

Aula 14 - Modelos de evolução química em ambientes astrofísicos: meio interestelar, nuvens moleculares, atmosferas planetárias.

1. Introdução

Nesta aula tratamos de procurar conhecer como são modelados os processos de diferenciação química em diversos ambientes astrofísicos, a partir da matéria prima disponível quando da constituição desses ambientes. Para isso, faremos distinção entre dois tipos de cenários, as nuvens moleculares, como representantes do meio interestelar (ISM), e as atmosferas planetárias, que por extensão incluem as atmosferas de outros corpos do Sistema Solar, ou mesmo de exoplanetas.

A evolução estelar resulta em um ISM continuamente enriquecido pelo material ejetado e transportado através do vento estelar. (SHAW, 2006) Ao mesmo tempo, as abundâncias químicas regulam a aparência de objetos astrofísicos influenciando a linha de emissão de átomos, íons e moléculas. Tanto para uma modelagem precisa, como também levar a cabo uma comparação com as observações é, portanto, necessário incluir modelos de Cinética Química em estudos de simulações das nuvens moleculares, atmosferas planetárias e quaisquer outros ambientes astrofísicos (GRASSI *et al.*, 2012).

2. ISM & Nuvens moleculares

A modelagem completa da química de uma nuvem molecular no ISM é tida como tratável, embora sempre haja aproximações, algumas das quais um tanto grosseiras, tais como as taxas de reação em superfície, mas todas elas podem ser melhoradas com o tempo. Modelagem de nuvens moleculares está na fronteira das investigações em Astroquímica e seria difícil de considerar todos os possíveis resultados.

Como resultado recente de árdua pesquisa conjunta de modelagem e observações, chegou-se à interessante conclusão de que as nuvens moleculares têm um tempo de vida menor do que se pensava anteriormente. O tempo de vida da nuvem molecular é considerado como o intervalo de tempo compreendido entre formação da nuvem, evolução da(s) estrela(s) e por fim dispersão, num período que é várias escalas de tempo dinâmico (t_{cl}) e leva, quando muito, em torno de 20 milhões de anos. Outras características gerais para a média das nuvens moleculares encontram-se listadas abaixo:

- Tempo de vida relativamente curto, $t_{cl} \sim 4$ Ma
- Raio médio em torno de 120 anos-luz
- Massa total $M \sim 5 \times 10^5 M_{\odot}$
- Densidade numérica total de hidrogênio $N(H_2) \sim 80 \text{ cm}^{-3}$



Figura 1: Imagem da Nebulosa de Orion obtida pelo telescópio espacial Hubble, que ilustra parte do complexo de nuvens moleculares contido nessa constelação. Fonte: <http://hubblesite.org/gallery/printshop/ps16/>.

Há alguns processos-chave que devem ser considerados em cada modelo, que essencialmente incluem:

- a) Composição química, derivada de densidades de coluna observacionais confiáveis;
- b) Parâmetros físicos, que vêm a ser a Temperatura, temperatura eletrônica (T_e) Densidade numérica N , Extinção (aqui entra a poeira);
- c) Processos de transporte, o que significa incluir a difusão, as colisões e as frentes de choque que atravessam a nuvem;
- d) Fotoquímica da nuvem, o que é alcançado com a estimativa do campo de radiação, a partir da formação estelar ou estrelas existentes no interior da nuvem.
- e) Taxas de reação e suas dependências com a temperatura, quando estas são conhecidas, ou ao menos a sua constante de velocidade k ;

O valor dessa constante é geralmente obtido do já citado (Aula 5) banco de dados para reações conhecidas, o [UMIST](#);

- f) Decisão por uma dada rede (ou cadeia) de reações químicas, dadas em fase gasosa, ou em superfície catalítica ou de natureza fotoquímica;
- g) Identificação de quais as espécies-chave para confronto com observações astronômicas;
- h) Montar o sistema de equações diferenciais acopladas e propagá-las no tempo.

Mais sobre os modelos

Todos os modelos precisam levar em conta cadeias de reação do tipo íon-molécula iniciadas por fótons UV ou por raios cósmicos, conforme ilustrado esquematicamente pela figura abaixo. Nela, bem como na figura seguinte, as setas mais estreitas indicam reações do tipo íon-neutro (molécula ou radical), as mais largas indicam uma reação de associação radiativa, enquanto que as setas tracejadas indicam uma recombinação dissociativa, que em geral conduz às espécies químicas neutras. As espécies já detectadas aparecem representadas entre chaves.

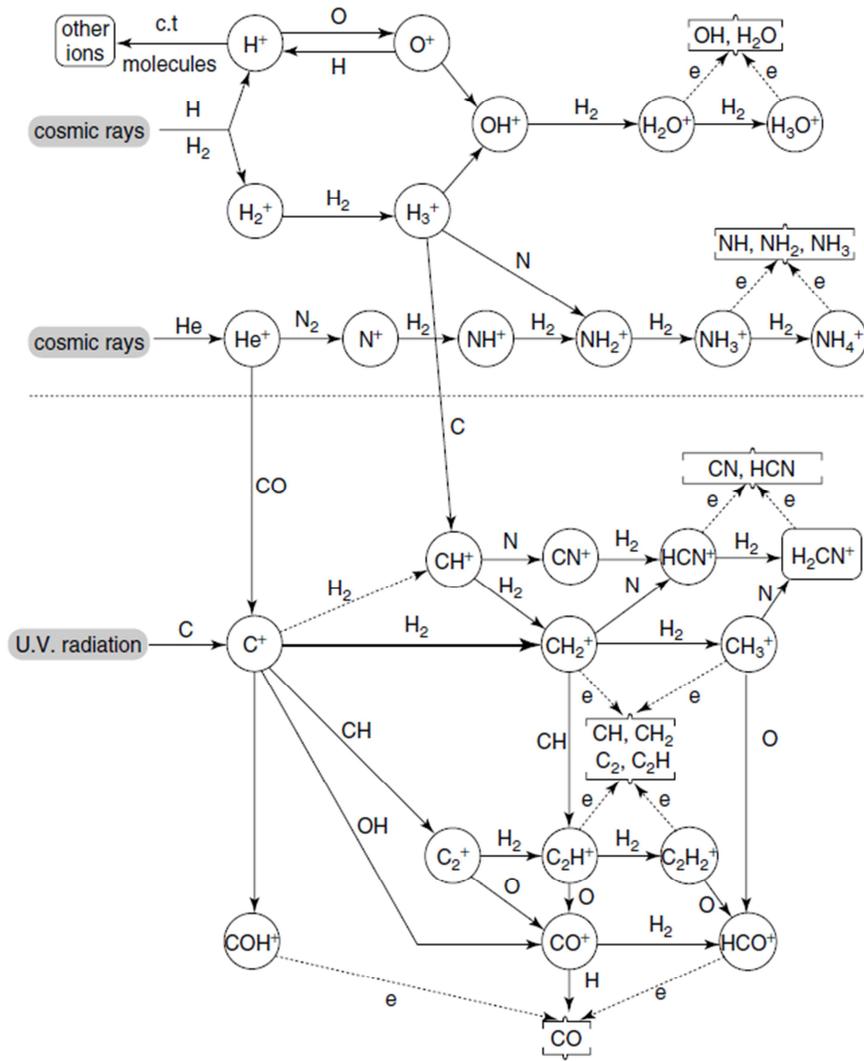


Figura 2: Rede de reações acopladas para se iniciar a modelagem da Nuvem Molecular de Touro. Fonte: Shaw (2006).

Conforme já visto em aulas anteriores, reações íon-neutro têm chance bem maior de produzirem novas espécies químicas em fase gasosa. Apesar da sabida importância da Química de Superfície sobre grãos de poeira, rotas de síntese em fase gasosa de moléculas orgânicas de interesse pré-biótico são possíveis, em particular para as que contêm o elemento nitrogênio ou o oxigênio.

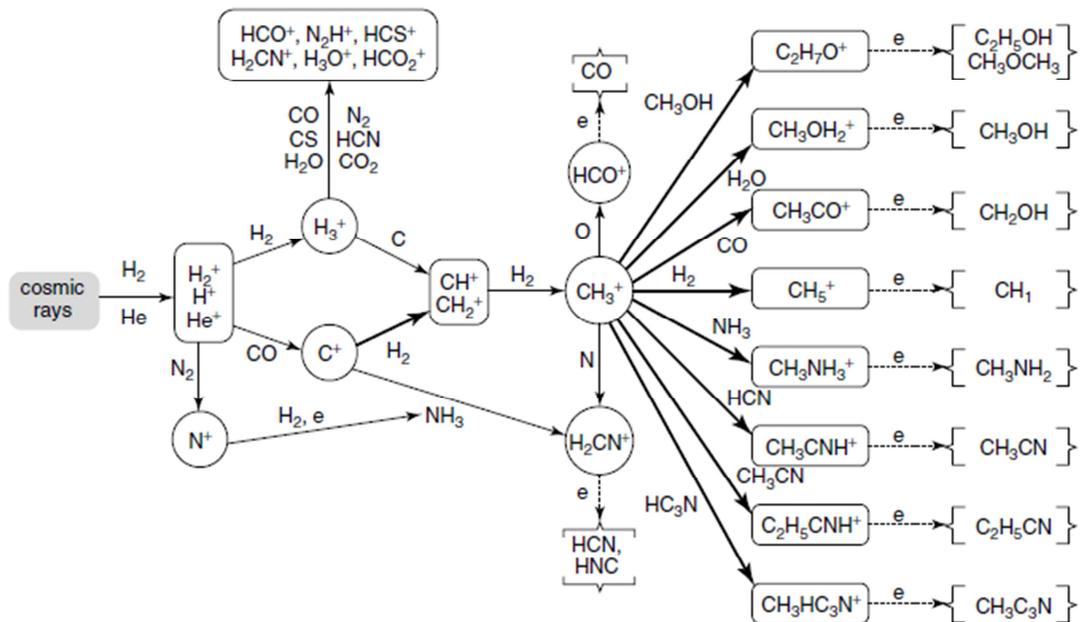


Figura 3: Rede de reações iniciais acopladas em nuvens moleculares densas. Fonte: Shaw (2006).

Após os modelos de evolução química serem rodados, obtém-se uma série de concentrações relativas, que são então contrastadas com as restrições observacionais disponíveis. Também é comum que se verifique a dependência da composição com as condições iniciais da nuvem, juntamente com o tempo de vida da mesma.

Um aspecto interessante de dependência das condições iniciais é influência da temperatura sobre a relação de competição entre reações químicas diretas e reações inversas: em geral, as inversas são possíveis, mas quando a temperatura vem a ser tão baixa quanto da ordem de 10 K, as inversas têm barreiras de ativação proibitivas. Um caso conhecido no ISM está relacionado com o ligeiro aumento na intensidade de ligações químicas em espécies químicas deuteradas comparação com espécies não deuteradas, isto é, quando um átomo de deutério (D) liga-se no lugar que seria ocupado pelo átomo de H. Algumas espécies, como a espécie iônica DCO^+ , são mais estáveis o suficiente para impedir que a reação inversa ocorra. Isso torna o meio enriquecido com relação a essa espécie, o que não ocorre para o íon HCO^+ numa mesma temperatura.

Como exemplo de modelo de Cinética Química desenvolvido levando em conta muito do que foi exposto acima, pode-se destacar o pacote computacional “Krome” (disponível em <http://kromepackage.org/>) A partir do fornecimento do conjunto de reações acopladas, o pacote resolve o conjunto de equações diferenciais ordinárias associadas. Além deste, há vários outros, e boa parte deles encontra-se disponibilizada on-line no portal *Kinetic Database for Astrochemistry* – KIDA. Disponível em: <http://kida.obs.u-bordeaux1.fr/models/>.

3. Atmosferas Planetárias

Fotoquímica atmosférica, ou a química que tem início quando uma molécula ou átomo atmosféricos absorve um fóton, pode afetar dramaticamente a composição de uma atmosfera planetária (incluindo a da Terra, naturalmente). Uma molécula que absorve um fóton costuma passar para um nível de energia mais alta, aumentando a sua reatividade em direção a espécies vizinhas. Se o fóton possui energia suficiente, a molécula pode ser rompida (fotodissociada) em fragmentos, e os mesmos podem reagir com eles próprios ou com outras moléculas atmosféricas para produzir espécies químicas completamente novas, o que se dá muitas vezes sem que o equilíbrio químico seja alcançado.

Visando facilitar seu estudo, as atmosferas de objetos do Sistema Solar podem ser divididas em grupos. Ao contrário do esquema mais antigo, que as separava pelo gás dominante, mais recentemente elas têm sido classificadas basicamente em apenas dois grupos: redutoras ou oxidantes, como apresentado e ilustrado na figura abaixo.



Figura 4: Classificação de atmosferas com base em sua natureza química, como redutoras (1), com atmosferas referentes a situações passadas destacadas em amarelo, ou como oxidantes (2). Fonte: Adaptado de Catling (2014).

Esta classificação dá uma ideia do caráter químico da atmosfera, ou seja, se o elemento C, por exemplo, está presente majoritariamente como CH_4 (forma reduzida) ou CO_2 (forma oxidada). Também nos permite fazer previsões sobre quais aerossóis esperar em cada caso. Não obstante, para fins práticos em nossos estudos a divisão será com base nos representantes principais de cada classe, primeiro os gigantes (gasosos), depois os planetas rochosos.

Planetas gasosos

Processos-chave em geral:

- Em Júpiter, Saturno, Urano e Netuno, as temperaturas são tão baixas que a maioria dos componentes de equilíbrio condensam profundo na atmosfera, o que implica que apenas as moléculas mais voláteis podem interagir com a radiação ultravioleta solar.

- b) Por exemplo, metais, elementos formadores de rochas, e até mesmo moléculas de H_2O são aprisionadas em fase condensada tão profundo na atmosfera desses planetas que raramente interagem com fótons ultravioleta.
- c) A fotoquímica interessante sobre os planetas exteriores centra-se em torno de pequenas quantidades de moléculas voláteis que contêm elementos tais como C, N, P e S.

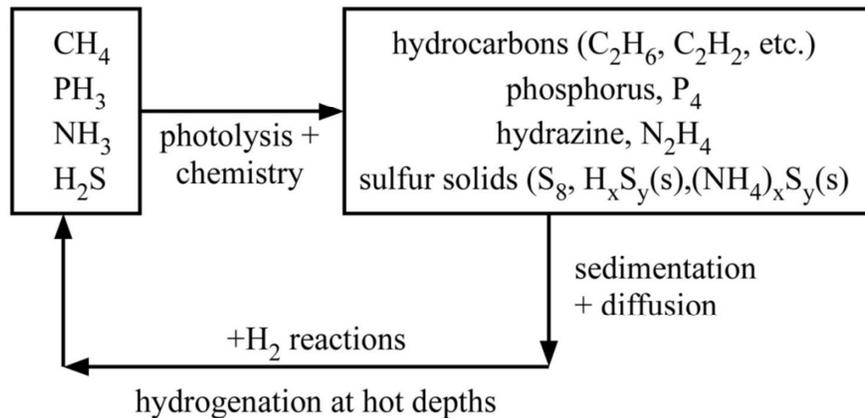


Figura 5: Representação esquemática ciclo de fotólise-recomposição sofrido pelos voláteis nas atmosferas de planetas gigantes. Fonte: Catling (2014).

O diagrama da figura acima nos apresenta de forma resumida a química prevista para a atmosfera de Júpiter e demais gigantes. Um caso importante é a fotoquímica do metano, pois as moléculas mais pesadas (hidrocarbonetos) produzidas após a fotólise do metano na atmosfera superior aos poucos difundem descendo até regiões atmosféricas mais profundas, mais quentes e densas, aonde elas se decompõem termicamente e reagem com H_2 para recompor o metano. De modo semelhante ocorre com a amônia (NH_3) e a fosfina (PH_3). Todavia, espécies como a hidrazina ou fósforo elementar P_4 ainda precisam de mais evidências experimentais diretas de sua presença, segundo apontado por Moses e colaboradores (2000).

Apesar de não se tratar de um dos planetas gigantes, um adendo pode aqui ser feito para o caso de Titã, lua de Saturno, já que CH_4 também é um constituinte importante de sua atmosfera, que é também redutora. A síntese de hidrocarbonetos a partir do metano ocorre ali igualmente, porém o pequeno tamanho da lua gerou a perda de quase todo o hidrogênio (mais detalhes desse processo em breve), o que faz com que praticamente não haja recomposição de CH_4 para a atmosfera.

Como não conseguimos definir uma superfície para os planetas gigantes, suas camadas atmosféricas são divididas de modo alternativo. A estratosfera, por exemplo, é definida como a região da atmosfera situada acima do mínimo de temperatura nas atmosferas desses planetas. Essa camada já foi modelada com razoável sucesso na literatura no caso da química dos hidrocarbonetos dos planetas Júpiter e Saturno, cujos resultados, comparados com dados observacionais, podem ser vistos a seguir:

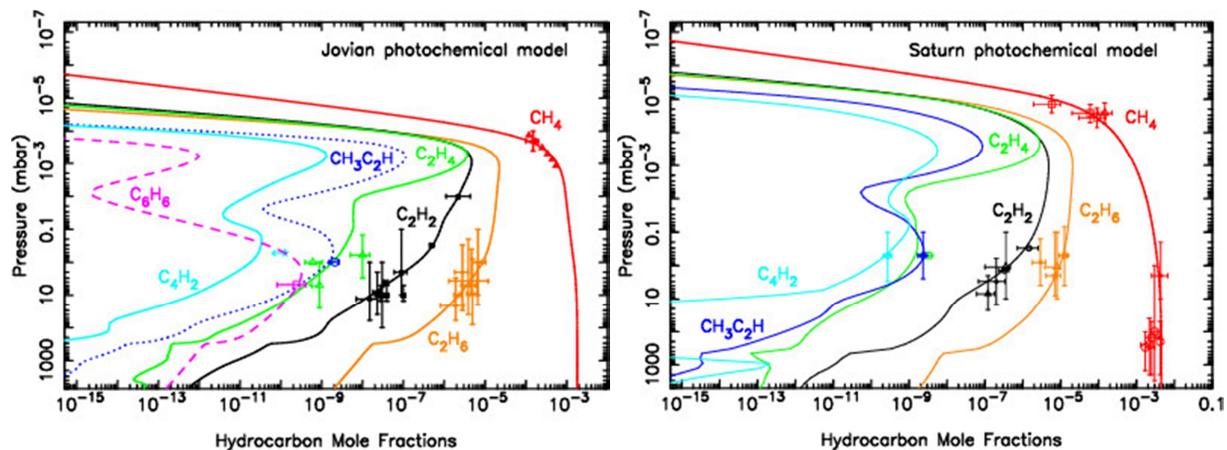


Figura 6: Modelos fotoquímicos estratosféricos para Júpiter, à esquerda, e Saturno, à direita. Fonte: Moses *et al.* (2000).

Comparando-se os gráficos é natural perceber a semelhança entre a química dos dois planetas, tanto prevista quanto observada. A diferença principal pode ser atribuída ao benzeno (C_6H_6), já que o mesmo parece estar ausente na atmosfera de Saturno.

Deve-se destacar também que, apesar de Urano e Netuno serem tradicionalmente descritos em conjunto com os outros gigantes, os dois “gigantes gelados” possuem nuances de composição que os fazem diferir sensivelmente dos outros dois, como a fração de H e He não passando de 20% da massa, como apontado por Lunine em seu trabalho de revisão (1993). Desse modo, modelos computacionais que busquem prever sua química atmosférica precisam alterar os parâmetros necessários.

Planetas rochosos

Neste tópico serão abordadas as evoluções químicas dos principais representantes de atmosferas oxidantes conhecidos, isto é, os planetas Vênus, Terra e Marte. Diferentes parâmetros físicos, tais como temperatura e humidade, levam a destino diferente para um mesmo elemento, como ocorre com o elemento enxofre e suas diferentes formas de ocorrência (oxidadas, naturalmente) em cada um dos três planetas, listadas a seguir:

- Vênus: Alta temperatura superficial implica em permanência nas nuvens;
- Terra: nos oceanos, dissolvido (ressalva para a ocorrência em neblina vulcânica);
- Marte: no solo, sedimentado na forma de sais de sulfato (ilustrado abaixo).

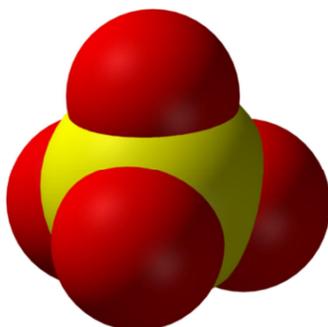


Figura 7: Modelo molecular para o íon sulfato (SO_4^{2-}), baseado em raios de van der Waals.
Fonte: <http://en.wikipedia.org/wiki/Sulfate#mediaviewer/File:Sulfate-3D-vdW.png>.

Perda dos voláteis: o principal processo de alteração da composição atmosférica que se pensa ter ocorrido no passado dos planetas rochosos é a perda de voláteis para o espaço, a qual pode se dar devido a diversos processos:

- Escape térmico:*

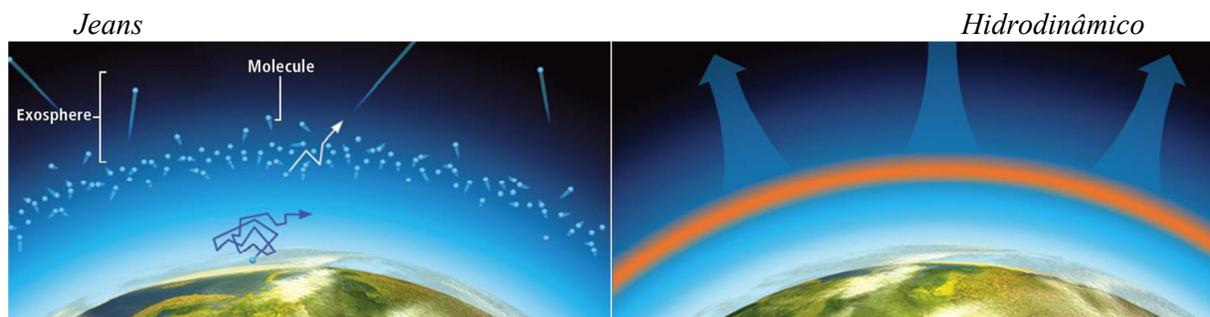
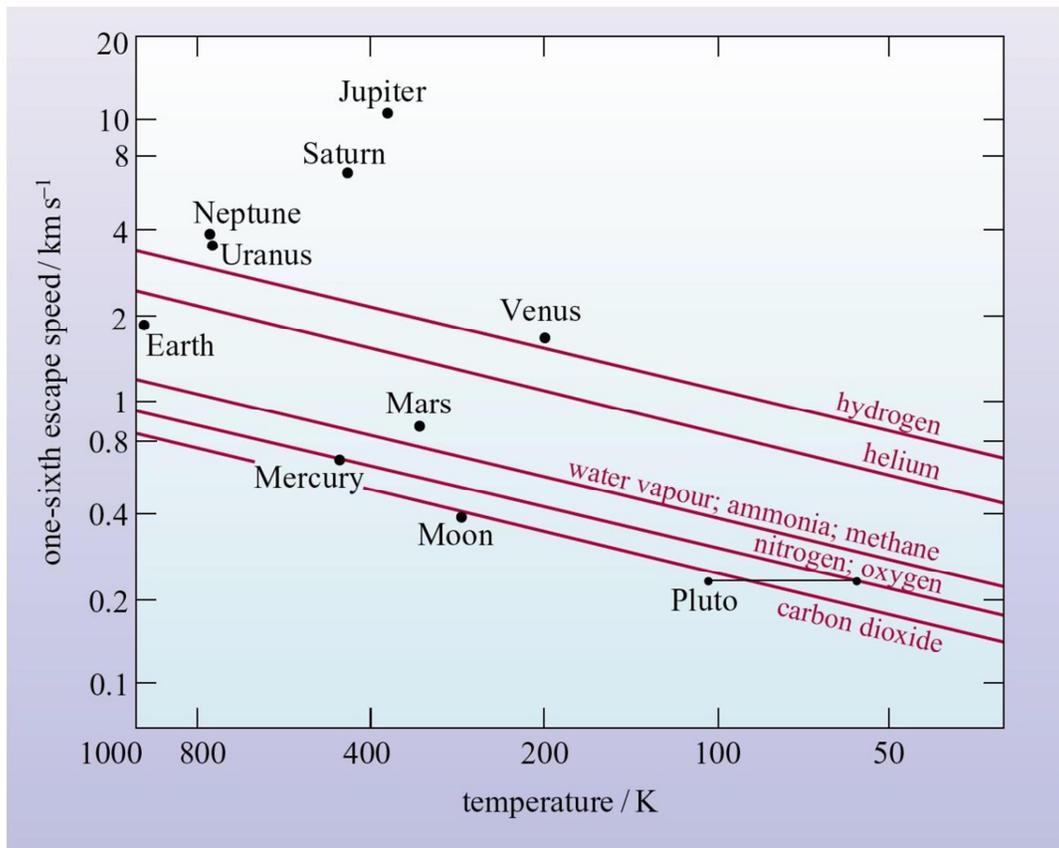


Figura 8: Representação dos processos de escape térmico. Fonte: adaptado de Catling, D. em *AstroBioON*, 2014.

As duas formas de escape térmico, escape de Jeans e escape hidrodinâmico, são processos que podem se aplicar para a mesma atmosfera sob diferentes circunstâncias, como ilustrado na figura acima. O escape de Jeans é o que ocorre quando uma espécie química, átomo ou molécula, deixa a base da atmosfera (chamada de exobase) por adquirir uma velocidade, a rigor a sua componente vertical “para cima”, que ultrapasse a velocidade de escape do planeta. É muito dependente da massa de cada espécie, visto que essa característica dita a sua distribuição estatística de velocidades, que por sua vez determina qual fração será rápida o suficiente para realizar o escape.



© The Open University

Figura 9: Gráfico de um sexto da velocidade de escape versus temperatura da exobase, para cada planeta e alguns outros corpos. Fonte: Catling (2014).

Uma regra prática: o escape de Jeans aplica-se a uma molécula ou um átomo se a dita velocidade média térmica (obtida a partir da temperatura e da massa molar) excede o valor de da ordem de 1/6 da velocidade de escape. Uma implicação astrofísica interessante do ponto de vista desse fenômeno, apresentada pela figura acima, é o fato de que planetas gigantes têm velocidade de escape alta o suficiente para que mesmo os gases mais leves (H e He) se mantivessem em sua atmosfera, enquanto que o mesmo não ocorreu com os rochosos, que por outro lado ainda foram capazes de “segurar” diversos outros voláteis na atmosfera.

Já no caso do escape hidrodinâmico, as moléculas do gás atmosférico primeiramente absorvem a radiação incidente, para em seguida serem aceleradas para fora num movimento de expansão, movimento que por vezes as faz ultrapassar a velocidade de escape. É de longe bem menos seletivo em massa que o escape de Jeans, mas pode ser mais eficiente em certas situações, e com isso acarretar numa perda de uma porção maior da atmosfera. Segundo modelado, o protagonista desse processo seria o gás hidrogênio, que ao se expandir também carregaria para fora da atmosfera uma variedade de outros gases mais pesados que ele.

b) *Sputtering*

c) Troca de carga

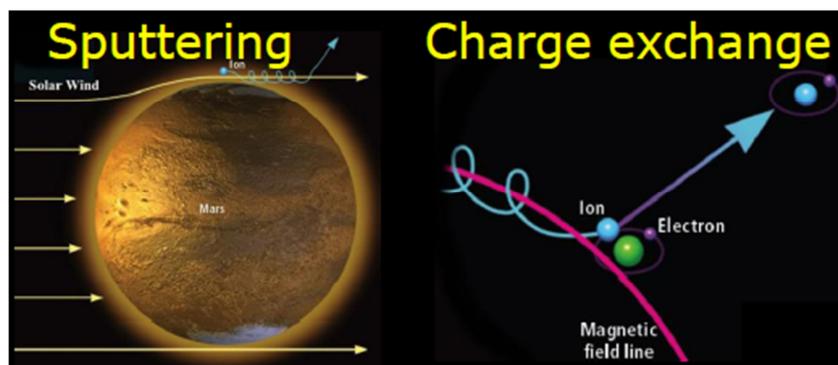


Figura 10: Representação dos processos de *sputtering* e troca de carga. Fonte: Catling (2014).

A Figura 10 mostra mais dois processos possíveis de perda de voláteis da atmosfera, ambos resultantes da interação do vento solar com espécies iônicas. A diferença reside no fato de que pode diretamente defletir um íon

para fora da atmosfera, no caso do *sputtering*, mas o mesmo íon também pode capturar um elétron de outra espécie e sair na forma atômica (ou molecular), no caso da troca de carga.

Os processos que ocorrem sobre uma superfície numa reação por ela catalisada, bem como as respectivas dos produtos é a etapa final da reação catalisada.

- d) *Vento polar*: também se aplica a espécies iônicas, porém neste processo a perda é provocada pela interação com o campo magnético do próprio planeta.
- e) *Erosão por impacto*: estima-se que parte da atmosfera perdida de Marte teria ido embora após inúmeros impactos e as expansões de gás provocadas pelos mesmos, que seriam compensadas apenas em parte pela ejeção de material oriundo do bólido.
- f) *Fotoquímica*: principalmente efetiva para os elementos C, O e N, cujo escape é provocado após reação de fotoionização, que é seguida por captura de um elétron e posterior dissociação molecular, ilustrada abaixo para o nitrogênio:



O conjunto de processos descritos pode explicar como ocorreram evoluções tão diferentes de atmosfera para Vênus, Terra e Marte, a partir das diferenças de massa entre os três e de diferentes situações iniciais de incidência de radiação solar.

Referências

- GRASSI, T.; BOVINO, S.; SCHLEICHER, D. R. G.; PRIETO, J.; SEIFRIED, D.; SIMONCINI, E.; GIANTURCO, F. A. KROME - a package to embed chemistry in astrophysical simulations. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, v. 000, p. 1–32, 2012. Disponível em <http://arxiv.org/abs/1311.1070>; acessado em março de 2015.
- SHAW, A. M.; 2006 em *Astrochemistry, Cap.5 –The interstellar medium*.
- CATLING, D.; *I AstroBioON*, Planetary Atmospheres and Habitability, 2014.
- MOSES *et al.*: http://www.lpi.usra.edu/lpi/amoses/photo_chem.html; acessado em março de 2015.
- LUNINE, J. I. THE ATMOSPHERES OF URANUS AND NEPTUNE. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, v. 31, p. 217–263, 1993.