, indicando a produção de moléculas filhas. Porém, não houve êxito na determinação exata da posição das novas bandas, pois o nível de ruído no espectro de infravermelho ao final deste experimento é muito alto, como pode ser visto na Figura 3.8(a). Apesar disso, podemos afirmar com grande probabilidade de acerto de que as bandas produzidas são as mesmas do LN-EXP2. A fluência final no primeiro e segundo experimentos é de  $(3,6 \pm 0,7) \times 10^{18}$  fótons  $\text{cm}^{-2}$  e  $(4,2 \pm 0,8) \times 10^{18}$  fótons  $\text{cm}^{-2}$ , respectivamente. A Tabela 3.7 mostra a atribuição das novas bandas identificadas no gelo irradiado em ambos os experimentos. Como não há novos resultados em termos qualitativos em relação ao experimento OU-EXP1 (ver Tabela 3.3 - seção 3.1.2), não há necessidade de discutir as atribuições das moléculas filhas.

**Tabela 3.7:** Atribuição das bandas detectadas no espectro devido ao processamento do gelo nos experimentos LN-EXP1 e LN-EXP2.

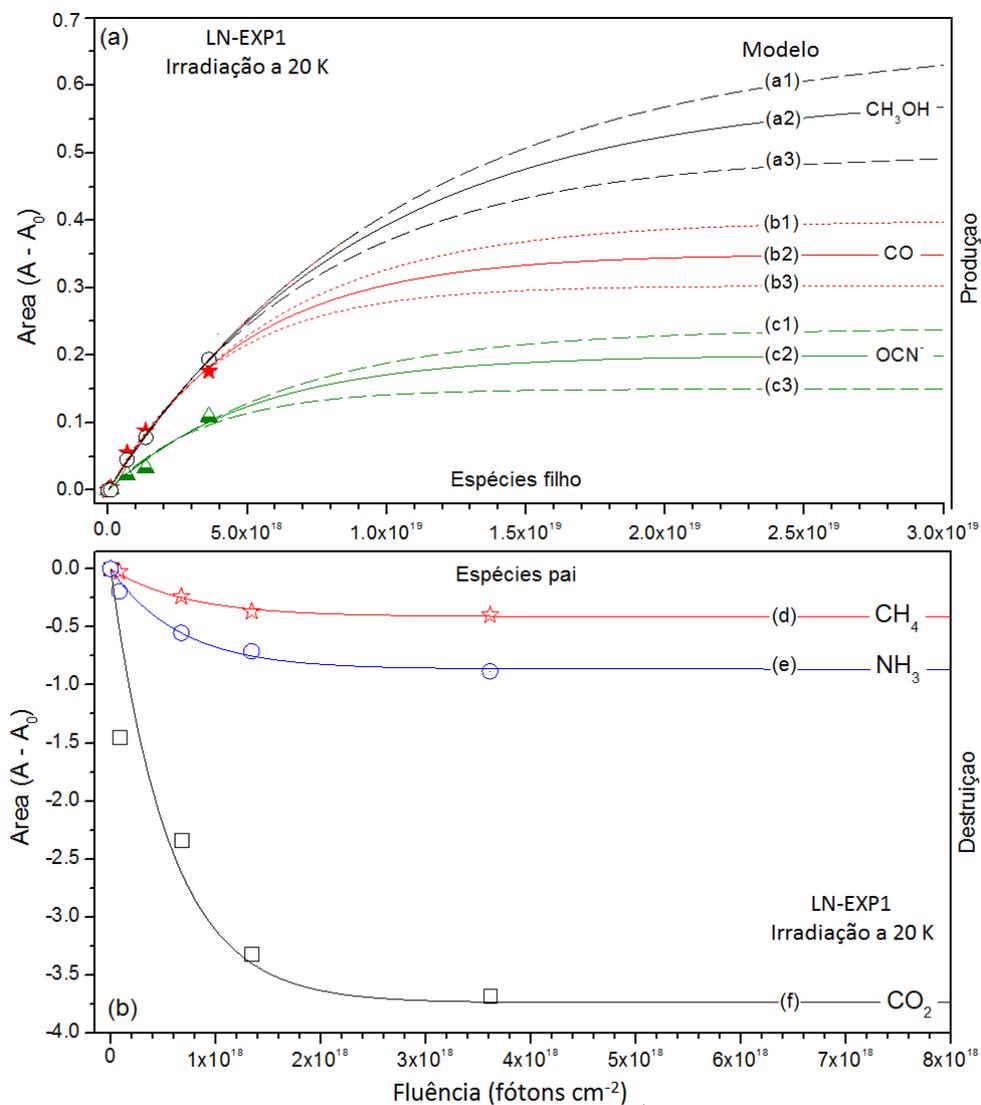
Posição ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição	Modo vibracional	Referência da atribuição	Massa molecular (Da)
<b>Experimento LN-EXP1 (Irradiação a 20 K)</b>				
2170	$\text{OCN}^-$	estiramento C-N	[1]; [3]	42
2140	CO	estiramento C-O	[4]	28
1585 - 1412	Bandas indistinguíveis			-
1354	-O-CH <sub>3</sub> e/ou CH <sub>3</sub> COH	estiramento C-O	[5]; [6]	31/ 44
1017	CH <sub>3</sub> OH	estiramento C-O	[2]	32
<b>Experimento LN-EXP2 (Irradiação a 80 K)</b>				
2170	$\text{OCN}^-$	estiramento C-N	[1]; [3]	42
2140	CO	estiramento C-O	[4]	28
1590	$-\text{COO}^-$	estiramento C-O	[7]; [8]; [9]	$44 \leq m$
1560	Amidas e/ou pirimidinas	def. N-H e/ou est. C=C e C=N	[12]	-
1540	Amidas e/ou pirimidinas	def. N-H e/ou est. C=C e C=N	[12]	-
1500	$\text{NH}_4^+$ e/ ou H <sub>2</sub> CO	estiramento N-H/C-H	[5]; [6]; [10]; [11]	18/ 30
1480	$\text{NH}_4^+$ e/ ou C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	estiramento N-H/C-H	[1]; [3]; [11]	$18/ 24 \leq m \leq 60$
1389	HCONH <sub>2</sub>	deformação C-H	[8]; [9]; [11]	45
1354	-O-CH <sub>3</sub> e/ou CH <sub>3</sub> COH	estiramento C-O	[5]; [6]	31/ 44
1017	CH <sub>3</sub> OH	estiramento C-O	[2]	32

[1] Moore et al. (1983); [2] Bergantini et al. (2014b); [3] van Broekhuizen et al. (2004); [4] d'Hendecourt et al. (1986); [5] Schutte et al. (1993); [6] Moore & Hudson (1998); [7] Muñoz-Caro & Schutte (2003); [8] Gibb et al. (2004); [9] Jheeta et al. (2013); [10] Bossa et al. (2009); [11] Gerakines et al. (2004); [12] Sócrates (2001);

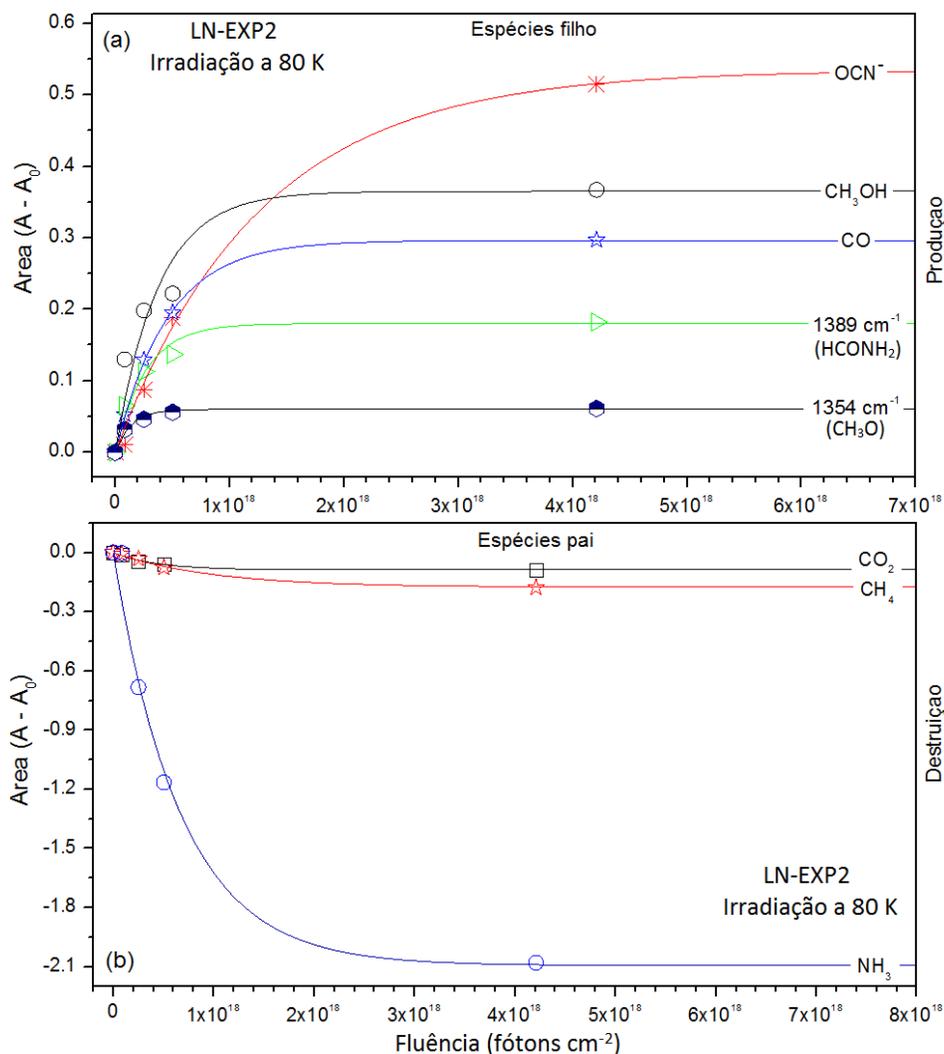
As bandas detectadas em 1560 e 1540  $\text{cm}^{-1}$  no experimento LN-EXP2 não foram observadas em outros experimentos. Portanto, não há certeza se se trata de espécies novas, ou apenas de um artefato do espectro. De acordo com Sócrates (2001), deformação N-H de amidas ocorre nessa região do espectro, assim como estiramentos C=C e C=N de pirimidinas.

### 3.2.4 Cálculo das seções de choque de destruição ( $\sigma_d$ ) e de formação ( $\sigma_f$ )

Na Figura 3.9 apresentamos o ajuste dos dados experimentais, feito para o cálculo das seções de choque de destruição (moléculas pai), e de formação (moléculas filhas), de acordo com a metodologia descrita anteriormente, para o experimento LN-EXP1. Por causa do eventual depósito extra de água sobre a amostra devido ao gás residual dentro da câmara, não foi possível derivar nenhum resultado quantitativo para esta molécula. As espécies filhas no experimento LN-EXP1 não estavam estáveis (o tempo de irradiação não foi suficiente para processar todas as moléculas da superfície e das primeiras monocamadas da amostra), por isso três diferentes modelos de ajuste foram feitos para essas moléculas. Já as espécies pai, com exceção da água, encontravam-se bastante estáveis ao final dos experimentos. A Figura 3.10 mostra o mesmo tipo de ajuste, porém para o experimento LN-EXP2. Ambas as figuras não incluem o ajuste feito para a água, pois sua área aumenta com o tempo devido à deposição de partículas que se encontravam na atmosfera e nas paredes da câmara. A Tabela 3.8 sumariza os resultados obtidos para o cálculo das seções de choque.



**Figura 3.9:** Subtração da área sob a curva de uma banda em função da fluência do experimento, para cálculo das seções de choque das espécies pai ( $\sigma_d$ ) e filhas ( $\sigma_f$ ). (a) Ajuste feito para as três mais abundantes espécies filhas; (b) Ajuste feito para as espécies pai, com exceção da água. Os pontos são os valores obtidos experimentalmente, e as linhas são o melhor ajuste feito usando-se a Eq. (3.18).



**Figura 3.10:** Subtração da área sob a curva de uma banda em função da fluência do experimento, para cálculo das seções de choque das espécies pai ( $\sigma_d$ ) e filhas ( $\sigma_f$ ). (a) Ajuste feito para as três mais abundantes espécies filhas; (b) Ajuste feito para as espécies pai, com exceção da água. Os pontos são os valores obtidos experimentalmente, e as linhas são o melhor ajuste feito usando-se a Eq. (3.18). A água não foi acrescentada na figura pois sua área aumenta com o tempo, devido a deposição de partículas que se encontravam na atmosfera e nas paredes da câmara.

**Tabela 3.8:** Seções de choque de destruição (espécies pai) e de formação (espécies filhas) obtidas pelo ajuste dos pontos experimentais usando a Eq. (3.18), para ambos os experimentos realizados no LNLS. Nos casos em que se fez necessário, mais de um ajuste foi feito, variando-se o valor de  $A_{\infty}$ , conforme indicado.

Molécula	Posição (cm <sup>-1</sup> )	Modelo de ajuste	$A_{\infty}$	Seção de choque (cm <sup>2</sup> ) ( $\sigma_{d,f}$ ) (destruição ou formação)
<b>Experimento LN-EXP1 (Irradiação a 20 K)</b>				
<b>Espécies filhas</b>				
CH <sub>3</sub> OH	2893	(a1)	0,50	$(1,3 \pm 0,8) \times 10^{-19}$
		(a2)	0,59	$(1,1 \pm 0,7) \times 10^{-19}$
		(a3)	0,67	$(1 \pm 0,5) \times 10^{-19}$
CO	2140	(b1)	0,30	$(2,5 \pm 1,5) \times 10^{-19}$
		(b2)	0,35	$(2,0 \pm 1,2) \times 10^{-19}$
		(b3)	0,40	$(1,7 \pm 1,0) \times 10^{-19}$
OCN <sup>-</sup>	2170	(c1)	0,15	$(2,8 \pm 1,4) \times 10^{-19}$
		(c2)	0,20	$(1,9 \pm 1,0) \times 10^{-19}$
		(c3)	0,24	$(1,5 \pm 0,7) \times 10^{-19}$
CH <sub>3</sub> O	1354	-	0,04	$(1,4 \pm 0,7) \times 10^{-18}$
<b>Espécies pai</b>				
CO <sub>2</sub>	2344	(d)	-3,73	$(1,8 \pm 0,4) \times 10^{-18}$
CH <sub>4</sub>	1302	(e)	-0,41	$(1,4 \pm 0,3) \times 10^{-18}$
NH <sub>3</sub>	1114	(f)	-0,86	$(1,5 \pm 0,3) \times 10^{-18}$
<b>Experimento LN-EXP2 (Irradiação a 80 K)</b>				
<b>Espécies filhas</b>				
CH <sub>3</sub> OH	2893	-	0,36	$(2,6 \pm 0,8) \times 10^{-18}$
CO	2140	-	0,29	$(2,2 \pm 0,6) \times 10^{-18}$
OCN <sup>-</sup>	2170	-	0,53	$(0,8 \pm 0,2) \times 10^{-18}$
HCONH <sub>2</sub>	1389	-	0,18	$(3,8 \pm 0,9) \times 10^{-18}$
CH <sub>3</sub> O	1354	-	0,06	$(7,2 \pm 2) \times 10^{-18}$
<b>Espécies pai</b>				
CO <sub>2</sub>	2344	-	-0,09	$(2,3 \pm 0,8) \times 10^{-18}$
CH <sub>4</sub>	1302	-	-0,17	$(1,0 \pm 0,3) \times 10^{-18}$
NH <sub>3</sub>	1114	-	-2,1	$(1,5 \pm 0,3) \times 10^{-18}$

Em geral, os resultados mostram que a seção de choque de formação das moléculas filhas é uma ordem de grandeza maior no experimento LN-EXP2 (irradiação a 80 K) em comparação com experimento LN-EXP1. Já as seções de choque de destruição estão na mesma ordem de grandeza em ambos os experimentos. Este resultado será discutido adiante no texto.

### 3.2.5 Cálculo do tempo de meia-vida das moléculas pai em condições análogas as de Encélado

Conforme discutido anteriormente, a determinação da seção de choque de destruição permite que o cálculo do tempo de meia-vida das espécies no gelo em função do campo de radiação. De acordo com o trabalho de Galand et al. (2009), o fluxo de fótons na órbita de Saturno, num período de mínima atividade solar, integrado na faixa de energia 12 e 2000 eV, é de aproximadamente  $1 \times 10^8$  fótons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  (ver Figura 3.11).

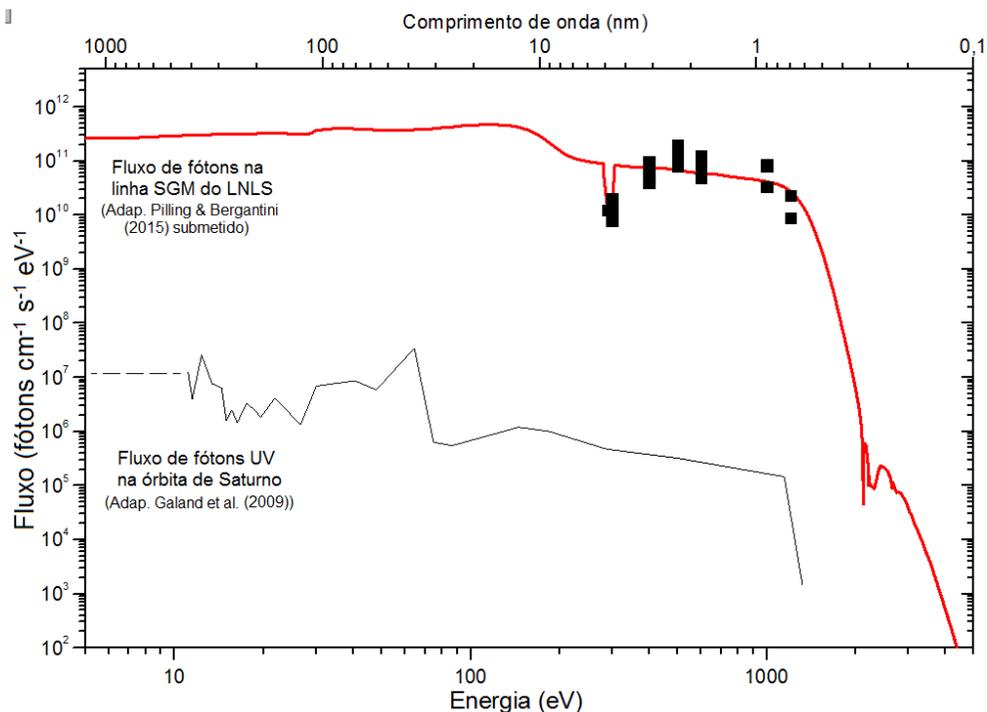
Para regiões de altas latitudes, ou seja, próximas aos polos, é necessário considerar o efeito conhecido na astronomia como *insolação local*, que nada mais é do que a quantidade de energia por área que atinge a superfície de um corpo esférico qualquer (KEPLER & SARAIVA, 2000). Quanto maior a latitude considerada em Encélado, menor é o fluxo de fótons por área, devido ao ângulo de incidência da luz do Sol. Portanto, no cálculo do tempo de meia-vida das moléculas pai do experimento LN-EXP1, que simula a temperatura do polo norte de Encélado, o fluxo de fótons solares foi multiplicado por Seno (30°). A Tabela 3.9 mostra o tempo de meia-vida das moléculas pai do gelo para ambos os experimentos, devido à ação de fótons entre 12 e 1100 eV. Os cálculos foram feitos por meio da mesma metodologia apresentada na seção 3.1.4. Esta tabela não inclui os dados relativos ao H<sub>2</sub>O, uma vez que não foi possível determinar a seção de choque de destruição desta molécula nos experimentos, devido à presença de água nas paredes da câmara, como já foi discutido anteriormente.

**Tabela 3.9:** Tempos de meia-vida calculados para as moléculas pai em função das seções de choque de destruição encontrados a partir dos experimentos feitos no LNLS.

Molécula	k ( $\times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ )	$\tau_{1/2}$ ( $\times 10^9$ s)	$\tau_{1/2}$ (anos)
<b>LN-EXP1 (irradiação a 20 K)</b>			
CH <sub>4</sub>	1,7	4,0	127
NH <sub>3</sub>	1,8	3,7	119
CO <sub>2</sub>	2,2	3,1	99
<b>LN-EXP2 (irradiação a 80 K)</b>			
CH <sub>4</sub>	1,2	5,6	178
NH <sub>3</sub>	1,8	3,7	119
CO <sub>2</sub>	2,8	2,4	77

Os tempos de meia-vida da Tabela 3.9 mostram que, nos experimentos com irradiação por fótons entre 6 e 2000 eV, (de UV à raios-X), a influência da temperatura é

muito pequena na determinação das seções de choque de destruição, e, conseqüentemente, nos tempos de meia-vida das moléculas pai.



**Figura 3.11:** Espectro de baixa resolução do fluxo de fótons solares, com energia entre 12 e 1400 eV, na órbita de Saturno (linha preta fina, adaptado de Galand et al. (2009)), em comparação com o fluxo de fótons da linha SGM do LNL na faixa de energia entre 12 e 2000 eV (linha vermelha grossa, adaptado de Pilling & Bergantini (2015, submetido)). O quadrados pretos indicam valores medidos *in situ* durante os experimentos.

### 3.3 EFEITO DE ELETRONS de 5 keV e FOTONS UV (7 a 11 eV) NA SUPERFÍCIE DE ENCÉLADO (LABORATÓRIO DE ASTROQUÍMICA DA UNIVERSIDADE DO HAWAII)

Foram realizados seis diferentes experimentos no laboratório de astroquímica da Universidade do Hawaii em Manoa (UHM). Para tornar a leitura das próximas seções mais simples, reapresentamos a Tabela 3.10 (encontrada originalmente na seção 2.4), que mostra as principais características físicas e químicas desses experimentos.

**Tabela 3.10:** Relação dos experimentos realizados no laboratório de astroquímica da Universidade do Hawaii (UHM).

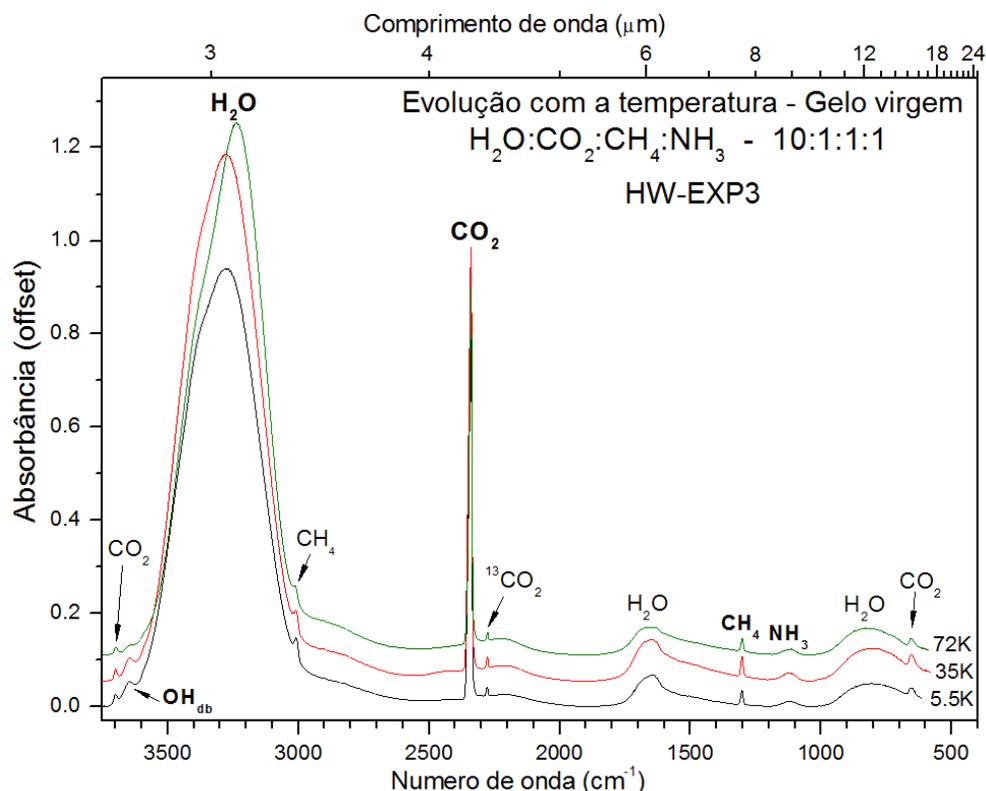
Nome do experimento	Agente ionizante	Temperatura de irradiação (K)	Espessur a gelo ( $\mu\text{m}$ )	Fluência ( $\times 10^{16}$ fótons ou elétrons $\text{cm}^{-2}$ )	Energia depositada ( $\text{eV molec}^{-1}$ )
Blank	nenhum	-	$1,0 \pm 0,02$	0	0
HW-EXP1	Elétrons 5 keV	$5,5 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,02$	$1,3 \pm 0,1$	$93 \pm 10$
HW-EXP2	Elétrons 5 keV	$35 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,02$		
HW-EXP3	Elétrons 5 keV	$72 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,02$		
HW-EXP4	Fótons UVV	$5,5 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,02$	$123 \pm 2$	$52 \pm 7$
HW-EXP5	Fótons UVV	$72 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,02$	$66 \pm 1$	$1,1 \pm 0,3$

Como é possível perceber pela Tabela 3.10, os experimentos realizados na Universidade do Hawaii são de dois tipos: nos experimentos HW-EXP1, HW-EXP2 e HW-EXP3, a radiação ionizante utilizada foi um feixe de elétrons com energia de 5 keV e fluxo médio de  $6 \times 10^{11}$  elétrons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ; já nos experimentos HW-EXP4 e HW-EXP5, o agente ionizante utilizado foi uma fonte de fótons na faixa do ultravioleta de vácuo, com energia entre 7,5 e 11 eV, e fluxo integrado de energias de  $1 \times 10^{13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

#### 3.3.1 Evolução do espectro de infravermelho

As principais características do espectro de infravermelho do gelo não irradiado, conforme coletado nos experimentos realizados na Universidade do Hawaii, são apresentadas na Figura 3.12. Essa figura mostra os espectros em três diferentes temperaturas: 5,5 K (temperatura de depósito dos gases), 35 K (compatível com a temperatura do polo norte de Encélado), e 72 K (temperatura compatível com o equador de Encélado).

A Tabela 3.11 apresenta a posição das principais bandas das moléculas pai nos experimentos realizados na UHM. As bandas destacadas em negrito são a banda de referência usada para caracterizar a molécula no cálculo dos resultados quantitativos.



**Figura 3.12:** Espectro infravermelho típico do gelo de H<sub>2</sub>O:CO<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>:NH<sub>3</sub>, na região entre 3730 e 480  $\text{cm}^{-1}$ . Nesta figura, a amostra foi depositada à 5.5 K, sendo depois lentamente aquecida até as temperaturas indicadas. As bandas em negrito são a banda de referencia de cada molécula pai no gelo.

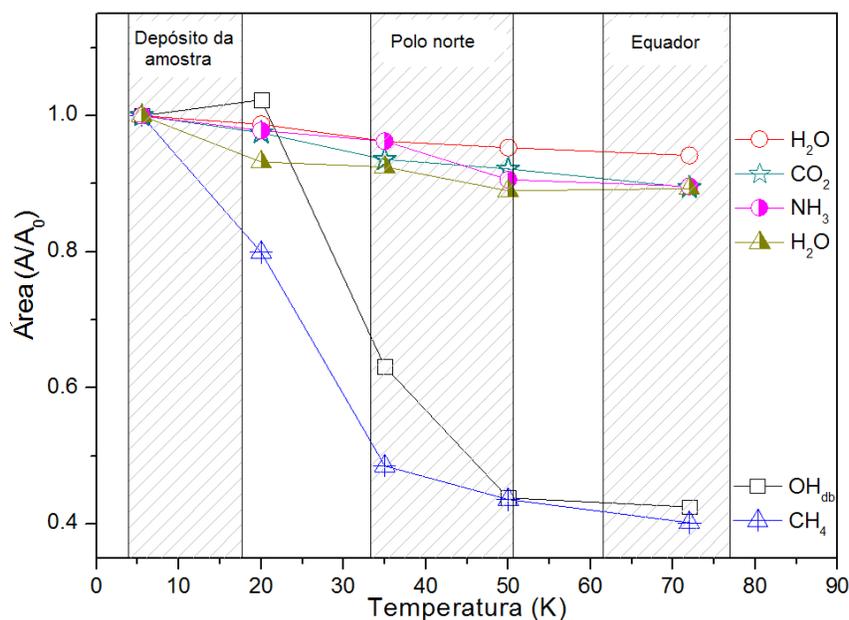
Depois de depositada, a amostra foi lentamente aquecida até a temperatura de irradiação de cada experimento. O aquecimento do gelo mostra pequena variação na densidade de coluna das moléculas de H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub>, e uma grande variação na densidade de coluna do CH<sub>4</sub> (1304  $\text{cm}^{-1}$ ). O mesmo foi observado no experimento LN-EXP2, citado anteriormente.

Por causa da excelente razão sinal/ ruído dos espectros feitos no laboratório de astroquímica da UHM, também foi possível analisar a variação da área da banda correspondente ao modo vibracional *dangling bond* da água (OH<sub>db</sub>), centrada na posição 3645  $\text{cm}^{-1}$  (2,74  $\mu\text{m}$ ) do espectro, indicando que o gelo de água está poroso (amorfo). Conforme a temperatura aumenta, o gelo perde porosidade e tende a passar para a forma

crystalina, geralmente em temperaturas superiores a 100 K (no vácuo). A Figura 3.13 mostra a variação na densidade de coluna das espécies pai no gelo simulando a superfície de Encélado, feito na UHM. Novamente não foi detectada a produção de novas espécies no gelo devido ao aquecimento da amostra.

**Tabela 3.11:** Posição das principais bandas do espectro de infravermelho das moléculas pai dos experimentos realizados na Universidade do Hawaii. As bandas em negrito são a banda de referencia daquela molécula para os estudos quantitativos.

Posição		Molécula	Modo vibracional
cm <sup>-1</sup>	μm		
3701	2,70	CO <sub>2</sub>	comb (2v <sub>2</sub> + v <sub>3</sub> )
3645	2,74	H <sub>2</sub> O	O-H <i>dangling bonds</i> (OH <sub>db</sub> )
3377	2,96	NH <sub>3</sub>	estiramento N-H
<b>3285</b>	<b>3,04</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>estiramento O-H</b>
3008	3,32	CH <sub>4</sub>	v <sub>3</sub> (estiramento C-H)
<b>2341</b>	<b>4,27</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>estiramento</b>
2277	4,39	<sup>13</sup> CO <sub>2</sub>	estiramento
1645	6,07	H <sub>2</sub> O	deformação O-H
<b>1304</b>	<b>7,66</b>	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>v<sub>4</sub>(deformação C-H)</b>
<b>1120</b>	<b>8,92</b>	<b>NH<sub>3</sub></b>	<b><i>umbrella</i></b>
812	12,31	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <i>libration</i>
655	15,26	CO <sub>2</sub>	deformação O=C=O



**Figura 3.13:** Variação da densidade de coluna normalizada das espécies pai durante o aquecimento da amostra não irradiada (virgem). Os dados foram coletados à 5.5 K, 20 K, 35 K, 50 K e 72 K. A banda CH<sub>4</sub> em 1304 cm<sup>-1</sup> e as *dangling bonds* (OH<sub>db</sub>) da água são as bandas mais afetadas devido ao aquecimento da amostra.

Considerando apenas a faixa de temperatura entre 35 K e 72 K, que corresponde às temperaturas do polo norte e da região equatorial de Encélado, não há variação significativa na densidade de coluna das moléculas no gelo. Neste sentido, é provável que não exista um gradiente de abundância molecular, devido a temperatura, entre a região mais fria de Encélado e o equador, ainda que espécies extremamente voláteis, como o CO e o N<sub>2</sub>, possam ser exceção.

### 3.3.2 Determinação experimental dos valores de força da banda

O aparato experimental disponível no laboratório de astroquímica da UHM permite encontrar o valor da força da banda para todas as moléculas do gelo. A força da banda é um parâmetro físico-químico fundamental para o cálculo das densidades de coluna individual das moléculas no gelo. A Tabela 3.12 mostra os valores encontrados para a força das bandas do gelo, calculados conforme a metodologia descrita na seção 2.4.1. Os valores de força da banda são expressos em unidades de cm molécula<sup>-1</sup>.

**Tabela 3.12:** Valores para a força da banda das moléculas no gelo simulando a superfície de Encélado, calculados no modo absorção-reflexão-absorção, em 5,5 e 72 K. Na última coluna, os valores obtidos neste trabalho são comparados com valores da literatura.

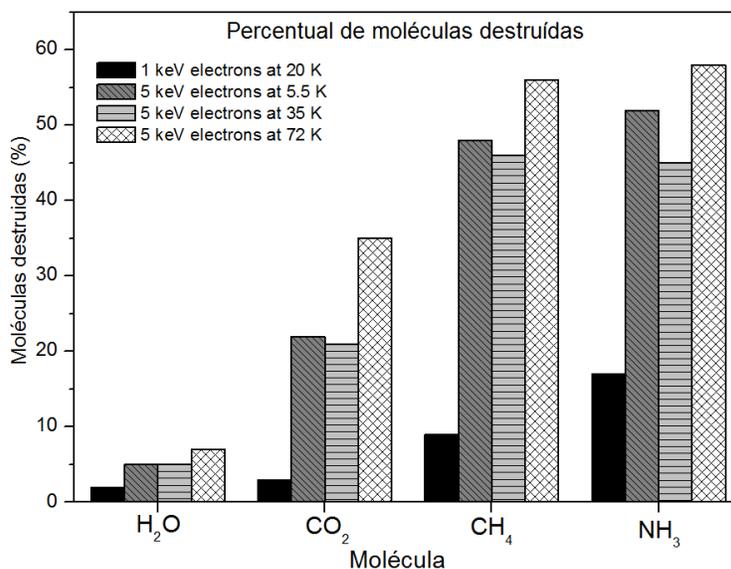
Molécula	Posição		Força da banda		Força da banda da literatura*
	cm <sup>-1</sup>	µm	5.5 K	72 K	
H <sub>2</sub> O	3285	3,04	1,9x10 <sup>-16</sup>	1,9x10 <sup>-16</sup>	2,0x10 <sup>-16</sup>
H <sub>2</sub> O	1645	6,07	2,1x10 <sup>-17</sup>	2,2x10 <sup>-17</sup>	8,4x10 <sup>-18</sup>
H <sub>2</sub> O	812	12,31	2,3x10 <sup>-17</sup>	2,6x10 <sup>-17</sup>	2,6x10 <sup>-17</sup>
CO <sub>2</sub>	2341	4,27	3,4x10 <sup>-17</sup>	3,5x10 <sup>-17</sup>	7,3x10 <sup>-17</sup>
CH <sub>4</sub>	1304	7,66	1,8x10 <sup>-18</sup>	1,5x10 <sup>-18</sup>	6,1x10 <sup>-18</sup>
NH <sub>3</sub>	1120	8,92	2,3x10 <sup>-18</sup>	2,6x10 <sup>-18</sup>	1,4x10 <sup>-17</sup>

\*d'Hendencourt & Allamandola (1986), medido à 20 K, no modo absorção.

Em geral, os valores de força da banda calculados neste trabalho são menores do que os valores da literatura. Isto se deve ao fato de que os espectros de infravermelho deste trabalho foram coletados no modo “absorção-reflexão-absorção”, enquanto na literatura eles foram coletados no modo *absorção*, conforme descrito no Capítulo 2.

### 3.3.3 Efeito dos elétrons de 5 keV na amostra.

A Figura 3.14 mostra o percentual de moléculas pai destruídas por elétrons de 5 keV, na fluência final ( $\sim 1 \times 10^{16}$  elétrons  $\text{cm}^{-2}$ ), nos experimentos HW-EXP1, HW-EXP2 e HW-EXP3, e compara os resultados com o experimento OU-EXP1, obtidos por elétrons de 1 keV, na fluência final de  $\sim 6 \times 10^{16}$  elétrons  $\text{cm}^{-2}$  (BERGANTINI et al. 2014b). O cálculo foi feito baseado na variação da densidade de coluna das moléculas no gelo.



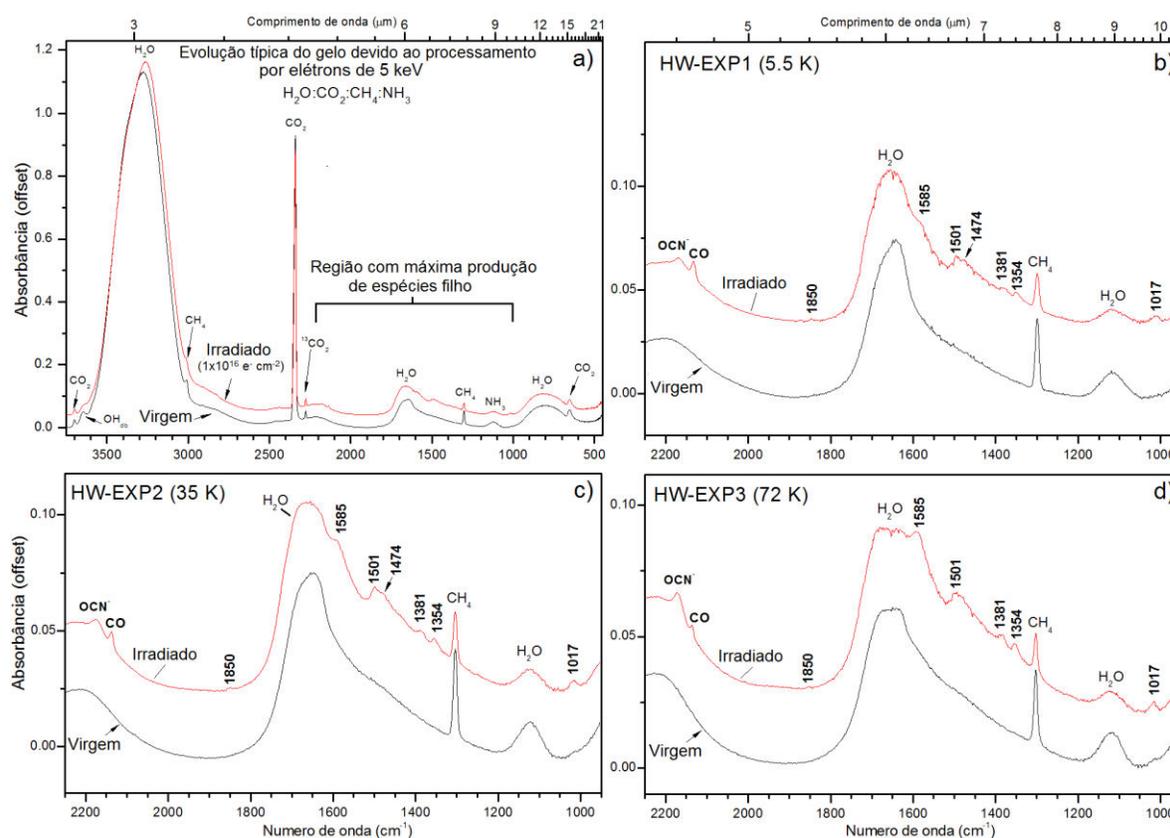
**Figura 3.14:** Comparação do percentual de moléculas pai destruídas nos experimentos que envolveram processamento do gelo por elétrons a 1 e 5 keV. A fluência de energia (energia depositada por área) em todos experimentos apresentados acima é de aproximadamente  $5 \times 10^{19}$  eV  $\text{cm}^{-2}$ .

Essa comparação mostra que, quando irradiado por elétrons, o NH<sub>3</sub> é a espécie mais destruída, e a água é a espécie menos destruída. Além disso, apesar do fluxo do feixe de elétrons no experimento OU-EXP1 ser dez vezes maior do que nos experimentos HW-EXP1, HW-EXP2 e HW-EXP3, o percentual de moléculas destruídas devido ao processamento do gelo é consideravelmente inferior no experimento OU-EXP1, mesmo considerando a mesma fluência de energia ( $\sim 5 \times 10^{19}$  eV  $\text{cm}^{-2}$ ). Isso é um indicativo de que a energia dos projéteis que atingem a amostra é mais relevante do que o fluxo do feixe.

Comparando apenas os experimentos HW-EXP1, HW-EXP2 e HW-EXP3 entre si (mesma energia, fluxo e fluência de elétrons), mais moléculas são destruídas durante a irradiação a 72 K do que a 5.5 e 35 K. Isto poderia ser explicado simplesmente devido a um

maior *sputtering*<sup>7</sup> na irradiação a 72 K, uma vez que quanto mais quente, maior a energia cinética das moléculas na amostra. Porém, em geral, a irradiação a 5.5 K provocou mais destruição de moléculas pai do que a irradiação a 35 K, portanto, outras causas devem ser consideradas, ainda que esta diferença esteja dentro do erro do cálculo das densidades de coluna das moléculas no gelo.

A Figura 3.15 mostra a evolução do espectro de infravermelho das amostras irradiadas no laboratório de astroquímica da Universidade do Hawaii. O espectro irradiado corresponde a fluência final de  $\sim 1 \times 10^{16}$  elétrons  $\text{cm}^{-2}$ . As bandas que surgiram devido ao processamento do gelo, ou seja, as espécies filhas, estão indicadas pela sua posição no espectro em  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 3.15:** Comparação entre os espectros dos gelos virgens (não irradiados) e dos gelos irradiados na fluência final dos experimentos ( $\sim 1 \times 10^{16}$  elétrons  $\text{cm}^{-2}$ ). a) evolução típica do espectro de infravermelho devido ao processamento de gelo. b), c), e d) mostram detalhes da região entre 2250-900  $\text{cm}^{-1}$  do espectro dos gelos irradiadas a 5,5 K, 35 K e 72 K, respectivamente. Esta região é onde todas as espécies filhas visíveis surgem durante a irradiação das amostras.

<sup>7</sup> *Sputtering* é um termo empregado na físico-química para descrever a dessorção de moléculas da amostra devido ao impacto dos projéteis (BROWN et al. 1978).

A Tabela 3.13 mostra a posição das bandas relativas às espécies filhas identificadas no espectro dos experimentos HW-EXP1, HW-EXP2 e HW-EXP3, após a fase de irradiação, bem como a atribuição dessas bandas, definida de acordo com dados da literatura.

**Tabela 3.13:** Atribuição das novas bandas detectadas no espectro de infravermelho após o processamento por elétrons de 5 keV e fluência final de  $\sim 1 \times 10^{16}$  elétrons  $\text{cm}^{-2}$ .

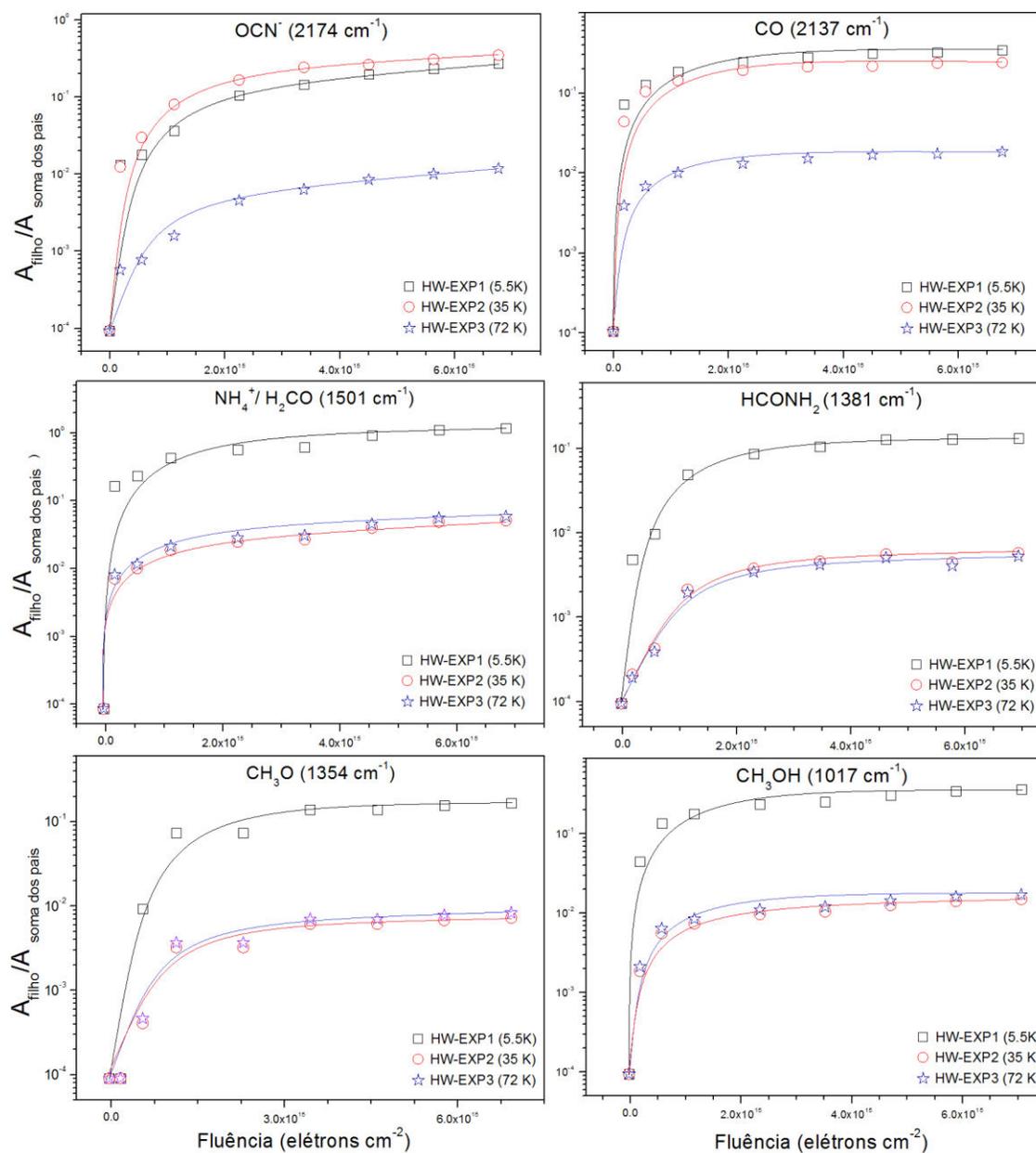
Posição		Atribuição	Modo vibracional	Referência da atribuição	Massa molecular (Da)
$\text{cm}^{-1}$	$\mu\text{m}$				
2174	4.60	OCN <sup>-</sup>	estiramento C-N	[1]; [8]	42
2137	4.67	CO	estiramento C-O	[2]	28
1850	5.40	HCO	estiramento C-O	[2]	29
1585	6.30	HCOO <sup>-</sup>	estiramento C-O	[3]; [9]; [10]	44 ≤ m
1501	6.66	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> e/ ou H <sub>2</sub> CO	estiramento N-H/ C-H	[4]; [5]; [6]; [11]	18/ 30
1474	6.76	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> e/ ou C <sub>m</sub> H <sub>n</sub>	estiramento N-H/ C-H	[1]; [4]; [8]	18/ 24 ≤ m ≤ 60
1381	7.24	HCONH <sub>2</sub>	deformação C-H	[4]; [9]; [10]	45
1354	7.38	-O-CH <sub>3</sub> e/ ou CH <sub>3</sub> COH	estiramento C-O	[5]; [6]	44
1017	9.83	CH <sub>3</sub> OH	estiramento C-O	[12]	32

[1] Moore et al. (1983); [2] d'Hendecourt et al. (1986); [3] Muñoz-Caro & Schutte (2003); [4] Gerakines et al. (2004); [5] Schutte et al. (1993); [6] Moore & Hudson (1998); [7] Bernstein et al. (1995); [8] van Broekhuizen et al. (2004); [9] Gibb et al. (2004); [10] Park & Woon (2006); [11] Bossa et al. (2009); [12] Bergantini et al (2014b)

Os caminhos de reação que podem levar a produção das moléculas presentes na Tabela 3.13 são similares aos apresentados na Seção 3.1.2.

A Figura 3.16 mostra a variação da densidade de coluna de algumas espécies filhas em função da fluência para os experimentos HW-EXP1, HW-EXP2 e HW-EXP3. Nesta figura, a densidade de coluna das espécies filhas está normalizada pela soma das densidades de coluna das espécies pai no início do experimento ( $N_0$ ). Em alguns casos, uma constante foi adicionada com intuito de facilitar a visualização dos resultados. Os dados mostram que existe uma correlação entre a temperatura de irradiação e a quantidade de moléculas produzidas, sendo a produção mais “eficiente” quanto menor a temperatura. Este comportamento também foi observado por Zheng et al. (2006) na irradiação de gelos cristalinos de água. Acreditamos que a maior abundância de filhos no experimento irradiado a 5,5 K ocorre porque, em temperatura mais baixa, há menos *sputtering* no gelo,

ou seja, por terem pouca energia cinética, as espécies filhas produzidas ficam presas no gelo em uma taxa maior do que na irradiação a 35 K e a 72 K. Este dado sugere que reações não energéticas (isto é, que não dependem da temperatura do gelo), são relevantes em um ambiente astrofísico congelado, como Encélado. Neste sentido, experimentos feitos em temperaturas tão baixas quanto 5,5 K se justificam para que possamos compreender melhor certos fenômenos físico-químicos observados.



**Figura 3.16:** Razão da densidade de coluna da espécie filha na fluência (F) pela soma das densidades de coluna das espécies pai no início do experimento ( $N_0$ ). Os resultados mostram que a produção das espécies filhas aumenta em temperaturas mais baixas. As linhas são guia para os olhos.

### 3.3.4 Efeito do ultravioleta e ultravioleta de vácuo (UV e UVV) na amostra.

Para analisar os efeitos diretos da ação de fótons ionizantes do Sol sob a superfície simulada de Encélado, dois experimentos envolvendo a irradiação por lâmpada de ultravioleta (com energia entre 7,5 e 11 eV, correspondente ao UVV) foram realizados: um com a amostra sendo irradiada a 5,5 K, e outro a 72 K (chamados de HW-EXP4 e HW-EXP5, respectivamente).

Devido à baixa penetrabilidade dos fótons ultravioleta, as amostras dos experimentos anteriores foram produzidas com baixíssima espessura (0,1 e 0,6  $\mu\text{m}$ , respectivamente), para assim permitir que a porção do gelo não irradiado pela luz UV não se destacasse significativamente no espectro de infravermelho, uma vez que a espectroscopia de IR analisa tanto a superfície, quanto o *bulk* do gelo. Porém, a análise de amostras de pequena espessura resulta em um efeito indesejado, que é a baixa razão sinal/ruído. A Figura 3.17 mostra o espectro de infravermelho do experimento HW-EXP4 na fluência zero (gelo virgem), e ao final do experimento (após 86 horas de exposição aos fótons UV e UVV). Na figura, é possível notar o grande ruído no espectro, assim como a baixa absorbância devido ao fato do gelo ser bastante fino (apenas 0,1  $\mu\text{m}$ ). Como consequência do ruído, não foram feitos os cálculos das seções de choque das espécies presentes no gelo do experimento HW-EXP4. Tampouco foi possível identificar as espécies filhas produzidas na região entre 2000  $\text{cm}^{-1}$  e 1000  $\text{cm}^{-1}$  do espectro nesse experimento.

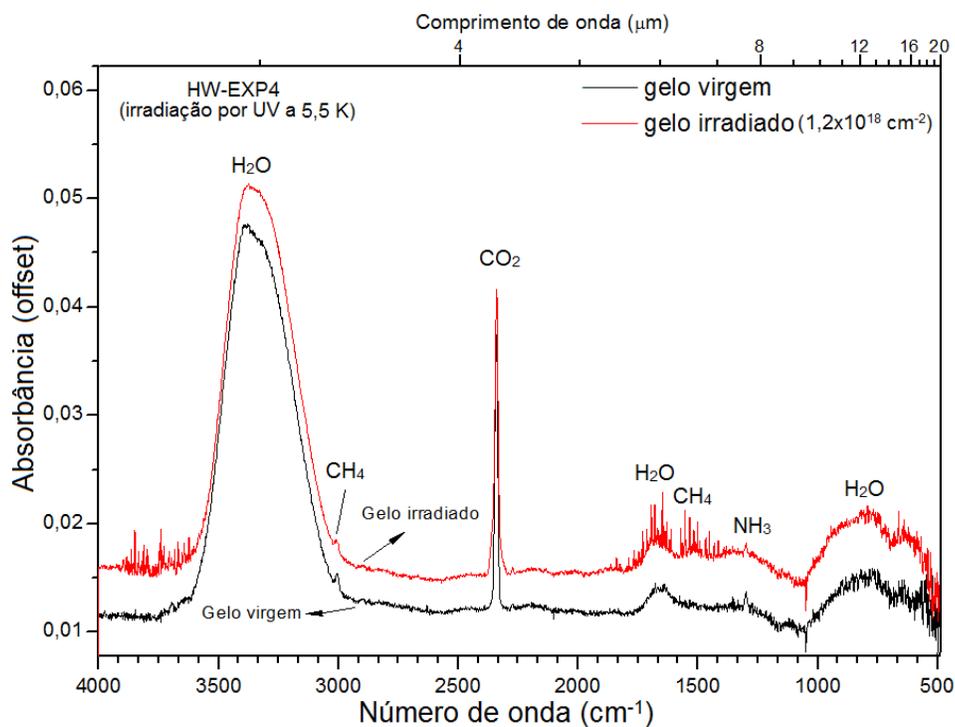


Figura 3.17: Espectro de infravermelho da amostra irradiada por fótons UV e UVV a 5,5 K, correspondente ao experimento HW-EXP4. A linha preta mostra o gelo não irradiado, e a linha vermelha mostra o gelo na fluência final do experimento ( $\sim 1,2 \times 10^{18}$  fótons  $\text{cm}^{-2}$ ).

Como mostrado na Tabela 3.10, ainda que a fluência final no experimento HW-EXP5 seja cerca de sessenta vezes maior do que nos experimentos de irradiação por elétrons de 5 keV (i.e. HW-EXP1, HW-EXP2 e HW-EXP3), a energia depositada no experimento HW-EXP5 é de aproximadamente apenas um centésimo da energia depositada nos experimentos citados anteriormente, nos quais a amostra foi irradiada por elétrons de 5 keV. Isso se reflete no resultado final do gelo processado no experimento HW-EXP5, no qual não é possível distinguir a produção de espécies filhas no espectro de infravermelho, conforme mostra a Figura 3.18, que apresenta uma comparação entre o gelo virgem e irradiado no experimento HW-EXP5.

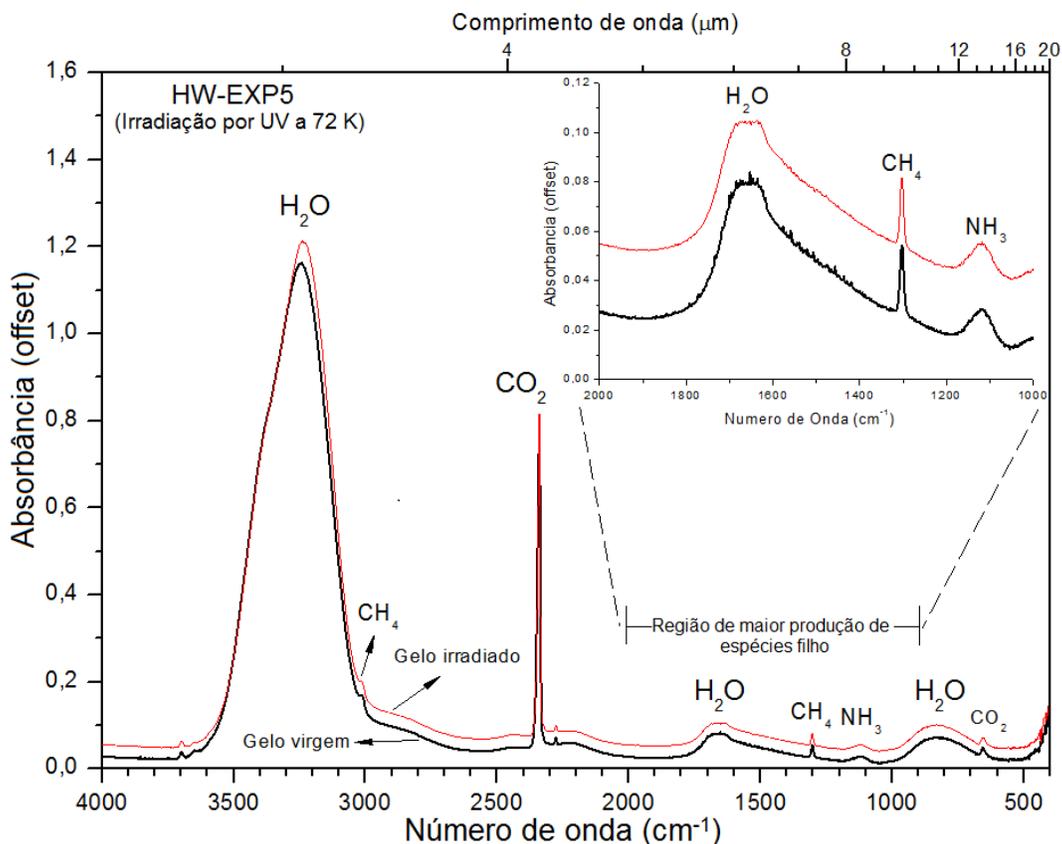
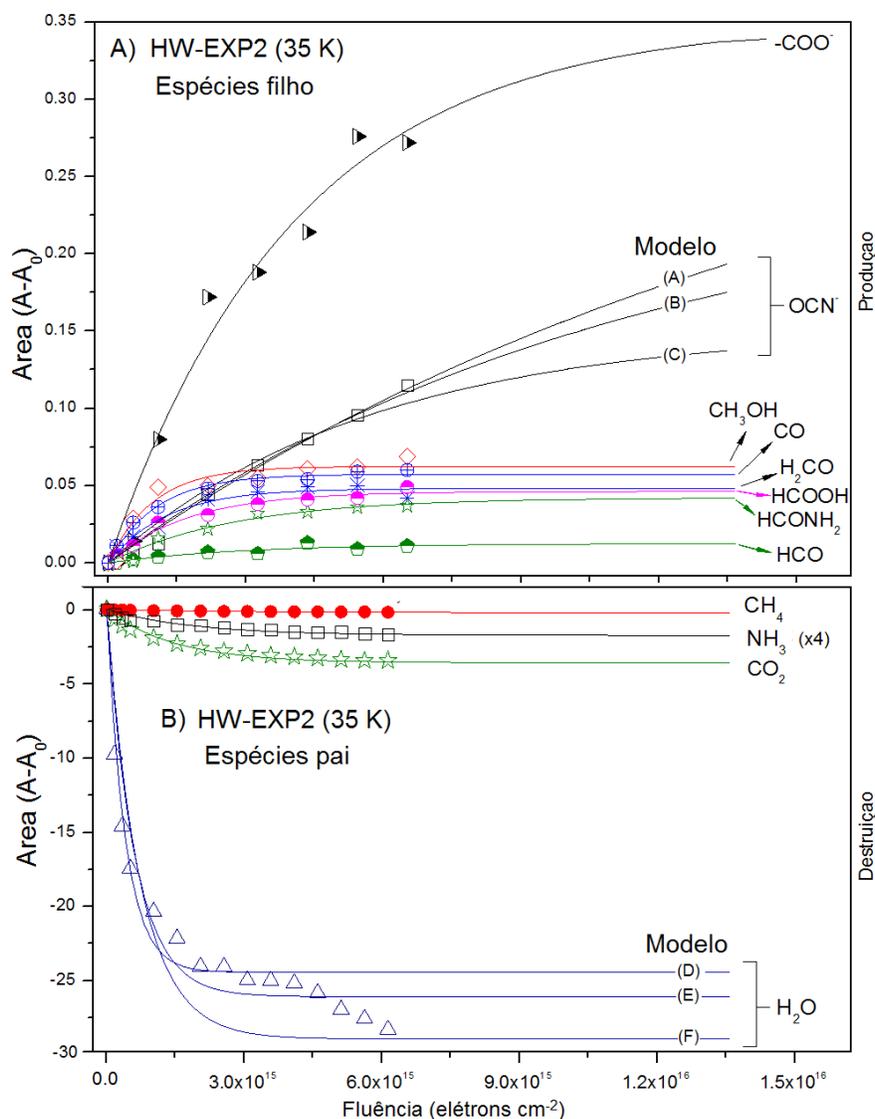


Figura 3.18: Comparação entre o espectro de infravermelho do gelo virgem (em preto, linha mais grossa), e o gelo irradiado na última fluência (em vermelho, linha fina), após 46 horas de exposição a fótons UV. Em destaque está a região entre 2000 e 1000  $\text{cm}^{-1}$ , onde há maior produção de novas bandas no espectro de infravermelho. Como é possível notar, não é possível identificar claramente as espécies filhas produzidas no gelo irradiado por fótons UV.

A metodologia usada para calcular as seções de choque de destruição e de formação das espécies no gelo nos experimentos feitos na Universidade do Hawaii é a mesma descrita na Seção 3.1.3 deste trabalho. Um exemplo do ajuste dos pontos experimentais pela Eq. (3.18) é mostrado na Figura 3.19, que se refere aos dados do experimento HW-EXP2. O mesmo procedimento foi repetido para todos os experimentos realizados na Universidade do Hawaii, e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.14.



**Figura 3.19:** Variação da área em função da fluência de algumas bandas selecionadas do espectro de infravermelho no experimento que simulou a ação de elétrons sobre um gelo simulado de Encélado a 35 K. As linhas representam o melhor ajuste para os pontos experimentais usando a Eq. (21). A) Espécies filhas. B) Espécies pai. As seções de choque obtidas são apresentadas na Tabela 3.14. Os valores no eixo x para o  $\text{NH}_3$  foram multiplicados por 4 para melhor visualização dos resultados.

**Tabela 3.14:** Seções de choque de destruição e de formação nos experimentos feitos com irradiação por elétrons de 5 keV no laboratório de astroquímica da Universidade do Hawaii. Ao final do trabalho, estes resultados serão comparados com resultados dos experimentos feitos em outros laboratórios.

Posição (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição	HW-EXP1 (e <sup>-</sup> - 5,5 K)	HW-EXP2 (e <sup>-</sup> - 35 K)	HW-EXP3 (e <sup>-</sup> - 72 K)	HW-EXP5 (UV - 72 K)
<b>Moléculas pai - Seção de choque de destruição média (<math>\sigma_d</math>) (x10<sup>-16</sup> cm<sup>2</sup>)</b>					
3285	H <sub>2</sub> O	4,9 ± 1,5	9,1 ± 3,6	16 ± 6	0,006 ± 0,001
2341	CO <sub>2</sub>	6,2 ± 1,2	5,9 ± 1,2	6,9 ± 1,4	0,005 ± 0,001
1304	CH <sub>4</sub>	4,4 ± 0,9	4,5 ± 0,9	2,8 ± 0,6	0,001 ± 0,0002
1120	NH <sub>3</sub>	9,7 ± 2,0	4,9 ± 1,0	3,7 ± 0,7	0,001 ± 0,0002
<b>Moléculas filhas - Seção de choque de formação média (<math>\sigma_f</math>) (x10<sup>-16</sup> cm<sup>2</sup>)</b>					
2174	OCN <sup>-</sup>	1,3 ± 0,5	1,1 ± 0,4	2,6 ± 1,0	N/D
2137	CO	7,3 ± 1,4	9,2 ± 1,8	25,0 ± 5,0	N/D
1850	HCO	1,4 ± 0,3	3,3 ± 0,7	N/D	N/D
1585	HCOO-	0,41 ± 0,08	2,4 ± 0,5	12,0 ± 2,4	N/D
1501	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> e/ou H <sub>2</sub> CO	3,2 ± 0,6	7,6 ± 1,5	6,1 ± 1,2	N/D
1381	HCONH <sub>2</sub>	4,0 ± 0,8	3,5 ± 0,7	4,8 ± 0,9	N/D
1017	CH <sub>3</sub> OH	6,3 ± 1,2	9,8 ± 2,0	1,2 ± 0,2	N/D

Os resultados mostram que a seção de choque de destruição da molécula de água é a maior entre as espécies pai nos experimentos HW-EXP2 e HW-EXP3. Este resultado é diferente do obtido em outros experimentos, nos quais a água é a espécie pai com menor seção de choque de destruição. Isso será discutido com mais detalhes adiante no trabalho (ver Capítulo 4).

A seção de choque de destruição do CH<sub>4</sub> e do NH<sub>3</sub> diminui conforme a temperatura de irradiação aumenta. Como o CH<sub>4</sub> é a molécula pai mais afetada pelo aquecimento da amostra, talvez isso seja efeito da menor concentração dessa molécula no gelo a 72 K em comparação às outras temperaturas de irradiação.

O CO é a molécula com maior seção de choque de formação nos experimentos HW-EXP1 e HW-EXP2, mas não no experimento HW-EXP3. Acreditamos que isso seja devido ao fato de que boa parte do CO produzido quando o gelo é irradiado à 72 K acabe sublimando, devido a alta volatilidade desta molécula.

### **3.3.5 Cálculo do tempo de meia-vida das moléculas pai sob influência de elétrons com energia entre 1 e 5 keV na órbita de Encélado a partir das seções de choque de destruição obtidas no experimento feito com elétrons de 5 keV**

Os resultados da irradiação das amostras por elétrons de 5 keV mostrou que as seções de choque de destruição ( $\sigma_d$ ) obtidas, são maiores se comparadas com as do experimento realizado com elétrons de 1 keV (realizados na The Open University - ver Seções 3.1.3 e 3.1.4). Isso se refletiu em tempos de meia-vida cerca de três ordens de grandeza menores para irradiação com elétrons de 5 keV, calculadas a partir do fluxo integrado de elétrons entre 1 e 5 keV na órbita de Encélado. A metodologia usada para o cálculo dos tempos de meia-vida foi apresentada na Seção 3.1.4.

Conforme mostrado na Tabela 3.14, as seções de choque de destruição das espécies pai no experimento com irradiação por fótons UV, são cerca de 4 ordens de grandeza menores, se comparadas com experimentos com irradiação por elétrons. Essa diferença se reflete no cálculo das taxas de dissociação ( $k$ ) e dos tempos de meia-vida ( $\tau_{1/2}$ ) das moléculas nos experimentos com irradiação por fótons UV. A Tabela 3.15 apresenta os valores de  $k$  e de  $\tau_{1/2}$ , calculados por meio da Eq. (3.19), e dos valores de seção de choque de destruição mostrados na Tabela 3.14. O fluxo total de elétrons considerado no cálculo do tempo de meia-vida foi obtido pela integração do fluxo médio de elétrons com energia entre 1 e 5 keV na órbita de Saturno, obtido a partir de dados de Paranicas et al. 2009, Paranicas et al. 2012, e Tang & Summer 2012. O fluxo médio de fótons considerado foi obtido a partir de dados de Gueymard (2004), por meio da integração do fluxo de fótons com energia entre 7 e 100 eV (correspondente do ultravioleta próximo ao ultravioleta extremo).

A Tabela 3.15 mostra que, nos experimentos realizados na Universidade do Hawaii, os tempos de meia-vida das moléculas pai são aproximadamente da mesma ordem de grandeza, independente da temperatura e da fonte ionizante utilizada. Este resultado será mais bem discutido no Capítulo 4.

**Tabela 3.15:** Taxas de dissociação ( $k$ ) e tempo de meia-vida ( $\tau_{1/2}$ ) das moléculas pai dos experimentos realizados na Universidade do Hawaii. Para os experimentos HW-EXP1, HW-EXP2 e HW-EXP3, o tempo de meia-vida foi estimado segundo o fluxo de elétrons entre 1 e 5 keV na órbita de Encélado (Adaptado de Paranicas et al. 2009, Paranicas et al. 2012, e Tang & Summer 2012). Para o experimento HW-EXP5, o tempo de meia-vida foi calculado de acordo com o fluxo de fótons na órbita de Saturno, adaptado de Galand et al. (2009).

Molécula	$k$ ( $\times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ )	$\tau_{1/2}$ ( $\times 10^9 \text{ s}$ )	$\tau_{1/2}$ (anos)
<b>HW-EXP1 (5,5 K)* (irradiação por elétrons)</b>			
H <sub>2</sub> O	8,82	7,86	250
CO <sub>2</sub>	11,2	6,21	200
CH <sub>4</sub>	7,92	8,75	277
NH <sub>3</sub>	17,5	3,97	125
<b>HW-EXP2 (35 K) (irradiação por elétrons)</b>			
H <sub>2</sub> O	16,4	4,23	134
CO <sub>2</sub>	10,6	6,53	207
CH <sub>4</sub>	8,10	8,56	271
NH <sub>3</sub>	8,82	7,86	250
<b>HW-EXP3 (72 K) (irradiação por elétrons)</b>			
H <sub>2</sub> O	28,8	2,41	76
CO <sub>2</sub>	12,4	5,58	177
CH <sub>4</sub>	5,04	1,38	436
NH <sub>3</sub>	6,66	1,04	330
<b>HW-EXP5 (72 K) (irradiação por fótons UV)</b>			
H <sub>2</sub> O	7,5	9,2	295
CO <sub>2</sub>	6,1	11	365
CH <sub>4</sub>	1,5	4,7	1509
NH <sub>3</sub>	1,6	4,3	1379

\*Apenas para efeito comparativo. Não se aplica a Encélado.

### 3.4 Análise do processamento da superfície de Encélado por Espectrometria de Massas por Tempo de Voo (TOF-MS)

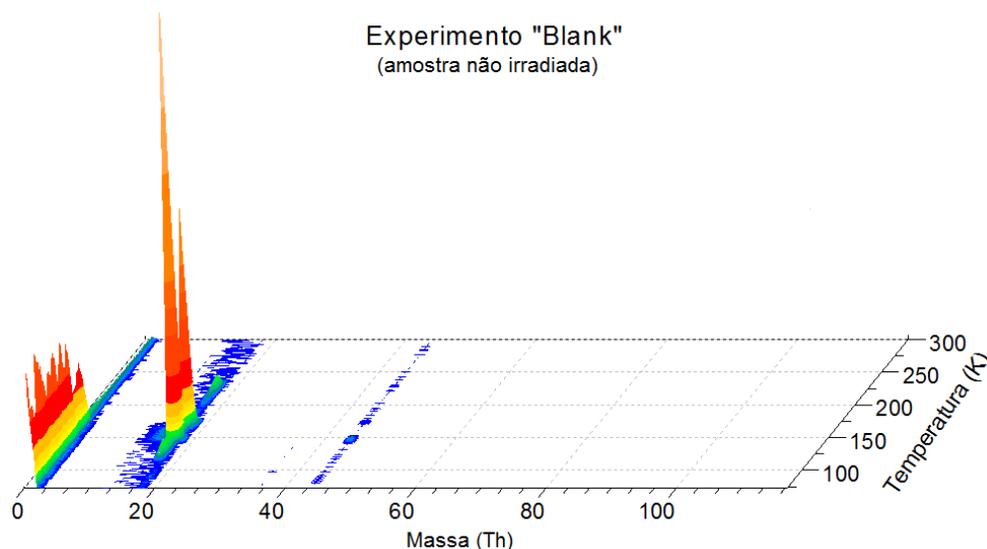
O estudo do processamento de gelos simulando a superfície de Encélado, sob influência de elétrons energéticos e de fótons UV e UVV, realizados na Universidade do Hawaii, foi complementado por um estudo de espectrometria de massas por tempo de voo (TOF-MS). Antes de coletar o espectro de TOF-MS, o gelo foi irradiado segundo a mesma metodologia seguida nos experimentos nos quais o espectro de infravermelho foi coletado. Após a fase de irradiação, as amostras foram lentamente aquecidas, e o espectro de TOF-MS foi coletado conforme as moléculas foram desorvendo da amostra. Este procedimento é semelhante à técnica conhecida como *dessorção programada por temperatura* (mais conhecida pela sigla em inglês TPD - *Temperature Programmed Desorption*). Ao desorverem da amostra, as moléculas foram expostas a um feixe de fótons de 10,49 eV, gerado por uma fonte laser pulsada de alta potência, exterior à câmara. Os fótons de 10,49 eV foram usados para ionizar as moléculas do gelo, para que elas fossem aceleradas pelo campo elétrico criado pelo espectrômetro de massas por tempo de voo. O uso de fótons de baixa energia para obter o espectro de TOF-MS é chamado de “*single photon ionization*”, e tem como principal vantagem o fato de ionizar espécies orgânicas causando pouca ou nenhuma fragmentação das moléculas (MÜHLBERGER et al. 2005). Conforme descrito no Capítulo 2, os espectros de massa por tempo de voo (TOF-MS) são coletados após a fase de irradiação, durante o aquecimento da amostra, e o principal objetivo do uso dessa metodologia é de detectar espécies que não podem identificadas apenas por espectroscopia de infravermelho. Um desenho mostrando o esquema do aparato experimental utilizado é mostrado na Seção 2.4, Figura 2.11.

Neste trabalho, os resultados da espectrometria de massas por tempo de voo serão apresentados em unidades de Thomson (Th). Thomson é uma unidade de massa/carga, comumente usada em espectrometria de massas. 1 Th é equivalente a 1 Da/e, onde e é a carga elementar do elétron ( $\sim 1,6 \times 10^{-19}$  C). Devido à baixa energia de ionização empregada nos experimentos aqui apresentados, podemos afirmar que a possibilidade de produção de espécies duplamente ionizadas é muito remota. Podemos então dizer que é correto fazer uma correção direta entre as massas/carga detectadas em nossos experimentos (medidas em Th), com as massas detectadas pela missão Cassini (medidas em Da – ver Capítulo 1).

Devido a restrições de tempo de uso de máquina, foram coletados espectros TOF-MS apenas dos experimentos HW-EXP1 (irradiação por elétrons de 5 keV à temperatura de 5,5 K), HW-EXP3 (irradiação por elétrons de 5 keV à temperatura de 72 K), e do experimento HW-EXP4 (irradiação por fótons UV e UVV à temperatura de 5,5 K), além de um experimento controle (chamado de “Blank”), no qual o espectro de massas por tempo de voo foi coletado de uma amostra não irradiada (ou seja, do gelo virgem).

### 3.4.1 TOF-MS da amostra não irradiada (experimento “Blank”)

O propósito do experimento “Blank” foi investigar quais espécies filhas são produzidas por processos exclusivamente energéticos, ou seja, devido apenas ao aumento da temperatura da amostra. O resultado desse experimento pode ser visto na Figura 3.20.



**Figura 3.20:** Espectro de massas por tempo de voo do experimento “Blank”, no qual a amostra, depositada a 5,5 K, não foi irradiada. Nessa figura, o eixo X representa as massas detectadas (entre 1 e 117 Th); o eixo Y mostra a temperatura de detecção (entre 72 e 300 K); o eixo Z mostra a intensidade do sinal no detector posicionado no final do tubo de voo do espectrômetro de massas.

A Figura 3.20 mostra que as massas detectadas no experimento *Blank* foram 1, 2, 14, 15, 16, 17, 18, e 44 Th (além de um sinal muito fraco, de massa 35 Th). As massas 1 e 2 Th são devido ao  $H^+$  e  $H_2^+$ , respectivamente. Considerando as espécies pai na amostra, a massa 14 Th poderia ser atribuída tanto ao  $N^+$ , quanto ao  $CH_2^+$ . Porém, analisando o potencial de ionização (PI) dessas espécies, fica claro que a massa 14 Th pode ser atribuída apenas ao  $CH_2$ , que tem potencial de ionização de 10,39 eV (HERZBERG, 1961), enquanto que o PI do nitrogênio é de 14,53 eV (LIDE, 1992), acima, portanto, da energia de

ionização da instrumentação utilizada no experimento. A massa 15 Th é provavelmente devido ao metil radical ( $\text{CH}_3^+$ ), que tem potencial de ionização (PI) de 9,84 eV (BERKOWITZ et al. 1994).

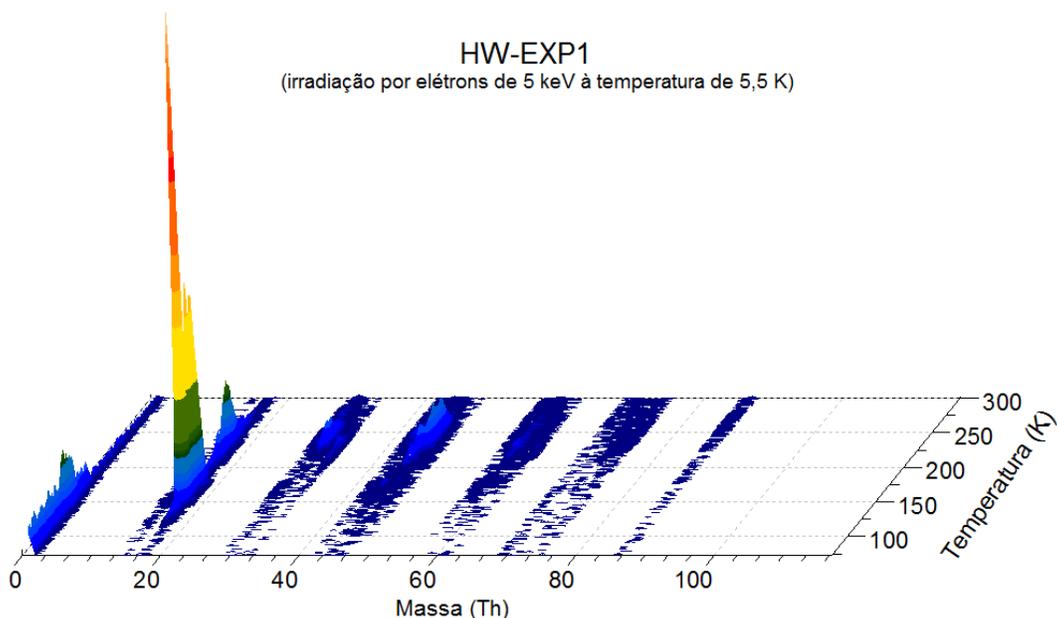
Os principais candidatos a massa 16 Th são o  $\text{CH}_4^+$ ,  $\text{O}^+$ , e o  $\text{NH}_2^+$ . Levando em consideração que o PI do  $\text{CH}_4$  é 12,61 eV (BERKOWITZ et al. 1987), essa espécie está excluída da possibilidade de ser detectada em nosso espectro de massas. O potencial de ionização do  $\text{O}^+$  também está acima do limite instrumental (LIDE, 1992). Concluímos então que a massa 16 Th é provavelmente devido ao  $\text{NH}_2^+$ , que tem um PI muito próximo de 10,49 eV (QI et al. 1995).

A massa 17 Th é devido a própria amônia ( $\text{NH}_3$ ), que tem PI de 10,02 eV (QI et al. 1995), e a massa 18 Th é provavelmente devido ao cátion amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), que é indiscutivelmente produzido no gelo, como pode ser comprovado pela espectroscopia de infravermelho. O fraco sinal da massa 35 Th pode ser devido ao *cluster*  $\text{H}_2\text{O}(\text{OH})^+$ , ou apenas devido ao ruído.

A atribuição da massa 44 Th não é trivial, pois, apesar do  $\text{CO}_2$  ter 44 Th de massa, o potencial de ionização dessa molécula é de 13,78 eV (WANG et al. 1988), muito superior, portanto, aos 10,49 eV da fonte UV usada no experimento. Consideramos a possibilidade de que a massa 44 Th possa ser devido ao acetaldeído (ou etanal -  $\text{CH}_3\text{COH}$ ), pois essa espécie foi detectada na espectroscopia de infravermelho (posição  $1352\text{ cm}^{-1}$  ou  $7,39\text{ }\mu\text{m}$  - ver seções 3.1.2; 3.2.3 e 3.3.4), e possui potencial de ionização dentro dos valores do experimento (TRAEGER, 1985).

### **3.4.2 TOF-MS da amostra irradiada por elétrons de 5 keV (HW-EXP1 e HW-EXP3)**

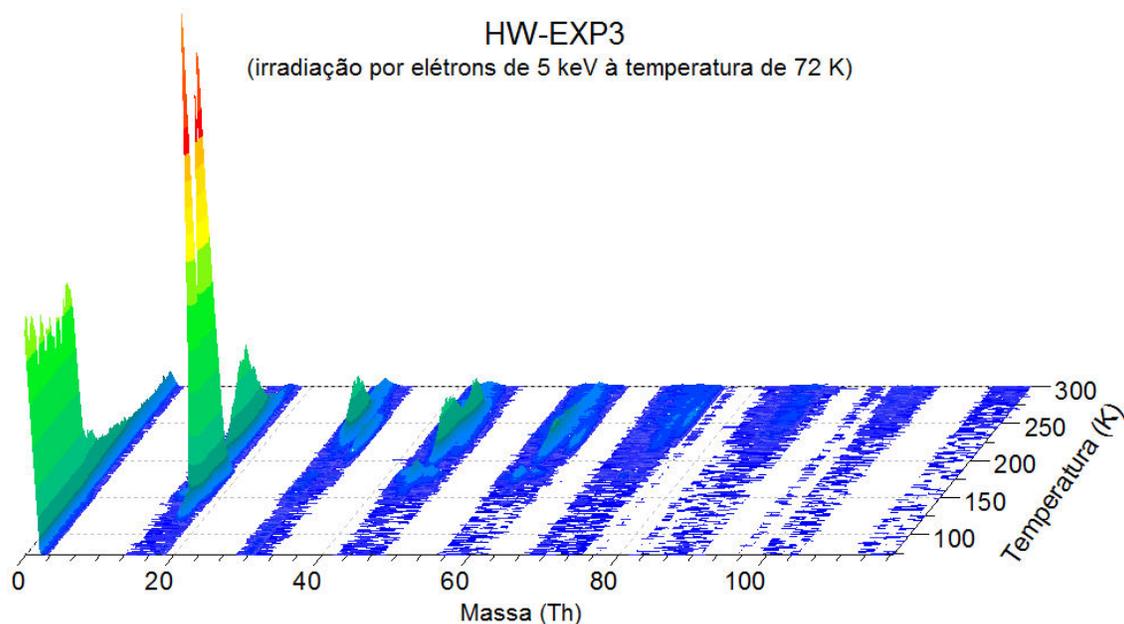
No experimento HW-EXP1, a amostra foi depositada e irradiada a 5,5 K, e o agente ionizante empregado foi um feixe de elétrons de 5 keV de energia. A baixa temperatura a qual a amostra foi submetida para irradiação foi escolhida por permitir o menor *sputtering* possível do gelo, assim uma quantidade maior de espécies filhas ficaria presa na amostra, e seu sinal seria mais intenso, teoricamente, tanto na espectroscopia de infravermelho, como na espectrometria de massas. A fluência final de elétrons no experimento HW-EXP1 foi de aproximadamente  $1,3 \times 10^{16}$  elétrons  $\text{cm}^{-2}$ . A Figura 3.21 mostra o resultado da espectrometria de massas desse experimento:



**Figura 3.21:** espectro de massas por tempo de voo (TOF-MS) referente ao experimento HW-EXP1. Nessa figura, o eixo X representa as massas detectadas (entre 1 e 117 Th); o eixo Y mostra a temperatura de detecção (entre 72 e 300 K); o eixo Z mostra a intensidade do sinal no detector espectrômetro de massas.

A Figura 3.21 mostra que o espectro de massas do experimento HW-EXP1 apresenta sinal mais intenso, e em um intervalo maior de massas, se comparando com o experimento “Blank” (no qual a amostra não foi irradiada). O experimento HW-EXP1 gerou sinal de 33 diferentes massas, entre 1 e 88 Th. A relação precisa das massas detectadas, bem como a temperatura na qual elas desorveram do gelo, são apresentadas na Tabela 3.16.

O espectro de massas do experimento HW-EXP3, no qual a amostra foi irradiada a temperatura de 72 K, é apresentado na Figura 3.22.



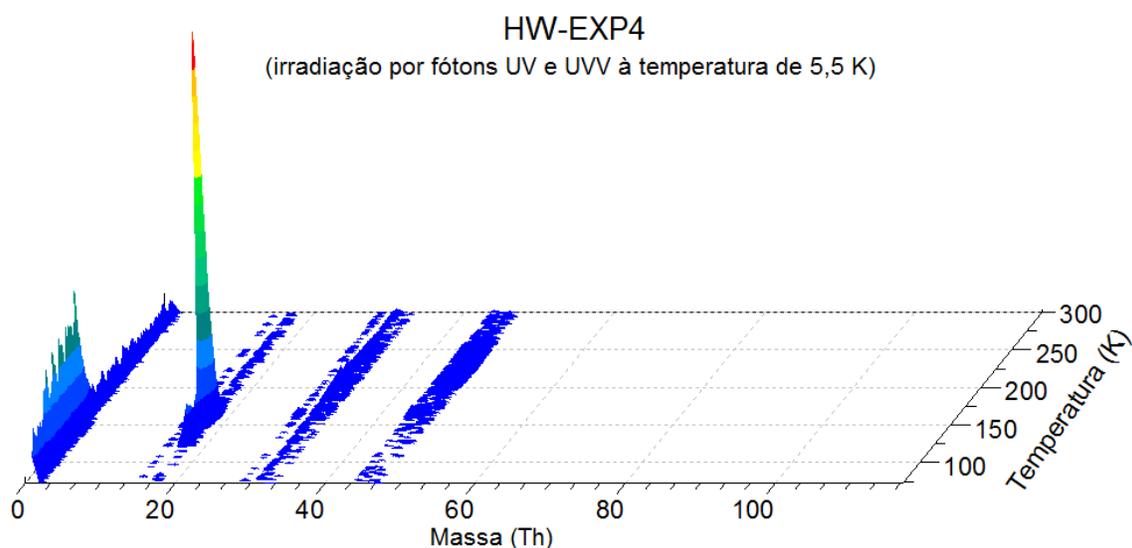
**Figura 3.22:** espectro de massas por tempo de voo (TOF-MS) do experimento HW-EXP3. Nessa figura, o eixo X representa as massas detectadas (entre 1 e 117 Th); o eixo Y representa a temperatura na qual a espécie desorveu do gelo (entre 72 e 300 K); o eixo Z mostra a intensidade do sinal no detector.

O espectro de massas do experimento HW-EXP3 é o que apresenta mais espécies filhas (58 espécies), além de apresentar a maior amplitude de massas detectadas (1 Th foi a mais leve, e 117 Th foi a espécie mais pesada detectada nesse experimento). Considerando que a diferença entre os experimentos HW-EXP1 e HW-EXP3 é apenas a temperatura de irradiação, isso indica que a irradiação a 72 K produz mais espécies filhas do que a irradiação a 5,5 K, o que difere um pouco dos resultados da espectroscopia de infravermelho. A relação completa das massas detectadas pela espectrometria TOF-MS no experimento HW-EXP3, bem como da temperatura em que elas desorveram do gelo, é apresentada na Tabela 3.16.

### 3.4.3 TOF-MS da amostra do experimento com irradiação por fótons UV e UVV (HW-EXP4)

Os experimentos realizados com irradiação por fótons apresentam resultados consideravelmente diferentes em relação aos experimentos com irradiação por elétrons, pois os fótons UV e UVV depositam menos energia na amostra, e têm também uma penetrabilidade muito pequena. Essas características se refletem em menor destruição das

espécies pai, e menor produção de espécies filho, tanto na espectroscopia de infravermelho, quanto na espectrometria de massas, como mostra a Figura 3.23.



**Figura 3.23:** espectro de massas por tempo de voo (TOF-MS) do experimento HW-EXP4. Na figura, o eixo X representa as massas detectadas (entre 1 e 117 Th); o eixo Y representa a temperatura na qual a espécie desorveu do gelo (entre 72 e 300 K); o eixo Z mostra a intensidade do sinal no detector.

O espectro de massas do experimento HW-EXP4 é muito semelhante ao do experimento “blank”, com apenas 13 espécies detectadas após 86 horas de exposição a fótons com energia entre 7,5 e 11 eV. A menor massa detectada no experimento HW-EXP4 foi de 1 Th, e a maior massa foi de 47 Th.

#### 3.4.4 Temperatura de dessorção das espécies identificadas nos espectros TOF-MS

Tabela 3.16 apresenta a temperatura de dessorção (ou sublimação) de algumas espécies identificadas nos espectros TOF-MS experimentos realizados no Laboratório de Astroquímica da UHM. Conforme descrito anteriormente, após a fase de irradiação, as amostras foram lentamente aquecidas da temperatura de irradiação até a temperatura de 320 K, que é o limite do equipamento. A taxa de aquecimento empregada foi de  $0,5 \text{ K min}^{-1}$ , e os espectros foram coletados a cada variação de 1 K na temperatura do gelo. Na maior parte dos casos apenas a faixa de temperatura de dessorção foi apresentada. Boa parte das moléculas, incluindo espécies bastante voláteis, como a amônia, desorvem do gelo em temperaturas acima do esperado, entre 150 e 170 K. Este intervalo de temperatura é compatível com o a temperatura de sublimação da água em condições de ultra-alto vácuo.

Isso significa que muitas moléculas filhas estavam presas na matriz de água do gelo, e desorveram junto com essa molécula, indicando que a amostra possuía um alto grau de porosidade, e que as moléculas pai foram adequadamente misturadas na pré-câmara experimental.

**Tabela 3.16:** Temperatura de desorção (ou sublimação) de algumas espécies identificadas nos espectros TOF-MS, para os experimentos feitos na Universidade do Hawaii. Os traços indicam que a espécie não foi detectada. A margem de erro das temperaturas indicadas é de até  $\pm 5$  K.

Massa (Th)	Temperatura de desorção (K)			
	Blank	HW-EXP1	HW-EXP3	HW-EXP4
1	72-175	5-175	72-250	5-200
2	72-180	5-175	72-250	5-190
14	125-180	6-60; 125-180	160-180	-
15	125-180	150-180	160-200	160-200
16	125-170	-	150-190	-
17	140-160; 165-180	155-200; 230-260	150-190; 210-260	160-200
18	140-160; 165-180	160-210	150-200	160-200
29	-	150-200; 230-300	160-200; 230-320	170-200
30	-	225-300	160-180; 230-320	-
31	-	225-300	230-300	220-300
32	-	225-300	220-320	220-270
33	-	200-260	160-180; 210-280	200-280
42	-	160-200; 220-300	160-190; 220-320	-
43	-	160-200; 220-300	160-190; 220-320	-
44	140-160; 165-180	160-200; 220-300	160-190; 220-320	160-200; 210-280
45	-	160-200; 220-300	170-300	160-200; 210-280
46	-	160-200; 220-300	160-190; 220-310	160-200; 210-280
47	-	160-200; 220-300	150-190; 200-310	210-280
48	-	210-280	150-190; 200-280	-
56	-	-	160-190; 220-320	-
57	-	230-300	160-190; 220-320	-
58	-	160-210; 225-300	160-180; 220-310	-
59	-	220-300	200-320	-
60	-	180-210; 225-300	160-180; 220-310	-
61	-	230-300	160-180; 220-310	-
62	-	225-300	210-280	-
68	-	-	260-320	-
69	-	-	260-320	-
70	-	160-200; 230-300	220-320	-
71	-	225-300	260-320	-
72	-	225-300	160-190; 210-320	-
73	-	225-300	210-320	-
74	-	225-300	160-200; 210-320	-
75	-	225-300	230-320	-
77	-	-	230-310	-
82	-	-	290-320	-

<b>83</b>	-	-	230-320	-
<b>84</b>	-	-	230-320	-
<b>85</b>	-	-	220-320	-
<b>86</b>	-	225-300	160-180; 210-320	-
<b>87</b>	-	-	210-320	-
<b>88</b>	-	225-300	160-320	-
<b>89</b>	-	-	160-320	-
<b>90</b>	-	-	210-310	-
<b>91</b>	-	-	230-310	-
<b>96</b>	-	-	300-320	-
<b>97</b>	-	-	280-320	-
<b>99</b>	-	-	280-320	-
<b>100</b>	-	-	260-320	-
<b>101</b>	-	-	260-320	-
<b>102</b>	-	-	240-320	-
<b>103</b>	-	-	240-320	-
<b>112</b>	-	-	300-320	-
<b>113</b>	-	-	260-320	-
<b>114</b>	-	-	260-320	-
<b>115</b>	-	-	260-320	-
<b>116</b>	-	-	240-310	-
<b>117</b>	-	-	260-320	-

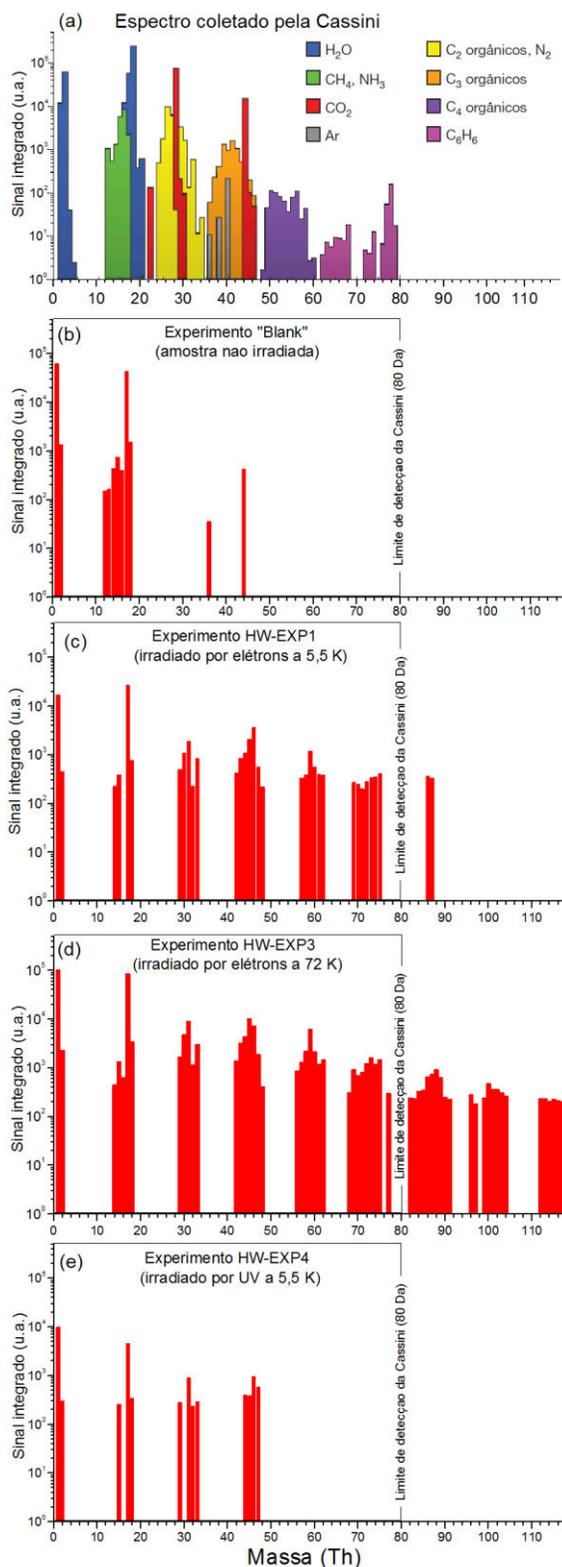
A Tabela 3.16 mostra ainda que espécies com massa de até 16 Th desorvem antes e/ou junto com a água; espécies com massa maior do que 29 Th desorvem junto com a água e/ ou após a desorção da água; e a maior parte das espécies com massa superior a 61 Th desorve apenas em temperaturas acima de 200 K, quando a maior parte da água já se desprende da amostra. Algumas espécies só são detectadas quando a temperatura no porta-amostras está acima de 280 K, o que é indicativo de que espécies orgânicas complexas foram produzidas no gelo. Infelizmente não foi possível fazer a atribuição exata de todos os sinais de detectados pela espectrometria de massa em nossos experimentos.

Considerando que a pluma de Encélado foi coletada pela sonda Cassini logo acima das fendas do polo sul, onde o limite superior de temperatura está em torno de 160 K (ABRAMOV & SPENCER, 2009), e comparando com as temperaturas de desorção apresentadas na Tabela 3.16, pode-se especular que algumas das espécies detectadas na pluma de Encélado não sublimam diretamente da superfície, mas sim são “ejetadas” como consequência da atividade criovulcânica no polo sul.

Para concluir o estudo da espectrometria de massas, apresentamos a Figura 3.24, que compara os espectros de massa obtidos neste trabalho com os espectros originais da

missão Cassini. A Figura 3.24(a) mostra o espectro original da missão Cassini (adaptado de Waite et al. 2009); As Figuras 3.24(b), (c), (d) e (e) apresentam o resultado dos experimento “Blank”, HW-EXP1, HW-EXP3 e HW-EXP4, respectivamente. Em (b), (c), (d) e (e), o sinal obtido pela espectrometria de massas foi integrado no tempo, o que é equivalente a integrar na temperatura. A figura mostra que os resultados dos experimentos “Blank” e HW-EXP4 são muito diferentes dos obtidos pela missão Cassini. Já os resultados dos experimentos HW-EXP1 e HW-EXP3, nos quais o agente ionizante utilizado foi um feixe de elétrons de 5 keV de energia, apresentam grande semelhança com os dados obtidos na órbita de Encélado. Isso nos leva à conclusão de que, a simulação do gelo da superfície de Encélado, feita neste trabalho, obteve resultado similar ao que foi coletado pela sonda Cassini, provando que o processamento de moléculas simples, como H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e NH<sub>3</sub>, pode levar a produção de espécies muito mais complexas, e similares às que realmente estão presentes em Encélado.

Comparando as Figuras 3.24(c) e 3.24(e) entre si, e considerando que ambas foram irradiadas na mesma temperatura (5,5 K), pode-se concluir que a energia do agente ionizante empregado tem efeito mais significativo na produção de espécies filhas, do que a temperatura na qual as amostras foram irradiadas. Essa conclusão está em plena concordância com os resultados da espectroscopia de infravermelho. A comparação entre as Figuras 3.24(a) e 3.24(d) mostra que há grande semelhança entre o espectro obtido no experimento com irradiação por elétrons a 72 K, e o espectro obtido na órbita de Encélado pela missão Cassini, com a vantagem adicional de que nosso experimento mostra sinal de espécies com massa até 117 Th, enquanto que o espectro original de Encélado está limitado à 80 Th.



**Figura 3.24:** Comparação dos espectros de massa obtidos neste trabalho com os da missão Cassini. A Figura 3.24(a) mostra os dados originais da missão Cassini (adaptado de Waite et al. 2009); As Figuras 3.24(b), (c), (d) e (e) apresentam o espectro de massas integrado dos experimentos “Blank”, HW-EXP1, HW-EXP3 e HW-EXP4, respectivamente.

### 3.5 EFEITO DE ÍONS RÁPIDOS ( $^{16}\text{O}^{5+}$ 15,8 MeV) NA SUPERFÍCIE DE ENCÉLADO (GANIL).

O último conjunto de experimentos deste trabalho foi realizado no acelerador nacional de íons pesados da França, (ou GANIL - *Grand Accélérateur National d'ions Lourds*), e envolveu a irradiação de gelos análogos ao da superfície de Encélado por íons rápidos e pesados. Nestes experimentos, foram utilizados  $^{16}\text{O}^{5+}$ , com energia de 15,8 MeV, ou aproximadamente 1 MeV/u. Partículas com essa energia são empregadas na astroquímica experimental para simular a ação de raios cósmicos, solares e galácticos, sobre uma amostra de interesse.

Os experimentos foram realizados na linha de energia intermediária do GANIL, chamada de IRRSUD, que é capaz de acelerar íons de diversas massas à até 1 MeV/u. As amostras foram preparadas de forma idêntica a dos experimentos anteriores, com os gases sendo admitidos em uma pré-câmara de mistura, para então serem depositados sobre um substrato cristalino de CsI (iodeto de cério), mantido à cerca de 10 K, no interior de uma câmara de ultra-alto vácuo. Após produzida, a amostra foi aquecida à temperatura de interesse: 35 K experimento GA-EXP1, e 72 K no experimento GA-EXP2, quando se iniciou a fase de irradiação. A evolução química das moléculas do gelo foi monitorada por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) antes, durante, e após a fase de irradiação.

As amostras foram irradiadas por aproximadamente três horas em cada experimento, em um fluxo médio de  $2,4 \times 10^7$  íons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ , o que corresponde à fluência final de aproximadamente  $1 \times 10^{12}$  íons  $\text{cm}^{-2}$ . A Tabela 3.17 mostra um resumo das principais características físico-químicas dos experimentos realizados no GANIL:

**Tabela 3.17:** Resumo das características físico-químicas dos experimentos realizados no acelerador de íons pesados francês (GANIL).

Nome do experimento	Agente ionizante	Temp. de irradiação (K)	Fluência ( $\times 10^{12}$ íons $\text{cm}^{-2}$ )	Espessura do gelo ( $\mu\text{m}$ )	Razão da mistura ( $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2:\text{CH}_4:\text{NH}_3$ )
GA-EXP1	$^{16}\text{O}^{5+}$ 15,8 MeV	$35 \pm 0,5$	$1 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,4$	10:3,5:3,1:2,5
GA-EXP2		$72 \pm 0,5$		$1,1 \pm 0,4$	10:3,5:2,7:2,5

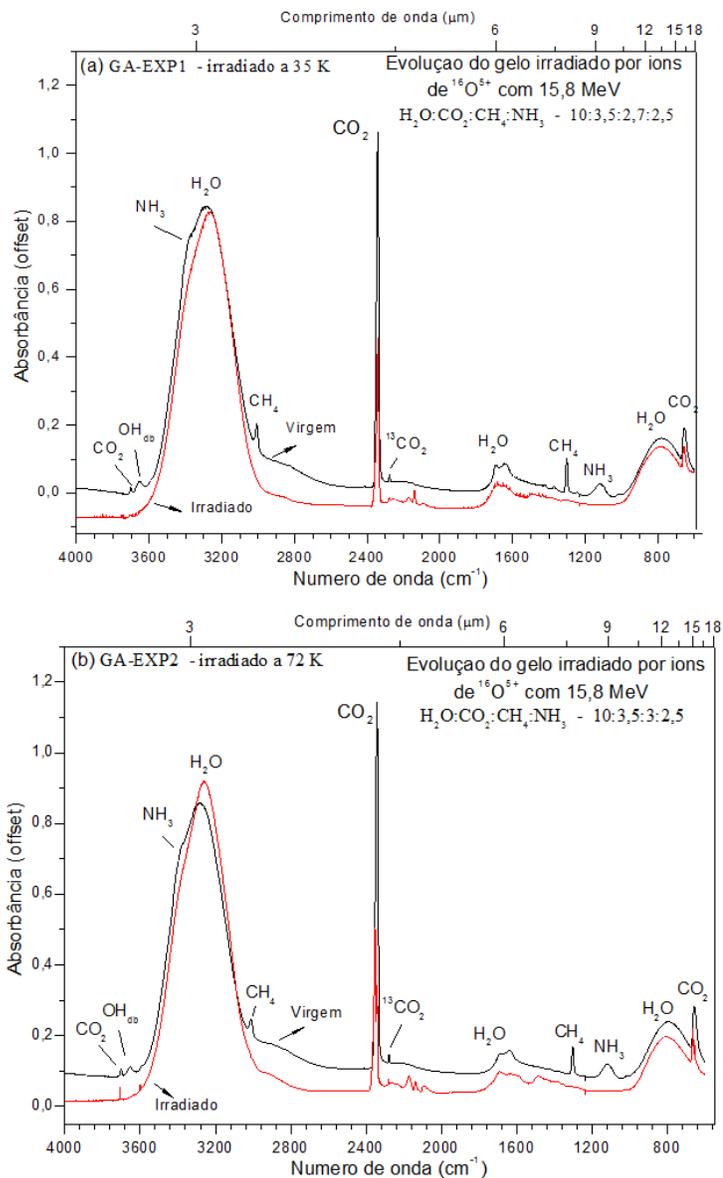
### 3.5.1 Caracterização do espectro de infravermelho do gelo não irradiado (virgem) no GANIL

A Figura 3.25 mostra o espectro virgem em comparação com o espectro irradiado em ambos os experimentos feitos no GANIL, e a Tabela 3.18 mostra a caracterização espectroscópica das amostras dos mesmos experimentos. Não há diferenças significativas em relação aos outros estudos realizados nesse trabalho, com exceção do surgimento de quatro bandas inéditas no gelo não irradiado:  $1421\text{ cm}^{-1}$ ,  $1373\text{ cm}^{-1}$ ,  $1359\text{ cm}^{-1}$ , e  $1246\text{ cm}^{-1}$ . Pelo fato de que essas bandas jamais tinham sido detectadas anteriormente em nossos experimentos, concluímos que elas são devido a algum contaminante na câmara experimental. As bandas citadas acima apresentam características semelhantes às do espectro da acetonitrila ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), conforme visto em d’Hendencourt et al. 1986a.

**Tabela 3.18:** Caracterização do espectro de infravermelho das amostras produzidas no GANIL.

Posição		Atribuição	Modo vibracional
$\text{cm}^{-1}$	$\mu\text{m}$		
3707	2,69	$\text{H}_2\text{O}$	( $\text{H}_2\text{O}$ em presença de $\text{CO}_2^*$ )
3701	2,70	$\text{CO}_2$	comb ( $2\nu_2 + \nu_3$ )
3654	2,73	$\text{H}_2\text{O}$	“dangling bonds” ( $\text{OH}_{\text{db}}$ )
3269	3,06	$\text{H}_2\text{O}$	estiramento O-H
3006	3,32	$\text{CH}_4$	estiramento C-H
2341	4,27	$\text{CO}_2$	estiramento C=O
2278	4,39	$^{13}\text{CO}_2$	estiramento C=O
1675	5,97	$\text{H}_2\text{O}$	def. angular O-H
1642	6,09	$\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$	def. angular $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$ (**)
1422	7,03	?	(contaminação)
1373	7,28	?	deformação $\text{CH}_3$ (**)
1359	7,35	?	(contaminação)
1303	7,67	$\text{CH}_4$	deformação C-H
1300	7,69	$\text{CH}_4$	deformação C-H
1246	8,02	?	(contaminação)
1120	8,93	$\text{NH}_3$	N-H “umbrella”
1016	9,84	$\text{CH}_3\text{OH}$	estiramento C-O
782	12,78	$\text{H}_2\text{O}$	“libration”
655	15,26	$\text{CO}_2$	def. angular O=C=O

\*Kessler et al. (1982) \*\*Atribuição feita baseando-se nos resultados de D’Hendencourt et al. 1986 (Paper III) para experimentos com moléculas e temperatura semelhantes.



**Figura 3.25:** Comparação entre os espectros dos gelos virgens (não irradiados) e dos gelos irradiados na fluência final dos experimentos ( $\sim 1 \times 10^{16}$  elétrons  $\text{cm}^{-2}$ ). a) evolução típica do espectro de infravermelho devido ao processamento de gelo. b), c), e d) mostram detalhes da região entre  $2250\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  do espectro dos gelos irradiadas a 5,5 K, 35 K e 72 K, respectivamente. Esta região é onde todas as espécies filhas visíveis surgem durante a irradiação das amostras.

### 3.5.2 Fase de bombardeamento por íons rápidos

Conforme discutido no Capítulo 2, Seção 2.5, íons rápidos interagem com a matéria de forma diferente do que fazem os fótons e elétrons. Isso fica evidente quando analisamos a variação da densidade de coluna das moléculas pai nas amostras irradiadas por íons rápidos no GANIL, como podemos ver na Tabela 3.19. Nesta tabela, observamos que no

experimento GA-EXP1, cerca de 99% das moléculas de NH<sub>3</sub> e de CH<sub>4</sub> foram destruídas devido ao bombardeamento. Já no experimento GA-EXP2, essa destruição foi de 92% e 99%, respectivamente. Curiosamente, a destruição do CO<sub>2</sub> é muito menor, sendo de cerca de 50%. Já a destruição da molécula de água tende à zero em ambos os experimentos. Isso nos leva a concluir que o H<sub>2</sub>O e o CO<sub>2</sub> detectados ao final dos experimentos são provavelmente resultado de contaminação atmosférica, que lentamente penetrou no interior da câmara experimental.

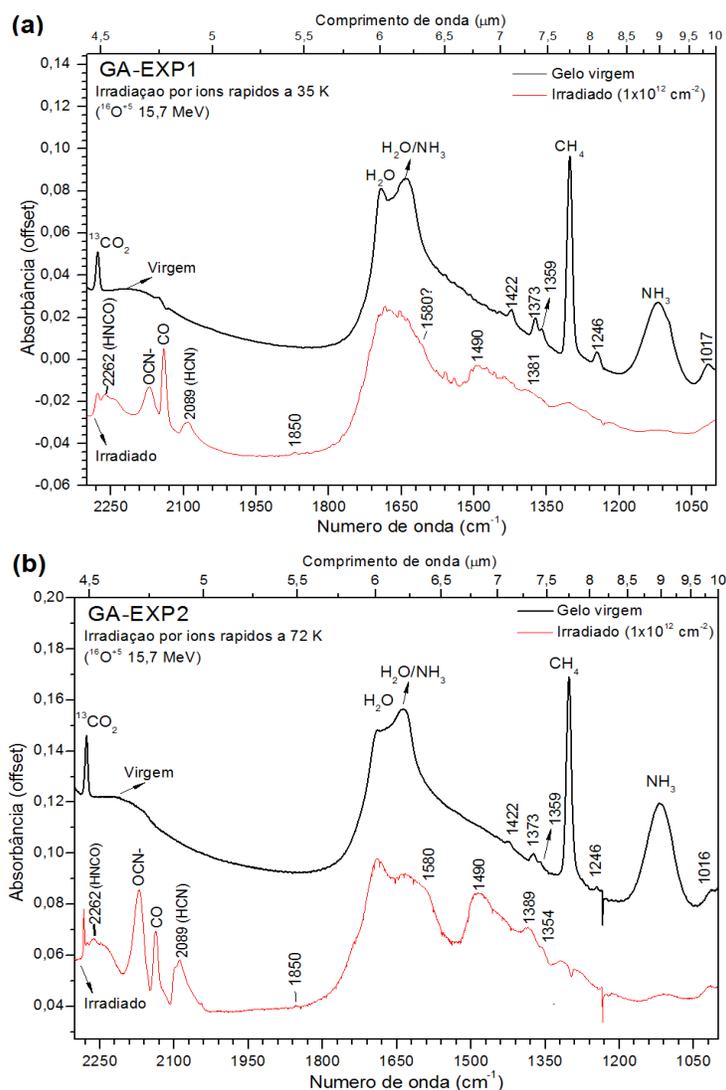
**Tabela 3.19:** Variação da densidade de coluna das moléculas pai antes (gelo virgem) e após a irradiação por íons de <sup>16</sup>O<sup>5+</sup> 15,8 MeV na fluência final de 10<sup>12</sup> íons cm<sup>-2</sup>. Os valores de força da banda utilizados nos cálculos foram apresentados na Tabela 3.1.

Molécula	Dens. de coluna inicial (x10 <sup>17</sup> moléculas cm <sup>-2</sup> )	Dens. de coluna final (x10 <sup>17</sup> moléculas cm <sup>-2</sup> )	% de moléculas destruídas
<b>GA-EXP1 (irradiado a 35 K)</b>			
H <sub>2</sub> O	15,2 ± 3	16,3 ± 3	NA*
CO <sub>2</sub>	5,3 ± 1	2,3 ± 0,4	60%
CH <sub>4</sub>	4,8 ± 0,9	0,14 ± 0,03	99%
NH <sub>3</sub>	3,7 ± 0,7	0,28 ± 0,05	99%
<b>GA-EXP2 (irradiado a 72 K)</b>			
H <sub>2</sub> O	15,3 ± 3	15,0 ± 3	0,2%
CO <sub>2</sub>	5,3 ± 1	2,4 ± 1	50%
CH <sub>4</sub>	4,2 ± 0,9	0,30 ± 0,06	92%
NH <sub>3</sub>	3,9 ± 0,7	0,16 ± 0,03	99%

\*Devido ao fato de que a área da banda da água aumentou em função do tempo, não é factível o cálculo do percentual de moléculas destruídas.

Considerando que a duração de cada experimento foi de cerca de 1,4x10<sup>4</sup> segundos, e que a pressão no interior da câmara durante o experimento era de cerca de 2x10<sup>-8</sup> mbar, calculamos que aproximadamente 9,4x10<sup>4</sup> monocamadas de gases atmosféricos foram depositadas sobre a amostra, pois em crio temperaturas, é válido afirmar que 1 monocamada gruda no gelo à cada segundo à pressão de 3x10<sup>-6</sup> mbar para a maioria das moléculas. Comparando-se o presente experimento com os realizados com outros agentes ionizantes, a temperatura da amostra não proporcionou mudanças significativa na evolução química da amostra durante o processamento do gelo pela radiação. Observamos nesse caso que uma a produção de espécies filhas foi ligeiramente maior na amostra irradiada a 72 K em comparação com a amostra irradiada a 35 K.

A Figura 3.26 compara os espectros das amostras irradiadas e não irradiadas nos experimentos feitos no GANIL, na região entre 2300 e 1000  $\text{cm}^{-1}$  do espectro de infravermelho, que é a região na qual mais espécies filhas são notadas no espectro das amostras após a irradiação. Na Figura citada, é possível notar a intensa destruição das bandas do  $\text{CH}_4$  e do  $\text{NH}_3$ , como consequência da forma com que os íons rápidos interagem com a matéria, causando profunda alteração na estrutura da amostra irradiada. A tentativa de atribuição das novas bandas detectadas do espectro de infravermelho, ao final dos experimentos GA-EXP1 e GA-EXP2, é mostrada na Tabela 3.20.



**Figura 3.26:** Espectro antes e depois do bombardeamento por íons rápidos no GANIL . A linha grossa (preta) mostra o espectro virgem, e a linha fina (vermelha) mostra o espectro na última fluência de irradiação.

**Tabela 3.20:** Lista das espécies identificadas na amostra após o bombardeamento por íons rápidos nos experimentos realizados no GANIL.

Posição		Atribuição	Modo vibracional	Referência da atribuição
cm <sup>-1</sup>	μm			
3599	2,78	álcool e/ ou amina	estiramento O-H e/ou N-H	Socrates (2001)
2262	4,42	HNCO	estiramento N-H	Bondybey et al. (1982)
2170	4,61	OCN <sup>-</sup>	estiramento C-N	Moore et al. (1983)
2140	4,67	CO	estiramento C-O	d'Hendecourt et al. (1986-III)
2089	4,78	HCN	estiramento C-O	Socrates (2001)
1850	5,40	HCO	estiramento C-O	d'Hendecourt et al. (1986-III)
1580	6,33	HCOO <sup>-</sup>	estiramento C-O	Park & Woon (2006)
1484	6,74	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> e/ou H <sub>2</sub> CO	deformação N-H e/ou H-C-H tesoura	Park & Woon (2006)/ Moore & Hudson (1998)
1389	7,23	HCONH <sub>2</sub>	deformação C-H	Gerakines et al. (2004)
1354	7,39	-O-CH <sub>3</sub> e/ ou CH <sub>3</sub> COH	estiramento C-O	Schutte et al. (1993)

### 3.5.3 Cálculo das seções de choque de destruição das moléculas pai ( $\sigma_d$ ) e de formação das moléculas filhas ( $\sigma_f$ ) em experimentos com irradiação por íons rápidos

Para o cálculo da seção de choque de destruição ( $\sigma_d$ ) das moléculas em um gelo irradiado por um feixe de íons rápidos e pesados, de Barros et al. (2011) propõem que o ajuste dos pontos experimentais seja feito por um sistema de equações diferenciais:

$$\frac{dN_i}{dF} = \sum_{j \neq i} \sigma_{f(i,j)} N_j + L_i - \sigma_{d,i} N_i - Y_i \quad (3.20),$$

onde  $j$  e  $i$  são duas espécies moleculares distintas,  $L$  e  $Y$  representam a taxa de *layering* e de *sputtering*, respectivamente,  $N$  é a densidade de coluna, e  $\sigma$  é a seção de choque (de destruição ou de formação, dependendo do caso). Devido à natureza dos experimentos feitos com irradiação por íons rápidos, é preciso considerar efeitos físico-químicos tais como o *sputtering*, e a destruição das próprias espécies filho, por exemplo. Conforme discutido na seção 3.1.3, tais efeitos não são significativos nos experimentos com irradiação por fótons e elétrons, e por isso não são levados em conta pela Eq. 3.18, usada para o cálculo da seção de choque de destruição e de formação das moléculas das amostras

irradiadas por fótons e por elétrons. Por este motivo é necessário o uso da Eq. (3.20) na análise das amostras estudadas no GANIL. A Equação (3.20), porém, não possui solução trivial, ainda mais se considerarmos uma mistura como a usada em nossos experimentos, na qual uma espécie filho pode ter mais de uma espécie pai, ou ainda espécies filhas de segunda geração, as quais não se detecta os produtos intermediários. Além disso, a Eq. (3.20) requer o cálculo da densidade de coluna das moléculas envolvidas, o que nem sempre é possível de ser feito para algumas espécies filho, devido ao fato de desconhecermos os valores de força da banda de algumas moléculas.

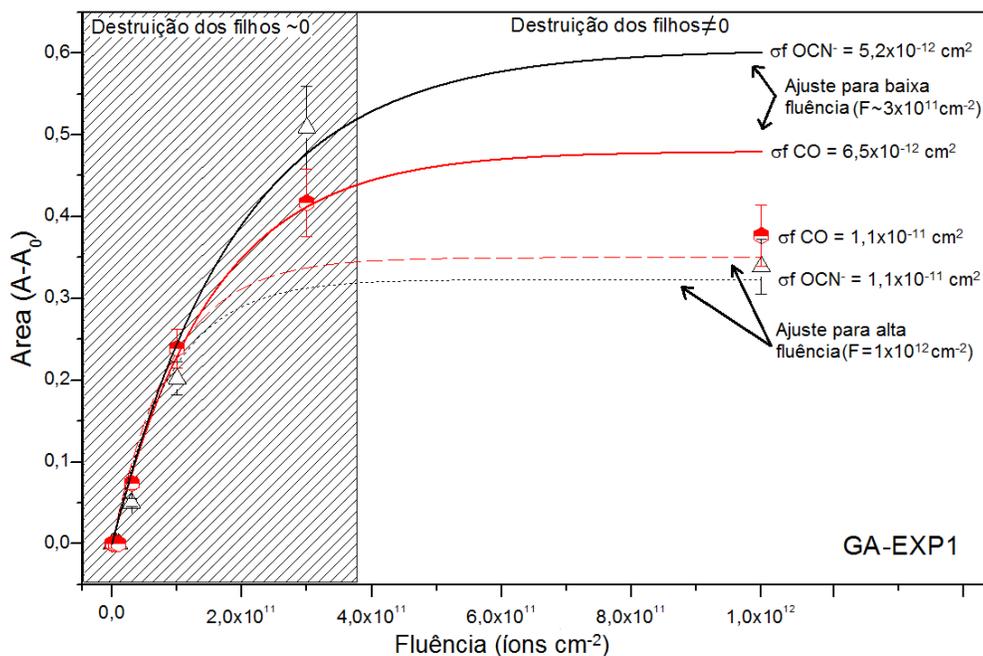
Contudo, podemos assumir a hipótese de que o *layering* ( $L$ ) de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e o  $\text{NH}_3$  é próximo de zero, uma vez que a concentração dessas moléculas é baixa na atmosfera da câmara. Assumimos também que o *layering* de água na amostra cria uma espécie de “escudo”, que reduz o *sputtering* ( $Y$ ) das outras moléculas (um fenômeno conhecido como “*shielding*”). Com isso podemos chegar à uma versão simplificada da Eq. (3.20), com  $Y = 0$  e  $L = 0$  (de BARROS et al. 2011):

$$N(F) = (N_0 - N_\infty) \exp(-\sigma_d F) + N_\infty \quad (3.21),$$

onde  $N_0$  e  $N_\infty$  são a densidade de coluna da espécie pai no início e no fim do experimento (fluência máxima), respectivamente. A Eq. (3.21) foi usada para o cálculo das seções de choque de destruição das espécies pai  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{NH}_3$ , apesar dos dados mostrados na Tabela 3.19 indicarem que o *layering* de  $\text{CO}_2$  não é zero. Isso implicaria em uma incerteza maior no valor de  $\sigma_d$  calculado para essa molécula.

Para as espécies filhas, o cálculo das seções de choque de formação ( $\sigma_f$ ) também poderia ser feito pela Eq. (3.21), porém, nem todos os parâmetros necessários são conhecidos. Citamos como exemplo o fato de desconhecermos quais espécies pai participam exatamente na produção de certa filha. Contudo, para baixas fluências, a variação na densidade de coluna das espécies filhas nos experimentos feitos com irradiação por íons rápidos não difere da dos experimentos feitos com irradiação por elétrons ou por fótons, o que permitiria que a Eq. (3.18) fosse empregada no cálculo da seção de que formação das filhas, desde que apenas os pontos experimentais fossem considerados, pois estariam satisfeitas as condições discutidas na Seção 3.1.3 (*sputtering* tendendo a zero, e produção de espécies pai a partir das filhas também tendendo a zero). A Figura 3.27 mostra

os ajustes dos pontos experimentais feitos com a Eq. (3.18) para baixas e altas fluências. Para o ajuste de baixas fluências, todos os pontos experimentais obtidos com fluência acima de  $3 \times 10^{11}$  íons  $\text{cm}^{-2}$  foram ignorados. Já para o ajuste de altas fluências, todos os pontos experimentais foram considerados.



**Figura 3.27:** ajuste dos pontos experimentais do experimento GA-EXP1 para as principais espécies filhas (CO e OCN), usando a Eq. (3.18), para cálculo das seções de choque de formação das espécies filhas, considerando somente baixa fluência (linhas contínuas), e considerando a fluência final do experimento (linha tracejada e linha pontilhada). É fácil notar que em fluências acima de  $3 \times 10^{11}$  íons  $\text{cm}^{-2}$ , a densidade de coluna das espécies filhas diminui, mostrando que elas são destruídas de forma significativa após atingirem certa concentração na amostra.

Os resultados mostram que o ajuste para altas fluências resulta no valor de  $\sigma_f \sim 10^{-11}$   $\text{cm}^2$ , o que é superior à seção de choque de destruição das espécies pai, o que é fisicamente impossível. Já no ajuste considerando apenas baixas fluências, o  $\sigma_f$  calculado é da ordem de  $10^{-12}$   $\text{cm}^2$ , um valor compatível com o esperado. No ajuste para baixas fluências, o somatório das seções de choque dos filhos é menor que a seção de choque de destruição dos pais, o que corrobora o resultado encontrado. Os valores das seções de choque de destruição e de formação calculados para os experimentos GA-EXP1 e GA-EXP2 são apresentados na Tabela 3.21.

**Tabela 3.21:** Seções de choque de destruição (espécies pai) e de formação (espécies filhas) obtidas pelo ajuste dos pontos experimentais usando equações exponenciais, para ambos os experimentos realizados no GANIL.

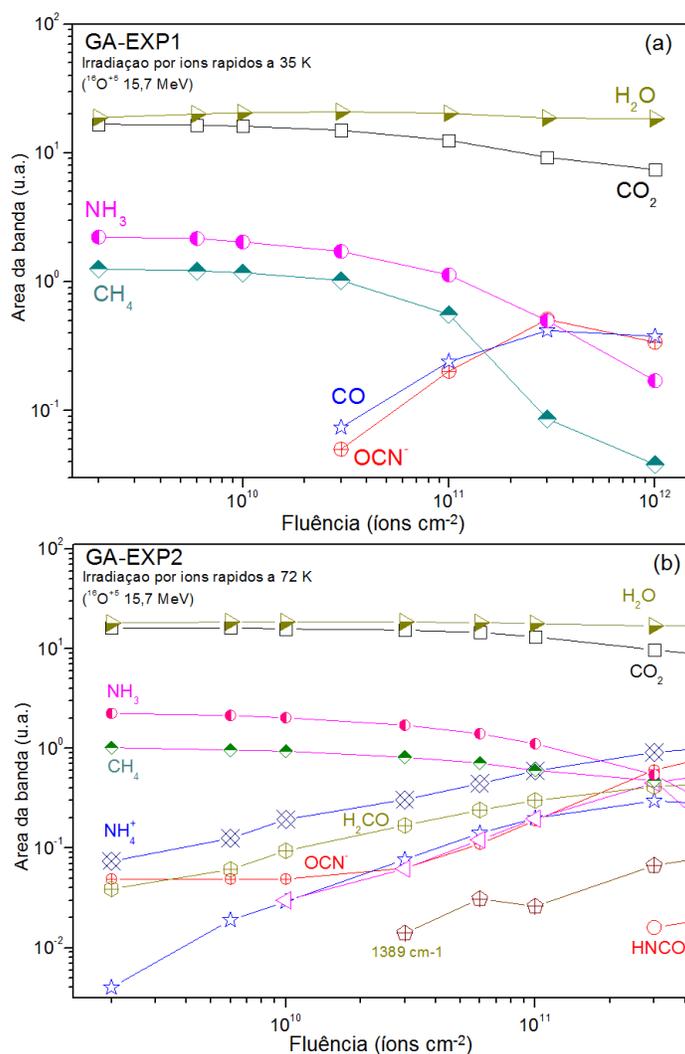
Molécula	Posição (cm <sup>-1</sup> )	Seção de choque ( $\sigma_{d,f}$ ) (destruição ou formação)
<b>Experimento GA-EXP1 (Irradiação a 35 K)</b>		
<b>Espécies Pai</b>		
CO <sub>2</sub>	2341	$(6,3 \pm 0,4) \times 10^{-12} \text{ cm}^2$
CH <sub>4</sub>	1303	$(8,3 \pm 0,4) \times 10^{-12} \text{ cm}^2$
NH <sub>3</sub>	1116	$(8,7 \pm 0,9) \times 10^{-12} \text{ cm}^2$
<b>Espécies filhas</b>		
CO	2140	$(3,3 \pm 0,9) \times 10^{-13} \text{ cm}^2$
OCN <sup>-</sup>	2170	$(1,1 \pm 0,3) \times 10^{-13} \text{ cm}^2$
<b>Experimento GA-EXP2 (Irradiação a 72 K)</b>		
<b>Espécies Pai</b>		
CO <sub>2</sub>	2341	$(5,2 \pm 0,5) \times 10^{-12} \text{ cm}^2$
CH <sub>4</sub>	1303	$(7,4 \pm 1,9) \times 10^{-12} \text{ cm}^2$
NH <sub>3</sub>	1116	$(9,5 \pm 1,1) \times 10^{-12} \text{ cm}^2$
<b>Espécies filhas</b>		
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1589	$(1,5 \pm 0,5) \times 10^{-13} \text{ cm}^2$
CO	2140	$(4,1 \pm 1,2) \times 10^{-13} \text{ cm}^2$
OCN <sup>-</sup>	2171	$(1,3 \pm 0,4) \times 10^{-13} \text{ cm}^2$
HCN	2089	$(1,3 \pm 0,4) \times 10^{-13} \text{ cm}^2$
H <sub>2</sub> CO	1495	$(1,5 \pm 0,5) \times 10^{-13} \text{ cm}^2$

A Figura 3.28 mostra a variação na área das bandas das moléculas detectadas na espectroscopia de infravermelho nos experimentos realizados no GANIL. Nesta Figura é possível notar como a variação na banda do H<sub>2</sub>O é pequena, tendendo a zero ao final dos experimentos.

### 3.5.4 Cálculo do tempo de meia-vida das moléculas pai devido ao bombardeamento por raios cósmicos Galácticos

A partir da determinação da seção de choque de destruição, e do fluxo de raios cósmicos na órbita de Encélado, é possível calcular o tempo de meia-vida das espécies pai no gelo usando a Eq. (3.19). De acordo com o trabalho de Shen et al. (2004), o fluxo integrado de raios cósmicos Galácticos de O, C e Fe, com energia entre 1 e 10<sup>5</sup> MeV/u, no Sistema Solar, é de aproximadamente  $2 \times 10^{-2} \text{ íons cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , como pode ser visto na Figura

3.29. Os tempos de meia-vida calculados para as moléculas pai nos experimentos feitos no GANIL são apresentados na Tabela 3.22.

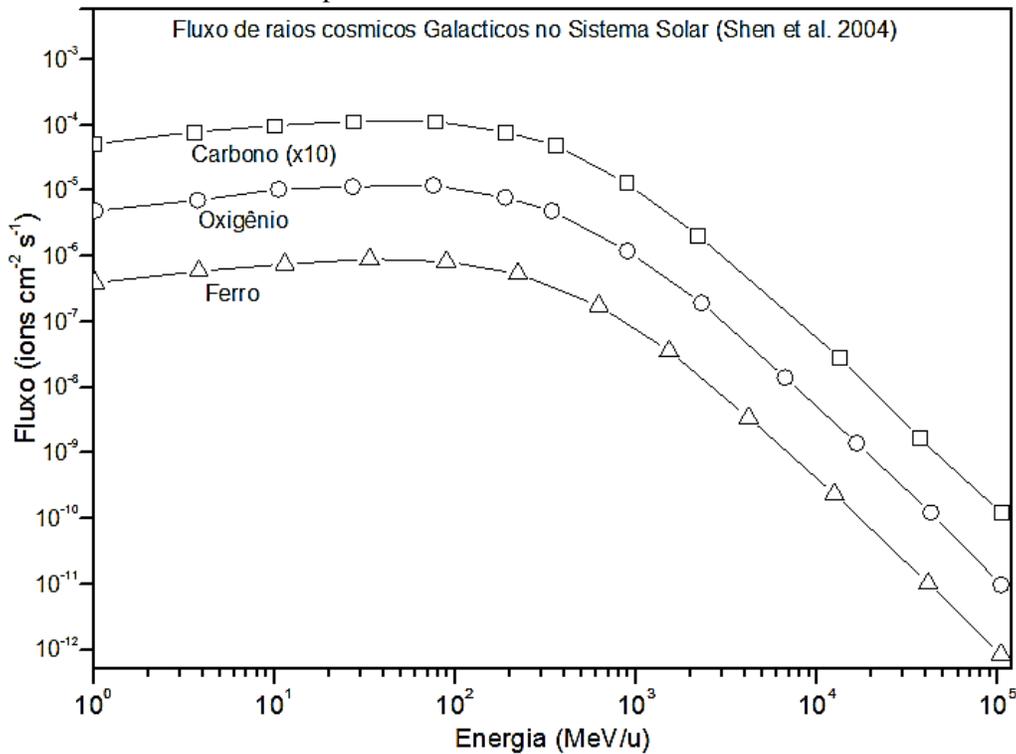


**Figura 3.28:** Variação da área das principais bandas identificadas nos experimentos GA-EXP1 e GA-EXP2, em função da fluência de irradiação. As espécies cuja área diminui com a fluência são moléculas pai, e as cuja área aumenta, são espécies filhas. Nesta Figura, u.a. refere-se à “unidades de área”

**Tabela 3.22:** Tempos de meia-vida calculados para as moléculas pai em função das seções de choque de destruição encontrados a partir dos experimentos feitos no GANIL. Conforme discutido anteriormente, não foi possível calcular os referidos valores para a molécula de água, devido a constante deposição de moléculas de H<sub>2</sub>O que estavam presas na parede da câmara.

Molécula	$k$ ( $\times 10^{-13} \text{ s}^{-1}$ )	$\tau_{1/2}$ ( $\times 10^{12} \text{ s}$ )	$\tau_{1/2}$ ( $\times 10^5 \text{ anos}$ )
<b>GA-EXP1 (irradiação a 35 K)</b>			
CH <sub>4</sub>	1,6	4,2	1,3
NH <sub>3</sub>	1,7	3,9	1,3
CO <sub>2</sub>	1,3	5,5	1,7
<b>GA-EXP2 (irradiação a 72 K)</b>			
CH <sub>4</sub>	1,5	4,7	1,5
NH <sub>3</sub>	1,9	3,6	1,2
CO <sub>2</sub>	1,0	6,6	2,1

**Figura 3.29:** Fluxo de raios cósmicos Galácticos de C, O, e Fe no Sistema Solar, com energia entre 1 e 10<sup>5</sup> MeV/u, adaptado de Shen et al. (2004). O fluxo integrado dos íons apresentados na figura é de aproximadamente  $2 \times 10^{-2} \text{ íons cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .



## CAPÍTULO 4

### DISCUSSÃO

#### 4.1 Principais resultados qualitativos

Considerando apenas a espectroscopia de infravermelho, e excluindo os experimentos com irradiação por fótons de baixa energia, verificamos que há poucas diferenças qualitativas nos resultados em função da temperatura de irradiação. Isso é válido pelo menos no intervalo de temperaturas utilizado em nosso trabalho, que variou entre ~5 K e 80 K. Já em termos de energia do agente ionizante, os resultados mostraram que os íons rápidos, similares a raios cósmicos, são os mais eficientes na destruição das moléculas no gelo, e que os elétrons de 5 keV são os mais eficientes na produção de moléculas filhas. Também concluímos que os resultados da irradiação por elétrons de 1 keV (OU-EXP1) produz resultados muito semelhantes à irradiação por raios-X moles (energia de até 2 keV) (LN-EXP2).

Nos experimentos HW-EXP4 e HW-EXP5, nos quais o gelo foi processado por fótons no UV (entre ~7 e 12 eV), não foi possível identificar nenhuma nova espécie no espectro de infravermelho, mesmo após dezenas de horas de irradiação, o que pode estar associado ao baixo fluxo da lâmpada empregada, ou as próprias características físico-químicas das amostras, que as tornam pouco sensíveis a radiação UV. Apesar disso, a espectrometria de massas por tempo de voo, que é mais sensível do que a espectroscopia de infravermelho, mostra que houve pequena produção de espécies filhas nos experimentos com irradiação por fótons UV de até 12 eV. (ver Figura 3.23 e Tabela 3.16).

A identificação de espécies filhas no experimento LN-EXP1, que usou fótons de alta energia (até 2 keV), também foi comprometida (ver Figura 3.8), devido ao ruído no espectro. Porém não é possível definir se a causa exata deste problema foi uma consequência da baixa abundância dessas moléculas no gelo, ou se é devido exclusivamente ao ruído devido à mudanças na composição da atmosfera da câmara. Normalmente, o espectro de “*background*”, que é feito antes da deposição do gelo, é responsável por eliminar a influência da atmosfera nos resultados, porém, em alguns casos,

quando há grande variação de fatores como temperatura, humidade do laboratório, o espectro de “background” não é suficiente para eliminar o ruído de forma satisfatória. Infelizmente, devido às restrições de tempo de máquina, não foi possível repetir o experimento LN-EXP1.

O maior aumento relativo na densidade de coluna de  $\text{OCN}^-$  e de CO ocorreu nos experimentos com irradiação por íons rápidos, feitos no GANIL. Além disso, apenas nesses experimentos houve detecção de HCN ( $2089\text{ cm}^{-2}$ ) e de HNCO ( $2262\text{ cm}^{-1}$ ). A produção do HNCO era prevista, pois essa molécula é uma espécie intermediária na produção do  $\text{OCN}^-$  e do  $\text{NH}_4^+$  (ver Seção 3.1.2), duas espécies facilmente detectadas em nossos experimentos. Porém, a razão pela qual o ácido isociânico (HNCO) e o cianeto de hidrogênio (HCN) foram produzidos apenas nos experimentos com irradiação por íons rápidos, não é clara. Não devemos descartar a hipótese de que isso seja, ao menos parcialmente, uma consequência da implantação de íons de oxigênio na amostra, que então participariam da síntese dessas moléculas. É interessante notar que, tanto o HCN, quanto o HNCO, apresentam ligação entre o carbono e o nitrogênio (tripla e dupla, respectivamente). Essa ligação não está presente em nenhuma molécula pai dos experimentos.

A relação completa das novas bandas detectadas na espectroscopia de infravermelho após a irradiação das amostras, considerando todos os experimentos realizados, é apresentada na Tabela 4.1. A atribuição das moléculas para cada nova banda foi feita com base nos critérios apresentados anteriormente no trabalho. A Tabela 4.1 mostra que o  $\text{OCN}^-$ , CO,  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{HCONH}_2$ , e  $\text{CH}_3\text{OH}$  foram detectados em todos os experimentos nos quais foi possível ver alguma molécula filha. Portanto, em observações espaciais feitas no infravermelho, essas seriam as espécies mais prováveis de serem detectadas devido à ação de fótons ionizantes, elétrons do vento solar, e raios cósmicos, na superfície de Encélado. Ainda com relação à Tabela 4.1, as colunas referentes aos experimentos HW-EXP4 e HW-EXP5 estão vazias porque não foi possível distinguir nenhuma espécie filha nestes experimentos.

A comparação entre as seções de choque de formação de vários experimentos é apresentada na Tabela 4.2. Pelos dados obtidos, podemos concluir que a seção de choque de formação das espécies filhas é, em geral, maior quando a amostra é irradiada em

temperaturas próximas à temperaturas do equador de Encélado. Considerando ainda que o fluxo de agentes ionizantes (especialmente fótons e elétrons emitidos pelo Sol) é mais intenso na região do equador (devido ao ângulo da incidência da radiação), concluímos que é muito provável que a produção de espécies filhas, a partir das moléculas pai mais abundantes em Encélado, ocorre à uma taxa mais alta na região equatorial desta lua.

**Tabela 4.1:** Relação das novas bandas detectadas na espectroscopia de infravermelho, após a irradiação das amostras por elétrons, fótons, ou íons rápidos, conforme descrito no Capítulo 2 para cada experimento.

Banda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição	Detectada nos experimentos										
		OU-EXP1 (elétrons)	LN-EXP1 (raios X)	LN-EXP2 (raios X)	HW-EXP1 (elétrons)	HW-EXP2 (elétrons)	HW-EXP3 (elétrons)	HW-EXP4 (UV)	HW-EXP5 (UV)	GA-EXP1 (íons)	GA-EXP2 (íons)	
2262	HNCO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Sim	Sim
2170	OCN <sup>-</sup>	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	Sim	Sim	
2140	CO	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	Sim	Sim	
2089	HCN	-	-	-	-	-	-	-	-	Sim	Sim	
1850	HCO	-	-	-	Sim	Sim	Sim	-	-	Sim	Sim	
1580	HCOO <sup>-</sup>	Sim	ND*	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	Sim	Sim	
1500	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> e/ ou H <sub>2</sub> CO	Sim	ND*	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	Sim	Sim	
1480	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> e/ ou C <sub>m</sub> H <sub>n</sub>	Sim	ND*	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	-	-	
1380	HCONH <sub>2</sub>	Sim	ND*	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	Sim	Sim	
1352	CH <sub>3</sub> COH	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	-	Sim	
1250	HMT (?)	Sim	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1017	CH <sub>3</sub> OH	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	-	-	-	Sim	

(\*) Espécies produzidas, mas indistinguíveis no espectro devido ao ruído.

**Tabela 4.2:** Seções de choque de formação das espécies filhas, em todos os experimentos de simulação da superfície de Encélado nos quais elas foram calculadas. Para facilitar a leitura dos dados, as margens de erro não são apresentadas.

Banda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição	Seção de choque de formação ( $\sigma_f$ ) (x10 <sup>-16</sup> cm <sup>2</sup> )						
		OU-EXP1 (20 K)	LN-EXP1 (20 K)	LN-EXP2 (80 K)	HW-EXP2 (35 K)	HW-EXP3 (72 K)	GA-EXP1 (35 K)	GA-EXP2 (72 K)
2170	OCN <sup>-</sup>	0,09	0,002	0,008	1,1	2,6	1100	1300
2140	CO	0,1	0,002	0,02	9,2	25	3300	4100
2089	HCN	-	-	-	-	-	-	1300
1850	HCO	-	-	-	3,3	-	-	-
1580	HCOO <sup>-</sup>	-	-	-	2,4	12	-	-
1500	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> e/ ou H <sub>2</sub> CO	-	-	-	7,6	6,1	-	1500
1480	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> e/ ou C <sub>m</sub> H <sub>n</sub>	-	-	-	-	-	-	1500
1380	HCONH <sub>2</sub>	-	-	0,04	3,5	4,8	-	-
1017	CH <sub>3</sub> OH	-	0,001	0,03	9,8	1,2	-	-

A Tabela 4.2 também mostra que a seção de choque de formação aumenta com o aumento da energia do agente ionizante utilizado. Os menores valores são para irradiação por fótons (experimentos LN-EXP1 e LN-EXP2), e os maiores valores são para irradiação por íons rápidos (experimentos GA-EXP1 e GA-EXP2). Também há uma relação direta entre o aumento da temperatura e o aumento na diversidade de filhos produzidos (mais bandas aparecem em temperaturas mais altas), um resultado comentado anteriormente. Vale ressaltar que isso se aplica para os intervalos de energia e de temperatura empregados em nossos experimentos. Para temperaturas maiores, acima dos 100 K, resultados diferentes são esperados, pois há mudança na estrutura do gelo de água, de amorfo para cristalino. Além disso, a água começa a desorver de forma significativa a partir de 150 K em ambientes de ultra-alto vácuo, o que mudaria completamente a composição inicial do gelo. Os espectros de massa mostram que, ao desorver, a água leva consigo a maior parte das moléculas da amostra.

Uma comparação entre a Tabela 4.1, que lista todas as moléculas detectadas em nossos experimentos, com a Tabela 1.1, que apresenta a relação das moléculas originalmente detectadas em Encélado, mostra que apenas quatro espécies filhas, produzidas em nossos experimentos, estão na relação original de moléculas detectadas em Encélado pela missão Cassini (ver WAITE et al. 2009). As espécies em comum são o HCN, CO, H<sub>2</sub>CO e o CH<sub>3</sub>OH. Todas as outras moléculas apresentadas na Tabela 4.1 estão fora da relação mais atual de moléculas detectadas em Encélado. Além disso, a Tabela 1.1 mostra que, dentre a relação de moléculas detectadas em Encélado, há grande quantidade de hidrocarbonetos simples (fórmula geral C<sub>m</sub>H<sub>n</sub>). Considerando o fato de que o espectrômetro de massas (INMS) a bordo da Cassini foi projetado com objetivo principal de estudar a atmosfera de Titã<sup>8</sup> (KASPRZAK et al. 1996), cuja composição de fato contém grande quantidade de hidrocarbonetos, concluímos que a interpretação feita pelos autores responsáveis pela coleta dos dados originais do INMS foi influenciado por este fato, levando esses cientistas a atribuírem certos dados como sendo hidrocarbonetos, quando na verdade este trabalho mostra que é factível a possibilidade de que moléculas mais complexas estejam sendo produzidas em Encélado.

---

<sup>8</sup> Titã é a maior lua do planeta Saturno.

A Tabela 4.3 mostra algumas das espécies originalmente atribuídas à pluma de Encélado por Waite et al. (2009), e compara com moléculas detectadas neste trabalho que possuem a mesma massa. As massas moleculares 18, 29, 30, 45, e 46 Da, foram originalmente atribuídas ao H<sub>2</sub>O, à orgânicos contendo N<sub>2</sub> e/ ou C<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, orgânicos contendo C<sub>3</sub>, e ao C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, respectivamente. Contudo, se as atribuições das espécies produzidas em nossos experimentos pelo processamento do gelo estiverem corretas, isto significa que os dados originais da missão Cassini podem ser interpretados de forma diferente, alterando consideravelmente as conclusões. Por exemplo, a massa 18 Da pode ser igualmente devida ao NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. A massa 29 Da pode ser atribuída HCO, e a massa 45 Da pode ser devido ao HCONH<sub>2</sub>, e assim sucessivamente.

**Tabela 4.3:** Comparação entre as espécies detectadas no infravermelho neste trabalho com as espécies detectadas por espectrometria de massas pela missão Cassini.

Massa (Da)	Atribuição da literatura*	Espécies detectadas neste trabalho por FTIR com massa molecular similar
18	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O/ NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
27	Orgânicos contendo C <sub>2</sub>	HCN
29	Orgânicos contendo C <sub>2</sub>	HCO/ OCN <sup>-</sup>
30	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> CO
30≤m≤44	Orgânicos tipo C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	HCOO <sup>-</sup>
43	Orgânicos contendo C <sub>3</sub>	HNCO
44	Orgânicos contendo C <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COH
45	Orgânicos contendo C <sub>3</sub>	HCONH <sub>2</sub>
46	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	HCOO-

\*Waite et al. (2009), baseado em espectrometria de massas.

Com exceção da água, as moléculas listadas na última coluna da Tabela 4.4 não constam na lista de espécies detectadas em Encélado por qualquer método observacional, incluindo as observações da missão Cassini. Esses resultados reforçam a hipótese central deste trabalho, de que a química de Encélado pode ser mais complexa do que é possível saber por meio das técnicas observacionais atuais (e.g. WAITE et al. 2006; WAITE et al. 2009; SPENCER et al. 2009), e que estudos que simulam ambientes astrofísicos com o objetivo de estudar a evolução química desses lugares, são de fundamental importância para complementar a compreensão da comunidade científica sobre as informações obtidas por métodos observacionais, sejam eles baseados na Terra (e.g. telescópios ópticos e radiotelescópios), ou espaciais (e.g. satélites, telescópios espaciais, sondas).

Não foram feitos aqui experimentos com o intuito de simular o polo sul de Encélado, pois essa é a região mais geologicamente ativa de Encélado, e consequentemente, fatores como temperatura, composição, e estrutura morfológica do gelo da superfície estão em constante mudança, ou seja, os parâmetros físicos e químicos no polo sul não são tão bem definidos quanto no equador e no polo norte. Porém, não há impedimentos para que experimentos futuros sejam realizados com objetivo de simular essa região.

## 4.2 Principais resultados quantitativos

A Tabela 4.4 mostra as seções de choque de destruição ( $\sigma_d$ ) das moléculas pai nos experimentos indicados. Os valores de  $\sigma_d$  em geral crescem junto com o aumento da temperatura de irradiação, e também com a energia do agente ionizante empregado. Esse resultado era esperado, mas pôde ser quantificado pela primeira vez neste trabalho.

**Tabela 4.4:** seção de choque de destruição das espécies pai em alguns experimentos simulando o gelo da superfície de Encélado.

Experimento (temperatura)	Agente ionizante	Seção de choque de destruição ( $\times 10^{-17} \text{ cm}^2$ )			
		H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>
OU-EXP1 (20 K)	Elétrons 1 keV	0,06	0,12	0,23	0,34
LN-EXP1 (20 K)	Raios-X moles	-	0,18	0,14	0,15
LN-EXP2 (80 K)	Raios-X moles	-	0,23	0,10	0,15
HW-EXP1 (5,5 K)	Elétrons 5 keV	49	62	44	97
HW-EXP2 (35 K)	Elétrons 5 keV	91	59	45	49
HW-EXP3 (72 K)	Elétrons 5 keV	16	69	28	37
HW-EXP5 (72 K)	Fótons UVV	0,006	0,005	0,001	0,001
GA-EXP1 (35 K)	Íons rápidos	-	630000	830000	870000
GA-EXP2 (72 K)	Íons rápidos	-	520000	740000	950000

Comparando-se dois experimentos muito semelhantes, o OU-EXP1 e HW-EXP2, realizados empregando-se o bombardeamento da amostra por elétrons, percebeu-se que a seção de choque de destruição ( $\sigma_d$ ) da água é a menor dentre todas as espécies pai no OU-EXP1, mas é a maior no HW-EXP2. Como o parâmetro  $\sigma_d$  está relacionado com a taxa de variação da densidade de coluna com a fluência, acreditamos que uma possível co-deposição (ou *layering*) de água da atmosfera sobre o gelo, no experimento OU-EXP1, influenciaria o cálculo do valor do  $\sigma_d$ . Como o experimento HW-EXP2 foi feito sob condições de extremo ultra-alto vácuo ( $\sim 3 \times 10^{-11}$  mbar), o *layering* é muito menos

significativo. O mesmo fenômeno poderia afetar, ainda que em escala menor, o cálculo do  $\sigma_d$  do CO<sub>2</sub>.

Nos experimentos com irradiação por elétrons, a seção de choque de destruição do CH<sub>4</sub> diminui à medida que a temperatura de irradiação aumenta. Isso pode ser um efeito direto da temperatura, pois o CH<sub>4</sub> é a molécula pai que mais sofre desorção pelo aquecimento da amostra (ver Figura 3.7), pois uma menor concentração de CH<sub>4</sub> no gelo implica que aumenta a probabilidade da radiação incidente ser absorvida por outras moléculas.

Uma comparação entre os resultados do experimento HW-EXP2 (irradiação com elétrons de 5 keV a 35 K) com os do experimento OU-EXP1 (irradiação com elétrons de 1 keV a 20 K), permitiu observar que as seções de choque, tanto de destruição, quanto de formação, são muito maiores quando o gelo é irradiado com elétrons mais energéticos. O mesmo é verificado nos experimentos HW-EXP1 e HW-EXP3. Isso indica que a energia do feixe de elétrons é mais relevante do que a temperatura, tanto na destruição, quanto na produção de moléculas na superfície do gelo. A diferença nos resultados quantitativos (seções de choque de destruição e de formação, por exemplo) dos experimentos com irradiação por elétrons de 5 keV, chegam a ser até quinhentas vezes mais altos do que nos experimentos com irradiação por elétrons de 1 keV. Já a irradiação com íons rápidos produz resultados cinco ou seis ordens de grandeza maiores do que nos experimentos com irradiação por elétrons de 5 keV. Esses resultados se refletem no cálculo dos tempos de meia-vida das moléculas pai das amostras.

A Figura 4.1 apresenta uma compilação dos valores de meia-vida das moléculas pai, de acordo com que foi calculado nos capítulos anteriores do trabalho. Para melhor compreensão dessa, a Tabela 4.5 mostra os parâmetros físicos utilizados nos cálculos. Nos experimentos com irradiação por elétrons, foi considerado o fluxo integrado de elétrons com energia entre 1 e 5 keV na órbita de Saturno (adaptado de Paranicas et al. 2012); nos experimentos com irradiação por fótons UV e raios-X moles, foi considerado o fluxo integrado de fótons com energia entre 6 e 2000 eV (adaptado de Galand et al. 2009); e finalmente, nos experimentos com irradiação por íons rápidos, foi considerado o fluxo

integrado de raios cósmicos Galácticos com energia entre 1 e  $10^5$  MeV por nucleon (adaptado de Shen et al. 2004).

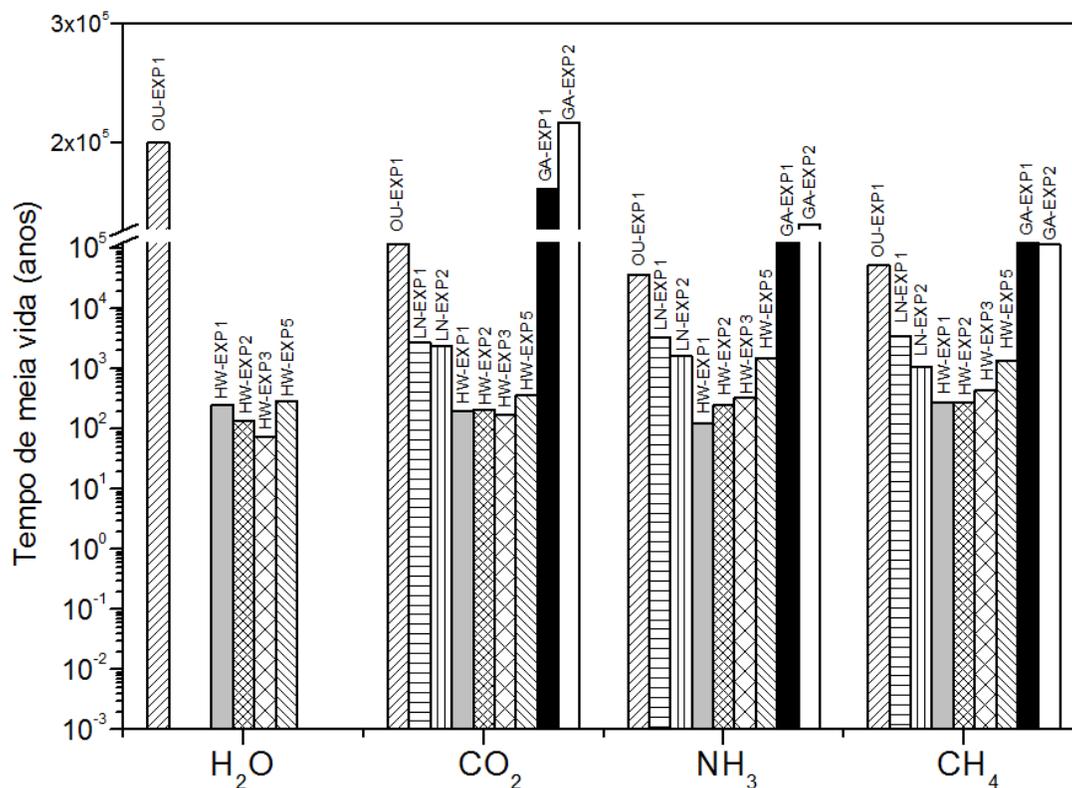
**Tabela 4.5:** Compilação dos tempos de meia-vida calculados nos capítulos anteriores do trabalho. A primeira coluna apresenta o nome do experimento, a segunda coluna apresenta o tipo de agente ionizante e a energia utilizada nos experimentos, a terceira coluna apresenta o fluxo do agente ionizante correspondente no Sistema Solar, e as últimas quatro colunas apresentam os tempos de meia-vida calculados para cada molécula pai. Nos cálculos, foram consideradas as seções de choque de destruição apresentadas na Tabela 4.4.

Experimento (temperatura)	Agente ionizante usado no experimento	Fluxo do agente ionizante no Sistema Solar (partículas $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ )	$\tau_{1/2}$ $\text{H}_2\text{O}$ (anos)	$\tau_{1/2}$ $\text{CO}_2$ (anos)	$\tau_{1/2}$ $\text{CH}_4$ (anos)	$\tau_{1/2}$ $\text{NH}_3$ (anos)
OU-EXP1 (20 K)	Elétrons 1 keV	$1,8 \times 10^5$ (elétrons)	$2 \times 10^5$	$1 \times 10^5$	$4,7 \times 10^4$	$6,4 \times 10^4$
LN-EXP1 (20 K)	Raios-X moles	$1 \times 10^8$ (fótons)	-	120	160	150
LN-EXP2 (80 K)	Raios-X moles		-	96	220	150
HW-EXP1 (5,5 K)	Elétrons 5 keV	$1,8 \times 10^5$ (elétrons)	250	200	280	130
HW-EXP2 (35 K)	Elétrons 5 keV		130	210	270	250
HW-EXP3 (72 K)	Elétrons 5 keV		760	180	440	330
GA-EXP1 (35 K)	Íons rápidos (15,8 MeV)	$2 \times 10^{-2}$ (raios cósmicos)	-	$1,7 \times 10^5$	$1,3 \times 10^5$	$1,3 \times 10^5$
GA-EXP2 (72 K)	Íons rápidos (15,8 MeV)		-	$2,1 \times 10^5$	$1,5 \times 10^5$	$1,2 \times 10^5$

Em geral, para os experimentos com irradiação por raios-X moles, os resultados mostram que o tempo de meia-vida das moléculas pai diminui conforme a temperatura de irradiação aumenta. Para os experimentos com irradiação por elétrons, a energia do feixe utilizado tem um forte efeito no tempo de meia-vida da molécula, uma vez que a diferença entre os resultados da irradiação por elétrons de 1 keV e de 5 keV é, em média, de três ordens de grandeza.

Em relação aos experimentos feitos no GANIL, nos quais se empregou o agente ionizante mais energético de todo o trabalho, e cujas moléculas pai apresentam os maiores valores de seção de choque de destruição dentre todos os experimentos feitos (ver Tabela

4.4), os tempos de meia-vida são comparáveis aos obtidos com a irradiação de elétrons bem menos energéticos. Isso se deve ao baixo fluxo de raios cósmicos na órbita de Encélado, se comparado com o fluxo de elétrons do vento solar e da magnetosfera de Saturno.



**Figura 4.1:** Comparação entre os tempos de meia-vida (em anos) nos diversos experimentos realizados.

### 4.3 Discussão dos resultados obtidos pela espectrometria de massas por tempo de voo (TOF-MS)

Os dados com a espectrometria de massas por tempo de voo (TOF-MS) complementam os resultados deste trabalho. A espectrometria de massas é muito mais sensível do que a espectroscopia de infravermelho, além de ser capaz de detectar uma variedade maior de moléculas, mesmo que elas sejam produzidas em baixíssima abundância na amostra. Conforme descrito na Seção 3.2 deste trabalho, os espectros de TOF-MS foram coletados em quatro diferentes experimentos.

O experimento “Blank”, no qual o gelo foi formado à ~5 K, e em seguida foi lentamente aquecido até 320 K, sem ser irradiado, mostrou que não há produção de

espécies novas na amostra devido apenas ao seu aquecimento. Este resultado se aplica diretamente à Encélado, mostrando que não devem existir transformações químicas significativas em regiões que não estejam expostas à ação de agentes ionizantes. Essas regiões incluem o interior de crateras e fendas. Já a produção de novas moléculas no gelo irradiado por fótons UV de baixa energia (até ~12 eV) é consideravelmente pequena se comparada com os outros experimentos, conforme mostrado anteriormente na Figura 3.23. Considerando que o fluxo de fótons solares diminui com o aumento da latitude para um corpo que tenha o eixo de rotação transversal ao plano eclíptica, concluímos que transformações químicas devidas exclusivamente à fótons UV e UVV são relevantes apenas em regiões próximas ao equador de Encélado.

A análise dos espectros de massa após a irradiação por elétrons (mostrados nas Figuras 3.21 e 3.22), indica que elétrons são muito mais eficientes do que fótons UV e UVV na transformação química do gelo, pois eles produzem uma quantidade maior de filhos, não apenas no espectro de massa, mas no de infravermelho também. Se considerarmos que a superfície de Encélado é bombardeada por elétrons tanto na região equatorial (devido ao vento solar), quanto nas regiões polares (devido à magnetosfera de Saturno), concluímos que o papel dos elétrons no enriquecimento químico de Encélado é fundamental.

Adicionalmente, como foi mostrado na Figura 3.24, nosso trabalho detectou a presença de moléculas com massa acima do limite de detecção da Cassini, que é de 80 Da. Entre as espécies detectadas, destacamos a presença das massas 75 Th, 89 Th, 115 Th e 117 Th, que podem corresponder aos aminoácidos glicina, alanina, prolina e valina, respectivamente. Infelizmente, devido às limitações experimentais, não é possível confirmar se essas espécies foram realmente produzidas em nossos experimentos. Futuros trabalhos, envolvendo o uso de técnicas mais poderosas, como a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas, poderão responder à essa e outras questões deixadas em aberto por essa pesquisa.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES

Projetos de exploração espacial que contribuíram imensamente para a nossa melhor compreensão do Universo, como as sondas Voyager 1 e 2, o telescópio espacial Hubble, a missão Cassini-Huygens, entre tantos outros, são incrivelmente complexos e dispendiosos, e sua execução está restrita aos poucos países tecnológica e economicamente desenvolvidos o suficiente. Simulações feitas em laboratório, no entanto, representam um desafio tecnológico e econômico muito menor, e podem produzir resultados que ajudam a prever, interpretar, e compreender, os dados coletados em missões espaciais. É claro que uma técnica não substitui a outra, mas não há dúvidas de que elas se complementam.

Neste trabalho realizamos a simulação, em laboratório, de um gelo análogo ao que pode ser encontrado em certas regiões da superfície da lua Encélado. Este gelo foi exposto à radiação ionizante, de forma análoga a que ocorre na lua estudada. Foram feitos experimentos em quatro laboratórios diferentes, em quatro diferentes países (Brasil, Estados Unidos, Reino Unido e França), que resultaram em cerca de três mil espectros de infravermelho, de massa, e de Raman (não mostrado aqui nesse texto).

As moléculas “pai” (espécies químicas iniciais na amostra não irradiada) usadas em nossos experimentos representam, essencialmente as moléculas mais abundantes em Encélado, de acordo com medições *in situ*. E mesmo moléculas que não estavam na mistura inicial do gelo virgem em nossos experimentos, mas que foram detectadas na pluma de Encélado, tais como CO, CH<sub>3</sub>OH e H<sub>2</sub>CO, acabaram sendo produzidas após a irradiação das nossas amostras. Isto indica que a mistura utilizada neste trabalho para simular o gelo da superfície de Encélado, é aceitável.

Os resultados mostram que é muito provável que espécies moleculares ainda não detectadas em Encélado, como o OCN<sup>-</sup>, HCONH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>CO (ânion cianato, formamida e formaldeído, respectivamente), estejam presentes no gelo que cobre a superfície de Encélado.

Este trabalho tem ainda implicações no estudo da evolução química do nosso sistema planetário desde a sua formação, pois as moléculas pai usadas nos experimentos aqui apresentados ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{NH}_3$ ), são algumas das espécies comumente detectadas em sistemas planetários em formação (e.g. ÖBERG et al. 2010; van BROEKHUIZEN et al. 2005; BERNSTEIN et al. 1995).

As espécies mais rapidamente produzidas em nossos experimentos são o CO e o OCN<sup>-</sup>. Não é coincidência o fato de que essas são algumas das moléculas mais abundantes em diversos ambientes astrofísicos (e.g. TIELENS & HAGEN, 1982). Além dessas, o  $\text{NH}_4^+$  e o  $\text{CH}_3\text{OH}$  também foram abundantemente detectados. Em consequência disso, concluímos que as moléculas CO, OCN<sup>-</sup>,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{CH}_3\text{OH}$ , podem ser usadas como marcadores da presença  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  e  $\text{CH}_4$  em ambientes astrofísicos sob influência de agentes ionizantes.

Mostramos também que o simples fornecimento de energia térmica às amostras estudadas (aquecimento) não produz transformações químicas detectáveis. Isso nos leva a concluir que a incidência de radiação ionizante é uma condição *sine qua non* no enriquecimento químico de Encélado. A investigação apresentada neste trabalho não pode ser considerada como completa e finalizada. Novos estudos são necessários, e deverão ser conduzidos no futuro. As principais questões aqui não respondidas referem-se à atribuição de algumas espécies químicas produzidas após a irradiação do gelo. Futuros experimentos, fazendo uso de técnicas complementares, como cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), e ressonância nuclear magnética (NMR), entre outras, podem ajudar a interpretar os resultados, fornecendo novas respostas à questões que foram deixadas em aberto neste trabalho. Além do uso de técnicas complementares de análise, também seria oportuno fazer um estudo no qual a amostra fosse irradiada simultaneamente por múltiplos agentes ionizantes (por exemplo, elétrons e fótons UV), como efetivamente ocorre nos ambientes astrofísicos. Além disso, a repetição dos experimentos envolvendo o uso de isótopos de carbono, oxigênio e hidrogênio, ajudará a determinar quais moléculas pai participam na produção de certas espécies filhas, algo que não pôde ser abordado aqui.

A irradiação de gelos que simulam ambientes espaciais certamente não é algo novo na ciência, e mesmo a irradiação de misturas complexas, similares as que foram feitas neste

trabalho, já foram reportadas na literatura (e.g. BROEKHUIZEN et al. 2005; ÖBERG et al. 2010; Bernstein et al. 1995; d’HENDENCOURT et al. 1986), porém, até onde sabemos, ainda não há na literatura estudos publicados com objetivo específico de simular a superfície de Encélado. Em parte, isso pode ser justificado devido à complexidade envolvida na análise dos resultados obtidos, como foi visto no presente trabalho.

Nosso estudo também mostra quais processos obtêm mais êxito no aumento da complexidade química em um ambiente análogo ao de Encélado: a radiação UV é a que induz menos transformações no gelo, seguida por raios-X. A irradiação por elétrons de 5 keV produz mais espécies filhas do que a irradiação por elétrons de 1 keV, e o uso de íons análogos a raios cósmicos gera enorme dissociação das moléculas na amostra, gerando espécies que não foram detectadas em nenhum dos outros experimentos aqui apresentados. Em relação à temperatura, não há dúvida de que o aumento da complexidade do gelo é maior em temperaturas equatoriais em comparação com as temperaturas do polo norte, mas essa diferença não é drástica.

Finalmente, acreditamos que trabalhos como este, que estudam a evolução química de certos ambientes extraterrestres, estão de alguma forma ligados com o estudo do surgimento da vida no Universo, pois, ainda que a definição de “vida” esteja longe de ser consenso entre os cientistas (BENNER, 2014), sabe-se que a vida, da forma como a conhecemos, não existiria sem a presença de algumas espécies químicas essenciais, incluindo a água e algumas espécies orgânicas.

A definição dos processos que levaram ao surgimento da vida no planeta Terra também é uma questão em aberto para a ciência, mas duas hipóteses principais são geralmente consideradas, uma de que a vida teria origem endógena, e a outra, exógena. A teoria da origem endógena da vida defende que a Terra primitiva reunia as condições químicas e físicas necessárias para o surgimento da vida, e que esta surgiria como consequência do aumento da complexidade das moléculas disponíveis na atmosfera e nos mares. O aumento da complexidade ocorreria através de reações químicas, promovidas por fontes externas de energia, como descargas elétricas (raios) e radiação UV (e.g. OPARIN, 1938; MILLER, 1953; MILLER & UREY, 1959). Já a teoria da origem exógena da vida, também chamada de teoria da panspermia, defende que a vida tenha surgido em um

ambiente fora da Terra, sob condições “ideais” e não necessariamente conhecidas, e que teria sido trazida para nosso planeta por agentes externos, como cometas e/ou meteoritos (e.g. ARRHENIUS, 1908; WICKRAMASINGHE, 2010). As duas hipóteses não são mutualmente excludentes, e cada uma apresenta suas próprias vantagens e desvantagens, certezas e dúvidas, e não é da natureza deste trabalho discorrer especificamente sobre este assunto. Porém, podemos dizer que as conclusões à que chegamos estão de acordo com ambas às teorias, pois mostramos que moléculas complexas, incluindo prebióticas, podem ser formadas a partir de moléculas simples, devido à entrega de energia ao sistema (o que, de certa forma, está em concordância com os experimentos de Miller-Urey), e que isso pode ocorrer mesmo em ambientes fora do planeta Terra (assim como prega a panspermia).

Curiosamente, os registros históricos dizem que a origem do conceito de panspermia remonta ao filósofo Anaxágoras de Clazômenas<sup>9</sup>, que viveu na Grécia antiga, assim como viveram os homens e mulheres que deram origem e vida ao mito do filho de Gaia e Urano, o Gigante Encélado.

---

<sup>9</sup> <http://en.wikipedia.org/wiki/Anaxagoras>

## Referências bibliográficas

- ABRAMOV, O.; SPENCER, J. R. Endogenic heat from Enceladus' south polar fractures: New observations, and models of conductive surface heating. **Icarus**, 199, pp. 189-196 (2009).
- ALLAMANDOLA, L.J., SANDFORD, S.A., VALERO, G.J. Photochemical and thermal evolution of interstellar/ precometary ice analogs. **Icarus**, 76, 225-252 (1988).
- BĚHOUNKOVÁ, MARIE; TOBIE, GABRIEL; CHOBLET, GAËL; ČADEK, ONDŘEJ. Tidally-induced melting events as the origin of south-pole activity on Enceladus. **Icarus**, 219, Issue 2, p. 655-664 (2012)
- BENNER, S. A. Paradoxes in the Origin of Life. **Origins of Life and Evolution of Biospheres**, 45 (2015).
- BERGANTINI, A., PILLING, S., ROTHARD, H., BODUCH, P., & ANDRADE, D. P. P. Processing of formic acid-containing ice by heavy and energetic cosmic ray analogues. **Mont. Not. of the Royal Astron. Soc.**, 437, Issue 3, p.2720-2727 (2014a).
- BERGANTINI, A., PILLING, S., NAIR, B.G., MASON, N.J., FRASER, H.J. Processing of analogues of plume fallout in cold regions of Enceladus by energetic electrons. **Astronomy & Astrophysics**, 570, A120 (2014b).
- BERKOWITZ, J.; ELLISON, G.B.; GUTMAN, D., Three methods to measure RH bond energies, **J. Phys. Chem.**, 98, 2744, (1994).
- BERKOWITZ, J.; GREENE, J.P.; CHO, H.; RUSCIC, B., The ionization potentials of CH<sub>4</sub> and CD<sub>4</sub>, **J. Chem. Phys.**, 86, 674 (1987).
- BERNSTEIN, M. P., SANDFORD, S. A., ALLAMANDOLA, L. J., CHANG, S., & SCHARBERG, M. A. Organic compounds produced by photolysis of realistic interstellar and cometary ice analogs containing methanol. **The Astrophysical Journal**, 454, pp. 454-327, (1995).
- BONDYBEY, V.E.; ENGLISH, J.H.; MATHEWS, C.W.; CONTOLINI, R.J., Infrared spectra and isomerization of CHNO species in rare gas matrices, **J. Mol. Spectrosc.**, 92, 2, p. 431 (1982).
- BOSSA, J. B.; THEULE, P.; DUVERNAY, F.; CHIAVASSA, T. NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH Thermal Formation in Interstellar Ices Contribution to the 5-8 μm Region Toward Embedded Protostars. **The Astrophysical Journal**, 707, Issue 2, pp. 1524-1532 (2009).
- BROWN, ROBERT H.; CLARK, ROGER N.; BURATTI, BONNIE J.; CRUIKSHANK, DALE P. et al. Composition and Physical Properties of Enceladus' Surface. **Science**, Volume 311, Issue 5766, pp. 1425-1428 (2006).

BROWN, W.L., LANZEROTTI, L. J., POATE, J. M., AUGUSTYNIAK, W. M. "Sputtering" of Ice by MeV Light Ions. **Phys. Rev. Lett.** 40, 1027 (1978).

COOPER, JOHN F.; COOPER, PAUL D.; SITTNER, EDWARD C.; STURNER, STEVEN J.; RYMER, ABIGAIL M. Old Faithful model for radiolytic gas-driven cryovolcanism at Enceladus. **Planetary and Space Science**, 57, Issue 13, p. 1607-1620 (2009).

COTTIN, H.; MOORE, M. H.; BÉNILAN, Y. Photodestruction of relevant interstellar molecules in ice mixtures. *The Astrophysical Journal*, 590, pp. 874-881, (2003).

de BARROS, A. L. F.; BORDALO, V.; SEPERUELO DUARTE, E.; DA SILVEIRA, E. F.; DOMARACKA, A.; ROTHARD, H.; BODUCH, P. Cosmic ray impact on astrophysical ices: laboratory studies on heavy ion irradiation of methane. **Astronomy & Astrophysics**, 531, id.A160, 9 pp (2011).

DETRAZ, C. Nuclear collisions at intermediate energies: achievements and prospects of GANIL. **Nature**, 315, pp. 291-294 (1985).

d'HENDECOURT, L. B.; ALLAMANDOLA, L. J.; GREENBERG, J. M. Time dependent chemistry in dense molecular clouds. I - Grain surface reactions, gas/grain interactions and infrared spectroscopy. **Astronomy and Astrophysics** 152, no. 1, (1985), p. 130-150.

d'HENDECOURT, L. B.; ALLAMANDOLA, L. J.; GRIM, R. J. A.; GREENBERG, J. M. Time-dependent chemistry in dense molecular clouds. II - Ultraviolet photoprocessing and infrared spectroscopy of grain mantles. **Astronomy and Astrophysics**, 158, no. 1-2, (1986a), p. 119-134.

d'HENDECOURT, L. B.; ALLAMANDOLA. Time dependent chemistry in dense molecular clouds. III - Infrared band cross sections of molecules in the solid state at 10 K. **Astronomy and Astrophysics Supplement Series** (ISSN 0365-0138), vol. 64, no. 3, June (1986b), p. 453-467.

Drouin D.; Couture A. R.; Joly D.; Tastet X.; Aimez V.; Gauvin R. CASINO V2.42—A Fast and Easy-to-use Modeling Tool for Scanning Electron Microscopy and Microanalysis Users. **Scanning** 29, 92–101 (2007).

GALAND, M.; MOORE, L.; CHARNAY, B.; MUELLER-WODARG, I.; MENDILLO, M. Solar primary and secondary ionization at Saturn. **Journal of Geophysical Research**, 114, Issue A6, CiteID A06313 (2009).

GAUTIER, D.; IP, W. H. Project Cassini: a Saturn Orbiter/ Titan Probe Mission Proposal. **Origins of Life and Evolution of Biospheres**, 14, Issue 1-4, pp. 801-807 (1984).

GERAKINES, P. A., MOORE, M. H., & HUDSON, R. L. Ultraviolet photolysis and proton irradiation of astrophysical ice analogs containing hydrogen cyanide. **Icarus**, 170, Issue 1, p. 202-213, (2004).

GERAKINES, P. A., SCHUTTE, W. A., & EHRENFREUND, P. Ultraviolet processing of interstellar ice analogs. **Astronomy & Astrophysics**, 312, pp. 289-305 (1996).

GIBB, E. L.; WHITTET, D. C. B.; BOOGERT, A. C. A.; TIELENS, A. G. G. M. Interstellar Ice: The Infrared Space Observatory Legacy. **The Astrophysical Journal Supplement Series**, 151, Issue 1, pp. 35-73, (2004).

GOLD, V. **Compendium of chemical terminology (IUPAC)**. Oxford: Blackwell Scientific, (1987).

GUEYMARD, C. A. The sun's total and spectral irradiance for solar energy applications and solar radiation models. **Solar Energy**, vol. 76, issue 4, pp. 423-453 (2004).

GULLIKSON, E. M.; HENKE, B. L. X-ray-induced secondary-electron emission from solid xenon. **Physical Review B**. 39, 1, (1989).

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentals of Physics**. Wiley; 10th Edition, (2013).

HANSEN, C. J.; ESPOSITO, L. W.; STEWART, A. I. F.; MEINKE, B.; WALLIS, B.; COLWELL, J. E.; HENDRIX, A. R.; LARSEN, K.; PRYOR, W.; TIAN, F. Water vapour jets inside the plume of gas leaving Enceladus. **Nature**, 456, Issue 7221, pp. 477-479 (2008).

HANSEN, C. J.; WAITE, J. H.; BOLTON, S. J. **Titan in the Cassini-Huygens Extended Mission. Titan from Cassini-Huygens**. Brown, Robert H.; Lebreton, Jean-Pierre; Waite, J. Hunter (eds). Springer, p. 455 (2010)

HANSEN, CANDICE J.; ESPOSITO, L.; STEWART, A. I. F.; COLWELL, J.; HENDRIX, A.; PRYOR, W.; SHEMANSKY, D.; WEST, R. Enceladus' Water Vapor Plume. **Science**, 311, Issue 5766, pp. 1422-1425 (2006)

HERZBERG, G. The ionization potential of CH<sub>2</sub>. **Canadian Journal of Physics**, 39(10): 1511-1513, 10.1139/p61-179, (1961).

HOVINGTON, P.; DROUIN, D.; GAUVIN, R. CASINO: A New Monte Carlo Code in C Language for Electron Beam Interaction - Part I: Description of the Program. **Scanning**, 19, 1-14, (1997).

IESS, L, STEVENSON, D. J. , PARISI, M., HEMINGWAY, D, JACOBSON, R. A., LUNINE, J. I. The Gravity Field and Interior Structure of Enceladus. **Science** 344, 78 (2014);

JACOBSON, R. A.; ANTREASIAN, P. G.; BORDI, J. J.; CRIDDLE, K. E.; IONASESCU, R.; JONES, J. B.; MACKENZIE, R. A.. The Gravity Field of the Saturnian System from Satellite Observations and Spacecraft Tracking Data. **Astrophysical Journal**, 132, Issue 6, pp. 2520-2526 (2006).

JHEETA, S.; DOMARACKA, A.; PTASINSKA, S.; SIVARAMAN, B.; MASON, N. J. The irradiation of pure CH<sub>3</sub>OH and 1:1 mixture of NH<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub>OH ices at 30 K using low energy electrons. **Chem. Phys. Lett.**, 556, pp. 359-364, (2013).

JOHNSON, T. **Imaging Enceladus' Exotic South Polar Regions: Imaging Science Team Results**. American Geophysical Union, Fall Meeting (2005), abstract #P21F-03

JONES, B. M., BENNETT, C. J., & KAISER, R. I. Mechanistical Studies on the Production of Formamide (H<sub>2</sub>NCHO) within Interstellar Ice Analogs. **The Astrophysical Journal**, 734, Issue 2, article id. 78, 12 pp. (2011).

JONES, B. M., KAISER, R. I. Application of Reflectron Time-of-Flight Mass Spectroscopy in the Analysis of Astrophysically Relevant Ices Exposed to Ionization Radiation: Methane (CH<sub>4</sub>) and D<sub>4</sub>-Methane (CD<sub>4</sub>) as a Case Study. **J. Phys. Chem. Lett.**, 4, pp. 1965–1971, (2013).

JONES, G. H.; ROUSSOS, E.; KRUPP, N.; PARANICAS, C.; WOCH, J.; LAGG, A.; MITCHELL, D. G.; KRIMIGIS, S. M.; DOUGHERTY, M. K. Enceladus' Varying Imprint on the Magnetosphere of Saturn. **Science**, 311, Issue 5766, pp. 1412-1415 (2006).

KALTENEGGER, L. Absorption Cross Section. **Encyclopedia of Astrobiology**. Berlin: Springer Berlin Heidelberg. pp. 3-4, (2011).

KARGEL, J. S. Enceladus: Cosmic Gymnast, Volatile Miniworld. **Science**, 311, Issue 5766, pp. 1389-1391 (2006).

KASPRZAK, W.; NIEMANN, H.; HARPOLD, D.; RICHARDS, J.; MANNING, H.; PATRICK, E.; MAHAFFY, P. Cassini Orbiter Ion Neutral Mass Spectrometer Instrument. **Proc. Soc. Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE)**, 2803, 129-140, (1996).

KATTENHORN, S. Tectonics of Icy Moons: A Tale of Oceans and Orbital Dynamics. **EGU General Assembly 2010**, held 2-7 May, (2010), p. 1227.

KEPLER, S. O. ; SARAIVA, M.F.O. **Astronomia e Astrofisica**. 1. ed. Porto Alegre: Editora da Universidade/UFRGS, 2000. v. 1. 585 p.

KESSLER, M. F.; PHILLIPS, J. P.; GUYENNE, T. D. Galactic and extragalactic infrared spectroscopy. **Proc. of 26th ESLAB Symp.**, Toledo, Spain, 6-8 Dec. 1982.

KLINGER, J. A possible resurfacing mechanism for icy satellites. **Nature**, 299, Sept. 2, p. 41, (1982).

LIDE, D.R. **Ionization potentials of atoms and atomic ions**. Handbook of Chemistry and Physics. (editor: William M. Haynes). Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL. (1992).

LOCKYER, N., P.; VICKERMAN, J., C. Single photon and femtosecond multiphoton ionisation of the dipeptide valyl-valine. **International Journal of Mass Spectrometry**, 197, pp. 197–209, (2000).

MACIEL, W. J. **Astrofísica do Meio Interestelar**, São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2002.

MAGARITONDO, G. **Introduction to Synchrotron Radiation**. Oxford University Press, New York, pp 280 (1988).

MATSON, D. L.; CASTILLO, J. C.; LUNINE, J.; JOHNSON, T. V. Enceladus' plume: Compositional evidence for a hot interior. **Icarus**, 187, Issue 2, p. 569-573 (2007)

MAITY, S.; KAISER, R. I.; JONES, B. M. Formation of Ketene (H<sub>2</sub>CCO) in Interstellar Analogous Methane (CH<sub>4</sub>)-Carbon Monoxide (CO) Ices: A Combined F<sub>tir</sub> and Reflectron Time-of-Flight Mass Spectroscopic Study. **The Astrophysical Journal**, 789, Issue 1, article id. 36, 13 pp. (2014).

MEYER, Jean-Paul; DRURY, L. O'c.; ELLISON, D. C. A Cosmic-ray Composition Controlled by Volatility and a/q Ratio. **Shock Acceleration of gas and Dust. Space Science Reviews**, v. 86, Issue 1/4, p. 179-201, (1998).

MILLER, S. L. A Production of Amino Acids under Possible Primitive Earth Conditions. **Science**, 117, Issue 3046, (1953) pp. 528-529.

MILLER, S. L.; UREY, H. C. Organic Compound Synthesis on the Primitive Earth. **Science**, 130, Issue 3370, (1959) pp. 245-251.

MOLL, N.; CLUTTER, D. R.; THOMPSON, W. E. Carbon Trioxide: Its Production, Infrared Spectrum, and Structure Studied in a Matrix of Solid CO<sub>2</sub>. **J. Chem. Phys.** 45, 4469 (1966).

MOORE, M. H., & HUDSON, R. L. Infrared Study of Ion-Irradiated Water-Ice Mixtures with Hydrocarbons Relevant to Comets. **Icarus**, 135, Issue 2, pp. 518-527, (1998).

MOORE, M. H., DONN, B., KHANNA, R., & A'HEARN, M. F. Studies of proton-irradiated cometary-type ice mixtures. **Icarus**, 54, pp. 388-405, (1983).

MÜHLBERGER, F.; STREIBEL, T.; WIESER, J.; ULRICH, A.; AND ZIMMERMANN, R. Single Photon Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry with a Pulsed Electron Beam Pumped Excimer VUV Lamp for On-Line Gas Analysis: Setup and First Results on Cigarette Smoke and Human Breath. **Analytical Chemistry**. 77, pp. 7408-7414, (2005).

MÜHLBERGER, F.; WIESER, J.; ULRICH, A.; AND ZIMMERMANN, R. Single Photon Ionization (SPI) via Incoherent VUV-Excimer Light: Robust and Compact Time-of-Flight Mass Spectrometer for On-Line, Real-Time Process Gas Analysis. **Analytical Chemistry**. 74, pp. 3790-3801, (2002).

MUÑOZ-CARO, G. M., SCHUTTE, W. A. UV-photoprocessing of interstellar ice analogs: New infrared spectroscopic results. **Astronomy & Astrophysics**, v.412, p.121-132 (2003).

MURRAY, C. D.; DERMOTT, S.F. **Solar System Dynamics**. Cambridge University Press, 1999 - 592 pages.

NIMMO, F.; PAPPALARDO R.T. Diapir-induced reorientation of Saturn's moon Enceladus. **Nature**, 441, 614-616, 2006.

ÖBERG, KARIN I.; VAN DISHOECK, EWINE F.; LINNARTZ, HAROLD; ANDERSSON, STEFAN. The Effect of H<sub>2</sub>O on Ice Photochemistry. **The Astrophysical Journal**, 718, Issue 2, pp. 832-840 (2010).

O'LEARY, M. Anaxagoras and the Origin of Panspermia Theory. Bloomington: iUniverse, (2008)

OPARIN, A. I. **The Origin of Life**. New York: Macmillan (1938).

PARANICAS, C.; COOPER, J. F.; GARRETT, H. B.; JOHNSON, R. E.; STURNER, S. J. **Europa's Radiation Environment and Its Effects on the Surface**. Europa, Edited by Robert T. Pappalardo, William B. McKinnon, Krishan K. Khurana ; with the assistance of René Dotson with 85 collaborating authors. University of Arizona Press, Tucson, (2009).

PARANICAS, C.; ROUSSOS, E.; KRUPP, N.; KOLLMANN, P.; HENDRIX, A. R.; CASSIDY, T.; JOHNSON, R. E.; SCHENK, P.; JONES, G.; CARBARY, J.; MITCHELL, D. G.; DIALYNAS, K. Energetic charged particle weathering of Saturn's inner satellites. **Planet. Space Sci.** 61, Issue 1, p. 60-65, (2012).

PARK, J-Y.; WOON, D. E. Theoretical modeling of formic acid (HCOOH), formate (HCOO<sup>-</sup>), and ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) vibrational spectra in astrophysical ices. **The Astrophysical Journal**, 648, pp. 1285-1290, (2006).

PILLING, S. **Fotoionização e Fotodissociação de Ácidos e Álcoois em Regiões de Formação Estelar**. Tese (Doutorado em Físico-Química). Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

PILLING, S., BERGANTINI, A. The effect of soft X-rays broad band in H<sub>2</sub>O:CO<sub>2</sub>:NH<sub>3</sub>:SO<sub>2</sub> ices: Implication on the Europa moon. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**. Submetido em Fevereiro de 2015.

PILLING, S.; SEPERUELO DUARTE, E.; DA SILVEIRA, E. F.; BALANZAT, E.; ROTHARD, H.; DOMARACKA, A.; BODUCH, P. Radiolysis of ammonia-containing ices by energetic, heavy, and highly charged ions inside dense astrophysical environments. **Astronomy & Astrophysics**, 509, id.A87 (2010a).

PILLING, S.; NAIR, B. G.; ESCOBAR, A.; FRASER, H. J.; MASON, N. J. The temperature effect on the glycine decomposition induced by 2 keV electron bombardment in space analog conditions. **The European Physical Journal D**, 68, article id.58 (2014).

PORCO, C. C.; HELFENSTEIN, P.; THOMAS, P. C.; INGERSOLL, A. P.; WISDOM, J.; WEST, R.; NEUKUM, G.; DENK, T.; WAGNER, et al. Cassini Observes the Active South Pole of Enceladus. **Science**, 311, Issue 5766, pp. 1393-1401 (2006).

POSTBERG, F.; KEMPF, S.; SCHMIDT, J.; BRILLIANTOV, N.; BEINSEN, A.; ABEL, B.; BUCK, U.; SRAMA, R. Sodium salts in E-ring ice grains from an ocean below the surface of Enceladus. **Nature**, 459, Issue 7250, pp. 1098-1101 (2009).

QI, F.; SHENG, L.; ZHANG, Y.; YU, S.; LI, W.-K., Experimental and theoretical study of the dissociation energies  $DO(H_2N-H)$  and  $DO(H_2N^+-H)$  and other related quantities. **Chem. Phys. Lett.**, 234, 450, (1995).

RAPPAPORT, N. J.; IESS, L.; TORTORA, P.; ANABTAWI, A.; ASMAR, S. W.; SOMENZI, L.; ZINGONI, F. Mass and interior of Enceladus from Cassini data analysis. **Icarus**, 190, Issue 1, p. 175-178 (2007).

RAULIN, F.; GAUTIER, D.; IP, W. H. Exobiology and the solar system: The CASSINI mission to Titan. **Origins of Life and Evolution of Biospheres**, 14, Issue 1-4, pp. 817-824 (1984)

RIO, M. S. D.; Dejus, R. J. **XOP v2.4 : recent developments of the x-ray optics software toolkit**. Advances in Computational Methods for X-Ray Optics II, 814115 (September 23, 2011); Proceedings SPIE 8141.

SAMOGIN, E. A. **Estudos sobre monocromadores de ultra violeta de vácuo e raios-X moles**. 1991. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade de Campinas, Campinas, SP (1991).

SCHUBERT, G.; ANDERSON, J. D.; TRAVIS, B. J.; PALGUTA, J. Enceladus: Present internal structure and differentiation by early and long-term radiogenic heating. **Icarus**, 188, Issue 2, p. 345-355 (2007).

SCHUTTE, W. A., ALLAMANDOLA, L. J., & SANDFORD, S. A. Formaldehyde and organic molecule production in astrophysical ices at cryogenic temperatures. **Science**, 259, no. 5098, p. 1143-1145, (1993).

SCHUTTE, W. A.; BOOGERT, A. C. A.; TIELENS, A. G. G. M.; WHITTET, D. C. B.; GERAKINES, P. A.; CHIAR, J. E.; EHRENFREUND, P.; GREENBERG, J. M.; VAN DISHOECK, E. F.; DE GRAAUW, TH. Weak ice absorption features at 7.24 and 7.41  $\mu\text{m}$  in the spectrum of the obscured young stellar object W33A. **Astronomy & Astrophysics**, 343, p.966-976 (1999).

SCHUTTE, W. A.; KHANNA, R. K. Origin of the 6.85  $\mu\text{m}$  band near young stellar objects: The ammonium ion ( $\text{NH}_4^+$ ) revisited. **Astronomy & Astrophysics** 398, pp. 1049–1062 (2003).

SOCRATES, G. **Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts**. 366 pp. John Wiley & Sons Ltd. West Sussex: England (2001)

SOIFER, B. T., PUETTER, R. C., RUSSEL, R. W., WILLNER, S. P., HARVEY, P. M., & GILLET, F. C. The 4-8 micron spectrum of the infrared source W33 A. **The Astrophysical Journal**, Part 2 - Letters to the Editor, vol. 232, p. L53-L57, (1979).

SPENCER, J. R.; PEARL, J. C.; SEGURA, M.; FLASAR, F. M.; MAMOUTKINE, A.; ROMANI, P.; BURATTI, B. J.; HENDRIX, A. R.; SPILKER, L. J.; LOPES, R. M. C. Cassini Encounters Enceladus: Background and the Discovery of a South Polar Hot Spot. **Science**, 311, Issue 5766, pp. 1401-1405 (2006).

SPENCER, JOHN R.; BARR, AMY C.; ESPOSITO, LARRY W.; HELFENSTEIN, PAUL; INGERSOLL, ANDREW P.; et al. **Enceladus: An Active Cryovolcanic Satellite**. M. K., Dougherty, L. W., Esposito, & S. M., Krimigis (eds.). pp. 683. Springer Science+Business Media B.V. (2009).

SPITALE, J. N.; PORCO, C. C. Association of the jets of Enceladus with the warmest regions on its south-polar fractures. **Nature**, 449, Issue 7163, pp. 695-697 (2007).

STONE, E. C.; MINER, E. D. Voyager 2 encounter with the Saturnian system. **Science**, 215, Jan. 29, 1982, p. 499-504, (1982).

TANG, R.; SUMMERS, D.. Energetic electron fluxes at Saturn from Cassini observations. **Journal of Geophysical Research**, 117, issue A6, (2012).

THOMAS, P. C.; BURNS, J. A.; HELFENSTEIN, P.; SQUYRES, S.; VEVERKA, J.; PORCO, C.; TURTLE, E. P. Shapes of the Saturnian icy satellites and their significance. **Icarus**, 190, Issue 2, p. 573-584. (2007).

TIELENS, A. G. G. M.; HAGEN, W. Model calculations of the molecular composition of interstellar grain mantles. **Astronomy and Astrophysics**, 114, no. 2, p. 245-260, (1982).

TOBIE, G.; ČADEK, O.; SOTIN, C. Solid tidal friction above a liquid water reservoir as the origin of the south pole hotspot on Enceladus. **Icarus**, 196, Issue 2, p. 642-652 (2008)

TRAEGER, J.C., Heat of formation for the formyl cation by photoionization mass spectrometry, **Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes**, 66, 271, (1985).

van BROEKHUIZEN, F. A., KEANE, J. V., & SCHUTTE, W. A. A quantitative analysis of OCN<sup>-</sup> formation in interstellar ice analogs. **Astronomy and Astrophysics**, v.415, p.425-436 (2004).

WAITE, J. H., JR.; LEWIS, W. S.; MAGEE, B. A.; LUNINE, J. I.; MCKINNON, W. B.; GLEIN, C. R.; MOUSIS, O.; YOUNG, D. T.; et al. Liquid water on Enceladus from observations of ammonia and <sup>40</sup>Ar in the plume. **Nature**, 460, Issue 7254, pp. 487-490 (2009).

WAITE, J. H.; LEWIS, W. S.; KASPRZAK, W. T.; ANICICH, V. G.; BLOCK, B. P.; CRAVENS, T. E.; FLETCHER, G. G.; The Cassini Ion and Neutral Mass Spectrometer (INMS) Investigation. **Space Science Reviews**, 114, Issue 1-4, pp. 113-231 (2004)

WAITE, J. H.R; COMBI, M. R.; IP, W-H; CRAVENS, T. E.; MCNUTT, R. L.; KASPRZAK, W.; YELLE, R.; LUHMANN, J.; et al. Cassini Ion and Neutral Mass Spectrometer: Enceladus Plume Composition and Structure. **Science**, 311, Issue 5766, pp. 1419-1422 (2006).

WANG, L.; REUTT, J.E.; LEE, Y.T.; SHIRLEY, D.A., High resolution UV photoelectron spectroscopy of CO<sub>2</sub>, COS, and CS<sub>2</sub> using supersonic molecular beams, **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, 47, 167, (1988).

WICKRAMASINGHE, C. Life from space: an emerging paradigm. **Astronomy Now**, Vol. 13, No. 11, p. 19 – 22. (1999).

WICKRAMASINGHE, C. The Beginnings of Astrobiology. **International Journal of Astrobiology**, vol. 1, Issue 02, p.77-78

YARLAGADDA, B. S.; ROBINSON, J. E.; BRANDT, W. Effective-charge theory and the electronic stopping power of solids. **Physical Review B (Solid State)**, 17, Issue 9, pp.3473-3483, (1978).

ZHENG, WEIJUN; JEWITT, DAVID; KAISER, RALF I. Temperature Dependence of the Formation of Hydrogen, Oxygen, and Hydrogen Peroxide in Electron-Irradiated Crystalline Water Ice. **The Astrophysical Journal**, 648, Issue 1, pp. 753-761 (2006).

## Apêndice A

Relação dos experimentos apresentados neste trabalho e de suas principais características físicas e químicas

Laboratório/ instituição	Experimento	Agente ionizante	Temperatura de irradiação	Fluência final (partículas ou fótons cm <sup>-2</sup> )
	OU-EXP1	Elétrons 1 keV	20 K	$4,7 \times 10^{17}$
	OU-EXP2	Elétrons 1 keV	20 K	$1,8 \times 10^{17}$
	LN-EXP1	Fótons 6 a 2000 eV	20 K	$3,6 \times 10^{18}$
	LN-EXP2	Fótons 6 a 2000 eV	80 K	$4,2 \times 10^{18}$
 UNIVERSITY <i>of HAWAII</i> <sup>®</sup> MĀNOA	HW-EXP1	Elétrons 5 keV	5,5 K	$1,3 \times 10^{16}$
	HW-EXP2	Elétrons 5 keV	35 K	$1,3 \times 10^{16}$
	HW-EXP3	Elétrons 5 keV	72 K	$1,3 \times 10^{16}$
	HW-EXP4	Fótons 7 a 11 eV	5,5 K	$1,2 \times 10^{18}$
	HW-EXP5	Fótons 7 a 11 eV	72 K	$6,6 \times 10^{17}$
	GA-EXP1	Íons ( $^{16}\text{O}^{+5}$ 16 MeV)	35 K	$1,0 \times 10^{12}$
	GA-EXP2	Íons ( $^{16}\text{O}^{+5}$ 16 MeV)	72 K	$1,0 \times 10^{12}$

**INSTITUTO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO**  
**ATA DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO**

ATA PG N° 28/2015

A Banca Examinadora, reunida reservadamente no dia **12/03/2015**, às 13h, no IP&D - Câmpus Urbanova, registra que a Sr(a).**Alexandre Bergantini de Souza**, matriculado(a) no Programa de Pós-Graduação em **Física e Astronomia**, (matrícula N° 01200072), fez a defesa de sua Tese de Doutorado: **“ESTUDO DA PRODUÇÃO DE MOLÉCULAS DE INTERESSE ASTROBIOLÓGICO EM EXPERIMENTOS SIMULANDO A LUA ENCÉLADO NA PRESENÇA DE FÓTONS UV, RAIOS-X, ELÉTRONS E ÍONS RÁPIDOS.”**, sob orientação de: Prof. Dr. Sérgio Pilling Guapyassú de Oliveira. A defesa da tese, pelo(a) aluno(a), foi iniciada às 14:00 horas e encerrada às 17:00 horas, incluindo a sua argüição, no dia 12/03/2015, no IPD - Câmpus Urbanova, e contou com a presença dos seguintes membros da banca examinadora:.

Presidente: Profª. Dra. Diana Paula Andrade P. G. De Oliveira

Prof. Dr. Sérgio Pilling Guapyassú de Oliveira

Prof. Dr. Jorge Ernesto Horvath (USP)

Prof. Dr. Arnaldo Naves de Brito (UNICAMP)

Profª. Dra. Ana Lúcia Ferreira de Barros (CEFET-RJ)

Substituição \_\_\_\_\_

O candidato(a) fez a apresentação oral da dissertação sendo em seguida, argüido pelos membros da banca, na ordem determinada pelo Presidente da Banca Examinadora. Os Orientadores do aluno foram os últimos a argüirem.

Com base no resultado do exame a Banca Examinadora propõe que a Tese seja:

**APROVADA SEM RESTRIÇÕES**

**APROVADA** ( )

**APROVADA CONDICIONALMENTE** ( )

**REPROVADA** ( )

Comentários: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

**ALEXANDRE BERGANTINI DE SOUZA**

**“ESTUDO DA PRODUÇÃO DE MOLÉCULAS DE INTERESSE ASTROBIOLÓGICO  
EM EXPERIMENTOS SIMULANDO A LUA ENCÉLADO NA PRESENÇA DE  
FÓTONS UV, RAIOS-X, ELÉTRONS E ÍONS RÁPIDOS.”**

Tese aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Física e Astronomia, do Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia, do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, SP, pela seguinte banca examinadora:

Prof<sup>a</sup>. Dra. **DIANA PAULA ANDRADE P. G. DE OLIVEIRA** (UNIVAP)

Prof. Dr. **SÉRGIO PILLING GUAPYASSÚ DE OLIVEIRA** (UNIVAP)

Prof. Dr. **JORGE ERNESTO HORVATH** (USP)

Prof<sup>a</sup>. Dra. **ANA LÚCIA FERREIRA DE BARROS** (CEFET-RJ)

Prof. Dr. **ARNALDO NAVES DE BRITO** (UNICAMP)

Prof<sup>a</sup>. Dra. Sandra Maria Fonseca da Costa

Diretora do IP&D – UniVap

São José dos Campos, 12 de março de 2015.

**UNIVAP**  
Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento  
Confere com Original  
S.J. Campos 13/03/15  
Valéria Maria A. Costa  
Secretaria IP&D

(continuação da Ata PG Nº 28/2015 do aluno(a) Alexandre Bergantini de Souza)

No caso de **APROVAÇÃO CONDICIONAL**, fica estabelecido o prazo de \_\_\_\_\_ dias ( prazo máximo de 60 dias) para que o candidato apresente ao Presidente da Banca Examinadora as correções abaixo especificadas:

---

---

---

---

A presente ATA foi lavrada por mim, Presidente da Banca Examinadora, Professor Doutor Diana Paula Andrade, no mesmo dia, e depois de lida e aprovada foi assinada por todos os membros da Banca Examinadora, na ordem de arguição.

[Assinatura]  
[Assinatura]  
[Assinatura] YEH  
[Assinatura]  
[Assinatura]

**TÍTULO FINAL DA TESE:**

---

---

São José dos Campos, 12 de março de 2015.

### HOMOLOGAÇÃO

Esta Ata foi homologada pelo Diretor do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento em \_\_\_\_\_

Profª. Dra. Sandra Maria Fonseca da Costa  
Diretora do IP&D