

RADIÓLISE DE AMINOÁCIDO SOB AÇÃO DE ÍONS PESADOS: IMPLICAÇÕES EM ASTROQUÍMICA E ASTROBIOLOGIA

RADIOLYSIS OF AMINOACID UNDER ACTION OF HEAVY IONS: IMPLICATIONS IN ASTROCHEMISTRY AND ASTROBIOLOGY

Williamary Portugal¹

Sergio Pilling²

Diana P. P. Andrade²

Philippe Boduch³

Hermann Rothard³

RESUMO: Neste trabalho, estudamos a estabilidade da molécula de glicina na sua forma zwitteriônica cristalina, conhecida como α -glycine ($^+NH_3CH_2COO^-$) a duas temperaturas (14 e 300 K), sob a ação de íons rápidos, simulando ambientes espaciais na presença de raios cósmicos pesados. Para tanto, a meia vida da glicina bombardeada no meio interestelar (nuvens densas) foi estimada, sendo 1.1×10^4 anos (300 K) e 1.6×10^3 anos (14 K). No sistema solar, os valores foram de 1.2×10^3 anos (300 K) e 2.8×10^3 anos (14 K). O estudo da estabilidade da glicina, nesses ambientes, traz à tona questões sobre o papel dessa molécula na química pré-biótica na Terra, para auxiliar nas descobertas sobre a origem da vida como a conhecemos.

Palavras-chave: astrobiologia; química pré-biótica; resistência à radiação; moléculas interestelares; glicina.

ABSTRACT: This work studied the stability of the glycine molecule in the crystalline zwitterion form, known as α -glycine ($^+NH_3CH_2COO^-$) at two temperatures (14 and 300 K), under action of heavy ions simulating special environments in the presence of the hard cosmic rays. The half-live of glycine in interstellar medium was estimated to be 1.1×10^4 years (300 K) and 1.6×10^3 years (14 K). In the Solar System, the values were 2.9×10^4 years (300 K) and 1.6×10^4 years (14 K). The study of the stability the glycine in these environments raises questions about the role of this specie in the pre-biotic chemistry to help discover the origin of life, as we know it.

Keywords: astrobiology; prebiotic chemistry; radiation resistance interstellar molecules; glycine.

¹ Doutoranda em Física e Astronomia na Universidade do Vale do Paraíba - Univap / IP&D. E-mail: williamary@uol.com.br.

² Docente da Univap / IP&D - Laboratório de Física e Astronomia. E-mail: sergiopilling@yahoo.com.br.

³ Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique CIMAP GANIL/CEA/CNRS/ENSICAEN/Université de Caen Basse-Normandie), França. E-mail: boduch@ganil.fr.

1. INTRODUÇÃO

Densas regiões do Meio Interestelar (MI), chamadas nuvens moleculares, são caracterizadas por temperaturas muito baixas, na ordem de 10-30 K e densidade em torno de $10^4 - 10^8$ partículas cm^{-3} . Devido à baixa temperatura, moléculas na fase gasosa são adsorvidas na superfície dos grãos de poeira, produzindo um manto rico de gelo com água e uma variedade de moléculas simples, como CO_2 , CO , CH_3OH e NH_3 (BOOGERT; EHRENFREUND, 2004).

Estudos em laboratórios têm mostrado que a fotólise e a radiólise de gelos análogos aos do espaço por partículas de alta energia vindas do sistema solar (SS) (ex.: raios cósmicos, radiação UV, raios X, elétrons e prótons) (SHEN *et al.*, 2004), podem produzir compostos orgânicos complexos e moléculas pré-bióticas, tais como aminoácidos e nucleobases (MUÑOZ *et al.*, 2002; KOBAYASHI *et al.*, 2008; PILLING *et al.*, 2009). A presença desses compostos pré-bióticos foi, também, observada em análises de laboratório de amostras de meteoritos, onde mais de 70 aminoácidos (dentre eles a glicina) foram identificados, como no caso do meteorito Murchison (CRONIN; PIZZARELLO, 1983; GLAVIN; DWORKIN, 2009; GLAVIN *et al.*, 2011). O entendimento sobre o comportamento da interação entre essas partículas de alta energia com as diversas superfícies espaciais (ex.: gelos interestelares, cometas, luas, meteoritos, asteroides) auxilia a compreensão do seu papel na evolução da química interestelar e pode trazer à tona informações sobre os primeiros passos para a origem da vida.

2. METODOLOGIA

Os experimentos ocorreram em uma câmara de aço inoxidável, sob condições de ultra-alto vácuo acoplada à linha experimental IRRSUD (IRRadiation SUD) do acelerador de íons pesados GANIL (Grand Accélérateur National d'Ions Lourds), em Caen, França. As amostras de cristais de α -glicina foram preparadas fora da câmara de vácuo, por gotejamento da solução aquosa da molécula (0.1 Molar) em um substrato de Csl. Os experimentos foram realizados em duas diferentes temperaturas: 14 e 300 K para simular ambientes, tais como grãos de poeira em nuvens moleculares densas, discos protoplanetários e cometas. A primeira amostra foi inserida na câmara e bombardeada a 300K. A segunda, foi inserida a 300 K e resfriada até 14 K, temperatura na qual ocorreu a segunda análise da amostra. As amostras foram irradiadas por íons de $^{58}\text{Ni}^{11+}$, com energia de 46 MeV e fluxo de 2×10^9 íons $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, até a fluência de 1×10^{13} íons cm^{-2} .

Os espectros de infravermelho da glicina antes e depois de diferentes fluências foram obtidos in-situ pelo espectrômetro infravermelho de Transformada de Fourier (FTIR) um Nicolet – Magma 550, com intervalo de número de onda de 4000 até 650 cm^{-1} e resolução de 1 cm^{-1} .

3. RESULTADOS

Os espectros IR, obtidos das amostras de α -glicina não irradiadas e irradiadas em diferentes fluências, são apresentados nas Figuras 1a e 1b, respectivamente, para a amostra a 14 e 300 K. Em ambas as Figuras, a amostra cristalina não irradiada é

representada pelo espectro superior. A seta próxima do pico em 1034 cm⁻¹ indica o modo vibracional de estiramento da ligação C-N na molécula de glicina, empregado para quantificar e estudar a estabilidade da amostra.

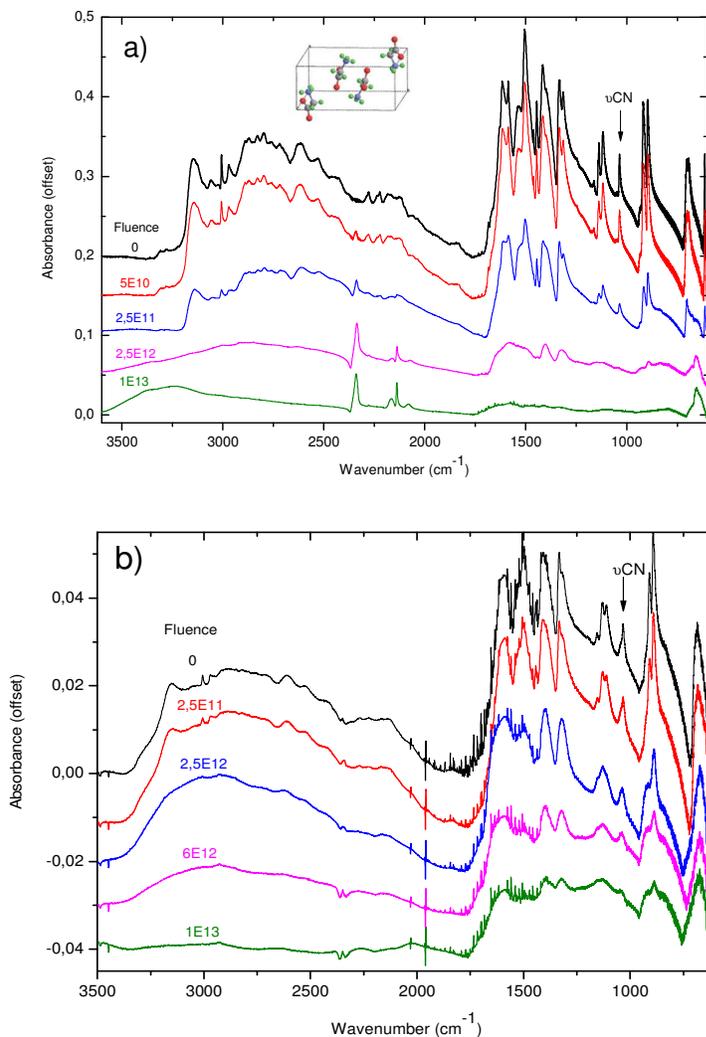


Figura 1 - Espectro infravermelho da α -glicina ($^+NH_3CH_2COO^-$) durante os experimentos em diferentes fluências de íons. a) amostra a 14 K; b) amostra a 300 K.

As seções de choque de dissociação da glicina a 14 e a 300 K, sob ação dos íons de Ni¹¹⁺, foram obtidas pela expressão

$$\ln\left(\frac{a}{a_0}\right) = \sigma_d \cdot F \quad [1]$$

onde a_0 e a são a absorvância integrada de um dado modo vibracional no início do experimento e a uma dada fluência,

respectivamente. A σ_d é a seção de choque de destruição em cm² e F é a fluência em íons cm⁻². Os valores, considerando a ligação C-N, foram estimados em 3.0×10^{-12} cm² e 1.3×10^{-13} , para as amostras a 14 e a 300 K, respectivamente. A partir das seções de choque de destruição (σ_d), determinadas neste trabalho, foi possível calcular as seções de choque de destruição da

molécula de glicina sob ação de todos os outros íons constituintes dos raios cósmicos em função da energia, representados pelos elementos da tabela periódica de maior abundância nos raios cósmicos ($12 \leq Z \leq 29$ além de H, He, O e C). Para tanto, utilizamos a expressão [3], onde as seções

de choque dependem do S_e (stopping power eletrônico).

$$\sigma_d = a S_e^n \quad [2]$$

Na expressão, a e n são valores encontrados pelo ajuste de curva, como mostrado na Figura 2.

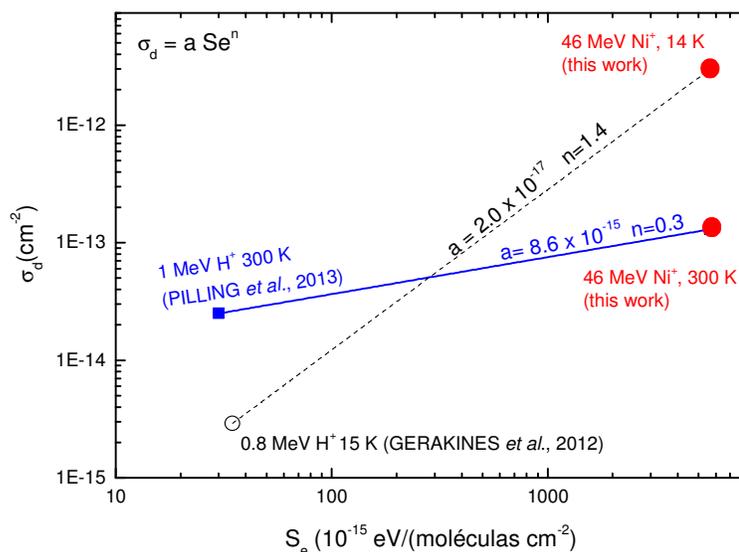


Figura 2 - Dependência da seção de choque de destruição da glicina em relação ao stopping power eletrônico nas duas temperaturas (14 e 300 K). Os círculos vermelhos representam os dados referentes ao íon $^{58}\text{Ni}^{11+}$ a 14 e 300 K utilizado nesse trabalho.

Para estimar a meia-vida ($\tau_{1/2}$) de cristais de α -glicina no MI e SS, pelo método de Andrade *et al.* (2013), utilizamos a equação

$$\tau = \frac{\ln(2)}{k} [\text{s}] \quad [3]$$

onde k (taxa de dissociação) é a soma $\sum \left(\int \Phi_z(E) \sigma_{d,z}(E) dE \right)$. Nessa soma, Φ_z é a densidade do fluxo estimado de raios cósmicos ($\Phi_{\text{HCR}}(E)$) entre E e $E + dE$ em íons $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} (\text{MeV/u})^{-1}$ e $\sigma_{d,z}$ a seção de choque de destruição em cm^2 , em função da energia para um dado íon z . A integração foi realizada na faixa total de energia estudada $\sim 0.1 - 1.5 \times 10^3$ MeV/u, sobre a área abaixo

de uma dada curva dos gráficos referentes à taxa de dissociação da glicina em função da energia no MI e SS. Maiores detalhes podem ser encontrados em Portugal (2013).

Finalmente, as meias vidas da molécula de glicina (τ) no MI e SS, a 14 e 300 K puderam ser estimadas para o alcance de energia de $\sim 0.1 - 1.5 \times 10^3$ MeV/u. No MI, os valores de tempo de meia vida foram de 1.1×10^4 anos (300 K) e 1.6×10^3 anos (14 K). No SS, esses valores foram de 1.2×10^3 anos (300 K) e 2.8×10^3 anos (14 K). Outros valores de meia vida foram estimados, levando em consideração o intervalo de energia de $\sim 0.1 - 10$ MeV/u e a ação apenas dos íons pesados ($12 \leq Z \leq 29$) (ver Tabela 1).

Tabela 1 - Meias vidas τ (em anos) da molécula da glicina no MI e SS, a 14 e 300 K exposta à irradiação dos raios cósmicos

	MI (nuvens densas)		SS	
	14K	300K	14K	300K
τ	1.6×10^3	1.1×10^4	2.8×10^3	1.2×10^3
τ'	1.8×10^3	2.7×10^4	2.8×10^3	1.2×10^3
τ_{HCR}	$\sim 1.6 \times 10^3$	2.6×10^4	2.9×10^5	3.8×10^6
τ'_{HCR}	1.8×10^3	3.7×10^4	2.9×10^5	3.8×10^6
τ / τ_{HCR}	~ 1.0	0.42	9.6×10^{-3}	3.2×10^{-4}

τ : Meia vida da glicina devido à interação de todos os íons ($12 \leq Z \leq 29$, H, He, C e O) no intervalo de energia de $\sim 0.1-1.5 \times 10^3$ MeV/u. τ' : Meia vida da glicina devido à interação de todos os íons ($12 \leq Z \leq 29$, H, He, C e O) no intervalo de energia de $\sim 0.1-10$ MeV/u. τ_{HCR} : Meia vida da glicina devido à interação dos íons pesados ($12 \leq Z \leq 29$) no intervalo de energia de $\sim 0.1-1.5 \times 10^3$ MeV/u. τ'_{HCR} : Meia vida da glicina devido à interação dos íons pesados ($12 \leq Z \leq 29$) no intervalo de energia de $\sim 0.1-10$ MeV/u.

4. CONCLUSÕES

Nossos principais resultados e conclusões foram os seguintes: as meias vidas da glicina, no MI, foram estimadas utilizando a metodologia descrita em Andrade *et al.* (2013), sendo: 1.1×10^4 anos (para a amostra a 300 K) e 1.6×10^3 anos (14 K). No SS, os valores foram 1.2×10^3 anos (300 K) e 2.8×10^3 anos (14 K). Pode-se observar que, no MI, a amostra estudada em temperatura mais alta tem meia vida maior. Já, no SS, em ambientes mais quentes e sob a ação de todos os íons constituintes dos raios cósmicos (incluindo os íons pesados ($12 \leq Z \leq 29$) e os íons de H, He, O e C), a meia vida da molécula é menor. Isso se deve ao fato de que no MI prevalece o efeito dos íons pesados sobre o conjunto total dos íons constituintes dos raios cósmicos, sendo a taxa de dissociação da glicina maior a 14 do que a 300 K. No SS, o efeito dos íons leves, especificamente do H e do He, oriundos principalmente do sol, torna-se importante. Além disso, a seção de choque da glicina

referente à ação do H e do He é maior em ambientes mais quentes do SS.

Com esses resultados, pode-se concluir que, para que a glicina tenha sobrevivido durante a formação do SS sob o bombardeamento constante dos raios cósmicos, a molécula deveria encontrar-se protegida por camadas de outros compostos ou de minerais, como, por exemplo, abaixo de cerca de 20 μm de material (no caso do bombardeio por íons de Ni a 46MeV). Isso poderia ocorrer com moléculas presentes no interior de cometas, asteroides ou, mesmo, de grãos interestelares de grandes dimensões. Essas moléculas protegidas da radiação teriam um tempo de meia vida maior do que aquelas diretamente expostas ao campo de radiação, possibilitando sua participação na química pré-biótica que culminou com a origem da vida em nosso planeta.

REFERÊNCIAS

ANDRADE, D. P. P. *et al.* Chemical

- Reactions induced in frozen formic acid by heavy ion cosmic rays. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, v. 430, p. 787-796, 2013.
- BOOGERT, A. C. A.; EHRENFREUND, P. Interstellar Ices. *Astrophysics of Dust. ASP Conference Series*, v. 309, p. 547, 2004.
- CRONIN, J. R.; PIZZARELLO, S. Amino acids in meteorites. *Adv. Space Res.* v. 3, n, 9, p. 5-18, 1983.
- GLAVIN, D. P.; DWORKIN, J. P. Enrichment of the amino acid L-isovaline by aqueous alteration on CI and CM meteorite parent bodies. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, v. 106, p.5487-5492, 2009.
- GLAVIN, D. P. *et al.* The effects of parent body processes on amino acids in carbonaceous chondrites. *Meteoritics and Planetary Science*, v. 45, p.1948-1972, 2011.
- KOBAYASHI, K. *et al.* Formation of amino acid precursors with large molecular weight in dense clouds and their relevance to origins of bio-homochirality. *Proc. IAU Symp.*, v. 251, p. 465, 2008.
- MUÑOZ CARO, G. M. *et al.* Amino acids from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogues. *Nature*, v. 416, p. 403-406, 2002.
- PILLING, S. *et al.* DNA Nucleobase Synthesis at Titan Atmosphere Analog by Soft X-rays. *J. Phys. Chem. A.* v. 113, p. 11161-11166, 2009.
- PORTUGAL, W. Radiólise da molécula de glicina empregando ions pesados em ambientes astrofísicos simulados: implicações em astroquímica e astrobiologia. 2013. Dissertação (Mestrado) Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, 2013.
- SHEN *et al.* 2004. Cosmic ray induced explosive chemical desorption in dense clouds. *Astron. astrophys.*, v. 415, p. 203-215, 2004.