

UNIVERSIDADE VALE DO PARAÍBA
INSTITUTO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO
PROGRAMA DE PÓS DE GRADUAÇÃO EM FÍSICA E ASTRONOMIA

CAROLINE MILENNA L. FARGNOLI

**MODELAGEM COMPUTACIONAL DE GELOS RICOS EM HCOOH IRRADIADOS
POR RAIOS CÓSMICOS E SUAS APLICAÇÕES EM ASTROQUÍMICA E
ASTROBIOLOGIA**

**COMPUTATIONAL MODELING OF HCOOH-RICH ICES IRRADIATED BY COSMIC
RAYS AND THEIR APPLICATIONS IN ASTROCHEMISTRY AND ASTROBIOLOGY**

São José dos Campos

2026

CAROLINE MILENNA L. FARGNOLI

**MODELAGEM COMPUTACIONAL DE GELOS RICOS EM HCOOH IRRADIADOS
POR RAIOS CÓSMICOS E SUAS APLICAÇÕES EM ASTROQUÍMICA E
ASTROBIOLOGIA**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia da Universidade do Vale do Paraíba, como complementação dos créditos necessários para obtenção do título de mestre em Física e Astronomia.

Orientador: Prof. Dr. Sergio Pilling Guapyssu de Oliveira

São José dos Campos

2026

TERMO DE AUTORIZAÇÃO DE DIVULGAÇÃO DA OBRA

Ficha catalográfica

Fargnoli, Caroline Milenna Lucas
Modelagem computacional de gelos ricos em HCOOH irradiados
por raios cósmicos e suas aplicações em astroquímica e
astrobiologia / Caroline Milenna Lucas Fargnoli; orientador,
Sergio Pilling Guapysu de Oliveira. - São José dos Campos, SP,
2026.
89 p.

Dissertação (Mestrado Acadêmico) - Universidade do Vale do
Paraíba, São José dos Campos. Programa de Pós-Graduação em Física
e Astronomia.

Inclui referências

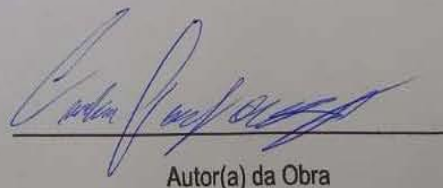
1. Física e Astronomia. 2. Astroquímica. 3. PROCODA. 4.
Processos moleculares. 5. Raios cósmicos. I. Oliveira, Sergio
Pilling Guapysu de, orient. II. Universidade do Vale do Paraíba.
Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia. III. Título.

Eu, Caroline Milenna Lucas Fargnoli, autor(a) da obra acima referenciada:

Autorizo a divulgação total ou parcial da obra impressa, digital ou fixada em
outro tipo de mídia, bem como, a sua reprodução total ou parcial, devendo o
usuário da reprodução atribuir os créditos ao autor da obra, citando a fonte.

Declaro, para todos os fins e efeitos de direito, que o Trabalho foi elaborado
respeitando os princípios da moral e da ética e não violou qualquer direito de
propriedade intelectual sob pena de responder civil, criminal, ética e
profissionalmente por meus atos.

São José dos Campos, 16 de Abril de 2026.



Autor(a) da Obra

Data da defesa: 20 / 02 / 2026

CAROLINE MILENNA LUCAS FARGNOLI

**“MODELAGEM COMPUTACIONAL DE GELOS RICOS EM HCOOH IRRADIADOS POR
RAIOS CÓSMICOS E SUAS APLICAÇÕES EM ASTROQUÍMICA E ASTROBIOLOGIA.”**

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

Prof. Dr. Arian Ojeda González	<i>Arian Ojeda Gonzalez</i>
Prof. Dr. Sergio Pilling Guapyassu de Oliveira	<i>Sergio Pilling</i>
Prof. Dr. Irapuan Rodrigues de Oliveira Filho	<i>Irapuan Rodrigues</i>
Prof. ^a Dr. ^a Diana Paula de Pinho Andrade - UFRJ	<i>Diana P P Andrade</i>

Prof.^a Dr.^a Juliana Ferreira Strixino

Diretora do IP&D – Univap

São José dos Campos, 20 de fevereiro de 2026.

"Tem-se dito que a astronomia é uma experiência que forma o caráter e ensina humildade."

—Carl Sagan

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela força que tem me dado para permanecer até o final. Agradeço a alguns colegas de mestrado que também têm me ajudado nessa jornada acadêmica. Agradeço imensamente ao meu orientador Prof. Dr. Sergio Pilling, primeiramente pela oportunidade, por ter acreditado em mim e por ter me dado todo apoio durante o mestrado, esclarecendo todas as minhas dúvidas e me ensinando bastante a resolver os problemas mais difíceis em relação à pesquisa. Agradeço a todos os professores do curso de Pós-Graduação em Física e Astronomia da Univap pelo apoio prestado a mim. Agradeço também ao coordenador do curso de mestrado, Prof. Valdir, pelo apoio dado durante todo esse período. Agradeço também ao apoio da CNPq.

MODELAGEM COMPUTACIONAL DE GELOS RICOS EM HCOOH IRRADIADOS POR RAIOS CÓSMICOS E SUAS APLICAÇÕES EM ASTROQUÍMICA E ASTROBIOLOGIA

RESUMO

Este trabalho investiga a evolução química de gelos astrofísicos contendo ácido fórmico (HCOOH) puro e em mistura com água (H₂O), submetidos à radiação ionizante em condições que simulam ambientes do meio interestelar e regiões de formação estelar. Utiliza-se o código de simulação PROCODA para modelar os efeitos de radiação, em especial de raios cósmicos, sobre esses gelos, com foco nas reações químicas de formação, destruição e transformação molecular. Os experimentos laboratoriais, associados às simulações, sugeriram mecanismos relevantes de síntese molecular, calcular coeficientes de taxa para mais de 1600 reações químicas simultâneas e determinar abundâncias moleculares em equilíbrio químico. As abundâncias simuladas mostraram concordância com observações infravermelhas de protoestrelas como IRAS 2A (JWST) e W33A (ISO), especialmente para o gelo H₂O:HCOOH, validando o modelo. Além disso, a metodologia prevê espécies quimicamente viáveis ainda não detectadas, apontando alvos promissores para futuras observações. Os resultados reforçam o papel da radiação ionizante na química dos gelos em discos protoplanetários e demonstram a aplicabilidade do PROCODA na interface entre a astroquímica laboratorial e a espectroscopia astronômica, sobretudo na interpretação de assinaturas moleculares em ambientes frios. A dissertação destaca, assim, a importância de abordagens integradas para o avanço do conhecimento sobre a origem de moléculas complexas no universo.

Palavras-chave: Astroquímica; PROCODA; Gelos astrofísicos; Processos moleculares; Raios cósmicos;

COMPUTATIONAL MODELING OF HCOOH-RICH ICES IRRADIATED BY COSMIC RAYS AND THEIR APPLICATIONS IN ASTROCHEMISTRY AND ASTROBIOLOGY

ABSTRACT

This work investigates the chemical evolution of astrophysical ices containing pure formic acid (HCOOH) and formic acid mixed with water (H₂O), subjected to ionizing radiation under conditions simulating interstellar environments and star-forming regions. The PROCODA simulation code is used to model the effects of radiation, especially cosmic rays, on these ices, focusing on the chemical reactions of formation, destruction, and molecular transformation. Laboratory experiments, associated with the simulations, suggested relevant mechanisms of molecular synthesis, calculated rate coefficients for more than 1600 simultaneous chemical reactions, and determined molecular abundances in chemical equilibrium. The simulated abundances showed agreement with infrared observations of protostars such as IRAS 2A (JWST) and W33A (ISO), especially for the H₂O:HCOOH ice, validating the model. Furthermore, the methodology predicts chemically viable species not yet detected, pointing to promising targets for future observations. The results reinforce the role of ionizing radiation in the chemistry of ices in protoplanetary disks and demonstrate the applicability of PROCODA at the interface between laboratory astrochemistry and astronomical spectroscopy, especially in the interpretation of molecular signatures in cold environments. The dissertation thus highlights the importance of integrated approaches for advancing knowledge about the origin of complex molecules in the universe.

Keywords: Astrochemistry; PROCODA; Astrophysical ices; Molecular processes; Cosmic rays;

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1 - Espectros de compostos orgânicos no cometa C/2014 Q2 (Lovejoy), incluindo o HCOOH. 18
- Figura 2.1 - Fluxograma ilustrando o funcionamento do código PROCODA, com entrada de dados experimentais e cálculos em fases iterativas. 28
- Figura 3.1 - Evolução temporal das densidades de coluna das moléculas observadas, obtidas por meio de modelos de ajuste ideal de gelo puro de HCOOH irradiado a 15 K, utilizando o código PROCODA. Os pontos de dados experimentais de Andrade et al. (2013) são apresentados para moléculas selecionadas (H₂O, CO, CO₂ e HCOOH) para validação do modelo. A simulação revela que o ponto de estado estacionário foi atingido em 2000 segundos. 33
- Figura 3.2 - Evolução temporal das densidades de coluna para 73 espécies químicas resultantes da irradiação de gelo puro de HCOOH a 15 K, conforme calculado pela simulação de melhor ajuste usando o código PROCODA. As espécies estão agrupadas nos painéis (a) a (f) em ordem decrescente de abundância, destacando sua importância química relativa. 36
- Figura 3.3 - Abundâncias percentuais relativas à densidade de coluna total das espécies no estado estacionário das espécies do gelo puro de HCOOH a 15 K, conforme modelagem pelo código PROCODA. São exibidas apenas espécies com fração $\geq 1 \times 10^{-9}$ % do total. Barras azuis: ajuste do PROCODA para dados experimentais; laranja: dados experimentais; vermelhas: previstas pelo modelo, mas não observadas experimentalmente. 38
- Figura 3.4 - Dessorção molecular induzida por radiação em porcentagem calculadas em relação à densidade de coluna total das espécies presentes no sistema (apenas valores superiores a 10⁻⁵%) no estado estacionário obtida pelo modelo de melhor ajuste. As barras azuis representam as espécies observadas nos experimentos. As barras vermelhas indicam as espécies previstas pelo PROCODA, mas não observadas diretamente nos dados experimentais. 41
- Figura 3.5 - Evolução temporal das densidades de coluna das moléculas observadas, obtidas por meio de modelos de melhor ajuste para gelo de H₂O:HCOOH (1:1) irradiado a 15 K, utilizando o código PROCODA. Os pontos de dados experimentais de Bergantini et al. (2014) são mostrados para moléculas selecionadas (H₂O, CO, CO₂ e HCOOH) para validação do modelo. A simulação revela que o ponto de estado estacionário é atingido em 2000 segundos. 51
- Figura 3.6 - Evolução temporal das densidades de coluna para 73 espécies químicas resultantes da irradiação de gelo H₂O:HCOOH (1:1), calculadas pela simulação de melhor ajuste usando o código PROCODA. As espécies estão agrupadas nos painéis (a) a (f) em ordem decrescente de abundância no estado estacionário, destacando sua importância química relativa. Os painéis (e) e (f) indicam claramente espécies não relevantes. As simulações

destacam a formação e estabilização de radicais, produtos estáveis e compostos orgânicos complexos em gelos astrofísicos irradiados.52

Figura 3.7 - Abundâncias percentuais relativas à densidade de coluna total das espécies no estado estacionário das espécies do gelo misto de H₂O+HCOOH a 15 K, conforme modelagem pelo código PROCODA. São exibidas apenas espécies com fração $\geq 1 \times 10^{-9}$ % do total. Barras azuis: ajuste do PROCODA para dados experimentais laranja: dados experimentais; vermelhas: previstas pelo modelo, mas não observadas experimentalmente.55

Figura 3.8 - Dessorção molecular induzida por radiação em porcentagem calculadas em relação à densidade de coluna total das espécies presentes no sistema (apenas valores superiores a 10⁻⁶%) no estado estacionário obtida pelo modelo de melhor ajuste. As barras azuis representam as espécies observadas nos experimentos. As barras vermelhas indicam as espécies previstas pelo PROCODA, mas não observadas diretamente nos dados experimentais.59

Figura 4.1 - Ilustração do processamento induzido por irradiação em um disco protoplanetário. O painel (a) mostra uma imagem infravermelha real de nuvens brilhantes de gás e poeira circundando a protoestrela IRAS 2A. O painel (b) apresenta uma representação artística de uma protoestrela com seu disco protoplanetário (DPP) circundante, destacando grãos de poeira gelada expostos à radiação energética. O painel (c) ilustra o modelo conceitual da estrutura do disco irradiado, indicando a penetração de vários agentes ionizantes fótons UV, raios X e partículas energéticas bem como raios cósmicos.69

Figura 4.2 - Comparação entre as abundâncias moleculares observadas e modeladas para gelos em direção à protoestrela W33A e aquelas simuladas pelo PROCODA para gelo irradiado selecionado de H₂O:HCOOH (1:1) a 15 K, em equilíbrio químico.73

Figura 4.3 - Comparação entre as abundâncias moleculares observadas e modeladas para gelos em direção à protoestrela IRAS 2A e aquelas simuladas pelo PROCODA para gelo irradiado de H₂O:HCOOH (1:1) a 15 K, em equilíbrio químico.74

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Parâmetros experimentais usados como entrada para o Código PROCODA para HCOOH puro.....	31
Tabela 2.2 - Parâmetros experimentais usados como entrada para o Código PROCODA para H ₂ O+HCOOH.	31
Tabela 3.1 - Valores numéricos para as abundâncias modeladas na fase de equilíbrio químico no gelo puro de HCOOH a 15 K, modelado pelo PROCODA.....	39
Tabela 3.2 - Valores numéricos para a dessorção modelada na fase de equilíbrio químico no gelo de HCOOH puro a 15 K, modelada pelo PROCODA.....	44
Tabela 3.3 - Principais duas vias de reação de formação e consumo para espécies selecionadas (HCOOH, H ₂ O, CO, CO ₂ , H, OH, HCO, H ₂ CO, CH ₂ OH, CH ₃ O, H ₂ O ₂ e HOCO) calculadas com o código PROCODA para o gelo de HCOOH irradiado estudado (r na tabela corresponde a reação e R a colisão com a radiação).	45
Tabela 3.4 - Valores numéricos para as abundâncias modeladas na fase de equilíbrio químico no gelo H ₂ O:HCOOH (1:1) a 15 K modelado pelo PROCODA....	57
Tabela 3.5: Valores numéricos para a dessorção modelada na fase de equilíbrio químico no gelo H ₂ O:HCOOH (1:1) a 15 K modelado pelo PROCODA....	60
Tabela 3.6 - Principais vias de reação de formação e consumo para espécies selecionadas (H ₂ O, CO ₂ , CO, H ₂ CO, HCOOH e CH ₃ OH) calculadas com o código PROCODA para o gelo de H ₂ O:HCOOH irradiado estudado. OBS: R na reação representa a colisão com a radiação e r o número da reação.	62
Tabela 4.1 - Comparação entre abundâncias simuladas e observadas (normalizadas ao H ₂ O).....	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ALMA	Atacama Large Millimeter/submillimeter Array
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
CsI	Iodeto de césio
COMs	Complex Organic Molecules (Moléculas Orgânicas Complexas)
Da	Dalton (unidade de massa atômica)
DNA	Ácido desoxirribonucleico
DSC	Critério de Similaridade de Dessorção
ERC	Effective Rate Constant (Coeficiente de Taxa Efetiva)
ERCs	Effective Rate Constants (Coeficientes de Taxa Efetiva)
Fe	Ferro
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier)
GANIL	Grand Accélérateur National d'Ions Lourds
H	Hidrogênio atômico
H ₂	Hidrogênio molecular
H ₂ CO	Formaldeído
H ₂ O	Água
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
HCO	Radical formil
HCOOH	Ácido fórmico
HO ₂	Radical hidroperoxila
HOCO	Radical intermediário do ácido fórmico
ISO	Infrared Space Observatory
IRAM	Institut de Radioastronomie Millimétrique
IRAS	Infrared Astronomical Satellite
JWST	James Webb Space Telescope
KBr	Brometo de potássio
KIDA	Kinetic Database for Astrochemistry

MeV	Megaelétron-volt
MSC	Cr�terio de Similaridade de Massa
MSCf	Cr�terio de Similaridade de Massa Final
MSCof	Cr�terio de Similaridade de Massa Observada Final
MSCom	Cr�terio de Similaridade de Massa Observada M�dia
Ni	Níquel
OH	Radical hidroxila
O ₂	Oxig�nio molecular
O ₃	Ozônio
PROCODA	Program for Solving Coupled Differential Equations for Astrochemistry
R-GEN	Reaction Generator (módulo auxiliar do PROCODA)
RNA	�cido ribonucleico
SF	Score Function
SSC	Cr�terio de Similaridade de Inclina�o
UHV	Ultra High Vacuum (Ultra Alto Vácuo)
UMIST	University of Manchester Institute of Science and Technology Database
UV	Ultravioleta
W33A	Fonte protoestelar catalogada

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Simulações e estudos feitos com ácido fórmico no espaço	15
1.2	Importância desse estudo	18
2	METODOLOGIA	21
2.1	O código PROCODA	21
2.2	Vantagens e limitações do PROCODA	28
2.3	Os dados experimentais	29
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
3.1	Gelo de ácido fórmico puro a 15 K irradiado por raios cósmicos	33
3.2	Gelo de ácido fórmico misturado com água a 15 K irradiado por raios cósmicos.	50
3.3	Discussão: Comparação entre o Gelo de HCOOH Puro e o Gelo de HCOOH com H ₂ O	65
4	IMPLICAÇÕES ASTROQUÍMICAS E RELEVANCIA ASTROBIOLÓGICA	67
4.1	Desenvolvimento e Aplicação do Modelo Astroquímico PROCODA	67
4.2	Implicações Astroquímicas e Observacionais do PROCODA	68
4.3	Relevância Astrobiológica e Importância das Moléculas Orgânicas Complexas (COMs) nos Resultados do PROCODA	78
5	CONCLUSÃO	80
	REFERÊNCIAS	82
	APÊNDICE A: DETALHES DAS EQUAÇÕES ACOPLADAS EMPREGADAS DO GELO DE HCOOH PURO E DO GELO DE H₂O+HCOOH.	88
	APÊNDICE B: VALORES DOS COEFICIENTES DE TAXA CALCULADOS NO MODELO PARA AS REAÇÕES EMPREGADAS: GELO DE HCOOH PURO E GELO DE H₂O+HCOOH IRRADIADO POR RAIOS CÓSMICOS A UMA TEMPERATURA DE 15 K.	91

1 INTRODUÇÃO

No universo, os processos físico-químicos são essenciais para compreendermos sua evolução, a formação de estrelas e planetas e a química do meio interestelar. A astroquímica, campo de estudo dedicado às interações químicas no espaço, investiga como esses processos influenciam a evolução de nuvens moleculares e sistemas planetários. Assim, ela é fundamental para explicar tanto a origem da vida quanto a composição das atmosferas planetárias. Esses processos levam à formação de moléculas em diversos ambientes astrofísicos, como nuvens moleculares e atmosferas planetárias. Espécies simples como a hidroxila (OH) e espécies mais complexas como o ácido fórmico (HCOOH) e o etilenoglicol (C₂H₄(OH)₂) foram detectadas em vários ambientes astrofísicos (Brouillet *et al.*, 2015), indicando química ativa mesmo em regiões de baixa temperatura e densidade. A água (H₂O), embora estruturalmente simples, desempenha um papel central devido à sua polaridade, versatilidade de fase e presença generalizada em regiões de formação estelar e no meio interplanetário e interestelar. Sua detecção nas fases sólida, líquida e gasosa está intimamente ligada à definição da zona habitável em sistemas estelares e ao potencial surgimento de ambientes pré-bióticos (Galante, 2016). A compreensão dos mecanismos que governam a formação, evolução e sobrevivência dessas moléculas requer uma abordagem combinada que envolva observações astronômicas, experimentos de laboratório e modelagem físico-química. O presente estudo contribui para este campo investigando processos moleculares induzidos por radiação em gelos astrofísicos, com foco na análise da formação e destruição de espécies em ambientes simulados ricos em gelos de HCOOH puro e suas misturas com H₂O.

1.1 Simulações e estudos feitos com ácido fórmico no espaço

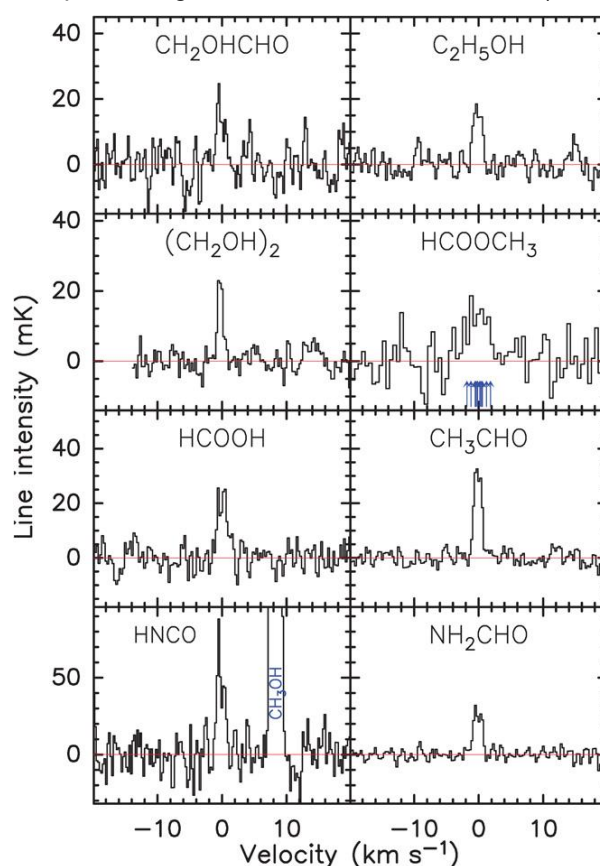
A investigação dos processos que levam à formação e destruição de moléculas em ambientes astrofísicos requer, além de observações e experimentos de laboratório, o uso de modelos computacionais que simulem rigorosamente as reações químicas induzidas por radiação em condições análogas às do espaço interestelar. Essa abordagem é especialmente relevante para os gelos moleculares que cobrem os grãos de poeira em regiões frias e densas do meio interestelar, onde ocorrem

processos de acumulação, irradiação e sublimação, resultando em significativa complexificação química (Garrod; Herbst, 2006) Entre as moléculas complexas de interesse astrofísico, o ácido fórmico (HCOOH) é o ácido carboxílico mais simples, consistindo em um grupo formil (H–C=O) ligado a um grupo hidroxila (–OH). Sua fórmula molecular é HCOOH, e sua estrutura apresenta um átomo de carbono ligado a um grupo hidroxila (–OH) e a um grupo carbonila (C=O). O ácido fórmico foi o primeiro ácido carboxílico identificado no meio interestelar (Zuckerman *et al.*, 1971) e apresenta abundância relativa pelo menos 50 vezes maior em gelo protoestelar do que em fontes astroquímicas na fase gasosa, inclusive em cometas. Isso indica menor fotoestabilidade do HCOOH na fase gasosa frente à radiação ultravioleta em comparação ao estado sólido (Ehrenfreund *et al.*, 2001). Assim, compreender suas propriedades fotoquímicas na fase condensada, sobretudo na faixa de energia UV, é essencial para pesquisas em astronomia, ciência de cometas. Além disso esta espécie destaca-se por sua detecção recorrente em diversos ambientes cósmicos, incluindo nuvens moleculares densas, discos protoplanetários e envelopes de regiões de formação estelar (Lykke *et al.*, 2017; López-Sepulcre *et al.*, 2017) sendo produzido na superfície de grãos de poeira cobertos por gelo. O ácido fórmico também é um importante precursor de moléculas prebióticas, como a glicina (C₂H₅NO₂), aminoácido simples detectado em ambientes no espaço e fundamental para processos biológicos (Kuan *et al.*, 2003). Nos grãos de poeira interestelar, esta espécie pode se originar ou ser transmutada nas matrizes de gelo que, mediante a exposição a um campo de radiação ionizante (radiação ultravioleta ou partículas de alta energia, como raios cósmicos), desencadeiam reações químicas que culminam na síntese de moléculas orgânicas complexas.

Experimentos de laboratório demonstraram que a irradiação UV de gelos de H₂O:CO leva à formação eficiente de HCOOH em baixas temperaturas (20–40 K), com reações envolvendo intermediários como HCO e OH (Zhu *et al.*, 2019). Da mesma forma, a irradiação com íons H⁺ de 5 keV também induz a formação de HCOOH e CO₂ em gelos de CO:H₂O a 10 K, com o HCOOH permanecendo estável até 150 K (Bennett *et al.*, 2011). Estudos com radiação ionizante mais energética (58Ni¹¹⁺, 46 MeV) indicam que a presença de H₂O no gelo aumenta significativamente a taxa de destruição de HCOOH e favorece a produção de CO e CO₂ como principais fragmentos (Bergantini *et al.*, 2014). Do ponto de vista observacional, o HCOOH foi detectado na fase gasosa em vários núcleos quentes, como Orion KL e Sgr B2(N),

com abundâncias consistentes com a liberação térmica do gelo e não com a formação gasosa *in situ* (Liu *et al.*, 2001). Foi relatado também a detecção de várias moléculas orgânicas na coma e na cauda do cometa C/2014 Q2 (Lovejoy), incluindo o ácido fórmico (HCOOH) segundo (Biver *et al.*, 2015). A presença espectral do ácido fórmico (HCOOH) na coma cometária é apresentada na figura 1.1 desse estudo, que apresenta os espectros das principais moléculas detectadas no cometa Lovejoy detectadas pelo radiotelescópio IRAM. Nesta figura, o HCOOH aparece ao lado de outras moléculas orgânicas como metanol (CH₃OH), acetaldeído (CH₃CHO) e glicol aldeído (CH₂OHCHO). A presença espectral do HCOOH na coma cometária indica sua detecção em fase gasosa reforçando sua origem sólida. A detecção em fase gasosa deve ser interpretada à luz de sua origem condensada, uma vez que moléculas como o HCOOH são formadas e armazenadas majoritariamente nos mantos de gelo de grãos interestelares e corpos cometários, sendo posteriormente liberadas por processos térmicos ou não térmicos, como sputtering e dessorção induzida por radiação cósmica. Assim, citar estudos que reportam o HCOOH tanto na fase condensada quanto na fase gasosa não apenas fortalece a fundamentação observacional desse trabalho, mas também estabelece a conexão físico-química entre experimentos laboratoriais de irradiação de gelos e os ambientes astrofísicos reais.

Figura 1.1 - Espectros de compostos orgânicos no cometa C/2014 Q2 (Lovejoy), incluindo o HCOOH.



Fonte: Biver *et al.* (2015).

1.2 Importância desse estudo

Do ponto de vista físico-químico, o estudo da origem da vida envolve a formação de biomoléculas, como ácidos nucleicos (DNA e RNA) e proteínas. Uma hipótese sugere que essas biomoléculas tenham sido produzidas no espaço a partir de moléculas orgânicas mais simples submetidas à radiação, sendo posteriormente trazidas à Terra por cometas, meteoros e asteroides. De fato, todas as bases nitrogenadas presentes no DNA e no RNA (adenina, guanina, citosina, timina e uracila), bem como a pentose do RNA (ribose), já foram detectadas em meteoritos, reforçando essa hipótese (Furukawa *et al.*, 2019). Por esse motivo, simulações que reproduzem reações químicas de moléculas submetidas à radiação ajudam a compreender como compostos orgânicos e precursores de aminoácidos podem se formar e favorecer o surgimento da vida (Pilling *et al.*, 2006). Neste trabalho, investigamos a evolução química de gelos astrofísicos compostos por H₂O e HCOOH

(1:1) a 15 K e gelo astrofísico de HCOOH puro também a 15k, submetidos à irradiação por íons pesados de alta energia. Utilizamos dados experimentais previamente publicados por Bergantini *et al.*, (2014), referentes à mistura H₂O:HCOOH, e por Andrade *et al.* (2013), para o HCOOH puro. A análise teórica foi baseada em uma abordagem computacional que permite acompanhar a dinâmica das abundâncias moleculares ao longo do tempo, bem como avaliar a formação de novas espécies químicas induzidas pela radiólise.

O estudo tem como objetivo principal compreender os mecanismos químicos subjacentes à transformação de gelos moleculares sob condições que simulam ambientes astrofísicos, como regiões de formação estelar ou superfícies de corpos gelados no Sistema Solar exterior. A investigação também aborda o problema da detecção limitada de moléculas em experimentos laboratoriais e observações astronômicas, destacando a relevância de simulações para prever a presença de espécies quimicamente plausíveis, mas não observáveis diretamente. Em experimentos de laboratório e observações astronômicas, algumas moléculas não podem ser detectadas por três razões principais: 1) sinal baixo (abaixo do limite de detecção); 2) a espécie, embora ocasionalmente presente, não possui um momento de dipolo elétrico permanente e, portanto, é indetectável no infravermelho; 3) as linhas/bandas dessa espécie no infravermelho estão sobrepostas/misturadas com outras linhas/bandas de outras espécies. Nos últimos anos, a metodologia empregada nesse trabalho tem sido amplamente utilizada para investigar a evolução química de gelos astrofísicos irradiados em condições de laboratório. Esta ferramenta computacional proporcionou informações valiosas sobre a formação de espécies não observadas (mas teoricamente esperadas), a cinética de reação subjacente responsável por sua produção, a derivação de (ERCs) que são os coeficientes de taxa efetivos que será explicado mais adiante e parâmetros de dessorção (por exemplo, Pilling *et al.*, 2022, 2023a, 2023b, 2023c; Carvalho; Pilling; Galvão, 2022; Carvalho; Pilling; Gerasimenko, 2024).

Além da descrição dos dados experimentais e dos objetivos científicos, é fundamental enfatizar que a metodologia computacional empregada constitui o eixo estruturante desse trabalho, pois permite transformar resultados espectroscópicos pontuais em um modelo químico dinâmico e quantitativo para gelos ricos em HCOOH. Em síntese, a importância da metodologia computacional neste trabalho não reside apenas em complementar os experimentos, mas em estruturar o entendimento da

química de gelos ricos em HCOOH sob irradiação. Ao converter espectros em parâmetros cinéticos, integrar múltiplos processos físicos em um modelo unificado e permitir extrapolações controladas para ambientes astrofísicos, a abordagem computacional estabelece um nível de interpretação que transcende a análise puramente experimental, consolidando este trabalho como um estudo quantitativo, preditivo e fundamentado em bases físico-químicas sólidas.

Ao concluir este capítulo introdutório, torna-se pertinente explicitar a motivação que orienta este trabalho, a qual está ancorada na busca por compreender, de forma quantitativa e integrada, como moléculas relativamente simples podem evoluir para sistemas quimicamente mais complexos em escalas de tempo astrofísicas. Explorar gelos astrofísicos implica investigar uma etapa fundamental da evolução química do cosmos: aquela que estabelece a conexão entre a física do meio interestelar e a química pré-biótica. Ao examinar a resposta desses gelos à radiação ionizante, busca-se não apenas caracterizar os produtos formados, mas também esclarecer os princípios físico-químicos que regem suas transformações.

2 METODOLOGIA

Este trabalho foi elaborado utilizando dados de dois experimentos diferentes feitos no grande acelerador GANIL localizado em Caen, França, uma das principais infraestruturas europeias dedicadas à física nuclear e à interação íon–matéria. O GANIL é reconhecido internacionalmente por sua capacidade de produzir feixes de íons pesados com ampla faixa de energia e elevada estabilidade, permitindo simular, em laboratório, os efeitos da radiação cósmica sobre materiais condensados, incluindo gelos astrofísicos. Os dados experimentais obtidos nesses dois conjuntos de experimentos foram então integrados a uma metodologia computacional inovadora e útil voltada à modelagem da química de gelos em ambientes espaciais, proporcionando informações valiosas sobre a formação e destruição de moléculas complexas no meio interestelar. Na Seção 2.1 vamos apresentar a metodologia computacional do PROCODA, na Seção 2.2 apresentaremos as vantagens e limitações da metodologia e na Seção 2.3 iremos apresentar mais sobre os dados experimentais utilizados nesse trabalho, como o do gelo de HCOOH puro, bem como o do gelo de HCOOH misturado com H₂O.

2.1 O código PROCODA

A primeira parte da nossa metodologia se concentra na aplicação do programa PROCODA (PROgram for solving COuple Differential equations set for Astrochemistry) para a análise de dados experimentais obtidos da instalação GANIL. O PROCODA é uma ferramenta computacional projetada especificamente para pesquisa em astroquímica, adepta ao manuseio de sistemas complexos de equações diferenciais quimicamente acopladas. O código visa resolver equações diferenciais acopladas de um sistema que descreve a evolução química de gelos astrofísicos na presença de radiação (Pilling *et al.*, 2022). A entrada de dados experimentais no PROCODA inclui densidades de coluna ou abundâncias de várias espécies moleculares identificadas nas amostras de gelo irradiadas experimentalmente. No modelo atual, integramos 73 espécies químicas (mais sobre elas veremos na Tabela 3 na seção de resultados deste estudo), tanto para ácido fórmico puro como para ácido fórmico com água, sendo 4 observadas no caso: HCOOH, H₂O, CO₂ e CO, vinculadas por meio de 1631 reações químicas acopladas (veja as reações no Apêndice B). Essas 69 espécies

esperadas foram consideradas a partir de diversos estudos laboratoriais e observacionais que investigaram a química de gelos contendo ácido fórmico (ou gelos relacionados) (por exemplo, Bennett *et al.*, 2011, Bergantini *et al.*, 2014, Liu *et al.*, 2001, Biver *et al.*, 2015, Basalgète *et al.*, 2025, Chaabouni *et al.*, 2020, Andrade *et al.*, 2008, López-Ruiz *et al.* 2020) e também consultando possíveis reações dos bancos de dados UMIST e KIDA (por exemplo, Millar *et al.*, 2024; Wakelam *et al.*, 2024).

No conjunto de reações, cada equação representa a taxa de variação na densidade da coluna de uma molécula específica ao longo do tempo, considerando as taxas de reação para diferentes processos, como dissociação direta, colisões bimoleculares e reações de dessorção para a fase gasosa induzida pela radiação. O código incorpora os processos de produção e consumo (ou destruição) para cada espécie, permitindo uma análise abrangente da cinética química sob as condições experimentais especificadas (Pilling *et al.*, 2022). A equação típica no sistema quimicamente acoplado resolvido pelo código tem os seguintes parâmetros:

$$\frac{dN_i}{dt} = \left[-DES_i(t) - \sum_{d1} k_{d1}N_i(t) - \sum_{d2} \frac{k_{d2}N_i(t)N_a(t)}{L} \right] + \left[\sum_{p1} k_{p1}N_a(t) + \sum_{p2} \frac{k_{p2}N_a(t)N_b(t)}{L} \right] \quad [\text{molecules cm}^{-2} \text{ s}^{-1}] \quad (2.1)$$

No contexto, dNi representa a densidade de coluna (quantidade de moléculas por unidade de área no gelo) expressa em moléculas cm^{-2} (moléculas por centímetro quadrado) da espécie i , enquanto dNi/dt representa sua variação temporal. Os coeficientes k são os coeficientes de taxa efetiva para várias reações, medindo o quão rápido uma reação química pode ocorrer no gelo sob radiação, e L é a espessura média da amostra em centímetros (cm). Os parâmetros $kd1$ e $kd2$ correspondem às taxas de processos de destruição (consumo) da espécie i , enquanto $kp1$ e $kp2$ estão relacionados aos processos de produção dessa mesma espécie.

$kd1$ (coeficiente de taxa para destruição direta por radiação) representa a taxa com que a espécie i é dissociada diretamente por radiação, sem a necessidade de colisão com outra molécula. A unidade segundos inversos (s^{-1}) representa uma probabilidade de ocorrência por unidade de tempo. $kd2$ (coeficiente de taxa para destruição por reação bimolecular induzida por radiação) representa a taxa de destruição da espécie i através de uma reação química induzida por radiação, mas

que envolve a colisão com outra molécula N_a . $kp1$ (coeficiente de taxa para produção direta por radiação) representa a taxa na qual a espécie i é formada diretamente pela ação da radiação. $kp2$ (coeficiente de taxa para produção por reação bimolecular induzida por radiação) mede a taxa na qual a espécie i é formada por uma reação química que envolve duas espécies reagentes N_a e N_b , ocorrendo devido à radiação incidente. A dessorção induzida por radiação refere-se ao processo pelo qual moléculas ou átomos inicialmente adsorvidos em uma superfície sólida (como gelo astrofísico) são removidos e transferidos para a fase gasosa devido à interação com radiação ionizante. O termo diferencial associado à dessorção na equação representa a taxa com que moléculas são transferidas da fase sólida (gelo) para a fase gasosa, expressa em moléculas $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. De acordo com a estrutura geral da equação implementada no código, a grandeza associada à dessorção está incorporada no termo proporcional à densidade da espécie e a um coeficiente efetivo de dessorção induzida por radiação. Este valor quantifica a remoção de uma determinada espécie química por unidade de área ao longo do tempo, como resultado direto da irradiação. A igualdade na equação indica que essa variação da densidade de coluna corresponde à taxa líquida de dessorção da espécie em questão.

A constante $-DES_i(t)$ caracteriza a eficiência com que a radiação induz a liberação da espécie i da matriz de gelo. Esta constante é dependente do tempo e reflete os efeitos acumulativos do processamento energético. As densidades de coluna das espécies a e b , representadas por N_a e N_b , participam das reações químicas que influenciam a presença da espécie i , atuando como reagentes ou produtos intermediários em processos que podem promover ou inibir sua dessorção. Ambos os conjuntos de parâmetros são fundamentais para descrever a evolução da abundância molecular em ambientes sujeitos à radiação. O conjunto completo de equações acopladas utilizadas é apresentado no apêndice A.

O modelo computacional PROCODA baseia-se em sete pressupostos fundamentais para garantir a consistência físico-química em simulações de gelos astrofísicos irradiados. (1) Um conjunto fixo de espécies químicas é selecionado com base em dados observacionais e experimentais utilizando o módulo R-GEN (programa auxiliar do PROCODA), que gera combinações plausíveis de elementos observados (por exemplo, C, O, H), reduzindo a complexidade e garantindo a coerência química. As espécies "esperadas" pelo modelo incluem aquelas cuja formação é cinética e termodinamicamente possível no ambiente simulado, mesmo que ainda não tenham

sido detectadas experimentalmente devido às limitações espectroscópicas, como mencionado na introdução. O conjunto de espécies corresponde a um subconjunto de moléculas com maior relevância astrofísica ou suporte observacional, priorizando a viabilidade físico-química.

(2) A rede de reações compreende um número limitado de reações com suporte experimental (por exemplo, Seperuelo Duarte *et al.*, 2010), evitando mecanismos especulativos. A evolução de cada espécie é modelada usando equações diferenciais que descrevem as mudanças na densidade de coluna devido à dissociação, reações e dessorção, com as taxas de reação expressas como coeficientes de Taxa Efetiva (ERCs), adaptados da cinética em fase gasosa para a fase sólida. É importante enfatizar que o PROCODA utiliza uma rede de reações quimicamente plausível, previamente validada em outros contextos (ver PROCODA_2022_2023), permitindo projeções em um estado estacionário das espécies com base em leis de cinética de reação acopladas e regras de formação/destruição. A calibração com quatro espécies serve para ajustar os coeficientes de taxa efetiva (ERCs), mas a rede completa é construída a partir de reações bimoleculares e induzidas por radiação, com base em dados termodinâmicos e literatura especializada.

(3) As reações envolvendo íons não são consideradas explicitamente, pois assume-se que os íons gerados no gelo astrofísico são rapidamente neutralizados por elétrons secundários. Isso simplifica o modelo sem comprometer a validade dos resultados. A radiação ionizante gera íons primários (ex.: CO_2^+ , H_3O^+), mas esses íons interagem rapidamente com elétrons secundários e são neutralizados antes de reagirem significativamente. A química iônica exige cálculos complexos de transferência de carga e dinâmica eletrônica. Ao assumir a neutralização imediata, o modelo foca em reações neutras mais relevantes para a evolução química do gelo.

(4) No código temos o ranqueamento dos coeficientes de taxa efetivos (ERCs) com base na termoquímica em fase gasosa (cálculos da fase 1). Válido para reações dentro de um mesmo grupo reacional (conjunto de reações químicas com algo em comum, como o mesmo reagente) e tem como principal objetivo garantir que as reações mais prováveis ocorram de maneira preferencial no modelo, aumentando a precisão das previsões químicas em ambientes astrofísicos. Com base na termoquímica, o procedimento classifica os ERCs de acordo com a entalpia da reação, priorizando reações exotérmicas, pois possuem maior probabilidade de ocorrência como por exemplo em gelos a baixas temperaturas como 15 K. Um exemplo: se o

modelo identificar que uma determinada massa molecular (exemplo: $C_2H_4O_2$) (cuja massa é 60 Da) pode corresponder a múltiplos isômeros, a informação termoquímica permite ao código identificar que essa massa se refere ao ácido acético. Ele seleciona o mais estável, como o CH_3COOH (ácido acético), sendo favorecido ao invés de $HCOOCH_3$ (metanoato de metila), que seria menos favorecido. O ácido acético é o isômero favorecido em comparação como metanoato de metila devido à sua maior estabilidade termoquímica. Esse critério evita que reações altamente endotérmicas sejam favorecidas indevidamente no modelo. É importante esclarecer que o isômero menos estável não é automaticamente removido da rede química, ele permanece formalmente incluído no sistema de equações acopladas. Entretanto, seu ERC é rebaixado no ranqueamento dentro do grupo reacional correspondente, refletindo sua menor viabilidade termoquímica. Como consequência direta, sua formação torna-se cineticamente desfavorecida no modelo, a menos que exista evidência experimental ou uma rota alternativa suficientemente eficiente que o sustente. Com este ranqueamento temos a exclusão de soluções irrealistas evitando a predominância de soluções que impliquem a formação de espécies altamente instáveis ou mecanismos inconsistentes com dados experimentais e observacionais.

(5) No modelo temos a conservação de massa ao longo de todo o processo: o total de átomos de cada elemento químico permanece constante no sistema (inclusive aqueles que passam para a fase gasosa), garantindo coerência material entre reagentes e produtos. Cada reação é definida de modo que o número de átomos nos reagentes e produtos seja idêntico. Nenhum átomo é criado ou destruído.

(6) A similaridade entre o cálculo de dessorção do modelo e valores experimentais, os parâmetros de dessorção induzida por radiação são ajustados de forma a reproduzir, de maneira aproximada, as quantidades dessorvidas medidas em laboratório. Isso garante que os resultados simulados apresentem boa concordância com os dados experimentais obtidos a partir da evolução da densidade de coluna das espécies monitoradas no experimento. É importante destacar que, embora diferentes projéteis (com energias, massas e fluxos variados) possam gerar evoluções distintas nas densidades de coluna, o modelo PROCODA não considera explicitamente a natureza ou energia do projétil utilizado. Em vez disso, o PROCODA trabalha diretamente com os perfis experimentais de densidade de coluna em função da fluência, abstraindo os detalhes microfísicos do processo de irradiação. Essa abordagem torna o modelo mais geral e flexível, permitindo sua aplicação a diferentes

condições experimentais, desde que se disponha da evolução da densidade de coluna como função da dose acumulada.

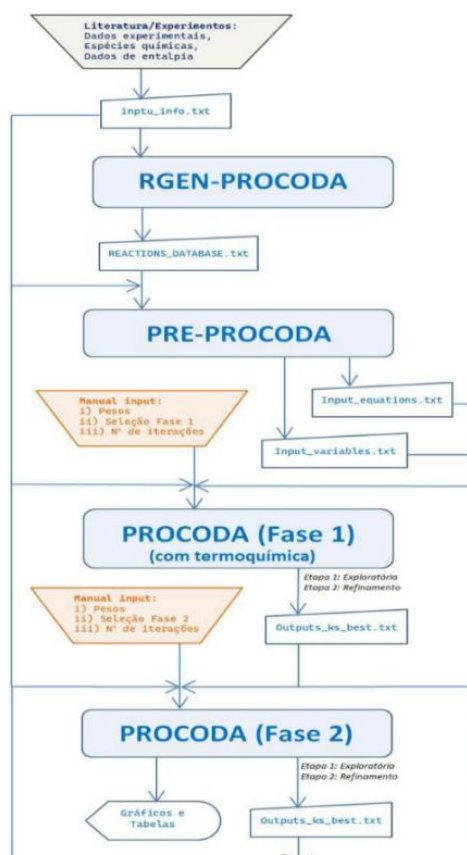
(7) No possível equilíbrio químico quando se atinge altas fluências, a taxa de formação se equilibra com a taxa de destruição, estabilizando as concentrações das espécies. Essa suposição já foi aplicada e validada em diversos trabalhos experimentais e teóricos (Moore; Hudson, 2000). Sem essa hipótese, o modelo poderia chegar a valores aceitáveis de χ^2 (qui-quadrado), mas implicaria em soluções onde certas espécies cresceriam indefinidamente, o que contraria evidências experimentais e observacionais. Dessa forma, ao assumir um possível equilíbrio químico ou estado estacionário das espécies em grandes doses de radiação, garantimos que o comportamento final do sistema seja fisicamente plausível, alinhado com dados de laboratório e expectativas astroquímicas. As hipóteses 5, 6 e 7 são calculadas pela Score Function (SF) equação, equação do PROCODA apresentada abaixo, apresentando as abundâncias moleculares das espécies detectadas experimentalmente junto com as abundâncias moleculares modeladas.

$$\begin{aligned}
 SF = & p1 \times \sum \frac{(oHCOOH_{data} - oHCOOH_{model})^2}{oHCOOH_{data}} + p2 \times \sum \frac{(oH2O_{data} - oH2O_{model})^2}{oH2O_{data}} + \\
 & + p3 \times \sum \frac{(oCO2_{data} - oCO2_{model})^2}{oCO2_{data}} + p4 \times \sum \frac{(oCO_{data} - oCO_{model})^2}{oCO_{data}} + \\
 & + p5 \times [(1 - MSC_f) + (1 - MSC_o_f) + (1 - MSC_o_m)] \\
 & + p6 \times (1 - DSC) + p7 \times (1 - SSC) \tag{2.2}
 \end{aligned}$$

Os parâmetros adimensionais, p1 a p7, servem como pesos para cada termo, a fim de encontrar a melhor solução durante os processos de minimização computacional. A equação compara os valores observados da densidade de coluna de certas espécies, obtidos a partir dos dados experimentais interpolados, com seus respectivos valores calculados pelo modelo. A função qui-quadrado χ^2 é um parâmetro obtido comparando a densidade de coluna experimental das moléculas observadas (HCOOH, H₂O, CO, CO₂) com a densidade de coluna modelada. O parâmetro MSC_f (critério de similaridade de massa do modelo) compara a massa de coluna inicial e final do sistema modelado, garantindo a conservação da massa ao longo da simulação. Baseia-se no princípio de que a soma das massas atômicas nos reagentes deve ser igual à dos produtos um fundamento essencial da função de pontuação

PROCODA. MSCof e MSCom representam a similaridade entre as massas de coluna experimental e modelada nos pontos final e intermediário da simulação, respectivamente. Juntos, estes fornecem o critério de similaridade de massa $MSC = (MSCf + MSCof + MSCom) \times 100\% / 3$, que avalia a consistência do modelo com os dados observados. O DSC (critério de similaridade de dessorção) compara os rendimentos totais de dessorção experimental e modelado. O SSC (critério de similaridade de inclinação) avalia se o modelo atinge o equilíbrio químico, definido por concentrações estáveis e taxas de reação equilibradas em alta fluência de radiação, conforme descrito em Pilling *et al.* (2022). Para garantir que as hipóteses não sejam artificialmente favorecidas ou desfavorecidas, os pesos são ajustados para ficarem próximos de 1. O cálculo é feito com os valores modelados resultantes do menor χ^2 , que fazem os pesos se aproximarem desse valor, validando o modelo e ajustando-o aos dados experimentais. Apresentamos a seguir um fluxograma detalhado com as etapas principais do PROCODA, incluindo os arquivos de entrada, os módulos auxiliares como o PRÉ PROCODA e o R-GEN PROCODA.

Figura 2.1 - Fluxograma ilustrando o funcionamento do código PROCODA, com entrada de dados experimentais e cálculos em fases iterativas.



Fonte: Informação verbal¹.

2.2 Vantagens e limitações do PROCODA

Nessa seção iremos apresentar as vantagens e limitações do código. Conforme vimos na seção anterior, o PROCODA é uma ferramenta que modela reações químicas em diferentes sistemas, que calcula os coeficientes de taxa efetiva da reação (ERCs) para diversas substâncias, tanto as que já foram observadas quanto as não observadas. Isso permite estimar de perto as mudanças químicas que acontecem em gelos astrofísicos irradiados.

O código PROCODA consegue simular como esses gelos se comportam diante de vários tipos de radiação, como UV, raios X, elétrons e raios cósmicos, aumentando suas aplicações em diferentes situações (Pilling *et al.*, 2022). Além disso, o PROCODA pode prever como os gelos se equilibram quimicamente em altas intensidades de

¹ Comunicação privada: Pilling, 2025.

radiação, oferecendo uma visão clara da composição final desses gelos. Ele também mede as taxas de dessorção induzida por radiação, que é importante para entender como as moléculas podem passar do estado sólido para o gasoso em ambientes astrofísicos. Apesar das diversas vantagens do código PROCODA, este possui suas limitações. Ele não considera espécies iônicas ou excitadas, que são importantes em ambientes com radiação, o que pode afetar a precisão das simulações. Ao não incluir explicitamente íons na rede, o modelo deixa de descrever de forma direta processos como recombinação dissociativa, transferência de carga, estabilização de complexos iônicos transitórios e reações induzidas por elétrons de baixa energia, o que exige um cálculo complexo. O código não trata explicitamente a ordem cinética individual das reações de dessorção; em vez disso, considera que as espécies que deixam o sistema são descritas por rendimentos efetivos de dessorção ajustados para permitir a comparação direta com os dados experimentais, o que constitui uma simplificação do processo físico-químico real e, portanto, uma limitação intrínseca do modelo, (Pilling et al, 2022a).

Ademais, o PROCODA não leva em conta as energias necessárias para que as reações aconteçam, o que pode prejudicar a precisão dos modelos, especialmente quando as condições de temperatura e densidade mudam. Em resumo, o PROCODA é uma ferramenta útil para estudar as reações químicas em gelos astrofísicos, que possui suas limitações, entretanto é uma ferramenta que está se atualizando constantemente para melhorar cada vez mais a análise dos dados e preencher essas lacunas.

2.3 Os dados experimentais

Os dados experimentais utilizados como parâmetros de entrada para a modelagem computacional com o código PROCODA são apresentados nessa seção. O modelo fornece detalhes da evolução química do gelo e a validação de parâmetros cinéticos associados às reações induzidas por radiação. Os dados para HCOOH puro foram obtidos pela autora Andrade *et al.* (2013) com maior contextualização científica da contribuição e menção à trajetória da Profa. Dra. Diana Andrade atualmente docente da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), onde desenvolve pesquisas de astroquímica experimental. Os dados derivam de experimentos conduzidos por meio de espectrometria de absorção no infravermelho com

transformada de Fourier (FTIR), aplicados a um gelo puro de ácido fórmico (HCOOH) mantido a 15 K e irradiado com íons pesados de $^{56}\text{Fe}^{22+}$ com energia de 267 MeV, no acelerador GANIL, na França. O ácido fórmico foi depositado sobre um substrato de CsI iodeto de céσιο (material comum utilizado em experimentos) em uma câmara de ultra alto vácuo, com espessura estimada em aproximadamente 2 micrômetros. A partir da análise espectral, foram identificadas como principais espécies formadas após a irradiação as moléculas CO, CO₂ e H₂O. A evolução das bandas espectrais do ácido fórmico permitiu estimar sua meia-vida sob bombardeamento iônico, bem como determinar a seção de choque de destruição do HCOOH. Com base nos dados experimentais, a seção de choque de destruição do ácido fórmico (HCOOH) foi estimada em $1,4 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$. Essa seção de choque foi modelada em função da potência de parada dos íons incidentes $^{56}\text{Fe}^{22+}$, sendo esses dados quantitativos essenciais para alimentar e calibrar o modelo cinético acoplado do PROCODA, possibilitando simular a evolução temporal das abundâncias moleculares em ambientes astrofísicos análogos.

Os dados experimentais utilizados como parâmetros de entrada para a modelagem computacional com o código PROCODA do gelo de H₂O+HCOOH foram obtidos pelo Autor Bergantini *et al.* (2014), em menção ao pesquisador Alexandre Bergantini ativo na área de astroquímica experimental e física de radiação aplicada a gelos astrofísicos atualmente atuando como pós-doutorado afiliado ao Departamento de Física e Astronomia da University of Hawai'i (EUA). Esses dados derivam de experimentos realizados por espectrometria de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), aplicados a um gelo misto de ácido fórmico (HCOOH) e água (H₂O), na proporção 1:1, mantido a 15 K e irradiado com íons pesados $^{58}\text{Ni}^{11+}$ com energia de 46 MeV, no laboratório GANIL, na França. A amostra foi depositada sobre um substrato de brometo de potássio (KBr), dentro de uma câmara de ultra alto vácuo (UHV) resfriada criogenicamente, formando um filme com espessura estimada em aproximadamente 7,4 micrômetros.

A partir da análise espectral, foram identificadas como principais espécies formadas após a irradiação as moléculas CO, CO₂ e, em menor proporção, outras espécies moleculares de maior complexidade. A seção de choque de destruição do ácido fórmico foi estimada como $2,4 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$. Com base nesse valor e na taxa de incidência estimada de raios cósmicos galácticos, foi calculada a meia-vida do HCOOH no meio interestelar como aproximadamente 8×10^7 anos. Esses dados

experimentais foram incorporados à modelagem realizada com o PROCODA, permitindo simular a evolução química da mistura de gelo sob irradiação cósmica, bem como determinar quantitativamente as taxas das reações envolvidas nos processos de dissociação e formação molecular induzidos por íons pesados. As Tabelas 2.1 e 2.2 apresentam os dados dos dois experimentos feitos.

Tabela 2.1 - Parâmetros experimentais usados como entrada para o Código PROCODA para HCOOH puro.

Parâmetros	Valores
Fluxo de radiação (Φ)	1.0×10^9 projétil/ $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$
Energia média do projétil	267×10^6 eV
Densidade de coluna inicial do gelo	3.2×10^{18} moléculas/ cm^2
Espessura da amostra	$2,0 \times 10^{-4}$ cm
Densidade da amostra	1.22 g cm^3
Área da amostra	$\sim 0.6 \text{ cm}^2$
Rendimento total de dessorção	2.0×10^3 moléculas ion^{-1}
Temperatura da amostra	15 K

Andrade *et al.*, (2013).

Tabela 2.2 - Parâmetros experimentais usados como entrada para o Código PROCODA para H₂O+HCOOH.

Parâmetros	Valores
Fluxo de radiação (Φ)	2.0×10^9 projétil $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$
Energia média do projétil	46×10^6 eV
Densidade de coluna inicial do gelo	5.8×10^{18} moléculas cm^2
Espessura da amostra	7.4×10^{-4} cm
Densidade da amostra	1.11 g cm^3
Area da amostra	$\sim 0.6 \text{ cm}^2$
Rendimento total de dessorção	7.0×10^4 moléculas ion^{-1}
Temperatura da amostra	15 K

Fonte: Bergantini *et al.* (2014).

Por fim, conhecemos toda a metodologia aplicada neste trabalho, desde a obtenção dos dados experimentais em laboratório até a implementação, calibração e execução das simulações computacionais por meio do código PROCODA. A compreensão integrada dessas etapas experimental e computacional é essencial para interpretar os resultados de forma coerente, crítica e compatível. A consistência entre os dados fornecidos do GANIL e as previsões numéricas não apenas valida o

procedimento metodológico adotado, mas também fortalece a robustez das inferências físico-químicas realizadas ao longo deste estudo. Além disso, o uso do PROCODA como ferramenta de modelagem permitiu explorar cenários que extrapolam as condições estritamente experimentais, oferecendo uma ponte quantitativa entre o laboratório e ambientes astrofísicos reais, como regiões densas do meio interestelar ou superfícies geladas de corpos do Sistema Solar.

Um detalhe a se enfatizar para seguir com o capítulo seguinte é que os resultados obtidos neste trabalho contribuíram para a submissão de artigos científicos que abordam, separadamente, a modelagem do gelo de HCOOH puro e do gelo misto H₂O:HCOOH sob irradiação ionizante, submetido para a *Advances in Space Research* para o gelo misto e *RSC Advances* para o gelo puro.

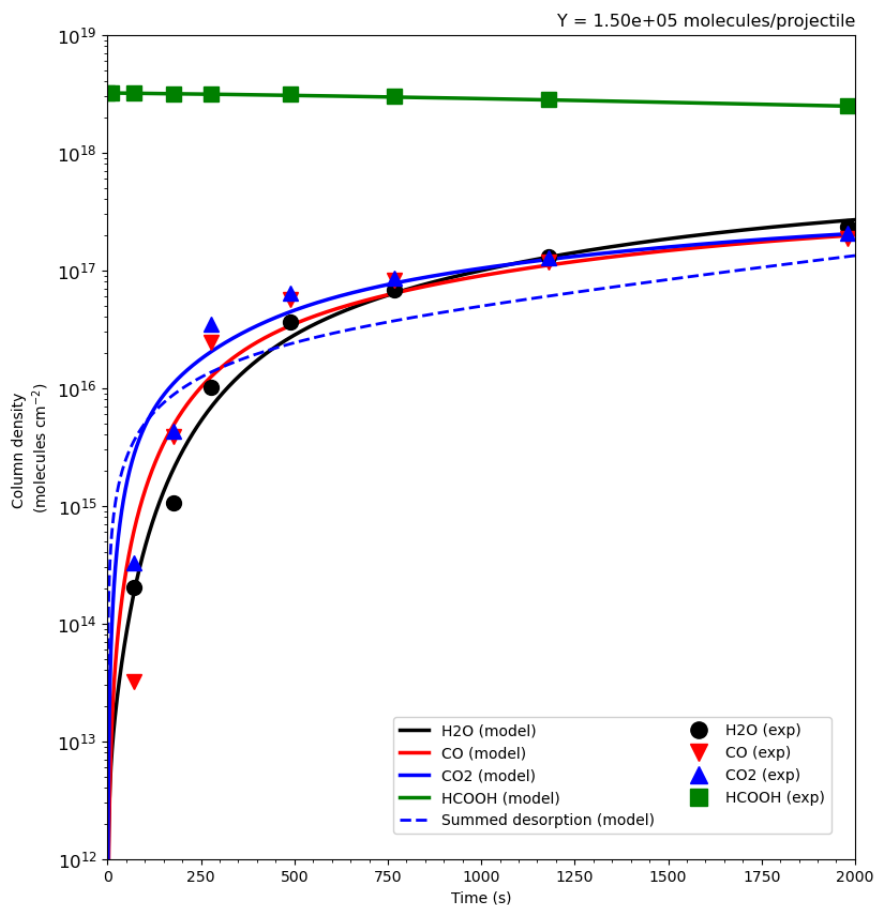
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para compreender os resultados das reações químicas modeladas e simuladas pelo PROCODA, é necessário entender como as espécies tanto observadas como não observadas são formadas. Foram verificados (1) reações químicas, processos de dessorção, dissociação da molécula de HCOOH no gelo puro e no gelo misturado com H₂O, bem como os coeficientes de taxa de cada reação sob processamento da radiação ionizante. (2) Estado estacionário das espécies e as abundâncias moleculares dos dois gelos simulados pelo PROCODA, simulando assim a ação de partículas energéticas de ⁵⁶Fe²²⁺ para gelo de HCOOH puro e ⁵⁸Ni²²⁺ a 46 MeV para gelo de H₂O + HCOOH. Os resultados do estudo do gelo de ácido fórmico puro são apresentados na Seção 3.1, e os resultados do estudo do gelo de ácido fórmico misturado com água são apresentados na Seção 3.2. Na Seção 3.3, um resumo geral é feito sobre os resultados obtidos com os dois gelos.

3.1 Gelo de ácido fórmico puro a 15 K irradiado por raios cósmicos

Este estudo investiga o gelo de ácido fórmico (HCOOH) puro com o propósito de analisar o desempenho do modelo computacional PROCODA, calibrado com dados experimentais, na simulação da evolução temporal da densidade de coluna das espécies químicas formadas e destruídas sob irradiação por raios cósmicos a 15 K. Nesse contexto, a análise visa identificar o modelo de melhor ajuste aos dados experimentais, utilizando quatro critérios quantitativos implementados no PROCODA, que são fator de similaridade da score function (SF), conservação da massa (MSC), similaridade de inclinação (SSC) e dessorção (DSC), explicados na seção de metodologia. Em particular a figura 3.1 exibe a evolução temporal da densidade de coluna das espécies observadas no experimento com o modelo de melhor ajuste. Os dados experimentais de Andrade *et al.* (2013) também são indicados na figura por símbolos discretos e servem como referência para a validação do modelo.

Figura 3.1 - Evolução temporal das densidades de coluna das moléculas observadas, obtidas por meio de modelos de ajuste ideal de gelo puro de HCOOH irradiado a 15 K, utilizando o código PROCODA. Os pontos de dados experimentais de Andrade et al. (2013) são apresentados para moléculas selecionadas (H₂O, CO, CO₂ e HCOOH) para validação do modelo. A simulação revela que o ponto de estado estacionário foi atingido em 2000 segundos.



Fonte: Elaborado pela autora.

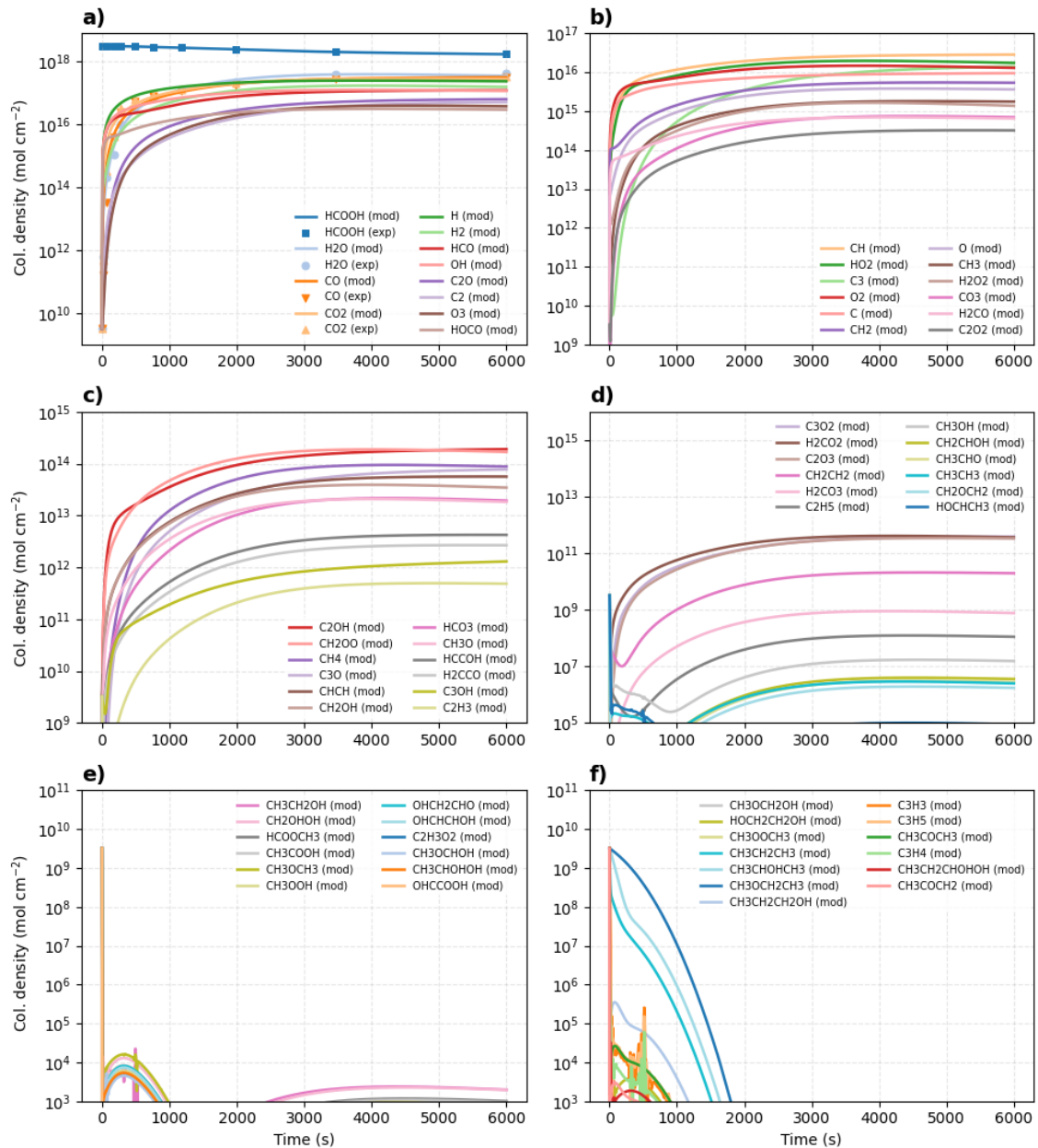
A fase a qual as espécies atingem um estado estacionário indicando um possível equilíbrio químico que de acordo com a simulação PROCODA, é atingida em aproximadamente 2000 s (platô horizontal em tempos de exposição longos), é destacada. Embora a simulação completa abranja 6000 s, o instantâneo selecionado enfatiza a condição de equilíbrio, onde a taxa de formação e destruição das espécies químicas se torna estacionária. O modelo apresenta uma boa concordância com os dados experimentais obtidos por espectroscopia de infravermelho, refletindo o grau avançado de entendimento que já se possui sobre o desempenho e a abrangência do PROCODA. Essa compatibilidade reforça a confiabilidade da metodologia em prever tanto a evolução temporal das espécies químicas quanto suas concentrações relativas ao final da irradiação.

O rendimento total de dessorção (Y) previsto pelo modelo foi de $1,5 \times 10^5$ moléculas por projétil correspondendo a quase duas ordens de magnitude de diferença superior ao valor estimado pelos autores a partir de medições experimentais. Essa discrepância pode estar associada à capacidade do modelo em contabilizar rotas químicas adicionais e espécies que não foram mapeadas durante os experimentos. Adicionalmente, o PROCODA permite explorar canais reacionais alternativos e prever a formação de produtos que não foram diretamente observados, mas cuja presença pode ser relevante em ambientes astrofísicos.

As densidades de coluna modeladas para as 73 espécies químicas simuladas no PROCODA são apresentadas na figura 3.2, distribuídas nos painéis de a até f em ordem decrescente de abundância, o que reflete uma estratégia de organização que permite identificar visualmente as espécies mais relevantes na evolução química induzida pela radiação ionizante em gelos astrofísicos.

Os painéis a, b e c exibem as espécies com as maiores densidades de coluna, superiores a 10^{14} mol cm^{-2} , indicando que essas moléculas, como CO_2 , CO , H_2O , HCOOH , H_2 , CH_4 , OH , e HCO desempenham papéis centrais no sistema modelado, seja devido à sua alta estabilidade química ou à sua formação eficiente a partir das principais vias radiolíticas. Os painéis d, e, f mostram espécies menos abundantes, geralmente abaixo de 10^9 mol cm^{-2} , muitas das quais são intermediários reativos ou produtos de baixa probabilidade formados em etapas de reação secundárias, como $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$, CH_3COOH e $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, cuja presença transitória reflete sua natureza altamente reativa e sua participação em cadeias de reação que levam à formação de compostos mais estáveis. Essa organização hierárquica, evidente nos subgráficos, permite ao PROCODA quantificar e classificar eficientemente as espécies de acordo com sua relevância química, adotando como critério mínimo de significância um valor de 10^9 mol cm^{-2} na escala logarítmica, o que destaca uma abordagem robusta para a análise da complexificação molecular em ambientes astrofísicos simulados.

Figura 3.2 - Evolução temporal das densidades de coluna para 73 espécies químicas resultantes da irradiação de gelo puro de HCOOH a 15 K, conforme calculado pela simulação de melhor ajuste usando o código PROCODA. As espécies estão agrupadas nos painéis (a) a (f) em ordem decrescente de abundância, destacando sua importância química relativa.



Fonte: Elaborado pela autora.

É importante ressaltar que as tendências simuladas para espécies-chave como CO, CO₂, H₂O e HCOOH estão em concordância com os dados experimentais, corroborando a capacidade preditiva do modelo. Esses resultados demonstram a eficiência do código PROCODA na reprodução da síntese molecular induzida por radiação em condições típicas de gelos astrofísicos. A capacidade de simular, dentro de uma estrutura cinética integrada, tanto espécies transientes quanto estáveis é

fundamental para a compreensão da evolução química dos gelos em ambientes como nuvens moleculares densas, discos protoplanetários e corpos gelados no Sistema Solar.

A correspondência entre a simulação e o experimento é particularmente satisfatória para as moléculas mais abundantes, confirmando a robustez da rede cinética implementada no PROCODA. Espécies leves, como H_2 , CO , CO_2 , OH , HCO e H_2CO , apresentam as maiores densidades de coluna devido à sua rápida formação a partir da dissociação primária do $HCOOH$. Por possuírem baixo peso molecular, estrutura simples e alta mobilidade no gelo, essas moléculas são favorecidas tanto no estágio inicial de formação quanto em sua estabilização ao longo do tempo. Além disso, por serem produtos diretos da fragmentação molecular ou intermediários de reações altamente exotérmicas, essas espécies são produzidas em grandes quantidades já nos estágios iniciais da simulação e permanecem em altas concentrações durante todo o período de irradiação.

Um foco central deste trabalho foi a diferenciação entre as espécies químicas consideradas relevantes e irrelevantes entre os componentes iniciais utilizados para o ajuste dos dados experimentais do gelo de $HCOOH$ puro submetido à irradiação. As espécies classificadas como relevantes correspondem àquelas que apresentaram maior contribuição para a composição química final do sistema, refletindo os principais canais de formação e destruição ao longo do processo de irradiação. Essas espécies, que englobam radicais atômicos e moleculares, pequenos hidrocarbonetos, oxigenados e intermediários reativos de curta duração, serão apresentadas e discutidas na figura a seguir. Em conjunto, elas representam cerca de 55% de toda a rede química analisada neste estudo, constituindo o núcleo dinâmico responsável pela evolução composicional do gelo irradiado.

A Figura 3.3 mostra as abundâncias moleculares em percentual já no possível equilíbrio químico em escala logarítmica, das 42 espécies relevantes ($>10^{-9}\%$) no modelo de melhor ajuste para gelo de $HCOOH$ puro irradiado a 15 K. Os valores correspondem à etapa final da simulação com o código PROCODA, quando as taxas de produção e destruição estão em equilíbrio.

menos favorecidas. Em razão disso, sua relevância não é evidenciada no gráfico apresentado, que foca nas espécies mais representativas do ponto de vista quantitativo no estado estacionário.

A Tabela 3.1 apresenta os valores numéricos das abundâncias moleculares na fase de equilíbrio químico para gelo puro de HCOOH a 15 K, obtidos a partir da simulação de melhor ajuste utilizando o código PROCODA. Esses valores representam as concentrações em estado estacionário após exposição prolongada à radiação ionizante, onde as taxas de formação e destruição molecular estão em equilíbrio.

Tabela 3.1 - Valores numéricos para as abundâncias modeladas na fase de equilíbrio químico no gelo puro de HCOOH a 15 K, modelado pelo PROCODA.

(continua)

Espécie	Abundancias em equilíbrio químico (moléculas cm⁻²)	Abundancias relativas (%)
H	2.4×10^{17}	$6.6 \times 10^0\%$
H ₂	1.6×10^{17}	$4.4 \times 10^0\%$
C	9.6×10^{15}	$2.6 \times 10^{-1}\%$
CH	2.9×10^{16}	$7.9 \times 10^{-1}\%$
CH ₂	5.4×10^{15}	$1.5 \times 10^{-1}\%$
CH ₃	1.8×10^{15}	$4.9 \times 10^{-2}\%$
O	3.7×10^{15}	$1.1 \times 10^{-1}\%$
CH ₄	8.8×10^{13}	$2.5 \times 10^{-3}\%$
OH	1.2×10^{17}	$3.3 \times 10^0\%$
H ₂ O	3.6×10^{17}	$9.9 \times 10^0\%$
C ₂	5.3×10^{16}	$1.5 \times 10^0\%$
CHCH	5.7×10^{13}	$1.6 \times 10^{-3}\%$
C ₂ H ₃	4.9×10^{11}	$1.4 \times 10^{-5}\%$
CO	3.3×10^{17}	$8.9 \times 10^0\%$
CH ₂ CH ₂	1.9×10^{10}	$5.4 \times 10^{-7}\%$
HCO	1.3×10^{17}	$3.4 \times 10^0\%$
C ₂ H ₅	1.2×10^8	$3.0 \times 10^{-9}\%$
H ₂ CO	6.5×10^{14}	$1.8 \times 10^{-2}\%$
CH ₂ OH	3.5×10^{13}	$9.6 \times 10^{-4}\%$
CH ₃ O	1.9×10^{13}	$5.0 \times 10^{-4}\%$
O ₂	1.3×10^{16}	$3.5 \times 10^{-1}\%$
HO ₂	1.8×10^{16}	$4.9 \times 10^{-1}\%$
H ₂ O ₂	1.4×10^{15}	$3.9 \times 10^{-2}\%$
C ₃	1.4×10^{16}	$3.4 \times 10^{-1}\%$
C ₂ O	6.5×10^{16}	$1.8 \times 10^0\%$
C ₂ OH	1.9×10^{14}	$5.3 \times 10^{-3}\%$
H ₂ CCO	2.7×10^{12}	$7.4 \times 10^{-5}\%$

Tabela 3.1 - Valores numéricos para as abundâncias modeladas na fase de equilíbrio químico no gelo puro de HCOOH a 15 K, modelado pelo PROCODA.

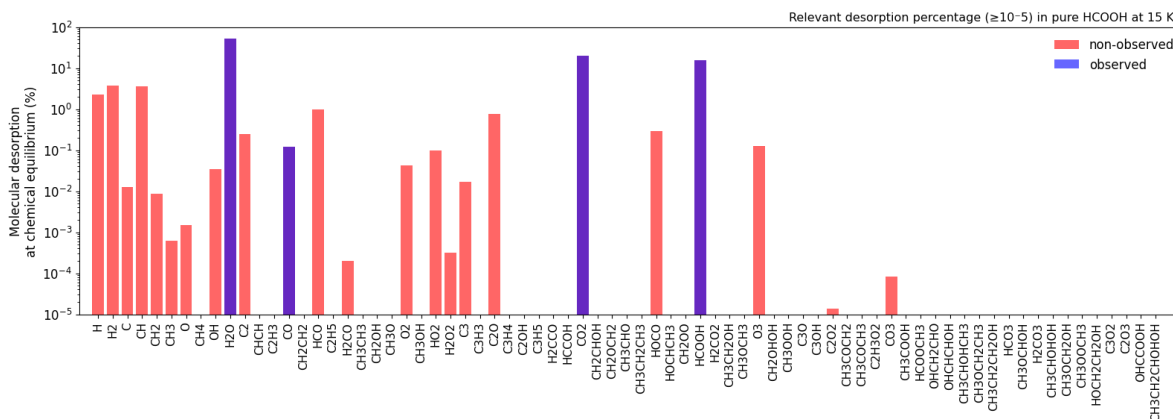
(conclusão)

Espécie	Abundancias em equilíbrio químico (moléculas cm⁻²)	Abundancias relativas (%)
HCCO	4.3×10^{12}	$1.2 \times 10^{-4} \%$
CO ₂	2.9×10^{17}	$7.8 \times 10^0 \%$
HOCO	2.9×10^{16}	$8.3 \times 10^{-1} \%$
CH ₂ OO	1.7×10^{14}	$4.7 \times 10^{-3} \%$
HCOOH	1.8×10^{18}	$4.8 \times 10^1 \%$
H ₂ CO ₂	3.7×10^{11}	$1.0 \times 10^{-5} \%$
O ₃	3.9×10^{16}	$1.0 \times 10^0 \%$
C ₃ O	7.8×10^{13}	$2.1 \times 10^{-3} \%$
C ₃ OH	1.3×10^{12}	$3.6 \times 10^{-5} \%$
C ₂ O ₂	3.3×10^{14}	$8.9 \times 10^{-3} \%$
CO ₃	7.0×10^{14}	$1.9 \times 10^{-2} \%$
HCO ₃	1.9×10^{13}	$5.4 \times 10^{-4} \%$
H ₂ CO ₃	7.7×10^8	$2.0 \times 10^{-8} \%$
C ₃ O ₂	3.8×10^{11}	$1.0 \times 10^{-5} \%$
C ₂ O ₃	3.3×10^{11}	$9.1 \times 10^{-6} \%$

Fonte: Elaborado pela autora.

Um aspecto central desta pesquisa é o papel da dessorção induzida por radiação na promoção da transição de espécies químicas, como o ácido fórmico (HCOOH), da fase de gelo para a fase gasosa. Esse processo permite que moléculas formadas no gelo sejam detectadas por radiotelescópios de alta sensibilidade, como o ALMA, em discos protoplanetários e outros sistemas jovens, por exemplo, Öberg *et al.* (2021). Os resultados aprimoram a compreensão de como espécies voláteis são retidas e liberadas, oferecendo suporte preditivo para campanhas de detecção astronômica nas bandas milimétricas e submilimétricas. Embora a detecção de HCOOH em discos protoplanetários não seja tão frequente, sua observação em ambientes de formação estelar, como o choque protoestelar L1157-B1 (Lefloch *et al.*, 2016), reforça a importância desses mecanismos de dessorção na liberação dessas moléculas para a fase gasosa. A Figura 3.4 mostra a distribuição percentual das espécies moleculares dessorvidas por irradiação em condições de estado estacionário, simuladas para gelo de HCOOH puro com o código PROCODA. Este resultado corresponde ao ponto da simulação em que a formação e a destruição molecular atingem um estado estacionário, caracterizando a fase de equilíbrio químico do sistema.

Figura 3.4 - Dessorção molecular induzida por radiação em porcentagem calculadas em relação à densidade de coluna total das espécies presentes no sistema (apenas valores superiores a $10^{-5}\%$) no estado estacionário obtida pelo modelo de melhor ajuste. As barras azuis representam as espécies observadas nos experimentos. As barras vermelhas indicam as espécies previstas pelo PROCODA, mas não observadas diretamente nos dados experimentais.



Fonte: Elaborado pela autora.

Apenas espécies com rendimentos de dessorção superiores a $10^{-5}\%$ foram incluídas para destacar os principais contribuintes para a composição da fase gasosa. A análise destaca quais moléculas são liberadas com maior eficiência da matriz de gelo sob o efeito da radiação ionizante. Nesse contexto, é essencial enfatizar que a dessorção considerada nesta simulação é causada por pulverização catódica também conhecida como sputtering um processo impulsionado por raios cósmicos pesados, como íons $^{56}\text{Fe}^{22+}$, que depositam energia suficiente para ejetar moléculas diretamente do gelo em baixas temperaturas, conforme também mencionado por Dartois *et al.* (2015). O sputtering remove moléculas intactas do gelo, além de espécies fragmentadas, contribuindo para a dessorção não térmica, alimentando a fase gasosa.

Com base na simulação PROCODA, observa-se que, no início da simulação, antes de se atingir o equilíbrio químico, a dessorção é dominada pelo HCOOH, devido à sua alta concentração inicial no gelo puro e à sua fácil ejeção por pulverização catódica. Assim, o ácido fórmico é removido eficientemente da matriz nos primeiros eventos de deposição de energia. No estado estacionário, o H₂O começa a dominar a dessorção, superando o HCOOH em rendimento percentual na fase gasosa.

Esse mecanismo é altamente relevante em ambientes astrofísicos frios, onde a temperatura não permite sublimação térmica significativa, tornando a pulverização catódica a principal via de liberação de espécies leves para o meio gasoso. Como indicado na figura, espécies leves e altamente móveis, como H, H₂, OH e CH,

dominam a dessorção em equilíbrio, refletindo sua maior eficiência em escapar da matriz após colisão com partículas energéticas. Esses resultados estão alinhados com os mecanismos químicos incorporados no PROCODA, especialmente nos modelos de melhor ajuste. Em resumo, os dados simulados apontam para a capacidade preditiva do PROCODA para descrever, com relevância astrofísica, as principais vias de dessorção por pulverização catódica em gelos processados por raios cósmicos.

É importante notar que o modelo PROCODA não realiza ajustes independentes das taxas de dessorção para cada espécie individualmente. Conforme descrito na Seção 2.1 (Metodologia), o código resolve um sistema acoplado de equações diferenciais ordinárias que descreve simultaneamente a evolução das abundâncias moleculares e das taxas efetivas de reação. As constantes cinéticas efetivas são determinadas por um processo iterativo que envolve um estágio exploratório e um estágio de refinamento, sendo avaliadas por meio dos critérios quantitativos de similaridade (SF), conservação de massa (MSC), similaridade de inclinação (SSC) e consistência de dessorção (DSC). Nesse contexto, os fluxos de dessorção não são ajustados espécie por espécie; eles emergem naturalmente da solução global do sistema químico acoplado. A compatibilidade entre a dessorção total modelada e os rendimentos experimentais integrados é verificada como parte do critério DSC, garantindo coerência entre a dinâmica química simulada e os dados experimentais.

Adicionalmente, no caso de gelo de HCOOH puro irradiado com projétil de $^{56}\text{Fe}^{22}$, o modelo PROCODA estima um rendimento total de dessorção de $1,5 \times 10^5$ moléculas por projétil, em comparação com o valor experimental de $2,0 \times 10^3$ moléculas por projétil relatado por Andrade *et al.* (2013). Essa discrepância de aproximadamente duas ordens de magnitude não indica um erro de modelagem, mas reflete uma característica intrínseca do PROCODA. Sua força reside na captura da produção molecular total dessorvida, incluindo espécies mais suscetíveis a serem dessorvidas mais rapidamente como H, OH e H₂, que podem escapar da detecção experimental devido às limitações instrumentais. Essa abordagem holística permite que o PROCODA represente o comportamento coletivo de dessorção de forma mais abrangente do que os experimentos isoladamente.

A Tabela 3.2 apresenta os valores numéricos para a dessorção modelada em gelo de HCOOH puro a 15 K, simulada usando o código PROCODA. Os valores correspondem ao estágio de equilíbrio químico, onde as taxas de formação e destruição estão balanceadas. Para cada espécie, relatamos a densidade de coluna

de equilíbrio de moléculas dessorvidas (moléculas cm^{-2}), os rendimentos de dessorção fracionária em relação à abundância total de equilíbrio (%). Esses valores quantificam a liberação em estado estacionário de moléculas para a fase gasosa sob irradiação prolongada e fornecem restrições importantes para a interpretação de dados observacionais em ambientes interestelares frios e densos.

No contexto das simulações realizadas com o PROCODA, os valores numéricos de dessorção apresentados refletem não apenas a eficiência dos processos de sputtering e das reações de superfície induzidas por íons pesados, mas também a influência da composição inicial do gelo, da energia depositada por unidade de comprimento (stopping power) e da dinâmica de recombinação de radicais ao longo da irradiação.

É importante ressaltar que a dessorção não apresenta um comportamento linear com a fluência. Em regimes iniciais, observa-se uma dependência fortemente transiente, controlada pela abundância das espécies precursoras e pela produção de radicais reativos. À medida que a fluência aumenta, efeitos como depleção seletiva, compactação do gelo, modificação estrutural da matriz e mudanças nas taxas efetivas de reação conduzem a um regime não linear, frequentemente caracterizado por saturação ou por variações na eficiência de ejeção molecular. Assim, a taxa de dessorção por unidade de fluência não permanece constante ao longo do experimento, mas evolui conforme a composição química e a estrutura do gelo são progressivamente alteradas.

Tabela 3.2 - Valores numéricos para a dessorção modelada na fase de equilíbrio químico no gelo de HCOOH puro a 15 K, modelada pelo PROCODA.

Espécies	Dessorção em densidades de coluna em equilíbrio químico (moléculas cm⁻²)	Dessorção em porcentagem no equilíbrio químico (%)
H	1.4 x 10 ¹⁶	2.8 x 10 ⁰ %
H ₂	2.7 x 10 ¹⁶	5.4 x 10 ⁰ %
C	7.2 x 10 ¹⁶	1.4 x 10 ⁻² %
CH	1.1 x 10 ¹⁶	2.2 x 10 ⁰ %
CH ₂	2.2 x 10 ¹³	4.5 x 10 ⁻³ %
CH ₃	1.9 x 10 ¹²	3.7 x 10 ⁻⁴ %
O	8.2 x 10 ¹²	1.6 x 10 ⁻³ %
OH	2.2 x 10 ¹⁴	4.5 x 10 ⁻² %
H ₂ O	2.4 x 10 ¹⁷	4.9 x 10 ¹ %
C ₂	1.0 x 10 ¹⁵	2.1 x 10 ⁻¹ %
CO	1.3 x 10 ¹⁵	2.6 x 10 ⁻¹ %
HCO	6.2 x 10 ¹⁵	1.2 x 10 ⁰ %
H ₂ CO	3.7 x 10 ¹¹	7.6 x 10 ⁻⁵ %
O ₂	2.2 x 10 ¹⁴	4.5 x 10 ⁻² %
HO ₂	3.8 x 10 ¹⁴	7.8 x 10 ⁻² %
H ₂ O ₂	2.1 x 10 ¹²	4.4 x 10 ⁻⁴ %
C ₃	6.2 x 10 ¹³	1.2 x 10 ⁻² %
C ₂ O	3.5 x 10 ¹⁵	7.1 x 10 ⁻¹ %
CO ₂	1.0 x 10 ¹⁷	2.1 x 10 ¹ %
HOCO	1.0 x 10 ¹⁵	1.6 x 10 ⁻¹ %
HCOOH	7.8 x 10 ¹⁶	1.5 x 10 ¹ %
O ₃	5.5 x 10 ¹⁴	1.1 x 10 ⁻¹ %
C ₂ O ₂	8.7 x 10 ¹⁰	1.7 x 10 ⁻⁵ %
CO ₃	4.5 x 10 ¹¹	9.1 x 10 ⁻⁵ %

Fonte: Elaborada pela autora.

O PROCODA também analisa as reações mais relevantes na formação e destruição de espécies simuladas, para esta análise nós selecionamos espécies como HCOOH, H₂O, CO, CO₂, H, OH, H₂CO, CH₃OH, CH₂O, HCO, H₂O₂ e HOCO em gelos moleculares irradiados, com base nos coeficientes de taxa efetiva (ERCs) calculados pelo código. Essas espécies simuladas e detectadas experimentalmente são particularmente relevantes de uma perspectiva físico-química e astroquímica. analisamos as principais vias de reação que governam a cinética do sistema, identificando para cada espécie as duas rotas de formação mais importantes e as duas rotas de consumo mais significativas.

A Tabela 3.3 apresenta essas vias dominantes para as espécies selecionadas (HCOOH, H₂O, CO, CO₂, H, OH, HCO, H₂CO, CH₂OH, CH₃O, H₂O₂ e HOCO), detalhando as principais reações dentro do modelo. Essa abordagem enfatiza os mecanismos cinéticos de maior relevância, destacando como as reações de abstração de átomos e recombinação de radicais impulsionam a dinâmica química. Ao focar nas vias dominantes, simplificamos a interpretação físico-química dos resultados: por exemplo, podemos identificar quais radicais intermediários são gerados e quais rotas levam à produção ou ao consumo de cada molécula sob irradiação. Assim, esta tabela indica quais reações representam a maior fração da conversão química, esclarecendo tendências comuns e permitindo correlações com mecanismos de reatividade conhecidos em baixas temperaturas.

Tabela 3.3 - Principais duas vias de reação de formação e consumo para espécies selecionadas (HCOOH, H₂O, CO, CO₂, H, OH, HCO, H₂CO, CH₂OH, CH₃O, H₂O₂ e HOCO) calculadas com o código PROCODA para o gelo de HCOOH irradiado estudado (r na tabela corresponde a reação e R a colisão com a radiação).

(continua)		
HCOOH	Gelo irradiado em baixa dose (início do experimento) [rótulo da reação; taxa de reação efetiva]	Gelo altamente irradiado (fase equilíbrio químico) [rótulo da reação e taxa de reação efetiva]
Via de formação 1ª reação	H + HOCO → HCOOH [r235; 4.9 x 10 ⁻²³ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]	H + HOCO → HCOOH [r235; 4.9 x 10 ⁻²³ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]
2ª reação	H + CH ₂ OO → H + HCOOH [r780; 4.3 x 10 ⁻²³ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]	H + CH ₂ OO → H + HCOOH [r780; 4.3 x 10 ⁻²³ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]
Via de consumo 1ª reação	O + HCOOH → OH + HOCO [r1240; 3.2 x 10 ⁻²³ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]	O + HCOOH → OH + HOCO [r1240; 3.2 x 10 ⁻²³ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]
2ª reação	HCOOH + R → OH + HCO [r571; 3.3 x 10 ⁻⁵ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]	HCOOH + R → OH + HCO [r571; 3.3 x 10 ⁻⁵ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]
H₂O		
	Gelo irradiado em baixa dose (início do experimento) [rótulo da reação; taxa de reação efetiva]	Gelo altamente irradiado (fase equilíbrio químico) [rótulo da reação e taxa de reação efetiva]
Via de formação 1ª reação	H ₂ + OH → H + H ₂ O [r119; 2.9 x 10 ⁻²³ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]	H ₂ + OH → H + H ₂ O [r119; 2.9 x 10 ⁻²³ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]
2ª reação	H ₂ O ₂ + R → O + H ₂ O [r112; 5.7 x 10 ⁻¹ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]	H ₂ O ₂ + R → O + H ₂ O [r112; 5.7x 10 ⁻¹ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]
Via de consumo 1ª reação	H + H ₂ O → H ₂ + OH [r118; 7.9 x 10 ⁻²⁴ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]	H + H ₂ O → H ₂ + OH [r118; 7.9 x 10 ⁻²⁴ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]
2ª reação	H ₂ O + R → H + OH [r100; 2.9x10 ⁻³ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]	H ₂ O + R → H + OH [r100; 2.9 x 10 ⁻³ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]
CO		
	Gelo irradiado em baixa dose (início do experimento) [rótulo da reação; taxa de reação efetiva]	Gelo altamente irradiado (fase equilíbrio químico) [rótulo da reação e taxa de reação efetiva]

Tabela 3.3 - Principais duas vias de reação de formação e consumo para espécies selecionadas (HCOOH, H₂O, CO, CO₂, H, OH, HCO, H₂CO, CH₂OH, CH₃O, H₂O₂ e HOCO) calculadas com o código PROCODA para o gelo de HCOOH irradiado estudado (r na tabela corresponde a reação e R a colisão com a radiação).

(continua)

	Gelo irradiado em baixa dose (início do experimento) [rótulo da reação; taxa de reação efetiva]	Gelo altamente irradiado (fase equilíbrio químico) [rótulo da reação e taxa de reação efetiva]
Via de formação 1ª reação	H + HCO → H ₂ + CO [r718; 1.4 x 10 ⁻²³ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]	H + HCO → H ₂ + CO [r718; 1.4 x 10 ⁻²³ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]
2ª reação Via de consumo 1ª reação	C ₂ O + R → C + CO [r143; 1.0 x 10 ⁻² moléculas cm ⁻³ s ⁻¹] H + CO → HCO [r219; 5.9 x 10 ⁻²⁴ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]	C ₂ O + R → C + CO [r753; 1.0 x 10 ⁻² moléculas cm ⁻³ s ⁻¹] H + CO → HCO [r219; 5.9 x 10 ⁻²⁴ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]
2ª reação CO₂	CO + O ₂ → CO ₃ [r177; 4.6 x 10 ⁻²³ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]	CO + O ₂ → CO ₃ [r177; 4.6 x 10 ⁻²³ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]
Via de formação 1ª reação	Gelo irradiado em baixa dose (início do experimento) [rótulo da reação; taxa de reação efetiva] H + HOCO → H ₂ + CO ₂ [r463; 3.2 x 10 ⁻²³ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]	Gelo altamente irradiado (fase equilíbrio químico) [rótulo da reação e taxa de reação efetiva] H + HOCO → H ₂ + CO ₂ [r463; 3.2 x 10 ⁻²³ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]
2ª reação Via de consumo 1ª reação	HOCO + R → H + CO ₂ [r230; 1.7 x 10 ⁻² moléculas cm ⁻³ s ⁻¹] H + CO ₂ → HOCO [r231; 6.9 x 10 ⁻²⁴ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]	HOCO + R → H + CO ₂ [r230; 1.7 x 10 ⁻² moléculas cm ⁻³ s ⁻¹] H + CO ₂ → HOCO [r231; 6.9 x 10 ⁻²⁴ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]
2ª reação H	C + CO ₂ → CO + CO [r188; 1.7 x 10 ⁻²³ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]	C + CO ₂ → CO + CO [r188; 1.7 x 10 ⁻²³ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]
Via de formação 1ª reação	Gelo irradiado em baixa dose (início do experimento) [rótulo da reação; taxa de reação efetiva] H ₂ + R → H + H [r1; 1.3 x 10 ⁻¹ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]	Gelo altamente irradiado (fase equilíbrio químico) [rótulo da reação e taxa de reação efetiva] H ₂ + R → H + H [r1; 1.3 x 10 ⁻¹ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]
2ª reação Via de consumo 1ª reação	HCOOH + R → H + HOCO [r234; 2.5x10 ² moléculas cm ⁻² s ⁻¹] H + H → H ₂ [r2; 5.0 x 10 ⁻²³ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]	C + H ₂ O ₂ → H + HOCO [r764; 3,10 x 10 ²⁴ moléculas cm ⁻² s ⁻¹] H + H → H ₂ [r2; 5.0 x 10 ⁻²³ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]
2ª reação OH	H + HOCO → H ₂ + CO ₂ [r763; 3.2 x 10 ⁻²³ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]	H + H ₂ O → H ₂ + OH [r118; 7,9 x 10 ⁻² moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]
Via de formação 1ª reação	Gelo irradiado em baixa dose (início do experimento) [rótulo da reação; taxa de reação efetiva] O + HCOOH → OH + HOCO [r1240; 3.2 x 10 ⁻²³ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]	Gelo altamente irradiado (fase equilíbrio químico) [rótulo da reação e taxa de reação efetiva] H + H ₂ O → H ₂ + OH [r118; 7.79 x 10 ⁻²⁴ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]
2ª reação Via de consumo 1ª reação	H ₂ O ₂ + R → OH + OH [r114; 1.8 x 10 ⁻¹ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹] OH + OH → H ₂ + O ₂ [r134; 8.8 x 10 ⁻²⁴ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]	H ₂ O + R → H + OH [r100; 2,6 x 10 ⁻³ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹] H ₂ + OH → H + H ₂ O [r119; 2.9 x 10 ⁻²³ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]
2ª reação HCO	OH + OH → H + HO ₂ [r125; 6.8 x 10 ⁻²⁴ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]	OH + OH → H ₂ + O ₂ [r134; 8.8 x 10 ⁻²⁴ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]
	Gelo irradiado em baixa dose (início do experimento) [rótulo da reação; taxa de reação efetiva]	Gelo altamente irradiado (fase equilíbrio químico) [rótulo da reação e taxa de reação efetiva]

Tabela 3.3 - Principais duas vias de reação de formação e consumo para espécies selecionadas (HCOOH, H₂O, CO, CO₂, H, OH, HCO, H₂CO, CH₂OH, CH₃O, H₂O₂ e HOCO) calculadas com o código PROCODA para o gelo de HCOOH irradiado estudado (r na tabela corresponde a reação e R a colisão com a radiação).

(continua)

	Gelo irradiado em baixa dose (início do experimento) [rótulo da reação; taxa de reação efetiva]	Gelo altamente irradiado (fase equilíbrio químico) [rótulo da reação e taxa de reação efetiva]
Via de formação 1ª reação	HCOOH + R → OH + HCO [r571; 3.3 x 10 ⁻⁵ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]	H + CO → HCO [r219; 5.9 x 10 ⁻²⁴ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]
2ª reação	C + HOCO → CO + HCO [r1076; 2.9 x 10 ⁻²³ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]	CH ₂ OO + R → OH + HCO [r570; 3,4 x 10 ⁻¹ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]
Via de consumo 1ª reação	HCO + R → H + CO [r218; 1.2 x 10 ⁻³ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]	H + HCO → H ₂ + CO [r718; 1.4 x 10 ⁻²³ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]
2ª reação H₂CO	H + HCO → H ₂ + CO [r718; 1.4 x 10 ⁻²³ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]	C + HCO → CH + CO [r1054; 2.9 x 10 ⁻²³ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]
Via de formação 1ª reação	Gelo irradiado em baixa dose (início do experimento) [rótulo da reação; taxa de reação efetiva] HCOOH + R → O + H ₂ CO [r461; 8.0 x 10 ⁻⁷ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]	Gelo altamente irradiado (fase equilíbrio químico) [rótulo da reação e taxa de reação efetiva] CH ₂ OO + R → O + H ₂ CO [r459; 2.1 x 10 ⁻¹ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]
2ª reação	CH ₂ OO + R → O + H ₂ CO [r459; 2.1 x 10 ⁻¹ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]	H + HCO → H ₂ CO [r221; 1.3 x 10 ⁻²⁵ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]
Via de consumo 1ª reação	H ₂ CO + R → H + HCO [r220; 2.3 x 10 ⁻² moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]	H + H ₂ CO → CH ₂ OH [r223; 5.03 x 10 ⁻²³ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]
2ª reação CH₂OH	H ₂ CO + R → H ₂ + CO [r264; 2.0 x 10 ⁻² moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]	H + H ₂ CO → CH ₃ O [r225; 2.4 x 10 ⁻²³ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]
Via de formação 1ª reação	Gelo irradiado em baixa dose (início do experimento) [rótulo da reação; taxa de reação efetiva] H + H ₂ CO → CH ₂ OH [r223; 5.03 x 10 ⁻²³ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]	Gelo altamente irradiado (fase equilíbrio químico) [rótulo da reação e taxa de reação efetiva] H + H ₂ CO → CH ₂ OH [r223; 5.03 x 10 ⁻²³ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]
2ª reação	H + CH ₂ OO → O + CH ₂ OH [r786; 1.5 x 10 ⁻²³ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]	H + CH ₂ OO → O + CH ₂ OH [r786; 1.5 x 10 ⁻²³ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]
Via de consumo 1ª reação	CH ₂ OH + R → H ₂ + H ₂ CO [r265; 4.8 x 10 ⁻¹ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]	CH ₂ OH + R → H ₂ + H ₂ CO [r265; 4.8 x 10 ⁻¹ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]
2ª reação CH₃O	CH ₂ OH + R → H + H ₂ CO [r222; 4.6 x 10 ⁻¹ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]	CH ₂ OH + R → H + H ₂ CO [r222; 4.6 x 10 ⁻¹ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]
Via de formação 1ª reação	Gelo irradiado em baixa dose (início do experimento) [rótulo da reação; taxa de reação efetiva] H + H ₂ CO → CH ₃ O [r225; 2.4 x 10 ⁻²³ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]	Gelo altamente irradiado (fase equilíbrio químico) [rótulo da reação e taxa de reação efetiva] H + H ₂ CO → CH ₃ O [r225; 2.4 x 10 ⁻²³ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]
2ª reação	H + CH ₂ OO → O + CH ₃ O [r788; 5.0 x 10 ⁻²³ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]	H + CH ₂ OO → O + CH ₃ O [r788; 5.0 x 10 ⁻²³ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]
Via de consumo 1ª reação	CH ₃ O + R → H + H ₂ CO [r224; 6.7 x 10 ⁻¹ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]	CH ₃ O + R → H + H ₂ CO [r224; 6.7 x 10 ⁻¹ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]
2ª reação H₂O₂	CH ₃ O + R → H ₂ + HCO [r266; 4.9 x 10 ⁻¹ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]	CH ₃ O + R → H ₂ + HCO [r266; 4.9 x 10 ⁻¹ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]

Tabela 3.3 - Principais duas vias de reação de formação e consumo para espécies selecionadas (HCOOH, H₂O, CO, CO₂, H, OH, HCO, H₂CO, CH₂OH, CH₃O, H₂O₂ e HOCO) calculadas com o código PROCODA para o gelo de HCOOH irradiado estudado (r na tabela corresponde a reação e R a colisão com a radiação).

	(conclusão)	
	Gelo irradiado em baixa dose (início do experimento) [rótulo da reação; taxa de reação efetiva]	Gelo altamente irradiado (fase equilíbrio químico) [rótulo da reação e taxa de reação efetiva]
Via de formação 1ª reação	HCOOH + R → C + H ₂ O ₂ [r323; 5.2 x 10 ⁻⁷ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]	H + HO ₂ → H ₂ O ₂ [r105; 4.5 x 10 ²³ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]
2ª reação	OH + OH → H ₂ O ₂ [r115; 3.1 x 10 ⁻²⁴ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]	H ₂ + O ₂ → H ₂ O ₂ [r109; 4.8 x 10 ⁻²³ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]
Via de consumo 1ª reação	H ₂ O ₂ + R → O + H ₂ O [r112; 5.7 x 10 ⁻¹ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]	H ₂ O ₂ + R → O + H ₂ O [r112; 5.7 x 10 ⁻¹ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]
2ª reação HOCO	H ₂ O ₂ + R → H ₂ + O ₂ [r108; 5.7 x 10 ⁻¹ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]	H ₂ O ₂ + R → H ₂ + O ₂ [r108; 5.7 x 10 ⁻¹ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]
	Gelo irradiado em baixa dose (início do experimento) [rótulo da reação; taxa de reação efetiva]	Gelo altamente irradiado (fase equilíbrio químico) [rótulo da reação e taxa de reação efetiva]
Via de formação 1ª reação	HCOOH + R → H + HOCO [r234; 6.9 x 10 ⁻²⁴ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]	H + CO ₂ → HOCO [r231; 6.9 x 10 ⁻²⁴ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]
2ª reação	O + HCOOH → OH + HOCO [r1240; 3.25 x 10 ⁻²³ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]	O + HCOOH → OH + HOCO [r1240; 3.25 x 10 ⁻²³ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]
Via de consumo 1ª reação	HOCO + R → H + CO ₂ [r230; 1.7 x 10 ⁻² moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]	H + HOCO → H ₂ + CO ₂ [r763; 3.2 x 10 ⁻²³ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]
2ª reação	H + HOCO → H ₂ + CO ₂ [r763; 3.2 x 10 ⁻²³ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]	H + HOCO → HCOOH [r235; 2.9 x 10 ⁻²³ moléculas cm ⁻³ s ⁻¹]

Fonte: Elaborada pela autora.

Em termos gerais, as reações de formação dominantes normalmente envolvem a adição de hidrogênio a radicais oxigenados. Por exemplo, a recombinação do radical HOCO com hidrogênio atômico (H + HOCO → HCOOH) aparece como a principal rota para a formação de HCOOH, ilustrando um processo de hidrogenação de um radical carboxílico. Da mesma forma, reações de hidrogenação contribuem para a regeneração de água e para a formação de outros compostos estáveis no gelo irradiado. Por exemplo, a reação OH + H₂ → H₂O + H converte radicais hidroxila em água por meio da adição de hidrogênio, restaurando parcialmente o conteúdo de H₂O do gelo. Já a reação H + HCO → H₂ + CO ocorre por um mecanismo de abstração de hidrogênio, no qual o átomo de H remove o hidrogênio do radical formil (HCO), produzindo H₂ e regenerando CO. Assim, Andrade *et al.* (2013) identificaram que os produtos mais abundantes da irradiação de HCOOH sólido são precisamente CO, CO₂ fáceis de se obter por fragmentação consistentes com as rotas de desidratação. A participação do radical CH₂OO, presente como reagente nos canais de formação (por exemplo, H + CH₂OO → HCOOH), sugere a formação de intermediários orgânicos

oxigenados na rede de reação, embora o papel exato desse radical complexo ainda não esteja totalmente esclarecido.

As reações de destruição dominantes são geralmente caracterizadas por processos de abstração de hidrogênio e oxidação parcial das espécies moleculares. Um exemplo importante é a reação $O + HCOOH \rightarrow OH + HOCO$, na qual o átomo de oxigênio atua como agente abstrator. Nesse processo, o hidrogênio removido é preferencialmente o do grupo hidroxila (OH) do ácido fórmico, e não o hidrogênio ligado ao carbono. O radical HOCO assim gerado atua como um intermediário crítico, uma vez que sua hidrogenação subsequente ($H + HOCO \rightarrow H_2 + CO_2$) leva à formação de CO_2 , completando a oxidação do HCOOH. Esse comportamento foi destacado em estudos de radiólise, onde o HOCO é identificado como um produto primário chave. Segundo Ryazantsev e Feldman. (2015) confirmaram experimentalmente que o HOCO é um produto majoritário da decomposição radiolítica do HCOOH, atuando como uma via primária de dissociação. Esse padrão se reflete em nosso modelo: múltiplas vias envolvem o HOCO, tanto em sua geração (a partir da destruição do HCOOH) quanto em seu consumo (para formar CO_2).

Além disso, outras reações de abstração, como $C + HCO \rightarrow CH + CO$ ou $H + HCO \rightarrow H_2 + CO$, convertendo HCO em CO, também são recorrentes, indicando que o acúmulo de CO é favorecido. Esse resultado é consistente com as descobertas de Pilling et al. (2006), em que o fragmento CO^+ dominou os espectros de dissociação do HCOOH gasoso, indicando que a produção de CO é uma característica da decomposição do HCOOH sob impacto energético.

Em resumo, os canais de reação dominantes exibem um padrão coerente: a destruição de moléculas complexas ocorre principalmente por meio da abstração de hidrogênio (produzindo radicais como HOCO, OH e HCO), enquanto a formação de moléculas estáveis ocorre via hidrogenação desses radicais. HOCO e OH aparecem como intermediários-chave em diversas espécies, indicando um mecanismo de oxidação sequencial que leva a CO_2 e H_2O . Esses resultados qualitativos concordam com dados experimentais anteriores sobre gelos frios irradiados: Andrade *et al.* (2013) observaram abundância de CO e CO_2 em gelo de HCOOH irradiado, e estudos de isolamento em matriz documentaram HOCO como um produto predominante. Essa correspondência fortalece a relevância astrofísica das vias identificadas, sugerindo que processos análogos podem ocorrer em mantos de gelo interestelares. Algumas reações específicas (particularmente aquelas envolvendo a colisão com a radiação

representada por R de reações de dissociação) ainda carecem de caracterização detalhada; tais incertezas são observadas no material suplementar e apontam direções para futuras investigações.

3.2 Gelo de ácido fórmico misturado com água a 15 K irradiado por raios cósmicos.

Nessa seção apresentaremos os resultados do gelo de H₂O+HCOOH numa proporção 1:1. Os objetivos permanecem o mesmo que no do gelo puro centrados em encontrar o melhor ajuste entre o modelo computacional e os dados experimentais. No entanto agora o foco é um sistema mais complexo que envolve interações entre as moléculas do ácido fórmico (HCOOH) e a água (H₂O). A evolução temporal da densidade de coluna para as espécies observadas em uma mistura de gelo H₂O:HCOOH (1:1) irradiada a 15 K por íons ⁵⁸Ni¹¹⁺ de 46 MeV, com o modelo de melhor ajuste é apresentada na figura 3.5. Os dados experimentais de Bergantini *et al.* (2014) também são indicados na figura por símbolos discretos e servem como referência para a validação do modelo.

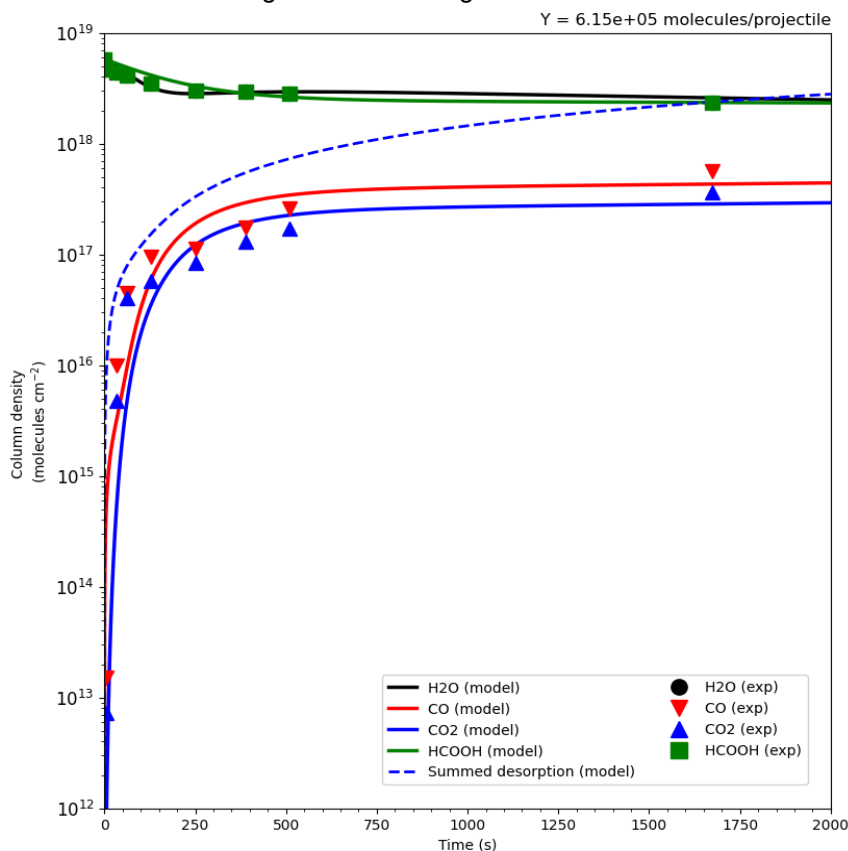
A fase correspondente a um possível regime de equilíbrio químico, de acordo com as simulações realizadas com o código PROCODA, é atingida em aproximadamente 2000 s de irradiação, o que se manifesta no modelo pela estabilização das abundâncias moleculares e pela formação de um platô horizontal nas curvas de evolução temporal para tempos de exposição mais longos. Embora a simulação completa se estenda até 5000 s, o instantâneo selecionado destaca especificamente o regime estacionário do sistema químico. Nesse estágio, as taxas efetivas de formação e destruição das espécies tornam-se aproximadamente equivalentes, resultando em uma condição de pseudo-equilíbrio dinâmico em que as abundâncias relativas variam apenas marginalmente ao longo do tempo.

Esse comportamento é consistente com a evolução química esperada em mantos de gelo submetidos a processamento energético, nos quais a irradiação contínua promove simultaneamente a dissociação molecular, a formação de radicais e a recombinação química na matriz sólida. À medida que o sistema evolui, a rede de reações tende a reorganizar-se de modo que as vias dominantes de formação e destruição atinjam um balanço cinético. Nesse regime, a composição química do gelo irradiado passa a refletir a competição entre processos de radiólise, recombinação

radicalar e reações bimoleculares induzidas pela energia depositada pelos projéteis energéticos.

O modelo apresenta boa concordância com os dados experimentais, reproduzindo adequadamente as tendências gerais observadas na evolução das espécies moleculares ao longo da irradiação. No que se refere à ejeção de espécies para a fase gasosa, o rendimento total de dessorção previsto pelo modelo foi $Y = 6,1 \times 10^5$ moléculas por projétil, valor aproximadamente uma ordem de magnitude superior ao estimado pelos autores a partir das medições experimentais. Essa discrepância não implica necessariamente uma inconsistência do modelo, mas pode refletir limitações experimentais inerentes à detecção de todas as espécies produzidas durante o processamento do gelo.

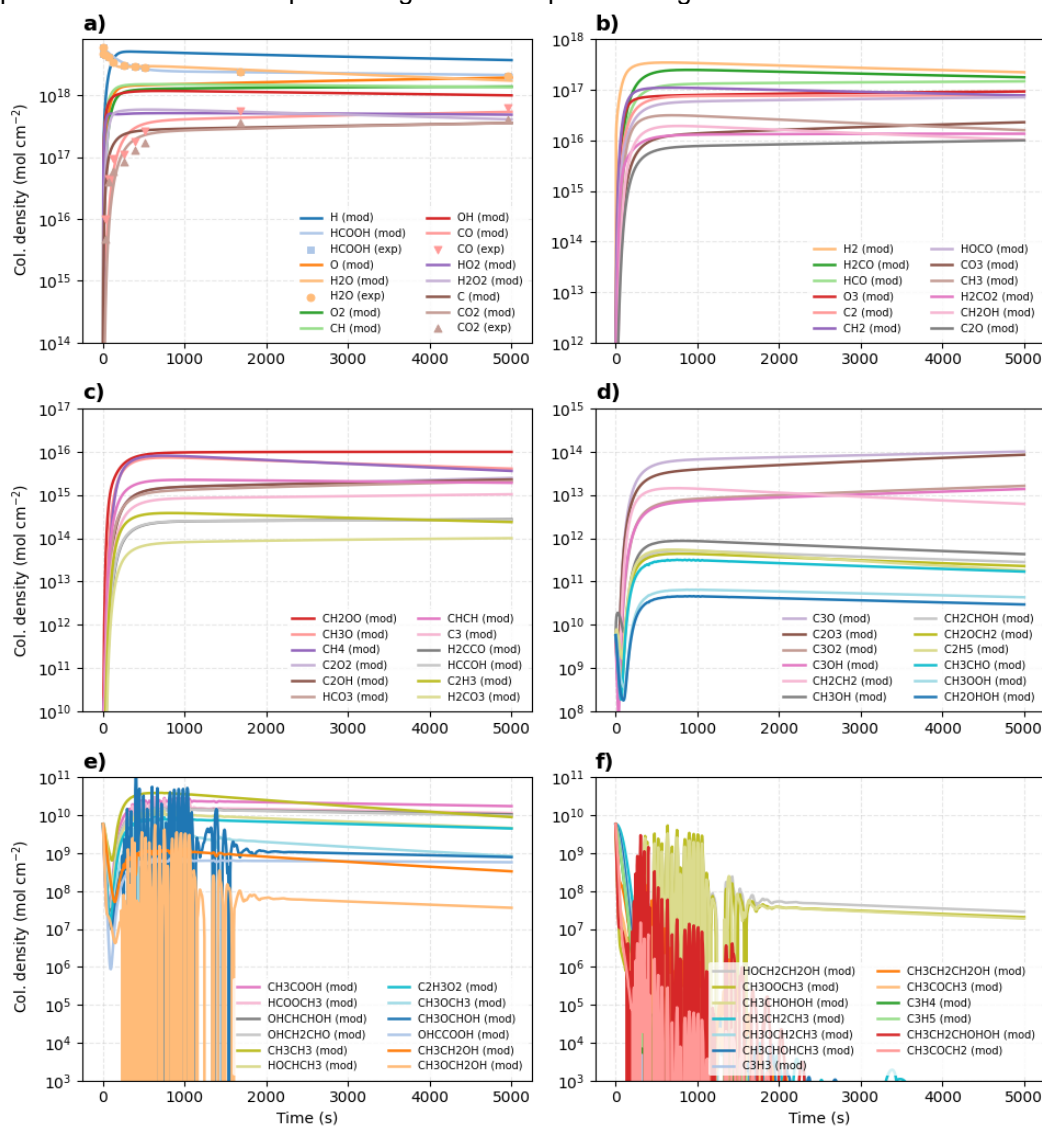
Figura 3.5 - Evolução temporal das densidades de coluna das moléculas observadas, obtidas por meio de modelos de melhor ajuste para gelo de H₂O:HCOOH (1:1) irradiado a 15 K, utilizando o código PROCODA. Os pontos de dados experimentais de Bergantini et al. (2014) são mostrados para moléculas selecionadas (H₂O, CO, CO₂ e HCOOH) para validação do modelo. A simulação revela que o ponto de estado estacionário é atingido em 2000 segundos.



Fonte: Elaborado pela autora.

As densidades de coluna modeladas com melhor ajuste para as 73 espécies utilizadas são apresentadas na Figura 3.6 (Painéis a–f), onde os símbolos indicam novamente os dados experimentais. A figura ilustra a formação e o acúmulo de diversos produtos moleculares importantes. Espécies como CO, CO₂, H₂O, CH₃OH, H₂CO, HCO, CH₂OH e OH aparecem como componentes dominantes, refletindo sua alta estabilidade química e significativa reatividade sob radiação ionizante em ambientes criogênicos.

Figura 3.6 - Evolução temporal das densidades de coluna para 73 espécies químicas resultantes da irradiação de gelo H₂O:HCOOH (1:1), calculadas pela simulação de melhor ajuste usando o código PROCODA. As espécies estão agrupadas nos painéis (a) a (f) em ordem decrescente de abundância no estado estacionário, destacando sua importância química relativa. Os painéis (e) e (f) indicam claramente espécies não relevantes. As simulações destacam a formação e estabilização de radicais, produtos estáveis e compostos orgânicos complexos em gelos astrofísicos irradiados.



Fonte: Elaborado pela autora.

Flutuações iniciais, particularmente entre intermediários reativos como radicais (por exemplo, CH_3 , CH_2 , OH), indicam uma dinâmica química rápida, visto que essas espécies são rapidamente convertidas em produtos mais estáveis por meio de cadeias de reação. A disposição das espécies na figura segue sua importância relativa no sistema modelado. Os painéis (a) a (d) exibem espécies consideradas quimicamente relevantes, organizadas da maior para a menor abundância, enquanto os painéis (e) e (f) agrupam aquelas com contribuições negligenciáveis, apresentando flutuações nas densidades de coluna, refletindo valores logarítmicos próximos de 0, e não apresentadas de forma linear. O eixo y foi ajustado de acordo para refletir essa hierarquia de relevância, enfatizando o gradiente de abundância das espécies dominantes às marginais. É importante notar que as altas abundâncias modeladas de espécies como H_2O , CH_4 e H_2CO resultam da eficiência da química induzida por radiação em condições simuladas de laboratório. Esses resultados não devem ser interpretados como indicando que a radiólise é a principal via de formação dessas moléculas no meio interestelar, onde processos alternativos, como a hidrogenação da superfície dos grãos, desempenham um papel crucial (por exemplo, Dulieu *et al.*, 2010; Potapov *et al.*, 2017).

Notavelmente, as tendências modeladas para espécies-chave como CO , CO_2 , H_2O e HCOOH são consistentes com os dados experimentais, reforçando a precisão preditiva do modelo. Esses resultados destacam a eficiência do PROCODA em reproduzir a síntese molecular induzida por radiação em condições astrofísicas de gelo. A capacidade de simular espécies transitórias e de longa duração dentro de uma estrutura cinética unificada é crucial para a compreensão da evolução química do gelo em ambientes como nuvens moleculares densas, discos protoplanetários e corpos gelados do sistema solar.

A correspondência entre o modelo e o experimento é particularmente boa para as espécies mais abundantes, validando a rede cinética implementada no PROCODA. As espécies mais leves, como H_2 , CO , CO_2 , OH , HCO e H_2CO , exibem as maiores densidades de coluna, devido à sua rápida formação a partir de vias de dissociação primária de HCOOH e água. Essas moléculas possuem baixo peso molecular, estrutura simples e alta mobilidade no gelo, o que favorece tanto sua formação inicial quanto sua estabilização ao longo do tempo. Além disso, como são produtos diretos de processos de fragmentação molecular ou intermediários em reações altamente

exoenergéticas, essas espécies são geradas em grandes quantidades nos estágios iniciais da simulação e mantêm altas concentrações durante todo o tempo de irradiação. Paralelamente, o modelo também simula a reformação de espécies inicialmente presentes, como H_2O e HCOOH , por meio de cadeias de reação envolvendo radicais e fragmentos moleculares gerados por radiólise (por exemplo, $\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{HCOOH}$). Isso reflete o equilíbrio dinâmico entre a destruição e a remontagem molecular, um comportamento consistentemente observado em experimentos de laboratório com gelos irradiados por íons. Portanto, o aparente aumento dessas espécies parentais ao longo do tempo deve ser interpretado como resultado da reciclagem química, e não da síntese primária. Sua predominância é consistente com observações experimentais de gelos irradiados, reforçando seu papel central na química induzida por radiação em ambientes astrofísicos frios.

Um resultado importante deste estudo é a distinção entre espécies relevantes e não relevantes entre os componentes químicos iniciais usados para modelar os dados experimentais do gelo $\text{H}_2\text{O}:\text{HCOOH}$ (1:1) irradiado. As espécies definidas como mais relevantes correspondem àquelas que exibiram maior influência sobre a composição química final do sistema, refletindo os principais mecanismos de síntese e degradação durante o processo de irradiação. Esses compostos, que incluem radicais atômicos e moleculares, hidrocarbonetos leves, espécies oxigenadas e intermediários reativos de curta vida, serão apresentados e analisados na figura a seguir. As espécies relevantes representam 72% do total de espécies empregadas neste estudo.

A Figura 3.7 apresenta as abundâncias moleculares em equilíbrio químico (em porcentagem, escala logarítmica) das 59 espécies relevantes com uma taxa superior a $10^{-9}\%$ na escala logarítmica no modelo de melhor ajuste do gelo de $\text{H}_2\text{O}:\text{HCOOH}$ irradiado a 15 K. Esses valores correspondem ao estágio final da simulação usando o código PROCODA, onde a soma das taxas de produção e destruição de todas as espécies é igual. As barras azuis indicam espécies que foram detectadas experimentalmente nos experimentos de irradiação de Bergantini *et al.* (2014), enquanto as barras vermelhas representam espécies que não foram detectadas em laboratório, mas são previstas pelo modelo computacional como produtos relevantes na matriz do gelo. É importante destacar que, sobre as barras azuis, linhas laranjas correspondentes às abundâncias moleculares obtidas experimentalmente são

com abundâncias elevadas ($\sim 10^0\%$ e $10^{-2}\%$, respectivamente), justificadas por sua baixa massa molecular e alta volatilidade, o que favorece sua formação e posterior dessorção, especialmente em presença de água. As espécies com peso molecular mais elevado não figuram entre os constituintes majoritários do arranjo simulado, exibindo concentrações relativas reduzidas. A contribuição delas na evolução química é restrita, seja devido a caminhos de síntese menos preferenciais, seja pela propensão ampliada de permanecerem na fase sólida. Por essa razão, a importância delas não é ressaltada na figura fornecida, o qual prioriza os compostos mais abundantes sob o aspecto quantitativo no equilíbrio da reação.

A inclusão de espécies observadas e não observadas permite uma compreensão mais abrangente da rede química induzida pela radiação, revelando a complexidade oculta na evolução química do gelo. Os resultados também ressaltam a importância de incluir intermediários e produtos previstos, mas não detectados, na modelagem de ambientes astroquímicos, especialmente em condições de baixa temperatura e alta radiação, análogas às de nuvens interestelares densas ou superfícies planetárias geladas. Este perfil de equilíbrio detalhado fornece informações sobre potenciais reservatórios de moléculas prebióticas e apoia o uso da modelagem teórica como uma ferramenta complementar à astroquímica experimental. Vale ressaltar que as espécies modeladas relevantes são essenciais tanto para a dinâmica cinética quanto para o inventário molecular final, pois influenciam diretamente a evolução química do sistema irradiado e a composição das fases sólida e gasosa em ambientes astrofísicos. Sua alta abundância em equilíbrio, combinada com sua reatividade e presença recorrente em diversas vias químicas, as torna essenciais para a modelagem de processos astroquímicos realistas.

A Tabela 3.4 apresenta os valores numéricos das abundâncias moleculares na fase de equilíbrio químico para a mistura de gelo $\text{H}_2\text{O}:\text{HCOOH}$ (1:1) a 15 K, obtidos a partir da simulação de melhor ajuste utilizando o código PROCODA. Esses valores representam as concentrações em estado estacionário após exposição prolongada à radiação ionizante, onde as taxas de formação e destruição molecular se equilibram.

Tabela 3.4 - Valores numéricos para as abundâncias modeladas na fase de equilíbrio químico no gelo H₂O:HCOOH (1:1) a 15 K modelado pelo PROCODA.

(continua)

Espécie	Abundancias no equilíbrio químico (moléculas cm ⁻²)	Abundancias relativas (%)
H	3.7×10^{18}	2.2×10^1 %
H ₂	2.2×10^{17}	1.3×10^0 %
C	3.5×10^{17}	2.2×10^0 %
CH	1.3×10^{18}	8.3×10^0 %
CH ₂	7.8×10^{16}	4.8×10^{-2} %
CH ₃	1.6×10^{16}	9.9×10^{-2} %
O	1.9×10^{18}	1.1×10^1 %
CH ₄	3.6×10^{15}	2.2×10^{-3} %
OH	9.9×10^{17}	6.9×10^1 %
H ₂ O	1.7×10^{18}	1.1×10^1 %
C ₂	7.8×10^{16}	4.8×10^{-1} %
CHCH	1.9×10^{15}	1.2×10^{-3} %
C ₂ H ₃	2.3×10^{14}	1.0×10^{-4} %
CO	5.3×10^{17}	3.3×10^0 %
CH ₂ CH ₂	6.2×10^{12}	3.3×10^{-5} %
HCO	1.4×10^{17}	9.4×10^0 %
C ₂ H ₅	1.8×10^{11}	9.1×10^{-5} %
H ₂ CO	1.7×10^{17}	1.1×10^{-1} %
CH ₃ CH ₃	9.9×10^9	5.5×10^{-8} %
CH ₂ OH	1.0×10^{16}	6.3×10^{-3} %
CH ₃ O	4.0×10^{15}	2.5×10^{-2} %
O ₂	1.3×10^{18}	8.5×10^1 %
CH ₃ OH	4.3×10^{11}	2.6×10^{-6} %
HO ₂	4.8×10^{17}	2.9×10^{-1} %
H ₂ O ₂	4.0×10^{17}	2.5×10^{-1} %
C ₃	1.0×10^{15}	6.0×10^{-3} %
C ₂ O	9.9×10^{15}	6.1×10^{-2} %
C ₂ OH	2.2×10^{15}	1.4×10^{-4} %
H ₂ CCO	2.7×10^{14}	2.0×10^{-4} %
HCCOH	2.6×10^{14}	2.0×10^{-3} %
CO ₂	3.5×10^{17}	2.2×10^0 %
CH ₂ CHOH	2.8×10^{11}	1.8×10^{-7} %
CH ₂ OCH ₂	2.2×10^{11}	1.4×10^{-7} %
CH ₃ CHO	1.7×10^{11}	1.6×10^{-7} %
HOCO	7.1×10^{16}	4.4×10^{-1} %
HOCHCH ₃	4.6×10^9	2.8×10^{-8} %
CH ₂ OO	9.8×10^{15}	6.1×10^{-2} %
HCOOH	2.1×10^{18}	1.3×10^1 %
H ₂ CO ₂	1.3×10^{16}	8.3×10^{-2} %
CH ₃ CH ₂ OH	3.3×10^8	2.5×10^{-9} %
CH ₃ OCH ₃	8.4×10^8	5.1×10^{-8} %

Tabela 3.4 - Valores numéricos para as abundâncias modeladas na fase de equilíbrio químico no gelo H₂O:HCOOH (1:1) a 15 K modelado pelo PROCODA.

(conclusão)

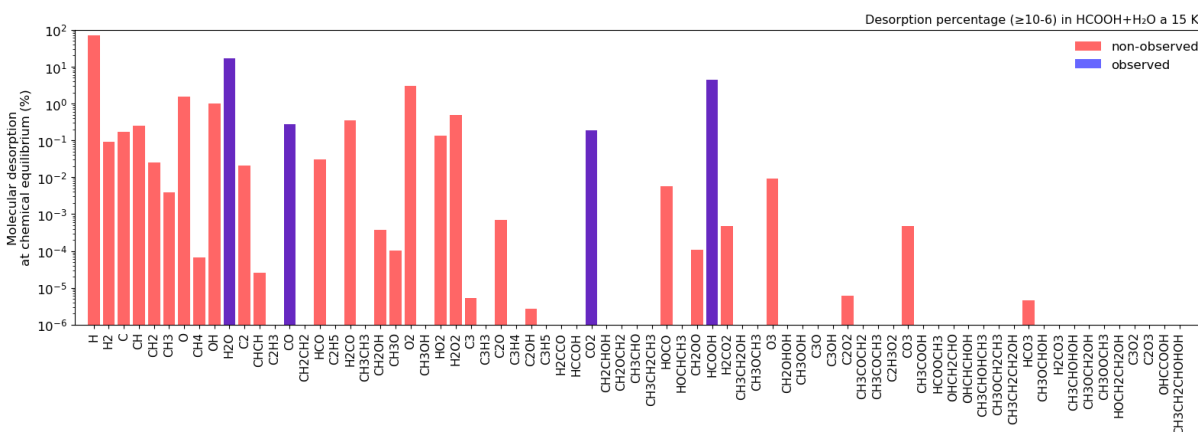
Espécie	Abundancias no equilíbrio químico (moléculas cm⁻²)	Abundancias relativas (%)
O ₃	9.2×10^{16}	$5.7 \times 10^{-1} \%$
CH ₂ OH ₂	2.9×10^{10}	$1.8 \times 10^{-7} \%$
CH ₃ OOH	4.3×10^{10}	$6.2 \times 10^{-5} \%$
C ₃ O	9.9×10^{13}	$1.0 \times 10^{-3} \%$
C ₃ OH	1.3×10^{13}	$8.3 \times 10^{-4} \%$
C ₂ O ₂	2.4×10^{15}	$1.5 \times 10^{-3} \%$
C ₂ H ₃ O ₂	4.4×10^9	$2.7 \times 10^{-8} \%$
CO ₃	2.2×10^{16}	$1.4 \times 10^{-1} \%$
CH ₃ COOH	1.7×10^{10}	$1.1 \times 10^{-7} \%$
HCOOCH ₃	1.1×10^{10}	$7.1 \times 10^{-8} \%$
OHCH ₂ CHO	9.7×10^9	$5.9 \times 10^{-8} \%$
OHCHCHOH	1.0×10^{10}	$6.4 \times 10^{-8} \%$
HCO ₃	2.0×10^{15}	$1.3 \times 10^{-2} \%$
CH ₃ OCHOH	7.8×10^8	$4.8 \times 10^{-8} \%$
H ₂ CO ₃	1.0×10^{14}	$6.1 \times 10^{-5} \%$
C ₃ O ₂	1.6×10^{13}	$9.9 \times 10^{-4} \%$
C ₂ O ₃	8.4×10^{13}	$5.1 \times 10^{-4} \%$
OHCCOOH	5.7×10^8	$3.5 \times 10^{-8} \%$

Fonte: Elaborado pela autora.

Os resultados refletem tanto as moléculas observadas experimentalmente quanto as espécies previstas, oferecendo uma visão abrangente do inventário químico dentro do gelo processado. Essa análise quantitativa é essencial para restringir modelos astroquímicos e para interpretar observações infravermelhas de gelos irradiados em ambientes astrofísicos frios.

A Figura 3.8 apresenta a porcentagem de dessorção molecular induzida por radiação em equilíbrio químico para o gelo irradiado com H₂O:HCOOH, conforme previsto pela simulação de melhor ajuste utilizando o código PROCODA. Os resultados correspondem ao estágio em que as taxas de formação e destruição molecular estão equilibradas, caracterizando a possível fase de equilíbrio químico.

Figura 3.8 - Dessorção molecular induzida por radiação em porcentagem calculadas em relação à densidade de coluna total das espécies presentes no sistema (apenas valores superiores a $10^{-6}\%$) no estado estacionário obtida pelo modelo de melhor ajuste. As barras azuis representam as espécies observadas nos experimentos. As barras vermelhas indicam as espécies previstas pelo PROCODA, mas não observadas diretamente nos dados experimentais.



recombinação de radicais e o esgotamento ou acúmulo progressivo de espécies precursoras. Durante a evolução temporal do sistema HCOOH:H₂O sob irradiação, observou-se uma inversão na predominância das espécies dessorvidas, com H₂O dominando nos estágios iniciais e a espécie atômica H tornando-se prevalente nos estágios finais, já em equilíbrio químico. Essa mudança pode ser explicada pelo comportamento termodinâmico e cinético das espécies sob condições de processamento energético, conforme modelado pelo código PROCODA. Esta simulação de dessorção, baseada em ajustes de dados experimentais sobre a densidade de coluna acumulada das espécies dessorvidas, fornece suporte para interpretações astrofísicas da composição de espécies leves do meio gasoso em regiões frias, como mantos de grãos em nuvens moleculares, atmosferas de luas geladas e cometas. Dentre as espécies formadas e detectadas, destaca-se o ácido fórmico (HCOOH), já identificado em cometas (Bockelée-Morvan *et al.*, 2000).

A Tabela 3.5 apresenta os valores numéricos para a dessorção modelada na mistura de gelo H₂O:HCOOH (1:1) a 15 K refletindo a eficiência dos processos de sputtering e reações de superfícies induzidas por íons pesados conforme simulado utilizando o código PROCODA. Os valores correspondem ao estágio do possível equilíbrio químico, onde as taxas de formação e destruição estão balanceadas. Para cada espécie, apresentamos a densidade de coluna de equilíbrio das moléculas dessorvidas (moléculas cm⁻²), os rendimentos fracionários de dessorção em relação à abundância total no equilíbrio (%) e a taxa média de dessorção (s⁻¹). Esses valores quantificam a liberação em estado estacionário de moléculas para a fase gasosa sob irradiação prolongada e fornecem restrições para a interpretação de dados observacionais em ambientes interestelares frios e densos.

Tabela 3.5: Valores numéricos para a dessorção modelada na fase de equilíbrio químico no gelo $H_2O:HCOOH$ (1:1) a 15 K modelado pelo PROCODA.

Espécies	Dessorção em densidades de coluna em equilíbrio químico (moléculas cm^{-2})	Dessorção em porcentagem no equilíbrio químico (%)
H	2.5×10^{18}	7.7×10^1 %
H ₂	1.4×10^{15}	4.3×10^{-2} %
C	4.1×10^{15}	1.3×10^{-1} %
CH	1.6×10^{16}	4.9×10^{-1} %
CH ₂	3.1×10^{14}	9.4×10^{-3} %
CH ₃	3.2×10^{13}	9.7×10^{-4} %
O	3.8×10^{16}	1.1×10^0 %
CH ₄	1.4×10^{12}	4.1×10^{-5} %
OH	2.6×10^{16}	8.0×10^{-1} %
H ₂ O	3.9×10^{17}	1.2×10^1 %
C ₂	7.5×10^{14}	2.2×10^{-2} %
CHCH	1.5×10^{11}	4.5×10^{-5} %
CO	8.7×10^{15}	2.6×10^{-1} %
HCO	3.2×10^{14}	9.6×10^{-3} %
H ₂ CO	5.1×10^{15}	1.5×10^{-1} %
CH ₂ OH	4.6×10^{12}	1.3×10^{-4} %
CH ₃ O	1.5×10^{12}	4.5×10^{-5} %
O ₂	1.0×10^{17}	2.9×10^0 %
HO ₂	2.4×10^{15}	7.3×10^{-2} %
H ₂ O ₂	2.0×10^{16}	6.1×10^{-1} %
C ₃	3.1×10^{10}	9.2×10^{-5} %
C ₂ O	6.4×10^{12}	1.9×10^{-4} %
C ₂ OH	7.7×10^{10}	2.3×10^{-6} %
CO ₂	5.4×10^{15}	1.6×10^{-1} %
HOCO	8.0×10^{13}	2.3×10^{-3} %
CH ₂ OO	6.3×10^{11}	1.9×10^{-5} %
HCOOH	1.4×10^{17}	4.3×10^0 %
H ₂ CO ₂	1.8×10^{12}	5.6×10^{-5} %
O ₃	2.0×10^{14}	6.1×10^{-3} %
C ₂ O ₂	2.0×10^{11}	6.2×10^{-5} %
CO ₃	7.1×10^{12}	2.2×10^{-4} %
HCO ₃	2.2×10^{11}	6.3×10^{-6} %

Fonte: Elaborado pela autora.

Conforme mencionado também na sessão 3.1 do gelo de HCOOH puro o código simula a dinâmica química global do sistema, calibrando os parâmetros de reação para garantir que a soma total das espécies dessorvidas (incluindo as espécies observadas e esperadas) seja compatível com os rendimentos experimentais integrados. Essa metodologia proporciona maior robustez para a modelagem de

ambientes astroquímicos, nos quais múltiplas vias de reação e processos competitivos ocorrem simultaneamente. No caso específico do gelo misto de $\text{H}_2\text{O}:\text{HCOOH}$ irradiado com o projétil $^{58}\text{Ni}^{11+}$, o modelo PROCODA estima um rendimento total de dessorção de aproximadamente $6,1 \times 10^5$ moléculas por íon, enquanto o valor experimental relatado por Bergantini *et al.* (2014) é de $7,0 \times 10^4$ moléculas por íon. Essa diferença de aproximadamente uma ordem de magnitude não deve ser interpretada como uma falha de modelagem, mas sim como uma característica inerente do PROCODA. Sua principal vantagem reside na capacidade de representar o número total de moléculas dessorvidas, incluindo espécies leves e de baixa massa como H, OH e H_2 , que podem não ser detectadas experimentalmente devido às limitações instrumentais. Essa abordagem sistêmica permite que o PROCODA descreva o comportamento coletivo de dessorção de forma mais abrangente do que experimentos isolados.

Conforme também mencionado na sessão 3.1 do HCOOH puro a partir das simulações realizadas com o código cinético PROCODA, é possível determinar as principais rotas de formação e destruição das reações mais relevantes. No caso das 73 espécies químicas identificadas no sistema $\text{H}_2\text{O}:\text{HCOOH}$ na proporção 1:1, sob condições de irradiação simulando ambientes astrofísicos nós selecionamos as vias reacionais mais relevantes envolvendo espécies como H_2O , CO_2 , CO, H_2CO , HCOOH e CH_3OH , cuja presença é amplamente reportada em observações astronômicas em regiões de formação estelar, tais como as protoestrelas IRAS 2A (JWST) e W33A (ISO). Essas rotas refletem a complexa rede de reações induzidas por radiação em mantos de gelo interestelar, indicando mecanismos de síntese e processamento relevantes para a compreensão da composição química de ambientes protoestelares. A Tabela 3.6 apresenta as reações dominantes de produção e consumo de H_2O , CO_2 , CO, H_2CO , HCOOH e CH_3OH em gelo $\text{HCOOH}:\text{H}_2\text{O}$ irradiado, conforme modelado pelo código PROCODA. A análise considera dois regimes de irradiação: baixa dose (início da simulação) e alta dose (final do experimento, quando o sistema atinge o regime estacionário). A tabela também inclui os coeficientes de taxa efetivos (ERCs) que governam a cinética dessas espécies durante a irradiação.

Tabela 3.6 - Principais vias de reação de formação e consumo para espécies selecionadas (H₂O, CO₂, CO, H₂CO, HCOOH e CH₃OH) calculadas com o código PROCODA para o gelo de H₂O:HCOOH irradiado estudado. OBS: R na reação representa a colisão com a radiação e r o número da reação.

H ₂ O	Gelo irradiado em baixa dose (início do experimento) [rótulo da reação; taxa de reação efetiva]	Gelo altamente irradiado (fase Equilíbrio químico) [rótulo da reação e taxa de reação efetiva]
Via de formação		
1ª reação	H + OH → H ₂ O [r101; 3.61×10 ⁻²⁴]	H + OH → H ₂ O [r101; 3.61×10 ⁻²⁴]
2ª reação	H ₂ O ₂ + R → O + H ₂ O [r112; 1.43×10 ⁻²]	H ₂ O ₂ + R → O + H ₂ O [r112; 1.43×10 ⁻²]
Via de consumo		
1ª reação	H ₂ O + R → H + OH [r100; 2.95 x 10 ⁻³]	O + H ₂ O → H ₂ O ₂ [r113; 3.96×10 ⁻²⁴]
2ª reação	H + H ₂ O → H ₂ + OH [r118; 4.81×10 ⁻²⁵]	H ₂ O + R → H + OH [r100; 2,95 x 10 ⁻³]
CO ₂		
	Gelo irradiado em baixa dose (início do experimento) [rótulo da reação; taxa de reação efetiva]	Gelo altamente irradiado (fase Equilíbrio químico) [rótulo da reação e taxa de reação efetiva]
Via de formação		
1ª reação	O + CO → CO ₂ [r160; 2.35×10 ⁻²⁴]	CO + O ₂ → O + CO ₂ [r205; 3.44×10 ⁻²⁴]
2ª reação	C + O ₂ → CO ₂ [r146; 2.98×10 ⁻²⁴]	O + H ₂ CO → H ₂ + CO ₂ [r1023; 7.32×10 ⁻²⁴]
Via de consumo		
1ª reação	CO ₂ + R → O + CO [r159; 2.21×10 ⁻²]	CO ₂ + R → O + CO [r159; 2.21×10 ⁻²]
2ª reação	CO ₂ + R → C + O ₂ [r145; 9.64×10 ⁻³]	H + CO ₂ → HOCO [r231; 2.77×10 ⁻²⁴]
CO		
	Gelo irradiado em baixa dose (início do experimento) [rótulo da reação; taxa de reação efetiva]	Gelo altamente irradiado (fase Equilíbrio químico) [rótulo da reação e taxa de reação efetiva]
Via de formação		
1ª reação	C + O → CO [r142; 3.12×10 ⁻²⁴]	CO ₂ + R → O + CO [r159; 2.21×10 ⁻²]
2ª reação	HCO + R → H + CO [r218; 3.59×10 ⁻²]	HCO + R → H + CO [r218; 3.59×10 ⁻²]
Via de consumo		
1ª reação	CO + R → C + O [r141; 8.46×10 ⁻³]	H + CO → HCO [r219; 3.81×10 ⁻²⁴]
2ª reação	H + CO → HCO [r219; 3.81×10 ⁻²⁴]	CO + R → C + O [r141; 8.46×10 ⁻³]
H ₂ CO		
	Gelo irradiado em baixa dose (início do experimento) [rótulo da reação; taxa de reação efetiva]	Gelo altamente irradiado (fase Equilíbrio químico) [rótulo da reação e taxa de reação efetiva]
Via de formação		
1ª reação	C + H ₂ O ₂ → O + H ₂ CO [r1068; 4.62×10 ⁻²⁴]	H + HCO → H ₂ CO [r221; 7.65×10 ⁻²⁴]
2ª reação	H + HCO → H ₂ CO [r221; 7.65×10 ⁻²⁴]	C + H ₂ O ₂ → O + H ₂ CO [r1068; 4.62×10 ⁻²⁴]
Via de consumo		
1ª reação	O + H ₂ CO → H ₂ + CO ₂ [r1023; 7.32×10 ⁻²⁴]	O + H ₂ CO → H ₂ + CO ₂ [r1023; 7.32×10 ⁻²⁴]
2ª reação	H + H ₂ CO → CH ₂ OH [r223; 1.22×10 ⁻²⁴]	H + H ₂ CO → CH ₂ OH [r223; 1.22×10 ⁻²⁴]
HCOOH		
	Gelo irradiado em baixa dose (início do experimento) [rótulo da reação; taxa de reação efetiva]	Gelo altamente irradiado (fase Equilíbrio químico) [rótulo da reação e taxa de reação efetiva]
Via de formação		
1ª reação	C + H ₂ O ₂ → HCOOH [r324; 1.38×10 ⁻²³]	C + H ₂ O ₂ → HCOOH [r324; 1.38×10 ⁻²³]
2ª reação	H + HOCO → HCOOH [r235; 2.88×10 ⁻²⁴]	O + H ₂ CO → HCOOH [r462; 2.31×10 ⁻²⁴]
Via de consumo		
1ª reação	HCOOH + R → CH + HO ₂ [r355; 2.67×10 ⁻³]	HCOOH + R → CH + HO ₂ [r355; 2.67×10 ⁻³]
2ª reação	HCOOH + R → H ₂ O + CO [r597; 1.77×10 ⁻⁵]	HCOOH + R → H ₂ O + CO [r597; 1.77×10 ⁻⁵]
CH ₃ OH		
	Gelo irradiado em baixa dose (início do experimento) [rótulo da reação; taxa de reação efetiva]	Gelo altamente irradiado (fase Equilíbrio químico) [rótulo da reação e taxa de reação efetiva]
Via de formação		
1ª reação	CH ₃ CHO + R → C + CH ₃ OH [r318; 7.51×10 ⁻²]	CH ₃ CHO + R → C + CH ₃ OH [r318; 7.51×10 ⁻²]
2ª reação	CH ₂ CHOH + R → C + CH ₃ OH [r316; 1.10×10 ⁻²]	CH ₂ CHOH + R → C + CH ₃ OH [r316; 1.10×10 ⁻²]
Via de consumo		
1ª reação	CH ₃ OH + R → CH ₂ + H ₂ O [r371; 5.10×10 ⁻³]	O + CH ₃ OH → CH ₃ OOH [r472; 3.43×10 ⁻²⁴]
2ª reação	CH ₃ OH + R → CH ₃ + OH [r422; 4.29×10 ⁻³]	O + CH ₃ OH → OH + CH ₃ O [r1175; 2.14×10 ⁻²⁴]

Fonte: Elaborado pela autora.

Para a produção de H_2O , a reação $\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (r101; $k=3,61 \times 10^{-24}$) é a principal via ao longo de toda a simulação, favorecida pela alta mobilidade dos reagentes. A reação $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{R} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O}$ (r112; $k=1,43 \times 10^{-2}$) também contribui significativamente, especialmente nas etapas de irradiação. Em relação ao consumo, a reação $\text{H}_2\text{O} + \text{R} \rightarrow \text{H} + \text{OH}$ (r100; $k=2,95 \times 10^{-3}$) é a principal via de dissociação da água nos tempos iniciais. A reação $\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ (r113; $k=3,96 \times 10^{-24}$) assume o domínio no tempo final, em equilíbrio químico, devido à alta disponibilidade do reagente O. Na formação de CO_2 , a reação $\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ (r160; $k=2,35 \times 10^{-24}$) começa a dominar devido aos seus coeficientes de taxa significativos. A reação $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{CO}_2$ (r205; $k=3,44 \times 10^{-24}$) começa a dominar no equilíbrio químico, com forte participação da reação secundária $\text{O} + \text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ (r1023; $k=7,32 \times 10^{-24}$) ambas impulsionadas pela disponibilidade de precursores oxigenados. Para o consumo de CO_2 , a reação dominante é $\text{CO}_2 + \text{R} \rightarrow \text{O} + \text{CO}$ (r159; $k=2,21 \times 10^{-2}$), enquanto $\text{CO}_2 + \text{R} \rightarrow \text{C} + \text{O}_2$ (r145; $k=9,64 \times 10^{-3}$) mantém relevância secundária nos estágios iniciais.

A produção de CO é controlada pela reação $\text{HCO} + \text{R} \rightarrow \text{H} + \text{CO}$ (r218; $k=3,59 \times 10^{-2}$), com uma contribuição significativa para a produção. No entanto, nos estágios finais, na fase de equilíbrio químico, a reação $\text{CO}_2 + \text{R} \rightarrow \text{O} + \text{CO}$ (r159; $k=2,21 \times 10^{-2}$) assume dominância devido ao alto valor do coeficiente de taxa. A reação $\text{C} + \text{O} \rightarrow \text{CO}$ (r142; $k=3,12 \times 10^{-24}$) também é relevante nas fases iniciais. No consumo de CO, a principal via é $\text{CO} + \text{R} \rightarrow \text{C} + \text{O}$ (r141; $k=8,46 \times 10^{-3}$), seguida por $\text{H} + \text{CO} \rightarrow \text{HCO}$ (r219; $k=3,81 \times 10^{-24}$), em equilíbrio químico, cuja importância aumenta com a disponibilidade de H atômico. Para o H_2CO , a formação ocorre principalmente via $\text{H} + \text{HCO} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}$ (r221; $k=7,65 \times 10^{-24}$), uma via de reação cineticamente estável e eficiente. A reação $\text{C} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{CO}$ (r1068; $k=4,62 \times 10^{-24}$) contribui secundariamente para o tempo necessário para atingir o equilíbrio químico. Para o consumo de H_2CO , a reação mais relevante é $\text{O} + \text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ (r1023; $k=7,32 \times 10^{-24}$), com uma contribuição secundária de $\text{H} + \text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}$ (r223; $k=1,22 \times 10^{-24}$) nas fases iniciais.

A formação de HCOOH é dominada pela reação $\text{C} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCOOH}$ (r324; $k=1,38 \times 10^{-23}$), refletindo a oxidação parcial do carbono. A reação $\text{O} + \text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{HCOOH}$ (r462; $k=2,31 \times 10^{-24}$) também é relevante, especialmente em altas doses de radiação. O HCOOH é consumido principalmente por $\text{HCOOH} + \text{R} \rightarrow \text{CH} + \text{HO}_2$ (r355;

$k=2,67 \times 10^{-3}$) e, secundariamente, por $\text{HCOOH} + \text{R} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ (r597; $k=1,77 \times 10^{-5}$). Para a formação de CH_3OH , a reação $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{R} \rightarrow \text{C} + \text{CH}_3\text{OH}$ (r318; $k=7,51 \times 10^{-2}$) destaca-se como a principal via de formação em todas as fases, com a reação $\text{CH}_2\text{CHOH} + \text{R} \rightarrow \text{C} + \text{CH}_3\text{OH}$ (r316; $k=1,10 \times 10^{-2}$) atuando como uma rota complementar. O consumo de CH_3OH é liderado por $\text{CH}_3\text{OH} + \text{R} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (r371; $k=5,10 \times 10^{-3}$) nos tempos iniciais, enquanto nos tempos finais a reação $\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH}$ (r472; $3,43 \times 10^{-24}$) assume o domínio, com as contribuições dos coeficientes de taxa relativamente significativos e da disponibilidade do reagente O contribuindo para o consumo.

3.3 Discussão: Comparação entre o Gelo de HCOOH Puro e o Gelo de HCOOH com H₂O

O estudo com o gelo de HCOOH puro irradiado a 15 K por íons pesados serviu como base para a calibração do código computacional PROCODA, oferecendo um sistema químico simples, mas reativo, útil para a derivação de coeficientes de taxa efetivos (ERCs) aplicáveis em sistemas mais complexos. A modelagem mostrou que, mesmo em ausência de H_2O , há formação de espécies relevantes como CO, CO_2 , H_2CO e radicais como HOCO, evidenciando a fragmentação do grupo carboxila e processos de recombinação subsequentes. O equilíbrio químico foi alcançado após cerca de 2000 segundos de simulação, revelando a cinética rápida desses processos sob condições de laboratório. Essa característica permite extrapolações para escalas de tempo cósmicas com base nos parâmetros ajustados.

Ao se introduzir água na matriz de HCOOH, a rede de reações simuladas tornou-se significativamente mais complexa, permitindo a estabilização de intermediários reativos e favorecendo rotas alternativas de recombinação. A presença de H_2O , devido à sua alta polaridade e capacidade de formar ligações de hidrogênio, alterou a dinâmica química promovendo a síntese de moléculas orgânicas complexas (COMs), como CH_3OH , HOCH_2CHO e H_2CO , além do próprio HCOOH, que persiste mesmo após irradiação intensa.

Tudo indica que a matriz de gelo contendo água tende a facilitar a mobilidade de certas espécies, promovendo reações químicas mais eficientes e liberação de produtos na fase gasosa em menor escala de tempo. Contudo, esse comportamento

pode não se aplicar uniformemente a todas as moléculas do sistema. Esse efeito é evidenciado pela dessorção total, que é significativamente maior no gelo misto, indicando uma perda mais intensa de material para a fase gasosa sob irradiação. A taxa de dessorção no gelo com H₂O estabiliza mais rapidamente (compatível com as seções de choque experimentalmente), sugerindo que o sistema atinge o equilíbrio químico em tempo inferior ao do gelo puro, onde a conversão molecular ocorre de forma mais gradual. Embora o presente trabalho utilize especificamente íons pesados como agentes ionizantes, é importante destacar que outros tipos de processamento energético também têm sido investigados em simulações laboratoriais de gelos astrofísicos. Embora o presente trabalho utilize íons pesados como agentes ionizantes, outros tipos de processamento energético têm sido investigados em experimentos laboratoriais de gelos astrofísicos. Estudos recentes baseados em fotodessorção induzida por raios X, como os de Basalgète *et al.* (2025), mostram que a composição da matriz do gelo exerce forte influência na eficiência de dessorção de moléculas orgânicas, incluindo o ácido fórmico (HCOOH). Em particular, os experimentos indicam que a dessorção da molécula intacta pode ser significativamente menos eficiente em gelos dominados por H₂O do que em matrizes ricas em CO, evidenciando o papel da composição do gelo na modulação dos processos de fragmentação e liberação de espécies para a fase gasosa em ambientes astrofísicos.

Os resultados obtidos com íons pesados e modelados pelo PROCODA reforçam o papel do HCOOH, puro ou misturado à água, na formação de espécies relevantes para a astroquímica e astrobiologia em ambientes frios, como o meio interestelar, discos protoplanetários e superfícies cometárias. A presença de água favorece maiores taxas de dessorção e a liberação mais precoce de espécies que, em gelo puro, permaneceriam retidas, reforçando seu papel na química interestelar, em concordância com Bergantini *et al.* (2014).

4 IMPLICAÇÕES ASTROQUÍMICAS E RELEVANCIA ASTROBIOLÓGICA

Este capítulo aborda as principais implicações deste estudo, organizadas em três seções centrais. A seção 4.1 foca na modelagem astroquímica, discutindo o desenvolvimento e a aplicação do modelo computacional PROCODA para simular a evolução química e os processos de dessorção em gelos astrofísicos irradiados, destacando o uso de coeficientes de taxa efetiva derivados experimentalmente. A seção 4.2 explora as implicações observacionais e astroquímicas mais amplas dos resultados, considerando a formação, estabilidade e detecção de moléculas orgânicas em ambientes como nuvens moleculares, discos protoplanetários e cometas, e sua relevância para interpretações espectroscópicas com instrumentos como o JWST e o ALMA. Por fim, a Seção 4.3 traz a relevância astrobiológica das espécies presentes neste trabalho.

4.1 Desenvolvimento e Aplicação do Modelo Astroquímico PROCODA

A presença de gelos moleculares em ambientes astrofísicos frios, como nuvens moleculares densas, discos protoplanetários e superfícies de objetos do Sistema Solar externo, desempenha um papel central na química do meio interestelar. Nessas regiões, compostos como H_2O , CO , CO_2 e HCOOH são incorporados em grãos de poeira a temperaturas em torno de 15 há 20 K, onde são submetidos à radiação ionizante contínua, principalmente fótons UV, elétrons, prótons e íons pesados galácticos, em escalas de tempo que variam de milhares a milhões de anos (por exemplo, Herbst; van Dishoeck 2009; Öberg, 2016). Dada a impossibilidade de reproduzir diretamente tais escalas de tempo em laboratório, a abordagem experimental baseia-se na aplicação de fluxos de radiação intensificados para acelerar os processos físico-químicos. Essa metodologia é complementada por códigos computacionais cinéticos, como o PROCODA, que permitem extrapolar resultados de laboratório para condições astrofísicas reais. O PROCODA utiliza redes de reação acopladas, parametrizadas por constantes de taxa efetivas derivadas de dados experimentais, para simular a evolução temporal das composições químicas em gelos irradiados (Pilling *et al.*, 2023a).

Ao integrar dados espectroscópicos derivados de laboratório com modelagem físico-química computacional, é possível inferir a formação, destruição e estabilidade

de moléculas complexas em condições cósmicas. Essa abordagem híbrida permite estimar, por exemplo, o tempo de sobrevivência de espécies moleculares, o grau de dessorção induzida por radiação e a viabilidade de vias prebióticas em superfícies geladas expostas à radiação interestelar. Assim, o estudo da evolução de gelos como o HCOOH puro e suas misturas com H₂O torna-se um modelo representativo para a compreensão dos processos de complexificação molecular em ambientes astrofísicos (Pilling *et al.*, 2010; Bennett *et al.*, 2007). Importante ressaltar que o modelo PROCODA não considera explicitamente a energia do projétil incidente (conforme explicado na Seção 2.1 da Metodologia), mas sim os efeitos dessa radiação refletidos na evolução das densidades de coluna das espécies químicas, conforme medido nos experimentos. Assim, o impacto do tipo de radiação é incorporado de forma indireta, através do ajuste dos coeficientes de taxa efetivos que descrevem a dinâmica química observada. Esse comportamento foi claramente evidenciado em “Mapping the evolution of pure CO₂ ices irradiated by ions, UV and electrons using the upgraded PROCODA code” (Pilling, 2022b), onde o PROCODA demonstrou variações significativas nos produtos dominantes e nos tempos de alcance do equilíbrio químico em função do tipo de radiação considerada.

4.2 Implicações Astroquímicas e Observacionais do PROCODA

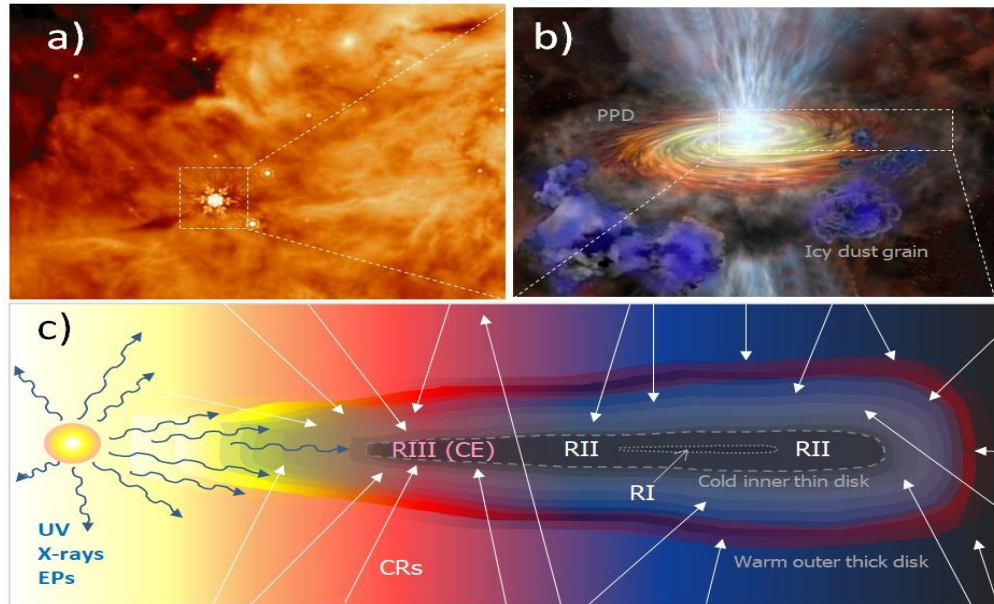
Experimentos de astroquímica visam replicar as condições extremas do meio interestelar, onde moléculas ficam congeladas em grãos de poeira e são irradiadas ao longo de milhões de anos. Para simular isso, os laboratórios empregam câmaras de ultra alto vácuo e sistemas criogênicos operando a temperaturas de 10–50 K típicas de nuvens moleculares densas e corpos gelados do sistema solar. A equivalência entre os tempos de irradiação em laboratório e no espaço é determinada pela razão entre os fluxos de partículas, seguindo a relação: $t_e = (\phi_{lab} / \phi_e) \times t_{lab}$, onde t_e é a escala de tempo cósmica equivalente, ϕ_{lab} e ϕ_e são os fluxos de partículas no laboratório e no espaço, respectivamente, e t_{lab} é a duração da irradiação em laboratório. Em laboratório, para simular em poucas horas o que ocorre em milhares de anos no espaço, utiliza-se um fluxo artificialmente intensificado ($\phi_{lab} \sim 10^{11} - 10^{15}$ partículas $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) em média. Nos modelos PROCODA (Pilling *et al.*, 2022; 2023), essa relação é usada para parametrizar os coeficientes de taxa efetivos (ERCs) e extrapolar os resultados laboratoriais para condições astrofísicas reais. Durante a

simulação, o PROCODA não reproduz diretamente o fluxo de partículas, mas utiliza os coeficientes de taxa derivados dos experimentos (ajustadas ao fluxo experimental) e as transforma para as condições de fluxo do meio astrofísico.

Por suma, modelos astroquímicos computacionais são fundamentais para o estudo da evolução molecular do gelo sob irradiação espacial, envolvendo processos como dessorção, dissociação e reações em fase sólida. Códigos como NAUTILUS, MONACO e ProDiMo simulam a química em fase gasosa e de superfície, mas frequentemente tratam os efeitos da radiação ionizante sobre o gelo de maneira simplificada. Em contraste, o modelo PROCODA (Pilling *et al.* 2022a) representa um avanço significativo ao utilizar coeficientes de taxa efetivos derivados de dados de laboratório para resolver sistemas de equações diferenciais acopladas. Isso permite a extrapolação de experimentos de curta duração para simular a evolução química ao longo de milhões de anos no espaço.

A Figura 4.1 ilustra o processamento químico induzido pela irradiação que ocorre em ambientes protoestelares, com foco no disco que circunda a protoestrela IRAS 2A. O painel (a) exibe uma imagem infravermelha de gás e poeira brilhantes no envelope externo da protoestrela, conforme observado pela NASA, enquanto o painel (b) apresenta uma representação artística de um sistema protoestelar com um disco protoplanetário (DPP) circundante, mostrando grãos de poeira gelada incorporados à estrutura do disco. O painel (c) conceitualiza a distribuição espacial dos fluxos de partículas radiativas e energéticas dentro do ambiente protoestelar e destaca três regiões quimicamente distintas, com base em sua exposição à irradiação estelar e cósmica.

Figura 4.1 - Ilustração do processamento induzido por irradiação em um disco protoplanetário. O painel (a) mostra uma imagem infravermelha real de nuvens brilhantes de gás e poeira circundando a protoestrela IRAS 2A. O painel (b) apresenta uma representação artística de uma protoestrela com seu disco protoplanetário (DPP) circundante, destacando grãos de poeira gelada expostos à radiação energética. O painel (c) ilustra o modelo conceitual da estrutura do disco irradiado, indicando a penetração de vários agentes ionizantes fótons UV, raios X e partículas energéticas bem como raios cósmicos.



Fonte: painel a, b: science.nasa.gov; Fonte painel c.²

Esta figura ilustra três regiões quimicamente distintas em discos protoestelares. A Região I (RI) inclui as camadas mais externas e frias, onde a proteção contra a radiação estelar é mais forte. Aqui, as baixas temperaturas (~ 15 K) favorecem a preservação do gelo, e as mudanças químicas são impulsionadas principalmente pelos raios cósmicos galácticos. A Região II (RII) é uma zona intermediária exposta à radiação estelar moderada (UV e raios X), intensificando a fotoquímica e a dessorção parcial especialmente de gelos mais refratários. A Região III (RIII), situada mais próxima da protoestrela e que se espera ser a primeira a atingir o equilíbrio químico, é dominada por radiação intensa e partículas energéticas. Nessa região dinâmica, as taxas de formação e destruição tendem ao equilíbrio, embora o gelo possa persistir em nichos protegidos por grãos de poeira. Essas regiões estratificadas ajudam a contextualizar as simulações do PROCODA em cenários astrofísicos realistas (Cuppen; Linnartz; Ioppolo, 2024).

² Comunicação privada Pilling, 2025.

O PROCODA reproduziu com sucesso diferentes vias químicas e tempos de equilíbrio para gelos de CO_2 sob vários tipos de radiação (íons, UV, elétrons), sem exigir conhecimento explícito da energia do projétil, mas sim utilizando efeitos químicos integrados (Pilling et al., 2022b). Neste trabalho, o modelo é aplicado ao gelo de HCOOH puro e gelo de $\text{H}_2\text{O}:\text{HCOOH}$ irradiado por íons pesados, permitindo a simulação do processamento de raios cósmicos galácticos e a previsão da evolução de espécies como CO , CO_2 , H_2CO e H_2O até que o estado estacionário químico induzido por radiação seja alcançado. Ao calibrar equações diferenciais com dados espectroscópicos experimentais, o PROCODA fornece estimativas confiáveis de abundâncias moleculares em gelos astrofísicos irradiados, especialmente em gelos próximos a protoestrelas, valores que podem ser comparados diretamente com observações astronômicas. Instrumentos como o Telescópio Espacial James Webb (JWST) revolucionaram a espectroscopia infravermelha de gelos interestelares ao atingir sensibilidades correspondentes a colunas moleculares da ordem de $\sim 10^{16}$ moléculas cm^{-2} em muitos casos observacionais. Entretanto, é importante ressaltar que não existe um limite único de detecção, pois a sensibilidade efetiva depende da intensidade intrínseca da banda vibracional, do modo espectral considerado, da espécie molecular e das condições instrumentais e de observação. Ainda assim, a alta sensibilidade espectroscópica do JWST supera significativamente a de missões anteriores, como o Observatório Espacial Infravermelho (ISO), permitindo a detecção de espécies tanto majoritárias quanto minoritárias em mantos de gelo, incluindo H_2O , CO_2 , CH_3OH e H_2CO . O PROCODA, portanto, serve como uma ferramenta eficaz para conectar simulações de laboratório e astroquímica observacional.

Para avaliar a validade astrofísica das abundâncias previstas pelo modelo PROCODA, realizamos uma comparação com dados espectrais do Observatório Espacial Infravermelho (ISO) da protoestrela W33A (Gibb et al., 2000). Utilizamos resultados da simulação da mistura de gelo $\text{H}_2\text{O}:\text{HCOOH}$ (1:1) irradiada a 15 K, típica de ambientes astrofísicos, considerando abundâncias na fase de equilíbrio químico. As densidades de coluna (moléculas cm^{-2}) foram calculadas para 73 espécies com o PROCODA, representando a composição esperada na Região III (RIII) do disco protoestelar, onde predomina o equilíbrio induzido por irradiação como ilustrado na Figura 4.1.

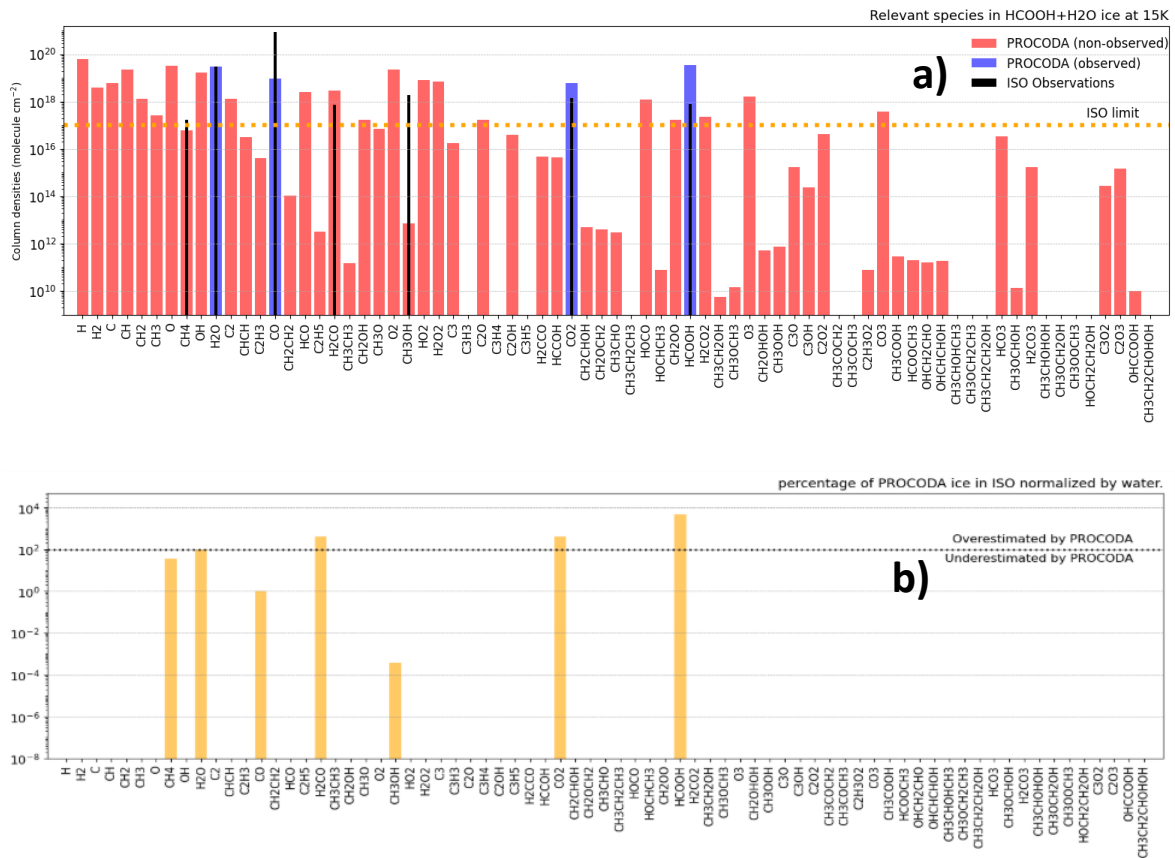
A Figura 4.2a apresenta uma comparação direta entre as densidades de coluna previstas pelo PROCODA (barras vermelhas e azuis) e as espécies moleculares

efetivamente detectadas em W33A pelo ISO (barras pretas). As barras vermelhas denotam espécies previstas pelo PROCODA que não foram observadas, enquanto as barras azuis representam previsões do modelo para espécies também identificadas no espectro do ISO. Todos os valores do PROCODA foram normalizados para a densidade de coluna de H₂O observada pelo telescópio ISO para W33A. A linha tracejada amarela horizontal indica o limite de detecção típico do ISO ($\sim 10^{17}$ moléculas cm⁻²), permitindo uma distinção visual clara entre moléculas cujas abundâncias são detectáveis e aquelas que estão abaixo do limite de sensibilidade. A concordância entre o modelo e a observação é particularmente evidente para espécies como H₂O, CH₄, H₂CO e CO, que são todas previstas pelo PROCODA com abundâncias consistentes com as medições do ISO.

Essa correspondência reforça a capacidade do modelo de simular resultados químicos realistas em condições astrofísicas. Por outro lado, muitas espécies previstas encontram-se abaixo do limite de detecção, seja porque estão presentes em níveis residuais, seja porque seus modos vibracionais produzem características de absorção infravermelha fracas, difíceis de serem resolvidas nos dados do ISO. Não obstante, esses resultados destacam a utilidade do PROCODA não apenas para a correspondência com dados observacionais, mas também para a previsão da existência de espécies não detectadas, porém quimicamente plausíveis muitas das quais poderão se tornar observáveis com o aumento da sensibilidade de instrumentos de próxima geração, como o JWST.

Para complementar a comparação da Figura 4.2a, que apresenta as densidades de coluna absolutas, a Figura 4.2b mostra uma métrica de validação quantitativa baseada em abundâncias relativas normalizadas por H₂O, um padrão comum em astroquímica observacional. As barras amarelas indicam a razão entre os valores previstos pelo PROCODA e os observados pelo ISO para cada espécie molecular em W33A. A linha preta pontilhada em 100% representa concordância compatível: valores acima indicam superestimação do modelo e valores abaixo, subestimação. Essa representação permite avaliar com maior clareza a precisão do modelo independentemente dos valores absolutos.

Figura 4.2 - Comparação entre as abundâncias moleculares observadas e modeladas para gelos em direção à protoestrela W33A e aquelas simuladas pelo PROCODA para gelo irradiado selecionado de $\text{H}_2\text{O}:\text{HCOOH}$ (1:1) a 15 K, em equilíbrio químico.



Fonte: Elaborado pela autora.

A análise mostra que os principais constituintes do gelo detectados pelo ISO H_2O , CO_2 e HCOOH são razoavelmente bem reproduzidos pelo modelo PROCODA em termos de abundância relativa, reforçando sua validade. As discrepâncias observadas para algumas espécies podem surgir de diferenças nas condições experimentais e astrofísicas, como a composição do gelo, a dose de irradiação e a temperatura, bem como da sensibilidade limitada do ISO ao infravermelho para certas moléculas. Certas espécies, como CH_3OH e CO , são significativamente subestimadas pela abordagem de modelagem atual. Essa discrepância sugere que componentes de gelo adicionais ou cenários de irradiação alternativos podem ser necessários para explicar completamente suas abundâncias observadas em W33A. De modo geral, a Figura 4.2b destaca a eficácia da abordagem PROCODA em reproduzir as tendências de abundância observadas, além de identificar espécies cuja detecção pode exigir instrumentos mais sensíveis, como o JWST. A consistência nas abundâncias relativas

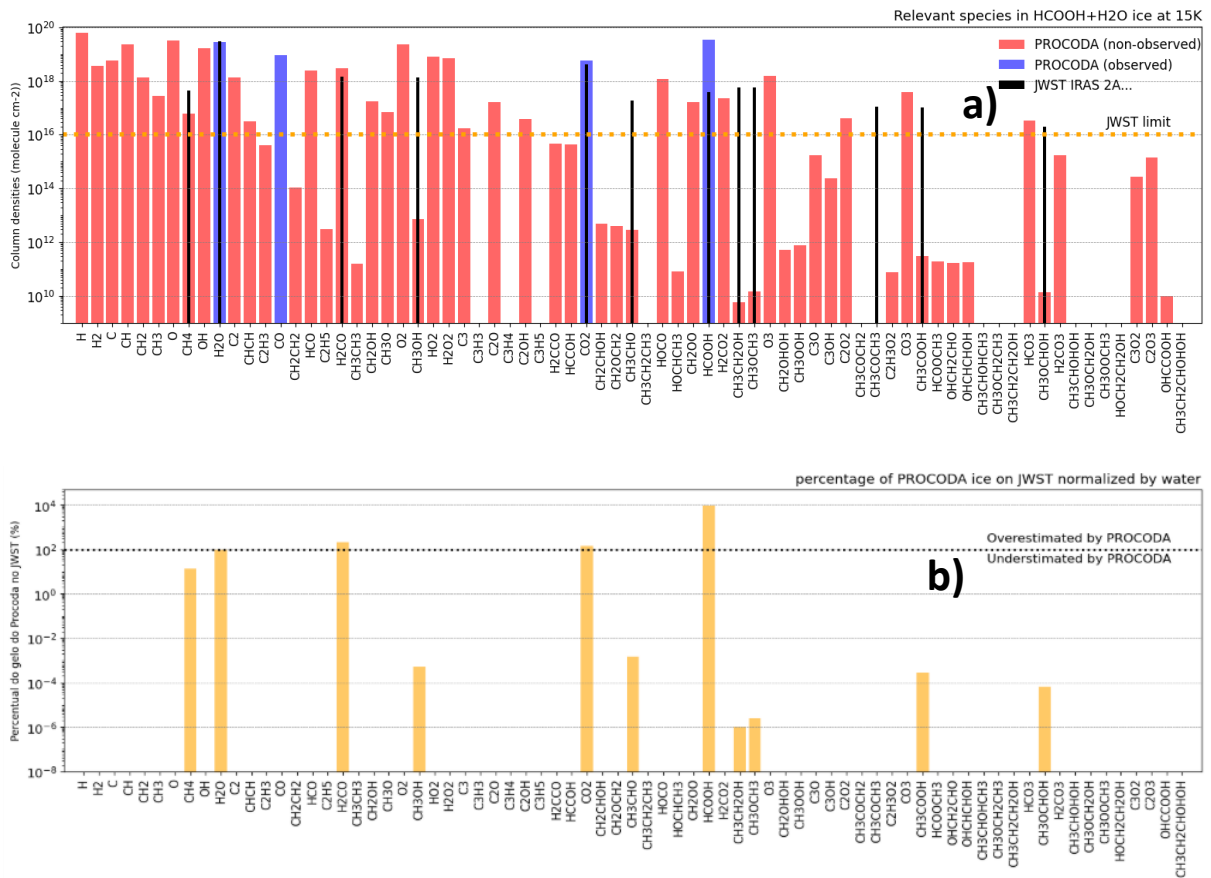
reforça ainda mais o uso do PROCODA para extrapolar simulações laboratoriais para ambientes astroquímicos.

Para avaliar melhor a precisão do modelo PROCODA na previsão de abundâncias moleculares em gelos astrofísicos, uma segunda análise comparativa foi realizada com dados observacionais recentes do Telescópio Espacial James Webb (JWST) para a protoestrela IRAS 2A (Rocha *et al.* 2024; 2025; Van Gelder *et al.* 2024) utilizando os resultados do mesmo gelo em específico H₂O:HCOOH. Os dados das referências citadas fornecem espectros infravermelhos de alta sensibilidade de gelos moleculares frios no ambiente protoestelar, permitindo uma comparação mais refinada com simulações computacionais.

A Figura 4.3a apresenta as densidades de coluna absolutas (em moléculas cm⁻²) das espécies previstas pelo PROCODA para gelo de HCOOH:H₂O (1:1) irradiado a 15 K, na fase de equilíbrio químico, e as compara com as densidades de coluna observadas pelo JWST. As barras vermelhas indicam espécies previstas pelo modelo, mas ainda não observadas, enquanto as barras azuis representam previsões do modelo que são corroboradas pelas detecções do JWST. As barras pretas correspondem aos dados observacionais para IRAS 2A. Todos os resultados do modelo foram normalizados pela abundância observada de H₂O para permitir uma comparação consistente. A linha horizontal tracejada laranja ($\sim 10^{16}$ moléculas cm⁻²) indica o limiar de detecção típico do JWST. O gráfico destaca diversas espécies como H₂O, H₂CO e CO₂ que são previstas pelo PROCODA e observadas nos espectros do JWST com forte concordância em magnitude, o que reforça a robustez do modelo. Além disso, várias espécies previstas pelo PROCODA estão abaixo do limite de detecção do JWST, sugerindo baixa abundância ou atividade infravermelha limitada.

Para quantificar a concordância entre o modelo e as observações, a Figura 4.3b apresenta uma comparação relativa das abundâncias moleculares normalizadas para H₂O (=100%), uma abordagem padrão em astroquímica observacional. As barras amarelas mostram a razão percentual entre as abundâncias previstas pelo PROCODA e as observadas pelo JWST. A linha preta pontilhada em 100% indica concordância perfeita: valores acima representam superestimativas do modelo, enquanto valores abaixo indicam subestimativas.

Figura 4.3 - Comparação entre as abundâncias moleculares observadas e modeladas para gelos em direção à protoestrela IRAS 2A e aquelas simuladas pelo PROCODA para gelo irradiado de H₂O:HCOOH (1:1) a 15 K, em equilíbrio químico.



Fonte: Elaborada pela autora.

Novamente, certas espécies como CH₃OH e outras moléculas orgânicas maiores são significativamente subestimadas pela abordagem de modelagem atual. Por outro lado, a abundância de ácido fórmico parece ser superestimada nas mesmas condições. Essas discrepâncias sugerem que misturas de gelo mais complexas ou cenários de irradiação alternativos podem ser necessários para reproduzir com precisão as abundâncias moleculares observadas também nesta protoestrela. A comparação também revela moléculas potencialmente importantes que ainda não foram detectadas, mas que são previstas consistentemente pelo modelo, como CH₂OH e HOCH₂CHO, ressaltando a capacidade do modelo para previsão química.

De um modo geral, a concordância entre as abundâncias moleculares previstas pelo modelo PROCODA e as observadas em direção a protoestrelas como IRAS 2A e W33A reforça a confiabilidade do modelo. A comparação direta entre PROCODA e observações é possível quando ambas as abundâncias são expressas na mesma

normalização, especialmente em relação a H_2O , que é a principal espécie do gelo interestelar. Nesse procedimento, as colunas absolutas previstas pelo modelo são convertidas em abundâncias relativas e então confrontadas com os valores observacionais derivados dos espectros do JWST, espécie por espécie. O código implementa exatamente essa estratégia ao normalizar as saídas do PROCODA para a escala observacional e calcular a razão percentual entre abundâncias modeladas e observadas, permitindo identificar moléculas superestimadas, subestimadas e bem reproduzidas pelo modelo.

Para IRAS 2A, dados recentes do JWST relatam abundâncias relativas de ~25–30% de CO_2 , ~5–10% de CH_3OH e ~1–3% de HCOOH em relação a H_2O (Rocha et al. 2024; 2025; van Gelder *et al.* 2024), que estão em estreita concordância com simulações PROCODA de gelos de $\text{H}_2\text{O}:\text{HCOOH}$ (1:1) irradiados por íons pesados a 15 K. Deve-se ressaltar, entretanto, que a proporção aplicada 1:1 adotada nas simulações não pretende reproduzir diretamente a composição quantitativa dos gelos astrofísicos reais, nos quais a água é tipicamente a espécie dominante e o HCOOH ocorre apenas como constituinte minoritário. Nesse contexto, a razão 1:1 é utilizada principalmente como uma mistura representativa em experimentos e modelagens para investigar de forma controlada os processos químicos induzidos por radiação. Ainda assim, a presença conjunta de H_2O e HCOOH é comumente inferida em mantos de gelo interestelares. A água desempenha um papel central nesses ambientes, atuando como matriz dominante do gelo, estabilizando espécies reativas por meio de ligações de hidrogênio, enquanto o gelo puro de HCOOH fornece um cenário físico-químico idealizado para o estudo de processos fundamentais de radiólise, dessorção e recombinação molecular. Da mesma forma, para W33A, observações do ISO (Gibb *et al.* 2000; Boogert *et al.* 1998; Chiar *et al.* 2000) indicam até 15–20% de CO_2 , ~5% de CH_3OH e ~3–4% de HCOOH , valores utilizados como base de comparação com as abundâncias previstas pelo modelo.

Essas correlações dependem da compatibilidade entre as condições de laboratório e as condições astrofísicas, incluindo o tipo de radiação, a composição do gelo e a temperatura. Limitações espectrais também devem ser consideradas, visto que algumas espécies previstas pelo PROCODA podem estar abaixo dos limites de detecção instrumental ou fora da faixa espectral. Mesmo assim, o PROCODA se destaca como uma ferramenta robusta para a interpretação de espectros

astronômicos, facilitando a identificação de bandas moleculares e prevendo espécies quimicamente plausíveis ainda não detectadas

É importante enfatizar que o modelo prevê algumas espécies em abundâncias maiores que as observadas, possivelmente devido à inclusão de vias químicas eficientes ou à formação de precursores que evoluem para moléculas detectáveis no infravermelho. Essa discrepância pode refletir as condições ideais assumidas pelo modelo em contraste com limitações instrumentais e espectrais das observações. Assim, as abundâncias elevadas previstas pelo PROCODA não indicam falha, mas apontam para rotas químicas plausíveis ainda não confirmadas. A Tabela 4.1 apresenta os valores das abundâncias relativas simuladas pelo PROCODA, comparadas às observadas pelo JWST e ISO onde os valores foram recolhidos das referências citadas. Esse caráter preditivo é valioso para orientar futuras observações com telescópios de alta sensibilidade, como JWST e ALMA, ampliando o inventário molecular em ambientes frios e escuros.

Tabela 1 Tabela 4.1 - Comparação entre abundâncias simuladas e observadas (normalizadas ao H₂O).

OBS: - indica ausência de detecção da espécie no telescópio.

Espécie	PROCODA (simulada)	JWST (observada)	ISO (observada)
CH ₄	3.7 x 10 ¹⁵	4.6 x 10 ¹⁷	1.7 x 10 ¹⁷
H ₂ O	1.7 x 10 ¹⁸	3.0 x 10 ¹⁹	3.0 x 10 ¹⁹
CO	5.4 x 10 ¹⁷	-	8.9 x 10 ²⁰
H ₂ CO	1.8 x 10 ¹⁷	1.6 x 10 ¹⁸	7.1 x 10 ¹⁷
CH ₃ OH	4.4 x 10 ¹¹	1.4 x 10 ¹⁸	1.9 x 10 ¹⁸
CO ₂	3.6 x 10 ¹⁷	4.3 x 10 ¹⁸	1.5 x 10 ¹⁸
CH ₃ CHO	1.8 x 10 ¹¹	1.9 x 10 ¹⁷	-
HCOOH	2.2 x 10 ¹⁸	3.8 x 10 ¹⁷	7.8 x 10 ¹⁷
CH ₃ CH ₂ OH	3.4 x 10 ⁸	5.8 x 10 ¹⁷	-
CH ₃ OCH ₃	8.5 x 10 ⁸	5.7 x 10 ¹⁷	-
CH ₃ COCH ₃	1.5 x 10 ¹	1.9 x 10 ¹⁷	-
CH ₃ COOH	1.8 x 10 ¹¹	1.0 x 10 ¹⁷	-
CH ₃ OCHOH	7.9 x 10 ⁹	2.0 x 10 ¹⁶	-

Fonte: Elaborada pela autora.

Nota-se uma forte concordância nos valores para espécies majoritárias como H₂O, CO₂ e H₂CO, confirmando a capacidade do modelo em reproduzir os dados observacionais em condições astrofísicas realistas. Entretanto, deve-se considerar que ambos os telescópios apresentam limites de detecção distintos: enquanto o ISO é sensível a abundâncias moleculares até aproximadamente 10¹⁷ cm⁻², o JWST, devido à sua maior sensibilidade e resolução espectral, alcança limites em torno de 10¹⁶ cm⁻². Essa diferença confere ao JWST a capacidade de detectar espécies em

menores concentrações, ampliando significativamente o inventário molecular em regiões de formação estelar. Sendo o valor da água 3.0×10^9 valor de referência para a normalização.

Esses resultados ressaltam a importância do modelo PROCODA como uma ferramenta poderosa para simular a evolução química de gelos astrofísicos irradiados, particularmente em discos protoplanetários e outros ambientes espaciais frios expostos à radiação ionizante. Ao empregar dados experimentais de densidade de coluna e resolver equações diferenciais acopladas que fornecem valores numéricos para centenas de coeficientes de taxa efetivos, o PROCODA oferece previsões precisas de abundâncias moleculares que se alinham bem com as observações astronômicas mais recentes.

4.3 Relevância Astrobiológica e Importância das Moléculas Orgânicas Complexas (COMs) nos Resultados do PROCODA

Os resultados obtidos com o PROCODA revelam implicações amplas e complementares para a astroquímica e a astrobiologia, particularmente por sua capacidade de simular a formação, evolução e estabilidade de moléculas orgânicas complexas (COMs) sob irradiação cósmica em gelos astrofísicos. Essas COMs como formaldeído (H_2CO), metanol (CH_3OH), ácido fórmico (HCOOH), glicolaldeído (HOCH_2CHO) e ésteres simples (HCOOCH_3) são precursores fundamentais na química prebiótica e constituem intermediários-chave nas rotas de formação de aminoácidos, açúcares e outras biomoléculas essenciais à vida. No presente trabalho, o PROCODA foi aplicado tanto à mistura de gelo $\text{H}_2\text{O}:\text{HCOOH}$ (1:1) quanto ao gelo puro de HCOOH , ambos irradiados por íons pesados a 15 K. O gelo puro de HCOOH , embora não seja observado como fase isolada em ambientes astrofísicos, possui elevado valor experimental e teórico, pois constitui um sistema modelo simples para a identificação dos mecanismos elementares de ionização, fragmentação e recombinação molecular. Estudos prévios (Rescigno *et al.*, 2006) mostram que a irradiação do HCOOH puro leva à quebra de ligações C–H e O–H e à formação de fragmentos associados ao grupo carboxila, em particular o radical HOCO , além de espécies como CO e CO_2 . A identificação desses intermediários em um sistema simples permite inferir rotas químicas que também podem operar em gelos mistos mais complexos. Assim, o gelo puro de HCOOH serve como referência físico-química

para a derivação de coeficientes de taxa efetivos utilizados na modelagem de misturas astrofísicas contendo H_2O . A modelagem do gelo misto $\text{H}_2\text{O}:\text{HCOOH}$, por sua vez, também possui relevância astrobiológica. O PROCODA reproduziu com certa compatibilidade as abundâncias relativas observadas de algumas espécies como CO_2 , H_2CO , CH_3OH e HCOOH nas protoestrelas IRAS 2A (dados JWST; Rocha et al. 2024, 2025) e W33A (dados ISO; Gibb et al. 2000). Essas concordâncias quantitativas confirmam a capacidade do modelo de extrapolar resultados laboratoriais para condições astrofísicas reais, demonstrando que processos de irradiação em gelos frios são capazes de gerar moléculas complexas em escalas de tempo cósmicas.

Sob a ótica astrobiológica, esses resultados reforçam a hipótese de que a evolução molecular prebiótica pode ocorrer in situ em regiões de formação estelar e ser posteriormente transferida para ambientes planetários primitivos. As COMs simuladas e detectadas como HCOOH , H_2CO , HOCH_2CHO e CH_3OH representam blocos de construção da química prebiótica, capazes de originar biomoléculas simples em processos de aquecimento ou hidrólise em corpos gelados, como cometas e planetesimais. Assim, o PROCODA reforça evidências quantitativas de que a radiação cósmica não apenas destrói, mas também sintetiza e reorganiza espécies orgânicas, impulsionando a formação de estruturas químicas progressivamente mais complexas. A análise do gelo puro de HCOOH complementa essa perspectiva ao oferecer uma base físico-química refinada para a interpretação dos efeitos radiativos e cinéticos elementares que regem a estabilidade e reatividade dos gelos interestelares.

5 CONCLUSÃO

Este estudo investigou a evolução química de gelos astrofísicos contendo ácido fórmico (HCOOH) em duas configurações: puro e em mistura com água (H₂O), sob bombardeamento de radiação ionizante representando raios cósmicos galácticos. O estudo utilizou o código PROCODA para simular reações químicas induzidas por radiação em condições astrofísicas, considerando mais de 1600 reações simultâneas e resolvendo-as até atingir o equilíbrio químico. Os principais resultados e suas implicações podem ser sintetizados conforme segue:

- 1. Validação e desempenho do PROCODA.** O código mostrou-se capaz de resolver sistemas cinéticos fortemente acoplados, permitindo a obtenção de coeficientes de taxa efetivos e a simulação da evolução temporal das abundâncias moleculares em gelos irradiados. A concordância observada entre os resultados simulados e os dados experimentais indica que as principais vias reacionais responsáveis pelo processamento dos gelos são adequadamente representadas pelo modelo, sustentando a aplicabilidade do PROCODA em estudos de astroquímica computacional.
- 2. Formação e destruição de espécies químicas.** Em ambos os sistemas (HCOOH puro e HCOOH:H₂O), foram observadas rotas eficientes de degradação do ácido fórmico e formação de moléculas mais complexas, como CO, CO₂, H₂CO, e radicais orgânicos relevantes. A presença de H₂O na matriz de gelo alterou significativamente a taxa de formação de espécies oxidantes e redutoras, reforçando a importância do ambiente químico local nas reações induzidas.
- 3. Efeitos da composição do gelo.** A presença de H₂O na matriz aumentou a estabilidade de moléculas intermediárias, influenciando a persistência de precursores de interesse astrobiológico. A coexistência de HCOOH e H₂O também favorece a preservação e reatividade de moléculas complexas, representando de forma mais realista os gelos presentes em regiões de formação estelar e no sistema solar externo.

4. Implicações astrobiológicas e astroquímicas. O estudo reforça a hipótese de que gelos irradiados contendo HCOOH são ambientes viáveis para a síntese de precursores orgânicos complexos, que podem alimentar a química prebiótica em regiões planetárias e interestelares. As condições simuladas são representativas de ambientes frios e irradiados como mantos de grãos de poeira interestelar, cometas e luas geladas, conectando os resultados diretamente a cenários de origem da vida e evolução química cósmica.

Este estudo contribui para a modelagem química de gelos astrofísicos ao empregar o código PROCODA para descrever, de forma quantitativa, a evolução molecular de sistemas irradiados. A abordagem adotada permite investigar a dinâmica química induzida por radiação energética e fornece subsídios para modelos de evolução química do meio interestelar, bem como para estudos relacionados à formação de moléculas orgânicas em ambientes frios. Os resultados indicam que o processamento radiativo de gelos pode favorecer a formação e a persistência de espécies orgânicas mais complexas, reforçando a conexão entre astroquímica, astrobiologia e a química do meio interestelar.

REFERÊNCIAS

ANDRADE, D. P. P.; BOECHAT-ROBERTY, H. M.; SILVEIRA, E. F.; PILLING, S.; IZA, P.; MARTINEZ, R.; FARENZENA, L. S.; HOMEM, M. G. P.; ROCCO, M. L. M. Astrophysical Icy Surface Simulation under Energetic Particles and Radiation Field in Formic Acid. **The Journal of Physical Chemistry C**, [S. l.], v. 112, n. 31, p. 11954–11961, 1 ago. 2008. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp800297f>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp800297f>.

ANDRADE, D. P. P.; BARROS, A. L. F.; PILLING, S.; DOMARACKA, A.; ROTHARD, H.; BODUCH, P.; DA SILVA, E. F. Chemical reactions induced in frozen formic acid by heavy ion cosmic rays. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, [S. l.], v. 430, n. 2, p. 787–796, 1 abr. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1093/mnras/sts408>. Disponível em: <http://academic.oup.com/mnras/article/430/2/787/2891817/Chemical-reactions-induced-in-frozen-formic-acid>.

BASALGÈTE, R.; TORRES-DÍAZ, D.; LAFOSSE, A.; AMIAUD, L.; PHILIPPE, L.; MICHAUT, X.; FILLION, J.-H.; BERTIN, M. X-ray photodesorption of complex organic molecules in protoplanetary disks: II. Formic acid, HCOOH. **Astronomy & Astrophysics**, [S. l.], v. 701, p. A251, set. 2025. DOI: <https://doi.org/10.1051/0004-6361/202555420>. Disponível em: <https://www.aanda.org/10.1051/0004-6361/202555420>

BENNETT, C. J.; CHEN, S.; SUN, B.; CHANG, A. H. H.; KAISER, R. I. Mechanical Studies on the Irradiation of Methanol in Extraterrestrial Ices. **The Astrophysical Journal**, [S. l.], v. 660, n. 2, p. 1588–1608, 10 maio 2007. DOI: <https://doi.org/10.1086/511296>. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1086/511296>.

BENNETT, C. J.; HAMA, T.; KIM, Y. S.; KAWASAKI, M.; KAISER, R. I. Laboratory Studies on the Formation of Formic Acid (HCOOH) in Interstellar Ices. **The Astrophysical Journal**, [S. l.], v. 727, n. 1, p. 27, 20 jan. 2011. DOI: <https://doi.org/10.1088/0004-637X/727/1/27>. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0004-637X/727/1/27>.

BERGANTINI, A.; PILLING, S.; ROTHARD, H.; BODUCH, P.; ANDRADE, D. P. P. Processing of formic acid-containing ice by heavy and energetic cosmic ray analogues. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, [S. l.], v. 437, n. 3, p. 2720–2727, 21 jan. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1093/mnras/stt2082>. Disponível em: <http://academic.oup.com/mnras/article/437/3/2720/1031086/Processing-of-formic-acid-containing-ice-by-heavy>.

BIVER, N.; BOCKELÉE-MORVAN, D.; MORENO, R.; CROVISIER, J.; COLOM, P.; LIS, D. C.; SANDQVIST, A.; BOISSIER, J.; DESPOIS, D.; MILAM, S. N. Ethyl alcohol and sugar in comet C/2014 Q2 (Lovejoy). **Science Advances**, [S. l.], v. 1, n. 9, p. e1500863, 2 out. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1126/sciadv.1500863>. Disponível em: <https://www.science.org/doi/10.1126/sciadv.1500863>.

BOCKELEE-MORVAN, D.; LIS, D. C.; WINK, J. E.; DESPOIS, D.; CROVISIER, J.; BACHILLER, R.; BENFORD, D. J.; BIVER, N.; COLOM, P.; DAVIES, J. K.; GERARD, E.; GERMAIN, B.; HOUDE, M.; MEHRINGER, D.; MORENO, R.; PAUBERT, G.; PHILLIPS, T. G.; RAUER, H. New molecules found in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp). **Astronomy & Astrophysics**, [S. l.], v. 353, p. 1101–1114, 2000.

BOOGERT, A. C. A.; Tielens, A. G. G. M.; Ceccarelli, C.; Boonman, A. M. S.; van Dishoeck, E. F.; Keane, J. V. search by orcid; Whittet, D. C. B.; de Graauw, ThInfrared observations of hot gas and cold ice toward the low mass young stellar object Elias 29. **Astronomy & Astrophysics**, Les Ulis, v. 333, p. 320-332, maio 1998.

BROUILLET, N.; DESPOIS, D.; LU, X.-H.; BAUDRY, A.; CERNICHARO, J.; BOCKELÉE-MORVAN, D.; CROVISIER, J.; BIVER, N. Antifreeze in the hot core of Orion: First detection of ethylene glycol in Orion-KL. **Astronomy & Astrophysics**, [S. l.], v. 576, p. A129, abr. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201424588>. Disponível em: <http://www.aanda.org/10.1051/0004-6361/201424588>. Acesso em: 17 abr. 2026.

CARVALHO, G. A.; PILLING, S.; GALVÃO, B. R. L. Characterization of acetonitrile ice irradiated by X-rays employing the procoda code – I. Effective rate constants and abundances at chemical equilibrium. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, [S. l.], v. 515, n. 3, p. 3760–3772, 8 ago. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1093/mnras/stac1965>. Disponível em: <https://academic.oup.com/mnras/article/515/3/3760/6643562>.

CARVALHO, G. A.; PILLING, S.; GERASIMENKO, S. Characterization of acetonitrile ice irradiated by X-rays employing the procoda code – II. Desorption processes. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, [S. l.], v. 527, n. 2, p. 2781–2789, 9 nov. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1093/mnras/stad3315>. Disponível em: <https://academic.oup.com/mnras/article/527/2/2781/7332926>.

CARVALHO, G. A.; PILLING, S.; ABREU, H. A. de; GALVÃO, B. R. L.; SILVEIRA, C. H. da; MATEUS, M. S. Characterization of acetonitrile ice irradiated by X-rays employing the PROCODA code – I. Effective rate constants and abundances at chemical equilibrium. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 515, n. 3, p. 3760–3772, 2022. DOI: 10.1093/mnras/stac1965. Disponível em: <https://academic.oup.com/mnras/article/515/3/3760/6643562?guestAccessKey=>

CHAABOUNI, H.; BAUCHE, S.; DIANA, S.; MINISSALE, M. Reactivity of formic acid (HCOOH) with H atoms on cold surfaces of interstellar interest. **Astronomy & Astrophysics**, [S. l.], v. 636, p. A4, abr. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201936411>. Disponível em: <https://www.aanda.org/10.1051/0004-6361/201936411>.

CHIAR, J. E.; TIELENS, A. G. G. M.; WHITTET, D. C. B.; SCHUTTE, W. A.; BOOGERT, A. C. A.; LUTZ, D.; VAN DISHOECK, E. F.; BERNSTEIN, M. P. The Composition and Distribution of Dust along the Line of Sight toward the Galactic Center. *The Astrophysical Journal*, [S. l.], v. 537, n. 2, p. 749–762, 10 jul. 2000. DOI:

<https://doi.org/10.1086/309047>. Disponível em:
<https://iopscience.iop.org/article/10.1086/309047>. Acesso em: 23 abr. 2026.

CUPPEN, H. M.; LINNARTZ, H.; IOPPOLO, S. *Laboratory and computational studies of interstellar ices*. **Annual Review of Astronomy and Astrophysics**, v. 62, n. 1, p. 243–286, 2024. DOI: 10.1146/annurev-astro-071221-052732. Disponível em: <https://www.annualreviews.org/content/journals/10.1146/annurev-astro-071221-052732?utm>

DARTOIS, E.; AUGÉ, B.; BODUCH, P.; BRUNETTO, R.; CHABOT, M.; DOMARACKA, A.; DING, J. J.; KAMALOU, O.; LV, X. Y.; ROTHARD, H.; DA SILVEIRA, E. F.; THOMAS, J. C. Heavy ion irradiation of crystalline water ice: Cosmic ray amorphisation cross-section and sputtering yield. **Astronomy & Astrophysics**, [S. l.], v. 576, p. A125, abr. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201425415>. Disponível em: <http://www.aanda.org/10.1051/0004-6361/201425415>.

DULIEU, F.; AMIAUD, L.; CONGIU, E.; FILLION, J.-H.; MATAR, E.; MOMENI, A.; PIRRONELLO, V.; LEMAIRE, J. L. Experimental evidence for water formation on interstellar dust grains by hydrogen and oxygen atoms. **Astronomy and Astrophysics**, [S. l.], v. 512, p. A30, mar. 2010. DOI: <https://doi.org/10.1051/0004-6361/200912079>. Disponível em: <http://www.aanda.org/10.1051/0004-6361/200912079>. Acesso em: 22 abr. 2026.

EHRENFREUND, P.; BERNSTEIN, M. P.; DWORKIN, J. P.; SANDFORD, S. A.; ALLAMANDOLA, L. J. The Photostability of Amino Acids in Space. **The Astrophysical Journal**, [S. l.], v. 550, n. 1, p. L95–L99, 20 mar. 2001. DOI: <https://doi.org/10.1086/319491>. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1086/319491>.

FURUKAWA, Y.; CHIKARAISHI, Y.; OHKOUCHI, N.; OGAWA, N. O.; GLAVIN, D. P.; DWORKIN, J. P.; ABE, C.; NAKAMURA, T. Extraterrestrial ribose and other sugars in primitive meteorites. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, [S. l.], v. 116, n. 49, p. 24440–24445, 3 dez. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.1907169116>. Disponível em: <https://pnas.org/doi/full/10.1073/pnas.1907169116>.

GALANTE, D. (ed.). **Astrobiologia**: uma ciência emergente. São Paulo: Tikinet Edição; IAG/USP, 2016. Disponível em: <https://www.livrosabertos.abcd.usp.br/portaldelivrosUSP/catalog/view/1212/1107/4190>

GIBB, E. L.; WHITTET, D. C. B.; SCHUTTE, W. A.; BOOGERT, A. C. A.; CHIAR, J. E.; EHRENFREUND, P.; GERAKINES, P. A.; KEANE, J. V.; TIELENS, A. G. G. M.; VAN DISHOCK, E. F.; KERKHOF, O. An Inventory of Ices toward the Massive Protostar W33A. **The Astrophysical Journal**, [S. l.], v. 536, n. 1, p. 347–356, jun. 2000.

GARROD, R. T.; HERBST, E. Formation of methyl formate and other organic species in the warm-up phase of hot molecular cores. **Astronomy & Astrophysics**, [S. l.], v.

457, n. 3, p. 927–936, out. 2006. DOI: <https://doi.org/10.1051/0004-6361:20065560>. Disponível em: <http://www.aanda.org/10.1051/0004-6361:20065560>.

HERBST, E.; VAN DISHOECK, E. F. Complex Organic Interstellar Molecules. **Annual Review of Astronomy and Astrophysics**, [S. l.], v. 47, n. 1, p. 427–480, 1 set. 2009. DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev-astro-082708-101654>. Disponível em: <https://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev-astro-082708-101654>.

KUAN, Y.; CHARNLEY, S. B.; HUANG, H.; TSENG, W.; KISIEL, Z. Interstellar Glycine. **The Astrophysical Journal**, [S. l.], v. 593, n. 2, p. 848–867, 20 ago. 2003. DOI: <https://doi.org/10.1086/375637>. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1086/375637>.

LÓPEZ-RUIZ, J. *et al.* Atom-atom interaction in the formation of complex organic molecules in astrophysical ices. **Nature Astronomy**, [s. l.], v. 4, n. 1, p. 73-78, Jan. 2020.

LEFLOCH, B.; VASTEL, C.; VITI, S.; JIMENEZ-SERRA, I.; CODELLA, C.; PODIO, L.; CECCARELLI, C.; MENDOZA, E.; LEPINE, J. R. D.; BACHILLER, R. Phosphorus-bearing molecules in solar-type star-forming regions: first PO detection. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, [S. l.], v. 462, n. 4, p. 3937–3944, 11 nov. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1093/mnras/stw1918>. Disponível em: <https://academic.oup.com/mnras/article-lookup/doi/10.1093/mnras/stw1918>.

LIU, S.-Y.; MEHRINGER, D. M.; SNYDER, L. E. Observations of Formic Acid toward Hot Cores. **The Astrophysical Journal**, v. 552, n. 2, p. 654–663, 2001. DOI: [10.1086/320531](https://doi.org/10.1086/320531). Disponível em: <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2001ApJ...552..654L/abstract>

LYKKE, J. M.; COUTENS, A.; JØRGENSEN, J. K.; VAN DER WIEL, M. H. D.; GARROD, R. T.; MÜLLER, H. S. P.; BJERKELI, P.; BOURKE, T. L.; CALCUTT, H.; DROZDOVSKAYA, M. N.; FAVRE, C.; FAYOLLE, E. C.; JACOBSEN, S. K.; ÖBERG, K. I.; PERSSON, M. V.; VAN DISHOECK, E. F.; WAMPFLER, S. F. The ALMA-PILS survey: First detections of ethylene oxide, acetone and propanal toward the low-mass protostar IRAS 16293-2422. **Astronomy & Astrophysics**, [S. l.], v. 597, p. A53, jan. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201629180>. Disponível em: <http://www.aanda.org/10.1051/0004-6361/201629180>.

LÓPEZ-SEPULCRE, A. *et al.* ALMA observations of ethyl cyanide and formic acid toward Orion KL. **Astronomy & Astrophysics**, [S. l.], v. 601, p. A125, May 2017.

MILLAR, T. J.; WALSH, C.; VAN DE SANDE, M.; MARKWICK, A. J. The UMIST Database for Astrochemistry 2022. **Astronomy & Astrophysics**, [S. l.], v. 682, p. A109, fev. 2024. DOI: <https://doi.org/10.1051/0004-6361/202346908>. Disponível em: <https://www.aanda.org/10.1051/0004-6361/202346908>

MOORE, M. H.; HUDSON, R. L. IR Spectra of Correlated Solid-State Chemistry in Ices Formic Acid and Vinegar. **Icarus**, [S. l.], v. 145, n. 1, p. 282-288, maio 2000.

ÖBERG, K. I. *et al.* Five Ammonia Transitions toward the Orion Bar. **The Astrophysical Journal**, [S. l.], v. 824, n. 2, p. 129-145, jun. 2016.

ÖBERG, K. I.; GUZMÁN, V. V.; WALSH, C.; AIKAWA, Y.; BERGIN, E. A.; LAW, C. J.; LOOMIS, R. A.; ALARCÓN, F.; ANDREWS, S. M.; BAE, J.; BERGNER, J. B.; BOEHLER, Y.; BOOTH, A. S.; BOSMAN, A. D.; CALAHAN, J. K.; CATALDI, G.; CLEEVE, L. I.; CZEKALA, I.; FURUYA, K.; HUANG, J.; ILEE, J. D.; KURTOVIC, N. T.; LE GAL, R.; LIU, Y.; LONG, F.; MÉNARD, F.; NOMURA, H.; PÉREZ, L. M.; QI, C.; SCHWARZ, K. R.; SIERRA, A.; TEAGUE, R.; TSUKAGOSHI, T.; YAMATO, Y.; VAN 'T HOFF, M. L. R.; WAGGONER, A. R.; WILNER, D. J.; ZHANG, K. Molecules with ALMA at Planet-forming Scales (MAPS). I. Program Overview and Highlights. **The Astrophysical Journal Supplement Series**, [S. l.], v. 257, n. 1, p. 1, 1 nov. 2021. DOI: <https://doi.org/10.3847/1538-4365/ac1432>. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.3847/1538-4365/ac1432>.

PILLING, S.; ADRIADINI, A.; SANT'ANNA, A. C.; BOECHAT-ROBERTY, H. M.; SILVA, R. P.; MATTOS, W. G. P.; AMARAL, M. A. C. B. Photoanalytical study of the prebiotic molecules: Formic acid and glycine. **Astrobiology**, v. 6, n. 4, p. 503–511, 2006. DOI: [10.1089/ast.2006.6.503](https://doi.org/10.1089/ast.2006.6.503). Disponível em: <https://academic.oup.com/mnras/article/372/3/1379/974750?questAccessKey=>

PILLING, S.; ANDRADE, D. P. P.; DOMARACKA, A.; ROTHARD, H.; BODUCH, P.; DA SILVEIRA, E. F. Radiolysis of $H_2O:CO_2$ ices by heavy energetic cosmic ray analogs. **Astronomy & Astrophysics**, v. 523, A77, 2010. DOI: [10.1051/0004-6361/201014249](https://doi.org/10.1051/0004-6361/201014249). Disponível em: <https://www.aanda.org/articles/aa/abs/2010/15/aa15123-10/aa15123-10.html>

PILLING, S.; CARVALHO, G. A.; ROCHA, W. R. M. Chemical Evolution of CO_2 Ices under Processing by Ionizing Radiation: Characterization of Nonobserved Species and Chemical Equilibrium Phase with the Employment of PROCODA Code. **The Astrophysical Journal**, [S. l.], v. 925, n. 2, p. 147, 1 fev. 2022. DOI: <https://doi.org/10.3847/1538-4357/ac3d8a>. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.3847/1538-4357/ac3d8a>.

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**, [S. l.], v. 71, n. 12, p. 5466–5492, jun. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.asr.2023.02.002>. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0273117723001084>.

PILLING, S.; CARVALHO, G. A.; ABREU, H. A. de; GALVÃO, B. R. L.; SILVEIRA, C. H. da; MATEUS, M. S. Understanding the molecular kinetics and chemical equilibrium phase of frozen CO during bombardment by cosmic rays by employing the PROCODA code. **The Astrophysical Journal**, v. 946, n. 1, 2023. DOI: [10.3847/1538-4357/acdb4a](https://doi.org/10.3847/1538-4357/acdb4a). Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.3847/1538-4357/acdb4a/meta>

POTAPOV, A.; JÄGER, C.; HENNING, T.; JONUSAS, M.; KRIM, L. The Formation of Formaldehyde on Interstellar Carbonaceous Grain Analogs by O/H Atom Addition.

The Astrophysical Journal, [S. l.], v. 846, n. 2, p. 131, 10 set. 2017. DOI: <https://doi.org/10.3847/1538-4357/aa85e8>. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.3847/1538-4357/aa85e8>.

RESCIGNO, T. N. *et al.* Theoretical study of the dissociative photoionization of HCOOH. **Physical Review A**, [S. l.], v. 74, n. 6, p. 062706, dez. 2006.

ROCHA, W. R. M.; VAN DISHOCK, E. F.; RESSLER, M. E.; VAN GELDER, M. L.; SLAVICINSKA, K.; BRUNKEN, N. G. C.; LINNARTZ, H.; RAY, T. P.; BEUTHER, H.; CARATTI O GARATTI, A.; GEERS, V.; KAVANAGH, P. J.; KLAASSEN, P. D.; JUSTTANONT, K.; CHEN, Y.; FRANCIS, L.; GIESER, C.; PEROTTI, G.; TYCHONIEC, Ł.; BARSONY, M.; MAJUMDAR, L.; LE GOUELLEC, V. J. M.; CHU, L. E. U.; LEW, B. W. P.; HENNING, Th.; WRIGHT, G. JWST Observations of Young protoStars (JOYS+): Detecting icy complex organic molecules and ions: I. CH₄, SO₂, HCOO⁻, OCN⁻, H₂CO, HCOOH, CH₃CH₂OH, CH₃CHO, CH₃OCHO, and CH₃COOH. **Astronomy & Astrophysics**, [S. l.], v. 683, p. A124, mar. 2024. DOI: <https://doi.org/10.1051/0004-6361/202348427>. Disponível em: <https://www.aanda.org/10.1051/0004-6361/202348427>.

ROCHA, W. R. M. *et al.* Complex organic molecules in the interstellar medium: JWST/MIRI observations of the ice-rich protostar IRAS 23385+6053. **The Astrophysical Journal**, [S. l.], v. 978, n. 1, p. 42-60, jan. 2025.

RYAZANTSEV, S. V.; FELDMAN, V. I. Radiation-induced transformations of matrix-isolated formic acid: evidence for the HCOOH → HOCO + H channel. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S. l.], v. 17, n. 45, p. 30648–30658, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5CP05446J>. Disponível em: <https://xlink.rsc.org/?DOI=C5CP05446J>.

SEPERUELO DUARTE, E.; DOMARACKA, A.; BODUCH, P.; ROTHARD, H.; DARTOIS, E.; SILVEIRA, E. F. da. *Laboratory simulation of heavy-ion cosmic-ray interaction with condensed CO*. **Astronomy & Astrophysics**, v. 512, A71, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1051/0004-6361/200912899>. Disponível em: <https://www.aanda.org/articles/aa/abs/2010/04/aa12899-09/aa12899-09.html>

VAN GELDER, M. L.; FRANCIS, L.; VAN DISHOCK, E. F.; TYCHONIEC, Ł.; RAY, T. P.; BEUTHER, H.; CARATTI O GARATTI, A.; CHEN, Y.; DEVARAJ, R.; GIESER, C.; JUSTTANONT, K.; KAVANAGH, P. J.; NAZARI, P.; REYES, S.; ROCHA, W. R. M.; SLAVICINSKA, K.; GÜDEL, M.; HENNING, T.; LAGAGE, P.-O.; WRIGHT, G. *JWST Observations of Young protoStars (JOYS): overview of gaseous molecular emission and absorption in low-mass protostars*. **Astronomy & Astrophysics**, v. 692, A197, 2024. DOI: 10.1051/0004-6361/202451967. Disponível em: <https://www.aanda.org/articles/aa/abs/2024/12/aa51967-24/aa51967-24.html>

WAKELAM, V.; GRATIER, P.; LOISON, J.-C.; HICKSON, K. M.; PENGUEN, J.; MECHINEAU, A. The 2024 KIDA network for interstellar chemistry. **Astronomy & Astrophysics**, [S. l.], v. 689, p. A63, set. 2024. DOI: <https://doi.org/10.1051/0004-6361/202450606>. Disponível em: <https://www.aanda.org/10.1051/0004-6361/202450606>.

ZHU, K.; CHEN, C.; LU, S.; ZHANG, X.; ALSAEDI, A.; HAYAT, T. MOFs-induced encapsulation of ultrafine Ni nanoparticles into 3D N-doped graphene-CNT frameworks as a recyclable catalyst for Cr(VI) reduction with formic acid. **Carbon**, [S. l.], v. 148, p. 52–63, jul. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.03.044>. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622319302672>.

ZUCKERMAN, B.; BALL, J. A.; GOTTLIEB, C. A. Microwave Detection of Interstellar Formic Acid. **The Astrophysical Journal**, [S. l.], v. 163, p. L41, jan. 1971. DOI: <https://doi.org/10.1086/180663>. Disponível em: <http://adsabs.harvard.edu/doi/10.1086/180663>.

APÊNDICE A: DETALHES DAS EQUAÇÕES ACOPLADAS EMPREGADAS DO GELO DE HCOOH PURO E DO GELO DE H₂O+HCOOH.

O sistema de equações de taxa química acopladas implementado no código PROCODA para modelar a evolução química do gelo de HCOOH puro a 15 K sob irradiação por análogos de raios cósmicos é apresentado abaixo (variações de concentração em função do tempo). Ele inclui 73 espécies químicas (4 observadas e 69 não observadas nos experimentos, mas esperadas) e 1631 (1558 + 73) reações, abrangendo processos como dissociação induzida por radiação, reações bimoleculares e dessorção. Uma explicação detalhada desses termos será apresentada a seguir. Nessas equações, termos negativos significam consumo (ou desaparecimento do gelo) e termos positivos significam formação.

$$d[H]dt = (-des_H -2*r2 -r14 -r16 -r18 -r20 -r22 -r24 -r26 -r28 -r30 -r32 -r69 -r71 -r72 -r73 -r76 -r77 -r78 -r79 -r80 -r81 -r82 -r83 -r84 -r85 -r86 -r87 -r88 -r89 -r90 -r91 -r92 -r93 -r99 -r101 -r103 -r105 -r116 -r118 -r120 -r122 -r123 -r124 -r126 -r127 -r128 -r130 -r219 -r221 -r223 -r225 -r227 -r229 -r231 -r233 -r235 -r237 -r239 -r241 -r243 -r245 -r247 -r249 -r251 -r253 -r255 -r257 -r259 -r261 -r263 -r718 -r719 -r721 -r722 -r723 -r724 -r726 -r727 -r729 -r730 -r731 -r732 -r733 -r735 -r736 -r738 -r739 -r740 -r741 -r742 -r744 -r745 -r746 -r747 -r748 -r750 -r753 -r754 -r755 -r756 -r757 -r758 -r759 -r760 -r761 -r762 -r763 -r765 -r767 -r768 -r769 -r770 -r771 -r772 -r773 -r774 -r775 -r777 -r778 -r779 -r780 -r781 -r782 -r783 -r784 -r785 -r786 -r788 -r790 -r791 -r792 -r793 -r796 -r797 -r798 -r799 -r800 -r801 -r802 -r804 -r806 -r807 -r808 -r809 -r810 -r811 -r812 -r813 -r814 -r815 -r816 -r817 -r818 -r819 -r820 -r821 -r822 -r823 -r824 -r825 -r826 -r828 -r829 -r830 -r831 -r832 -r833 -r834 -r835 -r836 -r837 -r838 -r839 -r840 -r841 -r842 -r843 -r844 -r845 -r846 -r847 -r848 -r849 -r850 -r851 -r853 -r854 -r855 -r856 -r857 -r858 -r859 -r860 -r861 -r862 -r863 -r865 -r866 -r867 -r868 -r869 -r870 -r871 -r872 -r873 -r874 -r875 -r876 -r877 -r879 -r880 -r881 -r882 -r883 -r884 -r885 -r886 -r887 -r888 -r889 -r891 -r892 -r893 -r894 -r895 -r896 -r897 -r898 -r899 -r900 -r902 -r903 -r904 -r905 -r906 -r907 -r908 -r909 -r910 -r911 -r912 -r913 -r914 -r915 -r916 -r917 -r918 -r919 -r920 -r921 -r922 -r923 -r925 -r927 -r928 -r929 -r930 -r931 -r932 -r933 -r934 -r935 -r936 -r937 -r938 -r939 -r940 -r941 -r942 -r943 -r944 -r945 -r946 -r947 -r948 -r949 -r950 -r951 -r952 -r953 -r954 -r955 -r956 -r957 -r958 -r959 -r960 -r961 -r962 -r963 -r964 -r965 -r966 -r967 -r968 -r969 -r970 -r971 -r972 -r973 -r974 -r975 -r976 -r977 -r978 -r979 -r980 -r981 -r982 -r983 -r984 -r986 -r987 -r988 -r989 -r990 -r991 -r992 -r993 -r995 -r996 -r997 -r998 -r999 -r1000 -r1001 -r1002 -r1003 -r1004 -r1005 -r1006 -r1007 -r1008 -r1009 -r1010 -r1011 -r1012 -r1013 -r1014 +2*r1 +r13 +r15 +r17 +r19 +r21 +r23 +r25 +r27 +r29 +r31 +r70 +r74 +r75 +r98 +r100 +r102 +r104 +r117 +r119 +r121 +r125 +r129 +r218 +r220 +r222 +r224 +r226 +r228 +r230 +r232 +r234 +r236 +r238 +r240 +r242 +r244 +r246 +r248 +r250 +r252 +r254 +r256 +r258 +r260 +r262 +r720 +r721 +r722 +r725 +r728 +r734 +r737 +r739 +r740 +r743 +r749 +r751 +r752 +r754 +r755 +r756 +r757 +r759 +r760 +r764 +r766 +r776 +r780 +r781 +r782 +r787 +r789 +r792 +r794 +r795 +r803 +r805 +r808 +r809 +r814 +r827 +r852 +r856 +r857 +r858 +r859 +r860 +r861 +r864 +r872 +r873 +r874 +r875 +r878 +r886 +r887 +r890 +r901 +r911 +r912 +r913 +r914 +r915 +r916 +r924 +r926 +r944 +r945 +r946 +r947 +r948 +r957 +r958 +r959 +r968 +r985 +r994)$$

$$d[H_2]dt = (-des_H_2 -r1 -r34 -r70 -r107 -r109 -r117 -r119 -r131 -r133 +r2 +r33 +r35 +r36 +r37 +r38 +r39 +r40 +r41 +r69 +r71 +r72 +r73 +r76 +r78 +r79 +r82 +r86 +r88 +r94 +r95 +r106 +r108 +r116 +r118 +r122 +r126 +r132 +r134 +r135 +r264 +r265 +r266 +r267 +r268 +r269 +r270 +r271 +r272 +r273 +r274 +r275 +r276 +r277 +r278 +r279 +r280 +r281 +r282 +r283 +r284 +r285 +r286 +r287 +r288 +r289 +r290 +r291 +r292 +r293 +r294 +r295 +r296 +r297 +r298 +r299 +r300 +r301 +r302 +r303 +r304 +r305 +r306 +r307 +r308 +r309 +r718 +r719 +r723 +r726 +r729 +r730 +r733 +r741 +r745 +r763 +r769 +r770 +r771 +r783 +r793 +r798 +r810 +r812 +r823 +r843 +r862 +r876 +r888 +r899 +r918 +r919 +r920 +r921 +r941 +r949 +r960 +r969 +r977 +r1015 +r1016 +r1017 +r1018 +r1019 +r1020 +r1021 +r1022 +r1023 +r1024 +r1025 +r1026 +r1027 +r1028 +r1029 +r1030 +r1031 +r1032 +r1033 +r1034 +r1035 +r1036 +r1037 +r1038 +r1039 +r1040 +r1041 +r1042 +r1043 +r1044 +r1045 +r1046 +r1047 +r1048)$$

O sistema de equações de taxa química acopladas implementado no código PROCODA para modelar a evolução química do gelo de HCOOH + H₂O a 15 K sob irradiação por análogos de raios cósmicos é apresentado abaixo (variações de concentração em função do tempo). Ele inclui 73

espécies químicas (4 observadas e 69 não observadas nos experimentos, mas esperadas) e 1631 (1558 + 73) reações, abrangendo processos como dissociação induzida por radiação, reações bimoleculares e dessorção. Uma explicação detalhada desses termos será apresentada a seguir. Nessas equações, termos negativos significam consumo (ou desaparecimento do gelo) e termos positivos significam formação.

$$d[H]dt = (-des_H -2*r2 -r14 -r16 -r18 -r20 -r22 -r24 -r26 -r28 -r30 -r32 -r69 -r71 -r72 -r73 -r76 -r77 -r78 -r79 -r80 -r81 -r82 -r83 -r84 -r85 -r86 -r87 -r88 -r89 -r90 -r91 -r92 -r93 -r99 -r101 -r103 -r105 -r116 -r118 -r120 -r122 -r123 -r124 -r126 -r127 -r128 -r130 -r219 -r221 -r223 -r225 -r227 -r229 -r231 -r233 -r235 -r237 -r239 -r241 -r243 -r245 -r247 -r249 -r251 -r253 -r255 -r257 -r259 -r261 -r263 -r718 -r719 -r721 -r722 -r723 -r724 -r726 -r727 -r729 -r730 -r731 -r732 -r733 -r735 -r736 -r738 -r739 -r740 -r741 -r742 -r744 -r745 -r746 -r747 -r748 -r750 -r753 -r754 -r755 -r756 -r757 -r758 -r759 -r760 -r761 -r762 -r763 -r765 -r767 -r768 -r769 -r770 -r771 -r772 -r773 -r774 -r775 -r777 -r778 -r779 -r780 -r781 -r782 -r783 -r784 -r785 -r786 -r788 -r790 -r791 -r792 -r793 -r796 -r797 -r798 -r799 -r800 -r801 -r802 -r804 -r806 -r807 -r808 -r809 -r810 -r811 -r812 -r813 -r814 -r815 -r816 -r817 -r818 -r819 -r820 -r821 -r822 -r823 -r824 -r825 -r826 -r828 -r829 -r830 -r831 -r832 -r833 -r834 -r835 -r836 -r837 -r838 -r839 -r840 -r841 -r842 -r843 -r844 -r845 -r846 -r847 -r848 -r849 -r850 -r851 -r853 -r854 -r855 -r856 -r857 -r858 -r859 -r860 -r861 -r862 -r863 -r865 -r866 -r867 -r868 -r869 -r870 -r871 -r872 -r873 -r874 -r875 -r876 -r877 -r879 -r880 -r881 -r882 -r883 -r884 -r885 -r886 -r887 -r888 -r889 -r891 -r892 -r893 -r894 -r895 -r896 -r897 -r898 -r899 -r900 -r902 -r903 -r904 -r905 -r906 -r907 -r908 -r909 -r910 -r911 -r912 -r913 -r914 -r915 -r916 -r917 -r918 -r919 -r920 -r921 -r922 -r923 -r925 -r927 -r928 -r929 -r930 -r931 -r932 -r933 -r934 -r935 -r936 -r937 -r938 -r939 -r940 -r941 -r942 -r943 -r944 -r945 -r946 -r947 -r948 -r949 -r950 -r951 -r952 -r953 -r954 -r955 -r956 -r957 -r958 -r959 -r960 -r961 -r962 -r963 -r964 -r965 -r966 -r967 -r968 -r969 -r970 -r971 -r972 -r973 -r974 -r975 -r976 -r977 -r978 -r979 -r980 -r981 -r982 -r983 -r984 -r986 -r987 -r988 -r989 -r990 -r991 -r992 -r993 -r995 -r996 -r997 -r998 -r999 -r1000 -r1001 -r1002 -r1003 -r1004 -r1005 -r1006 -r1007 -r1008 -r1009 -r1010 -r1011 -r1012 -r1013 -r1014 +2*r1 +r13 +r15 +r17 +r19 +r21 +r23 +r25 +r27 +r29 +r31 +r70 +r74 +r75 +r98 +r100 +r102 +r104 +r117 +r119 +r121 +r125 +r129 +r218 +r220 +r222 +r224 +r226 +r228 +r230 +r232 +r234 +r236 +r238 +r240 +r242 +r244 +r246 +r248 +r250 +r252 +r254 +r256 +r258 +r260 +r262 +r720 +r721 +r722 +r725 +r728 +r734 +r737 +r739 +r740 +r743 +r749 +r751 +r752 +r754 +r755 +r756 +r757 +r759 +r760 +r764 +r766 +r776 +r780 +r781 +r782 +r787 +r789 +r792 +r794 +r795 +r803 +r805 +r808 +r809 +r814 +r827 +r852 +r856 +r857 +r858 +r859 +r860 +r861 +r864 +r872 +r873 +r874 +r875 +r878 +r886 +r887 +r890 +r901 +r911 +r912 +r913 +r914 +r915 +r916 +r924 +r926 +r944 +r945 +r946 +r947 +r948 +r957 +r958 +r959 +r968 +r985 +r994)$$

$$d[H2]dt = (-des_H2 -r1 -r34 -r70 -r107 -r109 -r117 -r119 -r131 -r133 +r2 +r33 +r35 +r36 +r37 +r38 +r39 +r40 +r41 +r69 +r71 +r72 +r73 +r76 +r78 +r79 +r82 +r86 +r88 +r94 +r95 +r106 +r108 +r116 +r118 +r122 +r126 +r132 +r134 +r135 +r264 +r265 +r266 +r267 +r268 +r269 +r270 +r271 +r272 +r273 +r274 +r275 +r276 +r277 +r278 +r279 +r280 +r281 +r282 +r283 +r284 +r285 +r286 +r287 +r288 +r289 +r290 +r291 +r292 +r293 +r294 +r295 +r296 +r297 +r298 +r299 +r300 +r301 +r302 +r303 +r304 +r305 +r306 +r307 +r308 +r309 +r718 +r719 +r723 +r726 +r729 +r730 +r733 +r741 +r745 +r763 +r769 +r770 +r771 +r783 +r793 +r798 +r810 +r812 +r823 +r843 +r862 +r876 +r888 +r899 +r918 +r919 +r920 +r921 +r941 +r949 +r960 +r969 +r977 +r1015 +r1016 +r1017 +r1018 +r1019 +r1020 +r1021 +r1022 +r1023 +r1024 +r1025 +r1026 +r1027 +r1028 +r1029 +r1030 +r1031 +r1032 +r1033 +r1034 +r1035 +r1036 +r1037 +r1038 +r1039 +r1040 +r1041 +r1042 +r1043 +r1044 +r1045 +r1046 +r1047 +r1048)$$

Para continuar a analisar o restante das equações acesse o link abaixo:

<https://tinyurl.com/y6pxh3nc>

APÊNDICE B: VALORES DOS COEFICIENTES DE TAXA CALCULADOS NO MODELO PARA AS REAÇÕES EMPREGADAS: GELO DE HCOOH PURO E GELO DE H₂O+HCOOH IRRADIADO POR RAIOS CÓSMICOS A UMA TEMPERATURA DE 15 K.

Parâmetro das reações				HCOOH Puro			HCOOH+H ₂ O	
k_name	Reactants	Products	DeltaH	k_unit	k_value	k_BR(%)	k_value	k_BR(%)
k1	H ₂ + R	H + H	432.06	s ⁻¹	1.30e-01	100.00	1.26e-01	100.00
k2	H + H	H ₂	-432.06	cm ³ molecules ⁻¹ s ⁻¹	5.00e-23	100.00	2.02e-25	100.00
k3	C ₂ + R	C + C	602.8	s ⁻¹	2.43e-03	100.00	9.39e-03	100.00
k4	C + C	C ₂	-602.8	cm ³ molecules ⁻¹ s ⁻¹	1.95e-23	100.00	8.97e-25	100.00
k5	C ₃ + R	C + C ₂	716.85	s ⁻¹	3.61e-03	100.00	1.97e-02	100.00
k6	C + C ₂	C ₃	-716.85	cm ³ molecules ⁻¹ s ⁻¹	9.76e-24	100.00	6.75e-25	100.00
k7	C + C ₃	C ₂ + C ₂	114.05	cm ³ molecules ⁻¹ s ⁻¹	1.06e-25	100.00	2.49e-24	100.00
k8	O ₂ + R	O + O	493.68	s ⁻¹	6.42e-04	100.00	1.55e-02	100.00
k9	O + O	O ₂	-493.68	cm ³ molecules ⁻¹ s ⁻¹	2.17e-23	100.00	5.79e-25	100.00
k10	O ₃ + R	O + O ₂	102.44	s ⁻¹	2.14e-03	100.00	3.18e-02	100.00
k11	O + O ₂	O ₃	-102.44	cm ³ molecules ⁻¹ s ⁻¹	3.87e-23	100.00	7.08e-25	100.00
k12	O + O ₃	O ₂ + O ₂	-391.24	cm ³ molecules ⁻¹ s ⁻¹	4.41e-23	100.00	4.81e-24	100.00
k13	CH + R	H + C	334.6	s ⁻¹	2.93e-03	100.00	5.86e-03	100.00
k14	H + C	CH	-334.6	cm ³ molecules ⁻¹ s ⁻¹	3.58e-23	100.00	9.78e-25	100.00
k15	CH ₂ + R	H + CH	417.81	s ⁻¹	7.51e-02	36.26	5.55e-03	30.08
k16	H + CH	CH ₂	-417.81	cm ³ molecules ⁻¹ s ⁻¹	3.21e-23	99.29	2.70e-25	46.08
k17	CH ₃ + R	H + CH ₂	457.21	s ⁻¹	4.52e-04	15.74	2.54e-03	15.74
k18	H + CH ₂	CH ₃	-457.21	cm ³ molecules ⁻¹ s ⁻¹	6.87e-24	37.40	1.05e-24	73.17
k19	CH ₄ + R	H + CH ₃	432.45	s ⁻¹	6.09e-01	55.77	6.38e-03	86.99
k20	H + CH ₃	CH ₄	-432.45	cm ³ molecules ⁻¹ s ⁻¹	4.57e-23	99.78	5.97e-25	56.97
k21	C ₂ H ₃ + R	H + CHCH	143.65	s ⁻¹	3.36e-01	40.28	2.44e-02	49.19
k22	H + CHCH	C ₂ H ₃	-143.65	cm ³ molecules ⁻¹ s ⁻¹	6.34e-24	100.00	1.04e-24	100.00
k23	CH ₂ CH ₂ + R	H + C ₂ H ₃	456.4	s ⁻¹	1.90e-01	15.30	9.95e-03	13.47
k24	H + C ₂ H ₃	CH ₂ CH ₂	-456.4	cm ³ molecules ⁻¹ s ⁻¹	4.23e-23	45.92	6.29e-25	29.54
k25	C ₂ H ₅ + R	H + CH ₂ CH ₂	145.54	s ⁻¹	8.42e-01	46.90	2.94e-03	7.47
k26	H + CH ₂ CH ₂	C ₂ H ₅	-145.54	cm ³ molecules ⁻¹ s ⁻¹	8.89e-24	98.85	5.16e-25	82.17
k27	CH ₃ CH ₃ + R	H + C ₂ H ₅	415.8	s ⁻¹	1.53e-03	0.14	2.49e-03	4.83

k28	H + C2H5	CH3CH3	-415.8	cm ³ molecules ⁻¹ s ⁻¹	2.09e-23	29.86	1.02e-24	22.15
k29	C3H4 + R	H + C3H3	377.41	s ⁻¹	7.04e-01	44.35	5.68e-03	15.66
k30	H + C3H3	C3H4	- 377.41	cm ³ molecules ⁻¹ s ⁻¹	4.66e-23	59.19	1.19e-24	36.68
k31	C3H5 + R	H + C3H4	228.75	s ⁻¹	1.37e-03	0.29	4.53e-03	14.40
k32	H + C3H4	C3H5	- 228.75	cm ³ molecules ⁻¹ s ⁻¹	3.81e-23	87.10	1.30e-24	58.01
k33	CH2 + R	H2 + C	320.35	s ⁻¹	1.32e-01	63.74	1.29e-02	69.92
k34	H2 + C	CH2	- 320.35	cm ³ molecules ⁻¹ s ⁻¹	1.34e-25	40.73	1.85e-24	35.85
k35	CH3 + R	H2 + CH	442.96	s ⁻¹	2.42e-03	84.26	1.36e-02	84.26
k36	CH4 + R	H2 + CH2	457.6	s ⁻¹	4.83e-01	44.23	9.54e-04	13.01
k37	CHCH + R	H2 + C2	591.12	s ⁻¹	2.99e-01	99.54	1.26e-02	28.44
k38	CH2CH2 + R	H2 + CHCH	167.99	s ⁻¹	5.74e-01	46.23	3.13e-02	42.38
k39	C2H5 + R	H2 + C2H3	169.88	s ⁻¹	6.80e-01	37.87	1.95e-03	4.96
k40	CH3CH3 + R	H2 + CH2CH2	129.28	s ⁻¹	8.15e-01	76.99	6.19e-03	12.00
k41	C3H5 + R	H2 + C3H3	174.1	s ⁻¹	1.07e-01	22.99	7.32e-03	23.27
k42	CHCH + R	C + CH2	873.57	s ⁻¹	7.35e-04	0.24	1.31e-02	29.57
k43	C + CH2	CHCH	- 873.57	cm ³ molecules ⁻¹ s ⁻¹	3.18e-23	59.50	1.42e-24	31.30

Fonte: Autor, 2025.

Para continuar a analisar o restante das 1631 reações químicas acesse o link abaixo:

<https://tinyurl.com/bdemrx3n>