

Universidade Federal do Rio de Janeiro Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza Observatório do Valongo Programa de Pós-Graduação em Astronomia



# Formação e Destruição de Moléculas Orgânicas na Alta Atmosfera de Titã

Aline Ramos Ribeiro

Rio de Janeiro Agosto de 2019

### Formação e Destruição de Moléculas Orgânicas na Alta Atmosfera de Titã

Aline Ramos Ribeiro

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Astronomia do Observatório do Valongo, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito necessário para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Astronomia.

Orientadores: Diana Paula de Pinho Andrade e Heloisa Maria Boechat-Roberty

Rio de Janeiro Agosto de 2019

### CIP - Catalogação na Publicação

Ribeiro, Aline Ramos
Formação e destruição de moléculas orgânicas na alta atmosfera de Titã / Aline Ramos Ribeiro. -Rio de Janeiro, 2019. 119 f.
Orientadora: Diana Paula de Pinho Andrade. Coorientadora: Heloisa Maria Boechat-Roberty. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do
Rio de Janeiro, Observatório do Valongo, Programa de
Pós-Graduação em Astronomia, 2019.
1. Titã. 2. Atmosfera de Titã. 3. Moléculas orgânicas. I. Andrade, Diana Paula de Pinho, orient.
II. Boechat-Roberty, Heloisa Maria, coorient. III.
Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob a responsabilidade de Miguel Romeu Amorim Neto - CRB-7/6283.

## Formação e destruição de moléculas orgânicas na alta atmosfera de Titã

### Aline Ramos Ribeiro

### Dr<sup>a</sup>. Diana Paula de Pinho Andrade (Orientadora) Dr<sup>a</sup>. Heloísa Maria Castro Boechat (Coorientadora)

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Astronomia, Observatório do Valongo, da Universidade Federal do Rio de Janeiro -UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências - Astronomia.

Aprovada por:

Presidente, Dr. Diana Paula de Pinho Andrade- (Orientadora) - OV/UFRJ

Dr. Heloísa Maria Castro Boschat - (coorientadora) - OV/UFRJ

Dr. Amaury Augusto de Almeida - (Avaliador Externo) - IAG/USP

Dr. Denise Rocha Gonçalves - (Avaliador Interno) - OV/UFRJ

AFILI

Rio de Janeiro Agosto de 2019

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – (Brasil) CAPES – Código de Financiamento 001. Pelo futuro.

### Agradecimentos

Foram dois anos dedicados a esta pesquisa. Dois anos de estudo, dois anos de estresse, dois anos de esperança e dois anos de felicidade proporcionados por este trabalho. Felizmente, também pude contar com as melhores pessoas em meu caminho, e dedico este trabalho a elas.

Ao Alexandre, meu melhor amigo. Um pontinho de luz que caiu do céu, cuja amizade começou durante esse mestrado.

Ao João Gabriel, aquele que nunca falha em botar um sorriso no meu rosto.

Ao Eduardo, amigo desde o meu primeiro dia de graduação, com nossos altos e baixos que me fazem ser melhor a cada dia.

Ao Douglas, cujo café e amizade sempre me ajudam a superar as dificuldades dessa vida.

À Yanna, com a qual compartilho minhas histórias, vivências e moléculas orgânicas.

À Natasha, amiga especial e colega de área, que eu espero ver como uma grande pesquisadora daqui a alguns anos.

Ao meu anjinho felino Jake Peralta, que trouxe amor para a minha vida quando eu mais precisei.

Agradeço à Diana, que foi não apenas uma orientadora, mas também uma mãe para mim. Embarquei nesse trabalho especialmente para trabalhar com ela, e não poderia ter feito uma escolha melhor.

A Heloisa, que aceitou voltar ao estudo de Titã, e sem a qual este trabalho não seria o mesmo. Obrigada por aceitar a difícil missão de me coorientar.

Ao Rafael Pinotti, que não só forneceu o modelo químico usado neste trabalho, mas também teve a paciência de me ajudar com o programa.

Ao Heriberto, já conhecedor do modelo químico, que se interessou pelo nosso trabalho e me auxiliou em todas as dificuldades técnicas.

Aos professores das disciplinas que cursei durante o mestrado, nas quais tive um maior contato com a astronomia profissional: Wagner Marcolino, Simone Daflon, Karín Menéndez-Delmestre, Helio Rocha-Pinto e Luan Ghezzi.

À CAPES que, mesmo em época de crise econômica e política no país, nunca deixou de fornecer nossas bolsas. Cursei os seis primeiros meses de mestrado sem o apoio da bolsa, e sei como é difícil se manter financeira e psicologicamente como pós graduando.

À banca que aceitou avaliar este trabalho e a minha formação como mestre em astronomia.

Finalmente, agradeço aos meus pais por estarem do meu lado desde a época em que decidi entrar nessa profissão.

Sem vocês, este trabalho não seria o mesmo. E eu também não.

Obrigada, de coração.

"For long you live and high you fly and smiles you'll give and tears you'll cry and all your touch and all you see is all your life will ever be"

Breathe - Pink Floyd

### Resumo

### Formação e Destruição de Moléculas Orgânicas na Alta Atmosfera de Titã

#### Aline Ramos Ribeiro

Orientadores: Diana Paula de Pinho Andrade e Heloisa Maria Boechat-Roberty

Resumo da Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Astronomia do Observatório do Valongo, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito necessário para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Astronomia.

Desde sua descoberta em 1655, Titã é um dos objetos mais intrigantes do Sistema Solar. O principal satélite de Saturno é um dos únicos objetos além da Terra a apresentar formação de moléculas orgânicas complexas em sua atmosfera atual (e.g. Willacy et al., 2016). Por isso, muitos estudos focaram em analisar a possível formação desses compostos orgânicos complexos a partir de experimentos em laboratório (e.g. Pilling et al., 2009) e modelos teóricos (e.g. Wilson & Atreya, 2004; Lavvas et al., 2008a; Strobel, 2008) simulando a atmosfera do satélite.

Além dos compostos mais abundantes, nitrogênio  $(N_2)$  e metano  $(CH_4)$ , a atmosfera de Titã também comporta espécies como hidrocarbonetos, nitrilas e moléculas oxigenadas. Também é observada a formação de densas camadas de nuvens, com alta concentração de compostos orgânicos. Reações químicas envolvendo essas espécies podem ser induzidas por radiação ultravioleta e vento solar, além de partículas energéticas provenientes da magnetosfera de Saturno.

Este trabalho simula a formação de moléculas, especialmente as orgânicas, na perda de massa atmosférica de Titã, a partir do modelo computacional de reações químicas de Pinotti & Boechat-Roberty (2016). Comparamos as abundâncias obtidas das principais espécies a resultados de laboratório e cálculos de outros modelos fotoquímicos, visando validar o modelo utilizado em nosso projeto. Além disso, discutimos as implicações astrofísicas e astrobiológicas dos nossos resultados para a possibilidade de vida em Titã.

Esse estudo é especialmente interessante para a comunidade astrobiológica, pois a presença de moléculas orgânicas, contendo nitrogênio e oxigênio sugerem a possível formação de espécies prebióticas (como aminoácidos e bases nitrogenadas) na atmosfera, fazendo de Titã um ambiente com potencial para a formação de vida. Desse modo, a análise de sua atmosfera permite a utilização de Titã como um objeto análogo a um exoplaneta (Lunine, 2010; Bazzon et al., 2014; Robinson et al., 2014), explicando o comportamento de nuvens, partículas de aerossol e moléculas orgânicas gasosas em atmosferas exoplanetárias.

palavras chave: Titã, atmosfera de Titã, moléculas orgânicas

Rio de Janeiro Agosto de 2019

### Abstract

### Formation and Destruction of Organic Molecules in the Upper Atmosphere of Titan

#### Aline Ramos Ribeiro

Advisors: Diana Paula de Pinho Andrade and Heloisa Maria Boechat-Roberty

DISSERTATION ABSTRACT SUBMITTED TO THE POSTGRADUATE ASTRONOMY PROGRAM OF THE VALONGO OBSERVATORY, FEDERAL UNIVERSITY OF RIO DE JANEIRO, IN FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN ASTRONOMY.

Since its discovery in 1655, Titan is one of the most intriguing objects in the Solar System. Saturn's main satellite is one of the only bodies to present complex organic molecule formation in its present-day atmosphere. Many studies focused on analyzing the possible formation of these organic compounds, in the form of experiments (e.g. Pilling et al., 2009) and theoretical models (e.g. Wilson & Atreya, 2004; Lavvas et al., 2008a; Strobel, 2008) simulating the satellite's atmosphere.

Apart from the most abundant constituents, nitrogen  $(N_2)$  and methane  $(CH_4)$ , Titan's atmosphere also holds species like hydrocarbons, nitriles and oxygenated molecules and ions. We also observe the formation of haze layers of tholins, which can contain organic species. Chemical reactions involving all these species can be induced by UV radiation from the Sun, solar wind plasma, or even by energetic particles from Saturn's magnetosphere.

Our main goal is to verify the formation of complex organic molecules in Titan's atmosphere, simulating chemical reactions with the computational models AstroReactions and ReactionEquations by Pinotti & Boechat-Roberty (2016). We intend to compare the resulting mixing ratios to laboratory and other photochemical models calculations, in order to validate our model.

This study is especially interesting to the astrobiology community, since the presence of organic, nitrogen-bearing and oxygenated compounds suggests the possible formation of prebiotic species (such as amino acids and nitrogenous bases) in its atmosphere, making Titan a potentially life-forming environment. Furthermore, the analysis of its atmosphere will help studies which could use Titan as an exoplanet analogue (Lunine, 2010; Bazzon et al., 2014; Robinson et al., 2014), giving hints of how tholins, haze layers and aerosol particles would behave in exoplanet atmospheres.

keywords: Titan, atmosphere of Titan, organic molecules

Rio de Janeiro August 2019

## Lista de Figuras

1.1	Esquema simplificado da fotoquímica de $N_2$ e CH <sub>4</sub> na atmosfera de Titã, levando à formação de polímeros (Atreya et al., 2006)	22
1.2	Espectros de Titã obtidos pelo IRIS ( <i>Infrared Radiometer Interferometer and Spectrometer</i> ) da <i>Voyager 1</i> , em comparação com espectros de laboratório de espécies químicas detectadas na atmosfera do satélite. A figura à esquerda mostra: (a) espectro observado médio do disco, em regiões de latitude média, (b) espectro observado a 68' norte, em uma região próximo ao polo norte de Titã, e (c) espectro de laboratório do diacetileno (C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> ). A figura à direita mostra: (a) espectro observado a borda próximo ao polo norte, (b) espectro de laboratório para o cianoacetileno (HC <sub>3</sub> N) e (c) espectro de laboratório para o cianogênio (C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ). Figuras de Kundo et al. (1081)	02
1.3	Espectro de massa do INMS ( <i>Ion and Neutral Mass Spectrometer</i> ). Os pontos pretos indicam os dados medidos pelo INMS em 2005, durante o <i>flyby</i> T5 da <i>Cassini</i> , e as linhas tracejadas conecta os pontos. A linha sólida representa o espectro modelado com densidades de espécies neutras	20
1.4	selecionadas para reproduzir as observações (Vuitton et al., 2007) Órbita de Saturno ao redor do Sol. A inclinação axial de Saturno, além da excentricidade de sua órbita, causam diferenças sazonais em Titã. Cada estação possui uma duração diferente, sendo o verão no hemisfério norte (em verde escuro na figura) mais longo do que o verão do hemisfério sul (que corresponde ao inverno no hemisfério norte, em azul claro na figura). O ano de Titã tem duração de 676 dias de Titã, ou 29,4 anos terrestres. Figura de Roe (2012).	24 26
1.5	Esquema do ciclo de metano em Titã, mostrando a relação entre a atmos- fera, a superfície e o interior do satélite. Figura de Coustenis & Taylor (2008)	27
2.1	Perfil vertical de temperatura em função da pressão (a) e da altitude (b) da baixa atmosfera de Titã, em comparação com o perfil da Terra. A linha vermelha representa Titã, enquanto a azul representa a Terra. Figura de Roe (2012)	31
2.2	Perfil de temperatura medido <i>in situ</i> pelo HASI ( <i>Huygens Atmospheric Structure Instrument</i> ), linha sólida, adaptado com os nomes das camadas atmosféricas. A linha pontilhada corresponde ao modelo de Yelle et al. (1997). As linhas horizontais delimitam a tropopausa, estratopausa e mesopausa. Figura de Fulchignoni et al. (2005)	32

2.3	Espectro de Titã medido pelo espectrômetro CIRS (Cassini Composite	
	Infrared Spectrometer), mostrando as principais regiões de emissão, como	
	a do CH <sub>4</sub> ( $\lambda = 7,7 \ \mu m$ ou $k = 1300 \ cm^{-1}$ ) e do C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ( $\lambda = 12 \ \mu m$ ou	
	$k = 820 \text{ cm}^{-1}$ ), onde o comprimento de onda $\lambda$ corresponde ao inverso	
	do número de onda $k$ . Figura de Flasar et al. (2014)	33
2.4	Taxa de absorção de radiação solar em função da altitude. As linhas cor-	
	respondem ao fluxo integrado para bandas <89,6 nm (>13,9 eV), 89,6–145 $$	
	nm (13,9–8,56 eV) e 145–200 nm (8,56–6,21 eV). A primeira banda repre-	
	senta a radiação solar ionizante $<\!\!89,\!6$ nm (linha pontilhada-tracejada),	
	a segunda corresponde à fotodissociação do $CH_2$ em fragmentos neutros	
	(linha tracejada), e a terceira é a fotodissociação do $C_2H_2$ , que leva à	
	dissociação catalítica do $CH_4$ (linha sólida). Figura de Lavvas et al. (2009).	37
2.5	Resumo dos compostos químicos e sua localização na atmosfera de Titã.	
	A destruição dos principais componentes, $N_2$ e $CH_4$ , dá origem a espécies	
	cada vez maiores que formarão as partículas orgânicas de aerossol. Perfil	
	de temperatura de Fulchignoni et al. (2005), e figura de Vuitton et al.	
	$(2014). \ldots \ldots$	38
2.6	Esquema mostrando os processos químicos que levam à formação de toli-	
	nas na alta atmosfera de Titã. Figura de Waite et al. (2007)	47
2.7	Espectro de íons positivos (1–350 Daltons) em aproximadamente 1000 $$	
	km de altitude feito pelo espectrômetro de íons (IBS) do CAPS durante	
	o $flyby$ T18. Figura de Waite et al. (2007). $\ldots$	48
2.8	Estrutura de um aerossol, a partir de análises do ACP (Aerosol Collector	
	<i>Pyrolyser</i> ) da Cassini-Huygens. Figura de Raulin et al. (2007)	49
2.9	Os diferentes processos que afetam a formação e evolução de partículas.	
	Figura de Lavvas et al. (2011b)	50
2.10	Perfil de pressão-temperatura da baixa atmosfera (linha preta mais grossa)	
	a $15^{\rm o}{\rm S}$ de latitude em meados de 2006. As linhas pretas finas são a pressão	
	de vapor de saturação (quando é atingido o equilíbrio dinâmico, onde as	
	moléculas passam do estado gasoso para o sólido na mesma taxa em que	
	ocorre o contrário) para alguns hidrocarbonetos $(C_2H_6, C_2H_2)$ e nitrilas	
	$(HCN, HC_3N)$ calculadas por (Teanby et al., 2007; Vinatier et al., 2010).	
	As duas linhas cinzas na horizontal representam a altitude aproximada de	
	regiões de nuvens de nitrilas e hidrocarbonetos, onde ocorre a saturação.	
	Figura de West et al. $(2014)$	51
2.11	Perfil de extinção da camada de <i>haze</i> de 200 a 600 km, observado em	
	2010, mostrando o vão formado pela camada desacoplada de aerossol. A	
	linha pontilhada corresponde ao perfil observado por West et al. (2011),	
	e a linha sólida é um modelo gaussiano ajustado por Larson et al. (2015).	-
~	Figura de Larson et al. $(2015)$	52
2.12	Em cima: Evolução da temperatura da estratosfera com o tempo em	
	cinco latitudes diferentes: $\sim 70^{\circ}$ N, $\sim 44^{\circ}$ N, $\sim 0^{\circ}$ (equador), $\sim 44^{\circ}$ S e	
	$\sim 77^{\circ}$ S (Vinatier et al., 2015). Embaixo: Medidas do CIRS de 2004	
	a 2008 mostrando o enriquecimento do polo norte de especies de curto	<b>F</b> 0
0.10	tempo de vida (Coustenis et al., 2010). Figura de Horst (2017)	53
2.13	Esquema mostrando os principais mecanismos de transporte no polo norte	F 4
	de 11ta. Figura de 1eandy et al. $(2008)$	э4

2.14	O perfil de difusão de eddy adotado em Yelle et al. (2008). A linha traceiada representa os coeficientes de difusão molecular para o CH <sub>4</sub> , e a	
	linha pontilhada-tracejada corresponde aos coeficientes para o $^{40}$ Ar	. 56
2.15	A pressão térmica (em azul) e a pressão magnética (em verde) em função	
	da altitude da atmosfera. O primeiro regime domina em altitudes abaixo	
	de ~0.6 $R_T$ (1545 km), enquanto o segundo passa a dominar acima dessa	
	região. $R_T$ é a extensão do raio de Titã, que corresponde a 2575 km.	
	Figura de Edberg et al. (2010)	. 57
2.16	Perfis de densidade eletrônica da ionosfera de Titã a partir de ocultações	
	do RSS (Radio Science Subsystem) da Cassini (Dusk Average e Dawn	
	Average), em comparação com outros modelos (Bird et al., 1997; Wahlund	
	et al., 2005; Ma et al., 2006) e observações da Voyager 1. Figura de Kliore	
	et al. (2008)	. 58
2.17	Ilustração mostrando o lado dia, iluminado pelo Sol, e o lado noite em	
	Titã. Na figura, o plasma da magnetosfera de Saturno atinge Titã da	
	esquerda para a direita. Figura de Westerberg (2007a)	. 59
2.18	Densidade de hidrogênio atômico a partir de medidas do HDAC (Hydrogen	
	and Deuterium Absorption Cell da Cassini) (área sombreada). A linha	
	sólida representa o modelo de partícula de Hedelt et al. (2010), e a linha	
	pontilhada corresponde ao modelo de Chamberlain. A densidade de H	
	na exobase equivale a $7 \times 10^{\circ}$ cm $^{\circ}$ no modelo de particula e 1,5 $\times 10^{\circ}$	co
0.10	cm $\cdot$ no modelo de Chamberlain. Figura de Hedelt et al. (2010)	. 03
2.19	Ilustração dos principais mecanismos de perda de massa atmosferica em	
	at al (2004)	64
2 20	Magnetosfera de Saturno. O campo magnético de planeta forma uma	. 04
2.20	cavidade no vento solar que se estende por aproximadamente $20 \text{ B}_{\odot}$ em	
	direção ao Sol, e se alonga por centenas de R <sub>c</sub> na direção oposta, formando	
	uma magnetocauda. A escala de Saturno e seus anéis está multiplicado	
	por um fator de 2. R <sub>S</sub> é o raio de Saturno. Figura de Bagenal (2005).	. 66
2.21	Corrotação de Titã em diferentes tempos locais (LT: <i>local time</i> na figura)	
	em torno da órbita de Saturno. Figura de Coates (2009).	. 67
3.1	Perfis ajustados em cinza para a densidade numérica, velocidade e tem-	
	peratura da atmosfera de Titã utilizados neste trabalho. Os dados em	
	preto são de Strobel (2008)	. 71
3.2	Espectro ESID ( <i>Electron Stimulated Ion Desorption</i> ) de gelo de acetoni-	
	trila (CH <sub>3</sub> CN) a 120 K. Figura de Ribeiro et al. (2015). $\ldots$ (2006)	. 72
3.3	Fluxo solar integrado na órbita de Tita. Figura de Pilling et al. $(2009)$ .	. 75
3.4	Fluxo de ions, essencialmente $O^{+}$ e $H^{+}$ incidente na atmosfera de Titã a	
a -	partir de medidas da <i>Cassini</i> . Figura de Cravens et al. (2008)	. 76
3.5	Perfis de abundancia de N <sub>2</sub> (azul), CH <sub>4</sub> (verde) e H <sub>2</sub> (vermelho) utilizados	
	La Hava et al. (2008), a a linha pontilhada correspondem aos valores de De	
	La naye et al. (2008), e a inina pontilnada preta indica a exobase da	<b>77</b>
	aumostera de 111a, em $\sim$ 1450 km	. 11

4.1	Perfis de abundância fracionária em função da altitude de $C_2H$ (etinil),	
	$C_2H_2$ (acetileno), $C_2H_4$ (etileno), $C_2H_5$ (etil), $C_2H_6$ (etano), $C_3H_6$ (pro-	
	pileno), $C_4H_2$ (diacetileno) e $C_6H_6$ (benzeno) em Titã, a partir do modelo	
	químico de Pinotti & Boechat-Roberty (2016) modificado para este tra-	
	balho. O perfil do $CH_4$ de De La Haye et al. (2008), da Figura 3.5 é	
	mostrado em cinza para referência	84
4.2	Perfis de abundância fracionária em função da altitude de O (oxigênio	
	atômico), $O_2$ (oxigênio molecular), OH (hidroxila), $H_2O$ (água), $O_2H$	
	(hidroperoxila), CO (monóxido de carbono), $CO_2$ (dióxido de carbono) e	
	$H_2CO$ (formaldeído) em Titã, a partir do modelo químico de Pinotti &	
	Boechat-Roberty (2016) modificado para este trabalho	86
4.3	Perfis de abundância fracionária em função da altitude de N, $NH_4$ (amônia),	
	$CN$ (cianeto), $C_2N_2$ (cianogênio), HCN (cianeto de hidrogênio), HC <sub>3</sub> N (ci-	
	anoacetileno), $CH_3CN$ (acetonitrila) e $C_2H_5CN$ (propionitrila) em Titã,	
	a partir do modelo químico de Pinotti & Boechat-Roberty (2016) modi-	
	ficado para este trabalho.	88
4.4	Perfis de abundância fracionária em função da altitude dos íons $CH_3^+$ ,	
	$CH_4^+, C_2H_2^+, C_2H_3^+, C_2H_5^+, C_3H_3^+, C_4H_2^+, C_4H_5^+ \in C_6H_7^+ \text{ em Titã, a partir}$	
	do modelo químico de Pinotti & Boechat-Roberty (2016) modificado para	
	este trabalho.	89
4.5	Perfis de abundância fracionária em função da altitude de $CO^+$ , $CO_2^+$ ,	
	$H_2O^+$ , $H_3O^+$ , $HCO^+$ e $H_2CO^+$ em Titã, a partir do modelo químico de	
	Pinotti & Boechat-Roberty (2016) modificado para este trabalho	90
4.6	Perfis de abundância fracionária em função da altitude de $N^+$ , $NH_3^+$ ,	
	$C_2N^+$ , $C_2NH^+$ , $C_2N_2^+$ , $HCNH^+$ , $HNCH^+$ e $CH_3CN^+$ em Titã, a partir	
	do modelo químico de Pinotti & Boechat-Roberty (2016) modificado para	
	este trabalho.	91
4.7	Perfis de abundância fracionária em função da altitude de CH, $C_2H$ ,	
	$C_4H_2^+$ , O, H <sub>2</sub> CO, O <sub>2</sub> H, H <sub>2</sub> CO <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> N <sup>+</sup> e CN em Titã, a partir do mo-	
	delo de Pinotti & Boechat-Roberty (2016) modificado para este trabalho.	
	As linhas sólidas representam os resultados considerando a influência da	
	magnetosfera, enquanto as linhas pontilhadas correspondem aos ajustes	
	com a magnetosfera ausente.	92

## Lista de Tabelas

2.1	Abundância de moléculas neutras na atmosfera de Titã medidas por di-	
	ferentes instrumentos. De Hörst (2017).	36
2.2	Reações na fase gasosa incluídas em modelos fotoquímicos de Titã. De	
	Vuitton et al. (2014)	39
2.3	Valores do parâmetro de Jeans para as principais espécies na exosfera de	
	Titã, a partir de Strobel & Cui (2014)	61
3.1	Abundância (mixing ratio) observada pela Cassini-Huygens de alguns	
	compostos na atmosfera de Titã, em altitudes próximas à exobas e $({\sim}1400$	
	km). $n$ corresponde à densidade numérica, em cm <sup>-3</sup> , $N$ é a densidade	
	total, em cm $^{-3}$ , e <i>alt</i> corresponde à altitude observada, em km. Os valo-	
	res descritos por Magee et al. $(2009)$ e Cui et al. $(2009)$ equivalem a uma	
	média de 15 <i>flybys</i> : T5, T16, T18, T19, T21, T23, T25, T26, T27, T28,	
	T29, T30, T32, T36 e T37. $\dots \dots \dots$	78

## Abreviações

ISM	$\mathbf{I}$ nter $\mathbf{S}$ tellar $\mathbf{M}$ edium
	(Meio Interestelar)
IRIS	Infrared Radiometer Interferometer and ${\bf S} {\rm pectrometer}$
	(Radiômetro, Interferômetro e Espectrômetro no Infravermelho)
IRAM	Institute for Radio Astronomy in the Millimeter Range
	(Instituto para Radioastronomia no Campo do Milímetro)
ISO	Infrared Space Observatory
	(Observatório Espacial no Infravermelho)
ALMA	$\mathbf{A}$ tacama $\mathbf{L}$ arge $\mathbf{M}$ illimeter $\mathbf{A}$ rray
	(Grande Conjunto de Milímetro do Atacama)
CIRS	$\mathbf{C} omposite \ \mathbf{I} n fra \mathbf{R} ed \ \mathbf{S} pectrometer$
	(Espectrômetro de Composto no Infravermelho)
UVIS	Ultra $\mathbf{V}$ iolet Imaging Spectrograph
	(Espectrógrafo de Imageamento no Ultravioleta)
GCMS	Gas Chromatograph and Mass Spectrometer
	(Cromatógrafo de Gás e Espectrômetro de Massa)
INMS	Ion and Neutral Mass Spectrometer
	(Espectrômetro de Massa de Íons e Neutros)
CAPS	$\mathbf{CA}$ ssini $\mathbf{P}$ lasma $\mathbf{S}$ pectrometer
	(Espectrômetro de Plasma da Cassini)
$\mathbf{UVS}$	Ultra Violet Spectrometer
	(Espectrômetro no Ultravioleta)
HDAC	$\mathbf{H}$ ydrogen and $\mathbf{D}$ euterium $\mathbf{A}$ bsorption $\mathbf{C}$ ell
	(Célula de Absorção de Hidrogênio e Deutério)
HASI	Huygens Atmospheric Structure Instrument

(Instrumento de Estrutura Atmosférica da Huygens)
 GCM General Circulation Model

 (Modelo de Circulação Geral)

 RSS Radio Science Subsystem

 (Subsistema Científico de Rádio)

 ACP Aerosol Collector Pyrolyser

 (Pirolisador Coletor de Aerossol)

## **Constantes Físicas**

$ m R_{\oplus}$	=	$6378, 137 { m \ km}$
$\mathbf{R}_{\mathbf{S}}$	=	$58232 \mathrm{~km}$
$\mathrm{R}_{\mathrm{Titan}}$	=	$2574,73 { m km}$
${\rm M}_\oplus$	=	$5,9724\times10^{24}~{\rm kg}$
$M_{\rm S}$	=	$5,6834 \times 10^{26} {\rm ~kg}$
$\mathrm{M}_{\mathrm{Titan}}$	=	$1,3452 \times 10^{23} \text{ kg}$
с	=	$2,99792458\times 10^8~{\rm m~s^{-1}}$
$\mu_0$	=	$4\pi\times 10^{-7}~{\rm N}~{\rm A}^{-2}$
R	=	$8,3144621~{\rm J}~{\rm K}^{-1}~{\rm mol}^{-1}$
$\eta$	=	$6,0221409 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
h	=	$6,62607004 \times 10^{-34} ~\rm J~s$
AU	=	$1,495978707 \times 10^{11}~{\rm m}$
amu	=	$1,6605390666 \times 10^{-27}~{\rm kg}$
Da	=	$1,6605390666 \times 10^{-27}~{\rm kg}$
G	=	$6,67430 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-2}$
	$R_\oplus$ $R_S$ $R_{Titan}$ $M_\oplus$ $M_S$ $M_{Titan}$ c $\mu_0$ R $\eta$ h AU amu Da G	$\begin{array}{rrr} \mathbf{R}_\oplus & = \\ \mathbf{R}_\mathrm{S} & = \\ \mathbf{R}_\mathrm{Titan} & = \\ \mathbf{M}_\oplus & = \\ \mathbf{M}_\mathrm{S} & = \\ \mathbf{M}_\mathrm{Titan} & = \\ \mathbf{c} & = \\ \boldsymbol{\mu}_0 & = \\ \mathbf{R} & = \\ \boldsymbol{\mu}_0 & = \\ \mathbf{R} & = \\ \boldsymbol{\eta} & = \\ \mathbf{R} & = \\ \mathbf{A}\mathbf{U} & = $

## Nomenclatura

Símbolo	Grandeza	Unidade
H	Escala de Altura	km
g	Aceleração da Gravidade	${\rm m~s^{-2}}$
T	Temperatura do Gás	Κ
F	Fluxo	$\rm cm^2 \ s^{-1}$
n	Densidade Numérica do Gás	${\rm cm}^{-3}$
t	Tempo	S
z	Altitude	$\mathrm{cm}$
$P_i$	Taxa de Produção Local da Espécie $i$	$\rm cm^{-3}~s^{-1}$
$L_i$	Taxa de Destruição Local da Espécie $i$	$\rm cm^{-3}~s^{-1}$
$D_i$	Coeficiente de Difusão Molecular da Espécie $\boldsymbol{i}$	${\rm cm}^2~{\rm s}^{-1}$
v	Velocidade do Vento Local	$\rm cm~s^{-1}$
x	Abundância do Gás	-
k	Taxa de Reação	${\rm cm}^3~{\rm s}^{-1}$
${\cal F}$	Fluxo Integrado	$\mathrm{cm}^{-2} \mathrm{s}^{-1}$

## Sumário

1	Inti	roduçã	0
	1.1	Obser	vações da Voyager 1, Cassini-Huygens e telescópios terrestres
	1.2	Parân	netros orbitais de Saturno e Titã
	1.3	Origei	m dos compostos atmosféricos
		1.3.1	Hipóteses astrobiológicas
<b>2</b>	A A	$\Lambda$ tmosf	era de Titã
	2.1	Estrut	tura vertical da atmosfera
		2.1.1	Troposfera
		2.1.2	Estratosfera
		2.1.3	Mesosfera
		2.1.4	Termosfera
		2.1.5	Exosfera
	2.2	Comp	osição atmosférica
	2.3	Proces	ssos fotoquímicos na atmosfera
		2.3.1	Metano
		2.3.2	Hidrocarbonetos
		2.3.3	Nitrogênio
	2.4	Quími	ica orgânica na atmosfera
		2.4.1	Formação de nuvens e aerossóis
	2.5	Mecar	nismos de transporte na atmosfera
	-	2.5.1	Transporte horizontal
		2.5.2	Transporte vertical
	2.6	Ionosf	era
	2.7	Perda	de massa atmosférica
		2.7.1	Definindo escape atmosférico
		2.7.2	Processos de perda de massa
		2.1.2	2721 Escape térmico
			2.7.2.2 Escape hidrodinâmico
			2.7.2.3 Escape induzido por fotoquímica
			2.7.2.5 Escape induzido por lotoquímica
3	Me	todolog	gia do Trabalho
	3.1	Etapa	s do trabalho
	3.2	O mo	delo químico de Pinotti & Boechat-Roberty
		3.2.1	Perfis de densidade, velocidade e temperatura atmosférica utiliza-
			dos no modelo
		3.2.2	As espécies químicas incluídas no modelo
		3.2.3	As reações químicas incluídas no modelo

		3.2.4	Fator de correção para o fluxo de radiação incidente na atmosfera de Titã	74
		3.2.5	Fator de correção para o fluxo de plasma da magnetosfera de Saturno	75
		3.2.6	Valores de abundância de $N_2$ , $CH_4 \in H_2$	76
		3.2.7	Valores de abundância das demais espécies	77
		3.2.8	A equação de continuidade para espécies químicas	78
		3.2.9	O integrador DASSLC	81
<b>4</b>	$\mathbf{Res}$	ultado	s e Discussão	83
	4.1	Espéci	es neutras	83
		4.1.1	Hidrocarbonetos	83
		4.1.2	Espécies oxigenadas	85
		4.1.3	Espécies nitrogenadas	87
	4.2	Espéci	es iônicas	89
	4.3	Influêr	ncia da magnetosfera na abundância de espécies	91
5	Cor	nclusõe	s e Perspectivas	93
Re	eferê	ncias I	Bibliográficas	96
$\mathbf{A}$	$\mathbf{Est}$	rutura	do programa AstroReactions	106
в	Estrutura do programa <i>ReactionEquations</i> 113			

### Capítulo 1

## Introdução

Além de ser o maior satélite de Saturno e o segundo maior do Sistema Solar, perdendo apenas para Ganimedes, Titã apresenta características extraordinárias diferentes de qualquer outro corpo do nosso sistema. Descoberto em 1655 por Christiaan Huygens, é até hoje o único satélite onde confirmou-se a existência de uma atmosfera substancial, cuja densidade é aproximadamente dez vezes maior do que a do nosso planeta.

A existência de uma atmosfera em Titã foi sugerida pela primeira vez em 1908 por José Comas Solà, ao observar no satélite o efeito de escurecimento de limbo, indicando a presença de uma atmosfera (Comas Solá, 1908). A detecção da atmosfera, por sua vez, foi feita somente em 1944, com medições de diversas linhas de absorção do metano (CH<sub>4</sub>) em espectros do satélite no infravermelho próximo (Kuiper, 1944).

O satélite também é o único objeto do nosso sistema planetário a apresentar uma química atmosférica tão complexa quanto a da Terra. Outras semelhanças com o nosso planeta envolvem a composição majoritária de nitrogênio molecular ( $N_2$ ) na atmosfera, a presença de líquido estável em sua superfície, e atividades geológicas, diferenciando sua crosta (Elachi et al., 2006; Lopes et al., 2007).

Devido às suas intrigantes características, Titã sempre foi um ambiente de altíssimo interesse. Por isso, foi visitado inicialmente pela *Voyager 1* em 1980 e, mais recentemente, pela sonda *Cassini-Huygens*, orbitando Saturno de 2004 a 2017, e contando ainda com o pouso histórico da sonda *Huygens* na superfície do satélite em 2005.

Sua atmosfera é composta majoritariamente por  $N_2$ , com uma pequena fração de CH<sub>4</sub>, além de traços de outras moléculas orgânicas mais complexas<sup>1</sup>, como hidrocarbonetos e nitrilas (Coustenis & Taylor, 2008). Os principais processos químicos que ocorrem em sua atmosfera são mostrados na Figura 1.1. Outra característica atmosférica evidente inclui uma camada significativa de neblina (comumente denominada *haze* na literatura, e também neste trabalho), obscurecendo a visão da superfície no visível, sendo justamente essa densa neblina que dá a cor alaranjada à sua atmosfera.



FIGURA 1.1. Esquema simplificado da fotoquímica de  $N_2$  e  $CH_4$  na atmosfera de Titã, levando à formação de polímeros (Atreya et al., 2006).

Ao apresentar formação de moléculas orgânicas complexas na atmosfera, Titã se tornou um objeto de enorme interesse astrobiológico, sendo um ambiente propício para a formação de vida, assim como ocorrido na Terra primitiva. Visando esse interesse, muitos grupos de pesquisa têm analisado a formação desses compostos orgânicos complexos a partir de experimentos (e.g. Pilling et al., 2009) em laboratório e modelos teóricos (e.g. Wilson & Atreya, 2004; Lavvas et al., 2008a,b; Strobel, 2008; De La Haye et al., 2008) simulando a atmosfera de Titã.

# 1.1 Observações da *Voyager 1*, *Cassini-Huygens* e telescópios terrestres

O interferômetro e espectrômetro infravermelho IRIS (*Infrared Radiometer Inter*ferometer and Spectrometer) à bordo da Voyager 1 começou a revelar a complexidade atmosférica de Titã com medidas de espécies como: metano (CH<sub>4</sub>), hidrogênio molecular (H<sub>2</sub>), etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), cianeto de hidrogênio (HCN),

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Segundo a definição de Herbst & van Dishoeck (2009), moléculas complexas são aquelas formadas por 6 ou mais átomos.

metilacetileno ( $C_3H_4$ ), propano ( $C_3H_8$ ), diacetileno ( $C_4H_2$ ), cianoacetileno ( $HC_3N$ ), cianogênio ( $C_2N_2$ ) e dióxido de carbono ( $CO_2$ ) (Hanel et al., 1981; Kunde et al., 1981; Samuelson et al., 1981, 1983). Os espectros observados pelo IRIS são mostrados na Figura 1.2. Além disso, análises do espectro de emissão térmica, também medido pelo IRIS, indicavam uma temperatura superficial entre 94 e 97 K. Finalmente, a detecção de nitrogênio molecular ( $N_2$ ) pelo UVS (*Ultraviolet Spectrometer*) levou à conclusão de que este era o composto dominante na atmosfera (Broadfoot et al., 1981).



FIGURA 1.2. Espectros de Titã obtidos pelo IRIS (*Infrared Radiometer Interferometer and Spectrometer*) da *Voyager 1*, em comparação com espectros de laboratório de espécies químicas detectadas na atmosfera do satélite. A figura à esquerda mostra: (a) espectro observado médio do disco, em regiões de latitude média, (b) espectro observado a 68' norte, em uma região próximo ao polo norte de Titã, e (c) espectro de laboratório do diacetileno (C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>). A figura à direita mostra: (a) espectro observado da borda próximo ao polo norte, (b) espectro de laboratório para o cianoacetileno (HC<sub>3</sub>N) e (c) espectro de laboratório para o cianogênio (C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>). Figuras de Kunde et al. (1981).

Nas décadas seguintes, entre o lançamento da *Voyager 1* e a chegada da *Cassini-Huygens* no sistema de Saturno, foram descobertas novas moléculas na atmosfera do satélite com a utilização de telescópios terrestres e em órbita da Terra, a partir de sensoriamento remoto. Alguns exemplos são o monóxido de carbono (CO) (Lutz et al., 1983), com o telescópio *Mayall*, a acetonitrila (CH<sub>3</sub>CN) (Bézard et al., 1993; Marten et al., 2002), com o telescópio de 30 metros do IRAM (*Institute for Radio Astronomy in the Millimeter Range*), água (H<sub>2</sub>O) (Coustenis et al., 1998) e benzeno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) (Coustenis et al., 2003), ambos com o telescópio espacial ISO (*Infrared Space Observatory*).

Após o início da missão *Cassini-Huygens* em 15 de Outubro de 1997, telescópios no solo ou em órbita terrestre continuaram contribuindo para a descoberta de novas espécies em Titã, como a detecção de isocianeto de hidrogênio (HNC) pelo *Herschel* (Moreno

et al., 2011), e propionitrila ( $C_2H_5CN$ ) a partir de medidas do ALMA (*Atacama Large Millimeter Array*) (Cordiner et al., 2015), enfatizando a importância de observações que não são feitas *in situ*.

Com a chegada da *Cassini-Huygens* ao sistema saturniano foi possível a detecção e medida de outras espécies na fase gasosa, além da caracterização de partículas de aerossol presentes nas partes mais baixas da atmosfera. Com instrumentos como o CIRS (*Composite Infrared Spectrometer*), foi descoberto propeno ( $C_3H_6$ ) (Nixon et al., 2013) e foram feitas medidas de compostos menores na estratosfera. Com o UVIS (*Ultraviolet Imaging Spectrograph*), pudemos estudar a composição e temperatura da até então inexplorada mesosfera, permitindo a cobertura de toda a estrutura atmosférica do satélite.



FIGURA 1.3. Espectro de massa do INMS (*Ion and Neutral Mass Spectrometer*). Os pontos pretos indicam os dados medidos pelo INMS em 2005, durante o *flyby* T5 da *Cassini*, e as linhas tracejadas conecta os pontos. A linha sólida representa o espectro modelado com densidades de espécies neutras selecionadas para reproduzir as observações (Vuitton et al., 2007).

Outros instrumentos como o GCMS (*Gas Chromatograph and Mass Spectrome*ter), parte da *Huygens*, levado à superfície de Titã em 14 de Janeiro de 2005, e espectrômetros da *Cassini* como o INMS (*Ion and Neutral Mass Spectrometer*) e o CAPS (*Cassini Plasma Spectrometer*), na órbita de Saturno, permitiram a análise de regiões atmosféricas impossíveis de serem acessadas através de detecção remota, devido à sua altíssima densidade. Espécies químicas nunca detectadas anteriormente foram identificadas na alta atmosfera de Titã, em particular moléculas nitrogenadas, como o cianodiacetileno (HC<sub>5</sub>N), amônia (NH<sub>3</sub>) e acrilonitrila (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>CN), mostrando que o nitrogênio tem um papel muito mais importante em Titã do que se pensava (Vuitton et al., 2007).

A partir de investigações das concentrações moleculares na atmosfera, o espectrógrafo CIRS também concluiu que a abundância fracionária da maioria dos compostos aumenta com a altitude. Isso significa que processos fotoquímicos produzem espécies em altitudes maiores, que então condensam na troposfera ou baixa estratosfera (em torno de 40 km de altitude), onde a temperatura atmosférica atinge um mínimo de 70 K (Fulchignoni et al., 2005).

### 1.2 Parâmetros orbitais de Saturno e Titã

Assim como ocorre com a Lua e outros satélites, o período de rotação de Titã em torno de seu próprio eixo é regido pelo período de sua órbita ao redor de Saturno, já que ambos estão gravitacionalmente ligados. Um dia em Titã, portanto, equivale ao seu período orbital, durando 15,9 dias terrestres. Um ano em Titã, e consequentemente em Saturno, corresponde a 29,4 anos terrestres. Seu raio orbital é de 1.221.870 km, ou aproximadamente 20 vezes o raio de Saturno ( $R_S \approx 60268$  km).

Saturno possui uma inclinação axial com relação ao seu eixo de rotação de  $26,7^{\circ}$  (Roe, 2012), enquanto o eixo de rotação de Titã encontra-se  $0,3^{\circ}$  inclinado com relação ao seu plano orbital (Stiles et al., 2008). Devido a essa obliquidade, assim como na Terra, podemos observar efeitos sazonais em Titã. Todavia, enquanto a órbita do nosso planeta é aproximadamente circular, Saturno possui uma excentricidade de 0,05415 (Strobel et al., 2010), causando assimetria na distância orbital do satélite e, consequentemente, em suas estações. Como ilustrado na Figura 1.4, Titã encontra-se no periélio próximo ao solstício de verão do hemisfério sul (solstício de inverno do hemisfério norte).

A excentricidade de Saturno, por conseguinte, causa uma variação na distância ao Sol de cerca de 1,06 AU, levando também a uma diferença de aproximadamente 20% no fluxo solar recebido pelo planeta. A variação na distância solar e, consequentemente, no fluxo de radiação UV e EUV (UV extremo) do Sol é mais importante nas regiões mais



FIGURA 1.4. Órbita de Saturno ao redor do Sol. A inclinação axial de Saturno, além da excentricidade de sua órbita, causam diferenças sazonais em Titã. Cada estação possui uma duração diferente, sendo o verão no hemisfério norte (em verde escuro na figura) mais longo do que o verão do hemisfério sul (que corresponde ao inverno no hemisfério norte, em azul claro na figura). O ano de Titã tem duração de 676 dias de Titã, ou 29,4 anos terrestres. Figura de Roe (2012).

baixas da atmosfera de Titã, enquanto na termosfera esses efeitos são menos significativos (Strobel et al., 2010).

### 1.3 Origem dos compostos atmosféricos

Acredita-se que, assim como na Terra, grande parte do material orgânico de Titã pode ter sido incorporado pelo satélite durante o seu período de formação, ou trazido por impactos posteriores à sua fase de acreção. Os planetesimais que deram origem a Titã poderiam ser compostos de gelo de água e outros gases, bem como matéria orgânica, similar à encontrada em condritos carbonáceos, que gerariam sua atmosfera primordial (Owen, 2000).

Sabemos atualmente, através de cálculos da razão isotópica de  $Ar/N_2$  e da abundância de N (ver Atreya et al., 1978), que o nitrogênio em Titã surgiu a partir de compostos facilmente condensáveis e capturáveis, como a amônia. De acordo com Atreya et al. (1978), sucessivas reações de dissociação de NH<sub>3</sub> permitiram a formação do N<sub>2</sub> que observamos atualmente na atmosfera. Esse mesmo processo também deve ter sido responsável pela origem de N<sub>2</sub> na atmosfera terrestre. Por ser menos volátil e mais quimicamente ativa do que  $N_2$  ou N, moléculas de amônia devem ter chegado em Titã através de cometas e planetesimais de gelo. Evidências apontam que a concentração de  $NH_3$  em cometas é nitidamente maior do que a de  $N_2$ (e.g. Cochran et al., 2008).

O metano na atmosfera de Titã é perdido tanto por radiação ultravioleta, que dissocia a molécula de metano, quanto pelo escape direto para o espaço, como mostra a Figura 1.5 (Yelle et al., 2008).



FIGURA 1.5. Esquema do ciclo de metano em Titã, mostrando a relação entre a atmosfera, a superfície e o interior do satélite. Figura de Coustenis & Taylor (2008).

Possivelmente a característica mais intrigante de seu ciclo é entender como Titã suporta uma quantidade suficiente de metano para gerar um ciclo, se o mesmo é destruído em uma curta escala de tempo de 10–100 milhões de anos (Atreya et al., 2006).

O interior de Titã é considerado como uma das possíveis fontes de metano, possuindo um profundo reservatório abaixo da superfície, de onde  $CH_4$  pode ser liberado espontaneamente (Tobie et al., 2005, 2006) ou por processos de criovulcanismo. O rápido escape atmosférico do  $CH_4$  ocorre devido à pequena diferença de temperatura (~15°C) da superfície até a tropopausa, em comparação com a Terra, sendo a abundância na superfície até três vezes maior do que na tropopausa (Raulin et al., 2010).

#### 1.3.1 Hipóteses astrobiológicas

Uma das vertentes da astrobiologia atual está relacionada à vida terrestre, por ser o único exemplo de vida que conhecemos atualmente. Sendo assim, o estudo da origem da vida envolve condições fisicoquímicas em que sabemos que a vida é capaz de se desenvolver, como a busca por ambientes com água líquida, disponibilidade de energia e matéria orgânica. No caso de Titã, espécies orgânicas estão presentes ao longo de toda a atmosfera, sendo detectadas desde a troposfera (próximo à superfície) até  $\sim$ 1300 km de altitude. Graças à *Cassini-Huygens*, temos medidas de uma grande variedade de hidrocarbonetos, além de nitrilas e espécies oxigenadas. Sendo a química dos seres vivos regida principalmente pelos elementos carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio, a alta abundância desses elementos em Titã permitiria a fabricação de compostos prebióticos, como aminoácidos e bases nitrogenadas (e.g. Pilling et al., 2009).

Além da atmosfera, destacam-se também os lagos de material líquido encontrados em Titã, onde diversos compostos orgânicos poderiam se acumular, atingindo concentrações talvez até maiores do que na atmosfera. A influência de raios cósmicos de alta energia, que penetram facilmente na atmosfera, permitiria ainda a evolução química desses compostos. Oceanos na superfície primordial do satélite também poderiam armazenar matéria orgânica, abrindo uma possibilidade para o desenvolvimento de espécies prebióticas e talvez o surgimento de vida.

Evidências apontam também para a existência de um oceano subsuperficial composto de uma mistura de amônia e água líquida (Tobie et al., 2005; Sotin & Tobie, 2008). Fortes (2000) sugeriu que esse oceano seria um local favorável para a origem e desenvolvimento de formas vivas. Entretanto, organismos nesse ambiente teriam que sobreviver em altas pressões e baixas temperaturas, além da alta concentração de amônia. Sua fonte de energia seria a oxidação de NH<sub>3</sub> para N<sub>2</sub>, e a redução de hidrocarbonetos para CH<sub>4</sub>, como já é o caso de bactérias metanogênicas terrestres. Sítios de criovulcanismo permitiriam ainda que essa mistura de amônia e água atingisse a superfície, criando possíveis locais para o desenvolvimento de vida baseada em água.

De acordo com McKay & Smith (2005) e Schulze-Makuch & Grinspoon (2005), para uma vida hipotética se estender por Titã causando um efeito ambiental significativo, esta teria que crescer em uma região líquida espalhada pela superfície: seus lagos de metano e etano. McKay & Smith (2005) sugere ainda que, se houvessem organismos por toda a superfície vivendo nesses lagos e consumindo H<sub>2</sub> atmosférico a uma taxa de  $\sim 10^8$  moléculas cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>, seria possível observar uma redução na abundância de H<sub>2</sub> próximo à superfície. Contudo, sabemos atualmente que a névoa atmosférica é capaz de absorver e dessorver H<sub>2</sub>, sendo uma fonte alternativa que explicaria a diminuição na abundância de H<sub>2</sub> na troposfera (Sekine et al., 2008b). No caso de existirem organismos metanogênicos em Titã, estes não são a principal fonte de  $CH_4$  para a atmosfera, pois estariam apenas reciclando os produtos do metano (fabricados na atmosfera) em metano novamente.

É incontestável a semelhança entre Titã e a Terra primordial, especialmente entre os compostos orgânicos encontrados em ambos. Especula-se que o estudo dos aerossóis de Titã forneça informações sobre o início da química prebiótica na própria Terra, já que estes poderiam estar presentes também na atmosfera primitiva terrestre. Além das inúmeras similaridades com a Terra primitiva e um ambiente particularmente favorável para uma possível forma de vida, Titã também pode ser considerado um modelo para compreendermos o futuro da Terra e da vida terrestre, como é o caso de Marte, e ainda dar pistas sobre exoplanetas rochosos com características atmosféricas e superficiais semelhantes.

### Capítulo 2

## A Atmosfera de Titã

### 2.1 Estrutura vertical da atmosfera

A estrutura térmica vertical da atmosfera de Titã é similar à da Terra, com troposfera, estratosfera e mesosfera bem definidas. Apesar da atmosfera do satélite ser muito mais fria do que a terrestre, com temperaturas atingindo até ~70 K, a atmosfera titânica é mais extensa, como aponta a Figura 2.1, a qual faz uma comparação simplificada entre as estruturas das duas atmosferas. Em Titã, a escala de altura  $H^1$  vale de 15 a 50 km, comparado a 5–8 km na Terra. Isso ocorre devido à baixa gravidade do satélite, equivalente a 1,34 m s<sup>-2</sup> na superfície (14% do valor terrestre), que decresce com relação à altitude (Flasar et al., 2014).

A atmosfera pode ser dividida de acordo com seus gradientes de temperatura e pressão, existentes devido aos diferentes processos físicos e químicos em cada região. A troposfera é a camada imediatamente acima da superfície, onde a temperatura decai em função da altitude. A camada acima é a estratosfera, onde ocorre o aumento de temperatura com a altitude. A seguir, na mesosfera, a temperatura decai novamente com relação à altitude. Já na termosfera, ocorrem diversas inversões de temperatura. As fronteiras entre essas regiões são denominadas "pausas": a altitude onde observa-se a mínima temperatura (70 K em 44 km) entre a troposfera e a estratosfera é chamada de tropopausa; a altitude de máxima temperatura entre a estratosfera e a mesosfera é a estratopausa (186 K em 250 km); a altitude da temperatura mínima entre a mesosfera e

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>distância vertical sobre a qual a pressão atmosférica varia por um fator de e<sup>-1</sup>, diminuindo com o aumento da altitude.



FIGURA 2.1. Perfil vertical de temperatura em função da pressão (a) e da altitude (b) da baixa atmosfera de Titã, em comparação com o perfil da Terra. A linha vermelha representa Titã, enquanto a azul representa a Terra. Figura de Roe (2012).

a termosfera é a mesopausa (152 K em 490 km). As regiões atmosféricas de Titã e suas altitudes são indicadas com detalhes na Figura 2.2.

A separação entre a atmosfera e o espaço interplanetário é uma fronteira razoavelmente definida, denominada termopausa ou exobase. No caso de Titã, essa fronteira encontra-se a aproximadamente 1500 km de altitude. A partir disso, a região que ainda sofre interação com a atmosfera é chamada exosfera, onde ocorre principalmente a ionização de espécies químicas devido a influências da radiação solar e de partículas da magnetosfera de Saturno. O ambiente onde encontram-se esses compostos ionizados é conhecido como ionosfera. Voltaremos a falar sobre a ionosfera e a exosfera nas Seções 2.6 e 2.7 deste capítulo.

Os primeiros dados da estrutura vertical da atmosfera foram obtidos no início dos anos 1980 a partir de *flybys* da sonda *Voyager 1* próximos ao satélite. Composta principalmente de nitrogênio molecular (N<sub>2</sub>) e metano (CH<sub>4</sub>), o topo da atmosfera de Titã recebe aproximadamente 1% do fluxo de radiação solar incidente na Terra. Deste fluxo, apenas 10% atinge sua superfície, em comparação aos 57% que atinge a superfície terrestre (Griffith et al., 2012; Read et al., 2016). Por esse motivo, Titã é muito mais frio do que o nosso planeta, com uma temperatura efetiva de aproximadamente 82 K (-191  $^{\circ}$ C).

A combinação do efeito estufa produzido pelo metano e absorção induzida por colisões moleculares  $(N_2-N_2, N_2-CH_4, N_2-H_2)$  e o "antiefeito" estufa da camada de



FIGURA 2.2. Perfil de temperatura medido *in situ* pelo HASI (*Huygens Atmospheric Structure Instrument*), linha sólida, adaptado com os nomes das camadas atmosféricas. A linha pontilhada corresponde ao modelo de Yelle et al. (1997). As linhas horizontais delimitam a tropopausa, estratopausa e mesopausa. Figura de Fulchignoni et al. (2005).

nuvem estratosférica (McKay et al., 1991) resulta em uma temperatura de 94 K e pressão de  $\sim$ 1,47 bar na superfície (Lindal et al., 1983; Fulchignoni et al., 2005), acarretando em condições superficiais próximas ao ponto triplo do metano, assim como a água na Terra, o que permite a presença de metano líquido na superfície juntamente com sua forma gasosa na atmosfera (Hörst, 2017).

O efeito estufa é fruto da transparência dos gases atmosféricos aos comprimentos de onda solares, permitindo que essa radiação alcance a superfície. No entanto, esses mesmos gases são opacos no infravermelho, retendo a radiação refletida pela superfície e elevando sua temperatura acima da temperatura efetiva do satélite. O antiefeito estufa é consequência da camada de aerossóis que absorve a luz solar, impedindo-a de chegar à superfície, mas pouco absorve a radiação térmica no infravermelho, permitindo-a escapar para o espaço. Na ausência dessa camada, modelos indicam que a temperatura efetiva de Titã seria até 20 K maior.

#### 2.1.1 Troposfera

A troposfera de Titã é a região determinada entre a superfície até aproximadamente 44 km, onde ocorrem as temperaturas mais frias da atmosfera. Nessa região, o gradiente de temperatura é negativo, indicando uma queda da temperatura em função da altitude até o ponto de inversão (tropopausa), onde ocorre a temperatura mínima detectada pela *Huygens* de 70,43 K em 44 km e 115 hPa (= 115 mbar) de pressão. Apesar da fina extensão, a troposfera contém cerca de 90% da massa total da atmosfera. Além disso, é a região onde a convecção domina o transporte vertical. É nessa camada também em que ocorre o ciclo do metano.

#### 2.1.2 Estratosfera

A estratosfera é a região entre aproximadamente 44 e 300 km, delimitada pela tropopausa e pela estratopausa, onde as temperaturas mais altas são observadas, em altitudes entre 250 e 300 km (aproximadamente 0,1 mbar). O máximo de temperatura foi observado em 250 km, correspondendo a 186 K.



FIGURA 2.3. Espectro de Titã medido pelo espectrômetro CIRS (*Cassini Composite Infrared Spectrometer*), mostrando as principais regiões de emissão, como a do CH<sub>4</sub> ( $\lambda = 7,7 \mu m$  ou  $k = 1300 \text{ cm}^{-1}$ ) e do C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ( $\lambda = 12 \mu m$  ou  $k = 820 \text{ cm}^{-1}$ ), onde o comprimento de onda  $\lambda$  corresponde ao inverso do número de onda k. Figura de Flasar et al. (2014).

Espécies formadas na termosfera podem ser difundidas pela mesosfera e acumularse na baixa estratosfera, formando a camada de *haze*. Por absorverem radiação UV e visível, partículas de *haze* são responsáveis por aquecer a estratosfera e parte da mesosfera de Titã (Lavvas et al., 2009).

A Figura 2.3 mostra linhas de emissão associadas aos hidrocarbonetos e nitrilas, indicando que esses gases se encontram na estratosfera, onde a temperatura aumenta em função da altitude.

#### 2.1.3 Mesosfera

A região da mesosfera, compreendida entre 300 e 500 km de altitude, é a parte menos compreendida da atmosfera de Titã, assim como na Terra. Com uma grande mudança no gradiente de temperatura, observamos um segundo ponto de inversão na atmosfera na altitude da mesopausa, 152 K em cerca de 490 km. As diferentes temperaturas na mesma latitude criam sistemas de ventos na mesosfera, transportando gases atmosféricos para diferentes regiões.

Uma importante característica da mesosfera é a presença da camada desacoplada de aerossol, situada no limite entre dois regimes dinâmicos: o equilíbrio radiativo e os processos térmicos da alta atmosfera, e a grande dinâmica, condensação e acoplamento de partículas de aerossol da média e baixa atmosfera. A formação de aerossóis, bem como a camada desacoplada, será melhor discutida na Seção 2.4.1 desse capítulo.

### 2.1.4 Termosfera

A estrutura térmica da alta atmosfera é mais variável e complexa do que se esperava. Medidas do HASI mostram que o perfil de temperatura a partir de 500 km é caracterizado por diversas variações de temperatura devido a camadas de inversão e outros fenômenos dinâmicos como ondas de gravidade.

A termosfera é a principal região onde inicia-se a formação de moléculas e íons complexos, por consequência de interações da radiação solar e de partículas energéticas com compostos da atmosfera. Esses produtos mostram-se cada vez mais complexos,
sendo detectáveis em altitudes de até  $\sim 1000$  km, aproximadamente onde inicia-se a formação da camada de *haze*. Esse fenômeno será abordado com detalhes na Seção 2.4.

#### 2.1.5 Exosfera

A homopausa, ou exobase, é definida como a altitude atmosférica máxima onde as moléculas ainda encontram-se homogeneamente misturadas, em  $\sim 1450$  km. É essencialmente o "topo" da atmosfera, e na camada acima, denominada exosfera, são observadas espécies leves escapando para o espaço. A discussão sobre perda de massa atmosférica, abrangendo a termosfera e a exosfera, será feita a partir da Seção 2.7.

# 2.2 Composição atmosférica

A atmosfera de Titã é constituída predominantemente de N<sub>2</sub> (mais de 97%). CH<sub>4</sub> é a segunda molécula mais abundante, com abundância média de 0,05 acima da superfície, na troposfera, que decai para 0,014 na estratosfera (de ~50 a 250 km) e aumenta novamente para 0,12 na região da exobase, em ~1500 km. A Seção 2.1 define propriamente as divisões das camadas atmosféricas. A terceira molécula mais abundante é H<sub>2</sub>, cuja abundância troposférica vale 0,001 e cresce para 0,02 na exobase. A explicação para tal é que o H<sub>2</sub> é a principal molécula a escapar da atmosfera, contribuindo significativamente para a perda de massa.

A química em Titã é regida pela fotólise do metano na termosfera e suas reações catalíticas na estratosfera, e também pela dissociação do nitrogênio principalmente por fótons solares no ultravioleta, e em menor escala por elétrons energéticos. As espécies produzidas sofrem uma sequência de reações, aumentando sua complexidade, e eventualmente se tornando aerossóis orgânicos, que precipitam para altitudes mais baixas. A eficiência dessas reações depende diretamente das características físicas da atmosfera, como pressão e temperatura. O gás mais produzido através de reações químicas na atmosfera é o etano ( $C_2H_6$ ), e a nitrila mais abundante é o HCN (ácido cianídrico ou cianeto de hidrogênio) (Raulin et al., 2010).

A abundância de todas as espécies fotoquímicas, com exceção do  $C_2H_4$ , aumenta em função da altitude, indicando um transporte da alta atmosfera para a altitudes de

	Estratosfera			Mesosfera	Termosfera
Composto	Ground Based	ISO/Herschel	CIRS	UVIS	INMS (CSN)
$H_2$			$9.6 \pm 2.4 \times 10^{-4}$		$3.9 \pm 0.01 \times 10^{-3}$
$^{40}$ Ar					$1.1 \pm 0.03 \times 10^{-5}$
$C_2H_2$		$5.5 \pm 0.5 \times 10^{-6}$	$2.97 \times 10^{-6}$	$5.9 \pm 0.6 \times 10^{-5}$	$3.1 \pm 1.1 \times 10^{-4}$
$C_2H_4$		$1.2 \pm 0.3 \times 10^{-7}$	$1.2 \times 10^{-7}$	$1.6 \pm 0.7 \times 10^{-6}$	$3.1 \pm 1.1 \times 10^{-4}$
$C_2H_6$		$2.0 \pm 0.8 \times 10^{-5}$	$7.3 \times 10^{-6}$		$7.3 \pm 2.6 \times 10^{-5}$
$CH_3C_2H$		$1.2 \pm 0.4 \times 10^{-8}$	$4.8 \times 10^{-9}$		$1.4 \pm 0.9 \times 10^{-4}$
$C_3H_6$			$2.6 \pm 1.6 \times 10^{-9}$		$2.3 \pm 0.2 \times 10^{-6}$
$C_3H_8$	$6.2 \pm 1.2 \times 10^{-7}$	$2.0 \pm 1.0 \times 10^{-7}$	$4.5 \times 10^{-7}$		$< 4.8 \times 10^{-5}$
$C_4H_2$		$2.0 \pm 0.5 \times 10^{-9}$	$1.12 \times 10^{-9}$	$7.6 \pm 0.9 \times 10^{-7}$	$6.4 \pm 2.7 \times 10^{-5}$
$C_6H_6$		$4.0 \pm 3.0 \times 10^{-10}$	$2.2 \times 10^{-10}$	$2.3 \pm 0.3 \times 10^{-7}$	$8.95 \pm 0.44 \times 10^{-7}$
HCN	$5 \times 10^{-7}$	$3.0 \pm 0.5 \times 10^{-7}$	$6.7 \times 10^{-8}$	$1.6 \pm 0.7 \times 10^{-5}$	
HNC	$4.9 \pm 0.3 \times 10^{-9}$	$4.5 \pm 1.2 \times 10^{-9}$			
$HC_3N$	$3 \times 10^{-11}$	$5.0 \pm 3.5 \times 10^{-10}$	$2.8 \times 10^{-10}$	$2.4 \pm 0.3 \times 10^{-6}$	$3.2 \pm 0.7 \times 10^{-5}$
CH <sub>3</sub> CN	$8 \times 10^{-9}$		$< 1.1 \times 10^{-7}$		$3.1 \pm 0.7 \times 10^{-5}$
$C_2H_5CN$	$2.8 \times 10^{-10}$				
$C_2N_2$			$9 \times 10^{-10}$		$4.8 \pm 0.8 \times 10^{-5}$
NH <sub>3</sub>		$< 1.9 \times 10^{-10}$	$< 1.3 \times 10^{-9}$		$2.99 \pm 0.22 \times 10^{-5}$
CO	$5.1 \pm 0.4 \times 10^{-5}$	$4.0 \pm 5 \times 10^{-5}$	$4.7 \pm 0.8 \times 10^{-5}$		
$H_2O$		$8 \times 10^{-9} / 7 \times 10^{-10}$	$4.5 \pm 1.5 \times 10^{-10}$		$< 3.42 \times 10^{-6}$
$CO_2$		$2.0 \pm 0.2 \times 10^{-8}$	$1.1 \times 10^{-8}$		$< 8.49 \times 10^{-7}$

TABELA 2.1. Abundância de moléculas neutras na atmosfera de Titã medidas por diferentes instrumentos. De Hörst (2017).

condensação, na região da estratosfera. Esse transporte geralmente ocorre na forma de difusão molecular ou ventos horizontais e verticais. A abundância dos compostos varia ainda em relação à latitude, sendo os polos mais ricos em nitrilas e hidrocarbonetos mais complexos. Em especial o polo norte costuma ser ainda mais abundante em espécies do que o polo sul, porém diferenças sazonais podem existir. O escape atmosférico e a condensação de material orgânico também afeta a distribuição dos compostos ao longo da atmosfera. A abundância das espécies neutras da atmosfera, observada por diversos instrumentos, é mostrada na Tabela 2.1. Essas espécies são formadas essencialmente por C, H, N e O, apesar de medidas atuais já conseguirem detectar espécies contendo elementos como fósforo e enxofre.

Modelos fotoquímicos e experimentos que simulam a atmosfera de Titã geralmente consideram moléculas e reações químicas contendo apenas os elementos CHON. Outras características de modelos incluem os mecanismos de transporte, condensação de espécies, reações heterogêneas na superfície de aerossóis e escape atmosférico. Um grande deficit em modelos, entretanto, é a falta de espécies iônicas, principalmente devido à dificuldade de alcançar as condições da alta atmosfera em laboratórios.

# 2.3 Processos fotoquímicos na atmosfera

A atmosfera de Titã contém uma enorme quantidade de hidrocarbonetos  $(C_xH_y)$ , nitrilas  $(C_xH_yN_z)$  e aerossóis, produtos da fotólise de metano e nitrogênio na alta atmosfera. As principais fontes de ionização e dissociação nessa região incluem radiação UV e UV extremo solar, fotoelétrons energéticos produzidos por raio-X e UV extremo solar, e íons e elétrons provenientes da magnetosfera de Saturno.



FIGURA 2.4. Taxa de absorção de radiação solar em função da altitude. As linhas correspondem ao fluxo integrado para bandas <89,6 nm (>13,9 eV), 89,6–145 nm (13,9–8,56 eV) e 145–200 nm (8,56–6,21 eV). A primeira banda representa a radiação solar ionizante <89,6 nm (linha pontilhadatracejada), a segunda corresponde à fotodissociação do CH<sub>2</sub> em fragmentos neutros (linha tracejada), e a terceira é a fotodissociação do C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, que leva à dissociação catalítica do CH<sub>4</sub> (linha sólida). Figura de Lavvas et al. (2009).

Em geral, a fonte de energia dominante na atmosfera é a radiação solar, seguida pelos fotoelétrons (Lavvas et al., 2011a). As taxas de absorção de radiação solar em função da altitude é mostrada na Figura 2.4. Os elétrons da magnetosfera de Saturno acabam sendo a maior fonte de energia no lado noite em Titã. Entretanto, sua contribuição é muito pequena comparado à radiação solar no lado dia (Ågren et al., 2009; Galand et al., 2010). A principal espécie absorvedora de fótons em energias maiores que 12,4 eV é o nitrogênio  $(N_2)$ , enquanto o metano domina a absorção em energias entre 8,56 e 12,4

eV. Fótons menos energéticos (até  $\sim 4,14 \text{ eV}$ ) conseguem penetrar mais fundo na atmosfera, e são absorvidos por espécies menos abundantes, como o acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) e o diacetileno (C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>) (Lavvas et al., 2009). Esses três processos são responsáveis pela absorção da maior parte dos fótons que incidem na atmosfera.

A fotólise do metano é o pontapé inicial para os processos fotoquímicos na atmosfera de Titã. Além do N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>, as espécies mais abundantes são, respectivamente, o etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) e acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>). A partir desses hidrocarbonetos, espécies mais complexas são originadas, levando finalmente à formação de partículas de aerossol, como mostra a Figura 2.5.



FIGURA 2.5. Resumo dos compostos químicos e sua localização na atmosfera de Titã. A destruição dos principais componentes,  $N_2$  e CH<sub>4</sub>, dá origem a espécies cada vez maiores que formarão as partículas orgânicas de aerossol. Perfil de temperatura de Fulchignoni et al. (2005), e figura de Vuitton et al. (2014).

De acordo com Vuitton et al. (2014) diferentes reações incluídas em modelos fotoquímicos da atmosfera de Titã podem ser divididas em dois grupos principais, caracterizados a seguir. A Tabela 2.2 sumariza todas essas reações.

# • Reações iniciadas pelo impacto de um fóton ou elétron energético em uma espécie química:

Devido ao impacto, a molécula é levada a um estado excitado, ou quebrada em fragmentos menores e mais reativos, como radicais ou íons. Essas reações incluem a dissociação, ionização, ionização dissociativa, formação de par iônico e acoplamento dissociativo. A seção de choque de absorção/ionização dessas reações dependem principalmente do comprimento de onda, e da temperatura (em menor escala).

## • Reações entre moléculas, íons e elétrons:

Algumas reações desse grupo apenas modificam o grau de ionização da espécie

Classe da reação	Equação química
Reações fotoquímicas	
Dissociação	$AB + h\nu \rightarrow A + B$
Ionização	$AB + h\nu \rightarrow AB^+ + e^-$
Ionização dissociativa	$AB + h\nu \to A^+ + B + e^-$
Formação de par iônico	$AB + h\nu \rightarrow A^+ + B^-$
Fotodesacoplamento	$A^- + h\nu \to A + e^-$
Reações induzidas por elétrons	
Acoplamento dissociativo	$AB + e^- \rightarrow A^- + B$
Acoplamento radiativo	$A + e^- \to A^- + h\nu$
Reações neutro-neutro	
Transferência de átomos	$A + BC \rightarrow AB + C$
Associação de 3 corpos	$A + B + M \rightarrow AB + M$
Associação radiativa	$A + B \rightarrow AB + h\nu$
Reações íon-neutro positivas	
Transferência de prótons	$AH^+ + B \to BH^+ + A$
Abstração de hidreto	$A^+ + BH \to B^+ + AH$
Transferência de carga	$A^+ + B \to B^+ + A$
Dissociação intermediária complexa	$A^+ + BC \rightarrow [ABC^+] \rightarrow AB^+ + C$
Associação de 3 corpos	$A^+ + B + M \rightarrow AB^+ + M$
Associação radiativa	$A^+ + B \to AB^+ + h\nu$
Reações íon-neutro negativas	
Transferência de átomos	$A^- + BC \to AB^- + C$
Desacoplamento associativo	$A^- + B \to AB + e^-$
Reações de recombinação	
Recombinação dissociativa	$AB^+ + e^- \rightarrow A + B$
Recombinação radiativa	$A^+ + e^- \to A + h\nu$
Recombinação iônica	$A^+ + BC^- \to AB + C$

TABELA 2.2. Reações na fase gasosa incluídas em modelos fotoquímicos de Titã. De Vuitton et al. (2014).

química, como fotodesacoplamento, acoplamento radiativo, transferência de carga e recombinação radiativa. Reações de associação, dissociação intermediária complexa e recombinação iônica levam a um crescimento da molécula (exceto reações que transferem H). Recombinação dissociativa leva à fragmentação do íon inicial. A seção de choque de absorção/ionização dessas reações dependem principalmente da temperatura.

As seções de choque e coeficientes de reação para cada espécie química podem ser encontrados na literatura, ou em bases de dados (e.g. UMIST *Database for Astrochemistry*, utilizada neste trabalho).

# 2.3.1 Metano

A fotoquímica do metano ocorre em duas regiões de altitudes distintas. A fotólise direta do metano ocorre em ~825 km de altitude (~7 nbar), principalmente devido à radiação ultravioleta solar, com absorção em Lyman- $\alpha$  em 121,6 nm (Strobel et al., 2010). Através de modelos fotoquímicos, Yung et al. (1984) calcularam para o CH<sub>4</sub> uma taxa de destruição de aproximadamente 2,9 × 10<sup>9</sup> cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>. A partir dos radicais produzidos na fotólise do metano, outras reações são catalisadas para formar hidrocarbonetos, principalmente na forma de C<sub>2</sub>H<sub>y</sub> (e.g. C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>).

O metano atmosférico também pode ser destruído indiretamente pela dissociação do acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), processo que ocorre na região entre 190 e 300 km (0,1–1 mbar, entre a troposfera e a baixa estratosfera), onde os radicais C<sub>2</sub>H e C<sub>2</sub> dissociam CH<sub>4</sub> e formam novamente C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, a uma taxa de cerca de  $10^{10}$  cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> (Yung et al., 1984). O processo de dissociação do acetileno e consequente destruição do metano é mostrado nas reações abaixo:

$$C_2H_2 + h\nu \rightarrow C_2H + H$$
$$C_2H + CH_4 \rightarrow C_2H_2 + CH_3$$

Em menor escala, o metano também pode ser destruído na atmosfera por processos de ionização. Em Wilson & Atreya (2004), CH<sub>4</sub> é ionizado por fótons ou elétrons a uma taxa de  $\sim 3.6 \times 10^8$  cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>, produzindo hidrocarbonetos na forma neutra ou iônica. Já Krasnopolsky (2009) considera apenas CH<sub>4</sub><sup>+</sup> e CH<sub>3</sub><sup>+</sup> como produtos da fotoionização do metano, com energias de ionização acima de 13,3 e 14,4 eV, respectivamente. Outros produtos da fotoionização do metano ou ionização a partir do impacto de um elétron podem ser CH<sub>2</sub><sup>+</sup>, CH<sup>+</sup>, C<sup>+</sup>, H<sub>2</sub><sup>+</sup>, H<sup>+</sup> e H (e.g. Straub et al., 1997; Eland, 2006).

Hipóteses sugerem que o metano seja a fonte primordial de todas as espécies com carbono e hidrogênio da atmosfera de Titã, como mostra a reação:

$$2 \text{ CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_{2n} + (4-n) \text{ H}_2$$

onde n = 3 é o principal valor, já que C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> é o produto mais abundante. Para sustentar essa hipótese, a destruição de CH<sub>4</sub> por processos químicos somado ao seu escape atmosférico deve ser equilibrado pelo transporte da baixa para a alta atmosfera. Evidências mostram que o CH<sub>4</sub> tem altas taxas de escape atmosférico (Yelle et al., 2008; Strobel, 2008, 2009). Isso, somado ao também alto escape de H<sub>2</sub>, pode levar a uma perda irreversível de CH<sub>4</sub>. Além disso, o tempo de vida do metano na atmosfera é ~45 Manos na baixa estratosfera, e ~15 Manos na alta atmosfera, onde ocorre a fotólise direta (Strobel et al., 2010). Portanto, acredita-se que mecanismos produtores de metano no interior de Titã reabastecem continuamente a atmosfera.

#### 2.3.2 Hidrocarbonetos

A produção de hidrocarbonetos é iniciada a partir da quebra da molécula de  $CH_4$ , cuja fotólise ocorre principalmente em ~800 km de altitude. Entretanto, a produção de hidrocarbonetos tem seu máximo em baixas altitudes, graças à absorção dessas espécies em maiores comprimentos de onda, aumentando a complexidade dos compostos formados.

Sabe-se que o aumento no fluxo de metano na alta atmosfera, devido à fotoquímica, deve ser balanceado com a diminuição do fluxo de hidrocarbonetos mais complexos (como  $C_2H_y$ ,  $C_3H_y$ ,  $C_4H_y$ , etc). Esses hidrocarbonetos condensam na forma de líquido ou sólido (aerossol) na região mais fria da atmosfera (~70 K), entre a troposfera e a estratosfera, formando uma densa camada de nuvem. Eventualmente, os mesmos podem precipitar e se acumular na superfície.

O produto de fotólise mais abundante na atmosfera é o etano ( $C_2H_6$ ), que condensa na estratosfera cerca de 40–50 km acima da superfície. É produzido majoritariamente a partir da colisão de dois radicais metil (CH<sub>3</sub>), que por sua vez são formados pela destruição da molécula de metano por radicais metileno (CH<sub>2</sub>):

$$CH_2 + CH_4 \rightarrow 2 CH_3$$
  
2  $CH_3 + M \rightarrow C_2H_6 + M$ 

onde M é uma molécula qualquer.

Como a seção de choque de absorção do etano e do metano estão na mesma faixa de energia, a fotólise do etano é limitada pela grande quantidade de  $CH_4$  na alta atmosfera. Assim, sua destruição ocorre principalmente em reações químicas com radicais, como metilidino (CH), metileno (CH<sub>2</sub>) e etinil (C<sub>2</sub>H):

$$CH + C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + CH_3$$
$$CH_2 + C_2H_6 \rightarrow C_2H_5 + CH_3$$
$$C_2H + C_2H_6 \rightarrow C_2H_2 + C_2H_5$$

Após o etano, os hidrocarbonetos mais abundantes são o acetileno  $(C_2H_2)$  e etileno  $(C_2H_4)$ . Na alta atmosfera, podem ser fabricados diretamente pela fotólise dos produtos do metano (CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>):

$$2 \operatorname{CH}_2 \to \operatorname{C}_2\operatorname{H}_2 + 2 \operatorname{H}$$
$$\operatorname{CH}_2 + \operatorname{CH}_3 \to \operatorname{C}_2\operatorname{H}_4 + \operatorname{H}$$
$$\operatorname{CH} + \operatorname{CH}_4 \to \operatorname{C}_2\operatorname{H}_4 + \operatorname{H}$$

A maior fonte de produção do etileno na alta atmosfera, no entanto, é a partir da fotólise do acetileno:

$$C_2H_4 + h\nu \rightarrow C_2H_2 + 2H/H_2$$

Já na baixa atmosfera, o acetileno é reciclado e volta a ser etileno, passando pela forma de radical vinil  $(C_2H_3)$ :

$$C_{2}H_{2} + H + M \rightarrow C_{2}H_{3} + M$$

$$C_{2}H_{3} + H + M \rightarrow C_{2}H_{4} + M$$

$$C_{2}H_{2} + 2H \rightarrow C_{2}H_{4}$$

O acetileno é destruído na alta atmosfera principalmente devido a reações com metileno (CH<sub>2</sub>), levando à formação de  $C_3H_3$ :

$$\mathrm{CH}_2 + \mathrm{C}_2\mathrm{H}_2 \to \mathrm{C}_3\mathrm{H}_3 + \mathrm{H}$$

enquanto na baixa atmosfera, a maior perda de acetileno é devido à fotólise:

$$C_2H_2 + h\nu \to C_2 + H_2$$

A alta concentração e, consequentemente, alta taxa de fotólise de acetileno na baixa atmosfera dá origem a grandes quantidades de radicais como  $C_2$  e  $C_2H$ . Esses radicais levam à destruição de hidrocarbonetos, assim como no caso do etano, tendo grande impacto na concentração de metano na atmosfera.

$$C_{2}H_{2} + h\nu \rightarrow C_{2} + H_{2}$$

$$C_{2} + CH_{4} \rightarrow C_{2}H + CH_{3}$$

$$C_{2}H + CH_{4} \rightarrow C_{2}H_{2} + CH_{3}$$

$$CH_{4} \rightarrow CH_{3} + H$$

$$C_{2}H_{2} + h\nu \rightarrow C_{2}H + H$$

$$C_{2}H + CH_{4} \rightarrow C_{2}H_{2} + CH_{3}$$

$$CH_{4} \rightarrow CH_{3} + H$$

A produção de moléculas cada vez mais complexas na alta atmosfera leva à formação de partículas precursoras do aerossol, que migram para a baixa estratosfera e condensam, criando nuvens na região.

Espécies como metilacetileno  $(CH_3C_2H)$  e seu isômero  $(CH_2CCH_2)$  são fabricadas na alta atmosfera pela reação de CH com etileno:

$$CH + C_2H_4 \rightarrow CH_3C_2H + H$$
$$CH + C_2H_4 \rightarrow CH_2CCH_2 + H$$

Da mesma forma, a reação de CH com etano dá origem ao propileno  $(C_3H_6)$ :

$$CH + C_2H_6 \rightarrow C_3H_6 + H$$

A formação de propileno também ocorre na baixa atmosfera, onde a concentração de  $C_2H_3$  é maior, permitindo reações colisionais com  $CH_3$ :

$$CH_3 + C_2H_3 + M \rightarrow C_3H_6 + M$$

Análogo à reação anterior, o propano  $(C_3H_8)$  é fabricado por colisões de radicais metil  $(CH_3)$  e etil  $(C_2H_5)$ :

$$CH_3 + C_2H_5 + M \rightarrow C_3H_8 + M$$

A polimerização<sup>2</sup> de acetileno acarreta na produção de diacetileno  $(C_4H_2)$ :

$$C_2H + C_2H_2 \rightarrow C_4H_2 + H$$

Moléculas ainda maiores, como 1,3-butadieno  $(C_4H_6)$  e 1-buteno  $(C_4H_8)$  também são geradas por reações com radicais na alta atmosfera:

$$\begin{array}{l} \mathrm{CH}_3 + \mathrm{C}_3\mathrm{H}_3 \rightarrow \mathrm{C}_4\mathrm{H}_6 + \mathrm{H} \\ \\ \mathrm{CH} + \mathrm{C}_3\mathrm{H}_8 \rightarrow \mathrm{C}_4\mathrm{H}_8 + \mathrm{H} \end{array}$$

Em baixas altitudes, a junção de  $C_2H_3$  e  $C_2H_5$  também dá origem ao  $C_4H_8$ :

$$C_2H_3 + C_2H_5 + M \rightarrow C_4H_8 + M$$

O consumo desses hidrocarbonetos é dominado por sua fotólise, que recicla a molécula de volta aos seus precursores. Devido a esse mecanismo de reciclagem, a taxa de produção dessas espécies acaba sendo baixa.

A detecção de benzeno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) pelo ISO (Coustenis et al., 2003) abriu portas para uma fotoquímica de hidrocarbonetos ainda mais pesados, como hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs). A polimerização de PAHs pode ainda produzir partículas de aerossol, cuja formação anteriormente era prevista apenas a partir de polímeros na forma  $C_{2n}H_2$ , polímeros de HCN e  $C_2$ -C<sub>4</sub> condensado na baixa estratosfera.

A principal reação de produção de benzeno é a junção de dois radicais  $C_3H_3$  em regiões de alta pressão:

$$2 \operatorname{C}_3 \operatorname{H}_3 + \operatorname{M} \to \operatorname{C}_6 \operatorname{H}_6 + \operatorname{M}$$

A segunda maior contribuição é uma reação que leva à fabricação de  $C_6H_7$ , que eventualmente é reciclado na forma de benzeno, liberando um átomo de H:

 $<sup>^2</sup>$ reação química que provoca a combinação de um grande número de moléculas do(s) monômero(s) para formar uma macromolécula.

$$C_2H_2 + C_4H_5 + M \rightarrow C_6H_7 + M \rightarrow C_6H_6 + H$$

A síntese de hidrocarbonetos complexos pode ser excedida por reações com hidrogênio, como

$$H + C_{2n}H_2 + M \rightarrow C_{2n}H_3 + M$$
$$H + C_{2n}H_3 \rightarrow C_2H_2 + C_{2n-2}H_2$$

Acredita-se que as partículas condensadas de aerossol da principal camada de nuvem em Titã seja capaz de limitar a eficiência dessas reações, sintetizando reações heterogêneas que recombinam átomos de H na superfície de aerossóis e liberam  $H_2$  na forma gasosa (Lebonnois et al., 2003; Sekine et al., 2008a,b). Essas reações competem com as reações formadoras de hidrocarbonetos mais complexos citadas anteriormente.

# 2.3.3 Nitrogênio

As reações envolvendo nitrogênio molecular  $(N_2)$  ocorrem principalmente na termosfera e ionosfera, acima de 1000 km, devido à alta energia necessária para a destruição da molécula. Apenas fótons, elétrons e íons altamente energéticos são capazes de superar a energia da ligação tripla do N<sub>2</sub>, de 9,76 eV. O mesmo ocorre com a molécula de nitrogênio uma vez ionizada, N<sub>2</sub><sup>+</sup>, com energia um pouco menor, de 8,71 eV. Reações de dissociação do N<sub>2</sub>, portanto, ocorrem majoritariamente em íons duplamente ionizados, N<sub>2</sub><sup>++</sup>, cuja estabilidade é muito menor. Porém, íons duplamente ionizados não são comumente encontrados em modelos fotoquímicos, devido à pouca quantidade de dados experimentais. A principal reação na alta atmosfera, portanto, é a quebra de N<sub>2</sub> dando origem ao átomo de nitrogênio:

$$N_2 + h\nu \rightarrow N + N$$

A importância das reações dissociativas de N<sub>2</sub> deve-se à observação de nitrilas na atmosfera. Lara et al. (1996) consideraram a ionização dissociativa do N<sub>2</sub> a partir do impacto de um elétron ou da radiação solar no UV extremo. Esse processo quebra a molécula de nitrogênio, formando um átomo N e um íon N<sup>+</sup>, que podem reagir com um radical metil, formando HCN:

$$N + CH_3 \rightarrow H_2CN + H$$
  
 $H_2CN + H \rightarrow HCN + H_2$ 

A fotólise do HCN, exemplificada na reação a seguir, leva à produção de radicais CN, essenciais para a formação de outras nitrilas.

$$\mathrm{HCN} + h\nu \to \mathrm{CN} + \mathrm{H}$$

Wilson & Atreya (2004), assim como Lara et al. (1996), incluem em seus modelos, além da fotodissociação de  $N_2$ , a dissociação por elétrons secundários produzidos pela radiação solar, elétrons provenientes da magnetosfera de Saturno, além de raios cósmicos.

A eficiência na fabricação de nitrilas é limitada pela formação do nitrogênio molecular  $(N_2)$  a partir do atômico (N) pela reação

$$N + NH \rightarrow N_2 + H$$

diminuindo o número de átomos disponíveis para a formação de CN. No entanto, quando formada, a ligação CN em nitrilas é tão forte que é preservada mesmo com o fluxo de nitrilas da termosfera para a estratosfera.

# 2.4 Química orgânica na atmosfera

A termosfera de Titã é uma fábrica onde originam-se íons complexos positivos e negativos, como consequência de interações entre energia solar, magnetosférica e as moléculas presentes na atmosfera. Além de fragmentos iônicos, grandes compostos neutros também são produzidos, que eventualmente condensam e são detectados por ocultações estelares em altitudes de ~1000 km. Esses compostos orgânicos possuem o nome de "tholin"<sup>3</sup> (ou tolina em português, apesar de pouco utilizado), termo criado por Sagan (Sagan & Khare, 1979) para designar o material amarronzado/alaranjados encontrado em seus experimentos sobre a atmosfera de Titã. Posteriormente, foi mostrado que esses compostos são os formadores das camadas de nuvens (hazes) na baixa atmosfera.

 $<sup>^3\</sup>mathrm{A}$ palavra vem do grego e pode significar tanto "lama", "lamacento" como também "abóbada" ou "domo".

O processo de formação dos *tholins* começa com a incidência de radiação solar no ultravioleta e partículas energéticas da magnetosfera de Titã, dissociando ou ionizando os principais componentes da alta atmosfera ( $N_2 \in CH_4$ ). As espécies resultantes levam à produção de hidrocarbonetos simples e moléculas nitrogenadas, especialmente  $C_2H_2$  (acetileno) e HCN (cianeto de hidrogênio), essenciais para o sistema de reações químicas. Após formados, precipitam através de difusão para regiões mais



FIGURA 2.6. Esquema mostrando os processos químicos que levam à formação de tolinas na alta atmosfera de Titã. Figura de Waite et al. (2007).

baixas, onde podem absorver fótons UV de menor energia e dissociar-se. Os radicais gerados nesse processo podem formar hidrocarbonetos e nitrilas ainda mais complexos, como etano ( $C_2H_6$ ), etileno ( $C_2H_4$ ), chegando à produção de benzeno ( $C_6H_6$ ) e naftaleno ( $C_{10}H_8$ ). Dentre as nitrilas, vemos a formação de compostos de um (HCNH) a quatro carbonos ( $C_4N_2$ ). O produto final são compostos orgânicos complexos formados por carbono, hidrogênio e nitrogênio, sendo os principais constituintes do aerossol atmosférico de Titã.

As baixas temperaturas ( $\sim 120 \text{ K}$ ) próximo a 1000 km resultam na saturação de alguns compostos orgânicos, provocando sua condensação e transferência para a superfície de grãos. Essa é a provável razão para a abundância de compostos como o benzeno na termosfera ser mais de quatro ordens de magnitude mais alta do que na estratosfera.

Waite et al. (2007) analisaram observações do INMS e do CAPS, concluindo a detecção de nitrilas e hidrocarbonetos em uma faixa de altitude de 950 a 1150 km,

além de íons pesados positivos (100–350 daltons) e negativos (20–8000 daltons). No espectro do CAPS (Figura 2.7) destacam-se os picos de PAHs em aproximadamente 130, 170 e 335 Daltons, identificados como naftaleno, antraceno e um dímero de antraceno, respectivamente.



FIGURA 2.7. Espectro de íons positivos (1-350 Daltons) em aproximadamente 1000 km de altitude feito pelo espectrômetro de íons (IBS) do CAPS durante o *flyby* T18. Figura de Waite et al. (2007).

A detecção de ânions poliatômicos pesados indica que estes foram formados a partir de moléculas precursoras complexas, como PAHs e nitrilas, que podem levar à produção de *tholins*. De acordo com Waite et al. (2007), apesar de metano e nitrogênio terem originado a produção de moléculas orgânicas simples, as reações químicas entre íons e espécies neutras são fundamentais para a fabricação de precursores orgânicos, que

posteriormente darão origem aos íons pesados.

O sistema de crescimento de moléculas identificado nesses estudos pode ser comparado aos processos dos experimentos de Miller-Urey (Miller & Urey, 1959). Acredita-se que o destino da maioria dessas grandes moléculas orgânicas e aerossóis sejam as camadas de nuvens da baixa atmosfera, apesar de haver a possibilidade de escape para o meio interplanetário.

#### 2.4.1 Formação de nuvens e aerossóis

Aerossol é a designação dada à mistura de partículas sólidas ou líquidas suspensas no ar, com diâmetros geralmente entre  $10^{-3}$  e 1 nm. Sua estrutura é geralmente formada a partir de compostos orgânicos refratários na fase sólida, com a presença de compostos que vão condensando em sua superfície, como mostra a Figura 2.8. A presença de aerossol em Titã é conhecida desde a obtenção de seus primeiros espectros de albedo, onde a forma do espectro indicava a possível natureza dessas partículas. Os aerossóis têm um papel fundamental na atmosfera, seja equilibrando sua temperatura através do antiefeito estufa (como mencionado na Seção 2.1), contribuindo para a dinâmica da atmosfera, ou acumulando produtos de reações fotoquímicas.



FIGURA 2.8. Estrutura de um aerossol, a partir de análises do ACP (*Aerosol Collector Pyrolyser*) da Cassini-Huygens. Figura de Raulin et al. (2007).

A formação de compostos orgânicos, como mencionado anteriormente, começa a partir da interação de fótons UV solares e partículas de alta energia com os compostos atmosféricos, especialmente metano e nitrogênio. A partir de uma série de reações, são formados hidrocarbonetos e nitrilas cada vez maiores, os *tholins*, sendo estes observados em ~1000 km de altitude.

Ao difundirem para camadas atmosféricas mais bai-

xas, os *tholins* orgânicos condensam para a fase de gelo à medida que agregam compostos menores, como na Figura 2.9. Aos poucos, acabam retidos em altitudes específicas, dependendo de sua composição, formando uma nuvem de aerossóis. A Figura 2.10, por exemplo, mostra a pressão de vapor de saturação (quando atinge-se o equilíbrio dinâmico) para alguns hidrocarbonetos (etano, acetileno) e nitrilas (cianeto de hidrogênio, cianoacetileno), dando origem a nuvens de gelo aproximadamente na altitude de saturação. Essas partículas condensadas são forte absorvedoras de radiação visível e ultravioleta solar, o que auxilia no aquecimento da estratosfera (Lavvas et al., 2009).

A maior parte dos gases orgânicos em Titã são condensados e formam diversas camadas de nuvens de gelo suspensas na estratosfera. A altitude dessas nuvens é bem definida justamente devido à saturação. Pode-se assumir grosseiramente que a cada queda de 10 K de temperatura, a pressão de saturação de vapor diminui uma ordem de magnitude. No geral, nitrilas condensam em altitudes um pouco maiores do que hidrocarbonetos, que condensam em temperaturas mais baixas (e, consequentemente, em menores altitudes). Mesmo assim, existem exceções, como o benzeno que satura em  $\sim 210 \text{ km}$  e o cianogênio (C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>) em  $\sim 100 \text{ km}$  (Anderson et al., 2018).



FIGURA 2.9. Os diferentes processos que afetam a formação e evolução de partículas. Figura de Lavvas et al. (2011b).

A partir de dados do ACP da *Cassini-Huygens*, concluiu-se que as partículas de aerossol da baixa atmosfera são formadas por compostos refratários, que liberaram HCN e HC<sub>3</sub>N em reações de pirólise (em experimentos *in situ* realizados em altas temperaturas) (Israël et al., 2005). Análises do CIRS no infravermelho distante, em  $15^{\circ}$  S de latitude durante o verão do hemisfério sul de Titã, ainda reve-

laram uma nuvem de nitrila constituída principalmente de cianeto de hidrogênio e cianoacetileno em  $\sim 90$  km de altitude e 10 mbar de pressão, como mostra a Figura 2.10. Essas afirmações concordam com a hipótese de que os *tholins* dão origem aos aerossóis, já que ambos liberam as mesmas espécies em altas temperaturas.

As medidas *in situ* do ACP, portanto, são compatíveis com partículas de aerossol constituídas de um núcleo orgânico refratário envolvido por compostos voláteis na forma condensada, assim como mostra a Figura 2.8. Esse modelo ainda inclui a ocorrência de reações heterogêneas (entre compostos em estados físicos diferentes, como um gás e um sólido) na superfície dos aerossóis. A presença de grupos nitrila ( $-C\equiv N$ ), amina ( $-NH_2$ , -NH- ou -N<) ou imina (-C=N-) no núcleo dessas partículas também apoia a hipótese de sua formação a partir dos *tholins*. Além disso, a comparação de amostras do aerossol estratosférico e troposférico indica que sua composição é homogênea.

Entretanto, os mecanismos de produção dessas partículas ainda é pouco compreendida. Cálculos para a razão C/N em aerossóis mostram uma grande discrepância, com valores de 1,3–2 (Lavvas et al., 2008b) até 16,7 (Krasnopolsky, 2009). Para a razão



FIGURA 2.10. Perfil de pressão-temperatura da baixa atmosfera (linha preta mais grossa) a  $15^{\circ}$  S de latitude em meados de 2006. As linhas pretas finas são a pressão de vapor de saturação (quando é atingido o equilíbrio dinâmico, onde as moléculas passam do estado gasoso para o sólido na mesma taxa em que ocorre o contrário) para alguns hidrocarbonetos (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) e nitrilas (HCN, HC<sub>3</sub>N) calculadas por (Teanby et al., 2007; Vinatier et al., 2010). As duas linhas cinzas na horizontal representam a altitude aproximada de regiões de nuvens de nitrilas e hidrocarbonetos, onde ocorre a saturação. Figura de West et al. (2014).

C/H, a estimativa é de 0,83 (Krasnopolsky, 2009) a 1,3 (Lavvas et al., 2008b). Essa variação provavelmente ocorre em função das suposições atribuídas às reações envolvidas na formação dessas partículas.

A extensa camada de *haze* (névoa ou fumaça) composta de aerossol é observada desde a superfície até cerca de 1000 km de altitude, onde os *tholins* orgânicos começam a se formar. Apesar da formação de nuvens estratificadas, a fumaça de aerossol na atmosfera tem distribuição praticamente homogênea abaixo de 300 km, onde as pressões são maiores do que 0,1 mbar, permitindo a precipitação de algumas espécies até a superfície. Esse perfil homogêneo indica que a maior parte da produção de aerossol ocorre acima de 300 km, devido às baixas pressões (West et al., 2014). Com base nas propriedades ópticas da camada de *haze*, diversos autores calcularam uma taxa de produção de aerossol em torno de ~10<sup>-14</sup> g cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> (McKay et al., 1989, 2001; Rannou et al., 2003; Lavvas et al., 2009, 2011a; Larson et al., 2014). Wahlund et al. (2009) determinaram o fluxo de massa ionosférica sendo  $3,2 \times 10^{-15}$  g cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>, mostrando que grande parte da massa das partículas de aerossol é gerada na alta atmosfera.

Entre 300 e 500 km, é observada uma queda exponencial na extinção da camada de haze (Figura 2.11), indicando a existência de uma segunda camada de aerossol, denominada "camada desacoplada" (detached haze na literatura). A camada principal, então, se estende até aproximadamente 300 km de altitude, enquanto a camada desacoplada encontra-se em cerca de 450–500 km, na mesosfera. Esses limites, no entanto, sofrem grandes variações como consequência da circulação meridional da atmosfera. West et al. (2011) afirmam que medidas da altitude da camada desacoplada indicavam  $\sim 500$  km em 2007, caindo para 380 km em 2010.

A existência da camada desacoplada é a provável fonte do máximo local de temperatura na mesosfera, medido pelo HASI em  $\sim 500$  km de altitude



FIGURA 2.11. Perfil de extinção da camada de *haze* de 200 a 600 km, observado em 2010, mostrando o vão formado pela camada desacoplada de aerossol. A linha pontilhada corresponde ao perfil observado por West et al. (2011), e a linha sólida é um modelo gaussiano ajustado por Larson et al. (2015). Figura de Larson et al. (2015).

(Fulchignoni et al., 2005). Isso implica que a camada desacoplada não é formada por condensação de compostos, assim como a camada principal de aerossol. Lavvas et al. (2009) sugerem que ela seja fruto do mecanismo de crescimento de partículas orgânicas, que deixam de aglomerar-se esfericamente e passam a se unir em estruturas fractais. Posteriormente, a camada principal seria formada a partir da sedimentação e coagulação dos compostos dessa camada desacoplada.

# 2.5 Mecanismos de transporte na atmosfera

A distribuição de espécies químicas ao longo da atmosfera é diretamente afetada pelos mecanismos de transporte vertical e horizontal, além do escape de moléculas para

o espaço e condensação de espécies gasosas. Esses processos serão esclarecidos com mais detalhes a seguir.

# 2.5.1 Transporte horizontal

A atmosfera de Titã é um sistema tão complexo que exibe fortes interações entre a circulação, a estrutura de temperatura, a composição química e a distribuição de nuvens e *hazes*. Um dos principais mecanismos de circulação observados é a superrotação, onde as camadas baixas e médias da atmosfera rotacionam muito mais rápido do que o satélite, com ventos com velocidade máxima de ~200 m/s na estratosfera.



FIGURA 2.12. Em cima: Evolução da temperatura da estratosfera com o tempo em cinco latitudes diferentes:  $\sim 70^{\circ}$  N,  $\sim 44^{\circ}$  N,  $\sim 0^{\circ}$  (equador),  $\sim 44^{\circ}$  S e  $\sim 77^{\circ}$  S (Vinatier et al., 2015). Embaixo: Medidas do CIRS de 2004 a 2008 mostrando o enriquecimento do polo norte de espécies de curto tempo de vida (Coustenis et al., 2010). Figura de Hörst (2017).

Foi observado também uma grande variação entre os ventos nos polos (especialmente o norte) e em latitudes equatoriais. Ventos locais formam um forte vórtex circumpolar próximo ao polo norte com velocidades de até 190 m/s próximo ao nível de 0,1 mbar. Os ventos mais altos ocorrem entre 20 e  $60^{\circ}$  N. De acordo com Flasar et al. (2014), a relação entre a temperatura efetiva em altas e baixas latitudes é dada por

$$\frac{T_{polo}}{T_{equador}} \sim \left(\frac{1}{2}\right)^{1/4} \tag{2.1}$$

o que implica em uma diferença de  $\sim 15$  K entre o pólo (mais frio) e o equador (mais quente). Assim, o transporte é necessário para redistribuir o excesso de temperatura para latitudes mais altas.

Medidas do IRIS e do CIRS mostram que há um aumento na quantidade de diversos compostos orgânicos em altas latitudes no hemisfério norte, durante o seu inverno e início da primavera, revelando que a composição atmosférica sofre variações com relação à latitude e à estação do ano. A Figura 2.12 apresenta claramente essa diferença. Como a maioria dessas espécies são formadas na alta atmosfera a partir da dissociação de  $CH_4$ e  $N_2$ , a abundância dessas espécies aumenta conforme a altitude.

Diversas análises teóricas são realizadas desde os anos 1950 para estudar esses processos, que já foram observados em outros corpos do Sistema Solar (e.g. superrotação, constatada também na atmosfera de Vênus). Os modelos de circulação geral, comumente denominados pela sigla GCM (do inglês "*General Circulation Models*"), consistem em implementar as leis físicas, como conservação de momento, temperatura e massa, em simulações numéricas, ajudando a decifrar os processos que provocam as características observadas.

A Figura 2.13, apenas para fins ilustrativos, é um diagrama esquemático do que acredita-se serem os processos dinâmicos relevantes no transporte de compostos químicos, baseado nos mecanismos de circulação que conhecemos da atual atmosfera da Terra. Os detalhes de cada processo mostrado na figura não serão explicados, uma vez que fogem do escopo desse trabalho, e podem ser encontrados em Teanby et al. (2008).



FIGURA 2.13. Esquema mostrando os principais mecanismos de transporte no polo norte de Titã. Figura de Teanby et al. (2008).

#### 2.5.2 Transporte vertical

Apesar do conhecimento sobre a variação na concentração de espécies devido à circulação atmosférica, a maioria dos modelos químicos considera o transporte de matéria apenas em função da altitude da atmosfera, que ocorre basicamente por mecanismos de difusão. Supondo, portanto, uma composição atmosférica horizontalmente uniforme, resolve-se a equação unidimensional de continuidade e difusão para uma determinada espécie de interesse i:

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} + \frac{\partial \Phi_i}{\partial z} = P_i - L_i \tag{2.2}$$

onde  $N_i$ ,  $\Phi_i$ ,  $P_i$  e  $L_i$  são a densidade, fluxo vertical, taxa de produção e taxa de destruição da espécie *i*. Se for considerado o estado estacionário, assume-se que  $\partial N_i/\partial t = 0$ . O fluxo vertical (difusão ambipolar<sup>4</sup>) para íons é desprezível abaixo de ~1200 km, e geralmente não é considerado em modelos fotoquímicos. O fluxo vertical  $\Phi_i$  para uma espécie neutra é conduzido pela difusão molecular e movimentos em larga escala (difusão de eddy), e é dado por

$$\Phi_i = -D_i \left( \frac{\partial N_i}{\partial z} + \frac{N_i}{H_i} + \frac{N_i (1 + \alpha_i)}{T} \frac{dT}{dz} \right) - K \left( \frac{\partial N_i}{\partial z} + \frac{N_i}{H_i} + \frac{N_i}{T} \frac{dT}{dz} \right)$$
(2.3)

onde  $D_i$  é o coeficiente de difusão molecular e  $\alpha_i$  é o coeficiente de difusão térmica, ambos para a espécie *i*. *T* é a temperatura da atmosfera, *K* é o coeficiente de difusão de eddy, que parametriza movimentos convectivos. A escala de altura  $H_i$  da espécie *i* é definida como

$$H_i = \frac{RT}{m_i g} \tag{2.4}$$

sendo R a constante universal dos gases,  $m_i$  o peso molecular da espécie i e g a aceleração da gravidade.

 $<sup>^4 \</sup>rm Difusão$  ambipolar é a difusão de partículas positivas e negativas em um plasma a uma mesma taxa devido a uma interação através do campo elétrico.

Os coeficientes de difusão molecular  $D_i$  e térmico  $\alpha_i$  são estimados para cada espécie química a partir de experimentos em laboratório e informações teóricas. Por isso, costumam ser parâmetros de entrada em modelos fotoquímicos.

O coeficiente de difusão de eddy K varia em função da altitude e, portanto, costuma ser um dos principais parâmetros livres em modelos atmosféricos. K deve ter um valor pequeno na baixa estratosfera para reproduzir os altos níveis observados de



FIGURA 2.14. O perfil de difusão de eddy adotado em Yelle et al. (2008). A linha tracejada representa os coeficientes de difusão molecular para o CH<sub>4</sub>, e a linha pontilhada-tracejada corresponde aos coeficientes para o  $^{40}$ Ar.

espécies químicas acima da região de condensação. Medidas da abundância de <sup>40</sup>Ar feitas pelo GCMS e pelo INMS foram utilizadas para determinar o coeficiente de difusão de eddy, já que o <sup>40</sup>Ar é uma espécie inerte e não reage com outros compostos atmosféricos.

No limite da exobase, barreira entre a termosfera e a exosfera, pode-se assumir o fluxo de todas as espécies igual a zero, com exceção dos compostos mais leves que podem sofrer escape atmosférico. Alguns modelos podem também incluir a entrada de espécies oxigenadas (e.g. CO, H<sub>2</sub>O, OH, O<sup>+</sup>) na alta atmosfera, por impacto de íons pesados da magnetosfera de Saturno ou de micrometeoroides. Esses assuntos serão discutidos com detalhes nas Seções 2.6 e 2.7, respectivamente.

# 2.6 Ionosfera

A região conhecida como ionosfera é uma seção da alta atmosfera onde as espécies químicas encontram-se ionizadas. Essa camada de transição entre o espaço e a baixa atmosfera também é vista em outros corpos do Sistema Solar, como a própria Terra. A ionosfera de Titã foi detectada pela primeira vez com experimentos de ocultação da *Voyager 1* (Bird et al., 1997). Por estar localizado dentro da magnetosfera de Saturno na maior parte do tempo, e também sofrer interações de partículas do vento solar, a ionosfera de Titã se relaciona fortemente com o ambiente magnético de Saturno. A ausência de campo magnético próprio (Titã possui uma magnetosfera induzida) permite que as linhas do campo magnético de Saturno envolvam e permeiem a alta atmosfera do satélite, interagindo com os gases ali presentes. Entretanto, ao orbitar o planeta, o ângulo de incidência entre o fluxo magnético (que corrotaciona com Saturno) e a direção solar varia constantemente, causando uma complexa interação entre o plasma da ionosfera e da magnetosfera. A Seção 2.7.2.4 aborda essa interação mais detalhadamente.



FIGURA 2.15. A pressão térmica (em azul) e a pressão magnética (em verde) em função da altitude da atmosfera. O primeiro regime domina em altitudes abaixo de ~0.6  $R_T$  (1545 km), enquanto o segundo passa a dominar acima dessa região.  $R_T$  é a extensão do raio de Titã, que corresponde a 2575 km. Figura de Edberg et al. (2010).

A ionopausa, fronteira do plasma entre a ionosfera e a magnetosfera de Saturno, ocorre em aproximadamente 1800 km (Sittler et al., 2004). А pressão térmica na ionosfera é dada por  $n_i k T_i$ , onde  $n_i$  é a densidade, ké a constante de Boltzmann e  $T_i$  é a temperatura; a pressão magnética vale  $B^2/2\mu_0$ , sendo B o campo magnético e  $\mu_0$  a permeabilidade do espaço. A partir de 52 flybys da Cassini, Edberg et al. (2010) concluiu

que, em altitudes abaixo de  $\sim 2575$  km a pressão térmica aumenta conforme o decréscimo da altitude. Acima dessa região, a pressão magnética geralmente domina.

O plasma encontrado na atmosfera de Titã origina-se com a ionização de moléculas neutras devido a diferentes fontes de energia: solar e magnetosférica. Dependendo do comprimento de onda, cada uma dessas fontes irá atuar em diferentes regiões da atmosfera, como vemos na Figura 2.16. A maior fonte de ionização e excitação de moléculas em regiões iluminadas pelo Sol é a radiação solar no UV extremo e em raio X mole (0,1-100 nm), que atua principalmente acima de 950 km de altitude. Em seguida, elétrons magnetosféricos em keV são as fontes de ionização mais efetivas.

Outras fontes de ionização agem na baixa atmosfera, entre 400 e 900 km, como é o caso de elétrons e íons energéticos  $(\sim 10-30 \text{ keV})$  da magnetosfera que sofrem precipitação (Cravens et al., 2008). Além disso, micrometeoroides interplanetários e poeira dos anéis de Saturno que penetram o satélite são destruídos entre 600 e 800 km, dando origem a íons de elementos refratários (e.g. Si<sup>+</sup>, Fe<sup>+</sup>) e elétrons. Eventualmente, radiação solar em raio X duro, prótons solares e íons de oxigênio com energias de MeV também são fontes efetivas de ionização



FIGURA 2.16. Perfis de densidade eletrônica da ionosfera de Titã a partir de ocultações do RSS (*Radio Science Subsystem*) da Cassini (*Dusk Average* e *Dawn Average*), em comparação com outros modelos (Bird et al., 1997; Wahlund et al., 2005; Ma et al., 2006) e observações da *Voyager 1*. Figura de Kliore et al. (2008).

nessa faixa de altitude. Raios cósmicos galácticos (GCRs) têm seu pico de ionização ainda mais baixo, entre 90 e 100 km.

Medidas do espectrômetro CAPS revelaram um fluxo externo de  $O^+$ , previamente desconhecido, que adentram a atmosfera de Titã e depositam-se em aproximadamente 1100 km de altitude. Acredita-se que a fonte desses íons seja Encélado, outro satélite de Saturno, indicando uma possível interação entre as duas luas (Hartle et al., 2006a).

O plasma do lado noite de Titã, por ser pouco atingido pela radiação solar, tem como principal fonte de ionização as partículas energéticas provenientes da magnetosfera de Saturno. Além disso, o transporte de matéria do lado dia para o lado noite também contribui para a ionização do lado "escuro" do satélite, fornecendo geralmente íons mais pesados, devido ao seu maior tempo de vida. Em média, o lado noite de Titã costuma ser mais quente do que o lado dia, resultando em diferenças de temperatura na alta atmosfera de 180 K no lado noite e 160 K no lado dia (Sittler et al., 2004).



FIGURA 2.17. Ilustração mostrando o lado dia, iluminado pelo Sol, e o lado noite em Titã. Na figura, o plasma da magnetosfera de Saturno atinge Titã da esquerda para a direita. Figura de Westerberg (2007a).

O pico de densidade eletrônica na ionosfera ocorre entre 1000 km e 1300 km, devido principalmente à radiação EUV solar, como exibe a Figura 2.16. As espécies mais abundantes nessa região de pico são  $C_2H_5^+$  e HCNH<sup>+</sup> (Edberg et al., 2010). No entanto, altas densidades eletrônicas já foram detectadas em altitu-

des muito mais baixas, até 250 km (Kliore et al., 2008), possivelmente devido à precipitação de partículas magnetosféricas energéticas ou fenômenos como micrometeoroides, poeira e raios cósmicos adentrando a atmosfera.

A ionização de uma espécie neutra por um fóton solar pode produzir um íon e um elétron. Nesse caso, sendo a massa do íon muito maior do que a do elétron, o segundo (comumente chamado fotoelétron) recebe a maior parte da energia após a ionização. Esses fotoelétrons, juntamente com partículas energéticas da magnetosfera, seguem a trajetória das linhas de campo magnético, perdendo energia por colisões com moléculas neutras. Essas colisões podem resultar em outras ionizações, dissociações ou excitações da molécula.

As principais espécies iônicas produzidas por fotoionização e impacto eletrônico são associadas aos principais constituintes neutros presentes na ionosfera (N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>), como N<sub>2</sub><sup>+</sup>, N<sup>+</sup> e CH<sub>4</sub><sup>+</sup>, e seus produtos de dissociação, como CH<sub>3</sub><sup>+</sup>, CH<sub>2</sub><sup>+</sup>, CH<sup>+</sup>, C<sup>+</sup> e H<sup>+</sup>. A molécula de N<sub>2</sub> pode ser ionizada por fótons com comprimentos de onda até 80 nm (15,5 eV), enquanto o CH<sub>4</sub> é ionizado até ~98 nm (12,65 eV).

# 2.7 Perda de massa atmosférica

### 2.7.1 Definindo escape atmosférico

Com o aumento da distância radial (distância a partir do centro do objeto planetário), a densidade atmosférica diminui. Eventualmente, atinge-se uma altitude onde a probabilidade de colisão é tão baixa que átomos e moléculas são capazes de viajar enormes distâncias. O livre caminho médio é a distância percorrida por um átomo ou molécula até sofrer uma colisão.

A termosfera representa a região atmosférica mais externa onde as moléculas e átomos ainda podem ser tratados como um fluido, já que o seu livre caminho médio é menor do que a mínima escala macroscópica, isto é, a escala de altura H, que caracteriza o decaimento exponencial da pressão atmosférica em função da altitude.

O livre caminho médio molecular torna-se maior do que a escala de altura atmosférica na região conhecida como exosfera, sendo o local de transição entre a termosfera e a exosfera denominado exobase. Ao caminhar nessa região com velocidade radial apontando para fora da atmosfera, se a energia cinética da molécula passa a ser maior do que a energia gravitacional que a prende na atmosfera, a molécula pode escapar para o espaço.

Colisões que ocorrem na exosfera podem ser consideradas desprezíveis, já que a trajetória de uma espécie química na região é determinada principalmente pelo campo gravitacional do satélite. Assim, Strobel & Cui (2014) determinam que a probabilidade de escape de uma molécula, viajando no sentido para fora da atmosfera com uma velocidade maior do que a velocidade de escape e sem sofrer nenhuma colisão, é igual a  $e^{-1}$ , o que significa que

$$Probabilidade = \int_{exobase}^{\infty} \sigma n(r) dr$$
$$= exp \left[ -\frac{1}{\sigma n(r_{exo})H(r_{exo})} \right]$$
$$= e^{-1}$$
(2.5)

onde n(r) é a densidade de átomos/moléculas na distância radial  $r e \sigma$  é a seção de choque de colisão, cujo valor típico para moléculas é aproximadamente  $\sigma \sim (3-4) \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ . Para colisões elásticas de esferas sólidas, o livre caminho médio l(r) é dado por

$$l(r) = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n(r)}.$$
(2.6)

Sendo a escala de altura na exobase equivalente a

$$H(r_{exo}) \simeq \frac{1}{\sigma n(r)},$$
(2.7)

temos que o livre caminho médio vale

$$l(r_{exo}) \simeq \frac{H(r_{exo})}{\sqrt{2}} \tag{2.8}$$

na exobase, onde  $H(r_{exo}) \simeq l(r_{exo})$ .

Na realidade, átomos e moléculas não são esferas sólidas, e seu espalhamento não é isotrópico. Nesse caso, a probabilidade de escape de moléculas é cerca de 50%. Considerando espalhamento para frente, o livre caminho médio passa a ser

$$l(r) = \frac{1}{0,5\sigma n(r)}$$
(2.9)

TABELA 2.3. Valores do parâmetro de Jeans para as principais espécies na exosfera de Titã, a partir de Strobel & Cui (2014).

Temperatura	110 K	140 K	190 K	
$N_2$	67	53	39	
$CH_4$	39	30	22	
$H_2$	4,8	$^{3,8}$	2,8	
Н	$^{2,4}$	1,9	1,4	

e  $\sigma$  agora é a seção de choque de transferência de momento, ou seção de choque de difusão. Uma grandeza importante para o estudo dinâmico de um gás é o número de Knudsen,  $K_n = l(r)/H(r)$ , que corresponde à razão entre o livre caminho médio e a escala de altura.

Considerando que a probabilidade vale  $e^{-1}$ , então  $K_n = 1/\sqrt{2}$  na exobase. Entretanto, se considerarmos que a probabilidade de escape é de 50%, o número de Knudsen adquire o valor de  $K_n = 1$  na exobase. Outro parâmetro utilizado no estudo de atmosferas é o parâmetro adimensional de Jeans $\lambda,$ que é dado por

$$\lambda(r) = \frac{v_{esc}^2}{U^2}.$$
(2.10)

A velocidade mais provável Ua partir da distribuição de Boltzmann equivale a

$$U = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \tag{2.11}$$

e a velocidade de escape  $v_{esc}$  da partícula é

$$v_{esc} = \sqrt{\frac{2GM}{r}} \tag{2.12}$$

onde k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura atmosférica, m é a massa do átomo ou molécula, M é a massa de Titã, G é a constante gravitacional de Newton e r é a distância radial.

O parâmetro de Jeans  $\lambda$ , portanto, corresponde a

$$\lambda(r) = \frac{GMm}{kT(r)r}.$$
(2.13)

Escrevendo em função da escala de altura H = kT/mg, onde g é a aceleração gravitacional (=  $GM/r^2$ ), temos que

$$\lambda(r) = \frac{GMm}{kTr} = \frac{r}{H(r)} = \frac{\text{Energia potencial gravitational}}{\text{Energia cinética térmica}}.$$
 (2.14)

A Tabela 2.3 mostra os valores do parâmetro de Jeans para os principais constituintes da exosfera de Titã, em uma faixa de temperatura entre 110 e 190 K. Para  $\lambda$  pequeno, o escape atmosférico ocorre de forma organizada, geralmente por fluxo hidrodinâmico lento, enquanto para grandes valores de  $\lambda$  as moléculas escapam aleatoriamente, por escape térmico. Esses processos são explicados detalhadamente na Seção 2.7.2.



FIGURA 2.18. Densidade de hidrogênio atômico a partir de medidas do HDAC (*Hydrogen and Deuterium Absorption Cell* da Cassini) (área sombreada). A linha sólida representa o modelo de partícula de Hedelt et al. (2010), e a linha pontilhada corresponde ao modelo de Chamberlain. A densidade de H na exobase equivale a  $7 \times 10^4$  cm<sup>-3</sup> no modelo de partícula e  $1.5 \times 10^4$  cm<sup>-3</sup> no modelo de Chamberlain. Figura de Hedelt et al. (2010).

Alguns átomos e moléculas aquecidos podem escapar da atmosfera em altitudes mais baixas do que a exobase. Nesse caso, o modelo de Chamberlain, onde o escape acontece a partir da exobase, acaba sendo uma aproximação robusta. Além disso, sabe-se que a altitude da exobase é diferente para diferentes moléculas na mesma atmosfera. А seção de choque de difusão para reações íonneutra é aproximada-

mente uma ordem de magnitude maior do que a de reações entre moléculas neutras. Logo, vemos os efeitos de íons do plasma em altitudes bem maiores do que a exobase.

## 2.7.2 Processos de perda de massa

De acordo com Johnson et al. (2010), átomos e moléculas podem escapar da atmosfera na forma neutra ou ionizada, a partir de processos como o escape térmico (proposto por Cui et al., 2008), escape fotoquimicamente induzido (De La Haye et al., 2007a), escape hidrodinâmico lento (Strobel, 2008, 2009; Yelle et al., 2008), perda de íons via "pick-up" e "outflow" ionosférico (Ledvina et al., 2005; Wahlund et al., 2005; Sillanpää et al., 2006; Ma et al., 2006; Hartle et al., 2006a,b; Coates et al., 2007), e sputtering atmosférico induzido pelo impacto de íons provenientes do plasma (Shematovich et al., 2003; Michael et al., 2005; De La Haye et al., 2007b). A Figura 2.19 mostra todos os processos envolvidos no escape de moléculas da atmosfera, especificados a seguir.



FIGURA 2.19. Ilustração dos principais mecanismos de perda de massa atmosférica em Titã, e as espécies iônicas perdidas em cada um deles. Figura de Waite et al. (2004).

#### 2.7.2.1 Escape térmico

Como visto na equação 2.14, o parâmetro de Jeans  $\lambda = r/H(r)$  é a razão entre a energia potencial gravitacional e a energia térmica. Isso significa que, para uma determinada escala de altura H, quanto maior for o parâmetro de Jeans, mais confinada gravitacionalmente está a atmosfera.

O fluxo de Jeans  $\phi$  é estimado como a fração de moléculas na exobase com velocidade v (apontando para fora da atmosfera) maior do que a velocidade de escape  $v_{esc}$ . Isso corresponde a

$$\phi = \frac{n_{exo} \langle v \rangle}{4} \ (1+\lambda) \ e^{-\lambda} \tag{2.15}$$

onde  $n_{exo}$  é a densidade na exobase <br/>e $\langle v \rangle$  é a velocidade média da molécula a uma temperatura <br/> T na distribuição de Maxwell-Boltzmann, dada por

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{m\pi}}.$$
(2.16)

Na região da exobase, onde  $\lambda \to 0$ , a atmosfera escapa com um fluxo igual a  $n_{exo} \langle v \rangle / 4$ . Corpos com valores de  $\lambda < \sim 50$  na exobase possuem uma atmosfera extensa, com a razão  $r_{exo}/r_p > \sim 1, 2$  (Strobel, 2002), onde  $r_p$  é o raio do planeta ou satélite. O parâmetro de Jeans na exobase de Titã corresponde a  $\lambda \sim 45$ , e  $r_{exo}/r_p \sim 1, 6$ . Para comparação, os valores de Vênus, Terra e Marte são, respectivamente,  $\lambda \sim 350, 130, 200$  e  $r_{exo}/r_p \sim 1, 02, 1, 08$  e 1,05 (Strobel & Cui, 2014).

Em particular, o fluxo de escape de Jeans para cada molécula individual é desprezível em comparação com outros processos, já que seus valores são aproximadamente  $\sim 1 \times 10^{11} \text{ N}_2 \text{ s}^{-1}$ ,  $\sim 1 \times 10^{19} \text{ CH}_4 \text{ s}^{-1} \text{ e} \sim 3 \times 10^{27} \text{ H}_2 \text{ s}^{-1}$  (Strobel, 2008). Entende-se, portanto, que o escape térmico sozinho não é capaz de explicar toda a massa perdida da atmosfera, mostrando a necessidade de modelos que incluam outros processos de escape.

#### 2.7.2.2 Escape hidrodinâmico

Corpos planetários com parâmetro de Jeans muito acima da condição de escape  $(\lambda \rightarrow 0)$  podem sofrer uma expansão controlada da atmosfera, conhecido como escape hidrodinâmico lento. Esse processo ocorre na termosfera, devido ao aquecimento das moléculas pela radiação UV e EUV solar, ou por condução térmica (Strobel, 2008, 2009).

Nesse caso, assume-se que os gases abaixo da exobase possuem um fluxo de escape não desprezível, e supõe-se uma região em equilíbrio hidrostático (i.e. a velocidade de escape é muito menor do que  $\langle v \rangle$ ). O modelo continua acima da exobase, com energia sendo fornecida às moléculas por condução, aumentando sua probabilidade de colisão (Strobel, 2008; Yelle et al., 2008). Entretanto, esse modelo passa a falhar muito acima da exobase, quando  $K_n \gtrsim 0, 1$ .

#### 2.7.2.3 Escape induzido por fotoquímica

Uma fração da energia UV solar absorvida por moléculas na termosfera leva a reações fotoquímicas como a dissociação, formando átomos e moléculas com energia cinética superior à energia de escape. Quando esse processo ocorre em regiões próximas da exobase, e as espécies produzidas movem-se no sentido para fora da atmosfera, elas podem escapar para o espaço. De La Haye et al. (2007a) estudou esse processo fotoquímico de escape de pequenas moléculas e átomos como N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H, H<sub>2</sub>, N, NH, HCN, CN e pequenos hidrocarbonetos. As maiores taxas de escape foram estimadas para átomos de nitrogênio e carbono, com valores de  $8.3 \times 10^{24}$  átomos s<sup>-1</sup> e  $7.2 \times 10^{24}$  átomos s<sup>-1</sup>, respectivamente.



FIGURA 2.20. Magnetosfera de Saturno. O campo magnético do planeta forma uma cavidade no vento solar que se estende por aproximadamente 20  $R_S$  em direção ao Sol, e se alonga por centenas de  $R_S$  na direção oposta, formando uma magnetocauda. A escala de Saturno e seus anéis está multiplicado por um fator de 2.  $R_S$  é o raio de Saturno. Figura de Bagenal (2005).

#### 2.7.2.4 Escape induzido por plasma

A interação do plasma da magnetosfera de Saturno com moléculas na região acima da exobase de Titã pode acarretar na perda de moléculas atmosféricas através de diversos processos. No entanto, a influência do plasma na atmosfera de Titã depende diretamente de sua localização na órbita de Saturno. A razão  $\beta$  entre a pressão dos íons do plasma e a pressão magnética de Saturno é dada por

$$\beta = \frac{n_i k T_i}{B^2 / 2\mu_0} \tag{2.17}$$

onde  $n_i$  e  $T_i$  são a densidade e a temperatura dos íons, B é o campo magnético e  $\mu_0$  é a permeabilidade do espaço.

Em ambientes próximos à cauda de plasma (*plasma sheet*), a pressão de íons é alta  $(\beta \gg 1)$ , pois a composição é dominada por íons pesados. Ainda dentro da magnetosfera, mas em latitudes magnéticas mais altas como na magnetocauda, a pressão iônica é menor  $(\beta \ll 1)$ , devido à composição de íons mais leves. Fora da magnetosfera, a dominância é dos processos solares, devido ao campo magnético e aos ventos.

Apesar da ausência de campo magnético próprio, Titã possui uma magnetosfera induzida, assim como Vênus e Marte (Neubauer et al., 1984), formando uma região atmosférica com correntes de plasma denominada ionosfera. Partículas energéticas como elétrons e íons da magnetosfera de Saturno podem interagir com a alta atmosfera causando o aquecimento e a ionização de moléculas. Essas partículas podem ainda ser injetadas diretamente na ionosfera de Titã, sendo a maioria rica em oxigênio (e.g.  $O^+$ ) (Young et al., 2005), como mostra a Figura 2.5. Da mesma forma, um fluxo de íons (*outflow*) pode ser ejetado da ionosfera para a magnetosfera de Saturno, contribuindo para o escape atmosférico.



FIGURA 2.21. Corrotação de Titã em diferentes tempos locais (LT: *local time* na figura) em torno da órbita de Saturno. Figura de Coates (2009).

Como sua órbita é sincronizada com a rotação de Saturno, Titã aponta sempre a mesma face para o planeta. Além disso, o plasma magnetosférico de Saturno praticamente corrotaciona com o planeta, em um período de ~10,6 horas e velocidade de ~120 km/s . Dessa forma, sua corrotação altera a orientação do plasma da magnetosfera (*corotation wake*), visto na Figura 2.21. Por outro lado, o campo magnético solar aponta sempre no sentido dos ventos solares, formando a *solar wake*. Essa diferença de orientação pode provocar uma aceleração inicial em íons da termosfera de Titã, os chamados *pick-up ions* (e.g.  $N_2^+$ ,  $CH_x^+$ ), levando ao seu escape.

Uma fração desses *pick-up ions* e moléculas energéticas que escaparam de Titã podem sofrer um novo impacto na atmosfera, com energia suficiente para induzir o aquecimento ou ainda o *sputtering* de outras moléculas, o que leva à sua ejeção. O processo de *sputtering* atmosférico ocorre principalmente em regiões de íons pesados, como próximo à cauda de plasma da magnetosfera de Saturno.

Partículas da ionosfera são ionizadas devido aos ventos solares e elétrons magnetosféricos de Saturno em circunstâncias diferentes. De acordo com Coates (2009), reações com elétrons da magnetosfera dominam no lado noite de Titã (em preto na Figura 2.21), enquanto elétrons do Sol dominam as reações no lado dia (lado cinza na Figura 2.21).

Quando a pressão dos ventos solares é alta, a magnetopausa de Saturno é empurrada para mais próximo do planeta, e Titã é ainda mais exposto aos ventos solares, na região chamada "bainha magnética" de Saturno (*magnetosheath* na Figura 2.21). De todos os *flybys* da Cassini, apenas um ocorreu quando Titã estava nessa região (Bertucci et al., 2008). A pressão dos ventos pode ser tão alta que Titã acaba fora da magnetosfera, sendo completamente exposto ao vento com velocidade supersônica. Nesse caso, forma-se uma frente de choque (*bow shock*, Figura 2.21), causando uma descontinuidade nos parâmetros físicos das partículas do vento.

# Capítulo 3

# Metodologia do Trabalho

# 3.1 Etapas do trabalho

O objetivo deste trabalho é, portanto, estudar as principais reações químicas formadoras de moléculas complexas em Titã, e a abundância dessas moléculas ao longo da perda de massa atmosférica, utilizando o modelo unidimensional e estacionário de reações químicas baseado em Pinotti & Boechat-Roberty (2016). Levamos em conta experimentos previamente realizados pelo grupo de pesquisa, além de resultados da literatura para simular essas reações.

O trabalho foi dividido em uma série de etapas, sendo elas:

- i. Procura pelos perfis de densidade, velocidade e temperatura da atmosfera de Titã;
- ii. Determinação das espécies químicas a serem incluídas no modelo;
- iii. Determinação das reações a partir das espécies escolhidas;
- *iv.* Determinação dos perfis de abundância fracionária de N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>;
- v. Procura pelos valores de abundância das demais espécies;

*vi.* Determinação das equações de continuidade de cada espécie química a partir de suas reações;

vii. Análise dos resultados de abundância do modelo e comparação com a literatura.

Com exceção da última etapa, a ser tratada apenas no Capítulo 4, todas as etapas do trabalho serão detalhadamente explicadas a seguir.

# 3.2 O modelo químico de Pinotti & Boechat-Roberty

Para simular como ocorrem as reações químicas na atmosfera de Titã, utilizamos o código químico de Pinotti & Boechat-Roberty (2016), que consiste em dois modelos acoplados: **AstroReactions** e **ReactionEquations**. Produzido para MATLAB, o modelo de Pinotti & Boechat-Roberty (2016) dispõe de uma lista de reações químicas para inferir como se comporta a abundância de espécies ao longo da perda de massa atmosférica de *hot Jupiters*. É um modelo que despreza efeitos do campo magnético estelar e considera uma órbita planetária circular, calculando a abundância de cada composto em função da principal espécie atmosférica (no caso, o hidrogênio atômico H). Para isso, o conjunto de reações formadoras e destruidoras de cada espécie é transformada em uma equação de continuidade estacionária e unidimensional, sob a forma de uma equação diferencial ordinária (EDO) de primeiro grau. Utilizando um pacote externo, o DASSLC (Secchi, 2010), resolvemos as equações de continuidade, obtendo o perfil de abundância fracionária individual de cada espécie atmosférica. A estrutura do código encontra-se nos Apêndices A e B.

Inicialmente criado para simulações envolvendo perda de massa na atmosfera de hot Jupiters, com abundâncias fracionárias das espécies em função do hidrogênio, modificamos o modelo de Pinotti & Boechat-Roberty (2016) para possibilitar a simulação da alta atmosfera de Titã, cujo principal constituinte é o nitrogênio molecular (N<sub>2</sub>). Foram inseridas novas espécies químicas, em especial moléculas nitrogenadas, e também novas reações, de forma que a nova atmosfera simulada tivesse as características da atmosfera de Titã, onde as espécies mais abundantes além do nitrogênio são o metano (CH<sub>4</sub>) e o hidrogênio molecular (H<sub>2</sub>). Com exceção dessas, que tiveram seus perfis obtidos a partir da literatura, a abundância fracionária de todas as outras espécies é obtida pelo modelo em função do N<sub>2</sub>.

# 3.2.1 Perfis de densidade, velocidade e temperatura atmosférica utilizados no modelo

Outra modificação feita no modelo para atender o ambiente atmosférico de Titã foram os três parâmetros iniciais fundamentais: o perfil de temperatura, a densidade numérica e o perfil de velocidade das moléculas ao longo da atmosfera. Para o estudo de
Titã, consideramos os dados de Strobel (2008), que considera uma atmosfera puramente composta por  $N_2$  até 5000 km, e ajustamos perfis exponenciais para os três casos. Os perfis ajustados estão mostrados na Figura 3.1.



FIGURA 3.1. Perfis ajustados em cinza para a densidade numérica, velocidade e temperatura da atmosfera de Titã utilizados neste trabalho. Os dados em preto são de Strobel (2008).

Também é parâmetro inicial do modelo a espessura da camada desejada, o que nos permite estudar diferentes regiões da atmosfera. No caso de Titã, a simulação foi feita a partir de 1450 km, altitude aproximada da exobase, onde o escape atmosférico passa a ser significativo. Nossa atmosfera simulada possui uma espessura total de 1000 km a partir deste ponto, limitando nossa região de estudo de 1450 km até 2450 km.

### 3.2.2 As espécies químicas incluídas no modelo

Inicialmente foram selecionadas, a partir da literatura, espécies neutras e ionizadas já detectadas na atmosfera de Titã para simular suas principais reações químicas. As espécies incluem hidrocarbonetos, nitrilas e compostos oxigenados, além de suas formas ionizadas. Para a seleção das espécies químicas, consideramos resultados do nosso grupo de pesquisa para experimentos de fotólise e radiólise ((e.g. Andrade et al., 2010; Pil-

ling et al., 2009; Ribeiro et al., 2015)), além de resultados da literatura ((e.g. Hörst, 2017; Waite et al., 2007)).

A Figura 3.2 mostra um espectro de massa da acetonitrila  $(CH_3CN)$ , um dos compostos nitrogenados existentes na atmosfera de Titã, resultante do trabalho de Ribeiro



FIGURA 3.2. Espectro ESID (*Electron Stimulated Ion Desorption*) de gelo de acetonitrila ( $CH_3CN$ ) a 120 K. Figura de Ribeiro et al. (2015).

et al. (2015), do nosso grupo de pesquisa. Nesse trabalho, Ribeiro e colaboradores simulam a interação de elétrons de 2,3 keV, os quais também simulam fótons com energias em torno de três vezes menor, com gelo de acetonitrila. Como resultado, uma grande quantidade de íons são dessorvidos do gelo e liberados na fase gasosa, podendo participar das cadeias de reações para a formação de novas moléculas, ou simplesmente ser destruídos por agentes ionizantes que penetram na atmosfera. Os fragmentos iônicos mais abundantes dessorvidos também foram selecionados para participar das reações do presente trabalho. Nesse sentido, utilizamos o trabalho de Ribeiro et al. (2015), bem como outros experimentos envolvendo reações com elétrons e íons pesados ((e.g. Pilling et al., 2009; Mahjoub et al., 2016; Willacy et al., 2016)) para montar uma lista de compostos químicos para este trabalho.

A lista a seguir mostra todas as espécies neutras e ionizadas utilizadas para simular a atmosfera de Titã. As moléculas em negrito foram inseridas neste trabalho, enquanto as demais já estavam inseridas no modelo de Pinotti & Boechat-Roberty (2016). Ao todo foram consideradas 50 compostos neutros e 68 ionizados, totalizando 118 espécies.

#### Lista de espécies químicas utilizadas:

 $C_{2}H, C_{2}H^{+}, C_{2}H^{-}, C_{2}H_{2}, C_{2}H_{2}^{+}, C_{2}H_{3}, C_{2}H_{3}^{+}, C_{2}H_{4}, C_{2}H_{4}^{+}, C_{2}H_{5}, C_{2}H_{5}^{+}, C_{2}H_{6}, C_{2}H_{6}^{+}, C_{3}H, C_{3}H^{+}, C_{3}H_{2}, C_{3}H_{2}^{+}, C_{3}H_{3}, C_{3}H_{3}^{+}, C_{3}H_{4}, C_{3}H_{4}^{+}, C_{3}H_{6}, C_{4}H_{2}, C_{4}H_{2}^{+}, C_{4}H_{3}, C_{4}H_{3}^{+}, C_{4}H_{5}^{+}, C_{5}H_{3}^{+}, C_{6}H_{6}, C_{6}H_{6}^{+}, C_{6}H_{7}^{+}, He^{+}, H, H^{+}, H^{-}, H_{2}, H_{2}^{+}, H_{3}^{+}, O, O^{+}, O^{-}, O_{2}, O_{2}^{+}, OH, OH^{+}, OH^{-}, H_{2}O, H_{2}O^{+}, H_{3}O^{+}, C, C^{+}, C^{-}, C_{2}, C_{2}^{+}, C_{3}, C_{3}^{+}, CH, CH^{+}, CH^{-}, CH_{2}, CH_{2}^{+}, CH_{3}, CH_{3}^{+}, CH_{4}, CH_{4}^{+}, CO, CO^{+}, CO_{2}, CO_{2}^{+}, HCO, HCO^{+}, H_{2}CO, H_{2}CO^{+}, N, N^{+}, N_{2}, N_{2}^{+}, NH, NH^{+}, NH_{2}, NH_{2}^{+}, NH_{3}, NH_{3}^{+}, N_{2}H^{+}, NO, NO^{+}, NO_{2}, NO_{2}^{+}, N_{2}O, N_{2}O^{+}, HNO, HNO^{+}, CN, CN^{+}, CN^{-}, CN^{-}, CNC^{+}, C_{2}N, C_{2}N^{+}, C_{2}N_{2}, C_{2}N_{2}^{+}, C_{2}NH^{+}, HNC, HCN, HCN^{+}, H_{2}NC^{+}, H_{2}CN^{+}, HC_{3}N, HC_{3}N^{+}, CH_{2}CN, CH_{2}CN^{+}, CH_{3}CN, CH_{3}CN^{+}, C_{2}H_{5}CN, OCN, OCN^{+}, O_{2}H, O_{2}H^{+}$ 

Para simular a atmosfera de Titã, devemos considerar as reações químicas provocadas pelo fluxo de radiação solar que penetra a atmosfera, além de partículas energéticas como elétrons e íons provenientes da magnetosfera de Saturno, sendo estes últimos mais eficientes na indução de reações no satélite.

#### 3.2.3 As reações químicas incluídas no modelo

Para cada espécie inserida no modelo, temos uma lista de reações químicas que determinam sua formação ou destruição. Todas as reações químicas e suas constantes foram obtidas a partir da base de dados UMIST (McElroy et al. (2013)), de acesso público, através do endereço http://udfa.ajmarkwick.net.

Para calcular as taxas de cada reação, utilizamos as contantes  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , dadas pelo UMIST. O intervalo de temperatura em que cada reação pode ocorrer também é fornecido.

De acordo com McElroy et al. (2013), para reações químicas entre dois corpos, a constante de reação k (em cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>) é dada pela equação de Arrhenius-Kooij

$$k = \alpha \left(\frac{T}{300}\right)^{\beta} exp\left(-\frac{\gamma}{T}\right)$$
(3.1)

onde T é a temperatura do gás em Kelvin, dada pelo perfil de temperatura inserido no programa (Figura 3.1).

No caso de ionização direta por raios cósmicos, a constante de reação para prótons  $k_{CRP}$  (em s<sup>-1</sup>) é dada por

$$k_{CRP} = \alpha \tag{3.2}$$

enquanto para ionização induzida por raios cósmicos (radiólise), temos

$$k_{CRPHOT} = \alpha \left(\frac{T}{300}\right)^{\beta} \frac{\gamma}{1-\omega}$$
(3.3)

onde  $\alpha$  representa a taxa de ionização de raios cósmicos,  $\gamma$  é a eficiência da ionização por raios cósmicos, e  $\omega$  é o albedo dos grãos de poeira no ultravioleta distante, que tipicamente corresponde a 0,4–0,6 em 150 nm.

Para fotoreações interestelares, a constante de reação  $k_{PHOTON}$  (em s<sup>-1</sup>) é dada por

$$k_{PHOTON} = \alpha \, exp\left(-\gamma A_V\right) \tag{3.4}$$

onde  $\alpha$  é a constante de reação no meio interestelar, sem proteção do campo de radiação ultravioleta,  $A_V$  é a extinção da poeira no visível, e  $\gamma$  é o parâmetro usado para corrigir o aumento da extinção da poeira no ultravioleta.

### 3.2.4 Fator de correção para o fluxo de radiação incidente na atmosfera de Titã

As taxas de reação utilizadas nesse trabalho, fornecidas pela base de dados UMIST ((McElroy et al., 2013)), são previstas para o fluxo de radiação ultravioleta no meio interestelar. Para aplicá-las em um ambiente diferente, como a atmosfera de Titã, introduzimos o fator de correção P, que multiplica a constante da taxa de reação.

Dessa forma, a constante de fotorreação interestelar  $k_{PHOTON}$ , anteriormente dada pela equação 3.4, deverá ser multiplicada pelo fator P, de modo que

$$k_{PHOTON} = \alpha \exp\left(-\gamma A_V\right) P \tag{3.5}$$

O fator de correção Pé dado pela razão entre o fluxo solar que atinge a atmosfera de Titã ( $\mathcal{F}_{TITAN}$ ) e o fluxo do campo de radiação no meio interestelar ( $\mathcal{F}_{ISM}$ ). O fluxo solar total integrado no UV próximo (6–13,6 eV) equivale a 1,98  $\times 10^{11}$  fótons cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> na órbita de Titã (Pilling et al., 2009). Para o fluxo do meio interestelar, utilizamos o va-



FIGURA 3.3. Fluxo solar integrado na órbita de Titã. Figura de Pilling et al. (2009).

lor de 10<sup>8</sup> fótons cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>, de Boechat-Roberty et al. (2009). Assim sendo, o fator P corresponde a

$$P = \frac{\mathcal{F}_{TITAN}}{\mathcal{F}_{ISM}} \simeq \frac{1,8 \times 10^{11}}{10^8} = 1,98 \times 10^3.$$
(3.6)

# 3.2.5 Fator de correção para o fluxo de plasma da magnetosfera de Saturno

Analogamente ao caso do fluxo de radiação solar, devemos incluir um fator de correção para o fluxo de plasma proveniente da magnetosfera de Saturno. Para isso, introduzimos o fator de correção p multiplicando a constante da taxa de reação.

As constantes de reações induzidas por raios cósmicos,  $k_{CRP}$  e  $k_{CRPHOT}$  das equações (3.2.2) e (3.2.3) passam a ser, respectivamente,

е

$$k_{CRP} = \alpha p \tag{3.7}$$



FIGURA 3.4. Fluxo de íons, essencialmente  $O^+$  e  $H^+$  incidente na atmosfera de Titã a partir de medidas da *Cassini*. Figura de Cravens et al. (2008).

Nesse caso, o fator de correção p é dado pela razão entre o fluxo de íons incidente na atmosfera de Titã ( $\mathcal{F}_{TITAN}$ ) e o fluxo de raios cósmicos galácticos ( $\mathcal{F}_{GCR}$ ). O fluxo integrado total de partículas na atmosfera de Titã, de acordo com Cravens et al. (2008), é de 1,8 × 10<sup>5</sup> cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> sr<sup>-1</sup>. Para o fluxo de raios cósmicos do meio intereste-

lar, utilizamos o valor de 1,5 cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> sr<sup>-1</sup> (Shen et al., 2004) para prótons e 5 × 10<sup>-2</sup> cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> sr<sup>-1</sup> (Pilling et al., 2010a,b) para íons. O fator p, portanto, equivale a

 $k_{CRPHOT} = \alpha \left(\frac{T}{300}\right)^{\beta} \frac{\gamma}{1-\omega} p.$ 

$$p = \frac{\mathcal{F}_{TITAN}}{\mathcal{F}_{GCR}} \simeq \frac{1,8 \times 10^5}{(1,5+5 \times 10^{-2})} = 1,16 \times 10^6.$$
(3.9)

#### 3.2.6 Valores de abundância de N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>

O modelo de Pinotti & Boechat-Roberty (2016) exige a inserção de valores iniciais para a abundância das espécies químicas consideradas no modelo, explicitadas na Seção 3.2.1. Porém, o perfil de abundância das principais moléculas da alta atmosfera de Titã pode ser traçado a partir de dados observacionais, sendo incluído no modelo como parâmetro inicial.

A abundância dos principais compostos,  $N_2$ ,  $CH_4 \in H_2$ , foi inferida a partir do modelo de De La Haye et al. (2008), com limite em 2000 km, utilizando os valores

(3.8)

do primeiro flyby (T<sub>A</sub>) da *Cassini*. A partir do perfil de De La Haye et al. (2008), foram feitas extrapolações para os perfis de abundância das três moléculas ao longo da exosfera de Titã, apresentados na Figura 3.5. No caso do N<sub>2</sub>, por compor mais de 97% da atmosfera de Titã, consideramos sua abundância igual a um, e o perfil de todas as outras moléculas em relação ao N<sub>2</sub>.



FIGURA 3.5. Perfis de abundância de N<sub>2</sub> (azul), CH<sub>4</sub> (verde) e H<sub>2</sub> (vermelho) utilizados neste trabalho. As linhas pontilhadas correspondem aos valores de De La Haye et al. (2008), e a linha pontilhada preta indica a exobase da atmosfera de Titã, em ~1450 km.

#### 3.2.7 Valores de abundância das demais espécies

Além do nitrogênio molecular, metano e hidrogênio molecular, os valores iniciais de abundância das demais moléculas utilizados no modelo foram retirados diretamente da literatura, a partir de dados já calibrados e corrigidos obtidos pelo espectrômetro INMS. Como a perda de massa é mais significativa a partir da exobase (~1450 km), foram considerados os dados observacionais na altitude mais próxima possível desta.

A lista com os compostos e suas abundâncias iniciais pode ser encontrada na Tabela 3.1. Para as moléculas não listadas na Tabela 3.1, a abundância inicial foi considerada nula.

TABELA 3.1. Abundância (*mixing ratio*) observada pela Cassini-Huygens de alguns compostos na atmosfera de Titã, em altitudes próximas à exobase ( $\sim$ 1400 km). *n* corresponde à densidade numérica, em cm<sup>-3</sup>, N é a densidade total, em cm<sup>-3</sup>, e *alt* corresponde à altitude observada, em km. Os valores descritos por Magee et al. (2009) e Cui et al. (2009) equivalem a uma média de 15 *flybys*: T5, T16, T18, T19, T21, T23, T25, T26, T27, T28, T29, T30, T32, T36 e T37.

Molecule	$n (cm^{-3})$	$N (cm^{-3})$	Mixing Ratio	Alt (km)	Flyby	Reference
$CH_3^+$	$1.10 \times 10^{1}$	$2.88 \times 10^{7}$	$3.81 \times 10^{-7}$	1400	T48	Mandt et al. $(2012)$
$CH_4^+$	$4.38 \times 10^0$	$2.88 \times 10^7$	$1.52 \times 10^{-7}$	1400	T48	Mandt et al. $(2012)$
$N^+$	$9.07 \times 10^{-1}$	$2.88 \times 10^7$	$3.15 \times 10^{-8}$	1400	T48	Mandt et al. $(2012)$
$C_2H_5^+$	$1.35 \times 10^5$	$7.66  imes 10^9$	$1.76 \times 10^{-5}$	1000	T23	Waite et al. $(2007)$
$\mathrm{HCNH}^+$	$5.42 \times 10^5$	$7.66  imes 10^9$	$7.08 \times 10^{-5}$	1000	T23	Waite et al. $(2007)$
$C_3H_3^+$	$2.41 \times 10^5$	$7.66 \times 10^9$	$3.15 \times 10^{-5}$	1000	T23	Waite et al. $(2007)$
$C_4H_3^+$	$1.06 \times 10^4$	$7.66 \times 10^9$	$1.38 \times 10^{-6}$	1000	T23	Waite et al. $(2007)$
$C_4H_5^+$	$1.15 \times 10^4$	$7.66  imes 10^9$	$1.50 \times 10^{-6}$	1000	T23	Waite et al. $(2007)$
$C_6H_5^+$	$1.64 \times 10^3$	$7.66  imes 10^9$	$2.14 \times 10^{-7}$	1000	T23	Waite et al. $(2007)$
$C_6H_7^+$	$2.22 \times 10^4$	$7.66 \times 10^9$	$2.90 \times 10^{-6}$	1000	T23	Waite et al. $(2007)$
$C_3H_4$	$7.36  imes 10^4$	$7.66 \times 10^9$	$9.61 \times 10^{-6}$	1000	averaged	Waite et al. $(2007)$
$C_2H_2$	$1.09 \times 10^6$	$3.18 \times 10^9$	$3.42 \times 10^{-4}$	1050	averaged	Magee et al. $(2009)$
$C_2H_4$	$1.24 \times 10^6$	$3.18 \times 10^9$	$3.91 \times 10^{-4}$	1050	averaged	Magee et al. $(2009)$
$C_2H_6$	$1.45 \times 10^5$	$3.18 \times 10^9$	$4.57 \times 10^{-5}$	1050	averaged	Magee et al. $(2009)$
HCN	$7.76  imes 10^5$	$3.18 \times 10^9$	$2.44\times10^{-4}$	1050	averaged	Magee et al. $(2009)$
$C_3H_6$	$7.41 \times 10^3$	$3.18 \times 10^9$	$2.33 \times 10^{-6}$	1050	averaged	Magee et al. $(2009)$
$C_4H_2$	$1.76 \times 10^4$	$3.18 \times 10^9$	$5.55 \times 10^{-6}$	1050	averaged	Magee et al. $(2009)$
$HC_3N$	$4.71 \times 10^3$	$3.18 \times 10^9$	$1.48 \times 10^{-6}$	1050	averaged	Magee et al. $(2009)$
$C_2H_5CN$	$4.90 \times 10^2$	$3.18 \times 10^9$	$1.54 \times 10^{-7}$	1050	averaged	Magee et al. $(2009)$
$C_6H_6$	$7.89  imes 10^3$	$3.18 \times 10^9$	$2.48 \times 10^{-6}$	1050	averaged	Magee et al. $(2009)$
$CH_3CN$	$1.15  imes 10^3$	$8.47  imes 10^8$	$1.36 \times 10^{-6}$	1151	averaged	Cui et al. (2009)
$C_2N_2$	$9.83 \times 10^2$	$8.47 \times 10^8$	$1.16 \times 10^{-6}$	1151	averaged	Cui et al. (2009)
$\rm NH_3$	$2.86 \times 10^4$	$8.47 \times 10^8$	$3.38 \times 10^{-5}$	1151	averaged	Cui et al. (2009)
$H_2O$	$3.32 \times 10^3$	$8.47 \times 10^8$	$3.92 \times 10^{-6}$	1151	averaged	Cui et al. (2009)
$\rm CO_2$	$1.15 \times 10^3$	$8.47 \times 10^8$	$1.36 \times 10^{-6}$	1151	averaged	Cui et al. (2009)
Η	-	-	$1.00 \times 10^{-3}$	1100	T5	Vuitton et al. $(2007)$
Ν	-	-	$6.70 \times 10^{-5}$	1100	T5	Vuitton et al. (2007)
$C_3H_4$	-	-	$4.00 \times 10^{-6}$	1100	T5	Vuitton et al. $(2007)$

#### 3.2.8 A equação de continuidade para espécies químicas

O perfil de abundância fracionária das espécies químicas incluídas no modelo ao longo da exosfera de Titã (com exceção de  $N_2$ ,  $CH_4$  e  $H_2$ , cujos perfis foram ajustados a partir de dados observacionais) é calculada a partir da equação de continuidade de cada espécie *i*, dada por equações diferenciais de primeiro grau, resolvidas pelo modelo de Pinotti & Boechat-Roberty (2016) utilizando o integrador DASSLC (mais detalhes na Seção 3.2.9).

Para um sistema de i espécies interagindo através de reações químicas previamente selecionadas, a abundância  $n_i$  de uma espécie i ao longo do tempo t é dada por

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{F_i} + P_i - L_i \tag{3.10}$$

onde  $\vec{F_i}$  é o fluxo (em cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>),  $P_i$  é a taxa de produção local da espécie *i* (em cm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>),  $L_i$  é a taxa de destruição local da espécie *i* (em cm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>) e  $n_i$  é a densidade numérica da espécie *i* (em cm<sup>-3</sup>).

Como mencionado na Seção 2.5, os mecanismos de transporte na atmosfera de um corpo planetário rochoso como Titã ocorrem em todas as direções, como o movimento de ventos, difusão de eddy e difusão molecular turbulenta. Por utilizarmos um modelo unidimensional, desprezamos a influência de movimentos na direção horizontal. A difusão de eddy, nesse caso, está representada em termos de convecção. Assim, o fluxo da espécie *i* terá uma componente de convecção  $\vec{F}_i^{con}$  e uma componente de difusão molecular  $\vec{F}_i^{dif}$ , sendo

$$\vec{F}_i = \vec{F}_i^{con} + \vec{F}_i^{dif} \tag{3.11}$$

O fluxo convectivo é dado por  $n_i \vec{v}_i$ , onde  $\vec{v}_i$  é a velocidade do vento local em cm s<sup>-1</sup>, e o fluxo de difusão molecular é dado por  $-D_i \vec{\nabla} n_i$ , onde  $D_i$  é o coeficiente de difusão molecular para a espécie *i*, em cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>. Desse modo, temos

$$\vec{F}_i = n_i \vec{v}_i - D_i \vec{\nabla} n_i \tag{3.12}$$

Substituindo o fluxo  $\vec{F}_i$  na equação 3.10, temos

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot (n_i \vec{v}_i - D_i \vec{\nabla} n_i) + P_i - L_i$$
(3.13)

$$\therefore \frac{\partial n_i}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot (n_i \vec{v}_i) + \vec{\nabla} \cdot (D_i \vec{\nabla} n_i) + P_i - L_i$$
(3.14)

Sendo o modelo de Pinotti & Boechat-Roberty (2016) estacionário e unidimensional, consideramos  $t \rightarrow 0$  e o movimento apenas na direção radial do satélite. Assumindo uma geometria plano-paralela para a atmosfera, onde a altitude z a partir da superfície está na direção radial  $\hat{r}$ , pode-se escrever

$$0 = -\frac{\partial(n_i v_i)}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left( D_i \frac{\partial n_i}{\partial z} \right) + P_i - L_i$$
(3.15)

Como o fluxo de moléculas na alta atmosfera é dominado pelo movimento em larga escala, desprezamos o termo referente à difusão molecular, e temos que

$$-\frac{d(n_i v_i)}{dz} + P_i - L_i = 0 \tag{3.16}$$

A densidade numérica  $n_i$  é dada em relação à espécie dominante na região atmosférica. Como a atmosfera de Titã é dominada por  $N_2$ , a densidade da espécie i é dada por

$$n_i = x_i n_{N_2} \tag{3.17}$$

sendo  $x_i$  a abundância fracionária da espécie *i*. Substituindo na equação diferencial, temos

$$-\frac{d(x_i n_{N_2} v_i)}{dz} + P_i - L_i = 0$$
(3.18)

$$\therefore -x_i n_{N_2} \frac{dv_i}{dz} - x_i v_i \frac{dn_{N_2}}{dz} - n_{N_2} v_i \frac{dx_i}{dz} + P_i - L_i = 0$$
(3.19)

Dividindo por  $n_{N_2}$  e reorganizando os fatores, temos a equação de continuidade para uma determinada espécie química *i*:

$$v_i \frac{dx_i}{dz} + x_i \frac{dv_i}{dz} + v_i x_i \frac{1}{n_{N_2}} \frac{dn_{N_2}}{dz} - \frac{P_i}{n_{N_2}} + \frac{L_i}{n_{N_2}} = 0$$
(3.20)

onde  $P_i$  é o somatório da taxa de todas as reações químicas produtoras da espécie i, e  $L_i$  é o somatório da taxa das reações de destruição de i. Portanto,

е

$$P_{i} = \sum_{\substack{j,k \\ \text{reações de}}} n_{j}n_{k}k_{jk} + \sum_{\substack{j \\ j \\ j \\ j \\ j \\ k \\ maximize que }} n_{j}k_{j}} n_{j}k_{j} + \sum_{\substack{j \\ j \\ j \\ k \\ maximize que }} n_{j}k_{j} n_{j}k_{j}} n_{j}k_{j} + n_{i}\sum_{j} k_{j}$$
(3.21)

reações dareações daespécie i comespécie i comuma espécie j,fótons, prótons oudestruindo iraios cósmicos

sendo  $k_{jk}$  a constante de reação entre duas espécies  $j \in k$ ,  $k_j$  a constante de reação unimolecular da espécie j (e.g. fotodissociação, fotoionização ou ionização por raios cósmicos).

O modelo de Pinotti & Boechat-Roberty (2016) envolve o conjunto de equações de continuidade de todas as espécies inseridas no modelo. Para cada espécie i, a equação de continuidade 3.20 é resolvida iterativamente pelo integrador DASSLC, para obtermos os perfis de abundância fracionária das espécies químicas ao longo da perda de massa atmosférica.

#### 3.2.9 O integrador DASSLC

O pacote DASSLC (*Differential-Algebraic System Solver in C*) utilizado pelo modelo de Pinotti & Boechat-Roberty (2016) é um integrador em C com função de resolver numericamente um sistema de equações diferenciais de primeira ordem. Escrito por Secchi (2010), o algoritmo do DASSLC aplica o método de Newton-Raphson para resolver o sistema de equações algébricas para um estado estacionário. Além disso, também fornece soluções para problemas de valor inicial, como é o caso das abundâncias iniciais de algumas espécies químicas empregadas ao modelo. O pacote é público e pode ser encontrado no endereço https://www.enq.ufrgs.br/enqlib/numeric.

### Capítulo 4

# Resultados e Discussão

Neste capítulo apresentamos os resultados da utilização do modelo químico de Pinotti & Boechat-Roberty (2016) adaptado para simular a perda de massa atmosférica em Titã. O capítulo foi dividido em subseções, de acordo com os diferentes grupos de moléculas. Na Seção 4.1, mostramos os resultados para as espécies neutras, separadas em: hidrocarbonetos (4.1.1), espécies oxigenadas (4.1.2) e espécies nitrogenadas (4.1.3). Em seguida, na Seção 4.2, são apresentadas as espécies ionizadas. Finalmente, uma discussão sobre os efeitos dos agentes ionizantes da magnetosfera de Saturno é feita na Seção 4.3.

#### 4.1 Espécies neutras

#### 4.1.1 Hidrocarbonetos

A Figura 4.1 mostra os hidrocarbonetos mais abundantes a partir da exobase (foi utilizado o valor de 1450 km) de acordo com o modelo dePinotti & Boechat-Roberty (2016) adaptado para este trabalho. Podemos observar a alta abundância de espécies como o etano ( $C_2H_6$ ), o acetileno ( $C_2H_2$ ) e o etileno ( $C_2H_4$ ), como já era esperado, por já haverem sido detectadas ao longo de toda a atmosfera de Titã. A grande quantidade de acetileno leva à produção de diacetileno ( $C_4H_2$ ), cuja abundância é cerca de  $10^{-5}$ próximo a 1500 km.



FIGURA 4.1. Perfis de abundância fracionária em função da altitude de  $C_2H$  (etinil),  $C_2H_2$  (acetileno),  $C_2H_4$  (etileno),  $C_2H_5$  (etil),  $C_2H_6$  (etano),  $C_3H_6$  (propileno),  $C_4H_2$  (diacetileno) e  $C_6H_6$  (benzeno) em Titã, a partir do modelo químico de Pinotti & Boechat-Roberty (2016) modificado para este trabalho. O perfil do CH<sub>4</sub> de De La Haye et al. (2008), da Figura 3.5 é mostrado em cinza para referência.

Dentre os hidrocarbonetos produzidos na perda de massa de Titã, os mais abundantes são: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> e C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. De acordo com Bennett et al. (2007), nos objetos do Cinturão de Kuiper, como o planeta anão Makemake, o etano  $(C_2H_6)$  é fabricado a partir da união de dois radicais de  $CH_3$  formados após a perda de um átomo de hidrogênio pelo metano. Desta forma, essa seria a molécula mais estável a partir da irradiação de metano em gelos no Sistema Solar. De acordo com de Barros et al. (2018), a formação de etano em Plutão não seria facilitada devido a diluição do CH<sub>4</sub> em uma matriz de nitrogênio molecular condensado. A remoção de um átomo de H do  $CH_4$  por radiólise pode ocorrer, mas a probabilidade de existir um outro radical metil (CH<sub>3</sub>) para formar  $C_2H_6$  seria baixa. Essa poderia ser uma das explicações de porque nossos resultados mostram que a principal molécula formada após destruição de metano seja o etileno  $(C_2H_4)$  e não o etano. A atmosfera se encontra mais diluída e o encontro de dois radicais metil para formar o etano é dificultada. Além disso, em Titã, a fotólise do metano pode gerar CH,  $CH_2$ ,  $CH_3$  e  $CH_4^+$ , sendo a constante da taxa de reação para formação de CH<sub>2</sub> cinco vezes maior do que a constante para a formação do CH<sub>3</sub> (UMIST, McElroy et al., 2013). No caso de Titã, as reações de formação de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, como a mostrada abaixo, possuem alta constante de taxa de reação, consumindo  $C_2H_6^+$ na presença de elétrons.

$$C_2H_6^+ + e^- \rightarrow C_2H_4 + H_2$$

A molécula de etileno também é fabricada com eficiência a partir da interação de elétrons e moléculas nitrogenadas e oxigenadas com o íon  $C_2H_5^+$ , um dos mais abundantes na atmosfera de Titã e em nossos resultados (Figura 4.4). As reações de formação de  $C_2H_4$  pela interação de  $C_2H_5^+$  com um elétron, acetonitrila e formaldeído estão representadas abaixo. Essas possuem constantes de aproximadamente  $10^{-8}$ ,  $10^{-9}$  e  $10^{-9}$  s<sup>-1</sup>, respectivamente.

$$C_2H_5^+ + e^- \rightarrow C_2H_4 + H$$

$$C_2H_5^+ + CH_3CN \rightarrow CH_3CNH^+ + C_2H_4$$

$$C_2H_5^+ + H_2CO \rightarrow H_3CO^+ + C_2H_4$$

E importante ter em mente que a química de hidrocarbonetos é regida principalmente pela destruição do metano, como visto nas Seções 2.3 e 2.4. A partir dos produtos da dissociação do  $CH_4$ , formam-se espécies cada vez maiores, levando à química complexa. Radicais como  $C_2H$  e  $C_2H_5$  possuem uma taxa de formação elevada, o que concorda com a formação de moléculas mais complexas na alta atmosfera, que eventualmente precipitam para altitudes mais baixas e condensam sob a forma de aerossóis. Dentre essas moléculas complexas, o benzeno ( $C_6H_6$ ) aparece sendo um dos mais abundantes em nosso modelo, o que pode ser mais uma evidência para a formação de PAHs em altitudes elevadas.

Ressaltamos também que, de acordo com Lara et al. (1996) e Hörst et al. (2008), a química do nitrogênio e do oxigênio na atmosfera de Titã tem pouca influência sobre a química dos hidrocarbonetos.

#### 4.1.2 Espécies oxigenadas

Até hoje existem dificuldades em contabilizar as abundâncias de espécies oxigenadas na atmosfera de Titã, levando em consideração que modelos fotoquímicos anteriores à *Cassini* não eram capazes de reproduzir as abundâncias das três principais moléculas oxigenadas (CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O) ao mesmo tempo. Além disso, o fluxo externo de íons de  $O^+$ , provavelmente de Encélado, foi descoberto apenas com medidas do CAPS (Hartle et al., 2006a). Modelos como o de Hörst et al. (2008) acreditam que esse fluxo seja a fonte principal de CO na atmosfera, já que os íons de  $O^+$  depositam-se em ~1100 km, ficando sujeitos à formação de espécies orgânicas. Entretanto, o CO pode também ser uma molécula primordial, estando presente desde a formação de Titã, ou ainda ser expelida para a atmosfera a partir do interior ou da superfície do satélite.



FIGURA 4.2. Perfis de abundância fracionária em função da altitude de O (oxigênio atômico),  $O_2$  (oxigênio molecular), OH (hidroxila),  $H_2O$  (água),  $O_2H$  (hidroperoxila), CO (monóxido de carbono),  $CO_2$  (dióxido de carbono) e  $H_2CO$  (formaldeído) em Titã, a partir do modelo químico de Pinotti & Boechat-Roberty (2016) modificado para este trabalho.

A abundância do monóxido de carbono na exobase, a quarta espécie mais presente na atmosfera de Titã após N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>, foi inferida a partir de modelos fotoquímicos, diferentemente dos valores iniciais de outras espécies, que foram determinadas observacionalmente (como visto na Tabela 3.1). Devido ao seu longo tempo de vida ( $\sim 10^9$  anos) e às condições da atmosfera, a molécula de CO não condensa em Titã, o que resulta em um perfil de abundância praticamente constante desde a superfície até a termosfera. Por isso, mesmo na ausência de dados observados, consideramos um valor de abundância inicial de 9 × 10<sup>-5</sup> na nossa exobase (definida em 1450 km), valor aproximado ao de diversos modelos (e.g. Wilson & Atreya, 2004; Hörst et al., 2008; Krasnopolsky, 2009). Sua taxa de produção levemente positiva acima dessa altitude, como mostra a Figura 4.2, poderia ser esclarecida pelo fluxo de O<sup>+</sup> que adentra a atmosfera. O oxigênio atômico também é gerado a partir de reações de O<sup>+</sup>, principalmente com o N<sub>2</sub> (Moran & Wilcox, 1978). Outras espécies provenientes de fontes externas são H<sub>2</sub>O e OH, a partir do impacto de micrometeoros (Hörst et al., 2008). A fotólise da água leva à produção de OH (H<sub>2</sub>O +  $h\nu \rightarrow$  H + OH), enquanto reações com OH também produzem água (e.g. OH + CH<sub>3</sub>  $\rightarrow$  H<sub>2</sub>O + CH<sub>2</sub>), fazendo com que ambas se reciclem na atmosfera.

A abundância de CO determina a formação de CO<sub>2</sub>, a partir de reações como:

$$OH + CO \rightarrow CO_2 + H$$

O formaldeído ( $H_2CO$ ) pode vir de reações simples como interações de um radical metil com OH ou de um átomo de oxigênio com o metano.

$$\begin{array}{l} \mathrm{OH} + \mathrm{CH}_3 \rightarrow \mathrm{H}_2\mathrm{CO} + \mathrm{H}_2 \\ \\ \mathrm{O} + \mathrm{CH}_4 \rightarrow \mathrm{H}_2\mathrm{CO} + \mathrm{H}_2 \end{array}$$

Sua fotólise resulta na formação de ácido carbônico (HCO) ou monóxido de carbono (CO), mostradas nas reações fotodissociativas abaixo.

$$H_2CO + h\nu \rightarrow HCO + H$$
  
 $H_2CO + h\nu \rightarrow CO + 2H/H_2$ 

#### 4.1.3 Espécies nitrogenadas

A Figura 4.3 mostra que as taxas de formação das espécies nitrogenadas são ainda mais altas do que as dos compostos oxigenados e hidrocarbonetos, já que as reações com N<sub>2</sub> ocorrem principalmente na alta atmosfera. A maior abundância fracionária é a do HCN, já que este é fundamental na produção de espécies com radicais CN, dando origem aos compostos mais complexos. Os radicais CN podem reagir com as moléculas mais abundantes, como metano, hidrogênio molecular e etano, produzindo HCN e outros radicais, como nas reações abaixo.

$$CN + H_2 \rightarrow HCN + H$$
$$CN + CH_4 \rightarrow HCN + CH_3$$
$$CN + C_2H_6 \rightarrow HCN + C_2H_5$$

ou ainda reagindo com acetileno ou etileno, dando origem a espécies nitrogenadas maiores como cianoacetileno  $(HC_3N)$ .



$$CN + C_2H_2 \rightarrow HC_3N + H$$

FIGURA 4.3. Perfis de abundância fracionária em função da altitude de N, NH<sub>4</sub> (amônia), CN (cianeto),  $C_2N_2$  (cianogênio), HCN (cianeto de hidrogênio), HC<sub>3</sub>N (cianoacetileno), CH<sub>3</sub>CN (acetonitrila) e  $C_2H_5CN$  (propionitrila) em Titã, a partir do modelo químico de Pinotti & Boechat-Roberty (2016) modificado para este trabalho.

O cianoacetileno é destruído tanto por fotólise quanto por reações com H, reciclando o HCN.

$$\label{eq:HC3N} \begin{split} &\mathrm{HC_3N} + \mathrm{H} + \mathrm{M} \to \mathrm{H_2C_3N} + \mathrm{M} \\ \\ & \frac{\mathrm{H_2C_3N} + \mathrm{H} \to \mathrm{C_2H_2} + \mathrm{HCN}}{\mathrm{HC_3N} + 2\mathrm{H_2} \to \mathrm{C_2H_2} + \mathrm{HCN}} \end{split}$$

Espécies como cianogênio  $(C_2N_2)$ , acetonitrila  $(CH_3CN)$  e propionitrila  $(C_2H_5CN)$ são formadas a partir de reações diretas ou indiretas do nitrogênio atômico com hidrocarbonetos.

#### 4.2 Espécies iônicas

Apesar de grande parte da química atmosférica em Titã ser regida por compostos neutros, os íons têm papel fundamental nas reações da alta atmosfera. O benzeno, por exemplo, em cerca de 1000 km é formado principalmente pela reação dissociativa com  $C_6H_7^+$ .

$$C_6H_7^+ + e^- \rightarrow C_6H_6 + H$$

Além disso, as reações íon-molécula são importantes na formação de compostos mais complexos, tendo uma taxa de reação muitas vezes maior do que as reações entre neutros. Nesse tipo de reação, um íon induz um momento dipolo na molécula quando essa se aproxima dele. É um tipo de atração de longo alcance que cai com  $r^{-4}$  (onde r é a distância íon-molécula). É mais poderosa do que as reações entre moléculas neutras (neutro-neutro), onde a interação é fraca, com uma atração que cai com  $r^{-6}$ . Se a reação é exotérmica, a reação é rápida, mesmo a baixas temperaturas.



FIGURA 4.4. Perfis de abundância fracionária em função da altitude dos íons  $CH_3^+$ ,  $CH_4^+$ ,  $C_2H_2^+$ ,  $C_2H_3^+$ ,  $C_2H_5^+$ ,  $C_3H_3^+$ ,  $C_4H_2^+$ ,  $C_4H_5^+$  e  $C_6H_7^+$  em Titã, a partir do modelo químico de Pinotti & Boechat-Roberty (2016) modificado para este trabalho.

A abundância de metano ionizado  $(CH_4^+)$  sofre uma brusca queda por participar ativamente de reações com o CH<sub>4</sub> neutro, produzindo CH<sub>3</sub> e CH<sub>5</sub><sup>+</sup>. Da mesma forma, a abundância de N<sup>+</sup> também se altera, pois reage com metano em reações como:

$$N^+ + CH_4 \rightarrow CH_4^+ + N$$
  
 $\rightarrow CH_3^+ + NH$   
 $\rightarrow HCNH^+ + H_2$   
 $\rightarrow HCN^+ + H_2 + H$ 

Além desses, algumas das espécies neutras mais abundantes também aparecem em sua forma ionizada, como é o caso do  $C_2H_2^+$ ,  $C_2H_5^+$  e  $C_4H_2^+$ , que aparecem na Figura 4.4. O mesmo ocorre com as espécies oxigenadas, com a presença de íons de  $CO^+$ ,  $CO_2^+$ ,  $H_2O^+$  e  $H_2CO^+$ . Dentre as nitrogenadas, vemos uma alta abundância de  $NH_3^+$ ,  $C_2N_2^+$  e  $CH_3CN^+$ , que também aparecem em suas formas neutras. Vale lembrar que as altitudes em que estes se encontram correspondem ao pico de densidade eletrônica da ionosfera, devido aos efeitos principalmente da radiação solar no UV extremo. De acordo com Edberg et al. (2010), as espécies mais abundantes nessa região são o  $C_2H_5^+$  (Figura 4.4) e o HCNH<sup>+</sup> (Figura 4.6), duas das abundâncias mais altas dentre os nossos resultados.



FIGURA 4.5. Perfis de abundância fracionária em função da altitude de  $CO^+$ ,  $CO_2^+$ ,  $H_2O^+$ ,  $H_3O^+$ ,  $HCO^+$  e  $H_2CO^+$  em Titã, a partir do modelo químico de Pinotti & Boechat-Roberty (2016) modificado para este trabalho.

Outras espécies presentes em nossos resultados são o  $HCO^+$ , formado a partir da fotólise do formaldeído ( $H_2CO + h\nu \rightarrow HCO^+ + H + e^-$ ) ou por reações de outros compostos com a água. Da mesma forma, o  $H_3O^+$  também é produzido por reações envolvendo  $H_2O$ . Estes estão presentes na Figura 4.5.



FIGURA 4.6. Perfis de abundância fracionária em função da altitude de N<sup>+</sup>, NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>N<sup>+</sup>, C<sub>2</sub>NH<sup>+</sup>, C<sub>2</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>, HCNH<sup>+</sup>, HNCH<sup>+</sup> e CH<sub>3</sub>CN<sup>+</sup> em Titã, a partir do modelo químico de Pinotti & Boechat-Roberty (2016) modificado para este trabalho.

Os íons  $HNCH^+$  e  $HCNH^+$  (Figura 4.6), os nitrogenados mais abundantes de acordo com o nosso modelo, geralmente são provenientes de reações envolvendo  $NH_3$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$  e principalmente HCN, já que estes são a forma protonada do cianeto de hidrogênio. Estes podem ainda ser formados a partir da fragmentação de nitrilas após a interação com agentes ionizantes. Ribeiro et al. (2015) mostraram que a interação de íons pesados com acetonitrila ( $CH_3CN$ ), acrilonitrila ( $C_2H_3CN$ ) e propionitrila ( $C_2H_5CN$ ) a baixas temperaturas formam  $HCNH^+/HNCH^+$  com eficiência.

#### 4.3 Influência da magnetosfera na abundância de espécies

Como visto anteriormente, a interação de partículas provenientes da magnetosfera de Saturno tem grande influência tanto na formação de espécies na alta atmosfera, devido ao fluxo externo de  $O^+$ , quanto no escape de íons da ionosfera de Titã. Por isso, uma das modificações feitas no modelo de Pinotti & Boechat-Roberty (2016) foi a inserção de um fator de correção p para considerar os efeitos causados pelas partículas magnetosféricas.



FIGURA 4.7. Perfis de abundância fracionária em função da altitude de CH,  $C_2H$ ,  $C_4H_2^+$ , O,  $H_2CO$ ,  $O_2H$ ,  $H_2CO^+$ ,  $C_2N^+$  e CN em Titã, a partir do modelo de Pinotti & Boechat-Roberty (2016) modificado para este trabalho. As linhas sólidas representam os resultados considerando a influência da magnetosfera, enquanto as linhas pontilhadas correspondem aos ajustes com a magnetosfera ausente.

Comparando os resultados do modelo com e sem o fator de correção p, concluímos que as espécies mais complexas não são afetadas por esse fator. No entanto, a abundância de espécies menores, principalmente radicais e íons, são diretamente influenciadas pela presença de Titã dentro da magnetosfera de Saturno. Como mostra a Figura 4.7, a abundância dessas espécies é nitidamente maior quando considerada a magnetosfera, pois essas são as mais sujeitas à ionização ou dissociação devido aos efeitos do plasma magnetosférico.

### Capítulo 5

# Conclusões e Perspectivas

Os resultados obtidos neste trabalho, utilizando o modelo de Pinotti & Boechat-Roberty (2016), mostraram que espécies mais complexas podem ser produzidas e mantidas na perda de massa atmosférica de Titã. Espécies menores, neutras e ionizadas também possuem alta eficiência de formação. Grande parte destas espécies já foram observadas a partir de observações da *Voyager 1*, da *Cassini-Huygens* e de telescópios terrestres.

A abundância fracionária da maioria das espécies químicas formadas aumenta em função da altitude da atmosfera de Titã, com exceção do CO,  $CH_4^+$ ,  $N_2$ ,  $N^+$  e CO<sup>+</sup>, indicando que a taxa de produção  $P_i$  de cada uma delas é maior do que a sua taxa de destruição  $L_i$  (como visto na equação 3.10).

Dentre os hidrocarbonetos mais formados estão  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$  e  $C_2H_6$  (Figura 4.1), os três hidrocarbonetos (além do metano) de maior abundância na atmosfera de Titã, produzidos principalmente a partir da quebra do metano, sendo pouco influenciados por espécies oxigenadas ou nitrogenadas. Em adição, moléculas maiores, como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) poderiam ser formadas a partir do benzeno, que também possui alta abundância fracionária. Entretanto, nosso modelo não levou em consideração a formação de hidrocarbonetos maiores na perda de massa atmosférica de Titã.

O modelo utilizado neste trabalho mostrou que a produção de HCN é a principal espécie nitrogenada formada na perda de massa atmosférica de Titã. Esse resultado corrobora com o esperado: formação de moléculas nitrogenadas e favorecimento da formação de nitrilas, moléculas abundantes na atmosfera de Titã. O cianeto de hidrogênio possui alta afinidade com prótons, o que também foi mostrado nos nossos resultados a partir da alta abundância de HCNH<sup>+</sup> e HNCH<sup>+</sup> (Figura 4.6), duas dentre as espécies iônicas formadas mais abundantes.

Nosso modelo também mostrou a influência dos íons da magnetosfera de Saturno na formação de algumas espécies, principalmente espécie com poucos átomos. Tal influencia não é importante para moléculas complexas, as quais são influenciadas principalmente por fótons e elétrons.

Vale ressaltar que nosso modelo unidimensional é uma aproximação da realidade para o estudo da perda de massa atmosférica de Titã, uma vez que não foi considerado o campo magnético induzido do satélite. Além disso, os perfis de temperatura, velocidade e densidade numérica das espécies para alta atmosfera foram extrapolados a partir de observações ou de modelos teóricos disponíveis na literatura para as partes mais baixas da atmosfera, geralmente abaixo da exobase. A adição de uma magnetosfera em nosso modelo provavelmente reduziria a perda de massa, afetando a formação molecular na exosfera. Entretanto, mesmo sendo uma aproximação, os resultados concordam bastante com o esperado a partir das observações.

Assim, como uma perspectiva futura, tem-se a adição de alguns processos e mecanismos para refinamento do código, os quais não foram considerados no presente trabalho. Dentre eles, a adição de campo magnético induzido de Titã, uma descrição completa da atmosfera, desde a superfície do planeta, incluindo a troposfera, a condensação de espécies, a formação de aerossóis em determinadas altitudes e a produção de *tholins* e *hazes*. Outra modificação que auxiliaria a obtenção de melhores resultados seria a inclusão do fluxo de difusão molecular na equação de continuidade de espécies químicas (equações 2.2 e 3.10), já que este foi desprezado pelo nosso modelo para fins de simplificação. Os coeficientes de difusão molecular das principais espécies químicas podem ser encontrados na literatura, em outras bases de dados (e.g. KIDA, Wakelam et al., 2012), ou ainda calculado através de fórmulas (e.g. Banks & Kockarts, 1973, onde o coeficiente de difusão molecular  $D_{ij}$  é determinado por  $1,52 \times 10^{18} (1/M_i + 1/M_j)^{1/2} T^{1/2}/n$ ).

Uma vez feitas as novas modificações no modelo de Pinotti & Boechat-Roberty (2016), podemos expandir nosso estudo adicionando compostos com enxofre e fósforo,

recentemente observados em Titã (Nixon et al., 2013), e reações químicas para analisar possibilidade de formação de moléculas maiores como PAHs, a partir do benzeno e de espécies menores já produzidas (do tipo  $C_xH_y$ , com  $x \in y$  variando de 1 a 7). Também podemos explorar a produção de moléculas prebióticas como aminoácidos e bases nitrogenadas, ou ainda contendo S e P, uma vez que experimentos de laboratório já mostraram a possibilidade de formação de moléculas mais complexas como a adenina (base nitrogenada) na atmosfera de Titã (Pilling et al., 2009).

Tais resultados poderiam guiar outros experimentos de laboratório, para o estudo da estabilidade das principais espécies atmosféricas calculadas. A intenção seria entender quais compostos seriam capazes de sobreviver em um ambiente atmosférico como o de Titã, simulando principalmente aqueles ainda não observados ou detectados. Com isso, poderíamos averiguar se determinadas espécies sobreviveriam por tempo suficiente na atmosfera para serem detectadas, ou ainda, para que a partir delas fosse possível a produção de compostos ainda mais complexos.

# **Referências Bibliográficas**

- Anderson, C. M., Samuelson, R. E., & Nna-Mvondo, D. 2018, Space Sci. Rev., 214, 125, doi: 10.1007/s11214-018-0559-5
- Andrade, D. P. P., Rocco, M. L. M., & Boechat-Roberty, H. M. 2010, MNRAS, 409, 1289, doi: 10.1111/j.1365-2966.2010.17395.x
- Atreya, S. K., Adams, E. Y., Niemann, H. B., et al. 2006, Planet. Space Sci., 54, 1177, doi: 10.1016/j.pss.2006.05.028
- Atreya, S. K., Donahue, T. M., & Kuhn, W. R. 1978, Science, 201, 611, doi: 10.1126/ science.201.4356.611
- Bagenal, F. 2005, Nature, 433, 695, doi: 10.1038/433695a
- Banks, P. M., & Kockarts, G. 1973, Aeronomy.
- Bennett, C. J., Chen, S.-H., Sun, B.-J., Chang, A. H. H., & Kaiser, R. I. 2007, ApJ, 660, 1588, doi: 10.1086/511296
- Bertucci, C., Achilleos, N., Dougherty, M. K., et al. 2008, Science, 321, 1475, doi: 10. 1126/science.1159780
- Bézard, B., Marten, A., & Paubert, G. 1993, in AAS/Division for Planetary Sciences Meeting Abstracts, Vol. 25, AAS/Division for Planetary Sciences Meeting Abstracts #25, 25.09
- Bird, M. K., Dutta-Roy, R., Asmar, S. W., & Rebold, T. A. 1997, Icarus, 130, 426, doi: 10.1006/icar.1997.5831
- Boechat-Roberty, H. M., Neves, R., Pilling, S., Lago, A. F., & de Souza, G. G. B. 2009, MNRAS, 394, 810, doi: 10.1111/j.1365-2966.2008.14368.x

- Broadfoot, A. L., Sandel, B. R., Shemansky, D. E., et al. 1981, Science, 212, 206, doi: 10.1126/science.212.4491.206
- Coates, A. J. 2009, Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A, 367, 773, doi: 10.1098/rsta.2008.0248
- Coates, A. J., Crary, F. J., Young, D. T., et al. 2007, Geophys. Res. Lett., 34, L24S05, doi: 10.1029/2007GL030919
- Cochran, A. L., Jehin, E., Manfroid, J., et al. 2008, in Precision Spectroscopy in Astrophysics, ed. N. C. Santos, L. Pasquini, A. C. M. Correia, & M. Romaniello, 263–265, doi: 10.1007/978-3-540-75485-5\_58
- Comas Solá, J. 1908, Astronomische Nachrichten, 179, 289, doi: 10.1002/asna. 19081791807
- Cordiner, M. A., Palmer, M. Y., Nixon, C. A., et al. 2015, ApJ, 800, L14, doi: 10.1088/ 2041-8205/800/1/L14
- Coustenis, A., Salama, A., Schulz, B., et al. 2003, Icarus, 161, 383, doi: 10.1016/ S0019-1035(02)00028-3
- Coustenis, A., & Taylor, F. W. 2008, Titan: Exploring an Earthlike World. Second Edition (World Scientific Publishing Co), doi: 10.1142/6360
- Coustenis, A., Salama, A., Lellouch, E., et al. 1998, A&A, 336, L85
- Coustenis, A., Jennings, D. E., Nixon, C. A., et al. 2010, Icarus, 207, 461, doi: 10.1016/j.icarus.2009.11.027
- Cravens, T. E., Robertson, I. P., Ledvina, S. A., et al. 2008, Geophys. Res. Lett., 35, L03103, doi: 10.1029/2007GL032451
- Cui, J., Yelle, R. V., & Volk, K. 2008, Journal of Geophysical Research (Planets), 113, E10004, doi: 10.1029/2007JE003032
- Cui, J., Yelle, R. V., Vuitton, V., et al. 2009, Icarus, 200, 581, doi: 10.1016/j.icarus. 2008.12.005
- de Barros, A. L. F., Andrade, D. P. P., da Silveira, E. F., et al. 2018, MNRAS, 474, 1469, doi: 10.1093/mnras/stx2751

- De La Haye, V., Waite, J. H., Cravens, T. E., et al. 2007a, Icarus, 191, 236, doi: 10. 1016/j.icarus.2007.04.031
- De La Haye, V., Waite, J. H., Cravens, T. E., Robertson, I. P., & Lebonnois, S. 2008, Icarus, 197, 110, doi: 10.1016/j.icarus.2008.03.022
- De La Haye, V., Waite, J. H., Johnson, R. E., et al. 2007b, Journal of Geophysical Research (Space Physics), 112, A07309, doi: 10.1029/2006JA012222
- Edberg, N. J. T., Wahlund, J. E., Ågren, K., et al. 2010, Geophys. Res. Lett., 37, L20105, doi: 10.1029/2010GL044544
- Elachi, C., Wall, S., Janssen, M., et al. 2006, Nature, 441, 709, doi: 10.1038/ nature04786
- Eland, J. H. D. 2006, Chemical Physics, 323, 391, doi: 10.1016/j.chemphys.2005.09. 047
- Flasar, F. M., Achterberg, R. K., & Schinder, P. J. 2014, Thermal structure of Titan's troposphere and middle atmosphere, 102, doi: 10.1017/CB09780511667398.006
- Fortes, A. D. 2000, Icarus, 146, 444, doi: 10.1006/icar.2000.6400
- Fulchignoni, M., Ferri, F., Angrilli, F., et al. 2005, Nature, 438, 785, doi: 10.1038/ nature04314
- Galand, M., Yelle, R., Cui, J., et al. 2010, Journal of Geophysical Research (Space Physics), 115, A07312, doi: 10.1029/2009JA015100
- Griffith, C. A., Doose, L., Tomasko, M. G., Penteado, P. F., & See, C. 2012, Icarus, 218, 975, doi: 10.1016/j.icarus.2011.11.034
- Hanel, R., Conrath, B., Flasar, F. M., et al. 1981, Science, 212, 192, doi: 10.1126/ science.212.4491.192
- Hartle, R. E., Sittler, E. C., Neubauer, F. M., et al. 2006a, Geophys. Res. Lett., 33, L08201, doi: 10.1029/2005GL024817
- Hartle, R. E., Sittler, E. C., Neubauer, F. M., et al. 2006b, Planet. Space Sci., 54, 1211, doi: 10.1016/j.pss.2006.05.029

- Hedelt, P., Ito, Y., Keller, H. U., et al. 2010, Icarus, 210, 424, doi: 10.1016/j.icarus. 2010.06.012
- Herbst, E., & van Dishoeck, E. F. 2009, ARA&A, 47, 427, doi: 10.1146/ annurev-astro-082708-101654
- Hörst, S. M. 2017, Journal of Geophysical Research (Planets), 122, 432, doi: 10.1002/2016JE005240
- Hörst, S. M., Vuitton, V., & Yelle, R. V. 2008, Journal of Geophysical Research (Planets), 113, E10006, doi: 10.1029/2008JE003135
- Israël, G., Szopa, C., Raulin, F., et al. 2005, Nature, 438, 796, doi: 10.1038/ nature04349
- Johnson, R. E., Tucker, O. J., Michael, M., et al. 2010, Mass Loss Processes in Titan's Upper Atmosphere, ed. R. H. Brown, J.-P. Lebreton, & J. H. Waite, 373, doi: 10. 1007/978-1-4020-9215-2\_15
- Kliore, A. J., Nagy, A. F., Marouf, E. A., et al. 2008, Journal of Geophysical Research (Space Physics), 113, A09317, doi: 10.1029/2007JA012965
- Krasnopolsky, V. A. 2009, Icarus, 201, 226, doi: 10.1016/j.icarus.2008.12.038
- Kuiper, G. P. 1944, ApJ, 100, 378, doi: 10.1086/144679
- Kunde, V. G., Aikin, A. C., Hanel, R. A., et al. 1981, Nature, 292, 686, doi: 10.1038/ 292686a0
- Lara, L. M., Lellouch, E., López-Moreno, J. J., & Rodrigo, R. 1996, J. Geophys. Res., 101, 23261, doi: 10.1029/96JE02036
- Larson, E. J. L., Toon, O. B., & Friedson, A. J. 2014, Icarus, 243, 400, doi: 10.1016/j. icarus.2014.09.003
- Larson, E. J. L., Toon, O. B., West, R. A., & Friedson, A. J. 2015, Icarus, 254, 122, doi: 10.1016/j.icarus.2015.03.010
- Lavvas, P., Galand, M., Yelle, R. V., et al. 2011a, Icarus, 213, 233, doi: 10.1016/j. icarus.2011.03.001

- Lavvas, P., Sander, M., Kraft, M., & Imanaka, H. 2011b, ApJ, 728, 80, doi: 10.1088/ 0004-637X/728/2/80
- Lavvas, P., Yelle, R. V., & Vuitton, V. 2009, Icarus, 201, 626, doi: 10.1016/j.icarus. 2009.01.004
- Lavvas, P. P., Coustenis, A., & Vardavas, I. M. 2008a, Planet. Space Sci., 56, 27, doi: 10. 1016/j.pss.2007.05.026
- Lavvas, P. P., Coustenis, A., & Vardavas, I. M. 2008b, Planet. Space Sci., 56, 67, doi: 10.1016/j.pss.2007.05.027
- Lebonnois, S. é., Bakes, E. L. O., & McKay, C. P. 2003, Icarus, 161, 474, doi: 10.1016/ S0019-1035(02)00039-8
- Ledvina, S. A., Cravens, T. E., & KecskeméTy, K. 2005, Journal of Geophysical Research (Space Physics), 110, A06211, doi: 10.1029/2004JA010771
- Lindal, G. F., Wood, G. E., Hotz, H. B., et al. 1983, Icarus, 53, 348, doi: 10.1016/ 0019-1035(83)90155-0
- Lopes, R. M. C., Mitchell, K. L., Stofan, E. R., et al. 2007, Icarus, 186, 395, doi: 10. 1016/j.icarus.2006.09.006
- Lutz, B. L., de Bergh, C., & Owen, T. 1983, Science, 220, 1374, doi: 10.1126/science. 220.4604.1374
- Ma, Y., Nagy, A. F., Cravens, T. E., et al. 2006, Journal of Geophysical Research (Space Physics), 111, A05207, doi: 10.1029/2005JA011481
- Magee, B. A., Waite, J. H., Mandt, K. E., et al. 2009, Planet. Space Sci., 57, 1895, doi: 10.1016/j.pss.2009.06.016
- Mahjoub, A., Schwell, M., Carrasco, N., et al. 2016, Planet. Space Sci., 131, 1, doi: 10. 1016/j.pss.2016.05.003
- Mandt, K. E., Gell, D. A., Perry, M., et al. 2012, Journal of Geophysical Research (Planets), 117, E10006, doi: 10.1029/2012JE004139
- Marten, A., Hidayat, T., Biraud, Y., & Moreno, R. 2002, Icarus, 158, 532, doi: 10.1006/ icar.2002.6897

- McElroy, D., Walsh, C., Markwick, A. J., et al. 2013, A&A, 550, A36, doi: 10.1051/ 0004-6361/201220465
- McKay, C. P., Coustenis, A., Samuelson, R. E., et al. 2001, Planet. Space Sci., 49, 79, doi: 10.1016/S0032-0633(00)00051-9
- McKay, C. P., Pollack, J. B., & Courtin, R. 1989, Icarus, 80, 23, doi: 10.1016/ 0019-1035(89)90160-7
- McKay, C. P., Pollack, J. B., & Courtin, R. 1991, Science, 253, 1118, doi: 10.1126/ science.253.5024.1118
- McKay, C. P., & Smith, H. D. 2005, Icarus, 178, 274, doi: 10.1016/j.icarus.2005. 05.018
- Michael, M., Johnson, R. E., Leblanc, F., et al. 2005, Icarus, 175, 263, doi: 10.1016/j. icarus.2004.11.004
- Miller, S. L., & Urey, H. C. 1959, Science, 130, 245, doi: 10.1126/science.130.3370. 245
- Moran, T. F., & Wilcox, J. B. 1978, J. Chem. Phys., 69, 1397, doi: 10.1063/1.436752
- Moreno, R., Lellouch, E., Lara, L. M., et al. 2011, A&A, 536, L12, doi: 10.1051/ 0004-6361/201118189
- Neubauer, F. M., Gurnett, D. A., Scudder, J. D., & Hartle, R. E. 1984, Titan's magnetospheric interaction, ed. T. Gehrels & M. S. Matthews, 760–787
- Nixon, C. A., Jennings, D. E., Bézard, B., et al. 2013, ApJ, 776, L14, doi: 10.1088/ 2041-8205/776/1/L14
- Owen, T. C. 2000, Planet. Space Sci., 48, 747, doi: 10.1016/S0032-0633(00)00040-4
- Pilling, S., Andrade, D. P. P., Neto, A. C., Rittner, R., & Naves de Brito, A. 2009, Journal of Physical Chemistry A, 113, 11161, doi: 10.1021/jp902824v
- Pilling, S., Seperuelo Duarte, E., da Silveira, E. F., et al. 2010a, A&A, 509, A87, doi: 10. 1051/0004-6361/200912274
- Pilling, S., Seperuelo Duarte, E., Domaracka, A., et al. 2010b, A&A, 523, A77, doi: 10. 1051/0004-6361/201015123

- Pinotti, R., & Boechat-Roberty, H. M. 2016, Planet. Space Sci., 121, 83, doi: 10.1016/ j.pss.2015.12.010
- Ågren, K., Wahlund, J. E., Garnier, P., et al. 2009, Planet. Space Sci., 57, 1821, doi: 10. 1016/j.pss.2009.04.012
- Rannou, P., McKay, C. P., & Lorenz, R. D. 2003, Planet. Space Sci., 51, 963, doi: 10. 1016/j.pss.2003.05.008
- Raulin, F., McKay, C., Lunine, J., & Owen, T. 2010, Titan's Astrobiology, ed. R. H.
  Brown, J.-P. Lebreton, & J. H. Waite, 215, doi: 10.1007/978-1-4020-9215-2\_9
- Raulin, F., Nguyen, M.-J., & Coll, P. 2007, in Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Conference Series, Vol. 6694, Instruments, Methods, and Missions for Astrobiology X, 66940L, doi: 10.1117/12.732883
- Read, P. L., Barstow, J., Charnay, B., et al. 2016, Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society, 142, 703, doi: 10.1002/qj.2704
- Ribeiro, F. d. A., Almeida, G. C., Garcia-Basabe, Y., et al. 2015, Physical Chemistry Chemical Physics (Incorporating Faraday Transactions), 17, 27473, doi: 10.1039/ C5CP05040E
- Roe, H. G. 2012, Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 40, 355, doi: 10. 1146/annurev-earth-040809-152548
- Sagan, C., & Khare, B. N. 1979, Nature, 277, 102, doi: 10.1038/277102a0
- Samuelson, R. E., Hanel, R. A., Kunde, V. G., & Maguire, W. C. 1981, Nature, 292, 688, doi: 10.1038/292688a0
- Samuelson, R. E., Maguire, W. C., Hanel, R. A., et al. 1983, J. Geophys. Res., 88, 8709, doi: 10.1029/JA088iA11p08709
- Schulze-Makuch, D., & Grinspoon, D. H. 2005, Geochimica et Cosmochimica Acta Supplement, 69, A528. https://arxiv.org/abs/physics/0501068
- Secchi, A. R. 2010, DASSLC: User's Manual Version 3.7, GIMSCOP (Group of Integration, Modeling, Simulation, Control, and Optimization of Processes), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia Química. Rua Eng. Luiz

Englert s/n, 90040-040 - Porto Alegre, RS - Brasil. http://www.enq.ufrgs.br/englib/numeric/numeric.html

- Sekine, Y., Imanaka, H., Matsui, T., et al. 2008a, Icarus, 194, 186, doi: 10.1016/j. icarus.2007.08.031
- Sekine, Y., Lebonnois, S., Imanaka, H., et al. 2008b, Icarus, 194, 201, doi: 10.1016/j. icarus.2007.08.030
- Shematovich, V. I., Johnson, R. E., Michael, M., & Luhmann, J. G. 2003, Journal of Geophysical Research (Planets), 108, 5087, doi: 10.1029/2003JE002094
- Shen, C. J., Greenberg, J. M., Schutte, W. A., & van Dishoeck, E. F. 2004, A&A, 415, 203, doi: 10.1051/0004-6361:20031669
- Sillanpää, I., Kallio, E., Janhunen, P., et al. 2006, Advances in Space Research, 38, 799, doi: 10.1016/j.asr.2006.01.005
- Sittler, E. C., J., Hartle, R. E., Viñas, A. F., et al. 2004, in ESA Special Publication, Vol. 1278, Titan - From Discovery to Encounter, ed. K. Fletcher, 377–394
- Sotin, C., & Tobie, G. 2008, Science, 320, 1588
- Stiles, B. W., Kirk, R. L., Lorenz, R. D., et al. 2008, AJ, 135, 1669, doi: 10.1088/ 0004-6256/135/5/1669
- Straub, H. C., Lin, D., Lindsay, B. G., Smith, K. A., & Stebbings, R. F. 1997, Journal of Chemical Physics, 106, 4430, doi: 10.1063/1.473468
- Strobel, D. F. 2002, Washington DC American Geophysical Union Geophysical Monograph Series, 130, 7, doi: 10.1029/130GM02
- Strobel, D. F. 2008, Icarus, 193, 588, doi: 10.1016/j.icarus.2007.08.014
- Strobel, D. F. 2009, Icarus, 202, 632, doi: 10.1016/j.icarus.2009.03.007
- Strobel, D. F., Atreya, S. K., Bézard, B., et al. 2010, Atmospheric Structure and Composition, ed. R. H. Brown, J.-P. Lebreton, & J. H. Waite, 235, doi: 10.1007/ 978-1-4020-9215-2\_10
- Strobel, D. F., & Cui, J. 2014, Titan's upper atmosphere/exosphere, escape processes, and rates, ed. I. Müller-Wodarg, C. A. Griffith, E. Lellouch, & T. E. Cravens, 355

- Teanby, N. A., Irwin, P. G. J., de Kok, R., et al. 2007, Icarus, 186, 364, doi: 10.1016/ j.icarus.2006.09.024
- Teanby, N. A., de Kok, R., Irwin, P. G. J., et al. 2008, Journal of Geophysical Research (Planets), 113, E12003, doi: 10.1029/2008JE003218
- Tobie, G., Lunine, J. I., & Sotin, C. 2006, Nature, 440, 61, doi: 10.1038/nature04497
- Tobie, G., Sotin, C., & Lunine, J. 2005, in SF2A-2005: Semaine de l'Astrophysique Francaise, ed. F. Casoli, T. Contini, J. M. Hameury, & L. Pagani, 145
- Vinatier, S., Bézard, B., Nixon, C. A., et al. 2010, Icarus, 205, 559, doi: 10.1016/j. icarus.2009.08.013
- Vinatier, S., Bézard, B., Lebonnois, S., et al. 2015, Icarus, 250, 95, doi: 10.1016/j. icarus.2014.11.019
- Vuitton, V., Dutuit, O., Smith, M. A., & Balucani, N. 2014, Chemistry of Titan's atmosphere, 224, doi: 10.1017/CB09780511667398.010
- Vuitton, V., Yelle, R. V., & McEwan, M. J. 2007, Icarus, 191, 722, doi: 10.1016/j. icarus.2007.06.023
- Wahlund, J.-E., Boström, R., Gustafsson, G., et al. 2005, Science, 308, 986, doi: 10. 1126/science.1109807
- Wahlund, J. E., Galand, M., Müller-Wodarg, I., et al. 2009, Planet. Space Sci., 57, 1857, doi: 10.1016/j.pss.2009.07.014
- Waite, J. H., Young, D. T., Cravens, T. E., et al. 2007, Science, 316, 870, doi: 10.1126/ science.1139727
- Waite, J. H., Lewis, W. S., Kasprzak, W. T., et al. 2004, Space Sci. Rev., 114, 113, doi: 10.1007/s11214-004-1408-2
- Wakelam, V., Herbst, E., Loison, J. C., et al. 2012, ApJS, 199, 21, doi: 10.1088/0067-0049/199/1/21
- West, R., Lavvas, P., Anderson, C., & Imanaka, H. 2014, Titan's haze, 285, doi: 10. 1017/CB09780511667398.011

- West, R. A., Balloch, J., Dumont, P., et al. 2011, Geophys. Res. Lett., 38, L06204, doi: 10.1029/2011GL046843
- Willacy, K., Allen, M., & Yung, Y. 2016, ApJ, 829, 79, doi: 10.3847/0004-637X/829/ 2/79
- Wilson, E. H., & Atreya, S. K. 2004, Journal of Geophysical Research (Planets), 109, E06002, doi: 10.1029/2003JE002181
- Yelle, R. V., Cui, J., & Müller-Wodarg, I. C. F. 2008, Journal of Geophysical Research (Planets), 113, E10003, doi: 10.1029/2007JE003031
- Yelle, R. V., Strobel, D. F., Lellouch, E., & Gautier, D. 1997, ESA SP, 1177, 243
- Young, D. T., Berthelier, J. J., Blanc, M., et al. 2005, Science, 307, 1262, doi: 10.1126/ science.1106151
- Yung, Y. L., Allen, M., & Pinto, J. P. 1984, ApJS, 55, 465, doi: 10.1086/190963

## Apêndice A

# Estrutura do programa AstroReactions

Encontram-se a seguir as linhas de comando que definem o código **AstroReacti**ons, produzido por Pinotti & Boechat-Roberty (2016) e modificado para os propósitos deste trabalho.

```
1 % Program AstroReactionsPAHUMIST
2
3 % Calculates the radial profile of several species along the mass loss ...
      of Titan
4
5 % Uses the UMIST Rate12 database
6
7 % Units according to UMIST ( s, #, cm )
8
  % Temperature, density and velocity of mass loss according to Strobel ...
9
       (2008a)
10
  % requires file ReactionEquationsPAHUMIST.m
11
12
13 Length = input ('entre com a dimensao da regiao de reacao, em km ')
14
15 % transformando Length em cm:
  Length = Length*1e5;
16
17
```
18	0 0	Numeraca	ao de	e cada	composto:
19	00	C2H	>	y(42)	
20	00	C2H+	>	y(32)	
21	0 0	C2H-	>	y(43)	
22	00	C2H2	>	y(5)	
23	00	C2H2+	>	y(13)	
24	00	С2Н3	>	y(31)	
25	00	C2H3+	>	у(б)	
26	00	C2H4	>	y(26)	
27	0 0	C2H4+	>	y(27)	
28	0 0	C2H5	>	y(105)	
29	0 0	C2H5+	>	y(106)	
30	0 0	C2H6	>	y(93)	
31	0 0	C2H6+	>	y(94)	
32	00	СЗН	>	y(111)	
33	00	СЗН+	>	y(112)	
34	00	СЗН2	>	y(49)	
35	00	C3H2+	>	y(110)	
36	00	СЗНЗ	>	y(35)	
37	00	СЗНЗ+	>	y(18)	
38	00	C3H4	>	y(99)	
39	00	C3H4+	>	y(34)	
40	00	СЗН6	>	y(91)	
41	00	C4H2	>	y(86)	
42	00	C4H2+	>	y(30)	
43	0 0	C4H3	>	y(92)	
44	0 0	C4H3+	>	y(4)	
45	0 0	C4H5+	>	y(109)	
46	0 0	C5H3+	>	y(46)	
47	00	С6Н5+	>	у(З)	
48	0 0	С6Н6	>	y(1)	
49	00	С6Н6+	>	y(53)	
50	00	c-C6H7+	>	y(2)	
51	00	He+	>	y(20)	
52	00	H+	>	y(11)	
53	00	H-	>	y(41)	
54	0 0	H2+	>	y(10)	
55	00	Н3+	>	y(29)	
56	00	0	>	y(17)	
57	00	0+	>	у(36)	
58	olo	0-	>	y(44)	

59	00	02	>	y(97)
60	010	02+	>	у(98)
61	0 0	OH	>	y(16)
62	010	OH+	>	y(19)
63	0 0	OH-	>	y(45)
64	010	Н2О	>	y(14)
65	010	H2O+	>	y(15)
66	0 0	НЗО+	>	y(51)
67	0 0	С	>	у(33)
68	010	C+	>	y(23)
69	0 0	C-	>	у(39)
70	010	C2	>	y(102)
71	010	C2+	>	y(103)
72	010	C3	>	y(113)
73	0 0	C3+	>	y(114)
74	0 0	СН	>	y(48)
75	0 0	CH+	>	у(50)
76	0 0	CH-	>	y(47)
77	0 0	CH2	>	у(40)
78	0 0	CH2+	>	y(52)
79	0 0	CH3	>	y(25)
80	0 0	CH3+	>	y(28)
81	0 0	CH4	>	CH4
82	0 0	CH4+	>	y(22)
83	0 0	CO	>	У(8)
84	010	CO+	>	y(12)
85	0 0	CO2	>	y(37)
86	0 0	CO2+	>	у(38)
87	010	HCO	>	у(9)
88	010	HCO+	>	y(7)
89	010	H2CO	>	y(24)
90	010	H2CO+	>	y(101)
91	010	Ν	>	y(79)
92	010	N+	>	y(80)
93	00	N2	>	N2
94	010	N2+	>	y(74)
95	0 0	NH	>	y(75)
96	010	NH+	>	y(76)
97	010	NH2	>	у(63)
98	00	NH2+	>	y(64)
99	0 0	NH3	>	y(82)

1				
100	00	NH3+	>	y (83)
101	0 0	N2H+	>	y(60)
102	0 0	NO	>	y (77)
103	0 0	NO+	>	y(78)
104	00	NO2	>	y(65)
105	00	NO2+	>	у(66)
106	00	N20	>	y(61)
107	0 0	N2O+	>	у(62)
108	00	HNO	>	y (58)
109	00	HNO+	>	y (59)
110	00	CN	>	y(81)
111	00	CN+	>	y(71)
112	00	CN-	>	y (72)
113	0 0	CNC+	>	y (56)
114	0 0	C2N	>	y(54)
115	0 0	C2N+	>	y (55)
116	0 0	C2N2	>	y(84)
117	0 0	C2N2+	>	y (85)
118	0 0	C2NH+	>	y(108)
119	0 0	HNC	>	y (57)
120	0 0	HCN	>	у(69)
121	0 0	HCN+	>	y(70)
122	olo	H2NC+	>	y(107)
123	0 0	H2CN+	>	y(104)
124	0 0	HC3N	>	y (87)
125	0 0	HC3N+	>	y (88)
126	0 0	CH2CN	>	y(95)
127	0 0	CH2CN+	>	у(96)
128	0 0	CH3CN	>	у(89)
129	0 0	CH3CN+	>	y(90)
130	0 0	C2H5CN	>	y(100)
131	0 0	OCN	>	y(67)
132	0 0	OCN+	>	y(68)
133	0 0	02Н	>	y(115)
134	010	O2H+	>	y(116)
135				
136	0 0	Valores	inic	ciais = 0
137	y(	) = zeros	s(1,1	116)';
138				
139	0 0	Valores	inic	ciais de mixing ratios a 1050 km a partir de Magee et al
		(2009)	:	
÷				

•

```
140 % C2H2
141 y0(5) = 3.42e-4;
142 % C2H4
143 y0(26) = 3.91e-4;
144 % C2H6
145 y0(93) = 4.57e-5;
146 % HCN
147 \quad y0(69) = 2.44e-4;
148 % C3H6
149 y0(91) = 2.33e-6;
150 % C4H2
151 y0(86) = 5.55e-6;
152 % HC3N
153 y0(87) = 1.48e-6;
154 % C2H5CN
155 \text{ y0}(100) = 1.54e-7;
156 % C6H6
157 \text{ y0}(1) = 2.48 \text{e}-6;
158
159 % Valores iniciais de mixing ratios a 1025 km a partir de Cui et al. ...
        (2009):
160 % CH3CN
161 \quad y0(89) = 1.51e-6;
162 % C2N2
163 \text{ y0}(84) = 1.7e-6;
164 % NH3
165 \text{ y0}(82) = 3.48\text{e}-5;
166 % H2O
167 \quad y0(14) = 2.79e-6;
168 % CO2
169 \quad y0(37) = 5.44e-7;
170
171 % Valores iniciais de mixing ratios a 1000 km a partir de Waite et al. ...
        (2007):
172 % C3H4
173 \text{ y0}(99) = 9.61e-6;
174 % C2H5+
175 \text{ y0}(106) = 1.76e-5;
176 % HCNH+
177 \text{ y0}(107) = 7.08\text{e}-5;
178 % C3H3+
```

```
179 y0(18) = 3.15e-5;
180 % C4H3+
181 \text{ y0}(4) = 1.38e-6;
182 % C4H5+
183 y0(109) = 1.50e-6;
184 % C6H5+
185 \text{ y0}(3) = 2.17 \text{e}^{-7};
186 % C6H7+
187 \text{ y0}(2) = 2.90 \text{e}-6;
188
189 % Valores iniciais de mixing ratios a 1100 km a partir de Vuitton et ...
       al. (2007):
190 % H
191 H = 1.0e-3;
192 % N
193 y0(79) = 6.7e-5;
194 % C3H4
195 y0(99) = 4.0e-6;
196
197 % Valores iniciais de mixing ratios a 1400 km a partir de Mandt et al. ...
        (2012):
198 % CH3+
199 y0(28) = 3.81e-7;
200 % CH4+
201 \quad y0(22) = 1.52e-7;
202 % N+
203 \quad y0(80) = 3.15e-8;
204
205 % Valor inicial de CO a partir dos modelos de Wilson & Atreya (2004), ...
        Horst et al. (2008) e Krasnopolsky (2009):
206 y0(8) = 1e-4;
207
208 % Initial and final values for temperature, density and velocity of ...
        the escaping flux
209
210 %Tini = input('entre com o valor da temperatura no inicio da regiao de ...
        reacao, em K')
211 Tini = 173;
212
213 %Tfini = input('entre com o valor da temperatura no final da regiao de ...
        reacao, em K')
```

```
214 Tfini = 122;
215
216 %Denini = input('entre com o valor da densidade no inicio da regiao de ...
       reacao, em cm-3')
217 Denini = 5.50687e14;
218 % depende do perfil ajustado
219 % cm-3 foi transformado em km-3
220
221 %Denfini = input('entre com o valor da densidade no final da regiao de ...
       reacao, em cm-3')
222 Denfini = 1e0;
223
224 %Vini = input('entre com o valor da velocidade no inicio da regiao de ...
       reacao, em km/s')
225 Vini = 2.6474e4;
226 %Vini = Vini*1e5;
227
228 %Vfini = input('entre com o valor da temperatura no final da regiao de ...
       reacao, em km/s')
229 Vfini = 2.6474e4;
230 %Vfini = Vfini*1e5;
231
_{232} % definition of the radial step for the integration of the \ldots
       differential equations
233
234 tspan = [1.45e8:1e3:Length];
235 % [altitude inicial (cm) : passo (cm) : comprimento total da regiao]
236
237 rpar = [ Tini Tfini Denini Denfini Vini Vfini Length ];
238
239 [t,y] = dasslc('ReactionEquationsPAHUMISTtitan',tspan,y0,[],rpar);
```

## Apêndice B

## Estrutura do programa ReactionEquations

Encontram-se a seguir as linhas de comando do código **ReactionEquations**, acoplado ao **AstroReactions**, ambos produzidos por Pinotti & Boechat-Roberty (2016) e modificados para os propósitos deste trabalho. Nesse caso, mostramos apenas algumas reações com suas constantes e algumas equações de continuidade para facilitar a compreensão do leitor.

```
1 function[res,ires]= ReactionEquationsPAHUMISTtitan(t,y,yp,rpar)
2
3 % criando um perfil exponencial para a densidade:
4 A1 = 5.50687e14; % cm-3
5 B1 = -1.052e-7; % cm-1
6 DENS = A1*exp(B1*t); % cm-3
7
8 % criando o termo (derivada DENS)/DENS = NDENS:
9 % (derivada DENS) = B1*A1*exp[ B1*t ];
10 NDENS = B1; % cm-1
11
12 % velocidade constante:
13 VEL = 2.6474e4; % cm/s
14 DVEL = 0;
15
16 % criando um perfil exponencial para a temperatura:
```

```
17 A3 = 200.07374; % Kelvin
18 B3 = -3.98432e-9; % cm-1
19 To = 58.591; % Kelvin
20 TEMP = To + A3*exp( B3*t ); % Kelvin
21
22 %-----
23
24 eletr = 1e-7;
25 H = 1e-3;
26 He = 0;
27 CO = 9e-5;
28
29 % perfil de H2 (a partir de De La Haye et al. 2008):
30 H2 = 1.46327 \times (1 - \exp(-3.39205E-8 \times t))^{566.11977};
31
32 % perfil de CH4 (a partir de De La Haye et al. 2008):
33 CH4 = \exp(-23.00733 + 2.4101E-7 * t + -6.77684E-16 * t^2);
34
35 % perfil de N2 (a partir de De La Haye et al. 2008):
36 N2 = 1;
37
38 % Fator multiplicativo para reacoes por fotons UV:
39 %P = 1e+07 / 1e+08 = 1e−1
40 P = 1e-1;
41 F = P;
42
43 % Fator multiplicativo para reacoes por raios cosmicos:
44 %p = 1.8e+05 / (1.5 + 5e-02) = 1.16e+05
45 p = 1.16e + 06;
46 f = p;
47
48 % valor de 1 AU em cm
49 AU = 1.5e13;
50
51 %-----
52
_{53} % DEFINICAO DAS REACOES A PARTIR DO BANCO DE DADOS UMIST (McElroy et ...
    al. 2013):
54 .
55 .
56.
```

```
57 % C2H2 + C2H3+ --> C4H3+ + H2
ss a2732= 7.20e-10;
59 b2732 = 0.00;
60 g2732= 0.00;
61 k2732= a2732*(TEMP./300).^b2732.*exp(-g2732./TEMP);
62
63 % C2H2 + C2H5+ --> C4H5+ + H2
64 a2733= 1.22e-10;
65 b2733= 0.00;
66 g2733= 0.00;
67 k2733= a2733*(TEMP./300).^b2733.*exp(-g2733./TEMP);
68
69 % C2H2 + C3H3+ --> C5H3+ + H2
70 a2734= 1.10e-9;
11 b2734 = 0.00;
72 g2734= 0.00;
73 k2734= a2734*(TEMP./300).^b2734.*exp(-g2734./TEMP);
74
75 % C2H3+ + C3H2 --> C5H3+ + H2
76 a2735= 8.00e-10;
77 b2735 = -0.50;
78 g2735= 0.00;
79 k2735= a2735*(TEMP./300).^b2735.*exp(-g2735./TEMP);
80
81 % C2H3+ + H2CCC --> C5H3+ + H2
82 a2736= 8.00e-10;
b2736 = -0.50;
84 g2736= 0.00;
85 k2736= a2736*(TEMP./300).^b2736.*exp(-g2736./TEMP);
86
87 % C2H3 + C3H2+ --> C5H3+ + H2
88 a2737= 6.00e-10;
89 b2737= −0.50;
90 g2737= 0.00;
91 k2737= a2737*(TEMP./300).^b2737.*exp(-g2737./TEMP);
92
93 % C2H + C2H3+ --> C4H2+ + H2
94 a2738= 3.30e-10;
95 b2738= 0.00;
96 \quad q2738 = 0.00;
97 k2738= a2738*(TEMP./300).^b2738.*exp(-g2738./TEMP);
```

```
98
99 % C2H + C2H4+ --> C4H3+ + H2
100 a2739= 5.00e-10;
101 b2739= 0.00;
102 g2739= 0.00;
103 k2739= a2739*(TEMP./300).^b2739.*exp(-g2739./TEMP);
104
105 % C3H4+ + CH3CCH --> C6H5+ + H2 + H
106 a2740= 8.80e-11;
107 b2740 = 0.00;
108 g2740= 0.00;
109 k2740= a2740*(TEMP./300).^b2740.*exp(-g2740./TEMP);
110
111 % C + C2H4+ --> C3H2+ + H2
112 a2741= 1.00e-9;
113 b2741= 0.00;
114 \quad g2741 = 0.00;
115 k2741= a2741*(TEMP./300).^b2741.*exp(-g2741./TEMP);
116
117 % C + C3H2+ --> C4+ + H2
118 a2742= 1.00e-9;
119 b2742 = 0.00;
120 g2742= 0.00;
121 k2742= a2742*(TEMP./300).^b2742.*exp(-g2742./TEMP);
122
123 % C + C3H4+ --> C4H2+ + H2
124 a2743= 1.00e-9;
125 b2743 = 0.00;
126 \quad q2743 = 0.00;
127 k2743= a2743*(TEMP./300).^b2743.*exp(-g2743./TEMP);
128
129 % C + CH3+ --> C2H+ + H2
130 a2744= 1.20e-9;
131 b2744= 0.00;
132 g2744= 0.00;
133 k2744= a2744*(TEMP./300).^b2744.*exp(-g2744./TEMP);
134
135 % C + H3O+ --> HCO+ + H2
136 a2745= 1.00e-11;
137 b2745= 0.00;
138 g2745= 0.00;
```

```
139 k2745= a2745*(TEMP./300).^b2745.*exp(-g2745./TEMP);
140
141 % CH+ + C2H --> C3+ + H2
142 a2746= 9.80e-10;
143 b2746 = 0.00;
144 g2746= 0.00;
145 k2746= a2746*(TEMP./300).^b2746.*exp(-g2746./TEMP);
146
147 % CH+ + CH2 --> C2H+ + H2
148 a2747= 1.00e-9;
149 b2747= 0.00;
150 g2747= 0.00;
151 k2747= a2747*(TEMP./300).^b2747.*exp(-g2747./TEMP);
152
153 % CH+ + CH4 --> C2H2+ + H2 + H
154 a2748= 1.43e-10;
155 b2748 = 0.00;
156 g2748= 0.00;
157 k2748= a2748*(TEMP./300).^b2748.*exp(-q2748./TEMP);
158 .
159 .
160
161
162
    2 -
163
164 % EQUACOES DE CONTINUIDADE: BALANCOS INDIVIDUAIS
165
166 % acumulo de benzeno --> y(1)
167 res(1) = VEL*yp(1) + DVEL*y(1) + VEL*NDENS*y(1) - k1.*DENS*y(2)*eletr ...
       + k96.*DENS*y(29)*y(1) + k97.*DENS*y(1)*y(20) + ...
       k151.*DENS*y(1)*y(6) + k203.*DENS*y(1)*y(23) + k523.*y(1) + ...
       k609.*y(1) + k697.*DENS*y(60)*y(1)
168
169 % acumulo de c-C6H7+ --> y(2)
170 res(2) = VEL*yp(2) + DVEL*y(2) + VEL*NDENS*y(2) + k1.*DENS*y(2)*eletr ...
       - k2.*DENS*y(3)*H2 - k95.*DENS*y(3)*y(26) - k96.*DENS*y(29)*y(1) - ...
       k151.*DENS*y(1)*y(6) - k697.*DENS*y(60)*y(1)
171
172 % acumulo de C6H5+ --> y(3)
```

```
173 res(3) = VEL*yp(3) + DVEL*y(3) + VEL*NDENS*y(3) + k2.*DENS*y(3)*H2 - ...
       k3.*DENS*y(4)*y(5) + k95.*DENS*y(3)*y(26) - k97.*DENS*y(1)*y(20) - ...
       k98.*DENS*y(26)*y(30) - k99.*DENS*y(31)*y(4) - k610.*DENS*y(53)*H
174 .
175 .
176 .
177 % acumulo de C2N2+ --> y(85)
178 res(85) = VEL*yp(85) + DVEL*y(85) + VEL*NDENS*y(85) - ...
       k1974.*DENS*y(71)*y(69) - k1975.*DENS*y(80)*y(84) - k1976.*y(84) + ...
       k1977.*DENS*y(26)*y(85) + k1978.*DENS*y(85)*eletr + ...
       k1979.*DENS*y(85)*eletr + k1980.*DENS*y(5)*y(85) + ...
       k1981.*DENS*H2*y(85) + k1982.*DENS*y(14)*y(85) + ...
       k1983.*DENS*H*y(85) + k1984.*DENS*y(69)*y(85) + ...
       k1985.*DENS*y(69)*y(85)
179
180 % acumulo de HC3N+ --> y(88)
181 res(88) = VEL*yp(88) + DVEL*y(88) + VEL*NDENS*y(88) - ...
       k1986.*DENS*y(11)*y(87) - k1987.*DENS*y(32)*y(69) - ...
       k1988.*DENS*y(81)*y(13) - k1989.*DENS*y(87)*y(11) + ...
       k1990.*DENS*y(5)*y(88) + k1991.*DENS*y(86)*y(88) + ...
       k1992.*DENS*y(82)*y(88) + k1993.*DENS*y(88)*eletr + ...
       k1994.*DENS*y(88)*eletr + k1995.*DENS*y(88)*eletr + ...
       k1996.*DENS*y(5)*y(88) + k1997.*DENS*y(26)*y(88) + ...
       k1998.*DENS*CH4*y(88) + k1999.*DENS*CH4*y(88) + ...
       k2000.*DENS*CH4*y(88) + k2001.*DENS*H2*y(88) + ...
       k2002.*DENS*H2*y(88) + k2003.*DENS*y(79)*y(88) + ...
       k2004.*DENS*y(79)*y(88)
182
183 % acumulo de CH2CN --> y(95)
184 res(95) = VEL*yp(95) + DVEL*y(95) + VEL*NDENS*y(95) - ...
       k2005.*DENS*y(90)*eletr - k2006.*DENS*y(8)*y(90) - ...
       k2007.*DENS*y(79)*y(31) + k2008.*DENS*y(23)*y(95) + ...
       k2009.*DENS*y(11)*y(95) + k2010.*y(95) + k2011.*DENS*y(29)*y(95) + ...
       k2012.*DENS*y(33)*y(95) + k2013.*y(95)
185
186 ires = 0;
```

Encontram-se a seguir as linhas de comando do código *ReactionEquations*, acoplado ao *AstroReactions*, ambos produzidos por Pinotti & Boechat-Roberty (2016) e modificados para os propósitos deste trabalho. Nesse caso, mostramos apenas algumas reações com suas constantes e algumas equações de continuidade para facilitar a compreensão do leitor.