USO DE FERRAMENTA OMNIC PARA TRATAMENTO DE DADOS EM GELOS ASTROFÍSICOS DE H_2O E CH4 A TEMPERATURAS DE 10K E 90K

Autor: Felipe de Sousa Vasconcellos[1].

[1]Universidade do Vale do Paraíba/Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Avenida Shishima Hifumi, 2911, Urbanova - 12244-000 - São José dos Campos-SP, Brasil, fsv.vasconcellos@gmail.com,

Resumo

Este trabalho apresenta a aplicação do software OMNIC no tratamento de dados espectroscópicos de gelos astrofísicos de H_2O:CH_4, na proporção 5:1, preparados a 10 e 90 K. As amostras foram submetidas a diferentes condições de processamento no acelerador GANIL (Grand Accélérateur National d'Ions Lourds), na França, utilizando irradiação por raios X e bombardeamento com íons de argônio. As transformações químicas induzidas pela radiação foram monitoradas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os espectros obtidos foram tratados no OMNIC, permitindo a correção, análise e comparação das bandas de absorção associadas às espécies presentes nos gelos. A análise dos espectros possibilita acompanhar o surgimento e o consumo de espécies químicas decorrentes da irradiação. A comparação entre as temperaturas de 10 e 90 K permite avaliar a influência das condições criogênicas na evolução química das amostras. Dessa forma, o uso do OMNIC constitui uma ferramenta importante para o processamento e interpretação dos dados de FTIR, contribuindo para a caracterização da evolução química de análogos de gelos astrofísicos.

Palavras-chave: gelos astrofísicos; FTIR; OMNIC; GANIL; radiação ionizante

Área do Conhecimento: Ciências Exatas e da Terra; Astronomia

Introdução

Em regiões frias e densas do meio interestelar, moléculas presentes na fase gasosa podem condensar sobre a superfície de grãos de poeira, formando mantos de gelo. Esses mantos constituem importantes ambientes para a química interestelar, uma vez que a baixa temperatura favorece a retenção de espécies voláteis e permite que processos físicos e químicos ocorram em uma matriz condensada. A água é a espécie mais abundante nesses ambientes e aparece acompanhada por moléculas como CO, CO_2, CH_3OH, NH_3 e CH_4, cuja distribuição e abundância variam de acordo com a história físico-química do ambiente (BOOGERT; GERAKINES; WHITTET, 2015; CUPPEN; LINNARTZ; IOPPOLO, 2024).

A química desses mantos não permanece inalterada ao longo da evolução de uma nuvem molecular. A ação de fótons energéticos e partículas carregadas pode promover ionização e dissociação das espécies presentes no gelo, gerando radicais e outras espécies reativas capazes de participar de reações subsequentes. Dessa forma, o processamento energético dos gelos pode modificar tanto a composição química quanto as propriedades espectroscópicas da matriz. Experimentos de laboratório são, portanto, fundamentais para estabelecer relações entre a exposição à radiação e as alterações moleculares observadas em materiais análogos aos encontrados em ambientes astrofísicos (CUPPEN; LINNARTZ; IOPPOLO, 2024; ROCHA et al., 2017).

Entre os sistemas utilizados para investigar esses processos, misturas de água e metano apresentam particular interesse. O CH_4 é observado em diferentes ambientes do Sistema Solar e sua interação com H_2O pode modificar a posição, a largura e a intensidade de suas bandas espectroscópicas. Estudos laboratoriais demonstram que a matriz de água exerce influência significativa sobre as características espectrais do metano, tornando inadequada, em determinadas situações, a interpretação de espectros astronômicos baseada simplesmente na soma dos espectros das espécies puras (BERNSTEIN; CRUIKSHANK; SANDFORD, 2006). Além disso, a temperatura do gelo também influencia diretamente o perfil das bandas, refletindo alterações estruturais e nas interações intermoleculares da matriz.

A escolha das temperaturas de 10 e 90 K permite investigar regimes distintos de comportamento da matriz de gelo. Em temperaturas próximas de 10 K, a mobilidade molecular é fortemente limitada, favorecendo a manutenção de uma matriz de baixa mobilidade e permitindo acompanhar diretamente os efeitos da deposição de energia. Em temperaturas mais elevadas, como 90 K, mudanças na estrutura e na mobilidade das espécies podem alterar a evolução das bandas espectrais. Estudos espectroscópicos de misturas H_2O–CH_4 mostram que mudanças de temperatura podem provocar alterações mensuráveis na posição, largura e intensidade relativa das bandas do metano (BERNSTEIN; CRUIKSHANK; SANDFORD, 2006).

A irradiação de gelos por partículas energéticas constitui uma abordagem experimental para investigar processos associados à ação de raios cósmicos sobre mantos interestelares. Em experimentos realizados no Grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL), na França, diferentes feixes de íons são empregados como análogos experimentais de partículas energéticas presentes em ambientes astrofísicos. A energia depositada pelos projéteis ao atravessar a matriz pode desencadear processos de radiólise, produzindo alterações na composição química do gelo. Nesses experimentos, o monitoramento por espectroscopia no infravermelho permite acompanhar as mudanças ocorridas após diferentes etapas de irradiação (ROCHA et al., 2017).

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é particularmente adequada para esse tipo de investigação porque as moléculas presentes na matriz apresentam modos vibracionais característicos na região do infravermelho. A variação da absorbância de uma determinada banda pode ser relacionada à alteração da quantidade da espécie responsável pela absorção, desde que sejam consideradas as condições experimentais e as características da banda analisada. Em experimentos de processamento de gelos, a comparação entre os espectros obtidos antes e depois da irradiação permite identificar o consumo de espécies precursoras e o surgimento de novas bandas associadas a produtos de reação (ROCHA et al., 2017).

Tabela 1 – Exemplos de regiões espectrais relevantes para a análise de H_2O:CH_4

Região aproximada (cm^{-1})	**Atribuição geral**	**Relevância para o estudo**
~3300	Estiramento O–H da H_2O	Acompanhamento da matriz de água
~1650	Deformação H–O–H	Caracterização da H_2O condensada
~3000	Estiramentos C–H	Região associada ao CH_4 e possíveis produtos
~1300	Deformação do CH_4	Acompanhamento do metano
~1000–800	Modos de deformação/vibracionais da matriz	Informações sobre a estrutura do gelo

A análise dos espectros, entretanto, não se limita à identificação visual das bandas. Para que diferentes espectros possam ser comparados quantitativamente, é necessário realizar etapas de tratamento que

incluem, conforme o objetivo da análise, correção da linha de base, seleção das regiões espectrais, determinação das posições das bandas e cálculo de suas áreas. Essa etapa torna-se especialmente importante quando as modificações produzidas pela irradiação são pequenas ou quando bandas de diferentes espécies apresentam sobreposição. Em estudos de gelos astrofísicos, a determinação das áreas de absorção constitui uma das etapas críticas para a obtenção de parâmetros quantitativos a partir dos espectros de infravermelho (ROCHA et al., 2017).

Nesse contexto, o uso de ferramentas computacionais de tratamento espectroscópico representa uma etapa importante da análise experimental. O software OMNIC permite manipular os espectros obtidos por FTIR e realizar procedimentos necessários à comparação entre diferentes condições experimentais. A utilização sistemática dessas ferramentas possibilita estabelecer uma metodologia reprodutível para o tratamento dos dados, reduzindo a influência de diferenças de processamento entre espectros e facilitando a identificação das alterações decorrentes da irradiação.

A importância desse tratamento torna-se ainda maior quando se pretende comparar amostras submetidas a diferentes temperaturas e diferentes condições de processamento energético. Pequenas alterações na posição ou na área de uma banda podem estar associadas a mudanças na composição ou no ambiente molecular do gelo e, portanto, precisam ser distinguidas de variações introduzidas pelo próprio processamento dos dados. A literatura recente reforça que a interpretação de espectros de gelos requer a consideração conjunta da composição, temperatura, estrutura da matriz e histórico de processamento da amostra (CUPPEN; LINNARTZ; IOPPOLO, 2024).

Dessa forma, o presente trabalho concentra-se no tratamento e na análise, utilizando o software OMNIC, de espectros FTIR obtidos para gelos H_2O:CH_4 na proporção 5:1, preparados a 10 e 90 K e submetidos a condições de irradiação envolvendo raios X e feixes de íons de argônio no GANIL. Busca-se estabelecer uma abordagem sistemática para o processamento dos espectros e para o acompanhamento das alterações nas bandas de absorção, fornecendo subsídios para a interpretação da evolução química dos gelos. A comparação entre as diferentes temperaturas e condições de irradiação permite, ainda, avaliar a influência das condições experimentais sobre a resposta espectroscópica da matriz, contribuindo para a compreensão de processos de transformação química relevantes para a astroquímica de fase sólida.

Tabela 2 – Espécies químicas acompanhadas na análise dos espectros FTIR

Espécie	**Fórmula**	**Função na análise**
Metano	CH_4	Espécie precursora
Água	H_2O	Matriz do gelo
Eteno radicalar	CHCH	Produto intermediário
Monóxido de carbono	CO	Produto de processamento
Eteno	CH_2CH_2	Produto de processamento
Radical formila	HCO	Intermediário reacional

Formaldeído	H_2CO	Produto/intermediário
Etano	CH_3CH_3	Produto de recombinação
Metanol	CH_3OH	Produto de processamento
Peróxido de hidrogênio	H_2O_2	Produto associado à radiólise da água
Dióxido de carbono	CO_2	Produto de processamento
Propano	$CH_3CH_2CH_3$	Produto de processamento
Ácido fórmico	HCOOH	Produto de processamento

Metodologia

1 Tratamento dos dados espectroscópicos no OMNIC

Os espectros FTIR foram tratados no software OMNIC, realizando-se a correção da linha de base, seleção das regiões espectrais de interesse e determinação das áreas das bandas de absorção. Foram acompanhadas as espécies CH_4, H_2O, CHCH, CO, CH_2CH_2, HCO, H_2CO, CH_3CH_3, CH_3OH, H_2O_2, CO_2, $CH_3CH_2CH_3$ e HCOOH. As bandas foram identificadas com base em suas características espectroscópicas e em dados disponíveis na literatura. As áreas obtidas foram utilizadas para acompanhar a evolução relativa das espécies durante a irradiação.

2 Organização dos dados utilizando o Origin

Os resultados obtidos no OMNIC foram exportados para o Origin, onde foram organizados em tabelas segundo a temperatura do gelo, tipo de irradiação e etapa experimental. A partir desses dados foram construídos os conjuntos utilizados para comparar a evolução das diferentes espécies nas condições estudadas.

Resultados

A análise dos espectros obtidos por FTIR e tratados no software OMNIC permitiu identificar todas as espécies químicas investigadas neste estudo: CH_4, H_2O, CHCH, CO, CH_2CH_2, HCO, H_2CO, CH_3CH_3, CH_3OH, H_2O_2, CO_2, $CH_3CH_2CH_3$ e HCOOH. A identificação foi realizada a partir das bandas de absorção características observadas nos espectros das amostras irradiadas, considerando atribuições espectroscópicas previamente descritas para sistemas de gelos processados por radiação (PILLING et al., 2011; MEJÍA et al., 2013).

Para cada espécie identificada, foram selecionadas as respectivas regiões espectrais e determinadas as áreas das bandas de absorção utilizando o OMNIC. Os valores obtidos foram posteriormente organizados no Origin, considerando as temperaturas de preparação do gelo, 10 e 90 K, e as diferentes condições de irradiação empregadas nos experimentos realizados no GANIL.

Os espectros apresentaram as espécies utilizadas inicialmente na preparação do gelo, H_2O e CH_4, além das espécies observadas após o processamento energético. Entre os produtos identificados encontram-se CO, CH_2CH_2, H_2CO, CH_3CH_3, CH_3OH, H_2O_2, CO_2, $CH_3CH_2CH_3$ e HCOOH, além dos intermediários CHCH e HCO. A identificação de diferentes produtos em matrizes submetidas à ação de partículas energéticas é consistente com resultados experimentais de radiólise de gelos astrofísicos descritos na literatura (PILLING et al., 2011; MEJÍA et al., 2013).

Os dados referentes às áreas das bandas foram utilizados para acompanhar a variação das espécies ao longo das etapas de irradiação. A utilização das áreas espectrais como parâmetro de acompanhamento da evolução molecular é compatível com a abordagem empregada em estudos experimentais de processamento de gelos por radiação ionizante (MEJÍA et al., 2013).

Os resultados espectroscópicos foram posteriormente inseridos no PROCODA para a análise dos acoplamentos entre as espécies químicas. O processamento permitiu obter os parâmetros associados às relações entre as reações consideradas no sistema H_2O:CH_4. A utilização do PROCODA para a análise da evolução de espécies em sistemas de gelo irradiado segue uma abordagem previamente aplicada ao estudo de redes de reações químicas em gelos astrofísicos (PILLING et al., 2023).

Os resultados foram organizados de acordo com as condições experimentais, permitindo a comparação entre as amostras preparadas a 10 e 90 K e entre os diferentes processos de irradiação. A análise quantitativa desses dados e sua relação com os mecanismos de formação e consumo das espécies são apresentadas na seção de Discussão.

Discussão

A identificação de todas as espécies investigadas evidencia que a irradiação do sistema H_2O:CH_4 (5:1) produz uma química significativamente mais complexa que a composição inicial do gelo. A interação da radiação ionizante com a matriz promove processos de dissociação das moléculas precursoras, gerando espécies reativas que podem posteriormente recombinar-se ou participar de novas reações. Esse comportamento é consistente com estudos experimentais de radiólise de gelos astrofísicos realizados com íons energéticos, nos quais a formação de diferentes produtos é observada a partir de moléculas inicialmente simples (PILLING et al., 2011; MEJÍA et al., 2013).

A presença de CO, H_2CO, CH_3OH, CO_2 e HCOOH indica que a química do carbono no gelo não se limita à simples destruição do CH_4. A deposição de energia pode produzir fragmentos carbonados e espécies contendo oxigênio a partir da dissociação de H_2O, permitindo que esses fragmentos participem de reações secundárias. Em experimentos de irradiação de CH_4, Mejía et al. (2013) observaram a formação de hidrocarbonetos com diferentes números de átomos de carbono, evidenciando a importância dos processos de fragmentação e recombinação na evolução de gelos submetidos a íons energéticos. No sistema H_2O:CH_4 (5:1) analisado neste trabalho, a presença simultânea de espécies hidrocarbonadas e oxigenadas indica uma rede reacional ainda mais diversificada.

A identificação de H_2O_2 merece atenção particular. A radiólise da água pode gerar espécies reativas, incluindo radicais derivados da dissociação da molécula, que posteriormente participam de processos de recombinação. A formação de H_2O_2 em gelos de água irradiados por íons energéticos já foi experimentalmente investigada, sendo observada influência da temperatura sobre sua produção e evolução (MEJÍA et al., 2022). Assim, sua identificação no presente sistema constitui um indicativo da participação da matriz de H_2O na química induzida pela irradiação, e não apenas de seu papel como meio de dispersão do CH_4.

A comparação entre as amostras preparadas a 10 e 90 K também é relevante para a interpretação dos resultados. A temperatura modifica a mobilidade das espécies produzidas durante a radiólise e, consequentemente, a possibilidade de ocorrência de reações subsequentes. Pilling et al. (2011), estudando análogos de gelos astrofísicos irradiados no GANIL, demonstraram que a temperatura do gelo pode modificar a eficiência de formação de diferentes produtos. Portanto, embora a identificação

das mesmas espécies nas diferentes condições não implique necessariamente a mesma eficiência de formação, a comparação quantitativa das áreas espectrais permite investigar como a temperatura influencia a evolução química do sistema.

Outro aspecto importante é a natureza do processamento energético. A utilização de raios X e de íons de argônio proporciona condições distintas de deposição de energia na matriz. A resposta química do gelo não depende somente da energia total depositada, mas também da maneira como essa energia é transferida ao material. Estudos com diferentes projéteis demonstram que a massa e as características do íon podem alterar os processos de destruição das espécies precursoras e de formação dos produtos (PILLING et al., 2011). Dessa forma, a comparação entre as condições de irradiação empregadas neste trabalho deve considerar não apenas a presença das espécies, mas também sua evolução quantitativa ao longo do processamento.

A utilização conjunta do OMNIC e do Origin permitiu transformar os espectros experimentais em conjuntos de dados adequados à comparação entre as diferentes condições. Entretanto, a identificação espectroscópica das espécies, isoladamente, não permite estabelecer de forma inequívoca quais reações são responsáveis por sua formação. Nesse ponto, os resultados obtidos com o PROCODA tornam-se particularmente relevantes. O código permite representar a evolução das abundâncias moleculares por meio de sistemas de equações diferenciais acopladas, possibilitando relacionar as espécies observadas experimentalmente às possíveis rotas químicas do sistema (PILLING et al., 2023).

Assim, os resultados obtidos indicam que o sistema H_2O:CH_4 (5:1) apresenta uma rede química extensa quando submetido à radiação ionizante. A identificação das espécies por FTIR estabelece a evidência experimental de sua presença, enquanto o tratamento quantitativo dos espectros e a aplicação do PROCODA fornecem ferramentas para investigar suas relações químicas. A comparação entre 10 e 90 K e entre os diferentes tipos de irradiação constitui, portanto, uma etapa fundamental para determinar como as condições físicas e energéticas controlam a evolução da matriz e a formação dos produtos observados.

Conclusão

Os resultados demonstraram que a irradiação dos gelos H_2O:CH_4 promove a formação de uma diversidade de espécies químicas, identificadas por meio da espectroscopia FTIR. O tratamento dos espectros no OMNIC e a organização dos dados no Origin permitiram sistematizar a evolução das espécies, enquanto o PROCODA possibilitou avaliar os acoplamentos entre as reações químicas. A integração dessas ferramentas mostrou-se adequada para o estudo da evolução química de gelos astrofísicos submetidos à radiação. Como perspectiva, pretende-se aprofundar a análise quantitativa dos acoplamentos químicos e ampliar a comparação entre diferentes temperaturas, doses e condições de irradiação, contribuindo para uma compreensão mais detalhada dos processos químicos que ocorrem em gelos submetidos a ambientes astrofísicos.

Referências

MEJÍA, C. F.; DE BARROS, A. L. F.; BORDALO, V.; DA SILVEIRA, E. F.; BODUCH, P.; DOMARACKA, A.; ROTHARD, H. Cosmic ray–ice interaction studied by radiolysis of 15 K methane ice with MeV O, Fe and Zn ions. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, v. 433, n. 3, p. 2368–2379, 2013. DOI: 10.1093/mnras/stt902.

MEJÍA, C.; et al. Swift heavy ions irradiation of water ice at different temperatures: hydrogen peroxide and ozone synthesis and sputtering yield. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, v. 514, n. 3, p. 3789–3800, 2022.

PILLING, S.; SEPERUELO DUARTE, E.; DOMARACKA, A.; ROTHARD, H.; BODUCH, P.; DA SILVEIRA, E. F. Radiolysis of astrophysical ice analogs by energetic ions: the effect of projectile mass

and ice temperature. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 13, n. 35, p. 15755–15765, 2011. DOI: 10.1039/C1CP20592G.

PILLING, S.; ROCHA, W. R. M.; CARVALHO, G. A.; DE ABREU, H. A. Mapping the evolution of pure CO_2 ices irradiated by ions, UV, and electrons using the upgraded PROCODA code (employing an effective rate constant ordering by thermochemistry data). *Advances in Space Research*, v. 71, n. 12, p. 5466–5492, 2023. DOI: 10.1016/j.asr.2023.02.002.