

## FOTÓLISE DE GELO DE ÁGUA POR RAIOS-X MOLES E A PRODUÇÃO DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> DURANTE AS FASES DE IRRADIAÇÃO E AQUECIMENTO

### PHOTOLYSIS OF ASTROPHYSICAL WATER ICE BY SOFT X-RAYS AND THE PRODUCTION OF H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> DURING THE PHASES OF IRRADIATION AND HEATING

Sergio Pilling<sup>1</sup>  
Rita de Cassia da Silva<sup>2</sup>

**Resumo:** Gelos astrofísicos ricos em H<sub>2</sub>O (água) estão sempre expostos a radiações ionizantes no espaço, assim como a eventuais mudanças de temperatura. Seus estudos em laboratório permitem compreender seus comportamentos e mudanças químicas, além de permitir a quantificação de parâmetros físico-químicos importantes do próprio gelo. No presente trabalho, uma amostra de gelo de água a 12 K foi irradiada por raios-X moles na linha de luz SGM do LNLS/CNPEM até atingir o equilíbrio químico, e em seguida, foi aquecida até 220 K. Utilizando espectroscopia infravermelha (IR), mapeamos a evolução química da amostra e quantificamos a produção do seu principal produto, a molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. O estudo tem implicações na química das regiões de formação estelar, bem como em regiões frias do sistema solar.

**Palavras-chave:** Gelos astrofísicos, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Espectroscopia IR, Fotólise, Raios X moles.

**Área do Conhecimento:** Astrofísica, Astroquímica.

**Abstract:** Astrophysical water-rich ices are always exposed to ionizing radiation in space, as well as, are exposed to eventual temperature changes. In the laboratory, the studies of such ices allow us to understand their behavior and chemical changes, allowing also the quantification of important physicochemical parameters of the ice. In the present work, a sample of water ice at 12 K was irradiated by soft X-rays in the SGM beamline of LNLS/CNPEM until reaching chemical equilibrium, and then it was heated up to 220 K. Using infrared spectroscopy (IR), we mapped the chemical evolution of the sample and quantified the production of its main product, the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> molecule. The study has implications for the chemistry of star-forming regions as well as cold regions of the solar system.

**Key words:** Astrophysical ice, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, IR spectroscopy, Photolysis, Soft X-rays.

**Data de submissão:** 03.06.2022

**Data de aprovação:** 07.11.2022

**Identificação e disponibilidade:**

(<https://revista.univap.br/index.php/revistaunivap/article/view/4386>,  
<http://dx.doi.org/10.18066/revistaunivap.v29i61.4386>).

<sup>1</sup> Coordenador do Laboratório de Astroquímica e Astrobiologia (LASA) da Universidade do Vale do Paraíba - Univap. E-mail: sergiopilling@yahoo.com.br.

<sup>2</sup> Universidade do Vale do Paraíba. E-mail: ritaalves16.ra@gmail.com.

## 1 INTRODUÇÃO

Dentre as espécies químicas já identificadas no espaço, a molécula de água é uma das mais abundantes (ex. Gibb et al., 2004; Boogert et al., 2000), principalmente na forma condensada, nos chamados gelos astrofísicos. O estudo do comportamento de gelos astrofísicos ricos em água mostra-se valioso, pois consegue mensurar a influência dela, nas mais diversas situações, principalmente quando em gelos compostos por misturas de água com outra espécie química, como, por exemplo, o ácido fórmico, o metanol, a amônia, entre outros.

Gelos ricos em água têm sido estudados em laboratório, na presença de agentes ionizantes, por diferentes autores (ex. Moore & Hudson, 2000; Cooper et al., 2006; Loeffler et al. 2006; Pilling et al 2010a 2010b, Pilling & Bergantini 2015. Zheng et al. 2006a, 2006b, Kulikov et al. 2019) embora a literatura correlata na área utilizando raios-X seja ainda escassa (ex. Munoz Caro et al. 2019). Nesse trabalho apresentamos os resultados da irradiação de um gelo de H<sub>2</sub>O puro a temperatura de 12 K irradiado por raios-X moles e comparamos os resultados com outros experimentos da literatura. Nesses trabalhos, a molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é uma das espécies produzidas pelo processamento energético da amostra.

A presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no espaço tem sido reportada já alguns anos na literatura tanto na forma gasosa, como, por exemplo, na atmosfera de Marte (Clancy et al., 2004; Encrenaz et al., 2004) e no próprio meio interestelar (Bergman et al., 2011; Blake et al., 1987) quanto na forma condensada, como na superfície da lua Europa (Carlson et al., 1999) e em gelos na vizinhança de protoestrelas e em nuvens moleculares frias (ex. Tielens & Hagen, 1982; Boudin et al., 1998; Boogert et al., 2000; Smith et al., 2011; Du et al., 2012;)

Segundo Loeffler et al. (2006), espécies químicas produzidas em gelos astrofísicos, ricos em água, são formadas em etapas reacionais que ocorrem simultaneamente na presença da radiação ionizante e são de considerável interesse para a astrofísica. Além disso, no caso dos gelos de água, são produzidos muitos agentes oxidantes (envolvendo hidroxilas e peróxidos) e espécies altamente reativas, sendo interessantes fontes de energia química no espaço.

## 2 METODOLOGIA

Para simular os efeitos do processamento de um gelo de H<sub>2</sub>O na presença de raios-X moles realizamos experimentos utilizando a câmara experimental de ultra alto vácuo, STARK, do Laboratório de Astroquímica e Astrobiologia da Univap (LASA/UNIVAP), a qual foi acoplada a linhas de Luz (SGM) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), em Campinas, SP. A pressão base dentro da câmara experimental durante as medidas foi de  $3 \times 10^{-8}$  mbar. A amostra de H<sub>2</sub>O foi depositada de forma lenta e controlada por intermédio de uma agulha, no interior da câmara, na forma de vapor sobre uma superfície de ZnSe (transparente ao IR) mantida a uma temperatura de 12 K produzindo um gelo fino (com densidade de coluna de  $2.2 \times 10^{18}$  moléculas cm<sup>-2</sup> e espessura de ~0,7 µm). Cabe salientar que o substrato inerte de ZnSe foi escolhido por ser um material não higroscópico e não afetar a produção do filme de H<sub>2</sub>O. Detalhes sobre a determinação da espessura, obtida a partir da medição do sinal da amostra no infravermelho (IR), pode ser obtido em Pilling e Bergantini (2015). No presente experimento foi assumida a densidade típica de gelo de água (~ 1 g cm<sup>-3</sup>).

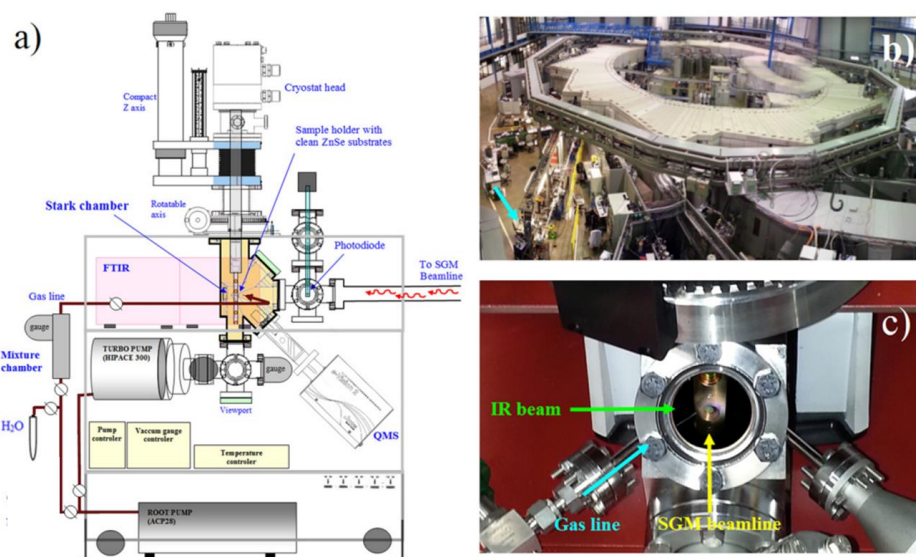
Em seguida, após uma caracterização inicial da amostra utilizando espectroscopia infravermelha, a amostra foi exposta à radiação ionizante na faixa do ultravioleta e raios X moles (6 a 2000 eV), por diferentes tempos de exposição. O fluxo médio de fótons empregado foi de  $1,0 \times 10^{14}$  fótons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  ( $= 7,0 \times 10^4$  erg  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ). A escolha desse tipo de radiação de banda larga foi feita para simular de forma mais realista a radiação espacial que interage com os gelos astrofísicos. Os tempos de exposição foram de 0, 1, 5, 10, 25, 50 e 140 minutos, cada qual seguido da caracterização da amostra. A fluência final do experimento foi de  $8,4 \times 10^{17}$  fótons  $\text{cm}^{-2}$ . Após 140 minutos de irradiação, a amostra de gelo foi aquecida lentamente ( $2 \text{ K minuto}^{-1}$ ) até a temperatura máxima de 220 K com as mudanças no espectro IR sendo quantificadas.

As mudanças químicas devido à irradiação e ao aquecimento foram monitoradas por espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), através da obtenção de espectros com resolução de  $2 \text{ cm}^{-1}$  e intervalo espectral de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  a  $600 \text{ cm}^{-1}$ . Mais detalhes sobre a instrumentação e metodologia podem ser obtidos em (Pilling & Bergantini, 2015; Pilling et al., 2019). Segundo esses autores, a produção de elétrons secundários dentro da amostra devido à ionização provocada por raios X tem papel essencial na condução das mudanças químicas observadas no espectro IR. A Figura 1 mostra o diagrama experimental do aparato instrumental utilizado e algumas fotografias da montagem experimental (adaptado de Pilling & Bergantini, 2015).

### 3 RESULTADOS

A partir da análise do espectro IR da amostra irradiada, identificamos bandas associadas tanto às moléculas de água (presentes também antes da irradiação), quanto de bandas novas que surgiram após a irradiação, indicando a presença de novas espécies. As bandas observadas da molécula de água ocorreram nos seguintes números de onda:  $3264 \text{ cm}^{-1}$  ( $V_{\text{stretching O-H}}$ ),  $1660 \text{ cm}^{-1}$  ( $V_{\text{bending}}$ ) e  $776 \text{ cm}^{-1}$  ( $V_{\text{libration}}$ ). Após a irradiação, observamos o surgimento das bandas nas posições de  $2850$  e  $1390 \text{ cm}^{-1}$ , atribuídas a modos vibracionais da molécula de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) que se formou devido a irradiação. Essa espécie também tem sido identificada em experimentos de irradiação de gelos ricos em  $\text{H}_2\text{O}$  com outros agentes ionizantes (ex. Zheng et al., 2006a; 2006b, Cooper et al., 2006; Loeffler et al. 2006, Pilling & Bergantini 2015, Pilling et al., 2010a; 2010b). De acordo com Loeffler et al. (2006) e Zheng et al. (2006a), algumas das principais rotas reacionais em gelos de água expostos à radiação ionizante seriam:  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH}$ ,  $2 \text{ OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ . Adicionalmente, segundo Du et al. (2012), o radical  $\text{O}_2\text{H}$  também poderia estar envolvido na formação de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . O entendimento das rotas de formação dessa espécie nesse gelo irradiado por raios-X será abordado em uma publicação futura utilizando o programa PROCODA (Pilling et al. 2022).

Figura 1 - a) Diagrama do aparato instrumental utilizado (câmara STARK), b) Fotografia da montagem da câmara STARK (seta) na linha SGM do LNLS/CNPEM. c) Interior da câmara experimental com gelo de H<sub>2</sub>O durante a irradiação com raios X.



Fonte: Adaptado de Pilling & Bergantini (2015).

Na Figura 2 mostramos os principais resultados do processamento do gelo de H<sub>2</sub>O por raios X moles numa temperatura de 12 K. O painel a apresenta a evolução do espectro IR do gelo irradiado em diferentes tempos de irradiação (descrito aqui em termos das diferentes fluências de radiação). As figuras em destaque mostram a evolução das bandas no IR da molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produzida no experimento. A banda marcada com asterisco indica a presença leve de gás-residual contaminante CO<sub>2</sub>. Nos painéis b e c, apresentamos a variação das bandas no IR da molécula de H<sub>2</sub>O em função da fluência (destruição de H<sub>2</sub>O) e a variação das bandas no IR da molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em função da fluência (produção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), respectivamente.

A partir da evolução das áreas das bandas no espectro IR determinamos a seção de choque efetiva de destruição ( $\sigma_d$ ) para molécula de H<sub>2</sub>O e a seções de choque efetiva de formação ( $\sigma_f$ ) para molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> determinadas nesse experimento. Esses parâmetros foram determinados utilizando a expressão abaixo

$$S(F) - S_0 = S_\infty \times [1 - \text{EXP}(\sigma_{d,f} \times F)] \quad [\text{cm}^{-1}] \quad (1)$$

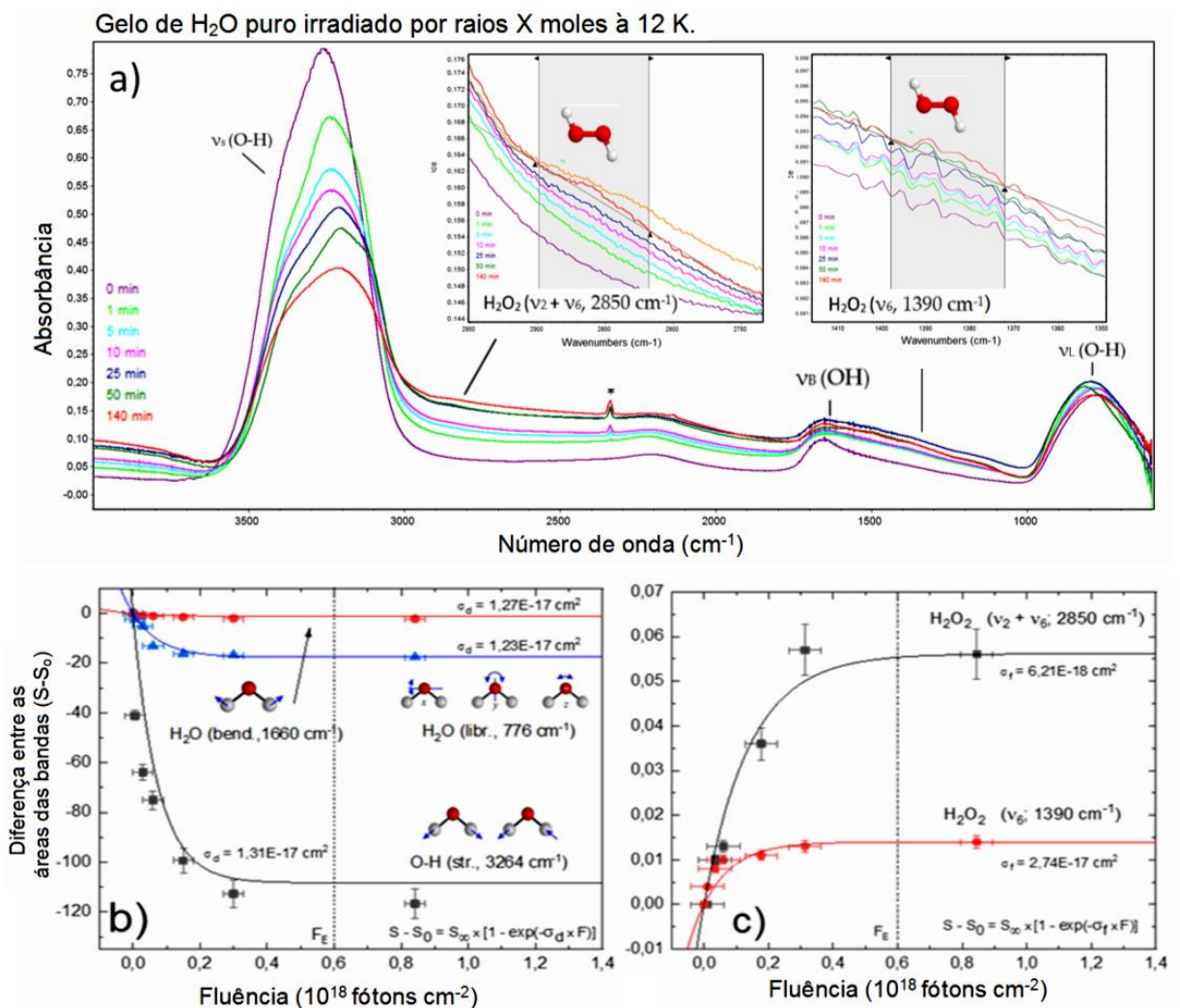
onde  $S(F)$  e  $S_0$  são as áreas da banda no IR da molécula estudada, numa dada fluência de radiação  $F$ , no início do experimento, respectivamente;  $S_\infty$  é representa diferenças entre as áreas da banda no início e numa fluência muito grande (chamada de fluência terminal) e, pode assumir valores positivos ou negativos dependendo se consideramos formação ou destruição;  $\sigma_{d,f}$  corresponde aos valores das seções de choque efetiva de destruição ou formação e destruição (dependendo do caso), para a dada banda no IR. Maiores detalhes sobre essa metodologia podem ser vistos em (Pilling et al., 2015, 2019).

Na Tabela 1 listamos os valores da seção de choque efetiva que determinamos nesse trabalho. Cabe salientar que adotamos o valor médio entre as diferentes bandas medidas de cada molécula como o valor canônico para as espécies estudadas, sendo assim, a seção de choque efetiva de destruição ( $\sigma_d$ ) para molécula de H<sub>2</sub>O foi de

$1,3 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$  e a seção de choque efetiva de formação ( $\sigma_f$ ) para molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi de  $6,5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ .

Cabe salientar que a própria temperatura do gelo durante a irradiação influencia na modificação química da amostra. Por exemplo, ZENG et al. (2006b) mostrou que a produção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em gelo de água cristalino irradiado por elétrons é influenciada pela temperatura do gelo, indicando que em gelos mais quentes (ex. 90 K) sua produção é prejudicada quando comparada com gelos de água mais frios (ex. 12 K).

Figura 2 - a) Espectro infravermelho (IR) de gelo de água a 12 K irradiado com raios X em diferentes tempos de irradiação. As figuras em destaque mostram a evolução das bandas no IR da molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$  produzida no experimento. A banda marcada com \* indica a presença leve de gás-residual contaminante  $\text{CO}_2$ . b) Variação das bandas no IR da molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  em função da fluência de radiação (destruição de  $\text{H}_2\text{O}$ ). c) Variação das bandas no IR da molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em função da fluência de radiação (produção de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).



Fonte: Os autores.

Recentemente, Kulikov et al. (2019), realizando experimentos de irradiação de gelos de água por fótons UV, além de observar também esse fenômeno de decréscimo de produção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com o aumento da temperatura do gelo, observou que formação dessa espécie cessa nos gelos irradiados a temperaturas acima de 60 K. O autor pontua, entretanto, que a presença de outras espécies no gelo, como, por exemplo,

O<sub>2</sub>, poderiam favorecer a formação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tanto em gelos a baixa temperatura quanto em temperaturas acima de 60 K (até ~120 K). No presente experimento, acreditamos que moléculas de O<sub>2</sub> eventualmente formadas no gelo devido à presença de raios X estariam auxiliando na formação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tanto na fase de irradiação quanto na fase de aquecimento (que veremos adiante).

Tabela 1 - Seção de choque efetiva de destruição ( $\sigma_d$ ) para molécula de H<sub>2</sub>O e a seção de choque efetiva de formação ( $\sigma_f$ ) para molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> determinadas nesse experimento.

Molécula (modo de vibração)	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	$\sigma_d$ (cm <sup>2</sup> )	$\sigma_f$ (cm <sup>2</sup> )
H <sub>2</sub> O (V <sub>stretching</sub> (O–H))	3264	1,3x10 <sup>-17</sup>	-
H <sub>2</sub> O (V <sub>bending</sub> )	1660	1,3x10 <sup>-17</sup>	-
H <sub>2</sub> O (V <sub>libration</sub> )	776	1,2x10 <sup>-17</sup>	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (V <sub>2</sub> + V <sub>6</sub> )	2850	-	6,2x10 <sup>-18</sup>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (V <sub>6</sub> )	1390	-	6,8 x10 <sup>-18</sup>

Fonte: Os autores.

## A fase de equilíbrio químico

O equilíbrio químico para um determinado mecanismo reacional é a situação em que a proporção da formação dos produtos e o consumo dos reagentes se mantêm constantes ao longo do tempo (ver detalhes em Rachid et al., 2017; Vasconcelos et al., 2017; Pilling et al., 2019). Para reações químicas reversíveis, a velocidade de formação dos produtos iguala-se a velocidade de consumo dos reagentes, ou seja, as reações direta e inversa ocorrem simultaneamente, sem que as concentrações das espécies continuem a variar apreciavelmente. Nas figuras 2b e 2c observamos uma linha vertical pontilhada que indica a fluência de equilíbrio químico ( $F_E$ ) do sistema, ou seja, a fluência na qual o equilíbrio químico é atingido. Nesse experimento estimamos um valor de  $F_E \sim 0,6 \times 10^{18}$  fótons cm<sup>-2</sup>.

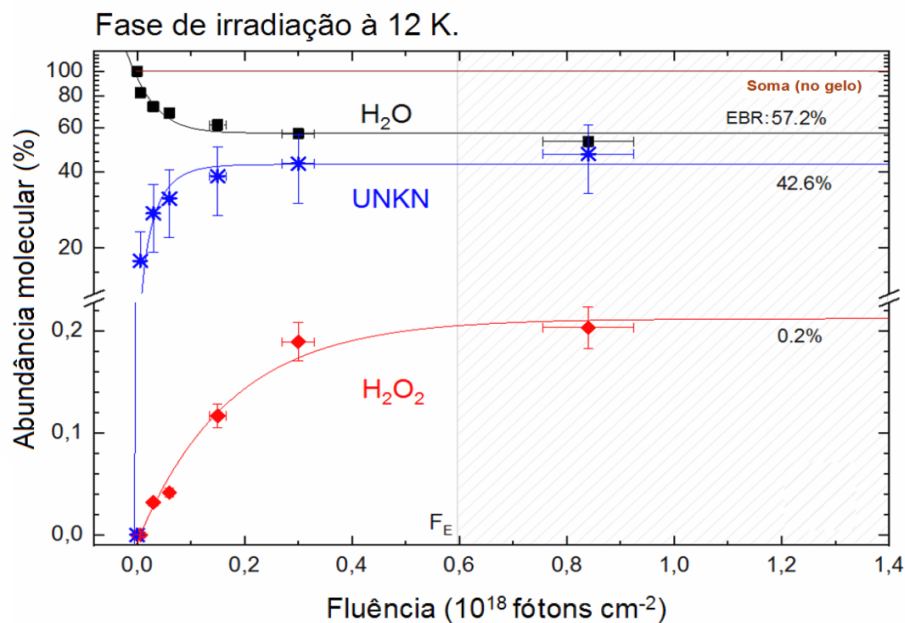
Na Figura 3 observamos evolução da abundância molecular no gelo (em percentual) para cada uma das espécies identificadas no experimento, em função da fluência, até se atingir a  $F_E$ . As espécies supostamente presentes, mas não-observadas ou desconhecidas no espectro IR (cuja soma das massas foi identificada por UNKN nessa figura) representam a espécies químicas produzidas paralelamente ao mecanismo principal de produção da molécula observada de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que não foram detectadas pela técnica espectroscópica utilizada. A estimativa da abundância dessas espécies não-observadas é feita baseada na conservação de massa do sistema, utilizando os valores da massa inicial do sistema e das massas das espécies observadas no gelo e na massa dessorvida do sistema, cuja dessorção estimada foi de 0,4 moléculas por fótons (ver detalhes em Pilling & Bergantini 2015; Freitas & Pilling 2020, Pilling et al., 2019). Espécies como o radical hidroxila (OH), o hidrogênio e oxigênio tanto atômico quanto molecular poderiam estar dentro desse grupo de espécies desconhecidas no espectro IR da amostra.

A utilização do programa PROCODA (Pilling et al., 2022) irá ajudar na identificação e quantificação essas espécies não-observadas na amostra congelada irradiada e será o foco de um trabalho futuro. Os valores de abundância molecular em percentual no equilíbrio químico também são conhecidos como EBR (*equilibrium*



*branching ratio*). Nesse trabalho determinamos os valores de EBR para a  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 57,2% e 0,2%, respectivamente.

Figura 3 - Evolução da abundância molecular para cada uma das espécies identificadas no experimento, em função da fluência, até se atingir a fluência de equilíbrio ( $F_E$ ).

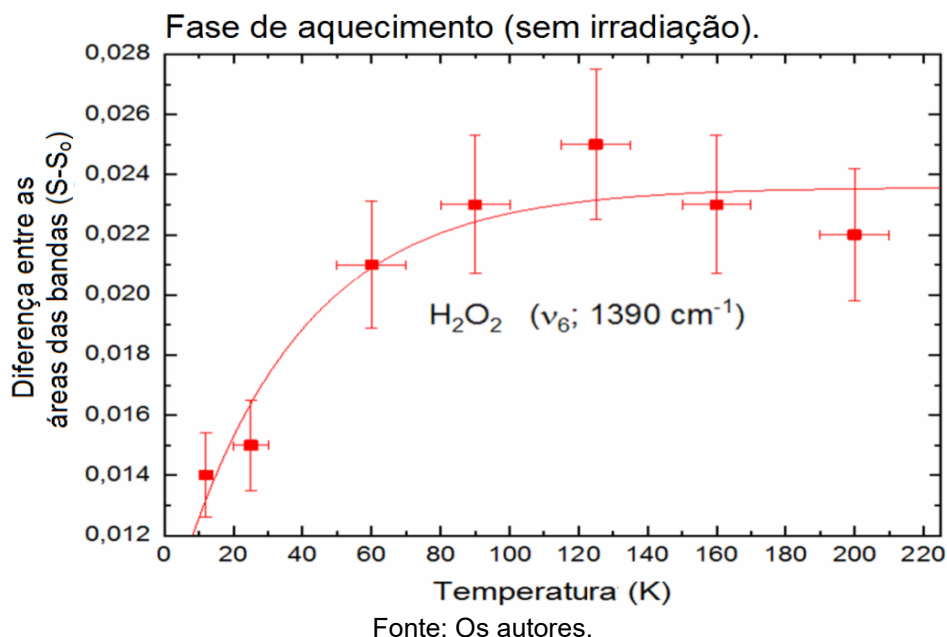


### Produção de $\text{H}_2\text{O}_2$ extra durante aquecimento

Após a irradiação da amostra de gelo de água, foi realizado um processo de aquecimento gradativo ( $2 \text{ K min}^{-1}$ ) até a temperatura ambiente. Tal como na irradiação, a evolução química da amostra foi acompanhada, por meio da espectroscopia IR obtida a diferentes temperaturas. Durante essa etapa de aquecimento, foi possível observar que, a banda de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $1390 \text{ cm}^{-1}$  apresentou um aumento considerável, indicando assim uma produção extra de peróxido de hidrogênio nesse processo.

Na Figura 4 é possível observar a evolução da área da banda a banda de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $1390 \text{ cm}^{-1}$  durante o aquecimento. Esse tipo de produção extra de  $\text{H}_2\text{O}_2$  durante aquecimento também foi observada em um experimento de irradiação de  $\text{H}_2\text{O}$  à 12 K com elétrons de energia de 5 keV e corrente de 10000nA (ver tabela 6 de Zheng et al., 2006a). Segundo os autores, uma vez que as taxas de reações químicas e os coeficientes de difusão dependem fortemente da temperatura do meio espera-se que a temperatura de diferentes regiões do espaço influencie fortemente no processamento dos gelos astrofísicos. Os autores pontuam ainda que o radical hidroxila e possivelmente átomos de oxigênio estariam envolvidos na formação de peróxido de hidrogênio tanto no gelo irradiado a baixas temperaturas (12 K) quanto em mecanismos controlados por difusão na fase de aquecimento da amostra irradiada.

Figura 4 – Evolução da área da banda do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em 1390 cm<sup>-1</sup> durante o aquecimento lento da amostra de gelo de água (pós-irradiação).



Na Figura 4, nota-se ainda que a produção de peróxido de hidrogênio é maximizada em torno de 135 K. Para temperaturas acima desse valor, observa-se que a área da banda começa a diminuir. Com o aumento de temperatura a um aumento de energia extra ao sistema, o que, conseqüentemente, aumenta a vibração das moléculas envolvidas. Dessa forma, são ocupados novos níveis vibracionais das moléculas do sistema, o que permite a abertura de novos canais envolvendo rotas vibracionais de maior energia, favorecendo a produção do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. O aumento da temperatura também favorece a difusão de moléculas do gelo, aumentando o nível de interação entre moléculas reagentes e aumentando sua reatividade, novamente facilitando rotas de obtenção de produtos. A temperatura apresenta influência também na constante de velocidade das reações químicas, devido maior energia cinética das moléculas e o aumento das colisões efetivas entre elas conforme o aumento da temperatura, o que tende a deslocar as reações de modo a favorecerem a produção de novas espécies.

A emissão de raios-X é comum no espaço, sendo presente em diversos tipos de objetos como, por exemplo, estrelas jovens (protoestrelas) e objetos compactos e mesmo estrelas como o Sol. Essa radiação frequentemente interage com mantos de gelos depositados sobre grãos de poeira, detritos planetários e outros corpos, promovendo mudanças químicas no gelo e a dessorção de espécies para fase gasosa. Conhecendo-se a fluência necessária para se atingir o equilíbrio químico, obtida a partir do experimento, podemos calcular a escala de tempo necessária para atingir o equilíbrio químico em ambientes espaciais diferentes (maiores detalhes em Pilling & Bergantini 2015; Carvalho & Pilling 2020a, 2020b).

## CONCLUSÃO

Nesse trabalho apresentamos resultados experimentais da irradiação de gelo de H<sub>2</sub>O puro, na temperatura de 12 K, na presença de radiação ionizante na faixa dos raios-X moles (6 a 2000 eV). Os experimentos foram realizados na linha de luz SGM



do LNILS/CNPEM utilizando uma câmara experimental do laboratório LASA/UNIVAP. A amostra foi caracterizada e monitorada por espectroscopia IR em diferentes doses de radiação. As principais conclusões desse estudo foram:

I) Durante a irradiação de gelo de H<sub>2</sub>O puro por raios-X ocorre a formação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A seção de choque efetiva de destruição para molécula de H<sub>2</sub>O determinada foi de  $1,3 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$  e a seção de choque efetiva de formação determinada para molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi de  $6,5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ .

II) A fluência de equilíbrio observada no experimento foi de  $0,6 \times 10^{18}$  fótons  $\text{cm}^{-2}$  e as abundâncias da H<sub>2</sub>O e do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na fase de equilíbrio químico foram 57,2% e 0,2%, respectivamente. A dessorção das espécies do gelo para fase gasosa devido à presença dos raios-X foi estimada ser aproximadamente 0,4 moléculas por fóton.

III) A presença de O<sub>2</sub> (observada em experimentos similares de irradiação de água; Zheng et al. 2006a, 2006b) parece favorecer a formação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, principalmente durante a fase de aquecimento após a irradiação. A abundância de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aumentou (quase dobrou de valor) durante a fase de aquecimento, atingindo um platô em torno de 135 K, indicando que certos caminhos reacionais no gelo para formação dessa espécie são bastante sensíveis à temperatura.

IV) Os resultados evidenciam ainda que a temperatura da amostra apresenta influência também na constante de velocidade das reações químicas (relacionada com as seções de choque de produção e/ou destruição), devido maior energia cinética das moléculas e o aumento das colisões efetivas entre elas conforme o aumento da temperatura, tendendo a deslocar as reações de modo a favorecerem a produção de novas espécies.

Estudos de gelos de água expostos à radiação ionizante são importantes, pois nos permitem entender melhor sobre a sobrevivência dessa espécie química no espaço e também sobre a produção de espécies filhas. Acreditamos que os resultados obtidos nesse trabalho contribuem para um melhor entendimento de regiões astrofísicas frias no espaço, em particular em superfícies frias ricas em gelo de água no sistema solar, como superfícies das luas Encelado e Europa e também de cometas.

## REFERÊNCIAS

- Bergman, P., Parise, B., Liseau, R., Larsson, B., Olofsson, H., Menten, K. M., & Güsten, R. (2011). Detection of interstellar hydrogen peroxide. *Astronomy & Astrophysics*, 531, L8.
- Blake, G. A., Sutton, E. C., Masson, C. R., & Phillips, T. G. (1987). Molecular abundances in OMC-1: The chemical composition of interstellar molecular clouds and the influence of massive star formation. *Astrophysical Journal*, 315(2), 621-645.
- Boogert, A., Tielens, A., Ceccarelli, C., Boonman, A., Van Dishoeck, E., Keane, J., DCB Whittet, & T. De Graauw. Infrared Observations of Hot Gas and Cold Ice toward the Low Mass Protostar Elias 29. *Astronomy and Astrophysics* (Berlin) 360(2), 683-698..
- Boudin, N., Schutte, W. A., & Greenberg, J. M. (1998). Constraints on the abundances of various molecules in interstellar ice: laboratory studies and astrophysical implications. *Astronomy and Astrophysics*, 331, 749-759.

- Carlson, R. W., Anderson, M. S., Johnson, R. E., Smythe, W. D., Hendrix, A. R., Barth, C. A., Soderblom, L. A., Hansen, G. B., Mccord, T. B., Dalton, J. B., Clark, R. N., Shirley, J. H., Ocampo, A. C. & Matson, D. L. (1999) Hydrogen peroxide on the surface of Europa. *Science*, 283(5410), 2062-2064.
- Carvalho, G. A. & Pilling, S. (2020a). X-ray photolysis of CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> ice: implications for the radiation effects of compact objects towards astrophysical ices. *MNRAS*, 498(1), 689-701.
- Carvalho, G. A. & Pilling, S. (2020b). Photolysis of CH<sub>3</sub>CN Ices by Soft X-rays: Implications for the Chemistry of Astrophysical Ices at the Surroundings of X-ray Sources. *The Journal of Physical Chemistry A*, 124(41), 8574-8584.
- Clancy, R. T., Sandor, B. J., & Moriarty-Schieven, G. H. (2004). A measurement of the 362 GHz absorption line of Mars atmospheric H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Icarus*, 168(1), 116-121.
- Cooper, P. D., Moore, M. H., & Hudson, R. L. (2006). Infrared detection of HO<sub>2</sub> and HO<sub>3</sub> radicals in water ice. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(26), 7985-7988.
- Du, F., Parise, B., & Bergman, P. (2012). Production of interstellar hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) on the surface of dust grains. *Astronomy & Astrophysics*, 538 A91.
- Encrenaz, T., Bézard, B., Greathouse, T., Richter, M., Lacy, J., Atreya, S., Wong, A. S., Lebonnois, S., Lefèvre, F & Forget, F. (2004). Hydrogen peroxide on Mars: evidence for spatial and seasonal variations. *Icarus*, 170(2), 424-429.
- Freitas, F. M. & Pilling, S. (2020). Laboratory investigation of X-ray photolysis of methanol ice and its implication on astrophysical environments. *Química Nova*, (43), 521-527.
- Gibb, E. L., Whittet, D. C. B., Boogert, A. C. A., & Tielens, A. G. G. M. (2004). Interstellar ice: the infrared space observatory legacy. *The astrophysical journal supplement series*, 151(1), 35.
- Kulikov, M. Y., Feigin, A. M., & Schrems, O. (2019). H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photoproduction inside H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>O: O<sub>2</sub> ices at 20–140 K. *Scientific reports*, 9(1), 1-9.
- Loeffler, M. J., Raut, U., Vidal, R. A., Baragiola, R. A., & Carlson, R. W. (2006). Synthesis of hydrogen peroxide in water ice by ion irradiation. *Icarus*, 180(1), 265-273.
- Moore, M. H. & Hudson, R. L. (2000). IR detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at 80 K in ion-irradiated laboratory ices relevant to Europa. *Icarus*, 145(1), 282-288.
- Munoz Caro, G. M., Ciaravella, A., Jiménez-Escobar, A., Cecchi-Pestellini, C., González-Díaz, C., & Chen, Y. J. (2019). X-ray versus ultraviolet irradiation of astrophysical ice analogs leading to formation of complex organic

- molecules. *ACS Earth and Space Chemistry*, 3(10), 2138-2157.
- Pilling, S., Duarte, E. S., Da Silveira, E. F., Balanzat, E., Rothard, H., Domaracka, A., & Boduch, P. (2010a). Radiolysis of ammonia-containing ices by energetic, heavy, and highly charged ions inside dense astrophysical environments. *Astronomy & Astrophysics*, 509, A87.
- Pilling, S., Duarte, E. S., Domaracka, A., Rothard, H., Boduch, P., & Da Silveira, E. F. (2010b). Radiolysis of H<sub>2</sub>O: CO<sub>2</sub> ices by heavy energetic cosmic ray analogs. *Astronomy & Astrophysics*, 523, A77.
- Pilling, S. & Bergantini, A. (2015). The effect of broadband soft X-rays in SO<sub>2</sub>-containing ices: implications on the photochemistry of ices toward young stellar objects. *The Astrophysical Journal*, 811(2), 151.
- Pilling, S., Rocha, W. R. M., Freitas, F. M., & Da Silva, P. A. (2019). Photochemistry and desorption induced by X-rays in water rich astrophysical ice analogs: implications for the moon Enceladus and other frozen space environments. *RSC Advances*, 9(49), 28823-28840.
- Pilling, S., Carvalho, G. A., & Rocha, W. R. (2022). Chemical Evolution of CO<sub>2</sub> Ices under Processing by Ionizing Radiation: Characterization of Nonobserved Species and Chemical Equilibrium Phase with the Employment of PROCODA Code. *The Astrophysical Journal*, 925(2), 147.
- Rachid, M. G., Faquine, K. & Pilling, S. (2017). Destruction of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> isomers in ice-phase by X-rays: Implication on the abundance of acetic acid and methyl formate in the interstellar medium. *Planetary and Space Science*, 149, 83-93.
- Smith, R. G., Charnley, S. B., Pendleton, Y. J., Wright, C. M., Maldoni, M. M., & Robinson, G. (2011). On the formation of interstellar water ice: constraints from a search for hydrogen peroxide ice in molecular clouds. *The Astrophysical Journal*, 743(2) 131.
- Tielens, A. G. G. M. & Hagen, W. (1982). Model calculations of the molecular composition of interstellar grain mantles. *Astronomy and Astrophysics*, 114, 245-260.
- Vasconcelos, F. de A. et al. (2017). Energetic processing of N<sub>2</sub>: CH<sub>4</sub> ices employing X-Rays and swift ions: implications for icy bodies in the outer solar system. *The Astrophysical Journal*, 850 (2), 174.
- Zheng, W., Jewitt, D., & Kaiser, R. I. (2006a). Formation of hydrogen, oxygen, and hydrogen peroxide in electron-irradiated crystalline water ice. *The Astrophysical Journal*, 639(1), 534.
- Zheng, W., Jewitt, D., & Kaiser, R. I. (2006b). Temperature dependence of the formation of hydrogen, oxygen, and hydrogen peroxide in electron-irradiated crystalline water ice. *The Astrophysical Journal*, 648(1), 753.

**AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem as agências de fomento FAPESP (#2009/18304-0), FINEP, CAPES e CNPQ (#PQ306145/2015-4; #PQ302985/2018-2) e a equipe do LNLS/CNPEM e FVE/UNIVAP pelo suporte durante os experimentos.