

Macromoléculas nos Cometas

Este artigo é o terceiro transferido da AIM Magazine, a revista da Associação Italiana de Ciência e Tecnologia das Macromoléculas (AIM) com a qual a ABPol assinou um acordo de intercâmbio em 2006.

Por que um artigo sobre astronomia e por que sempre por Cesare Guaita?Primeiramente porque o artigo publicado no nº3 de 2006 suscitou um grande interesse e também porque, como foi explicado naquela ocasião, outro motivo tem que ser buscado no fato que se fala de polímeros sintetizados no espaço sideral e o assunto é pertinente: não por tratar de macromoléculas estranhas mas de polímeros que têm uma importância tecnológica e que o homem chegou a polimerizar só durante a segunda guerra mundial, como é o caso do POM.

Que o assunto teria que ser desenvolvido por um astrônomo era previsível, mas desenvolvido por um cientista macromolecular com uma grande experiência astronômica, sobretudo relativa ao sistema solar e a conexa planetologia, o sucesso estaria garantido.De fato Cesare Guaita é um químico macromolecular que trabalha em pesquisa na Rhodia Engineering Plastics e normalmente se ocupa de macromoléculas lineares, mas trabalhou bastante na síntese de poliamidas 6 com estrutura “a estrela”. Signo do destino! Guaita é autor de muitas publicações sobre as poliamidas, mas ao mesmo tempo publicou vários artigos astronômicos; é presidente de uma das mais importantes associações astrófilas italianas e é também um conferencista muito ativo com mais de mil conferências no Planetário de Milão e em vários outros eventos científicos em 25 anos de atividade.

O ano passado publicou um livro “A procura da vida no sistema solar”, de quinhentas páginas com mais de mil deslumbrantes fotos.

Conhecendo a grande capacidade didática e de envolvimento desse autor – simplesmente entusiasmante nas suas Conferências de Planetologia – prever que um artigo sobre as macromoléculas no espaço poderia ser estimulante, mesmo na ausência da ênfase oratória, foi muito fácil e o resultado poderá ser constatado diretamente pelos leitores.

Sendo o artigo original publicado em 2002, pedimos ao autor que o atualizasse antes de publicar na nossa revista, colocando novas informações ou novas deduções e ele aceito a tarefa. Portanto os leitores brasileiros poderão aproveitar de algumas informações inéditas. A mais vai ser interessante descobrir que foi o próprio autor a sugerir uma teoria que pudesse explicar a presença do POM nos cometas e conecta-la com o oxido de carbono que se desenvolveu nas cicatrizes que se formaram na superfície de Júpiter quando vários fragmentos de um cometa – desagregado da própria gravidade de Júpiter – caíram sobre o maior planeta do sistema solar: uma aventura deslumbrante!

Durante a formação de cada novo sistema planetário, as mais de 100 moléculas orgânicas até hoje descobertas nos espaços interestelares, inevitavelmente se encontram nos objetos mais primitivos como asteróides e meteoritos e nos corpos constituídos de gelo como os cometas. Pelo contrário, os gélidos núcleos cometários são também ótimos suportes catalíticos para a transformação de moléculas orgânicas simples em substâncias cada vez mais complexas, seja de baixo como de alto peso molecular. Daqui nasceu a idéia de que os cometas contribuíram para enriquecer a Terra primordial de moléculas fundamentais para o desenvolvimento da vida.

Até a metade do século XX a pesquisa planetária (como, afinal, todos os outros ramos da Astronomia) foi um campo exclusivo dos físicos e dos matemáticos. Mas com a vinda da exploração aproximada dos planetas mesmo os geólogos e os químicos tornaram-se, com pleno direito, “colegas” dos astrônomos tradicionais. Além disso ainda, nos últimos 15 anos se abriu um setor novíssimo e apaixonante: aquele da química orgânica e macromolecular aplicadas ao estudo dos núcleos cometários.

Como uma reação orgânica dificilmente acontece ‘espontaneamente’, sobretudo em presença de uma baixa concentração de moléculas reagentes, até 50 anos antes se pensava que era extremamente improvável encontrar com-

postos orgânicos fora da Terra em ambiente não biológico. Pelo contrário, a exploração aproximada dos planetas e os estudos sobre o espaço interplanetário retrataram completamente essa opinião.

Numerosos hidrocarbonetos foram encontrados nas atmosferas reductoras (ou seja, ricas de hidrogênio, metano e amoníaco) dos planetas externos e de vários satélites deles. Sob este ponto de vista o caso de Titan, o maior dos satélites de Saturno, é verdadeiramente emblemático (ver o artigo “Polímeros no espaço sideral” em 2006 – nº3 dessa revista). Trata-se, de fato, de um corpo grande como a nossa Lua, mas embrulhado em uma densa atmosfera de nitrogênio e 5% de metano, que se apresenta opaca por causa de

uma suspensão de hidrocarbonetos de alto peso molecular, similares àqueles que se formaram sobre a Terra antes do nascimento da vida: foi cheia de entusiasmo, em Janeiro de 2005, a exploração aproximada desta espécie de 'Terra primordial' feita pela cápsula Huygens, liberada da sonda Cassini, depois de Julho 2004, essa última tinha sido o primeiro satélite de Saturno. Huygens, descendo sobre a superfície gelada de Titan (-190°C no solo!) não somente confirmou o acúmulo de escuras lamas poliméricas produzidas nas alturas pela foto-dissociação do metano, mas descobriu também que naquele lugar existiam rios e lagos como sobre a Terra. A única diferença se encontra no fato que o fluido envolvido não é a água mas o metano, cuja concentração (5%) lhe permite, nas mais frias regiões polares (- 200°C), se condensar em nuvens produzindo chuvas torrenciais. Um outro claro indício da presença de compostos carbonosos de alto peso molecular é a coloração escura da maioria dos corpos com a superfície gelada: entre eles colocam-se todos os principais satélites de Saturno, Urano e Netuno e sobretudo, os núcleos dos cometas. Muitos experimentos de laboratório confirmam essa interpretação: misturas geladas de água, metano, amoníaco e mesmo bióxido de carbono, submetidos a radiações cósmicas simuladas, produzem camadas orgânicas superficiais, tanto mais escuras, quanto mais prolongado for o experimento^[1]. Além disso, é preciso não esquecer que o material orgânico está presente mesmo nas amostras mais primitivas, e portanto menos evoluídas do Sistema Solar, como os meteoritos^[2]. Portanto, nas condrides carbonosas o conteúdo orgânico pode alcançar 6-8% (se fala então de condrides de classe C1, como o famoso meteorito de Orgueil): boa parte desse material carbonoso é insolúvel, portanto verossimilmente de alto peso molecular. Nesses casos uma pergunta é obrigatória: donde chegam o Carbono e seus mais simples compostos com Oxigênio, Hidrogênio, Nitrogênio presentes nas condrides carbonosas? Nos últimos 25 anos a resposta chegou a ser sempre mais evidente devido à descoberta – mediante investigações com o infravermelho e com as ondas rádio – que são mais de uma centena as moléculas orgânicas que disseminam as nuvens interestelares da nossa e das outras galáxias; aqui os grânulos de pó silícica conseguem absorver átomos individuais de C, H, N, O (de fato agem como autênticos sítios 'catalíticos'), que em um segundo momento, graças ao influxo da radiação ultravioleta, podem se conectar para gerar molé-

Condrides Carbonosas: *Constituem cerca de 6% dos meteoritos rochosos atualmente conhecidos. A palavra "condride" (inglês: chondrite) originou-se da presença das assim chamadas "condrides" (pequenas esferas de 1-10 mm de diâmetro formadas por um repentino – e ainda pouco compreendido – trauma térmico sofrido pelo material solar primordial). Deste ponto de vista a morfologia interna é semelhante aquela das condrides ordinárias (cerca de 80% dos meteoritos conhecidos). O fato que torna absolutamente peculiares as condrides carbonosas e que justifica a denominação é a presença de uma elevada quantidade (até 10%) de compostos a base de carbono. 30% desse material é de natureza monomérica e foi bem estudado (predominam aminoácidos e açúcares); ao contrário do restante 70%, que parece de natureza polimérica, as investigações químicas são ainda muito incertas. É também notável a presença de água e/ou compostos inorgânicos alterados da água. Por causa dessa peculiar natureza química as condrides carbonosas poderiam ser fragmentos de núcleos cometários ou de corpos da faixa dos asteróides mais externa (os chamados asteróides de classe C).*

culas que contêm até mesmo dezenas de átomos diferentes. É evidente que essas moléculas interestelares passariam a fazer parte de um eventual sistema planetário que nascesse nos arredores. Portanto, o material planetário que sofreu menos processos evolutivos – seja porque nunca se congelou em corpos maiores (é o caso das condrides carbonosas) ou porque se condensou nos gelidos espaços longe da estrela central (é o caso dos núcleos cometários) – conservará a maior parte das moléculas interestelares originárias e essas serão uma ótima base de partida para a produção de substâncias sempre mais complexas, estimulada, por exemplo, pela energia abundante da estrela central.

Depois dessas premissas não é difícil entender a importância que deve ser atribuída ao estudo da natureza química dos cometas: eles são aglomerados de material pré-solar originário, portanto rico de simples moléculas carbonosas do espaço interestelar (como as condrides carbonosas) e, além disso, a própria massa é constituída fundamentalmente de gelo aquoso a baixíssima

temperatura. Temos já acenado como o gelo pode ser um ótimo substrato catalítico para a formação de moléculas orgânicas complexas, mesmo saindo de compostos do carbono extremamente simples com CO₂ e CH₄: é lógico que se moléculas iniciais já possuem uma complexidade mínima (e essas são as substâncias que cada cometa absorve quando se forma no espaço interestelar), a síntese química cometária pode ser extremamente mais eficaz e rica de resultados.

Já foram encontradas pela análise espectroscópica umas cinqüenta moléculas orgânicas simples, ou fragmentos delas^[3], nas cabeleiras cometárias. Isso devido sobretudo a três cometas (Figura 1): o Halley, que a última vez voltou em 1986, o Hyakutake, 'fácil' de ser observado porque passou a somente 20 milhões de km da Terra em 1996 e o Hale-Bopp em 1997, que foi o mais estudado da história graças às gigantescas dimensões do seu núcleo.

Para os nossos intentos, todavia, vale a pena mencionar pelo menos um par de moléculas cometárias clássico: uma é o radical CN (nitril), típico de quase todos os cometas^[4] e particularmente importante porque é o principal sinal do início de qualquer atividade cometária (a sua revelação a 3883 Å com o *Multi Mirror Telescope*, permitiu a uma equipe da Universidade do Arizona anunciar, em 17 de Fevereiro de 1985, que o Halley iniciava naquele momento a sua atividade); a outra é o formaldeído descoberta pela primeira



Figura 1. Os três cometas mais importantes da história, antes da Borrelly: as fotos da parte superior, à esquerda o Halley (1986), o primeiro cometa do qual foi visto o núcleo (foto ESO e GIOTTO); no centro o Hyakutake (1996), o primeiro cometa pelo qual foram estudados em detalhe fenômenos de fissão e jatos ‘a fontanela’ emitidos inicialmente na direção solar; à direita o Hale Bopp (1997), o primeiro cometa pelo qual se encontrou uma clara conexão entre a atividade nuclear e a inclinação do eixo de rotação na direção do observador (shells) e/ou efeitos devido a estações (foto do autor). As fotos da parte inferior são relativas às zonas do núcleo dos correspondentes cometas.

vez num cometa (a IRAS em 1983) pelos dois italianos S. Ortolani e C. Cosmovici^[5].

Além das indicações espectroscópicas da Terra (portanto de longe), a natureza orgânica de um cometa foi pesquisada pela primeira vez ‘*in loco*’ só à noite entre 13 e 14 de Março de 1986: as análises efetuadas das sondas VEGA e GIOTTO sobre o núcleo do cometa Halley foram exaustivas e verdadeiramente apaixonantes para um químico. Infelizmente foram também análises episódicas, pois foram necessários mais de 15 anos para que esta experiência fosse repetida. O mérito deve ser atribuído a três missões espaciais: DEEP SPACE 1 (DS-1), DEEP IMPACT e STARDUST.

DS-1 era uma pequena sonda experimental que, em 22 de Setembro de 2001, conseguiu o ‘impossível’ intento de perscrutar de perto e analisar o núcleo da 19P/Borrelly, um cometa completamente diferente do Halley: o seu curto período (cerca de 7 anos comparado com os 76 do Halley) o transformou em um objeto muito mais desgaseificado e, verdadeiramente, ainda mais rico de matérias orgânicas. Foi mais tarde a vez da STARDUST, que em 2 de Janeiro de 2004, roçou a 250 km de distância, o núcleo do jovem cometa Wild 2, enviando-nos imagens impressionantes mas, sobretudo, recolhendo com uma raquete especial de alumínio cheia de aerogel (uma esponja de SiO₂ cujo volume é por 99% vazio), pelo menos 10.000 partículas cometárias que foram trazidas para a Terra em 15 de Janeiro de 2006. Afinal, em 4 de Julho de 2005, a sonda DEEP IMPACT conseguiu lançar um míssil de 400 kg contra o núcleo do ‘devil’ cometa Tempel 1, acordando-o do seu torpor e permitindo-lhe expelir para o exterior uma impressionante quantidade de gases e moléculas orgânicas escondidas no seu núcleo (Figura 2).

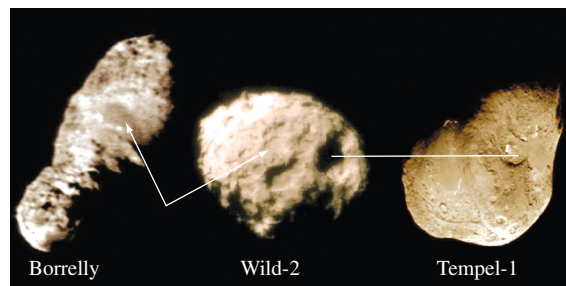


Figura 2. Os três núcleos cometários (em escala) explorados de perto depois do Halley. À esquerda o núcleo do cometa 19P/Borrelly (DS-1 de 2000 km em 22 de Setembro de 2001); ao centro o núcleo do Wild-2 (STARDUST de 250 km em 2 de Janeiro de 2004); à direita o núcleo do Tempel-1 (DEEP IMPACT de 500 km em 4 de Julho de 2005)

O ‘Mistério’ da Absorção IR de 3.4 μm

As sondas VEGA E GIOTTO levavam a bordo uma dezena de instrumentos analíticos. Dois deles, porém, foram os mais úteis: o espectrômetro de massa e o espectroscópio infravermelho.

Mediante espectrometria de massa foi possível analisar tanto o pó, como o gás neutro e ionizado. Do gás já ionizado ocupavam-se os instrumentos NMS (*Neutral Mass Spectrometer*) da GIOTTO e o ING (*Mass Spectrometer –* acrônimo russo) da VEGA, depois de uma preventiva ionização positiva.

Mais complicada (mas, do nosso ponto de vista, também mais interessante) foi a análise dos pós. Os instrumentos PIA (*Particulate Impact Analyzer*) da GIOTTO e PUMA (*Particulate Impact A* da VEGA eram praticamente ‘gêmeos’: cada partícula de pó incidia inicialmente sobre uma placa de platina, se vaporizava e se transformava em íons positivos antes de ser analisada.

À espectroscopia infravermelha se dedicaram sobretudo as sondas VEGA com dois instrumentos: o TKS (*Three Channel Spectrofotometer*) que, na realidade, trabalhava entre 0.12 e 1.9 μm e o IKS (*Infrared Spectrometer*) que executava exclusivamente no infravermelho médio entre 2.5 e 12 μm ^[6].

A região infra-vermelha mais interessante demonstrou logo ser aquela entre 3.2 e 3.7 μm . Entretanto, nos arredores de 3.6 μm , apareceu, de forma inconfundível, o pico do formaldeído. Mas a marca verdadeiramente peculiar era constituída do duplo pico de absorção no redor de 3.4 μm , acompanhado por uma outra absorção larga entre 6 e 8 μm . Um andamento análogo foi encontrado nos 54 espectros IR que a câmara MICAS a bordo da sonda DS-1 realizou em 22 de Setembro de 2001 sobre o núcleo do cometa Borrelly^[7]. Também os materiais expulsos do núcleo do Temple-1 por causa do trauma sofrido durante o impacto com o míssil, mostraram um impressionante aumento da absorção infravermelha a 3.4 μm : era a prova, muito importante, que os materiais poliméricos estão presentes também no coração dos cometas e não somente na camada superficial (Figuras 3 e 4).



Figura 3. 4 de Julho de 2005: o núcleo do cometa Tempel-1, 65 segundos depois que foi alvejado pelo míssil lançado da sonda DEEP IMPACT que gravou essa imagem de uma distância de 500 km

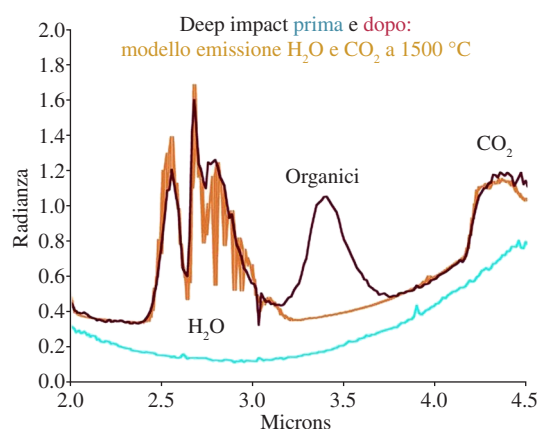


Figura 4. O espectro IR do material emitido do núcleo do cometa Tempel-1, ANTES (azul) e DEPOIS (vermelho) do impacto do míssil lançado da sonda DEEP IMPACT. Dá para ver que a maior modificação depois do impacto consiste na presença de um intenso pico infravermelho centrado a 3.4 μm .

À distancia de muitos anos, a individualização da verdadeira natureza química da substância (melhor ainda, das substâncias) envolvida torna-se difícil e é muito discutida (afinal qualquer substância orgânica constituída de longas cadeias de átomos de carbono apresenta picos análogos). Um indício importante, mesmo indireto, vem da análise da porção orgânica das condrides carbonosas do tipo C1: cerca de 70% é uma complicada mistura de *polímeros* insolúveis que (olha o caso!) apresenta também uma inconfundível absorção a 3.4 μm .

Portanto, é natural pensar que mesmo o material orgânico cometário seja de natureza polimérica (um polímero só, ou mais provavelmente, uma mistura de polímeros). Mas, mais uma vez ficamos na incerteza: de fato o número de po-

límeros conhecidos é grande demais para uma única identificação (na realidade, como veremos, um polímero bem definido foi descoberto no cometa de Halley, mas através de um caminho completamente diferente). Por acaso, mesmo por isso, nos meses sucessivos essa história tingiu-se de novas cores, algumas de extremo interesse e outras pelo menos paradoxais.

Foram F. Hoyle e C. Wickramasinghe que ataçaram as polêmicas atirando-se numa interpretação pelo menos desconcertante: a marca a 3.4 μm coincidia muito bem com aquela produzida pelas bactérias desidratadas a 60°C, portanto esta era a demonstração do fato de que no cometa Halley existiam materiais orgânicos de origem biológica!

Não é necessário dizer que as polêmicas que saíram foram muito acirradas. A primeira resposta chegou da parte de W. Chyba e C. Sagan: segundo os dois cientistas da Cornell University a absorção a 3.4 μm podia ser brilhantemente explicada considerando o fato de que uma mistura de gelo e metano (ou, ainda melhor, hidrocarbonetos superiores, considerando a escassez de metano encontrada no cometa de Halley) irradiada com prótons ou raios cósmicos produzia automaticamente um evidente resíduo orgânico polimérico. Mesmo se nos experimentos de laboratório o resíduo era escasso, não devia ser desse modo no ambiente cometário: um fluxo de partículas solares que dura 4.5 bilhões de anos, a energia desenvolvida do decaimento radioativo do alumínio 26 nos primeiros 10 milhões de anos e o aquecimento superficial até 70-80 °C durante as passagens pelo periélio (essas são as temperaturas medidas por Vega 1 na Halley e por DS-1 na Borrelly) são razões mais que válidas para postular uma eficientíssima síntese orgânica.

Como resposta a essa crítica, F. Hoyle e C. Wickramasinghe formularam uma segunda hipótese, desta vez baseada sobre observações experimentais concretas.

Segundo os dois astrofísicos (conhecidos no mundo inteiro como os principais autores da 'panspermia', ou seja, da idéia de que a vida sobre a Terra chegou do espaço) o material orgânico de alto peso molecular, responsável pela absorção a 3.4 μm , não é de origem cometária mas foi produzido *fora* do cometa, antes que ele se aglomerasse. De fato, existem indícios de que esse material esteja disperso, em grande quantidade, já nos espaços interestelares. A demonstração baseia-se sobre uma outra clamorosa observação, efetuada espectroscopicamente pelos autores sobre a emissora IRS 7, na direção do centro galáctico: nessa zona, rica de pó, foi medida uma clara absorção a 3.4 μm , demonstrando que boa parte daquele pó interestelar não era de natureza silícica, mas orgânica.

Que a composição do pó da Halley possuísse uma consistente componente orgânica (dizemos ao redor do 10%) não era indicado somente pela absorção a 3.4 μm , mas também pela análise dos espectros de massa que as sondas GIOTTO e VEGA conseguiram efetuar sobre centenas de grânulos *individuais* de pó (grânulos na sua maioria tão pequenos – massa média = 10^{-16} g – que podem garantir uma composição homogênea). Foi notável constatar que existiam três categorias principais de partículas: uns grânulos

tinham uma composição típica das condrites carbonosas pois apresentavam elementos silícicos (Na, Mg, Si, Fe) com uma boa quantidade de Carbono; outros grânulos tinham uma composição exclusivamente silícica; por fim, uma alta percentagem de grânulos constava como sendo totalmente de C, N, H e O, portanto tratava-se *integralmente* de material orgânico^[8].

Então, dirijamos nossa atenção para os assim ditos grânulos CHNO, porque são aqueles que mais nos interessam neste artigo. Nem todos esses grânulos eram iguais e homogêneos. Cerca de 30% continham efetivamente, tanto C como H, N e O; uma análise muito sofisticada dos fragmentos moleculares indicava, entre as moléculas presentes, uns aminoácidos ou precursores de aminoácidos (e isso certamente não deslumbra se consideramos a reatividade dos aldeídos cometários com uma outra molécula cometária típica como o HCN). Outros 30% de grânulos cometários continham somente C e H: não tem nenhuma dúvida que se trata de misturas de hidrocarbonetos insaturados e aromáticos. Outros 20% dos grânulos continham C, H e N: é a classe do HCN (cianeto de hidrogênio) e dos seus derivados, mas nos espectros de massa encontrar-se-ia também a presença de bases purínicas e pirimidínicas (!). Enfim, os 20% de partículas restantes continham C, H e O e o *responso* dos fragmentos moleculares indicava claramente as marcas do ácido fórmico, do ácido acético, do aldeído acético e do (já conhecido) formaldeído. Mas, além dessas moléculas simples, a verdadeira base dos grânulos CHO poderia ser outra. A descoberta, uma das mais notáveis de toda exploração cometária, é aquela da primeira substância polimérica achada fora da Terra^[9].

Desta vez, na base das descobertas estão as medidas do instrumento PICCA (*Positive Ions Cluster Composition Analyzer*) a bordo da Giotto. Este instrumento pode determinar massas moleculares, mesmo bastante altas, baseando-se nas medidas das energias das várias espécies iônicas presentes. Na Figura 5 está apresentada uma média entre os vários espectros de massa obtidos na cabeleira interna do Halley, entre 8200 e 12600 km do núcleo (os íons pesados

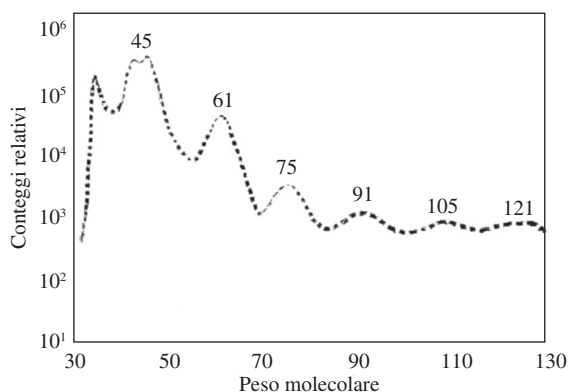


Figura 5. O espectro de massa que demonstra como o poli(óxido de metileno) está presente no pó da cabeleira interna do cometa de Halley. A análise foi executada em 14 de Março de 1986, pelo instrumento PICCA a bordo da sonda GIOTTO.

são muito menos ‘móveis’ que os leves e não se encontram além de 15000 km do núcleo). Como se pode notar, o posicionamento dos picos *não* é casual: os diferentes máximos são, de fato, distanciados alternativamente, sendo algumas vezes de 16, outras de 14 unidades de massa atômica. Além do mais, os fragmentos moleculares mais pesados (à direita) são proporcionalmente menos abundantes do que os mais leves (à esquerda). Pois bem, essas duas características são exatamente aquelas que temos que encontrar no caso de uma fragmentação de uma molécula muito longa, formada por muitas unidades iguais que se repetem com regularidade: ao final das contas, um polímero! A individualização desse polímero não é tão difícil: se trata do poli(óxido de metileno), um polímero que foi produzido industrialmente pela primeira vez nos EUA em 1942, mas que evidentemente, os cometas, ricos de formaldeído, aprenderam a sintetizar há alguns bilhões de anos...

Cromatografia a Gás ‘Natural’ de Material Orgânico Cometário

Um químico sabe muito bem que a análise de cromatografia a gás é uma das técnicas mais eficazes para a determinação qualitativa e quantitativa de moléculas orgânicas, mesmo muito complexas. Essa técnica, que prevê a vaporização térmica preventiva do material carbonoso em análise, pareceria inaplicável para corpos afastados e gélidos como os núcleos cometários. Ao contrário, em julho de 1994, um incrível evento natural providenciou ajuda para vencer todas as dificuldades ‘técnicas’ que já acenamos.

Estamos falando do famoso impacto do cometa Shoemaker-Levy 9 (SL9) com Júpiter: este cometa tem as dimensões do Halley e tendo passado – em 8 de Julho de 1992 – a somente 40.000 km de Júpiter, foi no início capturado em órbita jupiteriana e depois desagregado da gravidade do grande planeta em 21 fragmentos: dois anos mais tarde, na semana entre 16 e 22 de Julho de 1994, todos esses fragmentos precipitaram-se contra Júpiter, dando origem a um dos eventos mais acompanhados em toda a história da astronomia. Cada impacto produziu sobre Júpiter impressionantes cicatrizes escuras, do tamanho da Terra e de tal maneira incandescentes que todo o material cometário foi completamente volatilizado. Sobre cada um desses penachos de impacto foram feitas, da Terra, acuradas investigações espectroscópicas que forneceram inestimáveis informações, tanto sobre o cometa, como, de uma mais geral, sobre as propriedades da atmosfera de Júpiter (Figura 6).

Mesmo uma simples síntese dos principais resultados alcançados não seria apresentável nesse artigo. Porém, nos parece muito interessante acenar para a contribuição oferecida pelo autor desse artigo para a compreensão de alguns fenômenos químicos completamente novos e inesperados.

Primariamente temos que dizer que, entre as várias dezenas de moléculas reveladas em correspondência aos relativos pontos de impacto do cometa SL-9 com Júpiter, foi muito interessante a maciça presença de óxido de carbono, uma molécula de certa procedência cometária, pois é ins-

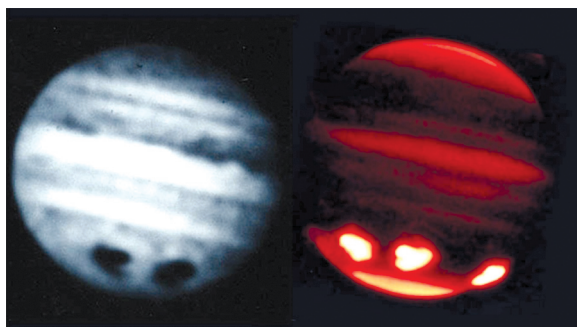


Figura 6. As cicatrizes dos impactos G e H do cometa SL9 contra Júpiter numa imagem óptica gravada pelo autor através do refletor Ruth de 1.4 metros de Merate (Itália) (esquerda) e numa imagem infravermelha gravada pelo telescópio IRTF da NASA numa montanha da Hawaii (direita)

tável numa atmosfera redutora como aquela de Júpiter. O óxido de carbono foi encontrado tanto no rádio, como no infravermelho, em correspondência da caída de fragmentos de dimensões grandes e pequenas. Em particular, o grupo de E. Lellouch pesquisou no rádio a 230 GHz com o radiotelescópio IRAM de 30 m do Pico Velata, descobrindo grandes quantidades de CO nos impactos maiores (G e H) e quantidades menores nos outros impactos^[10]. O grupo de R. Knacke trabalhou com o telescópio UKIRT das Hawaii, encontrando a emissão a 2.34 μm do CO altamente excitado termicamente (ler: $T > 10000 \text{ }^\circ\text{C}$!) no impacto R^[11].

O óxido de carbono é também a única molécula que, num cometa, pode estar presente em forma gasosa, mesmo à grandes distâncias (1 U.A. = 150.000.000 de km, o que vale dizer: a distância Terra-Sol). De fato, o óxido de carbono continua gasoso até -190°C (83°K), uma temperatura que um núcleo cometário normal (portanto tão escuro que mostra um albedo próximo a 0.04) alcança somente ao redor de 10 U.A.. Quando o SL-9 fragmentou-se, o CO era, portanto, a única espécie que podia e deveria ser detectada espectrometricamente. Na realidade, antes que o SL-9 se precipitasse sobre Júpiter *nenhum* tipo de emissão gasosa tinha sido revelado.

O CO foi procurado sem sucesso no rádio em vários períodos até pouco antes do impacto^[12].

Em Junho-Julho de 1994 ao NTT, não foram encontrados traços evidentes do CN^[13], que é considerada uma molécula tão característica que quase pode ser considerada como marca digital típica do início de qualquer atividade cometária. Sobretudo o SL-9 nunca mostrou traços, antes do impacto, da emissão mais típica de um cometa, ou seja, do radical OH gerado da dissociação da H_2O . Contudo, esta pesquisa foi conduzida de forma intensiva pelo Space Telescope no UV a 309 nm^[14] até poucas semanas antes dos impactos. Mas se a ausência do CN e da H_2O pode ser

justificada pela baixa temperatura dos fragmentos, devido à extrema distância do cometa, essa explicação como mencionamos anteriormente, não se sustenta para o CO e torna-se pouco provável o fato que o CO estivesse presente em forma gasosa antes do impacto.

Uma possível explicação da descoberta do CO *somente* durante os impactos tem que ser ligada à presença, na SL-9, de algumas espécies capazes de decompor-se soltando esse gás em consequência do aquecimento por atrito durante a penetração na atmosfera de Júpiter.

Uma molécula que parece ideal para poder produzir esse efeito é o poli(óxido de metileno) (POM), um polímero do formaldeído que pode ser considerado típico de cada núcleo cometário, depois da sua já mencionada descoberta no núcleo do Halley em 1986^[15].

Se de forma razoável, levantarmos a hipótese de que o SL-9 seja, apesar de tudo, um objeto de natureza cometária, torna-se necessário admitir que também no seu núcleo deveria estar presente (parecido com o modelo do Halley) aproximadamente 1-2% de POM. Mas o POM é pouco estável à temperatura e, submetido ao aquecimento, decompõe-se completamente soltando HCHO . A velocidade de decomposição aumenta junto com o aumento da temperatura e é fácil demonstrar experimentalmente (Figura 7) que acima de 500°C a decomposição é quase *instantânea*.

É bem conhecido o fato de que essa temperatura não somente foi alcançada, mas abundantemente ultrapassada em todos os pontos de impacto da SL-9^[16]. Isso foi certamente um episódio extraordinário porque precedentemente *nunca* um cometa tinha experimentado este choque térmico (por exemplo, a temperatura medida por infravermelho pelo VEGA 1 sobre o núcleo do Halley ao periélio nunca ultrapassou 100°C). Tudo isso estimulou o autor deste artigo

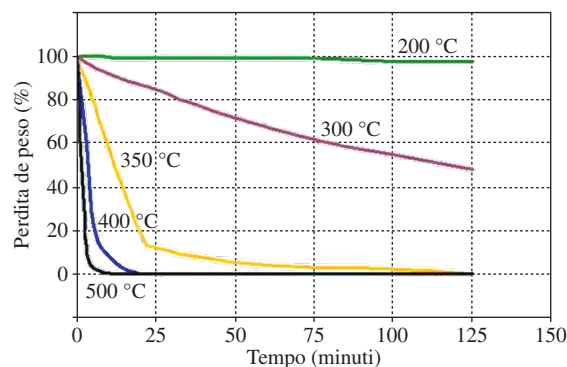


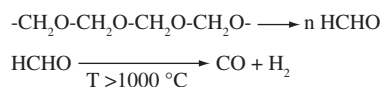
Figura 7. Velocidade de decomposição térmica do poli(óxido de metileno)-POM em função da temperatura (TGA isoterma): é possível ver que nas temperaturas $T > 500^\circ\text{C}$ o POM decompõe-se quase instantaneamente em HCHO

– em Novembro de 1993 – a fazer uma primeira previsão: aquela, segundo a qual os impactos maiores deveriam ser acompanhados por um autêntico *flash* de HCHO, revelável espectrofotometricamente também da Terra, seja no visível como no rádio. Na realidade temos indícios de que o HCHO foi efetivamente relevado, tanto no infravermelho como no rádio (em Medicina trabalhou-se a 4.83 GHz). Já isso seria um grande resultado, mas é preciso considerar que a quantidade absoluta relevada foi extremamente pequena, incompatível com um verdadeiro *flash*. Ou seja, uma quantidade incompatível com um *flash* de longa duração mas que, certamente não faltam explicações.

Nossas previsões da duração do possível *flash* de HCHO iam de poucos minutos até poucas horas em função das temperaturas que poderiam desenvolver-se nos pontos de impacto. Na realidade, os espectros infravermelhos obtidos pelas diferentes cicatrizes e relativos ao metano, amoníaco e vários hidrocarbonetos, mostraram que para que esses gases alcançassem aquele grande estado de excitação deveríamos suportar temperaturas em jogo não de centenas mas de milhares de graus centígrados.

Isso, junto com a revelação do óxido de carbono somente depois dos impactos, levou a nossa hipótese original na direção de uma completa e mais natural revisão^[18].

No entanto, é conhecido o fato de que o mesmo HCHO à temperaturas maiores que 100 °C decompõe-se rapidamente^[19] em CO e H₂. Portanto é lógico pensar que o HCHO que deriva da decomposição do POM fosse a fonte primária do CO revelado nos pontos de impacto:

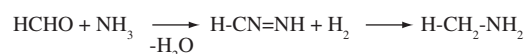


Assim seria preliminarmente explicada a escassa quantidade de HCHO encontrada. Ao mesmo tempo não podemos em absoluto excluir que o CO possa derivar de outras fontes.

É o caso, por exemplo, da reação entre o CH₄ (do qual a atmosfera de Júpiter é rica) com a água (típico componente cometário). Contra essa possibilidade havia o fato de que o SL-9 pareceu sempre um cometa anormalmente ‘seco’: antes dos impactos nunca foi encontrada água através da espectroscopia e somente pequenas quantidades (1-10% da massa total) emergiram de um número limitado de impactos^[20].

Tudo até aqui descrito é conectado, como já explicado, à hipótese de que as temperaturas em jogo durante os impactos tinham ultrapassado os 1000 °C. Isso é verdadeiro de uma forma genérica, mas não podemos certamente excluir situações menos extremas: é o caso, por exemplo, dos impactos menores ou das regiões limítrofes aos impactos maiores. Nessas regiões o formaldeído não podia decompor-se totalmente em CO: o fato, porém, é que em todos os casos foram encontradas quantidades muito escassas, e isso nos obriga a admitir que pode ter sido consumido na produção de outras moléculas mais complexas.

Para entender esse ponto é necessário considerar que os fragmentos do SL-9 penetraram somente poucas dezenas de km nas nuvens de Júpiter, ali onde a composição é bem conhecida e muito especial. Uma extraordinária indagação espacial, em 5 de Dezembro de 1995, já nos tinha fornecido acuradas informações: eram aquelas fornecidas por uma pequena sonda automática (PROBE) lançada nas nuvens de Júpiter pela sonda orbital Galileo^[21]. Segundo as análises da PROBE a atmosfera mais externa de Júpiter (espessura de 50-100 km) é formada por três camadas bem distintas: uma superior de NH₃, uma central de H₂S (ou, melhor, de NH₄SH) e uma, muito mais profunda, de H₂O. Em outras palavras, a camada mais externa da atmosfera jupiteriana, aquela contemporaneamente muito ‘seca’ e rica de NH₃, deve ter sido aquela mais diretamente envolvida do ponto de vista químico com os fragmentos da SL-9. Num ambiente tão ‘seco’ é lógico admitir que o HCHO solto do SL-9 deveria ter reagido com o NH₃, com o resultado da provável formação de compostos imínicos, em seguida facilmente reduzidos em aminas pelo hidrogênio presente em grande quantidade na atmosfera jupiteriana:



A ação catalítica de alguns metais pesados presentes no material cometário deve ter certamente favorecido essa reação. Reação que, em presença do excesso de HCHO e graças ao violento calor que os impactos desenvolveram por atrito, certamente gerou produtos imínicos sempre mais complexos, dotados de uma natural tendência a uma rápida polimerização formando materiais resinosos fortemente coloridos e dotados de alta absorção no ultravioleta. Isso explica muito bem porque as cicatrizes dos impactos nos apareceram tão intensamente escuras nas imagens gravadas em 27 de Julho de 1994 pelo refletor Ruth de 1.3 metros do Observatório de Merate, ao qual estava conectada uma câmera CCD e um filtro (o Wratten 80A) transparente só entre 3003 e 500 nm^[22]. Isso certamente explicaria porque as imagens mais detalhadas foram obtidas no ultravioleta pelo Telescópio Espacial Hubble nos dias sucessivos aos impactos. Mas, se os cometas podem cair sobre Júpiter, eles podem cair sobre qualquer planeta, ali transportando o material orgânico do qual são ricos.

Há mais de vinte anos, em 1980, Pollack e Yung, examinando a frequência das crateras lunares, estimaram que sobre a Terra caíram pelo menos 10²³ gramas de material cometário. Se todos os cometas contêm, como o Halley, em média uns 10% de material orgânico, é fácil calcular que os cometas teriam trazido sobre a terra uma quantidade de produtos carbonosos comparável àquela que foi estimada sepultada nos sedimentos terrestres mais antigos (1.2 x 10²² gramas)^[23]. Baseando-se nessas avaliações, a conclusão é evidente: os cometas devem ter contribuído sensivelmente para os processos de evolução química que levaram ao nascimento da vida sobre a Terra. Só por isso torna-se não somente interessante, mas também indispensável recolher amostras diretas de material cometário. Isso foi feito pela primeira vez pela sonda STARDUST que, como já mencio-

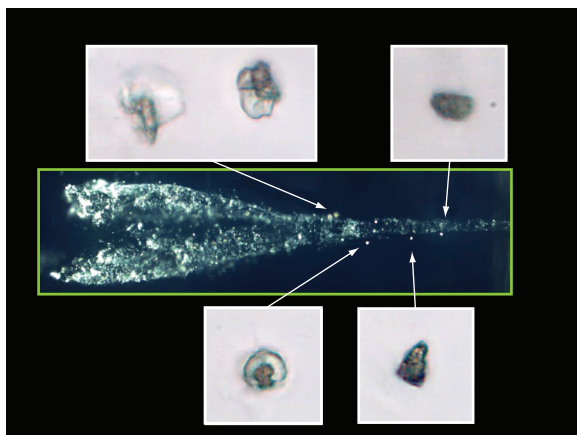


Figura 8. Um dos canais cavados no aerogel da STARDUST por uma partícula do cometa Wild-2. Podemos ver que se trata de um agregado de partículas menores que se distribuem ao longo de toda a galeria.

nado, recolheu e transportou com sucesso para Terra 10000 partículas micrométricas do cometa Wild.2 (Figura 8). Os primeiros resultados analíticos, publicados no início de 2007, são entusiasmantes: misturada com uma matriz polimérica silícica de fosferite (uma olivina cristalina que forma-se só em alta temperatura e que portanto pareceria um contra-senso respeito à idéia que temos sobre a origem dos cometas), foi relevada uma componente orgânica polimérica extremamente complexa (ver os espectros IR na

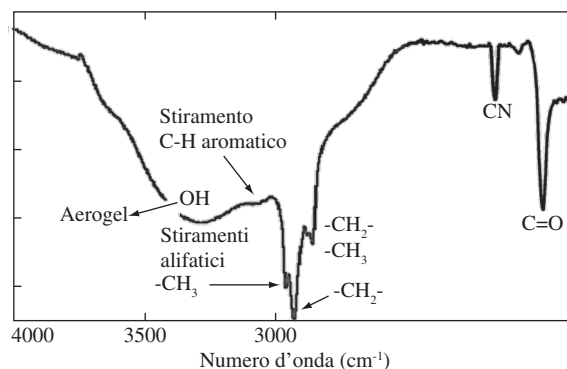


Figura 9. Um espectro IR cumulativo dos materiais orgânicos encontrados nos pós do cometa Wild-2 capturados pela STARDUST. Encontram-se compostos aromáticos (sobretudo policíclicos com mais de três anéis), cadeias alifáticas de carbono com peso molecular bastante alto, nitrilas (que polimerizando, tornam escura a camada superficial), compostos carbonílicos ou polímeros do formaldeído já encontrados na Halley.

Figura 9) que para compreendê-la necessitarão anos de trabalho micro-analítico. Em seguida, em Novembro de 2014, teremos praticamente o coroamento de uma época, quando a sonda europeia ROSETTA, lançada com sucesso em Março do 2003, entrará em órbita em volta do cometa 67P/Churimov-Gerasimenko ('Chury' para os amigos) fazendo pousar uma sonda (Philae) rica de instrumentos analíticos: será para quem está escrevendo e para milhares de cientistas de todo o mundo o sonho de uma vida inteira.

Bibliografia

1. R.E. Jonson, *ASTRONOMY&ASTROPHYSICS* **187**, 889 (1987)
2. F. Robert e S.Derenne, *L'ASTRONOMIE* **115**, 271 (2001)
3. A.Levasseur e D.Despois, *L'ASTRONOMIE* **115**, 261 (2001)
4. S.Wykoff, *NATURE*, **316**, 241 (1985)
5. C.Cosmovici e S.Ortolani, *NATURE*, **310**, 122 (1984)
6. V. Krasnopolsky ed al., *NATURE*, **321**, 269 (1986)
7. L.Soderblom ad al., *DPS33 Proceedings* (MICAS Observations of 19P\Borrelly), New Orleans (Nov. 2001)
8. J. Kissel ed al., *NATURE*, **321**, 336 (1986)
9. F. Huebner, *SCIENCE*, **237**, 628 (1987)
10. E.Lellouch ed al., *NATURE*, **373**, 592 (1995)
11. *CIRCOLARI I.A.U.* N. 6028 e 6030
12. J.Crovisier, *EUREOPEAN SL9J WORKSHOP* (Garching, Marzo 1995), pp 42
13. J.A.Siuwe ed al., *EUREOPEAN SL9J WORKSHOP* (Garching, Marzo 1995), pp17
14. A.Weaver, *SCIENCE*, **263**, 787 (1994)
15. C.Guaita ed al., *GIORNALE DI ASTRONOMIA*, **22**, 65 (Sett-Dic 1995)
16. P.Weissman, *NATURE*, **372**, 407 (1994)
17. C.Guaita ed al., *HST COMET IMPACT CAMPAIGN PROPOSALS*- (Nov. 1993)
18. C.Guaita ed al., *BIOASTRONOMY* 96 Proceedings, pp189-95 (Capri, luglio 1996)
19. R.Fusco, *CHIMICA ORGANICA INDUSTRIALE* Vol 3 (Aldeidi), pp325 (Università di Milano, 1970)
20. C.Cosmovici ad al. *PLANET.SPACE SCI.* **44**, 735 (1996)
21. H.Niemann, *SCIENCE* **272**, 846 (1996)
22. C.Guaita ed al., *GIORNALE DI ASTRONOMIA*, **22**, 44 (Sett-Dic. 1996)
23. J.Hunt, *AM. ASSOC. PET. GEOL. BULL.* **61**, 100 (1977)

*Matéria traduzida por Roberto Filippini Fantoni - AIM;
cooperação: Silvio Manrich, Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar*