

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

SÍNTESE DE CADEIAS CARBÔNICAS OXIGENADAS EM NUVENS  
MOLECULARES ESCURAS

Vitor Neves da Silva

Prof(a).Dr(a). Carmen Maria Andrezza

Rio Claro (SP)

2022

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
Câmpus de Rio Claro

VITOR NEVES DA SILVA

SÍNTESE DE CADEIAS CARBÔNICAS OXIGENADAS EM  
NUVENS MOLECULARES ESCURAS

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Instituto de Geociências e  
Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro,  
da Universidade Estadual Paulista Júlio  
de Mesquita Filho, como requisito parcial  
para obtenção do grau de Bacharel e  
Licenciado em Física.

Rio Claro - SP

2022

S586s Silva, Vitor Neves da  
Síntese de cadeias carbônicas oxigenadas em nuvens  
moleculares escuras / Vitor Neves da Silva. -- Rio Claro,  
2022  
43 p. : tabs., fotos

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado e  
licenciatura - Física) - Universidade Estadual Paulista  
(Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio  
Claro  
Orientadora: Carmen Maria Andreazza

1. Física. 2. Ciências do espaço. 3. Química. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo  
autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

VITOR NEVES DA SILVA

## SÍNTESE DE CADEIAS CARBÔNICAS OXIGENADAS EM NUVENS MOLECULARES ESCURAS

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Instituto de Geociências e  
Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro,  
da Universidade Estadual Paulista Júlio  
de Mesquita Filho como requisito parcial  
para obtenção do grau de Bacharel e  
Licenciado em Física.

Orientadora: Profa. Dra. Carmem Maria  
Andrezza

Comissão Examinadora

Profa. Dra. Carmem Maria Andrezza (orientadora)

Prof. Dr. Eraldo Pereira Marinho

Prof. Dr. Amaury Augusto de Almeida

Rio Claro, 04 de fevereiro de 2022.

*Vitor Neves da Silva*  
Assinatura do(a) aluno(a)

*Carmem Maria Andrezza*  
Assinatura do(a) orientador(a)

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a minha família, cujo o apoio financeiro e emocional tornaram possível a realização desse curso; em especial meu pai e minha mãe, por tanto amor e carinho, que serei grato por toda minha vida. Agradeço também aos meus amigos e a Anne Kétri Pasquinelli da Fonseca, cujo amor e apoio tornaram os dias muito mais doces. Agradeço a Profa. Dra. Carmen Maria Andreazza por ser uma ótima orientadora e além disso, uma ótima amiga.

*“The key to a wonderful life is a fascination with something. “*  
*(Cixin Liu)*

## RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo sobre as rotas de formação das cadeias carbônicas oxigenadas, na fase gasosa, que foram observadas em nuvens moleculares escuras. Tais cadeias representam a estrutura dos compostos orgânicos e podem fornecer um vislumbre das condições pré-bióticas na nuvem molecular que deu origem à Terra. Os principais processos químicos responsáveis pela formação das cadeias carbônicas não foram totalmente esclarecidos. Nesse sentido, para construir a rota de formação dos compostos orgânicos oxigenados, foram extraídas da literatura as reações químicas e seus respectivos coeficientes de taxa, Considerando as condições físico-químicas das nuvens escuras, bem como os processos moleculares que regem a formação desses compostos em meios frios. Por último, foram calculadas no estado estacionário as seguintes abundâncias relativas:  $\text{CH}_3\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3/\text{C}_3\text{O}$  e  $\text{H}_2\text{CCO}/\text{CH}_3\text{CO}^+$ .

**PALAVRAS-CHAVE:** Astrofísica Molecular. Astroquímica. Nuvens Moleculares. Cadeias Carbônicas.

## ABSTRACT

This work presents a study on the formation routes of oxygenated carbon chains, in the gas-phase, which were observed in dark molecular clouds. Such chains represent the structure of organic compounds and can provide a glimpse into prebiotic conditions in the molecular cloud that gave rise to Earth. The main chemical processes responsible for the formation of carbon chains have not been fully understood. In this sense, in order to explore the route of formation of oxygenated organic compounds, chemical reactions and their respective rate coefficients were extracted from the literature, considering the physicochemical conditions of dark clouds, as well as the molecular processes that govern the formation of these compounds in cold medium. Finally, the following relative abundancies were calculated in steady-state:  $\text{CH}_3\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3/\text{C}_3\text{O}$  e  $\text{H}_2\text{CCO}/\text{CH}_3\text{CO}^+$ .

**KEYWORDS:** Molecular Astrophysics. Molecular Clouds. Carbon Chains. Molecules.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> . . . . .	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>A ORIGEM DOS ELEMENTOS QUÍMICOS</b> . . . . .	<b>9</b>
2.1	Nucleossíntese primordial . . . . .	9
2.2	Nucleossíntese Estelar . . . . .	9
<b>3</b>	<b>MEIO INTERESTELAR</b> . . . . .	<b>16</b>
3.1	Nuvens moleculares . . . . .	16
3.2	Raios cósmicos . . . . .	18
3.3	Grãos de poeira . . . . .	18
3.4	Moléculas interestelares . . . . .	19
<b>4</b>	<b>PROCESSOS MOLECULARES</b> . . . . .	<b>20</b>
4.1	Reações na fase gasosa . . . . .	20
<b>4.1.1</b>	<b>Fotoquímica</b> . . . . .	<b>20</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Reações neutro-neutro</b> . . . . .	<b>22</b>
<b>4.1.3</b>	<b>Reações íon-neutro</b> . . . . .	<b>23</b>
<b>4.1.4</b>	<b>Reações de transferência de carga</b> . . . . .	<b>24</b>
<b>4.1.5</b>	<b>Associação radiativa</b> . . . . .	<b>24</b>
<b>4.1.6</b>	<b>Recombinação dissociativa</b> . . . . .	<b>25</b>
<b>4.1.7</b>	<b>Desligamento associativo e ligamento radiativo</b> . . . . .	<b>25</b>
<b>4.1.8</b>	<b>Associação de três corpos</b> . . . . .	<b>25</b>
4.2	Reações em superfícies de grãos . . . . .	26
4.3	Cinética Química . . . . .	27
<b>5</b>	<b>O MODELO QUÍMICO</b> . . . . .	<b>29</b>
5.1	Equações do modelo . . . . .	29
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> . . . . .	<b>37</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> . . . . .	<b>38</b>
	<b>APÊNDICE A – EQUAÇÕES DO MODELO</b> . . . . .	<b>41</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A astrofísica molecular, também conhecida como astroquímica, estuda a abundância e as reações de formação e destruição de moléculas no Universo, bem como sua interação com a radiação. Envolve diferentes áreas do conhecimento, como a astronomia, a química e a física.

Até o momento, mais de 250 compostos moleculares foram detectados em fontes astronômicas, tais como nuvens moleculares, regiões de nascimento de estrelas, nebulosas planetárias, envelopes circunstelares, cometas, atmosferas estelares, ejetos de novas e supernovas e outros. Os compostos mais simples possuem 2 átomos e os mais complexos 70 (MCGUIRE, 2018). Dentre eles, foram observados diversos compostos pré-bióticos, necessários para o desenvolvimento da vida na forma que a conhecemos na Terra (SIMONS; LAMBERTS; CUPPEN, 2020).

Cadeias carbônicas oxigenadas foram observadas em nuvens moleculares escuras. Dentre elas, destaca-se  $C_2O$  (OHISHI et al., 1991),  $C_3O$  (MATTHEWS et al., 1984),  $HC_2O$  e  $HC_3O^+$  (CERNICHARO et al., 2020),  $HC_5O$  (MCGUIRE et al., 2017),  $HC_7O$  e  $CH_3CO^+$  (CERNICHARO et al., 2021). No entanto, os principais processos moleculares, responsáveis pela síntese desses compostos no gás interestelar não são bem conhecidas (CERNICHARO et al., 2021).

O objetivo deste trabalho é a construção de um modelo químico que possa fornecer indícios da formação das cadeias carbônicas oxigenadas nas nuvens moleculares escuras. Para tanto, além do estudo da formação dos elementos químicos, foram estudadas as condições físico-químicas das nuvens moleculares, raios cósmicos, bem como os processos químicos que regem a formação dos compostos moleculares na fase gasosa. Para construir a rota de formação das cadeias carbônicas oxigenadas, foram extraídas da literatura as reações químicas e seus respectivos coeficientes de taxa ou constantes de formação.

## 2 A ORIGEM DOS ELEMENTOS QUÍMICOS

Os elementos químicos foram gerados por processos nucleares que ocorreram durante a nucleossíntese primordial e no interior estelar.

### 2.1 NUCLEOSSÍNTESE PRIMORDIAL

O Universo era extremamente denso e possuía uma temperatura muito elevada. Com a expansão, a temperatura baixou para valores em torno de  $10^{32}$  K e as partículas conhecidas como bósons (partículas de spin inteiro que obedecem à conhecida estatística de Bose-Einstein) começaram a se desacoplar da radiação. Com a diminuição da temperatura, temos então a formação dos férmions (partículas de spin semi-inteiro que obedecem a estatística de Fermi-Dirac) como prótons, nêutrons e mésons começaram a se formar. Ao atingir aproximadamente  $10^{12}$  K, a temperatura do Universo era muito baixa para dar continuidade à formação dessas partículas (HORNECK; RETTBERG, 2007).

Quando a temperatura atingiu valores em torno de  $10^9$  K, iniciou-se a nucleossíntese primordial, formaram-se o deutério (D ou  $2\text{H}$ ), o trítio  $^3\text{H}$ , e os isótopos  $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$  e  $^7\text{Li}$ . O núcleo mais simples (D) foi formado pelas colisões entre prótons e nêutrons. Por sua vez, o He foi produzido através da captura de um próton pelo deutério, ou de colisões envolvendo dois núcleos de deutério, que podem também ter originado o trítio. O  $^4\text{He}$  foi formado via captura de um deutério pelo trítio, ou pela colisão de dois núcleos de  $^3\text{He}$  (HORNECK; RETTBERG, 2007).

Quando a temperatura atingiu valores em torno de  $8 \times 10^8$  K, a nucleossíntese primordial foi interrompida devido à expansão. A densidade e a temperatura diminuíram rapidamente e não foram suficientes para que ocorressem novas reações envolvendo núcleos mais pesados (HORNECK; RETTBERG, 2007).

### 2.2 NUCLEOSSÍNTESE ESTELAR

Os processos que sintetizam os elementos químicos e que geram energia para sustentar as estrelas são conhecidos como nucleossíntese estelar. Este processo foi proposto por Hans Albrecht Bethe que após uma conferência organizada pela Carnegie Institution de Washington, apresentou a teoria com o intuito de explicar os processos que sustentam as estrelas e que as fazem brilhar. Essa teoria rendeu-lhe o prêmio Nobel em 1967.

Para entendermos os processos que sintetizam os elementos químicos no interior estelar, é necessário entender os processos que conflagram a evolução estelar desde o surgimento de uma proto-estrela até a morte da estrela (FILHO; SARAIVA, 2017).

As estrelas são formadas a partir do colapso de nuvens moleculares, compostas de grãos de poeira, radicais, átomos e moléculas. Tais nuvens agrupam-se formando complexos, que podem

ser compostos por mais de centenas de nuvens e possuem subestruturas chamadas núcleos ou condensações(KEETON, 2014).

Quando as condensações colapsam gravitacionalmente, temos a formação de estrelas. Para uma condensação colapsar, é necessário que a força gravitacional consiga superar o movimento térmico das partículas. A função que garante a relação entre essas duas grandezas físicas é conhecida como massa de Jeans, dada por(HORNECK; RETTBERG, 2007):

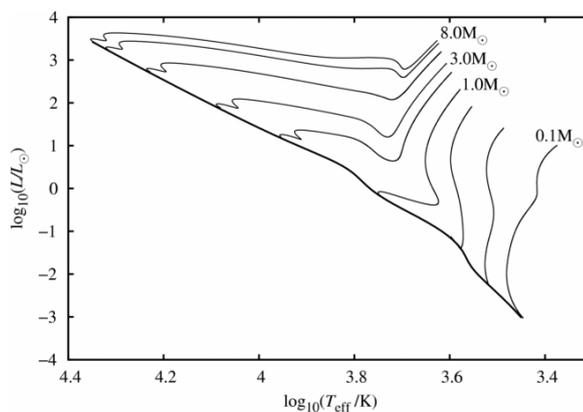
$$M_{nuvem} > M_{JM} = 700M_{\odot} \left( \frac{T}{200K} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{(n/10^6)^{-\frac{1}{2}}} \quad (2.1)$$

onde  $n$  é a razão da densidade de partículas de H/He por centímetro cúbico. Nos modelos atuais, o principal fator que causa a condensação e colapso das nuvens moleculares é a instabilidade gravitacional, a qual gera flutuações na densidade, fazendo com que ultrapasse a massa de Jeans. Cabe salientar que este, porém, não é o único fator que delimita as condições para o surgimento de uma estrela: fatores como rotações, turbulência, pressão térmica e campos magnéticos determinam a eficiência da formação estelar(HORNECK; RETTBERG, 2007).

O colapso da nuvem molecular consiste primeiramente em um processo isotérmico, no qual o aumento de temperatura devido à contração é balanceado pelo resfriamento devido ao aquecimento dos grãos de poeira e moléculas que compõem a nuvem, emitindo ondas eletromagnéticas que são detectadas na faixa de comprimento de onda do infravermelho e rádio, respectivamente. Inicialmente surge um caroço proto-estrelar, em equilíbrio muito próximo do hidrostático e com densidade radial que varia com  $r^{-2}$ (HORNECK; RETTBERG, 2007).

É possível observar a jornada de uma protoestrela através do diagrama  $\text{Log } L/L_{\odot} \times \text{Log } T_{eff}$  (onde  $L$  é a luminosidade da proto-estrela e  $L_{\odot}$  é a luminosidade do Sol,  $T_{eff}$  é a temperatura efetiva) conhecido como Trajetórias de Hayashi e de Henyey (RAILTON; TOUT; AARSETH, 2014).

Figura 1 – Trajetórias de Hayashi (vertical) e trajetórias de Henyey (horizontal).

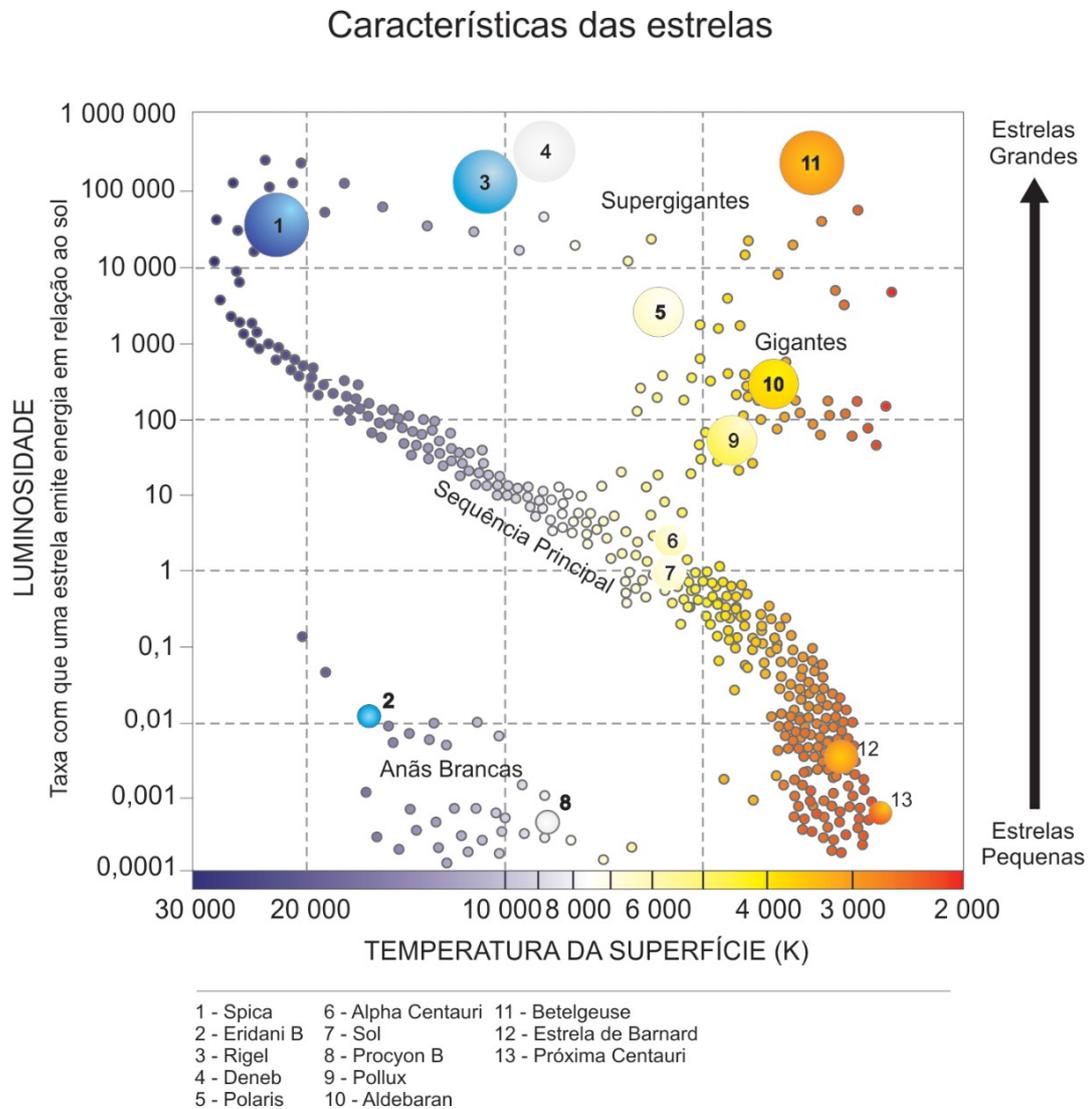


fonte: (RAILTON; TOUT; AARSETH, 2014).

A massa da proto-estrela aumenta da região inferior direita para superior esquerda, ajudando a entender a evolução de uma estrela quando se aproxima da sequência principal no diagrama

Hertzsprung-Russell (diagrama que mostra a jornada de uma estrela baseada na luminosidade em função da temperatura efetiva).

Figura 2 – Diagrama Hertzsprung-Russell, indicando a posição de estrelas conhecidas.



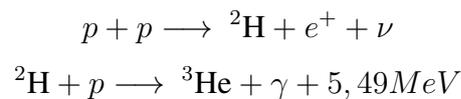
fonte: (FILHO; SARAIVA, 2017).

A contração do núcleo gera um aumento da densidade, a radiação não consegue escapar do núcleo, gerando um aumento da temperatura interna. O caroço proto-estrelar começa a ganhar massa e comprimi-se até atingir temperaturas da ordem  $2 \times 10^3$  K. Essa temperatura possibilita a dissociação do  $H_2$ , diminuindo a pressão interna e a temperatura, ocasionando um colapso adiabático do núcleo, onde não há troca de calor.

No último estágio da evolução do caroço proto-estrelar, ocorre a deposição do material restante da condensação. Nessa período, o caroço permanece radioativo e quando alcança temperaturas da ordem de  $10^6$  K, inicia-se a queima de Deutério e deflagra o surgimento de uma zona de convecção (camada antes da fotosfera onde a energia exterior é transmitida por convecção). Com o passar do tempo, a acreção diminui devido ao surgimento do vento estelar.

Com o início das reações termonucleares no núcleo, nasce a estrela. A evolução temporal da estrela, a partir desse ponto, é dada principalmente pela sua massa, pois ela determina a temperatura interna do núcleo (KEETON, 2014).

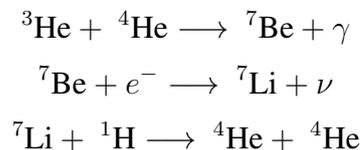
O ciclo próton-próton ocorre em estrelas cujo núcleo alcança temperaturas da ordem de  $10^7$  K. Nesse processo, dois prótons se fundem e formam um di-próton ( $^2\text{H}$ ) instável. Durante a fusão, um dos prótons pode decair por interação fraca, formando um nêutron e liberando partículas como pósitrons ( $e^+$ ) e neutrinos ( $\nu$ ). O di-próton pode colidir com um próton gerando um isótopo de Hélio e liberando radiação ( $\gamma$ ). Têm-se então as reações (KEETON, 2014):



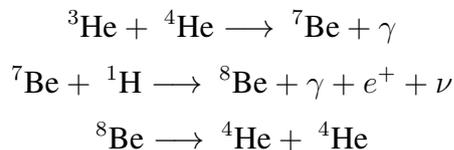
Após a formação do  $^3\text{He}$ , temos três tipos de reações possíveis de queima do H a partir do ciclo próton-próton, as quais são dependentes das condições iniciais. Para estrelas com massa de  $1M_{\odot}$ , ocorre (KEETON, 2014):



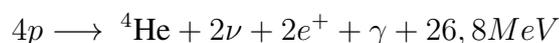
Para temperaturas superiores a  $10^7$  K, além das reações anteriores, ocorrem, cerca de 15% das vezes, as seguintes reações (KEETON, 2014):



A terceira possibilidade, com probabilidade de 0,02% de ocorrência, se dá quando a temperatura é superior à  $2,3 \times 10^7$  K e ocorrem as seguintes reações (KEETON, 2014):

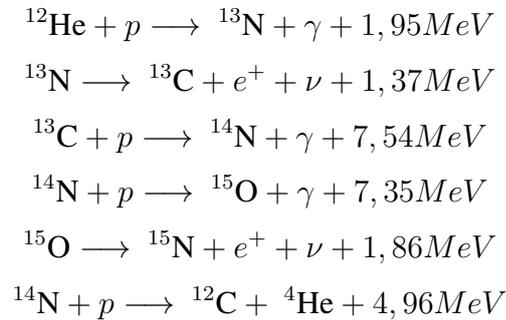


O  $^4\text{He}$  possui energia de ligação muito alta e não há núcleos estáveis com massa atômica igual à 5, portanto não ocorrem reações com prótons ou nêutrons envolvendo este isótopo. Podemos então sumarizar o ciclo próton-próton por (KEETON, 2014):

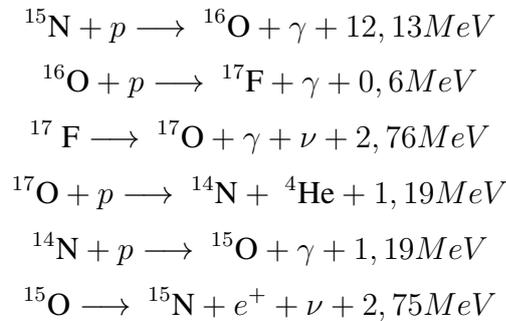


No ciclo CNO (Carbono-Nitrogênio-Oxigênio), temos um conjunto de reações nucleares que ocorrem em estrelas cujos núcleos alcançam temperaturas da ordem de  $2 \times 10^7$  K ou ainda

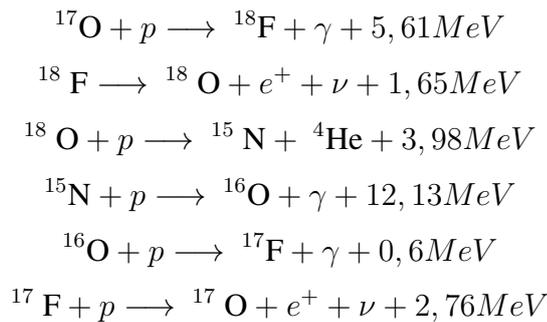
estrelas de segunda geração. Tais reações ocorrem entre prótons ( ${}^1\text{H}$ ) e elementos pesados, pois a interação coulombiana entre eles é mais fraca. As reações são dadas por (KEETON, 2014):



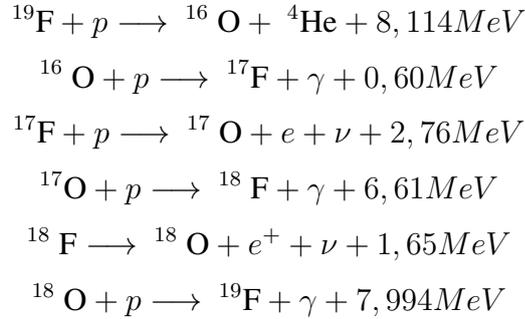
O  ${}^{12}\text{C}$  usado na reação termonuclear pode ser formado na fase final da reação. Em 0,04% das vezes, essas reações podem ocorrer (FILHO; SARAIVA, 2017):



Em estrelas mais pesadas, as seguintes reações podem ocorrer (FILHO; SARAIVA, 2017):

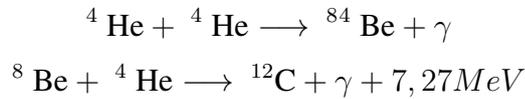


Em estrelas mais massivas, a reação  $^{18}\text{O} + p$  pode gerar  $^{19}\text{F}$  em vez de  $^{16}\text{N} + ^4\text{He}$ . Nessas estrelas, podem ocorrer as seguintes reações (FILHO; SARAIVA, 2017):

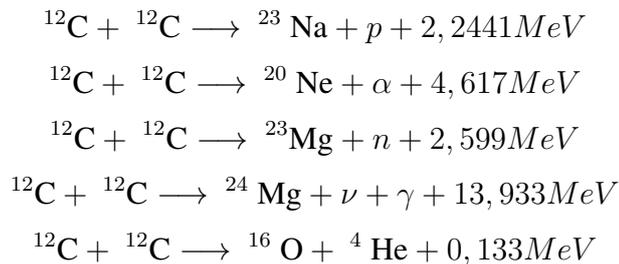


Em suma, um dos resultados é a queima de quatro H, formando um He e liberando 26 MeV de energia, mesmo valor obtido a partir das reações do ciclo próton-próton. É importante salientar que a energia necessária para sustentar uma estrela é da ordem de 25 MeV (FILHO; SARAIVA, 2017).

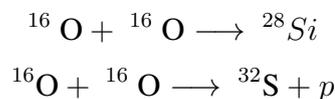
Para estrelas com massas superiores à  $1M_{\odot}$ , o núcleo consegue alcançar temperaturas da ordem de  $10^8$  K. Nessa temperatura, ocorre o processo triplo- $\alpha$ , colisão de um isótopo de Hélio com o isótopo de Berílio. Esquematicamente (FILHO; SARAIVA, 2017):



Em estrelas com massas superiores à  $2M_{\odot}$ , o núcleo se contraí, alcançando temperaturas da ordem de  $10^9$  K; queimando o carbono (FILHO; SARAIVA, 2017):



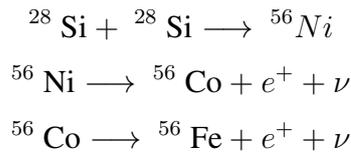
Em estrelas com massas superiores à 8-10  $M_{\odot}$ , após os processos de queima do carbono, o núcleo continua a se contrair, causando o aumento da temperatura interna. Ao atingir  $2 \times 10^9$  K, a queima do oxigênio se torna possível (FILHO; SARAIVA, 2017):



Além dessas reações, diversos outros produtos podem ser formados em diferentes reações. De maneira geral, a queima do oxigênio pode produzir os seguintes isótopos (FILHO; SARAIVA, 2017):



Estrelas com massas superiores à  $20M_{\odot}$ , o núcleo consegue alcançar temperaturas da ordem de  $3 \times 10^9$  K, possibilitando a queima do silício, através das seguintes reações (FILHO; SARAIVA, 2017):



A queima do silício produz vários outros isótopos, porém boa parte do resultado consiste em isótopos de ferro. A energia de ligação dos átomos de ferro é muito alta, exigindo um consumo maior de energia, fazendo com que as reações termonucleares no núcleo passem a ser endotérmicas. Desse modo, a estrela não consegue contrabalancear a ação gravitacional e consequentemente colapsa (FILHO; SARAIVA, 2017).

Para que elementos mais pesados que o ferro sejam formados, modelos de nucleossíntese sugerem que processos de captura de nêutrons, sejam eles rápidos ou lentos, ocorrem. Esses processos de captura levam os nomes de processo **r** (rapid) e processo **s** (slow), respectivamente (FILHO; SARAIVA, 2017).

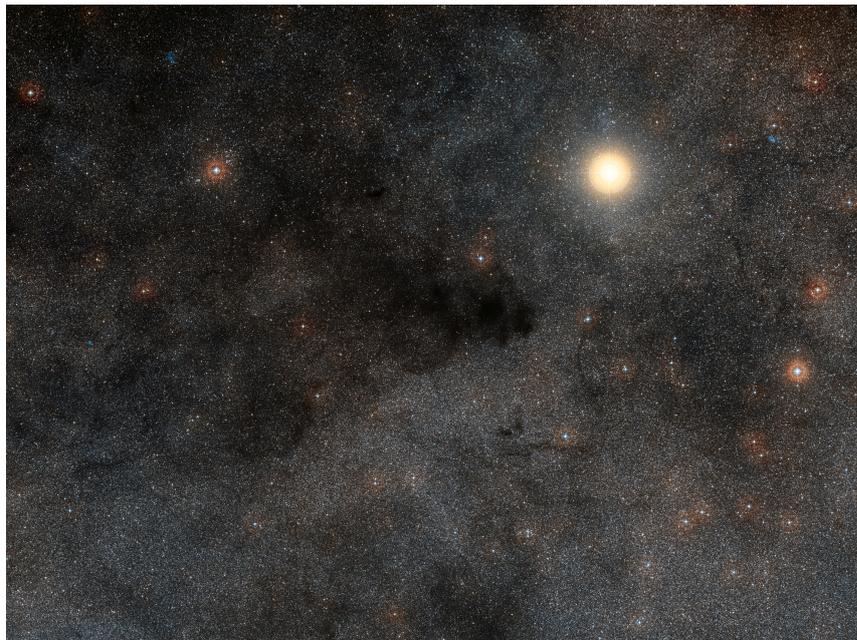
O processo **r** ocorre a partir da captura de nêutrons por um isótopo; o processo é rápido pois o mesmo ocorre antes que o núcleo possa sofrer um decaimento. Devido à grande quantidade de nêutrons (geralmente um núcleo de  $^{56}\text{Fe}$ ), tal processo deve ocorrer em regiões de alta densidade de nêutrons livres, como por exemplo, explosões de supernovas.

O processo **s** ocorre, geralmente, em estrelas do ramo assintótico do diagrama H-R. Nesse processo, a captura de nêutrons pelo núcleo é lenta. Estima-se que boa parte dos isótopos mais pesados que ferro sejam produzidos via processo **s** por estrelas no ramo assintótico, mas tal problema ainda não foi totalmente esclarecido.

### 3 MEIO INTERESTELAR

O espaço entre as estrelas é chamado de meio interestelar. Por muito tempo foi aceito que esse ambiente era vazio. Em suas observações, William Herschel notou a existência de "buracos no céu". Na realidade não se trata de um buraco ou espaço vazio. As regiões escuras são constituídas por poeira e gás molecular que se encontra entre nós e o campo de estrelas por trás dessas regiões. A poeira e gás molecular encontram-se misturados e bloqueiam a radiação visível emitida por estrelas mais distantes. Edmond Halley, conhecido pelo seus estudos em cometas, sugeriu a existência de materiais que pudessem extinguir a luz emitida por estrelas distantes. Porém, foi o desenvolvimento do radiotelescópio que possibilitou a descoberta das nuvens moleculares (MACIEL, 2017).

Figura 3 – Nebulosa Saco de Carvão.



fonte: (ESO, 2015)

A densidade do meio interestelar podem variar desde 0,01 até milhares de átomos por centímetro cúbico, sendo composto aproximadamente de 95% de gás e 5% de poeira. Somando, gases e poeira, o meio interestelar possui 20% da massa da galáxia.

#### 3.1 NUVENS MOLECULARES

As nuvens moleculares são nuvens de gás cujas condições físico-químicas permitem a formação de moléculas. Estas nuvens preenchem aproximadamente de 2% a 3% do meio interestelar, com temperaturas em torno de 10 a 100 K. Devido as suas características, as nuvens moleculares são os únicos sítios de formação de estrelas.

A partir de métodos estatísticos (KRUIJISSEN, 2014), foi discutido um modelo que explica a evolução temporal de uma nuvem molecular, partindo de sua formação até a formação da estrela. Esse modelo estabelece a existência de dois regimes para dinâmica da nuvem molecular, no qual seu tempo de vida depende da densidade do gás; para densidades altas, o tempo de vida da nuvem é governado pela dinâmica da sua galáxia, enquanto para nuvens com densidade baixas, o tempo de vida é dependente da dinâmica local.

A formação das nuvens moleculares ainda é discutida na literatura, porém um dos principais processos que deflagram o nascimento desses objetos é a conversão do hidrogênio atômico em hidrogênio molecular.

Um dos modelos que busca explicar a fase estrutural do meio interestelar foi proposto por (FIELD; GOLDSMITH; HABING, 1969), onde pressupõem-se que o gás atômico do meio interestelar está em equilíbrio térmico. A partir desse pressuposto, existem duas soluções estáveis termicamente: uma solução em temperaturas da ordem de 10 K, conhecida como *Cold Neutral Medium (CNM)*, fase fria e densa do gás e uma na ordem de  $T < 300K$ , conhecida como *Warm Neutral Medium (WNM)*, onde o gás é quente e difuso.

Posteriormente, (MCKEE; OSTRICKER, 1977) propuseram uma terceira fase para o gás do meio interestelar, quando notaram que o momentum e a energia das supernovas pode criar uma bolha ionizada com temperaturas da ordem de  $10^6$  K. Essa bolha resfriaria de maneira muito mais lenta do que um gás na fase CNM, constituindo a fase conhecida como *Hot ionized medium (HIM)*.

A instabilidade térmica desempenha um papel importante na evolução temporal do gás interestelar. O resfriamento atômico do meio interestelar, devido principalmente ao HI, OI e CII, podem entrar na fase CNM. O gás pode ser aquecidos e entrar na fase WNM.

Uma nuvem molecular pode, durante sua vida, acretar massa. Diversos são os mecanismos, desde a rotação diferencial da Galáxia, coalescência ou colisões de nuvens, ou até mesmo por campos magnéticos (instabilidade de Parker).

A massa total que uma nuvem molecular pode acumular por coalescência ou colisões de nuvens ou por instabilidade de Parker é dada pela relação (BALLESTEROS-PAREDES et al., 2020):

$$M = \Delta t \oint_S \rho \vec{u}_i \cdot \hat{n}_i dS \quad (3.1)$$

Onde  $\rho$  a densidade do meio interestelar difuso,  $u_i$  a componente da velocidade do fluido na direção normal  $\hat{n}_i$ , perpendicular à superfície  $S$  e  $\Delta t$  o intervalo de tempo que do processo.

As nuvens moleculares possuem formas diversas e podem ser classificados em três tipos: nuvens difusas, escuras e gigantes.

As nuvens difusas possuem temperaturas em torno de 100 K, densidades de  $100 \text{ cm}^{-3}$  e tamanhos da ordem de 8 a 40 pc. Dado que as densidades são baixas, apresentam pouca extinção visual e um grau de ionização relativamente alto, o qual é causado pelo campo de radiação interestelar. É possível observar, nessas nebulosas, o efeito de polarização devido ao alinhamento

dos grãos de poeira com o campo magnético (MACIEL, 2017).

Geralmente, tais objetos apresentam uma cor azulada, devido à dispersão da luz pelas moléculas e átomos, porém podemos encontrar nebulosas de cor avermelhada devido à emissão de poeira, como por exemplo é observado na nebulosa que cerca Antares. Segundo as observações, essas nuvens contêm CH, CS, CO, SO, H<sub>2</sub>S, HCS<sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H, HCN e H<sub>2</sub>CO. Exemplos de nuvens moleculares difusas são a Nebulosa de Órion, Nebulosa da Lagoa e Nebulosa de Tarântula (MACIEL, 2017).

As nuvens moleculares gigantes possuem diâmetros de ordem de 40 a 100 pc, densidades da ordem de 10<sup>2</sup> a 10<sup>3</sup> cm<sup>-3</sup>, massas até 10<sup>6</sup> M<sub>☉</sub> e temperaturas em torno de 100 K. São compostas de gás e poeira, sendo boa parte dessa composição hidrogênio molecular. Esses complexos de nuvens são encontradas nos braços espirais da galáxia ou próximos deles (e.g. Órion) e são sítios de formação de estrelas massivas. Apresentam diferentes estruturas que podem variar de filamentos, esferas e grupos irregulares (MACIEL, 2017).

Tem sido encontrada uma grande variedade de moléculas distintas nas regiões mais densas das nuvens moleculares gigantes. Dentre elas, foram observadas espécies diatômicas e moléculas complexas contendo até 13 átomos (HC<sub>11</sub>N)

As nuvens moleculares escuras formam estrelas de pequena massa, possuem temperaturas da ordem 8 a 15 K, densidades de 10<sup>2</sup> a 10<sup>4</sup> cm<sup>-3</sup>, massas menores que 10<sup>3</sup> M<sub>☉</sub> e tamanhos da ordem de 10 pc. A partir das análises espectroscópicas, é possível observar uma gama de moléculas, desde a mais simples às mais complexas cite Walter.

### 3.2 RAIOS CÓSMICOS

Os raios cósmicos são partículas energéticas que possuem velocidades próximas a da luz e energias na faixa de 10<sup>9</sup> a 10<sup>19</sup> eV. A proporção de partículas encontradas nos raios cósmicos: 86% prótons, 11% partículas alfa, 2% elétrons e 1% núcleos de elementos pesados

A origem dos raios cósmicos ainda é desconhecida. Acredita-se que surgem de processos altamente energéticos, como por exemplo supernovas (FILHO; SARAIVA, 2017).

Os raios cósmicos desempenha um papel importante nos processos químicos que ocorrem nas nuvens moleculares frias. Ao atingirem as nuvens moleculares, causam aquecimento e ionizam suas moléculas e átomos. A presença de íons desencadeia as reações químicas no gás.

### 3.3 GRÃOS DE POEIRA

Grãos de poeira interestelar são estruturas complexas formadas a partir de aglomerados de átomos e moléculas. Acredita-se que a formação dos grãos ocorra nas camadas mais externas dos envelopes de supergigantes e gigantes, bem como em nebulosas planetárias, ejetos de novas e supernovas (MACIEL, 2017).

Em regiões mais frias do meio interestelar, é possível encontrar grãos de poeira com capas de gelo contaminado com outras moléculas, como por exemplo, H<sub>2</sub>O e CO. Tal modelo é

sustentado por análises espectroscópicas na região do infravermelho, as quais indicam a presença de elementos como carbono, ferro, silicatos e alguns elementos mais pesados. As capas de gelo são importantes para a química do meio interestelar porque servem como catalisadores de reações que ocorrem em suas superfícies, que não ocorrem no gás interestelar. Ao absorver energia, a manta de gelo evapora e libera compostos químicos(MACIEL, 2017).

Quando um fóton atinge um grão de poeira, pode ser espalhado ou absorvido. Os grãos reemitem a radiação absorvida no infravermelho. Esses efeitos são conhecidos como extinção da luz e polarizam o feixe, gerando uma anisotropia na distribuição da radiação eletromagnética(MACIEL, 2017).

### 3.4 MOLÉCULAS INTERESTELARES

No meio interestelar, as moléculas estão majoritariamente localizadas nas nuvens moleculares, pois as mesmas fornecem as condições necessárias para que tais espécies sobrevivam e apresentam uma grande diversidade: hidretos, óxidos simples, sulfetos, derivados de acetileno, aldeídos, álcoois, éteres, moléculas cíclicas e radicais, além de isotopólogos e isômeros lineares e cíclicos (MACIEL, 2017).

O hidrogênio, principalmente em sua forma molecular, é a espécie mais abundante nas nuvens moleculares. Portanto, é possível concluir que o hidrogênio é um elemento importante para os processos físico-químicos do meio interestelar. Quando ionizado, o íon ( $H_2^+$ ) se une com o hidrogênio molecular estável, produzindo  $H_3^+$ , molécula importante para as reações nas nuvens moleculares densas. O hidrogênio molecular não é observado nas nuvens moleculares frias porque não possui momento de dipolo, ou seja, não possui transições rotacionais. É observado em regiões mais quentes através de suas transições vibracionais ou eletrônicas. Espécies como hidroxila (OH), vapor de água( $H_2O$ ), monóxido de carbono (CO), entre outras, foram detectadas na década de 60. Até o momento, mais de 250 compostos foram detectados em diferentes objetos; nuvens moleculares, cometas, envelopes circunstelares de estrelas evoluídas, atmosferas planetárias, nebulosas planetárias, ejetos de novas e supernovas (MCGUIRE, 2018).

## 4 PROCESSOS MOLECULARES

Entender os processos que sintetizam as moléculas e radicais nas nuvens moleculares é de suma importância para o entendimento das condições físico-químicas das regiões em que se encontram. Por exemplo, certas reações são mais eficientes em meios com incidência maior de raios cósmicos, que indicam uma alta taxa de ionização, outras em regiões mais quentes. (TIELENS, 2005).

Podemos classificar as reações no meio interestelar em dois tipos: as reações na fase gasosa e as reações nas superfícies dos grãos. O objetivo desta seção é introduzir os principais processos moleculares que ocorrem nas nuvens moleculares.

### 4.1 REAÇÕES NA FASE GASOSA

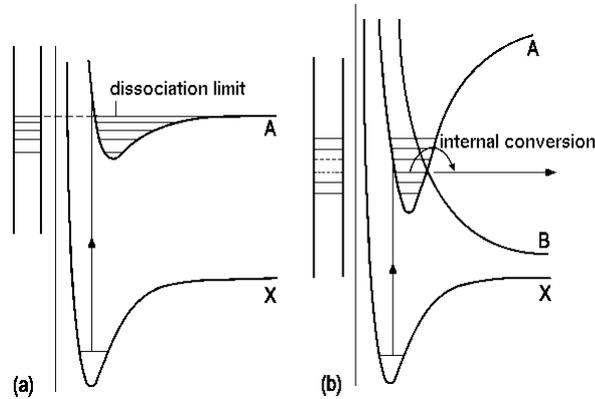
As reações na fase gasosa podem ser subdivididas nas seguintes categorias: processos que formam ligações, nas quais os átomos ligam-se em espécies mais simples e/ou complexas; processos de rompimento de ligação, onde há uma fragmentação de espécies mais complexas em espécies mais simples e os processos de recombinação, onde há a transferência de uma espécie para outra. Nos nuvens interestelares, podemos observar as seguintes reações:

#### 4.1.1 Fotoquímica

Os fótons desempenham um papel muito importante na química das nuvens interestelares. São responsáveis pela ionização e dissociação de espécies químicas. Quando atingem a capa de gelo de um grão, ocorre evaporação de diversos compostos moleculares.

Os fótons FUV (Far Ultraviolet) do campo interestelar são os principais agentes na dissociação de moléculas nas bordas das nuvens. Em geral, as energias de ligação das moléculas e radicais são da ordem de 5 a 10 eV, que equivalem a comprimentos de onda de 3000 Å e a energia desses fótons é da ordem de 6 a 13 eV. Porém, a dissociação por radiação quando a molécula ou radical se encontram no estado fundamental é desprezível (TIELENS, 2005). A dissociação dos compostos moleculares ocorre, principalmente, quando os mesmos se encontram em estados excitados e são atingidos por um fóton causando uma transição para o contínuo do estado fundamental ou de um estado excitado. Também, se a molécula possui estados difusos ou predissociados, a dissociação pode ocorrer quando estado predissociado cruza o estado repulsivo.

Figura 4 – a) Esquema de dissociação, onde uma espécie é excitada até o seu nível dissociativo; b) Esquema de predissociação, onde as curvas do estado ligado e o estado repulsivo se encontram, causando a dissociação da molécula ou radical.



fonte: (BRAUNSCHWEIG, 2005)

A taxa de fotodissociação no meio interestelar pode ser calculada a partir da integral:

$$k_{pd} = \int_{\nu_i}^{\nu_h} 4\pi N_{irsf}(\nu) \alpha_{pd}(\nu) d\nu \quad (4.1)$$

onde  $N_{irsf}(\nu)$  é a intensidade média do fóton proveniente do campo de radiação do meio interestelar,  $\alpha_{pd}(\nu)$  a seção de choque da fotodissociação,  $\nu_i$  a frequência limite de dissociação e  $\nu_h$  a frequência de fotoionização do hidrogênio. Para o campo de radiação interestelar, temos que  $k_{pd}$  é da ordem de  $10^{-9}$  a  $10^{-10} \text{ s}^{-1}$ .

Porém, no interior da nuvem molecular, o campo de radiação interestelar será atenuada devido os grãos de poeira, que espalham ou absorvem os fótons, protegendo as moléculas ou radicais. Portanto, a penetração do campo de radiação do meio interestelar dependerá da densidade da nuvem. Assumindo propriedade usuais dos grãos de poeira, a taxa de fotodissociação pode ser dada pela expressão:

$$k_{pd} = a \exp(-bA_\nu) \quad (4.2)$$

onde  $a$  é a taxa de espécies não protegidas pelos grãos de poeira e  $A_\nu$  o coeficiente de extinção visual. Em nuvens moleculares escuras, o coeficiente de extinção visual é muito maior se comparado a uma nuvem difusa. É importante salientar que como as nuvens moleculares não são objetos homogêneos, os fótons do meio podem penetrar distâncias mais profundas do que as previamente calculadas (TIELENS, 2005).

No entanto, raios cósmicos possuem energia suficiente e conseguem penetrar as nuvens moleculares frias, fotodissociando os compostos moleculares.

O coeficiente de fotodissociação de uma espécie  $m$  devido a raios cósmicos é dado por:

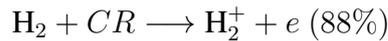
$$k_{pd}(CR, m) = \frac{P_m}{1 - \omega} \xi_{CR} \quad (4.3)$$

onde  $\omega$  é o coeficiente de reflexão de fótons FUV causada pela poeira,  $P_m$  é a eficiência da dissociação da molécula  $m$  e  $\xi_{CR}$  a taxa de ionização dos raios cósmicos por hidrogênio. Pode-se obter o produto  $P_m \xi_{CR}$  a partir da integral:

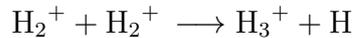
$$P_m \xi_{CR} = 4\pi \int \frac{\sigma_{Pd,m}(\nu)}{\sigma_d(\nu)} N_{CR}(\nu) d\nu \quad (4.4)$$

onde  $\sigma_{Pd,m}(\nu)$  é a seção de choque da fotodissociação da espécie  $m$  e  $N_{CR}(\nu)$  a intensidade média dos fótons produzidos pelos raios cósmicos.

As ionizações mais importantes causadas por raios cósmicos, para química das nuvens moleculares, são as do hidrogênio (tanto atômico quanto molecular) e o hélio, pois elas são responsáveis por desencadear as reações que sintetizam boa parte das espécies observadas. Por exemplo, a ionização do hidrogênio pode provocar as seguintes reações (DULEY; WILLIAMS, 1984):



Em nuvens interestelares, onde existe uma grande abundância de hidrogênio molecular, é possível observar a seguinte reação:



onde o composto  $\text{H}_3^+$  é de extrema importância para a química das nuvens densas.

#### 4.1.2 Reações neutro-neutro

Pode-se esquematizar as reações neutro-neutro da seguinte forma:



A reação é exotérmica para a direta. Isso implica que essas reações possuem uma variação de entalpia negativa. As ligações entre os átomos que compõem uma molécula podem se quebrar, reformar ou ambos, tanto para absorver quanto para liberar energia, resultando uma mudança na energia potencial do sistema. O calor absorvido ou liberado de um sistema, sob pressão, constante é conhecido como entalpia, e a mudança de entalpia resultante de uma reação química é a entalpia de reação.

Esses tipos de reações geralmente possuem barreiras de ativação, associadas a quebra da ligação e ao rearranjo dos átomos constituintes. Ao ignorar as barreiras, pode-se usar métodos semiclássicos, onde o impacto é fraco o suficiente para que a interação de Van der Waals supere o

momentum angular da colisão. O potencial de Van der Waals varia com  $r^{-6}$ , onde  $r$  é a distância internuclear. Nesse estudo, a polarizabilidade das espécies envolvidas deve ser considerada (TIELENS, 2005).

Caso haja alguma barreira de ativação, o coeficiente de taxa (também conhecido como velocidade de reação ou constante de reação) passa a ser mais lento. Essas reações não são importantes nas nuvens moleculares frias (10 K). Quando não existem barreiras de ativação, o coeficiente de taxa pode ser estimado a partir da relação (DULEY; WILLIAMS, 1984):

$$k \simeq 10^{-11} \left( \frac{T}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (4.5)$$

onde  $\mu$  é a massa reduzida das espécies envolvidas na colisão,  $T$  a temperatura do gás.

### 4.1.3 Reações íon-neutro

As reações entre íons e compostos nêutrons são descritas como:



Para calcular a coeficiente de taxa para reação íon-neutro, é necessário usar o formalismo da Mecânica Quântica. Considerando que o movimento da nuvem eletrônica é muito mais rápido quando comparado ao núcleo, é possível utilizar a aproximação de Born-Oppenheimer e descrever a dinâmica do núcleo a partir das equações clássicas e a dinâmica da nuvem eletrônica a partir da mecânica quântica (DULEY; WILLIAMS, 1984). Também é possível determinar o valor dos coeficientes de taxa a partir de métodos experimentais, que possuem um coeficiente de taxa da ordem de  $k \simeq 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , no intervalo de temperatura de 300 – 1000 K (TIELENS, 2005).

Tratando como um caso clássico colisional, a carga induz um momento dipolo na molécula não-polar. O íon e o dipolo induzido interagem e existem dois possíveis resultados para as trajetórias da carga: 1) em um encontro de distância suficientemente pequena, o íon espirala em direção ao núcleo e colide ou 2) o íon é defletido, havendo transferência de energia cinética. O coeficiente dessa reação, conhecido como coeficiente de Langevin, é dado:

$$k = 2\pi e \left( \frac{\alpha}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.6)$$

onde  $e$  é a carga do elétron,  $\mu$  é a massa reduzida e  $\alpha$  é a polarizabilidade da molécula.

O modelo de Langevin falha ao descrever reações envolvendo trocas de carga e até mesmo reações envolvendo moléculas que não têm momento de dipolo permanente ( $\text{H}_2$  por exemplo), isto é, sistemas que são esferossimétricos. Outra desvantagem é que o modelo não consegue descrever as interações entre as componentes envolvidas durante a reação, por ser uma aproximação colisional.

Portanto, para a descrição de sistemas onde a molécula possui um dipolo permanente é utilizada a teoria ADO (Average Dipole Orientation). O coeficiente de reação para moléculas que possuem dipolo permanente é dada por:

$$k = 2\pi e \left( \left( \frac{\alpha}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} + \mu_D \left( \frac{2}{\pi\mu k_b T} \right)^{\frac{1}{2}} \right) \quad (4.7)$$

onde  $\mu_D$  é o momento de dipolo da molécula. A taxa de reação aumenta com o inverso da temperatura. Essas reações permitem o estudo da transferência de prótons ( $H^+$ ). Algumas espécies têm afinidade protônica, doando os seus prótons.

#### 4.1.4 Reações de transferência de carga

As reações de transferência de carga podem ser esquematizadas da seguinte forma:

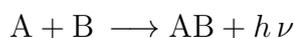


Essa reação ocorre quando há uma ressonância entre os níveis de energia do íon produto com o íon reagente e quando a transição entre os dois níveis ocorre com os núcleos estacionários. Um exemplo importante que ocorre nas nuvens interestelares é a transferência de carga entre o  $H^+$  e o O.

As reações de transferência de carga entre átomos e moléculas têm seção de choque maior porque possuem um grande número de estados correspondentes. Porém, quanto maior a molécula, maior a chance de outra reação ocorrer.

#### 4.1.5 Associação radiativa

Em associações radiativas, o produto das colisões é estabilizado a partir da emissão de radiação:



É observado um aumento na taxa de reação quando a colisão forma um complexo excitado de vida longa de modo que possa emitir um fóton, evitando a redissociação. Em experimentos, a estabilização se dá por colisão com outra espécie ou com as paredes do recipiente. A reação é dada por:



onde  $AB^*$  é o complexo excitado. Caso a reação ocorra da direita para a esquerda, forma-se o complexo excitado (taxa de estabilização). Da esquerda para direita, ocorre a dissociação do complexo excitado (taxa de dissociação). O coeficiente de taxa da associação radiativa então

pode ser escrito como:

$$k = k_a \left( \frac{k_r}{k_r + k_d} \right) \simeq k_r \left( \frac{k_a}{k_d} \right) \quad (4.8)$$

onde  $k_a$  é o coeficiente de taxa de associação,  $k_d$  de dissociação e  $k_r$  é a taxa de estabilização radiativa (TIELENS, 2005). A emissão de radiação ocorre devido ao armazenamento temporário da energia cinética dos reagentes, na forma de energia potencial (eletrônica ou vibracional). A associação radiativa é de grande importância na formação de moléculas diatômicas em ejetos de novas e supernovas.

#### 4.1.6 Recombinação dissociativa

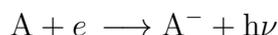
É uma reação que envolve a captura de um elétron por um íon, formando uma espécie neutra:



Este tipo de reação varia com a temperatura, segundo  $T^{-1}$  a  $T^{\frac{1}{3}}$  e possuem coeficiente de taxa da ordem de  $10^{-7} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . (DULEY; WILLIAMS, 1984).

#### 4.1.7 Desligamento associativo e ligamento radiativo

Em uma reação de ligamento radiativo, ocorre a formação de um ânion a partir de uma colisão, conforme a expressão:



na qual, A é uma espécie com grande afinidade eletrônica. A radiação é emitida após a colisão para que haja a conservação de momentum. Já em um desligamento associativo, um ânion e um átomo colidem, com a estabilização do complexo excitado proveniente da emissão de um elétron:



De acordo com os modelos, esse mecanismo pode ser responsável pela síntese do hidrogênio molecular no Universo primordial.

#### 4.1.8 Associação de três corpos

Na reação de três corpos, o produto da reação é estabilizado com a presença de um terceiro corpo que dissipa a energia do sistema, conservando momentum:



Para que essa reação possa ocorrer, é necessário que a energia cinética das espécies envolvidas supere as interações Coulombianas, i.e., a repulsão das nuvens eletrônicas. Essa reação não é muito relevante na química do meio interestelar, com coeficientes de taxa da ordem de  $10^{-32} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ , exceto em gases densos que se encontram perto de fotosferas estelares ou discos circunstelares.

## 4.2 REAÇÕES EM SUPERFÍCIES DE GRÃOS

Na superfície dos grãos, as espécies podem migrar de lado para outro do grão e podem reagir, liberando energia. As espécies na fase gasosa podem sentir uma fraca atração vindo da superfície devido às interações de Van der Waals. Nesse caso, o potencial de interação não depende apenas da distância entre a superfície do grão e a espécie, mas também da configuração da rede cristalina da superfície do grão. Redes cristalinas regulares possuem uma distribuição de potencial uniforme, enquanto uma superfície irregular não apresenta tal propriedade (TIELENS, 2005).

Nas redes cristalinas irregulares, nas saliências ocorre o processo de adsorção física devido à atração causada pelo potencial de Van der Waals. Nas outras regiões, ocorre o fenômeno de adsorção química, na qual a espécie se fixa à superfície via reações químicas.

Em regiões onde há uma alta taxa de adsorção química, pode ocorrer aumento ou diminuição de energia de adsorção, devido às propriedades do adsorbato, da superfície do grão e da redistribuição eletrônica após a adsorção de uma espécie. Em nuvens moleculares, os grãos são cobertos rapidamente por uma camada de gelo fortemente ligada, na qual apenas a adsorção física é permitida.

As reações na superfície dos grãos podem ocorrer a partir de dois mecanismos: i) o mecanismo Langmuir-Henshelwood, no qual as espécies na superfícies dos grãos tem um certo grau de mobilidade, permitindo a colisão entre as espécies e formação de um novo composto e ii) o mecanismo de Eley-Rideal, na qual as espécies do gás reagem com as espécies adsorvidas na superfície do grão.

O fenômeno de migração ou deslocamento de uma espécie na superfície é importante para entender as reações nos grãos. Espécies mais leves e em baixas temperaturas, como por exemplo, o hidrogênio, migram de uma superfície para outra via tunelamento. O tempo necessário para uma espécie tunelar uma barreira de potencial retangular de tamanho  $E_m$  e largura  $a$  é dada por:

$$t = \nu_0^{-1} \exp\left(\frac{2a}{\hbar} (2m E_m)^{\frac{1}{2}}\right) \quad (4.9)$$

onde  $\nu_0$  é a frequência vibracional da espécie e  $m$  sua massa. Por exemplo, para o hidrogênio em uma superfície parcialmente coberta de hidrogênio molecular, a barreira não é muito conhecida, porém o limite superior é da ordem de 350 K. Por exemplo, se  $\nu_0 = 2 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$  e a largura da barreira for  $a = 1 \text{ \AA}$ ; o tempo necessário para uma espécie migrar de uma superfície para outra é

$t = 1,5 \times 10^{-10}$  s, em comparação com um silicato "limpo" que é da ordem de  $10^{-2}$  s. Nesse intervalo de tempo, a espécie saltará de superfície em superfície e poderá ser ejetada (TIELENS, 2005).

Para espécies mais pesadas, porém, o mecanismo responsável pela migração de espécies na superfície dos grãos não é o tunelamento e sim o acúmulo de energia térmica, de modo que a espécie evapora e deixa a superfície na qual se encontra. O tempo necessário para a espécie realizar esse salto térmico é dado por:

$$t = \nu_m^{-1} \exp\left(\frac{E_m}{k_b T_d}\right) \quad (4.10)$$

onde  $\nu_m$  é a frequência de vibração do movimento paralelo à superfície e  $T_d$  é a temperatura da superfície do grão. A espécie, nesse tipo de salto, irá de uma superfície para outra adjacente.

O movimento de migração de uma superfície para outra é bidimensional e após  $n$  passos, a espécie terá visitado  $N/\ln(N)$  superfícies, onde  $N$  é a densidade de superfícies. Em um grão de  $1 \text{ \AA}$ , ele terá  $2 \times 10^6$  superfícies. É esperado então que a espécie visite todas as superfícies antes de ser evaporada. Para átomos mais pesados (carbono, oxigênio e nitrogênio, etc.) o tempo necessário para espécie evaporar da superfície é de 100 horas, em um grão de  $1000 \text{ \AA}$  (TIELENS, 2005).

### 4.3 CINÉTICA QUÍMICA

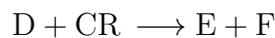
Os coeficientes de taxa (ou constantes de taxa) da reação dependem da temperatura. A taxa de reação.  $k$ , é a taxa de consumo de reagentes, quanto maior a rapidez do consumo de reagente, maior será a velocidade da reação.

Para reações entre dois corpos, os coeficientes de taxa em função da temperatura são obtidos experimentalmente ou teoricamente. Para descrever a dependência dos coeficientes de taxa com a temperatura, ajuste-se a equação de Arrhenius modificada aos dados obtidos experimentalmente ou teoricamente (SMITH; COCKWELL; LEECH, 2013):

$$k_1 = \alpha \left(\frac{T}{300}\right)^\beta \exp\left(-\frac{\gamma}{T}\right) \quad (4.11)$$

onde os coeficientes  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  são os parâmetros obtidos via ajuste.

Para reações de ionização por raios cósmicos (CR), é utilizada a expressão:



O coeficiente de taxa é dado por:

$$k_2 = \alpha \quad (4.12)$$

Para as reações que envolvem fotodissociação por raios cósmicos, utiliza-se:



e o coeficiente de taxa é dado por:

$$k_3 = \alpha \left( \frac{T}{300} \right)^{-\beta} \frac{\gamma}{1 - \omega} \quad (4.13)$$

onde  $\omega$  é o raio do grão de poeira. Para reações envolvendo fótons provenientes do campo de radiação interestelar:



Nesse caso, o coeficiente de taxa é expresso por:

$$k_4 = \alpha \exp(-\gamma A_\nu) \quad (4.14)$$

onde  $A_\nu$  é a extinção visual.

Considerando a síntese de um composto, por exemplo, a espécie C das reações anteriores. Deve-se considerar as reações de formação ( $F$ ) e destruição ( $D$ ), dadas por:

$$F(C) = k_1 n(A) n(B) + k_4 n(F) \quad (4.15)$$

$$D(C) = k_3 n(C) \quad (4.16)$$

onde  $n(A)$ ,  $n(B)$  e  $n(C)$  e  $n(F)$  são as abundâncias das espécies A, B, C e F, respectivamente, em  $\text{cm}^{-3}$ . A taxa de variação da abundância  $n(C)$ , isto é, sua derivada temporal, é dada por:

$$\frac{d n(c)}{dt} = F(C) - D(C) = k_1 n(A) n(B) + k_4 n(F) - k_3 n(C)$$

Generalizando, para  $i$  equações de formação e  $j$  equações de destruição de uma espécie X, temos que a taxa de variação de abundância da espécie será dada por:

$$\frac{d n(X)}{dt} = \sum F_i - \sum D_j$$

onde as  $F_i$  são as equações de formação e  $D_j$  as equações de destruição da espécie em questão. É importante salientar que cada espécie envolvida na cadeia de reação terá uma equação de abundância associada, gerando um sistema de equações diferenciais para serem resolvidas.

## 5 O MODELO QUÍMICO

Após o estudo das condições físico-químicas das nuvens interestelar, em especial as nuvens moleculares escuras e os processos moleculares responsáveis pela síntese das espécies encontradas nesses objetos, foram extraídas da literatura as reações químicas mais importantes - KIDA DATABASE (WAKELAM et al., 2015), UMIST RATE12 (WAKELAM et al., 2015) e outras (VASYUNIN; CASELLI; JIMENEZ–SERRA, 2017; AGUNDEZ et al., 2021; LOISON et al., 2016; BACMANN; FAURE, 2016; GONZALEZ–ALFONSO et al., 2018) - que podem ser as responsáveis pela síntese das espécies  $C_2O$  (OHISHI et al., 1991),  $C_3O$  (MATTHEWS et al., 1984),  $HC_2O$  e  $HC_3O^+$  (CERNICARO et al., 2020),  $H_2CCO$  (TURNER, 1977) que foram observadas em nuvens moleculares escuras.

### 5.1 EQUAÇÕES DO MODELO

Nesta seção, são apresentadas rotas que podem ser as responsáveis pela síntese das cadeias carbônicas oxigenadas nas nuvens moleculares escuras.

Até o momento, não foram identificadas reações químicas, na fase gasosa, que expliquem a abundância do hidrogênio molecular nas nuvens moleculares, acredita-se que seja formado na superfície dos grãos.

Nas regiões mais densas das nuvens moleculares escuras, onde os fótons UV do campo interestelar não conseguem penetrar, as ionizações são causadas por prótons “energéticos”, CR, conhecidos como raios cósmicos. Esses raios ionizam a molécula mais abundante,  $H_2$ ,



O hidrogênio molecular pode reagir com o  $H_2^+$  e produzir o íon  $H_3^+$ :



O íon hidrogênio protonado molecular ou cátion tri-hidrogênio,  $H_3^+$ , é um dos mais importantes íons da astroquímica, detectado no espaço (GEBALLE; OKA, 1996), participa da síntese de muitos compostos encontrados nas nuvens interestelares escuras (AGUNDEZ; WAKELAM, 2013). Esse íon, dentre outros do tipo  $XH^+$  são, geralmente, doadores de prótons. Nesse caso, as reações  $XH^+ + M \rightarrow MH^+ + X$  são exotérmicas se M tiver uma afinidade protônica maior que a

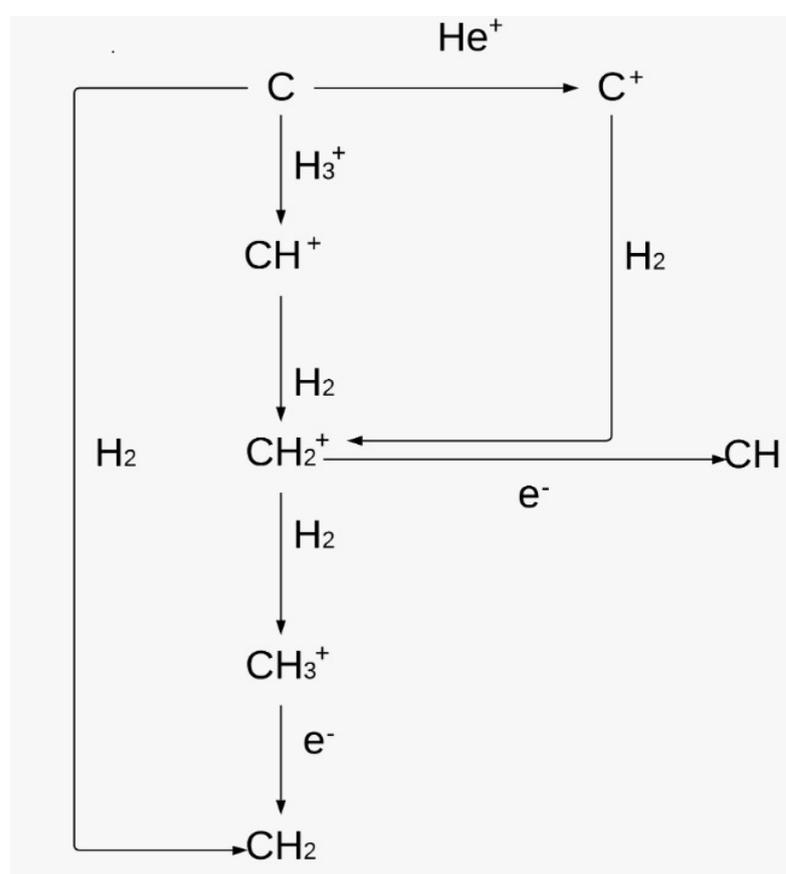


relativa ao hidrogênio, em torno de  $10^{-9}$  a  $10^{-8}$  (FLOWER; FORETS; WALMSLEY, 2005; FLOWER; FORETS; WALMSLEY, 2006; PAGANI et al., 2009). Assumindo uma abundância igual a  $10^{-8}$  para os íons positivos e  $[XH^+] \simeq [e^-]$ , resulta  $[OH] \simeq 1,47 \times 10^{-6}$  (abundância relativa ao hidrogênio). Considerando uma abundância menor para esses íons,  $10^{-9}$ , obtêm-se, aproximadamente,  $[OH] \simeq 1,47 \times 10^{-7}$ .

As abundâncias calculadas são maiores que a abundância  $8 \times 10^{-8}$ , relativa ao hidrogênio, observada em nuvens moleculares escuras (com densidades da ordem de  $10^{3-4} \text{ cm}^{-3}$ ) usando o Telescópio de Arecibo, em 1,6 GHz (TROLAND; CRUTCHER, 2008).

A formação dos íons,  $C^+$ ,  $CH^+$ ,  $CH_2^+$ ,  $CH_3^+$ , bem como os radicais  $CH$  e  $CH_2$ , também, são muito importantes porque quando dois ou mais radicais se ligam, forma-se uma cadeia carbônica. As principais rotas de formação desses compostos podem ser visualizadas na Figura 6.

Figura 6 – Rotas de formação de radicais orgânicos

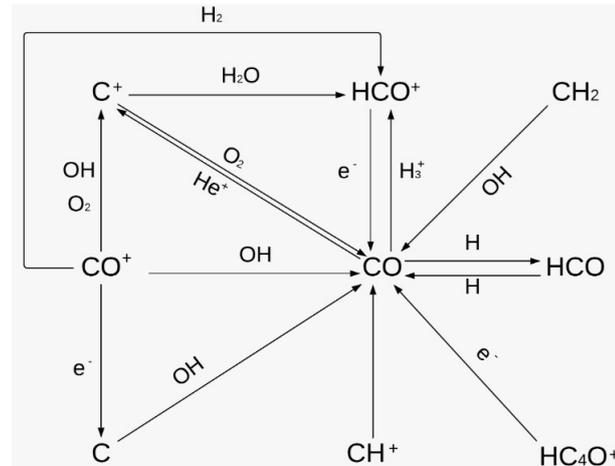


fonte: Produção do Próprio Autor.

Além desses compostos, o radical formil  $HCO$ , seu cátion e o formaldeído,  $H_2CO$ , conhecido como formol, são compostos muito importantes na formação das cadeias carbônicas oxigenadas. O  $HCO$  e  $H_2CO$  foram detectados em condensações pré-estelares (BACMANN; FAURE, 2016) Esquemas da química CO-H podem ser vistas nas Figuras 7 e 8.

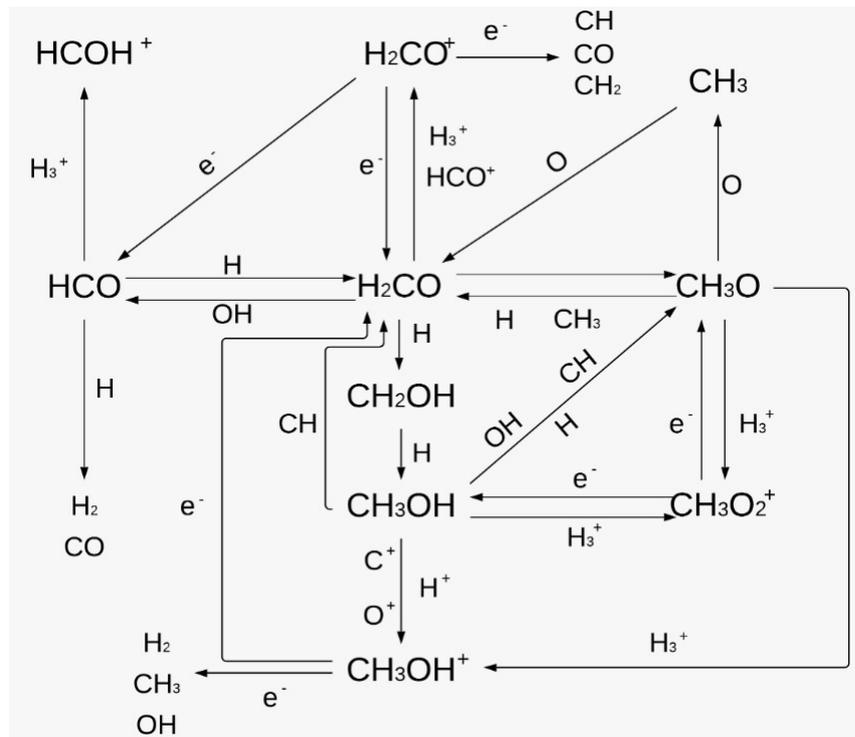
Na Figura 7 podem ser visualizadas as principais rotas de formação do cátion  $HCO^+$  e do radical formil  $HCO$ . Na Figura 8, que é uma continuação da Figura 7, podem ser vistas as

Figura 7 – Rotas de formação de radicais orgânicos oxigenados



fonte: Produção do Próprio Autor.

Figura 8 – Rotas de formação de radicais orgânicos oxigenados



fonte: Produção do Próprio Autor.

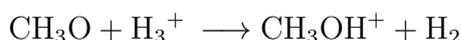
rotas que podem formar o formaldeído,  $\text{H}_2\text{CO}$ , álcool benzílico,  $\text{CH}_2\text{OH}$ , metanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , o radical metóxilo,  $\text{CH}_3\text{O}$ , metanol protonado,  $\text{CH}_3\text{OH}_2^+$ , formaldeído protonado,  $\text{H}_2\text{COH}^+$ , e formaldeído protonado,  $\text{H}_2\text{COH}^+$  (BACMANN; FAURE, 2016).

Os compostos  $\text{HCO}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_3\text{OH}$  foram detectados em condensações de nuvens escuras pré-estelares, (condensações com densidade variando de  $1,5 \times 10^5$  a  $6,0 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ ) e razões relativas iguais a  $[\text{CH}_3\text{O}]/[\text{HCO}] = 1$ ,  $[\text{H}_2\text{CO}]/[\text{HCO}] = 10$ ,  $[\text{CH}_3\text{O}]/[\text{CH}_3] = 1/100$  (BACMANN; FAURE, 2016).

Considerando a reação de formação do metóxilo,  $\text{CH}_3\text{O}$ ,



e destruição



cujos coeficientes de taxa são iguais a  $3,6 \times 10^{-11}$  e  $6,0 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , respetivamente. Adotando  $[\text{H}_3^+] \simeq 10^{-9}$  e  $[\text{OH}] \simeq 3,0 \times 10^{-8}$ , pode-se estimar o valor da razão  $[\text{CH}_3\text{O}]/[\text{CH}_3]$ :

$$[\text{CH}_3\text{O}] = \frac{3,6 \times 10^{-11} [\text{CH}_3\text{OH}] [\text{OH}]}{6,0 \times 10^{-8} [\text{H}_3^+]}$$

$$[\text{CH}_3\text{O}] = 1,88 \times 10^{-2} [\text{CH}_3\text{OH}]$$

Pode-se observar que esse valor é maior que o observado. Nesse cálculo, não foram consideradas todas as principais rotas de formação e destruição que envolvem a síntese do  $\text{C}_3\text{O}$  e  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

Ademais, não foram contabilizadas as perdas dessas espécies nas superfícies dos grãos. A taxa de depleção, para espécies com massa similar ao  $\text{CO}$ , é  $3 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  (HASEGAWA; HERBST, 2009) e a abundância de grãos [g], relativa ao hidrogênio, é da ordem de  $2,0 \times 10^{-12}$  (LI; GOLDSMITH, 2003). Assim,  $6,0 \times 10^{-8} [\text{H}_3^+] / 3 \times 10^{-6} [\text{g}] = 100$ , ou seja, o desaparecimento do composto  $\text{CH}_3\text{O}$  devido à depleção é menos eficiente que a destruição pela transferência de prótons durante a colisão com a espécie  $\text{H}_3^+$ .

Neste estudo, também, não foi levada em conta a formação de compostos na superfície dos grãos. Em particular, pode ocorrer a hidrogenação do  $\text{CO}$ , o qual se congela na superfície dos grãos quando a nuvem molecular atinge densidades acima de  $10^4 \text{ cm}^{-3}$  (CASELLI et al., 1999). Por exemplo, pode ocorrer a hidrogenação sucessiva do  $\text{CO}$  na superfície dos grãos, formando as espécies:



Em baixas temperaturas, a eficiência desse processo depende mais da razão  $\text{H}/\text{CO}$  que da temperatura (SIMONS; LAMBERTS; CUPPEN, 2020).

Na Figura 9 estão representadas as principais rotas de formação do tricarbono,  $\text{C}_3\text{O}$  e do cátion  $\text{HC}_3\text{O}^+$ . Na nuvem molecular escura TMC-1, foi observada a seguinte abundância relativa:  $[\text{HC}_3\text{O}]/[\text{C}_3\text{O}] = 0,14$  (CERNICHARO et al., 2020). Porém, os modelos químicos fornecem  $[\text{HC}_3\text{O}]/[\text{C}_3\text{O}] = 2 \times 10^{-3}$  (CERNICHARO et al., 2020).

As principais reações de formação do cátion  $\text{HC}_3\text{O}^+$ , encontradas na literatura, são as reações



Considerando esses coeficientes de taxa, no equilíbrio, tem-se:

$$[\text{CH}_3\text{O}^+] = \frac{[\text{C}_3\text{O}](1,09 \times 10^{-9}[\text{H}_3^+] + 1,1 \times 10^{-8}[\text{H}_3\text{O}^+] + 1,1 \times 10^{-8}[\text{HCO}^+])}{1,64 \times 10^{-6}[e^-]}$$

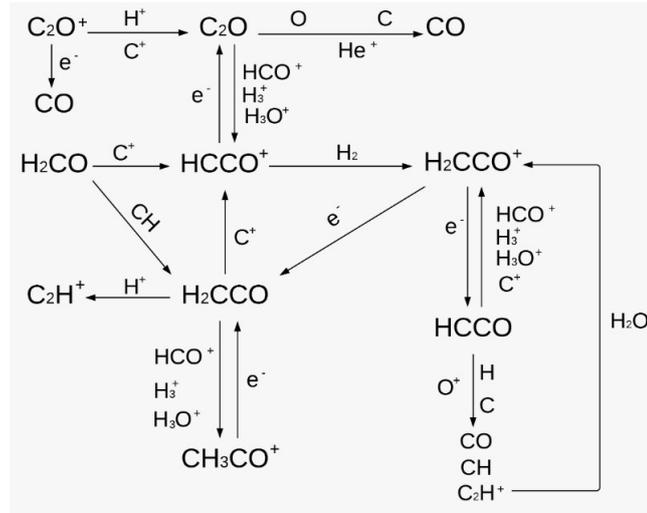
Adotando  $[\text{H}_3^+] \simeq [\text{H}_3\text{O}^+] \simeq [\text{HCO}^+] \simeq e^- = 10^{-9}$ , resulta:

$$[\text{CH}_3\text{O}^+] = 1,68 \times 10^{-2} [\text{C}_3\text{O}]$$

O resultado obtido é muito próximo ao observado, porém não foram levadas em consideração todas as reações de formação e destruição, bem como as interações gás-grãos.

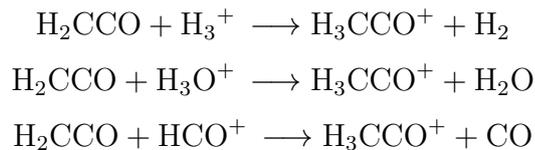
Por último, foram exploradas as rotas de formação do dicarbono,  $\text{C}_2\text{O}$ , do radical  $\text{HCCO}$ , da etenona,  $\text{H}_2\text{CCO}$ , e do cátion acetila,  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  (Figura 10), compostos observados em condensações pré-estelares (OHISHI et al., 1991; AGUNDEZ; CERNICHARO; GUELIN, 2015; CERNICHARO et al., 2021; BACMANN; GARCÍA-GARCÍA; FAURE, 2016). Por exemplo, as

Figura 10 – Rotas de formação do  $\text{C}_2\text{O}$ ,  $\text{HCCO}$ ,  $\text{H}_2\text{CCO}$  e  $\text{CH}_3\text{CO}^+$



fonte: Produção do Próprio Autor.

principais reações de formação do cátion acetila,  $\text{CH}_3\text{CO}^+$ , extraídas da literatura, são as do tipo reações íon-neutro:



Essas reações possuem, respetivamente, os seguintes coeficientes de taxa:  $1,97 \times 10^{-8}$ ,  $1,97 \times 10^{-8}$  e  $9,8 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . A principal reação de destruição do cátion acetila é a reação de

recombinação dissociativa:



o coeficiente da taxa dessa reação igual a  $8,22 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

Logo, no equilíbrio,

$$[\text{CH}_3\text{CO}^+] = \frac{[\text{H}_2\text{CCO}](1,97 \times 10^{-8}[\text{H}_3^+] + 9,8 \times 10^{-9}[\text{H}_3\text{O}^+] + 1,97 \times 10^{-8}[\text{HCO}^+])}{8,22 \times 10^{-7}[e^-]}$$

Adotando, novamente,  $[\text{H}_3^+] \simeq [\text{H}_3\text{O}^+] \simeq [\text{HCO}^+] \simeq e^- = 10^{-9}$ , obtém-se como resultado:

$$[\text{H}_2\text{CCO}] = 17 [\text{CH}_3\text{CO}^+]$$

Esse valor é quase 3 vezes menor que a abundância observada, porém é mais próximo que os valores (250-450) apresentados por outros modelos (CERNICARO et al., 2021).

## 6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram exploradas as rotas de formação das seguintes cadeias carbônicas oxigenadas:  $\text{HCCO}$ ,  $\text{C}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_3\text{O}$ ,  $\text{HC}_2\text{O}$ ,  $\text{HC}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}^+$ ,  $\text{HC}_3\text{O}^+$  que foram detectadas em condensações de nuvens moleculares escuras.

Para explorar as rotas de formação dessas cadeias carbônicas, foram extraídas da literatura as reações mais importantes, responsáveis pela síntese desses compostos. Desse modo, foi possível construir uma base de dados. Foram também calculadas no estado estacionário, as seguintes abundância relativas:  $\text{CH}_3\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3/\text{C}_3\text{O}$  e  $\text{H}_2\text{CCO}/\text{CH}_3\text{CO}^+$ . Considerando que não foram levadas em conta todas as espécies e todas as reações de formação e destruição, os valores das razões obtidas são aceitáveis. No entanto, nos próximos estudos é necessário incluir as interações gás-grão, bem como estudar a evolução temporal desses compostos.

O estudo dos compostos orgânicos nas nuvens escuras fornece um vislumbre das condições pré-bióticas na nuvem molecular que deu origem ao nosso planeta, bem como dos processos físico químicos que ocorrem nesses ambientes.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUNDEZ; WAKELAM. Chemistry of dark clouds: databases, networks, and models. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 12, p. 8710–8737, 2013.
- AGUNDEZ, M. et al. Discovery of the propargyl radical ( $\text{CH}_2\text{CCH}$ ) in TMC-1: One of the most abundant radicals ever found and a key species for cyclization to benzene in cold dark clouds. **Astronomy and Astrophysics**, v. 647, p. L10, 2021.
- AGUNDEZ, M.; CERNICHARO, J.; GUELIN, M. Discovery of interstellar ketenyl ( $\text{hcco}$ ), a surprisingly abundant radical. **Astronomy and Astrophysics**, v. 577, p. L5 – L11, 2015.
- BACMANN, A.; FAURE, A. The origin of gas-phase HCO and CH<sub>3</sub>O radicals in prestellar cores. **Astronomy and Astrophysics**, v. 587, p. A130, 2016.
- BACMANN, A.; GARCÍA-GARCÍA, E.; FAURE, A. Detection of protonated formaldehyde in the prestellar core I1689b. **Astronomy and Astrophysics**, v. 588, p. 8 – 12, 2016.
- BALLESTEROS-PAREDES, J. et al. From diffuse gas to dense molecular cloud cores. **Space Science Reviews**, v. 216, n. 5, p. 76, 2020.
- BRAUNSCHWEIG, T. U. **Dissociation und Predissociation**. 2005. Disponível em: <[http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC4e/Kap\\_III/Praediss.ht](http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC4e/Kap_III/Praediss.ht)>.
- CASELLI, P. et al. CO depletion in the starless cloud core I1544. **The Astrophysical Journal**, v. 523, p. L165–L169, 1999.
- CERNICHARO, J. et al. Discovery of the acetyl cation,  $\text{CH}_3\text{CO}^+$ , in space and in the laboratory. **Astronomy and Astrophysics**, v. 646, n. L7, p. 12, 2021.
- CERNICHARO, J. et al. Discovery of  $\text{HC}_3\text{O}^+$  in space: The chemistry of o-bearing species in tmc-1. **Astronomy Astrophysics**, v. 642, n. L17, 2020.
- DULEY, W.; WILLIAMS, D. **Interstellar Chemistry**. Weinheim, Baden-Wurttemberg - Alemanha: Academic Press, 1984.
- ESO. **Wide-field view of part of the Coalsack Nebula**. 2015. Disponível em: <<https://www.eso.org/public/images/eso1539c/>>.
- FIELD, G.; GOLDSMITH, W.; HABING, H. Cosmic-ray heating of the interstellar gas. **Astrophysical Journal**, v. 155, p. L149 – L154, 1969.
- FILHO, K. de S. O.; SARAIVA, M. de F. O. **Astronomia Astrofísica**. São Paulo, São Paulo - Brasil: Livraria da Física, 2017.
- FLOWER, D. R.; FORETS, G. P. D.; WALMSLEY, C. M. Freeze-out and coagulation in pre-protostellar collapse. **Astronomy and Astrophysics**, v. 436, p. 933 – 943, 2005.
- FLOWER, D. R.; FORETS, G. P. D.; WALMSLEY, C. M. The importance of the ortho:para  $\text{h}_2$  ratio for the deuteration of molecules during pre-protostellar collapse. **Astronomy and Astrophysics**, v. 449, p. 621–629, 2006.

- GEBALLE, T.; OKA, T. Detection of  $\text{H}_3^+$  in interstellar space. **Nature**, v. 384, p. 334–335, 1996.
- GONZALEZ–ALFONSO, E. et al. Excited  $\text{OH}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+$ , and  $\text{H}_3\text{O}^+$  in NGC 4418 and Arp 220. **Astronomy and Astrophysics**, v. 550, p. A25, 2018.
- HASEGAWA, T. I.; HERBST, E. Three-phase chemical models of dense interstellar clouds - gas dust particle mantles and dust particle surfaces. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 263, p. 589, 2009.
- HORNECK, G.; RETTBERG, P. **Complete Course in Astrobiology**. Weinheim, Baden-Wurttemberg - Alemanha: Wiley-VCH, 2007.
- KEETON, C. **Principles of Astrophysics**. New York: Springer, 2014.
- LI, D.; GOLDSMITH, P. F. H I narrow self-absorption in dark clouds. **The Astrophysical Journal**, v. 585, p. 823 – 839, 2003.
- LOISON, J.-C. et al. The interstellar chemistry of  $\text{h}_2\text{c}_3\text{o}$  isomers. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 456, n. 4, p. 4101–4110, 2016.
- MACIEL, W. J. **Astrofísica do Meio Interestelar**. São Paulo, São Paulo - Brasil: EDUSP, 2017.
- MATTHEWS, H. E. et al. A new interstellar molecule: tricarbon monoxide. **Nature**, v. 310, p. 125–126, 1984.
- MCELROY, D. et al. The umist database for astrochemistry 2012. **Astronomy Astrophysics, Volume 550, id.A36, 13 pp**, v. 550, p. A36 – A49, 2013.
- MCGUIRE. Census of interstellar, circumstellar, extragalactic, protoplanetary disk, and exoplanetary molecules. **The Astrophysical Journal**, v. 239, n. 2, p. 17, 2018.
- MCGUIRE, B. A. et al. Detection of interstellar  $\text{HC}_5\text{O}$  in TMC-1 with the Green Bank Telescope. **Astrophysical Journal**, v. 843, n. L28, 2017.
- MCKEE, C.; OSTRIKER, J. A theory of the interstellar medium: three components regulated by supernova explosions in an inhomogeneous substrate. **Astrophysical Journal**, v. 218, p. 148 – 169, 1977.
- OHISHI, M. et al. Detection of a new carbon chain molecule, CCO. **Astrophysical Journal**, v. 380, p. L39–L42, 1991.
- PAGANI, L. et al. Chemical modeling of I183 (I134n): an estimate of the ortho/para  $\text{H}_2$  ratio. **Astronomy and Astrophysics**, v. 436, p. 623 – 636, 2009.
- RAILTON, A. D.; TOUT, C. A.; AARSETH, S. J. Pre-mainsequence stellar evolution in n-body models. **Publications of the Astronomical Society of Australia (PASA)**, v. 31, p. e017, 2014.
- SIMONS, M.; LAMBERTS, T.; CUPPEN, H. Formation of COMs through CO hydrogenation on interstellar grains. **Astronomy and Astrophysics**, v. 634, n. AS2, p. 13, 2020.
- SMITH, I. W.; COCKWELL, C. S.; LEECH, S. **Astrochemistry and Astrobiology**. Weinheim, Baden-Wurttemberg - Alemanha: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.

TIELENS, A. G. G. M. **The Physics and Chemistry of the Interstellar Medium**. Cambridge-Massachusetts-Estados Unidos: Cambridge University Press, 2005.

TROLAND, T. H.; CRUTCHER, R. M. Magnetic fields in dark cloud cores: Arecibo oh zeeman observations. **The Astrophysical Journal**, v. 680, p. 457 – 465, 2008.

TURNER, B. E. Microwave detection of interstellar ketene. **The Astrophysical Journal**, v. 213, p. 75 – 80, 1977.

VASYUNIN; CASELLI; JIMENEZ–SERRA. Formation of complex molecules in prestellar cores: A multilayer approach. **The Astrophysical Journal**, v. 842, p. 33 – 51, 2017.

WAKELAM, V. **Calculation of rate coefficients for ion-polar systems**. 2015. Disponível em: <[https://kida.astrochem-tools.org/uploads/documents/ionpol\\_notice.pdf](https://kida.astrochem-tools.org/uploads/documents/ionpol_notice.pdf)>.

WAKELAM, V. et al. The 2014 kida network for interstellar chemistry. **The Astrophysical Journal Supplement Series**, v. 217, p. 20 – 27, 2015.

## APÊNDICE A – EQUAÇÕES DO MODELO

Neste anexo encontra-se todas as equações químicas das espécies envolvidas no modelo, junto de suas constantes de reação. As constantes de reação foram obtidas nas databases do KIDA (WAKELAM et al., 2015) e do UMIST RATE12 (MCELROY et al., 2013). Utilizando desses coeficientes, foi obtido os coeficientes de taxa. As reações na tabela destacadas com o símbolo (\*) ao lado são reações nas quais a equação modificada de Arrhenius não é aplicável, sendo necessário utilizar a equação do método *ionpol1*, dada por (WAKELAM, 2015):

$$k = \alpha\beta \left( 0,62 + 0,4767\gamma \left( \frac{300}{T} \right)^{0.5} \right) \quad (\text{A.1})$$

Algumas das reações contidas no modelo foram retiradas dos trabalhos apresentados por (VASYUNIN; CASELLI; JIMENEZ–SERRA, 2017), (AGUNDEZ et al., 2021), (LOISON et al., 2016) e (BACMANN; FAURE, 2016), (GONZALEZ–ALFONSO et al., 2018).

Tabela 1 – Reações consideradas no modelo químico

Reação	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$k$
$O + H_3^+ \longrightarrow OH^+ + H_2$	$7,98 \times 10^{-10}$	-0.16	140	$1,19 \times 10^{-9}$
$OH^+ + H_2 \longrightarrow H_2O^+ + H$	$1,0 \times 10^{-9}$	0	0	$1,0 \times 10^{-9}$
$H_2O^+ + H_2 \longrightarrow H_3O^+ + H$	$6,40 \times 10^{-10}$	0	0	$6,4 \times 10^{-10}$
$H_3O^+ + e^- \longrightarrow OH + H_2$	$5,37 \times 10^{-8}$	-0,5	0	$2,94 \times 10^{-7}$
$OH + H^+ \longrightarrow OH^+ + H$	$2,0 \times 10^{-9}$	-0,5	0	$1,09 \times 10^{-8}$
$OH + O \longrightarrow O_2 + H$	$3,6 \times 10^{-11}$	-0,27	12,9	$2,54 \times 10^{-11}$
$O_2 + He^+ \longrightarrow O^+ + O + He$	$1,10 \times 10^{-9}$	0	0	$1,10 \times 10^{-9}$
$O^+ + H_2 \longrightarrow OH^+ + H$	$1,7 \times 10^{-9}$	0	0	$1,7 \times 10^{-9}$
$O_2 + He^+ \longrightarrow O_2^+ + He$	$3,3 \times 10^{-11}$	0	0	$3,3 \times 10^{-11}$
$O_2 + H^+ \longrightarrow O_2^+ + H$	$2,0 \times 10^{-9}$	0	0	$2,0 \times 10^{-9}$
$O_2^+ + e^- \longrightarrow O + O$	$1,95 \times 10^{-7}$	-0,7	0	$2,10 \times 10^{-6}$
$H_3O^+ + e^- \longrightarrow H_2O + H$	$7,09 \times 10^{-8}$	-0,5	0	$3,88 \times 10^{-7}$
$H_2O + H^+ \longrightarrow H_2O^+ + H$	$6,9 \times 10^{-9}$	-0.5	0	$3,78 \times 10^{-8}$

Reação	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$k$
$C + H_3^+ \rightarrow CH^+ + H_2$	$2,9 \times 10^{-9}$	0	0	$2,9 \times 10^{-9}$
$C + He^+ \rightarrow C^+ + He$	$6,3 \times 10^{-15}$	0,75	0	$4,9 \times 10^{-16}$
$C^+ + H_2 \rightarrow CH_2^+ + h\nu$	$2,0 \times 10^{-16}$	-1,3	23	$1,66 \times 10^{-15}$
$CH^+ + H_2 \rightarrow CH_2^+ + H$	$1,2 \times 10^{-9}$	0	0	$1,2 \times 10^{-9}$
$CH_2^+ + H_2 \rightarrow CH_3^+ + H$	$1,6 \times 10^{-9}$	0	0	$1,6 \times 10^{-9}$
$CH_3^+ + e^- \rightarrow CH_2 + H$	$7,75 \times 10^{-8}$	-0,5	0	$4,24 \times 10^{-7}$
$CH_2^+ + e^- \rightarrow CH + H$	$1,6 \times 10^{-7}$	-0,6	0	$1,23 \times 10^{-6}$
$C + H_2 \rightarrow CH_2 + h\nu$	$1,0 \times 10^{-17}$	0	0	$1,0 \times 10^{-17}$
$CH_3^+ + CO \rightarrow CH_3CO^+ + h\nu$	$1,2 \times 10^{-13}$	-1,3	0	$1,0 \times 10^{-11}$
$CH_3^+ + H_2O \rightarrow CH_3OH_2^+ + h\nu$	$2,0 \times 10^{-12}$	0	0	$2,0 \times 10^{-12}$
$H_2 + CR \rightarrow H_2^+ + e^-$	$1,2 \times 10^{-17}$	0	0	$1,2 \times 10^{-17}$
$H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$	$2,08 \times 10^{-9}$	0	0	$2,08 \times 10^{-9}$
$He + CR \rightarrow He^+ + e^-$	$6,5 \times 10^{-18}$	0	0	$6,5 \times 10^{-18}$
$H + CR \rightarrow H^+ + e^-$	$5,98 \times 10^{-18}$	0	0	$5,98 \times 10^{-18}$
$CH_4 + C^+ \rightarrow C_2H_3^+ + H$	$1,0 \times 10^{-9}$	0	0	$1,0 \times 10^{-9}$
$C_2H_3^+ + e \rightarrow C_2H_2 + H$	$4,5 \times 10^{-7}$	-0,5	0	$2,46 \times 10^{-6}$
$C_2H_2 + C^+ \rightarrow C_3H^+ + H$	$1,78 \times 10^{-9}$	0	0	$1,78 \times 10^{-9}$
$CH_2 + C \rightarrow C_2H + H$	$2,0 \times 10^{-12}$	0	$2,36 \times 10^4$	$1,17 \times 10^{-13}$
$C_3^+ + e \rightarrow C_2 + C$	$3,0 \times 10^{-7}$	-0,5	0	$1,643 \times 10^{-6}$
$C_3^+ + H_2 \rightarrow C_3H^+ + H$	$2,4 \times 10^{-10}$	0	0	$2,4 \times 10^{-10}$
$CH_4 + C^+ \rightarrow C_2H_2^+ + H_2$	$3,89 \times 10^{-10}$	0	0	$3,89 \times 10^{-10}$
$C_2H_2^+ + e \rightarrow C_2H + H$	$9,0 \times 10^{-8}$	-0,5	0	$4,93 \times 10^{-7}$
$C_2H_2^+ + e \rightarrow C_2 + H + H$	$9,0 \times 10^{-8}$	-0,5	0	$4,93 \times 10^{-7}$
$C_4H_2^+ + H \rightarrow C_4H_3^+ + h\nu$	$7,0 \times 10^{-11}$	-0,1	0	$9,83 \times 10^{-11}$
$C_4H_2^+ + O \rightarrow HC_4O^+ + H$	$1,35 \times 10^{-10}$	0	0	$1,35 \times 10^{-10}$
$HC_4O^+ + e \rightarrow C_3H + CO$	$1,5 \times 10^{-7}$	-0,5	0	$8,21 \times 10^{-7}$
$C_3H + O \rightarrow CO + C_2H$	$7,0 \times 10^{-11}$	0	0	$7,0 \times 10^{-11}$
$C_4H_2^+ + O \rightarrow HC_3O^+ + CH$	$1,35 \times 10^{-11}$	0	0	$1,35 \times 10^{-11}$
$C_3H + O \rightarrow C_2H + CO$	$7,0 \times 10^{-11}$	0	0	$7,0 \times 10^{-11}$
$HC_3O^+ + e^- \rightarrow C_3O + H$	$3,0 \times 10^{-7}$	-0,5	0	$1,643 \times 10^{-6}$
$C_3H_3^+ + O \rightarrow HC_3O^+ + H_2$	$2,3 \times 10^{-11}$	0	0	$2,3 \times 10^{-11}$
$C_3H_3^+ + e \rightarrow C_2H_2 + CH$	$2,0 \times 10^{-8}$	-0,5	0	$1,09 \times 10^{-8}$
$C_3H_3^+ + e \rightarrow C_3H + H + H$	$1,0 \times 10^{-9}$	-0,5	0	$5,48 \times 10^{-9}$
$CO^+ + H_2 \rightarrow HCO^+ + H$	$7,5 \times 10^{-10}$	0	0	$7,5 \times 10^{-10}$
$HCO^+ + e^- \rightarrow CO + H$	$2,4 \times 10^{-7}$	-0,69	0	$2,5 \times 10^{-6}$
$CO^+ + e^- \rightarrow C + O$	$2,00 \times 10^{-7}$	-0,48	0	$1,02 \times 10^{-6}$
$C + OH \rightarrow CO + H$	$1,0 \times 10^{-10}$	0	0	$1,0 \times 10^{-10}$
$CO^+ + O \rightarrow CO + O$	$1,4 \times 10^{-10}$	0	0	$1,4 \times 10^{-10}$
$CO^+ + H \rightarrow CO + H^+$	$7,5 \times 10^{-10}$	0	0	$7,5 \times 10^{-10}$
$CO + H_3^+ \rightarrow HCO^+ + H_2$	$1,36 \times 10^{-9}$	-0,14	-3,4	$1,56 \times 10^{-9}$
$C^+ + H_2O \rightarrow HCO^+ + H$	$9,0 \times 10^{-10}$	-0,5	0	$4,93 \times 10^{-9}$
$*C^+ + OH \rightarrow CO^+ + H$	1	$9,5 \times 10^{-10}$	5,5	$1,37 \times 10^{-8}$
$C^+ + O_2 \rightarrow CO^+ + O$	$7,5 \times 10^{-10}$	0	0	$7,5 \times 10^{-10}$
$HC_4O^+ + e^- \rightarrow CO + C_3H$	$1,5 \times 10^{-7}$	-0,5	0	$8,22 \times 10^{-7}$
$CH_3OH + H^+ \rightarrow CH_3OH^+ + H$	$5,9 \times 10^{-10}$	-0,5	0	$3,23 \times 10^{-9}$
$CH_3OH + OH \rightarrow CH_3O + H_2O$	$6,0 \times 10^{-13}$	-1,2	0	$3,55 \times 10^{-11}$
$CH_3O + O \rightarrow OH + H_2CO$	$6,0 \times 10^{-12}$	0	0	$6,0 \times 10^{-12}$
$H_2CO + OH \rightarrow HCO + H_2O$	$1,10 \times 10^{-11}$	-0,6	0	$7,7 \times 10^{-11}$

Reação	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$k$
* $HCO + H_3^+ \rightarrow HCOH^+ + H_2$	1	$2,26 \times 10^{-9}$	3,58	$2,25 \times 10^{-9}$
$H_2CO + HCO^+ \rightarrow H_2COH^+ + CO$	$3,3Z \times 10^{-9}$	-0,5	0	$1,81 \times 10^{-8}$
* $C_3O + H_3^+ \rightarrow HC_3O^+ + H_2$	1,0	$3,41 \times 10^{-9}$	3,50	$3,33 \times 10^{-8}$
* $C_3O + H_3O^+ \rightarrow HC_3O^+ + H_2$	1,0	$1,54 \times 10^{-9}$	3,50	$1,5 \times 10^{-8}$
* $C_3O + HCO^+ \rightarrow HC_3O^+ + CO$	1,0	$1,33 \times 10^{-9}$	3,50	$1,3 \times 10^{-8}$
$HC_3O^+ + e^- \rightarrow C_3O + H$	$2,0 \times 10^{-7}$	-0,5	0	$1,1 \times 10^{-6}$
* $H_2CCO + H_3O^+ \rightarrow H_3CCO^+ + H_2O$	1	$1,34 \times 10^{-9}$	2,37	$9,12 \times 10^{-9}$
$CH_3O + H_3^+ \rightarrow CH_3OH^+ + H_2$				$6 \times 10^{-8}$
$H_2CO + H_3^+ \rightarrow H_2COH^+ + H_2$	$6,3 \times 10^{-9}$	-0,5	0	$3,28 \times 10^{-8}$
$H_2COH^+ + e^- \rightarrow H_2CO + H$	$2,1 \times 10^{-7}$	-0,78	0	$2,98 \times 10^{-6}$
$H_2COH^+ + e^- \rightarrow HCO + H + H$	$2,1 \times 10^{-7}$	-0,78	0	$2,98 \times 10^{-6}$
$H_2COH^+ + e^- \rightarrow CH_2 + OH$	$4,20 \times 10^{-8}$	-0,78	0	$5,96 \times 10^{-7}$
$H_2COH^+ + e^- \rightarrow CO + H_2 + H$	$2,1 \times 10^{-7}$	-0,78	0	$2,98 \times 10^{-6}$
$H_2COH^+ + e^- \rightarrow H_2O + CH$	$1,4 \times 10^{-8}$	-0,78	0	$1,98 \times 10^{-7}$
$C_2H_3^+ + O \rightarrow H_2C_2O + CH$	$1,6 \times 10^{-10}$	0	0	$1,6 \times 10^{-10}$
$H_2CO + CH \rightarrow H_2C_2O + H$	$1,09 \times 10^{-9}$	0,32	0	$3,67 \times 10^{-10}$
* $H_2CCO + HCO^+ \rightarrow CH_3CO^+ + CO$	1	$1,0 \times 10^{-9}$	2,37	$1,97 \times 10^{-8}$
* $H_2CCO + H_3^+ \rightarrow CH_3CO^+ + H_2$	1	$1,0 \times 10^{-9}$	2,37	$1,97 \times 10^{-8}$
$CH_3CO^+ + e^- \rightarrow H_2CCO + H$	$1,5 \times 10^{-7}$	-0,5	0	$8,22 \times 10^{-7}$
$C_2O + C^+ \rightarrow C_2O^+ + C$	$1,0 \times 10^{-9}$	-0,5	0	$5,48 \times 10^{-9}$
$C_2O + H^+ \rightarrow C_2O^+ + H \rightarrow C_2O^+ + H$	$1,0 \times 10^{-9}$	-0,5	0	$5,48 \times 10^{-9}$
$C_2O + O \rightarrow CO + CO$	$8,59 \times 10^{-11}$	0	0	$8,59 \times 10^{-11}$
$H_2CCO + C \rightarrow CO + C_2H_2$	$3,0 \times 10^{-10}$	0	0	$3,0 \times 10^{-10}$
$C_2O + C \rightarrow CO + C_2$	$2,0 \times 10^{-10}$	0	0	$2,0 \times 10^{-10}$
$CH_3CO^+ + e \rightarrow CO + CH_3$	$3,0 \times 10^{-7}$	-0,5	0	$1,64 \times 10^{-6}$
$CH_3^+ + CO \rightarrow CH_3CO^+ + h\nu$	$1,2 \times 10^{-13}$	-1,3	0	$9,99 \times 10^{-12}$
$C_3H^+ + O_2 \rightarrow C_2O + HCO^+$	$1,5 \times 10^{-11}$	0	0	$1,5 \times 10^{-11}$
$C_2H_3 + O \rightarrow H_2CCO + H$	$1,6 \times 10^{-10}$	0	0	$1,6 \times 10^{-10}$
$C_2H + OH \rightarrow HCCO + H$	$2,0 \times 10^{-10}$	0	0	$2,0 \times 10^{-10}$
$C_2H + O_2 \rightarrow HCCO + O$	$1,07 \times 10^{-11}$	-0,32	0	$2,97 \times 10^{-11}$
$HCO + C \rightarrow C_2O + H$	$1,0 \times 10^{-10}$	0	0	$1,0 \times 10^{-10}$
$C_2O + H_3^+ \rightarrow HC_2O^+ + H_2$	$1,0 \times 10^{-9}$	-0,5	0	$5,48 \times 10^{-9}$
$C_2O + H_3O^+ \rightarrow HC_2O^+ + H_2O$	$1,0 \times 10^{-9}$	-0,5	0	$5,48 \times 10^{-9}$
$C_2O + HCO^+ \rightarrow HC_2O^+ + CO$	$1,0 \times 10^{-9}$	-0,5	0	$5,48 \times 10^{-9}$
$HC_2O^+ + e^- \rightarrow CH + CO$	$1,5 \times 10^{-7}$	-0,5	0	$8,21 \times 10^{-7}$
$HC_2O^+ + e^- \rightarrow C + CO + H$	$1,5 \times 10^{-7}$	-0,5	0	$8,21 \times 10^{-7}$

fonte: Produção do Próprio Autor.