

Microscopia de Tunelamento na Análise de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Presentes em Ligantes Asfálticos do Petróleo

Lucidalva S. Pinheiro*¹ (PQ), Paulo R. N. Fernandes² (PG), Rivelino M. Cavalcante³ (PG), Ronaldo Ferreira³ (PQ), Jorge B. Soares⁴ (PQ), Sandra A. Soares² (PQ), J. Alexander de King Freire (PQ)¹

1. Laboratório de Microscopia Atômica, Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará (UFC). 2. Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, UFC. 3. Departamento de Físico-Química e Analítica, UFC. 4. Departamento de Engenharia de Transportes (DET), UFC.
email: lspinheiro04@yahoo.com.br

Palavras Chave: microscopia de tunelamento, HPA, asfalto, ouro, cromatografia

Introdução

O microscópio de tunelamento (STM-Scanning Tunneling Microscopy), será utilizado para verificar a possível adsorção sobre Au(111) ou HOPG de compostos aromáticos contidos em ligantes asfálticos e separados por cromatografia da fase maltênica. A fração eluída é uma mistura complexa de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAS) e as imagens de STM podem indicar o tamanho das moléculas presentes na amostra, providenciando indicação de sua estrutura. Estudos de caráter ambiental têm focado sua atenção nos HPAS revelando que há riscos de câncer e que há relação entre a carcinogênese e a estrutura molecular dos HPAS.

Resultados e Discussão

Estudos preliminares mostraram que uma amostra de aromáticos 10% (v/v) em hexano não gera camada organizada sobre Au(111) limpo. Ao se expor uma superfície de Au(111) previamente modificada por uma molécula com grupamento tiól aromático, houve a formação de pequenos domínios moleculares, como apresentado na figura 1. Esses domínios moleculares são bastante diferentes do observado para o tiól, indicando que adsorção de um composto aromático ocorreu sobre a camada molecular. A periodicidade observada é de 9 Å, entre as cadeias e dentro das cadeias. As estruturas observadas na imagem de STM apresentam a forma de um grande hexágono com uma cratera central. A dimensão da cratera é de aproximadamente 4 Å.

Os pontos claros na imagem de STM representam locais de alta probabilidade de tunelamento. Regiões escuras significam que a corrente pré-estipulada não foi alcançada. Anéis benzênicos em geral levam a um contraste positivo nas imagens de STM¹. Em locais da superfície onde não há densidade eletrônica suficiente para gerar a corrente pré-determinada, observa-se uma depressão. Com os resultados preliminares obtidos com o STM podemos sugerir que um composto com uma estrutura de seis anéis

benzênicos fundidos e um espaço vazio entre eles, formando um grande hexágono está adsorvido na superfície, similar ao coroneno².

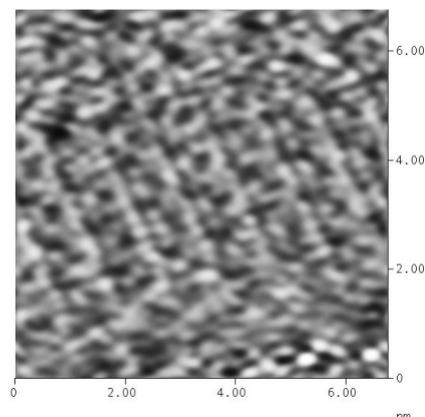


Figura 1. Imagem de STM ($7,2 \times 7,2 \text{ nm}^2$) de uma superfície de Au(111) modificada por um tiol e posteriormente exposta à solução de moléculas aromáticas.

A fórmula estrutural do coroneno é apresentada a seguir,



Conclusões

Os resultados apresentados para análise de frações aromáticas contidas em asfaltos via STM em Au(111) serão expandidos. O efeito da pré-modificação e seletividade para determinado HPAS sobre o Au(111) também será ampliado. A propriedade química que leva o aromático a reconhecer a molécula ou átomo que foi previamente adsorvido no Au(111) é primordial para que a adsorção seja efetiva e o contraste de STM positivo. Este é um passo importante na elucidação estrutural dos HPAS contidos nos asfaltos.

Agradecimentos

Funcap/CNPq. Ao LEM do IQ-USP por doar as amostras de ouro. À Dra. I.N. Diógenes por doar o tiól aromático. A Lubnor-Petrobrás pelos ligantes.

¹ Gutman, I.; Tomovic, Z.; Müllen, K. e Rabe, J.P.; Chem. Phys. Lett. **2004**, 397, 412.

² Yoshimoto, S.; Narita, R.; Wakisaki M. e Itaya, K.; J. Electroanal. Chem. 2002, **532**, 331