

FUNDAMENTOS DE ASTROBIOLOGIA

AST-416-3

Aula especial

Água e astrobiologia

C.A.Wuensche

INPE - Divisão de Astrofísica

<http://www.das.inpe.br/~alex>





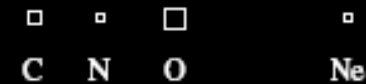
A água e sua importância no contexto astrobiológico

☑ Leitura:

- ✓ Artigo "Water, water everywhere". P. Ball Nature, 427 (2004)
- ✓ Artigo "Water and astrobiology". M. J. Mottl et al., Chemie Der Erde (Geochemistry), 67, 253, (2007)
- ✓ Artigo "To what extent does terrestrial life 'follows the water'?". E. G. Jones e C. Lineweaver, Astrobiology, 10 (3), 2010.

The Astronomer's Periodic Table

(Ben McCall)



Courtesy Ben Mc Call

The Astronomer's Periodic Table

(Ben McCall)



□ □ □ □
C N O Ne

□
Mg

• • •
Si S Ar

□
Fe

Courtesy Ben Mc Call

The Astronomer's Periodic Table

(Ben McCall)



1o. mais abundante

▪
Mg

▪
Fe

□
C

▪
N

□
O

▪
Ne

▪
Si

▪
S

▪
Ar

Courtesy Ben Mc Call

The Astronomer's Periodic Table

(Ben McCall)



1o. mais abundante



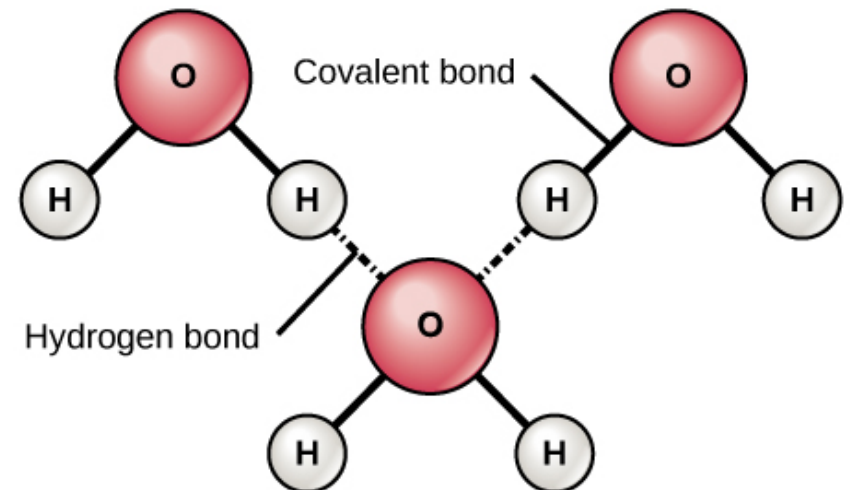
3o. mais abundante



Courtesy Ben Mc Call

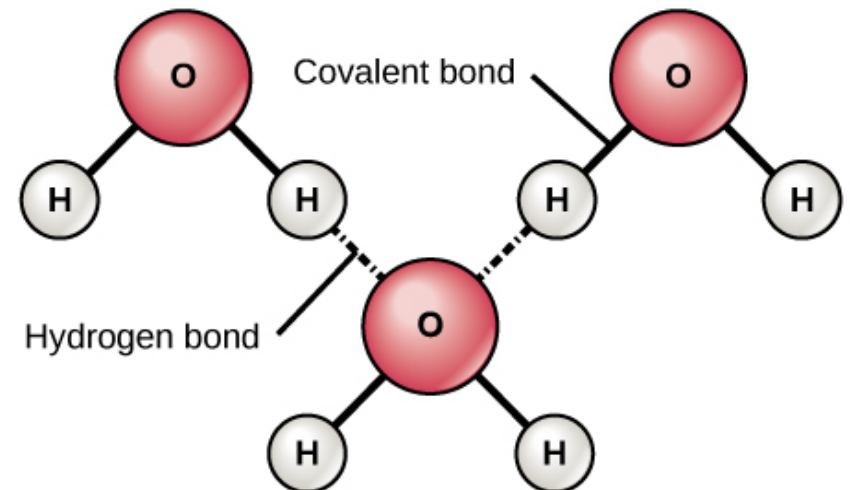
Alguns fatos básicos...

- ☑ Ligação covalente polar cria assimetria que permite a produção de pontes de H (atração “direcional” atrativa)
- ☑ Diferentes eletronegatividades do H e O também permitem essa ligação
- ☑ Dipolo, com O ligeiramente negativo e H ligeiramente positivo
- ☑ Constante dielétrica alta (só inferior ao HCN)
- ☑ Forças de coesão de alta intensidade

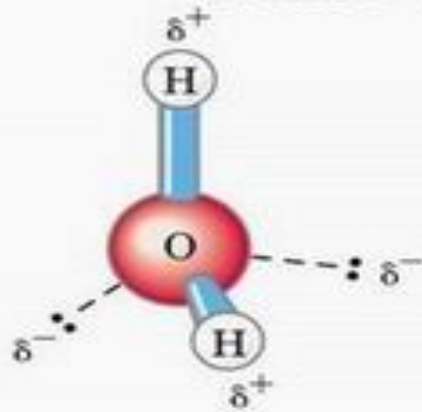


Alguns fatos básicos...

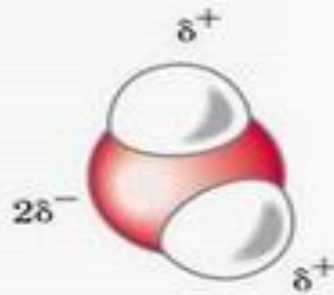
- ✓ Ligação covalente polar cria assimetria que permite a produção de pontes de H (atração "direcional" atrativa)
- ✓ Diferentes eletronegatividades do O e H permitem essa ligação
- ✓ Dipolo, com O ligeiramente negativo e H ligeiramente positivo
- ✓ Constante dielétrica alta (só a água)
- ✓ Inferior ponto de fusão
- ✓ Formação de coesão de alta intensidade



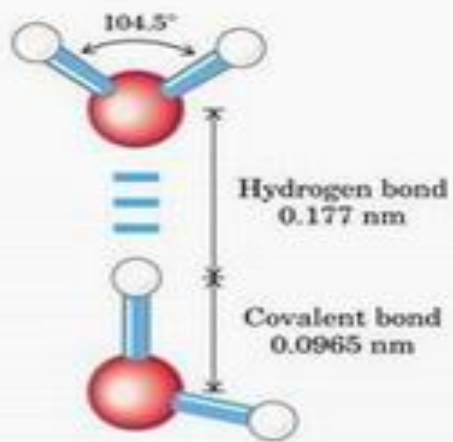
Water Structure



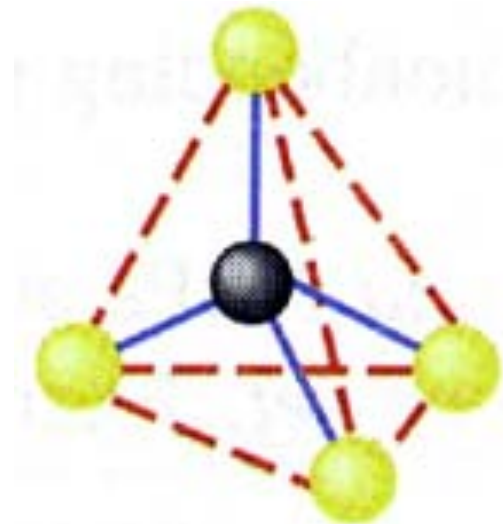
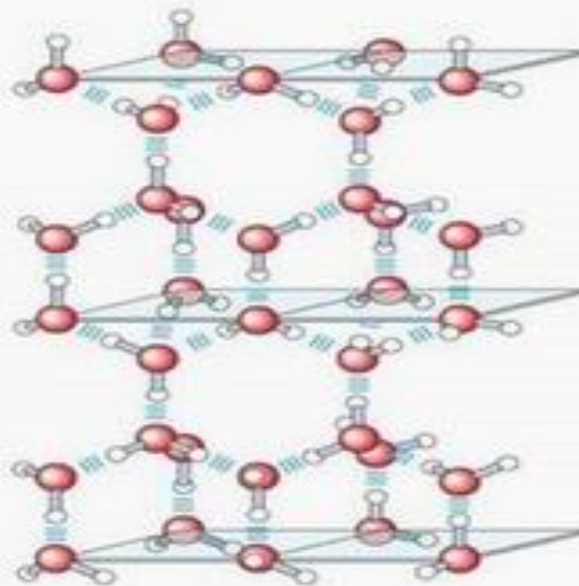
(a)



(b)



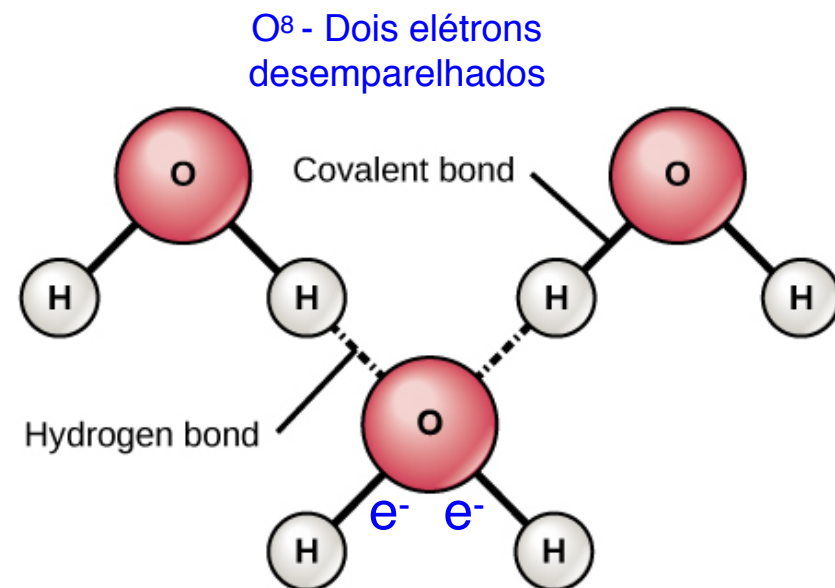
(c)





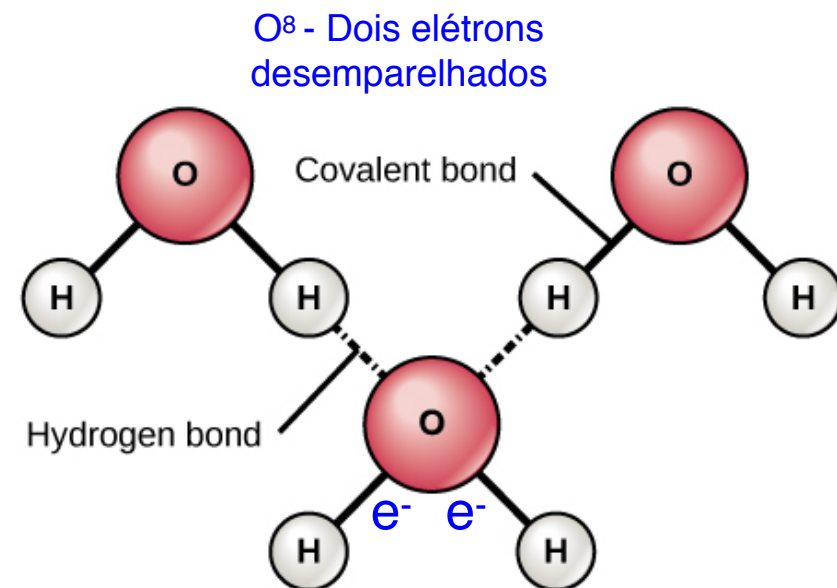
Relembrando...

- ☑ Ligações covalentes polares: H e O compartilham um e^- .
- ☑ Os dois pares de e^- no O^8 também se repelem!
- ☑ Configuração mais estável: um tetraedro, com 2 pares de e^- em 2 pernas e os e^- compartilhados com o H em outras duas.
- ☑ Os pares que contem o par e^- - H são mais repulsivos que os outros dois, de forma que os ângulos diferem de um tetraedro perfeito (109°), fazendo $104,5^\circ$.
- ☐ Como o O é mais eletronegativo do que o H, ele mantém os e^- longe dos átomos de H.
- ☐ A extremidade com O fica parcialmente carregada negativamente enquanto a extremidade de H fica parcialmente carregado positivamente.



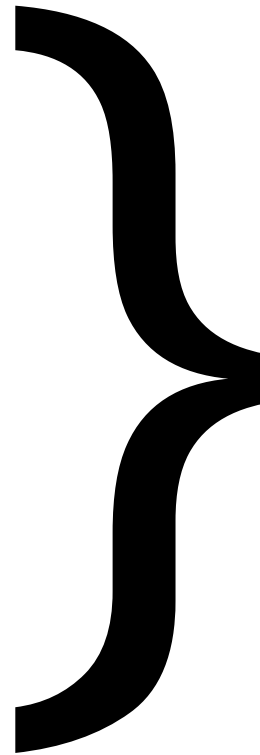
As ligações

- ✓ Pontes de H: a parte eletronegativa do O atrai o próton do átomo de H, criando uma polaridade intrínseca na estrutura da água.
- ✓ Ligações covalentes são $\approx 10 - 100$ vezes mais fortes do que as pontes de hidrogênio ($467 \text{ kJ./mol} \times 4-40 \text{ kJ /mol}$)
- ✓ Molécula POLAR – também atraída para outras moléculas polares e para íons.
- ✓ Moléculas NÃO POLARES (p.ex, gorduras) não interagem bem com a água – hidrófobas.



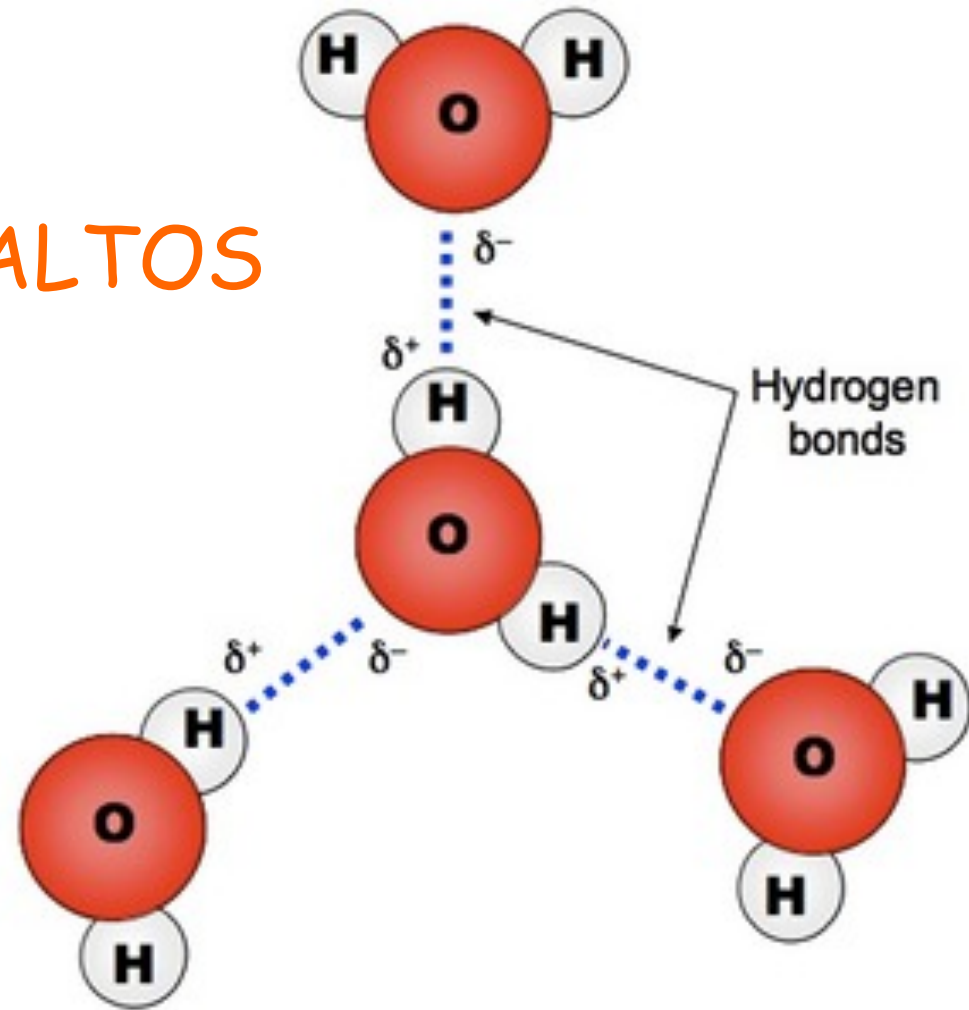
Alguns fatos básicos...

- ☑ Ponto de fusão
- ☑ Ponto de ebulição
- ☑ Calor de fusão
- ☑ Calor específico
- ☑ Tensão superficial
- ☑ Constante dielétrica



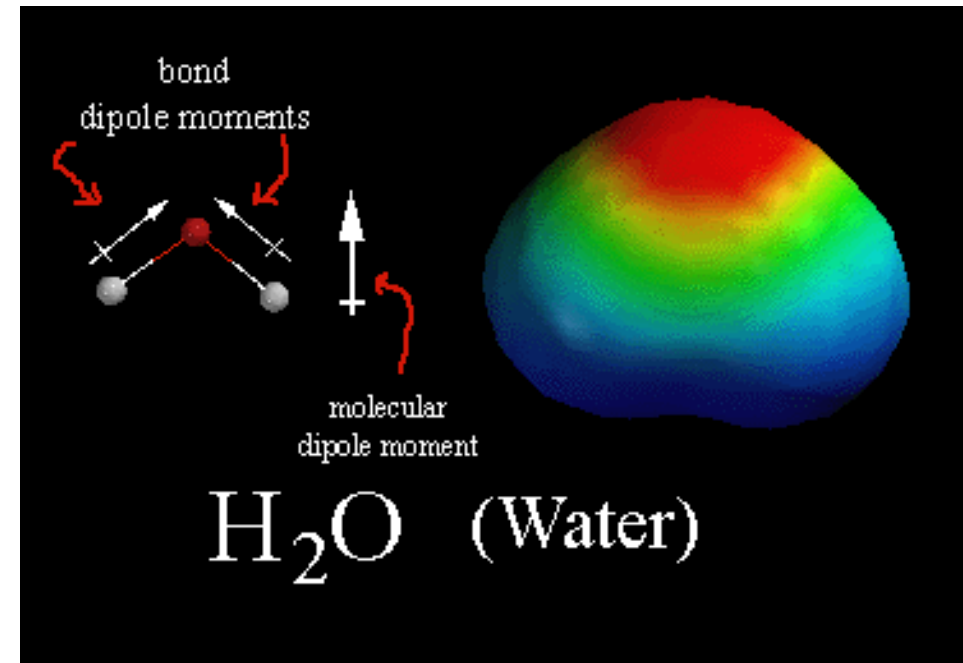
ALTOS

Calor específico alto requer grandes quantidades de energia para aquecer e demora bastante tempo para resfriar



Propriedades da água

Propriedade	Valor
Ponto de fusão	0° C
Ponto de ebulição	99,98° C
Capacidade térmica	75.38 J/mol.K
Tensão superficial	0,07198 N/m (25° C)
Densidade	Líquido • 0,9998396 g/ml (0° C) • 0,9970474 g/ml (25° C) • 0,961893 g/ml (95° C) Sólido • 0,9167 g/ml (0° C)
Constante dielétrica	87,9 (0° C) 55,6 (100° C)
Condutividade térmica	0,610 W/m.K (25° C)
Pressão de vapor	0,03128 atm
Índice de refração	1,333 (20° C)
Ponto crítico	647,096 K





Constantes dielétricas de líquidos selecionados (a 25 °C)

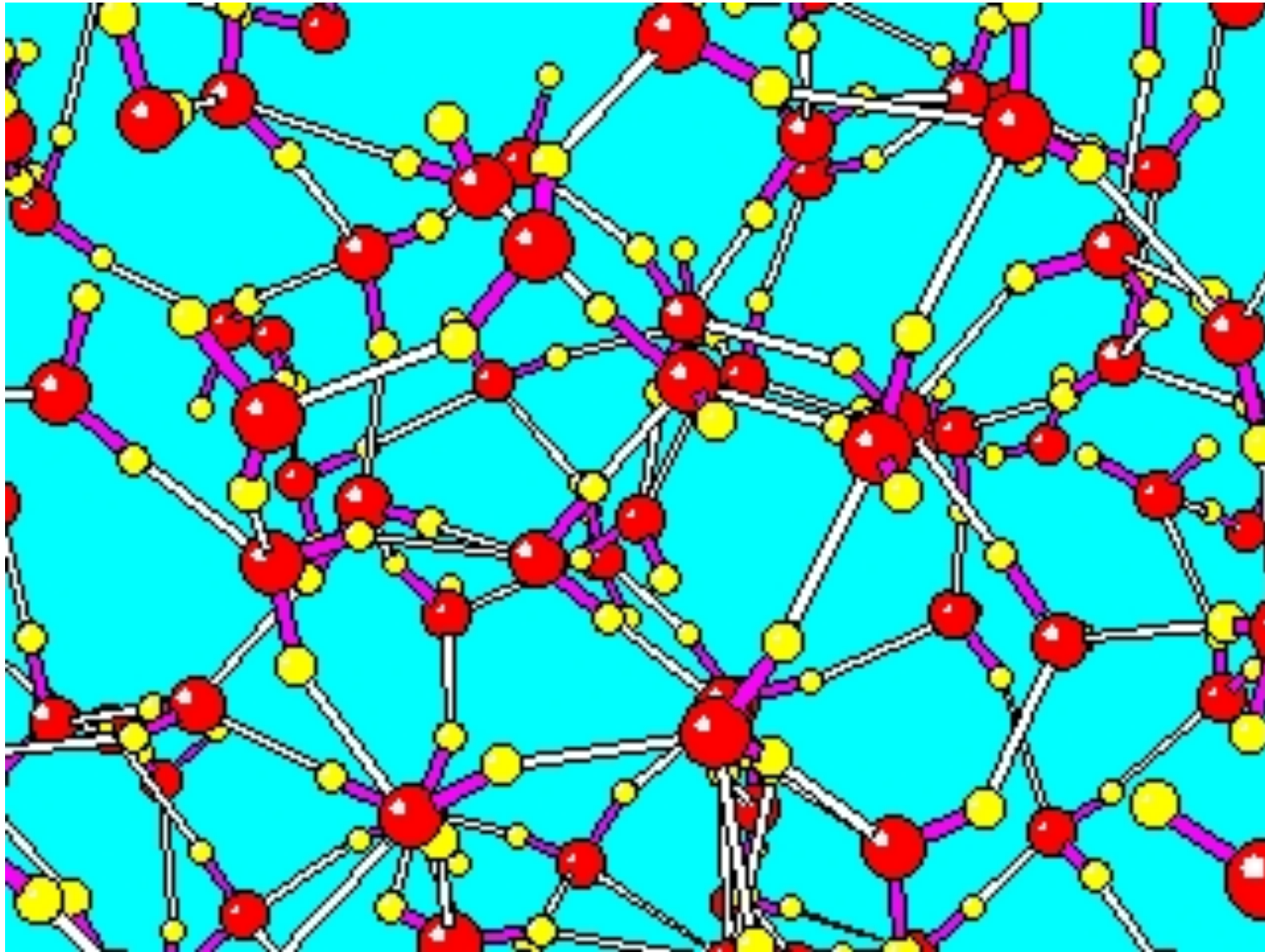
Meio	D
Ar	1
acetona	20,7
Etanol	24,30
Benzeno	2,27
Água	78,54
Ácido sulfúrico anidro	101



Alguns fatos básicos

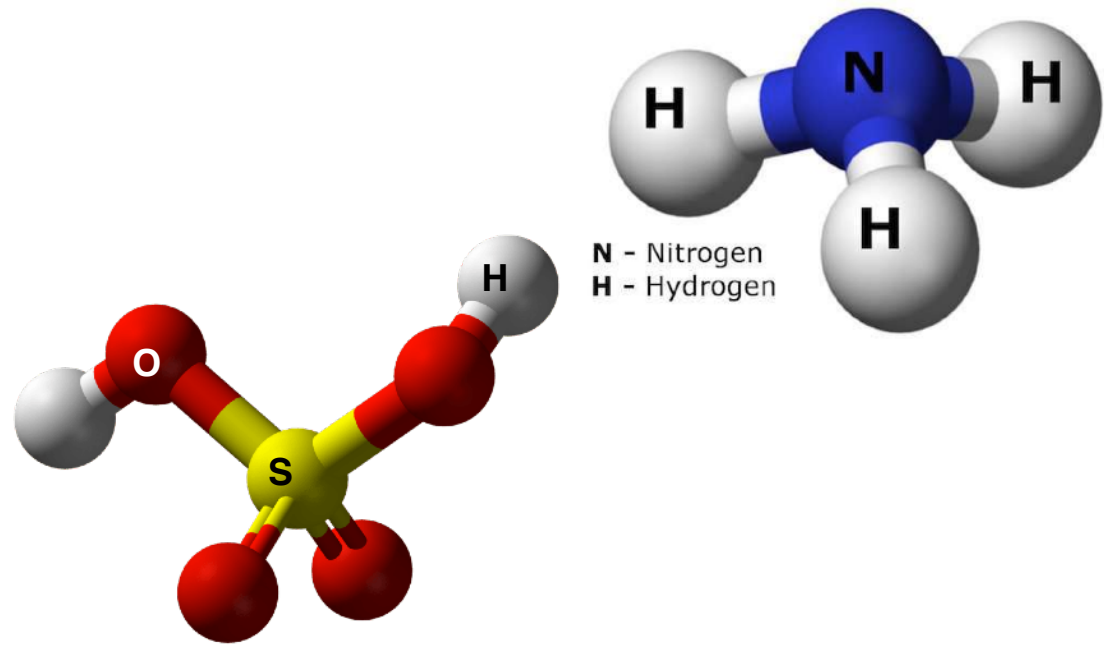
- ☑ Grande tensão superficial permite concentração de compostos bioquímicos na superfície, facilitando a reação com a luz solar
- ☑ 18 isótopos: H, D, T e ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O
- ☑ Água pesada: D_2O
- ☑ Ligações covalentes resistem até 350 graus antes de serem quebradas
- ☑ Calor específico = $4,1814 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$ a 25° e calor de vaporização = $40,65 \text{ kJ/mol}$ (no ponto de ebulição normal)
- ☑ Resultado da extensa ligação de hidrogênio entre suas moléculas.
- ☑ Água como moderador do clima da Terra, amortecendo grandes flutuações de temperatura.
- ☑ A maior parte da energia adicional armazenada no sistema climático desde 1970 se acumulou nos oceanos.

Na água líquida: **grandes graus de liberdade** entre as moléculas cria uma dinâmica entre as Pontes de Hidrogênio



Solventes alternativos

- ☑ Amônia
- ☑ Ácido sulfúrico
- ☑ Dióxido de carbono líquido
- ☑ Hidrocarbonetos líquidos
- ☑ Nitrogênio (??)



- ☑ Aparentemente, a água pode não ser necessária em reações moleculares genéricas, podendo ser substituída por outros solventes, mas parece ser essencial para manter a conformação de proteínas.
- ☑ A importância biológica da água está em seu comportamento sincronizado como um único sistema molecular, mas com um grande número de propriedades não encontradas em outros solventes.
- ☑ Haveria uma zona habitável no espaço químico e termodinâmico, além do físico?



Solventes alternativos

- ☑ Critérios (Schulze-Makuch e Irwin, *Life in the Universe: Expectations and Constraints*. Springer, 2004):
 1. Água é o melhor solvente para a Terra
 2. Água é o melhor solvente (talvez em combinação com amônia e etanol) para o subsolo de satélites gelados
 3. Gigantes gasosos não favorecem nenhum solvente em especial, exceto talvez água e amônia dentro de intervalo específico de temperatura e pressão
 4. Solventes teriam dificuldades de operar em Io
 5. A superfície de Titã é inóspita para qualquer solvente não-orgânico
 6. A subsuperfície de Titã poderia ser interessante com uma combinação de solventes orgânicos, amônia e água.



Table 4. Summarized assessment of solvent candidates for selected planetary environments (from Schulze-Makuch and Irwin 2004)

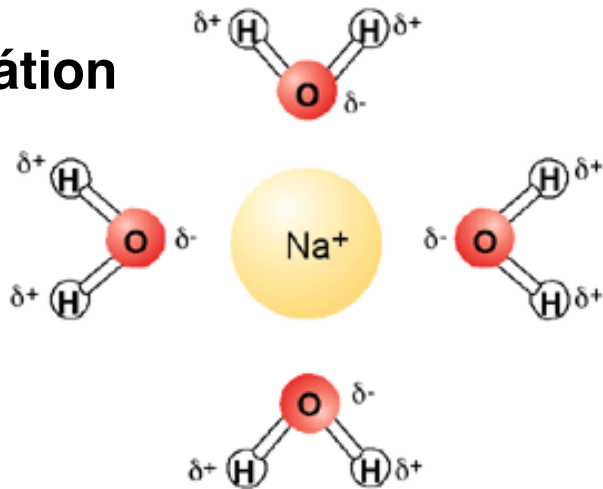
Solvent	Earth	Icy satellite	Gas giant	Io (near subsurface)	Titan surface	Titan subsurface
H ₂ O	+ 4	+ 3	+ 1	+ 1	+ 1	0
NH ₃	− 1	+ 1	+ 2	0	0	+ 3
HCN	+ 1	− 1	0	− 1	0	0
HF	− 2	− 1	0	− 2	− 3	0
H ₂ S	− 4	− 3	− 3	0	− 4	− 2
CH ₃ OH	+ 1	+ 1	0	0	+ 1	+ 2
CH ₃ OH ₃	− 4	− 2	− 3	− 3	0	0

The metric is obtained by assigning + 1 to four favorable characteristics (cosmic abundance, local abundance, enthalpy of vaporization, and dipole moment); by assigning − 1 to unfavorable instances of the same characteristics; and by assigning 0 to cases that fall between favorable and unfavorable. Although largely speculative and crude, this estimate suggests that water is the best solvent on warmer bodies, while methanol may be superior in colder environments.

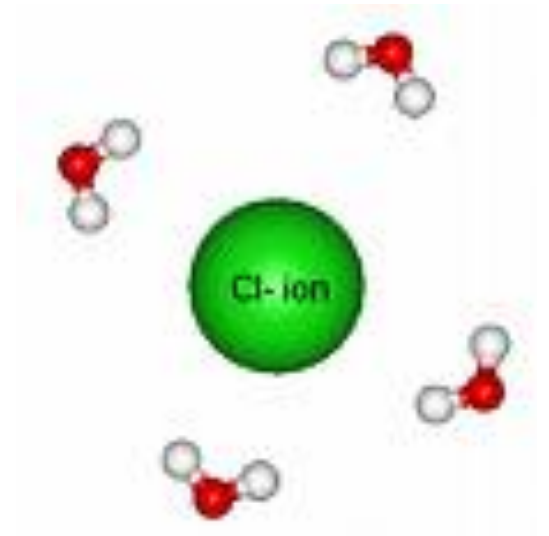
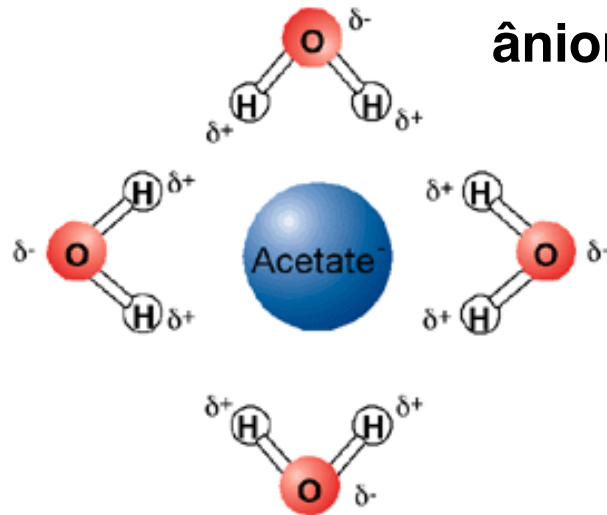
Motl et al. 2007

Solvatação

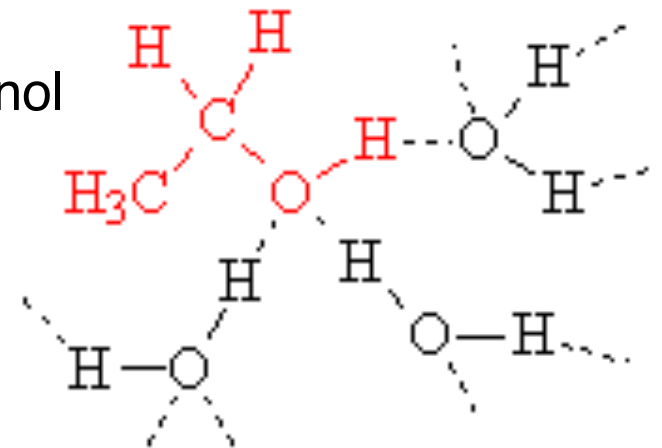
cátion



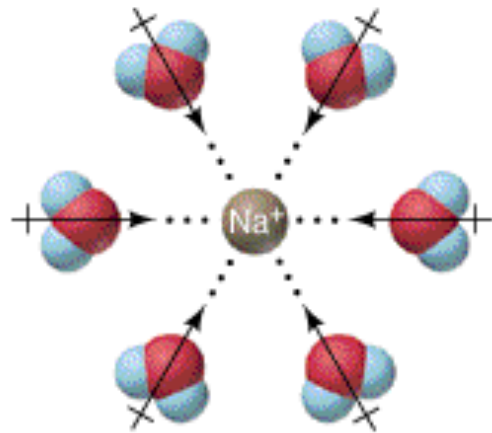
ânions



etanol

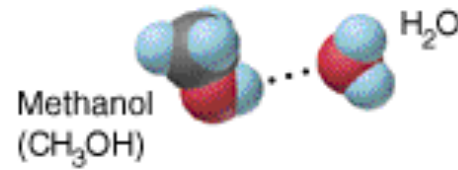


Solutos ionizáveis:

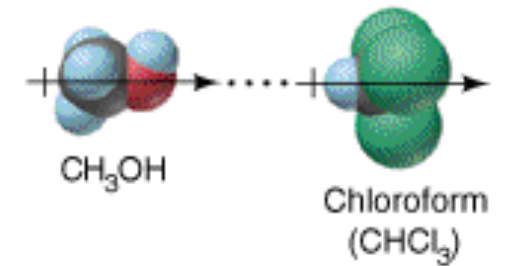


Ion-dipole

Solutos polares não-ionizáveis:

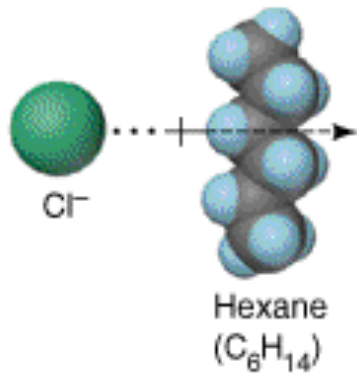


H bond

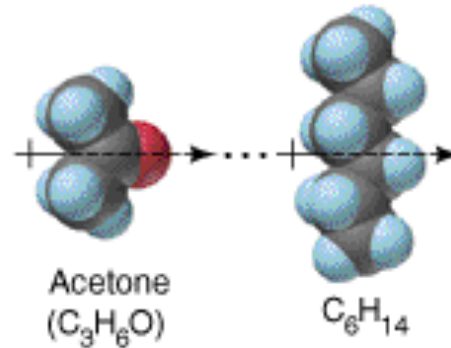


Dipole-dipole

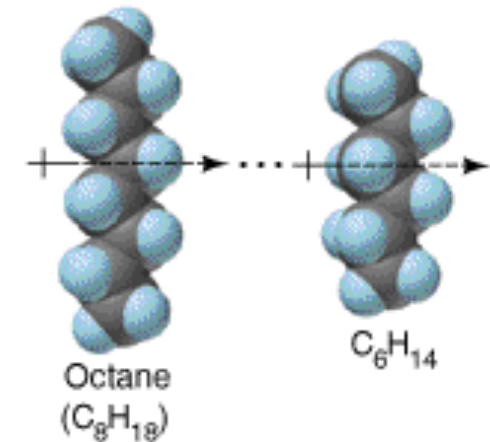
Solutos não-polares:



Ion-induced dipole

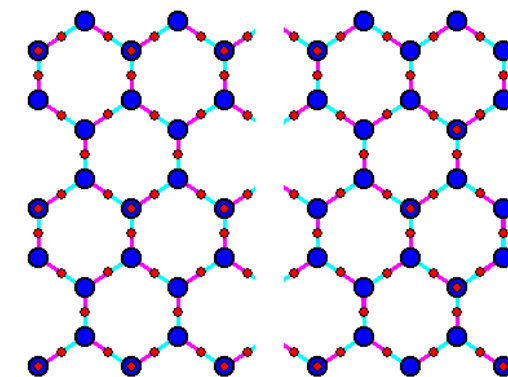
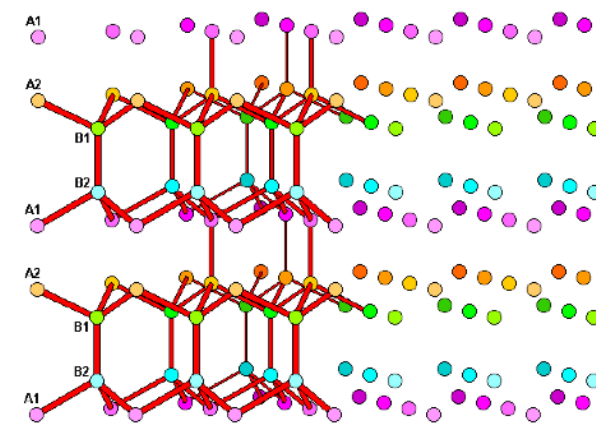
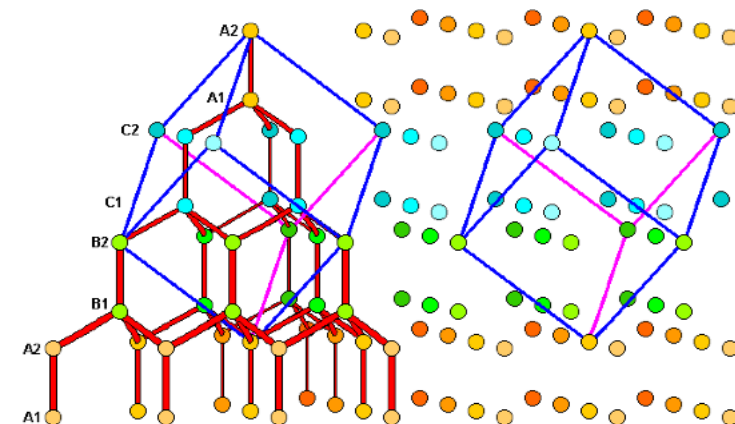
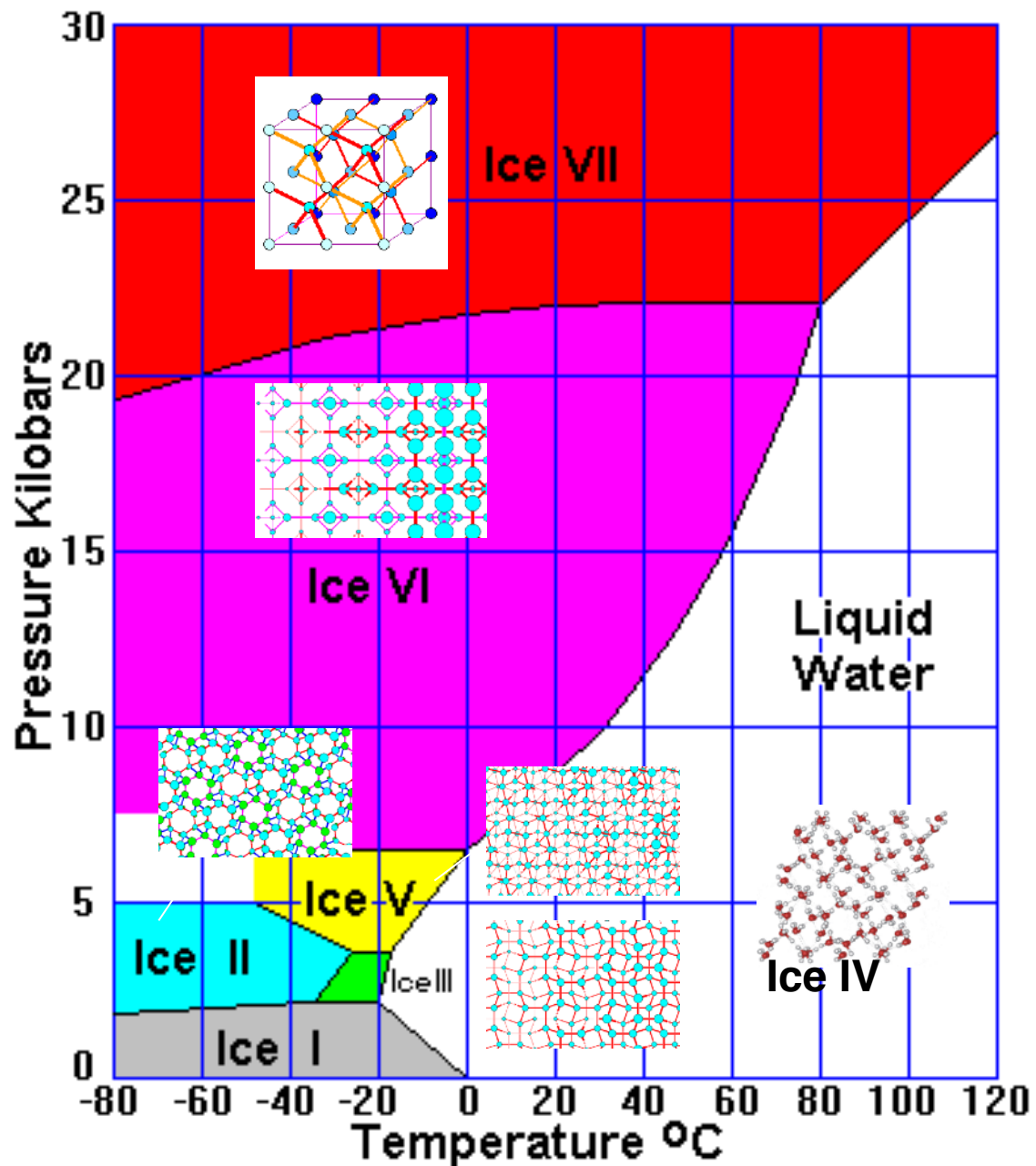


Dipole-induced dipole

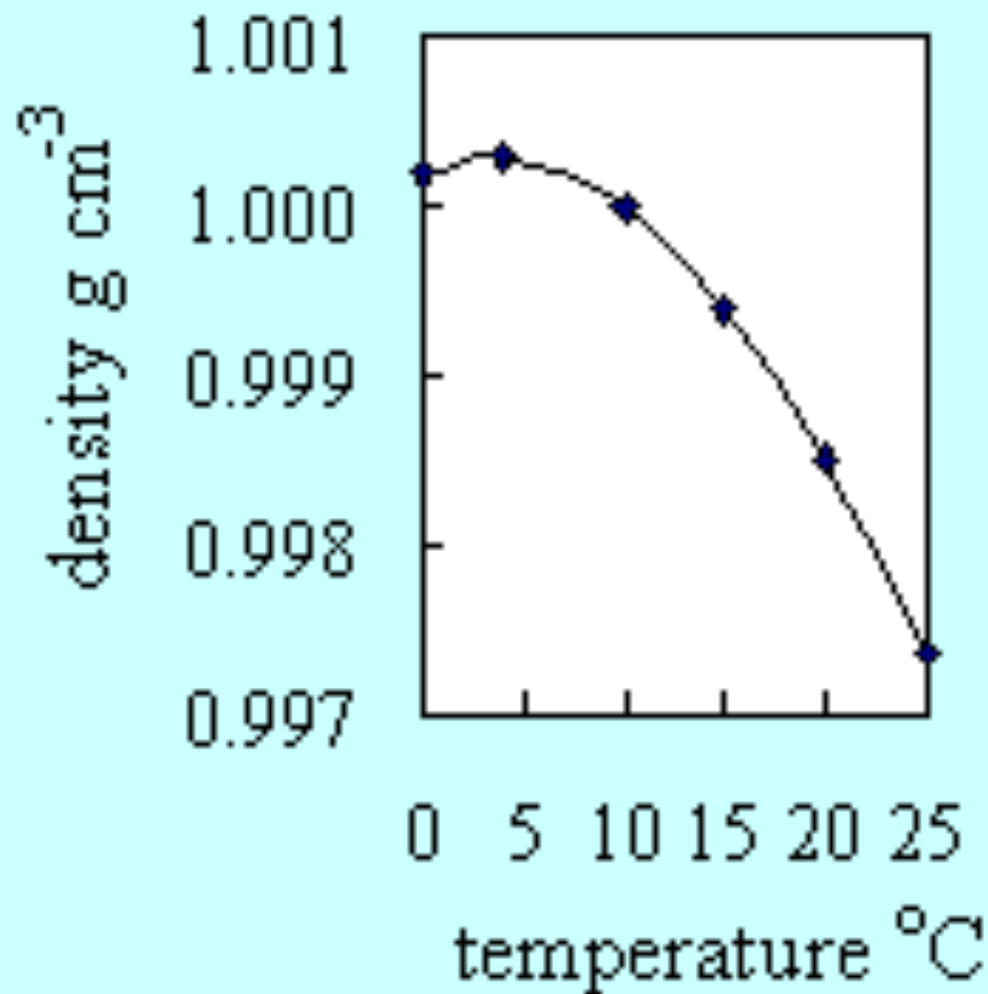


Dispersion

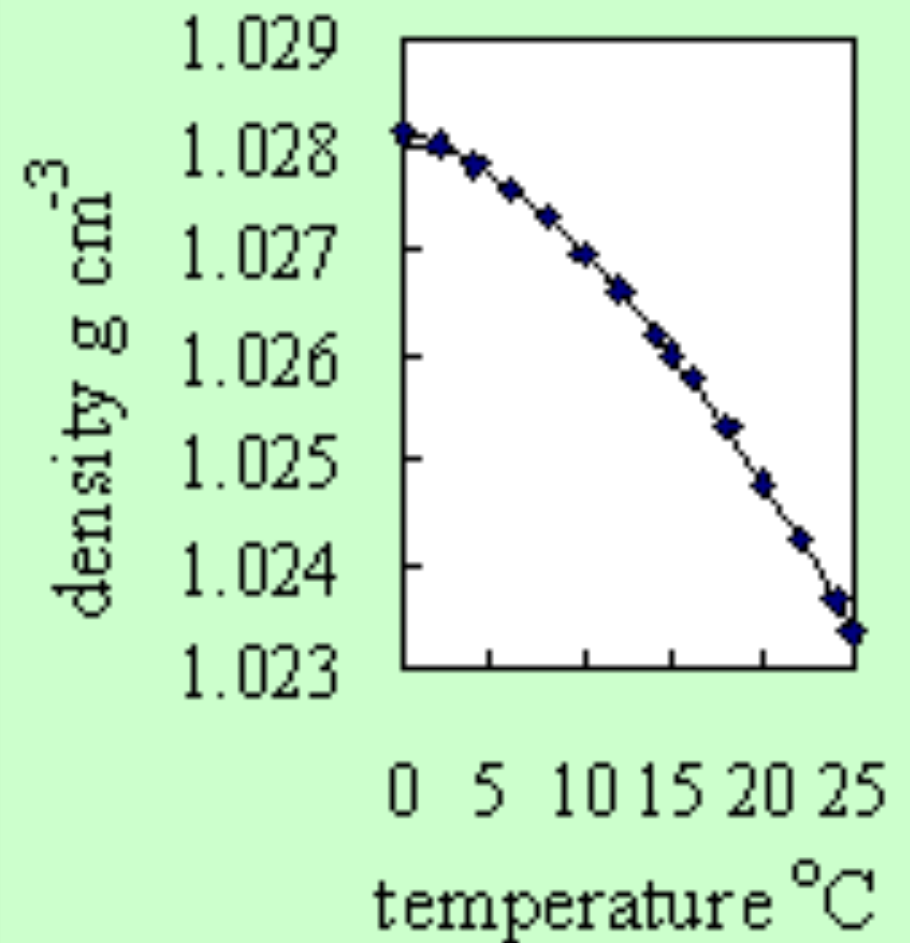
Organização no gelo

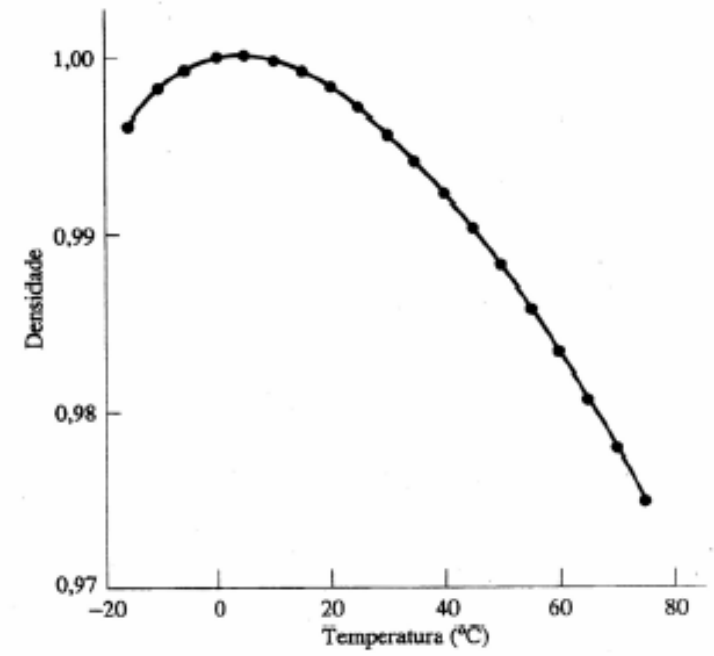


Pure Water



Seawater



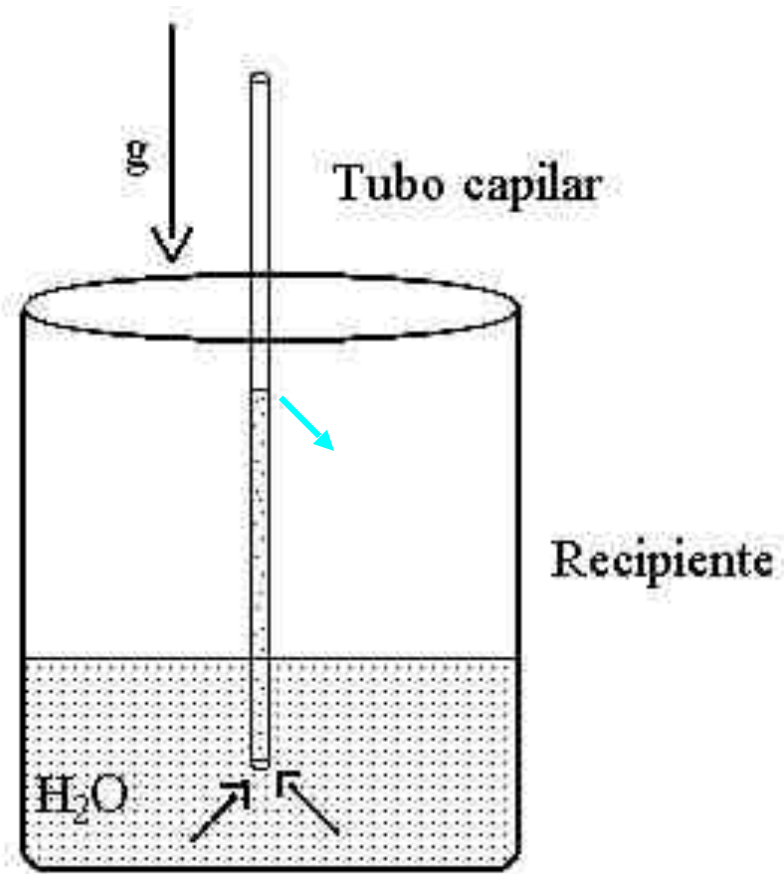




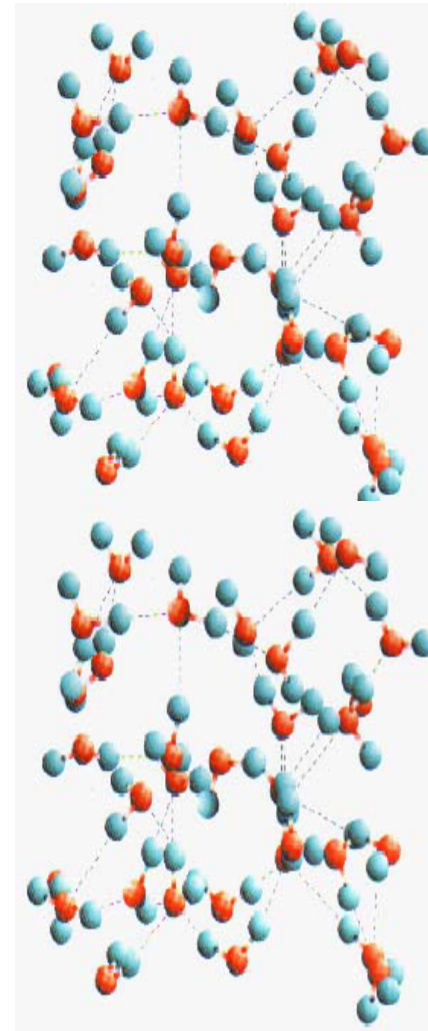
Estrutura especial da água

- ☑ Existe nos 3 estados físicos nas temperaturas existentes na Terra
- ☑ Pode dissolver mais substâncias que qualquer outro solvente.
- ☑ Principais constituintes da biosfera terrestre encontram-se dissolvidos na água
- ☑ Expande ao congelar, criando fraturas em rochas e ao criar um manto em contato com a atmosfera, mantém a água abaixo em estado líquido (temperatura maior).

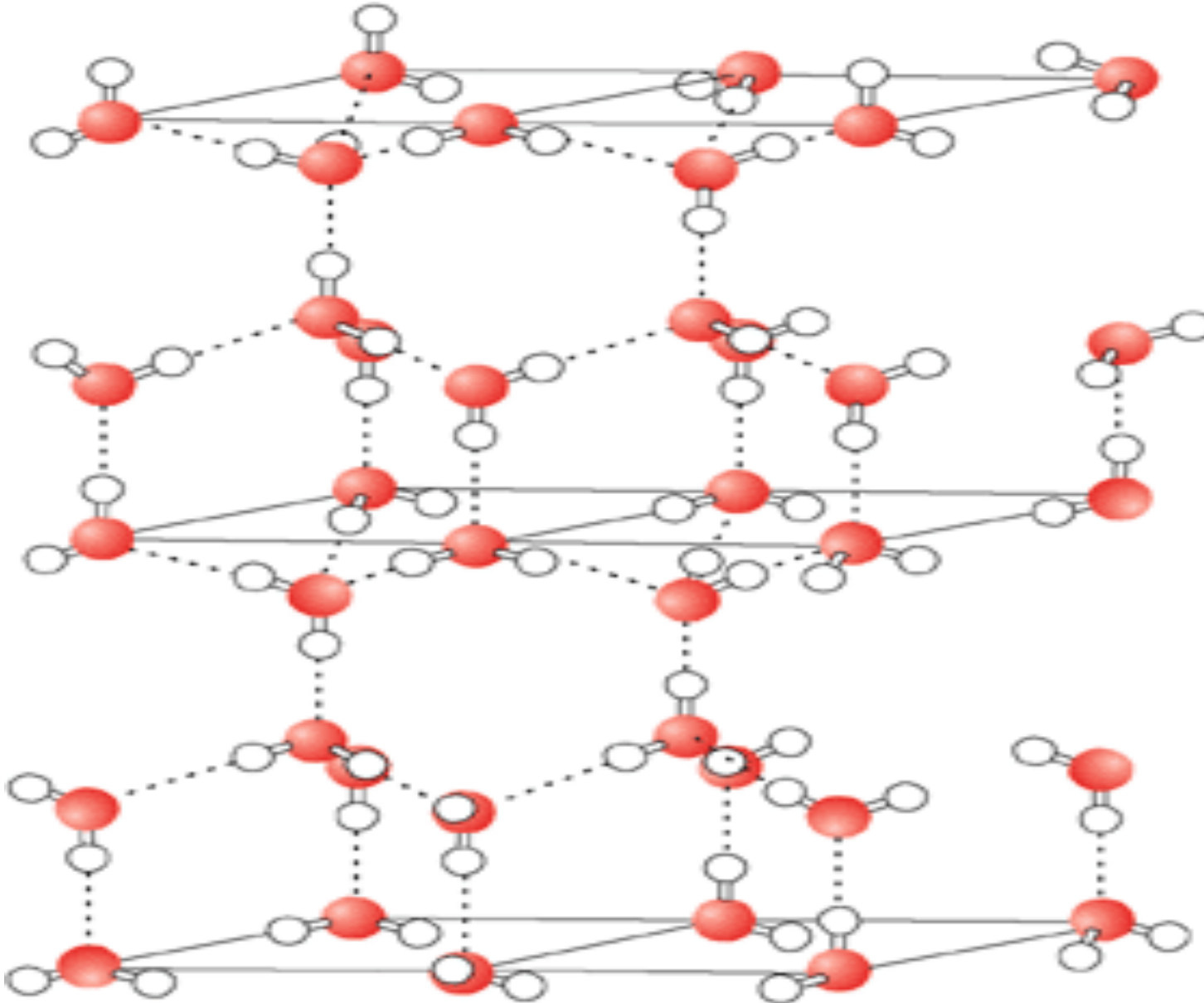
Forças DA água: CAPILARIDADE



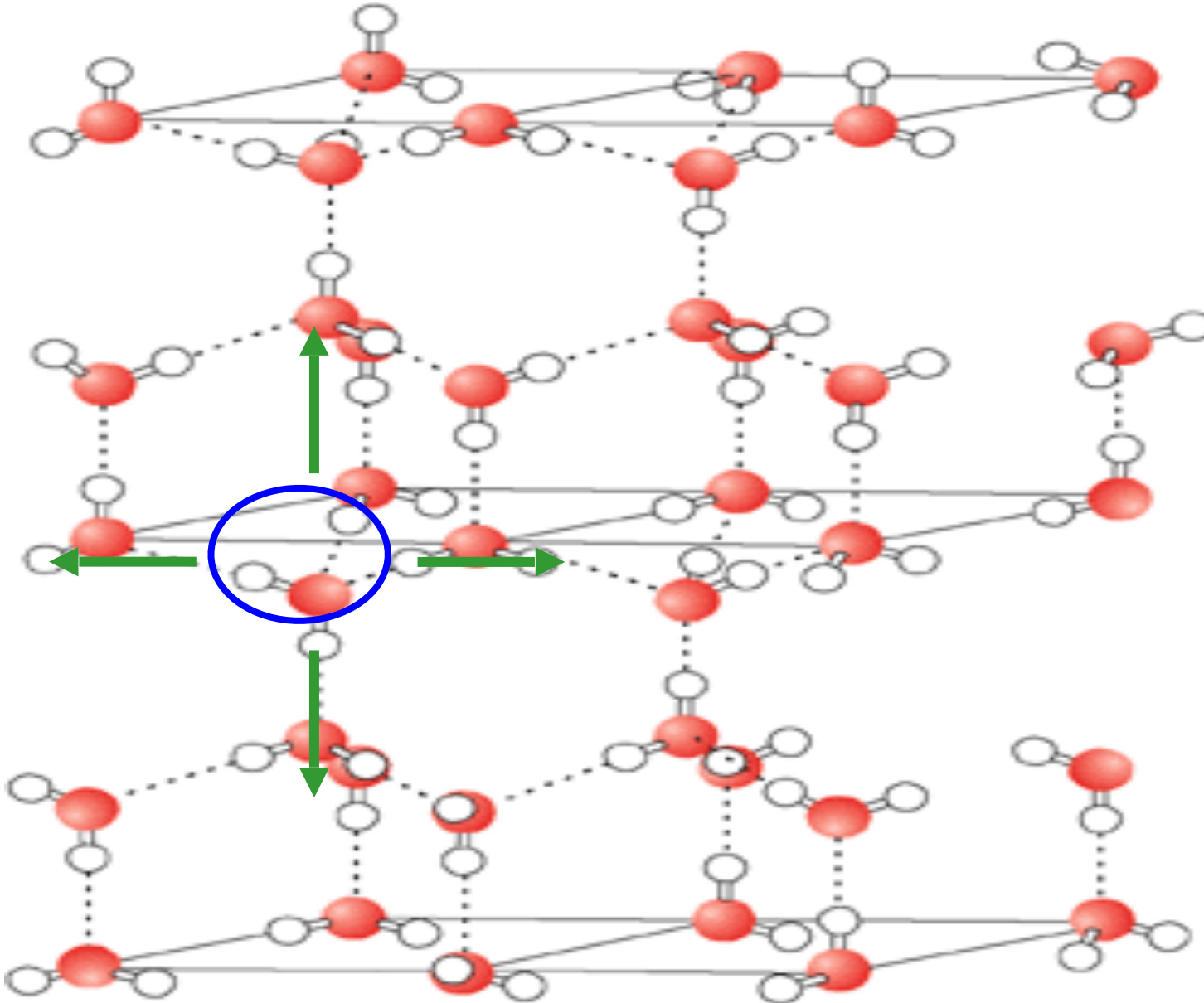
AR



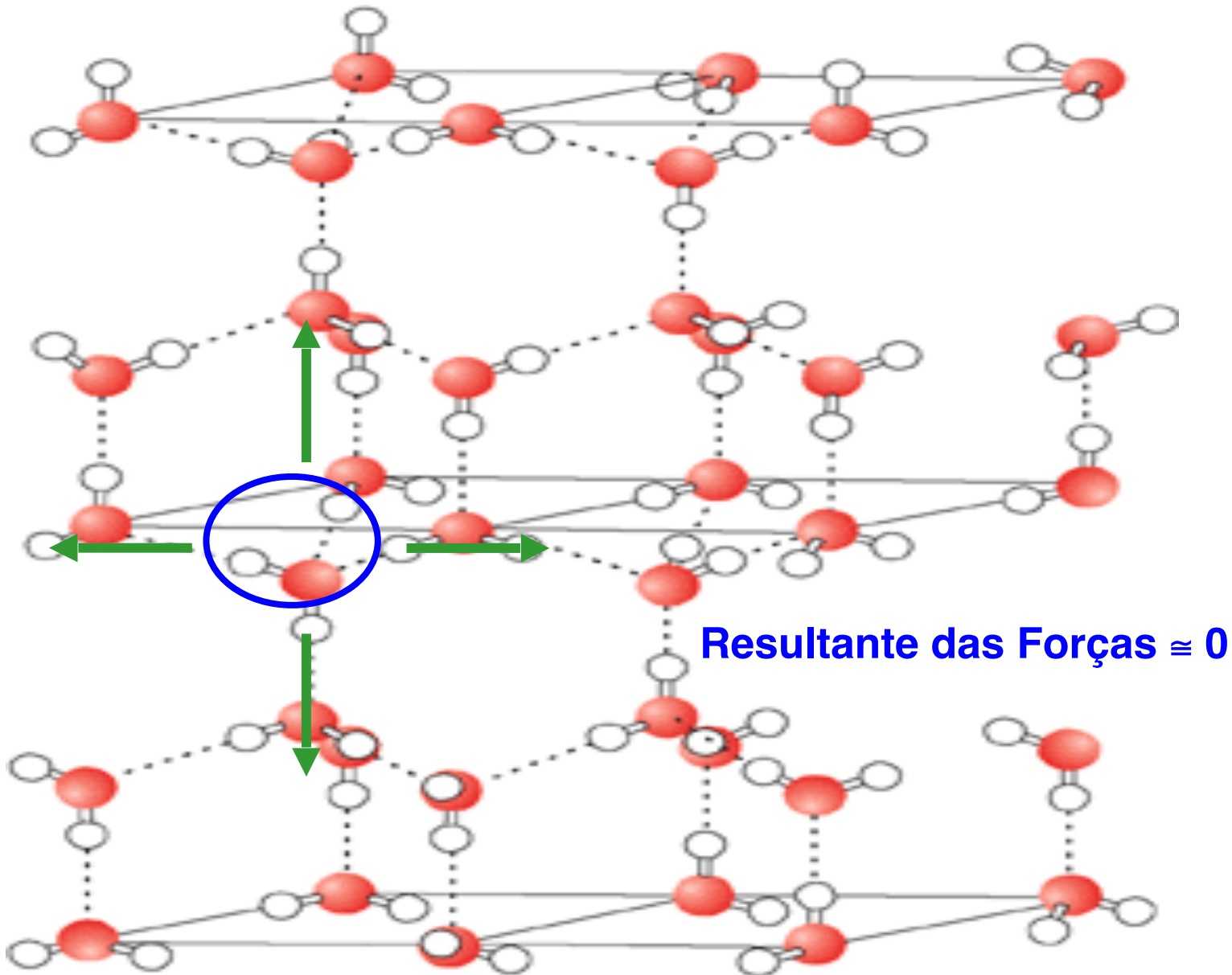
TENSÃO SUPERFICIAL



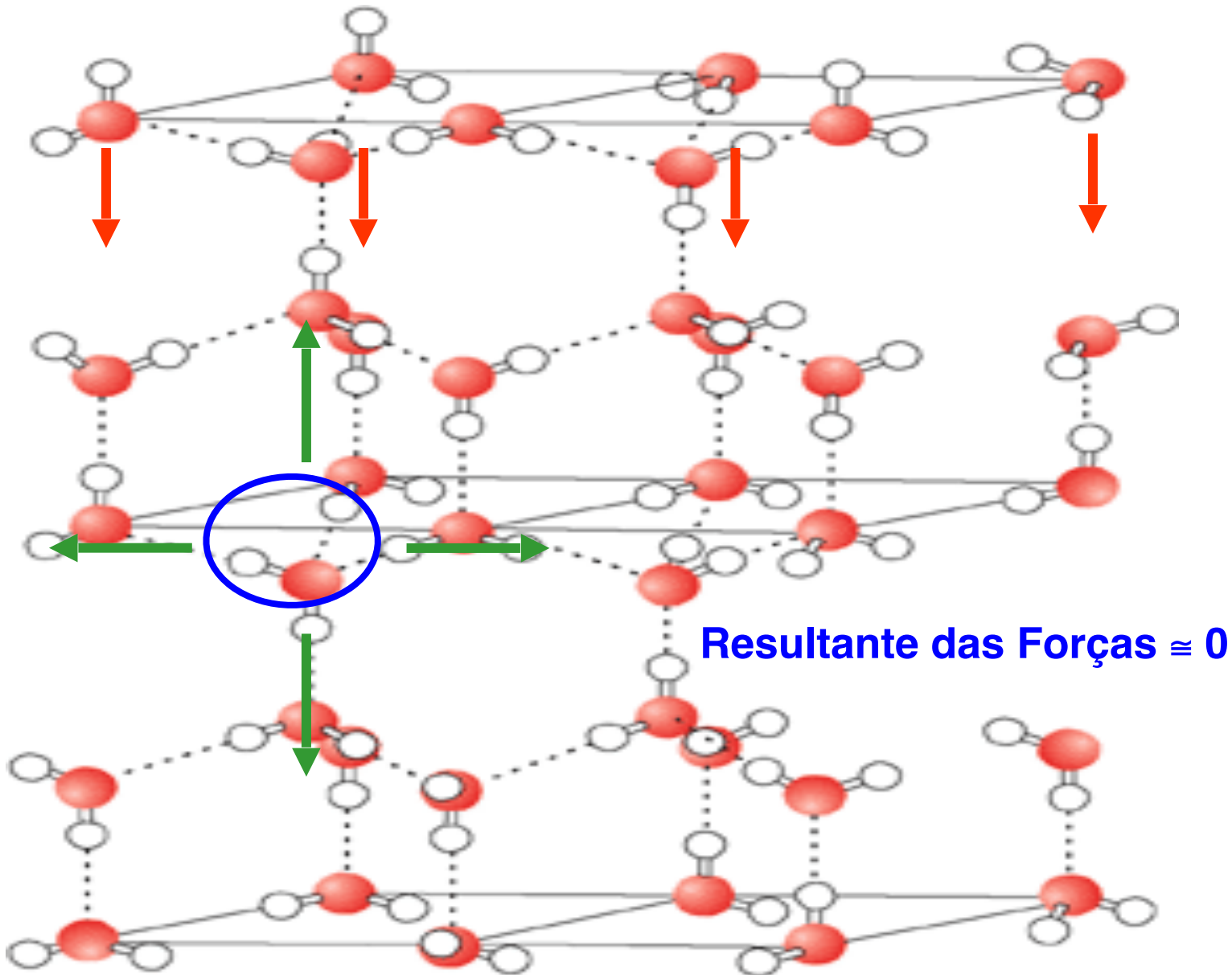
TENSÃO SUPERFICIAL



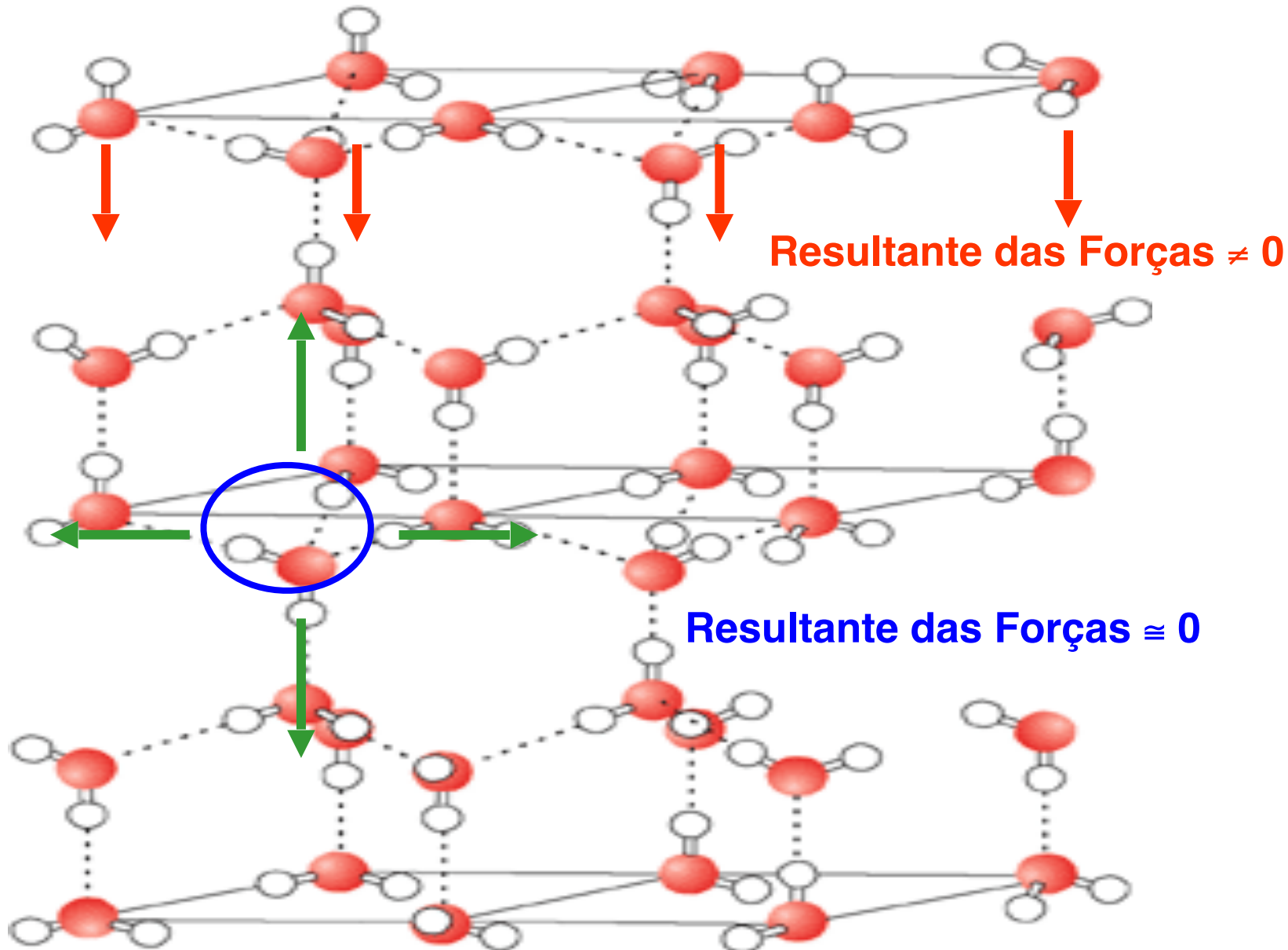
TENSÃO SUPERFICIAL



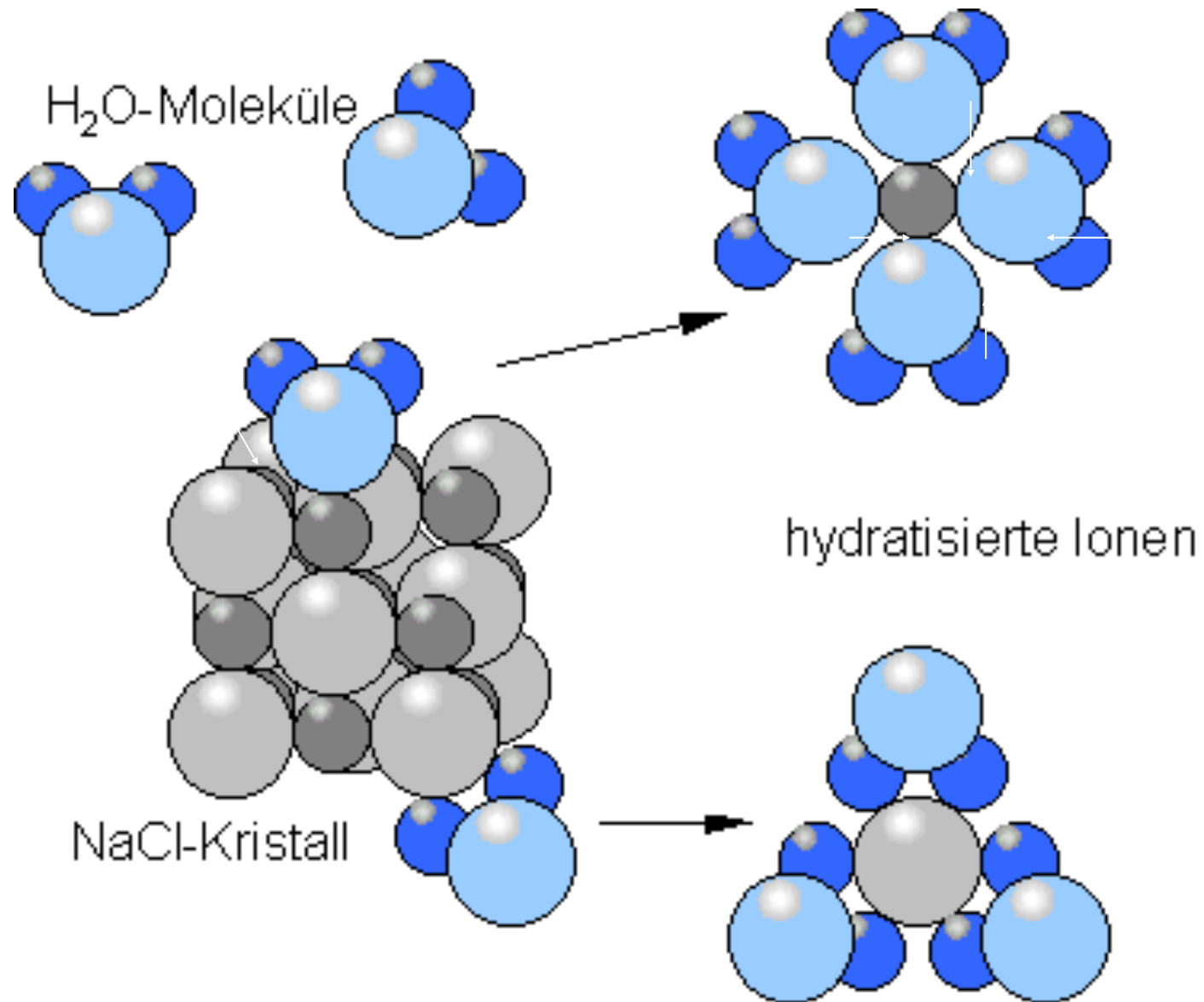
TENSÃO SUPERFICIAL



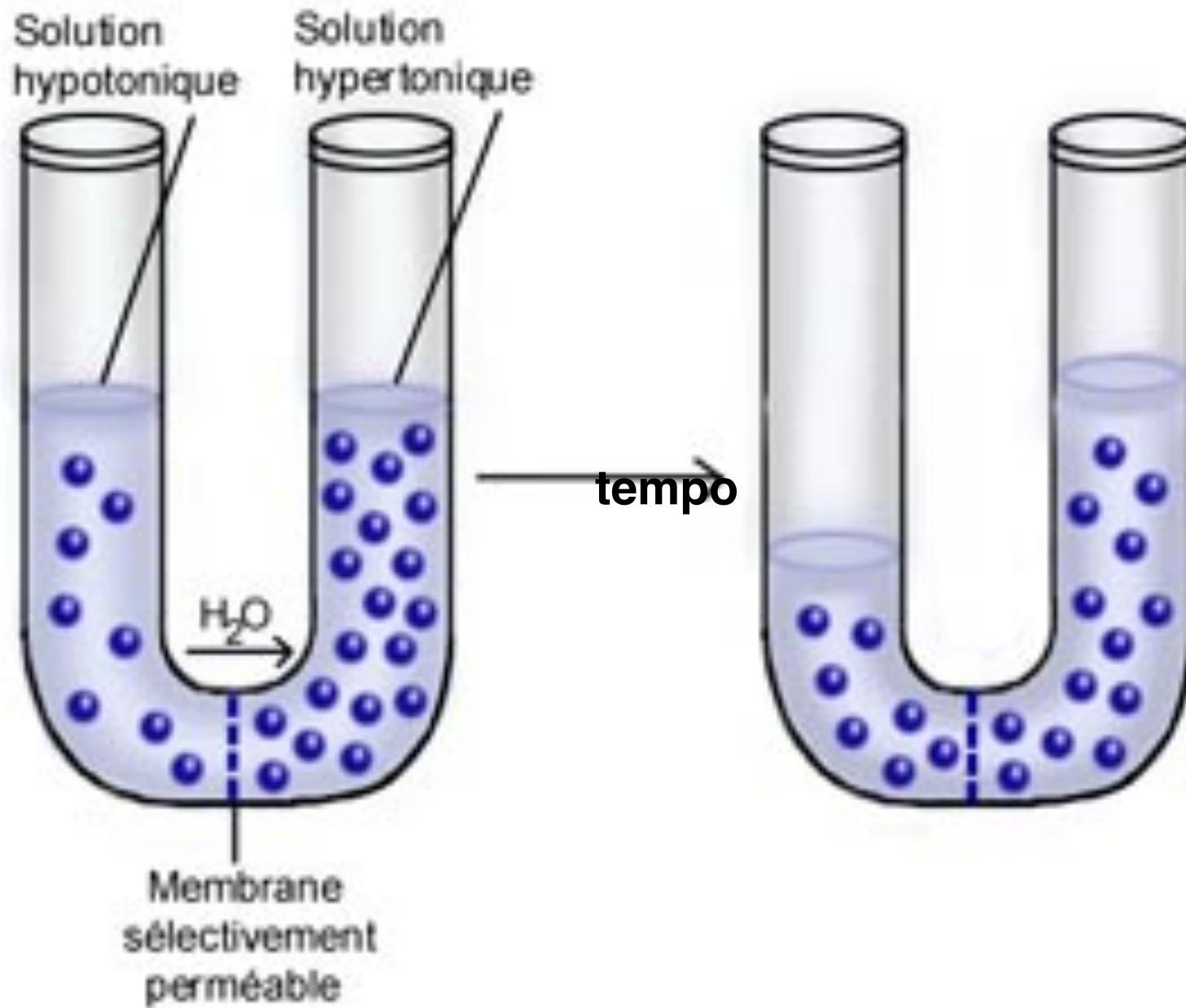
TENSÃO SUPERFICIAL



Forças NA água: DISSOLUÇÃO DE SOLUTOS



Osmose





Água no MI

- ☑ Normalmente encontrada nas formas gasosa (vapor d'água) e sólida (gelo).
- ☑ Observada em nuvens moleculares frias (10% do O está na água), condensada sobre grãos de poeira e em regiões de formação estelar e discos protoplanetários.
- ☑ Devido à sua predominância em gelos cometários e interestelares, sua abundância pode afetar as reações químicas no MI de diversas maneiras:
 - ✓ Meio de transferência de energia, permitindo reações moleculares em superfícies sólidas, quando o excesso de energia é dissipado para o gelo, evitando a dissociação da molécula gerada
 - ✓ Superfícies geladas com um pouco de água podem facilitar reações com moléculas mais pesadas
 - ✓ Moléculas de água podem participar ativamente de reações na astroquímica do gelo

Água no MI

Table 1. Astronomical D/H values

Source	D/H value $\times 10^{-6}$	Per mil
Big bang	16	−897
Interstellar medium	14–22	−910 to −858
Star forming regions	400–1500	+1568 to +8630
Solar Nebula/ System	25	−871
Comets	310	+926
Meteorites	70–450	−550 to +1889
C-Chondrites	120–300	−229 to +926
Earth oceans (SMOW)	160	0



ORIGEM DA ÁGUA NO SISTEMA SOLAR

- ☑ Presença na nuvem primordial, essencial na evolução da nuvem, particularmente durante o colapso para formar o disco protoplanetário
- ☑ Acrresção dos corpos menores do sistema solar e o crescimento de planetesimais são importantes na determinação da quantidade de água primordial
- ☑ Água e minerais hidratados são detectados primariamente no IV próximo (1,5; 2,0; 3,0 μm)



Origem da água no Sistema Solar

- ☑ Cometas provavelmente NÃO SÃO a fonte primordial de água da Terra (razão D/H em cometas é 2x maior que a razão D/H observada nos oceanos)
- ☑ Além disso:
 - ✓ Baixa probabilidade de colisão ($< 1/10^6$ – Levison et al. 2001)
 - ✓ Cometas introduziriam uma quantidade muito maior de gases nobres
- ☑ Cometas existem no Cinturão de Asteróides provavelmente desde a formação do Sistema Solar
- ☑ Missões Stardust e Deep Impact sugerem ainda é prematuro discutir a origem da água na Terra fornecida por cometas. Medidas in-situ em 3 cometas com informações físicas e químicas completamente diferentes

Origem da água na Terra

Table 3. Mass of water on Earth and relevant deuterium contents

	Mass of H ₂ O (10 ¹⁸ kg)	H ₂ O wt% or ppm	As ppm H in BSE ^a	δD (‰) VSMOW	δD ± (‰)	D/H (10 ⁻⁶)	Ref
Oceans	1371.3		38	0		156	1
Marine sediment porewater	180		5	-1		156	2
Marine basement formation water	26		0.7	-1		156	3
Ice	27.8		0.8	-350	50	101	1
Continental groundwater	15.3		0.4	-10		154	4
Lakes, rivers, soils	0.192		0.01	-10		154	4
Total hydrosphere	1621		44	-6		155	
		wt%					
Shales	221	15	6	-80	20	143	5
Continental carbonates	2.56	1	0.1	-60	20	146	5
Evaporites	0.42	1	0.01	-5	15	155	5
Marine clays	7.56	15	0.2	-50	20	148	5
Marine carbonates	0.504	1	0.01	-30	10	151	5
Total sedimentary rocks	232		6	-79	20	144	5
Organic matter	1.36	85	0.04	-100	30	140	5
Continental metamorphic rocks	36	1.5	1.0	-80	20	143	5
Oceanic (igneous) crust	41	0.7	1.1				6
Total exosphere	1931		53	-17		153	2



Origem da água na Terra

Mantle

Serpentinite in oceanic lithosphere

Low estimate	11	0.3	7
High estimate	27	0.7	2

Upper mantle

ppm

To 410 km	74	120	2	2
410–670 km (low est)	56	120	2	2
410–670 km (high est)	930	2000	26	2

Lower mantle

Low estimate	59	20	2	8
LM except D''	56	20	2	8
D'' only (H ₂ O rich)	83	500	2	2
LM + D'' (H ₂ O rich)	140	20, 500	4	2
(mid-est)				
High estimate	1470	500	40	2

Total mantle

Low estimate	200	5	2
Mid estimate	280	8	2
High estimate	2500	69	2

Bulk silicate Earth:

Total Earth (except core)

ppm H₂O

ppm H

Low estimate	2130	526	58	2
Mid estimate	2210	546	61	2
High estimate	4430	1095	122	2
High est. of Lecuyer et al. (1998)	5000	1236	137	5



Origem da água na Terra

- ☑ Acresção “seca” x molhada (originária da nuvem primordial ou causada por impactos de planetesimais)
- ☑ “Ingassing” da nebulosa solar
- ☑ Impacto tardio de planetesimais ou cometas “úmidos”
- ☑ Perdas na atmosfera terrestre primordial



Origem da água na Terra

- ☑ Problema extremamente complicado de ser tratado, devido à sua dependência de:
 - ✓ Origem da Terra
 - ✓ Diferenciação da Terra jovem em manto, crosta e núcleo
 - ✓ Heterogeneidade do manto
- ☑ Origem da Terra também desconhecida
 - ✓ Acrensão de planetesimais ou colisão catastrófica de embriões planetários do tamanho da Lua ou Marte? (refs. em Motl et al. 2007)



Água e vida microbiana

- ☑ Água como sistema de suporte à vida:
 - ✓ Alta polaridade → excelente solvente para sais e moléculas polares
 - ✓ Ponto triplo dentro de um intervalo de temperaturas próximo à temperatura ambiente da água líquida
 - ✓ Embora outros solventes sejam possíveis, a água é a melhor opção (vide slide 11)



Água e vida microbiana

☑ Emergência da vida na Terra

- ✓ Período Hadeano ($4,5 - 3,8 \times 10^9$ anos) pouco provável;
Período Arqueano ($4,0 - 2,5 \times 10^9$ anos) é o mais aceito.
- ✓ Condições de emergência incluem disponibilidade de
 - 1) água líquida,
 - 2) material biótico incluindo átomos e moléculas simples,
 - 3) argila ou outro substrato adequado e,
 - 4) condições químicas e térmicas que permitissem a aquisição de energia e seu uso biológico funcional.



Água e vida microbiana

- ☑ Micróbios adaptam-se a muitos ambientes diferentes!
- ☑ Encontrados a 77 km de altitude e a centenas de metros abaixo do fundo do mar. Praticamente todos os locais na Terra que possuem uma fonte de energia disponível parecem ser habitados.
- ☑ Uma vez criada sobre a Terra, a vida parece ser extremamente resiliente, tendo ocupado todos os nichos do planeta (incluindo alguns especialmente desafiadores, como o fundo do mar ou o interior de reatores nucleares)
- ☑ Alguns ambientes ligados à água e desafiadores à vida serão discutidos brevemente.



Ambientes terrestres desafiadores (mas com água residual...)

- ☑ Desertos: sobrevivência através de
 - ✓ Criptoendolitos (dentro de rochas)
 - ✓ Tolerância à dissecação, armazenando grandes quantidades de produtos altamente energéticos dentro das estruturas celulares
 - ✓ Cenários semelhantes à superfície e subsuperfície de Marte!
- ☑ Salmouras e evaporitos
 - ✓ Ambientes extremamente salinos (bom para halófilos) e possivelmente semelhante à superfície Marciana – água com altas concentrações de elementos encontradas na superfície marciana em 2009 e confirmadas em 2015



Ambientes terrestres desafiadores (mas com água residual...)

- ☑ Gelo: micróbios encontrados em permafrost, capas de gelo e lagos subglaciais
 - ✓ Zona de interface entre camadas diferentes de gelo a 3,6km de profundidade, na superfície do lago Vostok
 - ✓ Lago Vostok => ambiente de testes para exploração dos satélites Jovianos Europa e Ganimedes
 - ✓ Embora a atividade metabólica da maioria dos micróbios psicrófilos seja desconhecida a temperaturas muito baixas, há evidências de crescimento bacteriano lento a -20°C (população dobra a cada 180 dias).
 - ✓ A mera sobrevivência pode ocorrer a temperaturas muito menores, já que células são preservadas em N líquido e esporos secos sobreviveram a temperaturas de -263°C



Ambientes terrestres desafiadores

- ☑ Chaminés hidrotermais
 - ✓ Temperaturas típicas de 350° C e geração de energia por quimiossíntese.
 - ✓ Chaminés fornecem grande variedade de doadores e receptores de e-, usados por bactérias termófilas e hipertermófilas
 - ✓ Evidências recentes de uma biosfera abaixo do fundo do mar
 - ✓ Vantagens: protegida de catástrofes como altas doses de radiação ou grandes impactos
 - ✓ Desvantagens: metabolicamente lenta – procariontes inativos ou com baixa taxa metabólica
- ☑ **Água sempre presente, embora em condições diversas!**



Nota importante sobre H_2O

- ☑ A água no estado líquido é somente uma um dos elementos necessários para o aparecimento da vida como a conhecemos.
- ☑ CHONPS e uma disponibilidade de energia livre são igualmente importantes; um ambiente sem vulcanismo e, conseqüentemente sem uma fonte de mecanismo de desequilíbrio redox seria pouco favorável ao aparecimento da vida.
- ☑ Como já dito em outras aulas, a combinação de água, energia livre e a presença de GRADIENTES de elementos químicos – pelo potencial de produzir energia livre – é importante e deve ser sempre levado em conta.



FIM