

UNIVERSIDADE SAGRADO CORAÇÃO

ULISSES ALVES DE SIBIA

FULERENOS E NANOTUBOS DE CARBONO

BAURU
2009

ULISSES ALVES DE SIBIA

FULERENOS E NANOTUBOS DE CARBONO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Química, sob a orientação do Prof. Ms. Dorival Roberto Rodrigues.

BAURU
2009

S 563e	<p>Sibia, Ulisses Alves de</p> <p>Fulerenos e nanotubos de carbono / Ulisses Alves de Sibia – 2009. 56f.</p> <p>Orientador: Prof. Ms. Dorival Roberto Rodrigues. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química) - Universidade do Sagrado Coração - Bauru - SP.</p> <p>1. Fulerenos. 2. Nanotubos de Carbono. I. Rodrigues, Dorival Roberto. II. Título.</p>
--------	--

ULISSES ALVES DE SIBIA

FULERENOS E NANOTUBOS DE CARBONO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Química, sob a orientação do Prof. Ms. Dorival Roberto Rodrigues.

Banca Examinadora:

Prof. MS. Setsuko Sato (Titular)

Prof. Dr. Sandro Megale Pizzo (Titular)

Prof. Dr. Sirlei Roca (Suplente)

Bauru, 16 de dezembro de 2009.

Dedico este trabalho,

*à minha mãe, meu pai e minha avó, pelo
apoio e incentivo*

*à minha noiva que nunca desistiu de mim,
mesmo nas horas difíceis*

*e a DEUS que me abençoou por toda esta
jornada.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço ao grandioso Deus, por proporcionar-me a conclusão de mais uma etapa da vida, por todas as oportunidades que me foram concedidas e por ter conhecido pessoas maravilhosas ao longo desses anos, que cruzaram meu caminho em momentos decisivos dessa trajetória.

Agradeço a minha mãe, ao meu pai e minha avó por jamais terem desistido de mim, pelos sacrifícios que tiveram que fazer para que eu chegasse até aqui e a quem tudo devo. E também não posso esquecer-me de agradecer aos meus irmãos, Neto e Lucas, por sempre estarem do meu lado.

Ao meu orientador, Prof. Ms. Dorival Roberto Rodrigues, pela paciência, auxílio e presença durante a realização deste trabalho.

Agradeço a minha querida Carmen, que esteve ao meu lado em todos os momentos desde o início deste trabalho, pela força e pelo seu carinho, pelas críticas honestas, pela compreensão em meus muitos momentos de ausência, pelas discussões filosóficas e por sempre acreditar em mim.

Agradeço também a minha querida coordenadora e amiga do Programa Escola da Família, Regina, sempre me apoiando e incentivando durante toda esta trajetória e pelos agradáveis finais de semana passados na escola.

A todos meus professores, desde que entrei na escola até o presente momento. Muitos me ensinaram muito mais do que pretendiam, e seus ensinamentos serão sempre lembrados.

Gostaria de agradecer também a todos aqueles que de uma maneira direta ou indireta, contribuíram com uma parte de seu tempo e de seu esforço para que este trabalho fosse concretizado.

*Ao senhor dos
Exércitos...*

RESUMO

No presente trabalho, são descritas algumas propriedades e potenciais aplicações dos fulerenos e nanotubos de carbono, que durante os últimos anos têm atraído amplamente a atenção da comunidade científica, pois apresentam muitas propriedades físicas e químicas interessantes que até hoje não foram totalmente esclarecidas. Essas substâncias são novas formas alotrópicas de carbono. O Fulereo foi descoberto em 1985 por H. W. Kroto e colaboradores. O nome fulereo ou “buckminsterfulereo” é uma homenagem ao arquiteto R. Buckminster Fuller. Os fulerenos são formados quando carbono vaporizado se condensa numa atmosfera de gás inerte (hélio); a vaporização do carbono pode ser feita com lasers ou com arcos voltaicos usando eletrodos de grafite. Os átomos de carbono vaporizados são misturados ao hélio e se combinam para formar agregados moleculares que podem reunir alguns poucos átomos ou centenas deles. Os fulerenos têm a capacidade de aprisionar átomos ou moléculas de gases em seus interiores, originando os chamados “bucketos”. Tais compostos de fulerenos estão sendo bastante estudados atualmente. Na medicina despertam interesses devido a possíveis descobertas em avanços na prevenção ou mesmo cura de doenças que afetam o ser humano. Já os Nanotubos foram descobertos em 1991 por Sumio Iijima, durante estudos da superfície dos eletrodos de grafite utilizados num equipamento de descarga elétrica para a síntese de fulerenos. São materiais extremamente susceptíveis a tensões mecânicas e de alta superfície de adsorção, o que os torna interessantes para uso em sensores químicos e biológicos. Quando associados a outros átomos e moléculas, altera-se sua estrutura, formando os chamados nanotubos funcionalizados. Diante de tantas potencialidades e aplicações, pode-se evidenciar que tais materiais são promissores para o mercado tecnológico e para o ser humano.

Palavras-chave: Fulerenos. Nanotubos de Carbono.

ABSTRACT

In the present work, some properties and potential applications of the fullerenes and Carbon Nanotubes are described, during the past years have been attracted widely the attention of the scientific community, therefore present many interesting physical and chemical properties that until today had not been completely clarified. These substances are new allotropic carbon forms. The fullerenes was discovered in 1985 for H.W. Kroto and collaborators. The fullerene or "buckminsterfullerene" name is a homage to architect R. Buckminster Fuller. The fullerenes are formed when carbon pulverized condenses in an inert gas atmosphere (helium); the vaporization of carbon can be made with lasers or voltaic arcs using graphite electrodes. The pulverized carbon atoms are mixed to helium and combine to each other form molecular aggregates that can congregate some few atoms or hundreds of them. The fullerenes have the capacity to imprison atoms or molecules of gases in its interiors, being originated "the bucketos" calls. Such composites of fullerenes are being sufficiently studied currently. In the medicine the possible discoveries in advances in the prevention or same cure of illnesses interests due that affect the human being. Already the Nanotubes had been discovered in 1991 for Sumio Iijima, during studies of the surface of the used graphite electrodes in an equipment of electric discharge for the synthesis of fullerenes. The mechanical tensions and of high surface of adsorption are materials extremely susceptible, it becomes what them interesting for use in chemical and biological sensors. With so many capabilities and applications, you can show that such materials are promising for the technology market and for humans.

Keywords: Fullerenes. Carbon Nanotubes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Orbital sp (geometria linear, ângulo de 180°).....	15
Figura 2	Orbital sp ² (geometria trigonal plana, ângulo de 120°).....	16
Figura 3	Orbital sp ³ (geometria tetragonal, com ângulo de 109°,28').....	16
Figura 4	Grafite.....	17
Figura 5	Representação da estrutura hexagonal planar da grafite.....	18
Figura 6	Plano hexagonal de grafeno.....	19
Figura 7	Representação do Diamante.....	20
Figura 8	Estrutura cristalina do Diamante.....	20
Figura 9	Estrutura do fulereno C ₆₀	21
Figura 10	Estrutura do Nanotubo.....	22
Figura 11	Esquema simplificado do vaporizador de grafite por laser utilizado por H. W. Kroto, R. E. Smalley e colaboradores.....	24
Figura 12	Espectros de massa mostrando a distribuição de clusters de carbono para diferentes condições experimentais.....	25
Figura 13	Pavilhão americano na EXPO67, Montreal em 1967.....	26
Figura 14	Cromatograma da separação de fulerenos.....	32
Figura 15	Exemplo de fulerenos diferentes.....	33
Figura 16	Comparação da geometria do fulereno com uma bola de futebol.....	34
Figura 17	Representação da Fulerita.....	35
Figura 18	Representação de um fulereno dopado.....	37
Figura 19	Representação de fulerenos endoédricos.....	38
Figura 20	Diagrama esquemático do C ₆₀ F ₄₈	38
Figura 21	Fulereno exoédrico C ₆₀ (OsO ₄)(4-tert-butylpiridine) ₂	39
Figura 22	Nanotubos de carbono.....	42

Figura 23	Nanotubos de carbono de múltiplas camadas.....	43
Figura 24	Exemplo de Nanotubo de carbono de parede simples e múltipla.....	45
Figura 25	Representação esquemática de uma camada de grafeno que origina um nanotubo.....	46
Figura 26	Representação de Nanotubos de carbono originados do enrolamento do grafeno.....	46
Figura 27	Sensor biológico monitora níveis de glicose.....	51

LISTA DE QUADROS

Quadro 1	Constantes físicas para a molécula C_{60}	36
----------	---	----

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	O ELEMENTO QUÍMICO CARBONO	14
2.1	HIBRIDIZAÇÃO DO CARBONO.....	14
2.2	FORMAS ALOTRÓPICAS.....	17
2.2.1	Grafite e Grafeno	17
2.2.2	Diamante	19
2.2.3	Carbono Amorfo	20
2.2.4	Fulereo	21
2.2.5	Nanotubos de carbono	22
3	FULERENOS	23
3.1	DESCOBERTA ACIDENTAL.....	23
3.1.1	Interesse de Harold W. Kroto	23
3.1.2	Pesquisa das Poliinas com a técnica de Smalley	24
3.1.3	Estrutura molecular do Fulereo C₆₀	25
3.1.4	Curiosidade	27
3.2	CARACTERÍSTICAS COMPROVADAS POR KROTO E SEUS COLABORADORES.....	27
3.3	A OBTENÇÃO DE QUANTIDADES MACROSCÓPICAS DE FULERENOS.....	28
3.4	DESCOBERTA DOS FULERENOS EM ROCHAS.....	30
3.5	FULERENOS DESCOBERTOS HÁ MUITO TEMPO.....	31
3.6	OBTENÇÃO ATUAL DOS FULERENOS.....	31
3.7	PROPRIEDADES.....	32
3.7.1	Dopagem de Fulerenos	36
3.7.1.1	<i>Fulerenos Endoédricos</i>	37
3.7.1.2	<i>Fulerenos Exoédricos</i>	38
3.8	APLICAÇÕES.....	40
4	NANOTUBOS DE CARBONO	42
4.1	PROPRIEDADES ESTRUTURAIS.....	44
4.2	PROPRIEDADES ELETRÔNICAS.....	47
4.3	PROPRIEDADES QUÍMICAS E DE SUPERFÍCIE.....	47
4.4	SÍNTESE.....	49
4.5	APLICAÇÕES.....	50
5	PROJEÇÕES FUTURAS: FULERENOS E NANOTUBOS	52
6	CONCLUSÃO	54
	REFERÊNCIAS	55

1 INTRODUÇÃO

Nossas idéias acerca da natureza da matéria são com freqüência profundamente influenciadas por descobertas feitas ao acaso. Nenhum evento de memória recente tomou tanto a imaginação dos cientistas e do próprio público quanto a descoberta inesperada, em 1985, da molécula C_{60} , em forma de bola de futebol. Estas moléculas e outras moléculas similares descobertas desde 1985 são denominadas fulerenos. Os compostos são assim chamados em consideração ao famoso arquiteto R. Buckminster Fuller, que projetou muitos edifícios com cúpulas geodésicas apresentando a mesma estrutura hexagonal/pentagonal dos fulerenos. Os fulerenos representam uma terceira forma alotrópica do carbono, além do grafite e do diamante (SKOOG et al., 2008).

Em seguida, após o anúncio da descoberta dos fulerenos, a comunidade científica recebeu-a com um misto de ceticismo e euforia. Mas, a partir de 1990, uma vez encontradas maneiras de preparar fulerenos em quantidades macroscópicas, eles se tornaram objeto de uma área de pesquisa muito ativa. Devido a esta descoberta, Kroto e seus colaboradores foram outorgados com Prêmio Nobel de Química de 1996 (ROCHA-FILHO, 2006).

A síntese de estruturas moleculares de carbono na forma de fulerenos incentivou uma grande investida na busca de outras estruturas fechadas de carbono, de maneira, que em 1991, Sumio Iijima, físico da NEC Corporation, um dos grandes centros de pesquisa do Japão apresentou um novo tipo de estrutura de carbono, a qual chamou de nanotubos de carbono (NTC), devido a sua morfologia tubular com dimensões nanométricas. Os NTC apresentam propriedades especiais devido à combinação de sua dimensionalidade, estrutura e topologia. Devido às suas características únicas, os NTC provocaram uma grande euforia nos pesquisadores que trabalham na área de química e física de materiais como pode ser verificado pelo crescimento exponencial do número de publicações científicas anuais, relacionadas a tais nanoestruturas, desde sua descoberta (FERREIRA, 2003).

Diante deste quadro, o presente trabalho tem por objetivo principal dar contribuição para uma melhor compreensão destas substâncias tão promissoras na Química, mostrando a importância e o que ainda vão proporcionar para o dia-a-dia do ser humano. Logo a descoberta dos fulerenos e dos nanotubos de carbono

acarretou a avalanche de novas questões, algumas das quais serão respondidas durante o desenvolvimento deste trabalho.

2 O ELEMENTO QUÍMICO CARBONO

O carbono constitui apenas 0,027% da crosta Terrestre, portanto não é um elemento químico de grande abundância no meio inorgânico. Por outro lado está presente na formação de todos os compostos orgânicos. Mais de 16 milhões de compostos de carbono são conhecidos. Apesar de parte do carbono se apresentar na forma elementar como grafite ou diamante, a maioria é encontrada na forma combinada. Mais da metade ocorre em compostos carbonatados. O carbono é também encontrado no carvão, no petróleo, gás natural e também está presente em todos os seres vivos. Quanto à sua disposição na tabela periódica, o carbono pertence ao grupo 14, apresenta caráter não-metálico e é tetravalente, com número atômico seis ($Z=6$). Os dois elétrons da primeira camada que ocupam o orbital s são classificados como elétrons internos e/ou elétrons de caroço e não participam das ligações químicas desse átomo. Os quatro elétrons da camada de valência podem ser combinados, formando orbitais híbridos que permitem ao carbono formar até quatro ligações idênticas (BROWN et al., 2005).

O carbono existe em várias formas polimórficas e também no estado amorfo. Pode ser encontrado em diferentes formas alotrópicas estáveis tais como a grafite, o diamante, os fulerenos e os nanotubos. As fases amorfas são o carvão, o carbono vítreo, fibras de carbono e o próprio carbono amorfo. Toda essa diversidade de estruturas e conseqüentemente de propriedades físico-químicas estão relacionadas com a capacidade do átomo de carbono se apresentar nos três diferentes estados eletrônicos híbridos sp , sp^2 e sp^3 ao formar ligações químicas (BROWN et al., 2005).

2.1 HIBRIDIZAÇÃO DO CARBONO

Orbitais híbridos são obtidos pela interação de dois ou mais orbitais atômicos do mesmo átomo, que estão em níveis energéticos próximos. Os novos orbitais híbridos terão formas e propriedades diferentes dos orbitais usados em sua construção. Contudo o número total de orbitais continua o mesmo antes e depois da hibridização. Pelo fato de o elemento químico carbono possuir número atômico seis ($Z=6$), a sua configuração eletrônica no estado fundamental é $1s^2 2s^2 2p^2$, apresentando quatro elétrons de valência (configuração $2s^2 2p^2$). Portanto, poderá

estar hibridizado em três formas diferentes: sp , sp^2 e sp^3 , que ocorrem devido à sobreposição dos orbitais s e p da camada de valência (BERGOLI, 2009).

A interação de um orbital $2s$ com um $2p$ conduz à formação de dois novos orbitais designados como orbitais sp . De acordo com Bergoli (2009), na hibridização sp do carbono, dois elétrons formam dois orbitais híbridos simétricos (ligações σ) e os dois elétrons restantes formam duas ligações do tipo π . A configuração estrutural para a hibridização sp é linear, com ângulo de 180° entre as ligações (Figura 1). Os orbitais híbridos sp surgem em carbonos com duas duplas ou com uma tripla ligação. Na ligação tripla, teremos uma ligação σ e duas π , como é o caso da molécula de etino ou acetileno. Em torno dos átomos de carbono existem dois orbitais híbridos sp e dois orbitais p “puros”. Os dois orbitais híbridos se ligarão através de ligações sigma $s-sp$ (Hidrogênio-Carbono) e sigma $sp-sp$ (Carbono-Carbono). Os dois orbitais p de cada carbono se ligarão produzindo duas ligações π entre os carbonos, resultando numa tripla ligação entre os dois átomos.

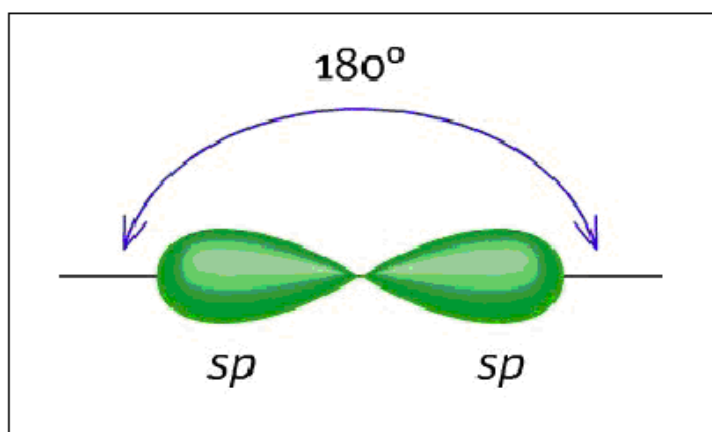


Figura 1 - Orbital sp (geometria linear, ângulo de 180°)
Fonte: VENÂNCIO, 2005, p. 6.

A combinação de um orbital $2s$ com dois orbitais $2p$ conduz a formação de três orbitais híbridos sp^2 . Neste caso, três dos quatro elétrons de valência estão em orbitais sp^2 trigonalmente direcionados, formando ligações σ com outros átomos no plano xy . O quarto elétron se situa em um orbital π normal ao plano das ligações σ . Os três orbitais híbridos sp^2 situam-se num mesmo plano formando ângulos de 120° entre si com uma geometria trigonal plana (Figura 2). O orbital p “puro” do carbono do tipo sp^2 é o responsável pela ligação covalente do tipo π . Como exemplo, tem-se a molécula de eteno ou etileno, com os dois átomos de carbono ligados por uma dupla ligação do tipo sigma sp^2-sp^2 e uma ligação π . E, ainda, cada átomo de

carbono encontra-se ligado a dois átomos de hidrogênio por duas ligações sigma s-sp². O grafite também apresenta átomos de carbono com hibridização sp² (BERGOLI, 2009).

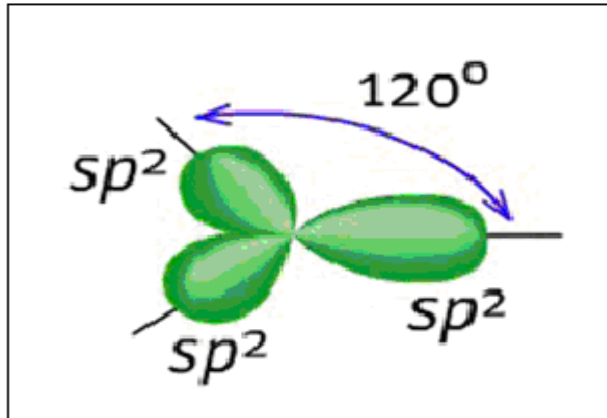


Figura 2 - Orbital sp² (geometria trigonal plana, ângulo de 120°)
Fonte: VENÂNCIO, 2005, p. 5.

Os orbitais do tipo sp³ são formados pela interação de um orbital 2s e dos três orbitais p (p_x, p_y, p_z), ou seja, quando ambos adquirem a mesma energia atingindo um denominado estado excitado. Na configuração sp³, o resultado são quatro orbitais híbridos, fazendo apenas ligações saturadas de estrutura tetragonal, descrevendo a ligação de átomo central que tem ângulos de ligação de aproximadamente 109° (Figura 3). Neste caso, temos o gás metano, com quatro ligações simples do tipo s-sp³, formando somente ligações sigmas entre os átomos de carbono e hidrogênio. É o caso também dos átomos de carbono no diamante (REGER et al., 1997).

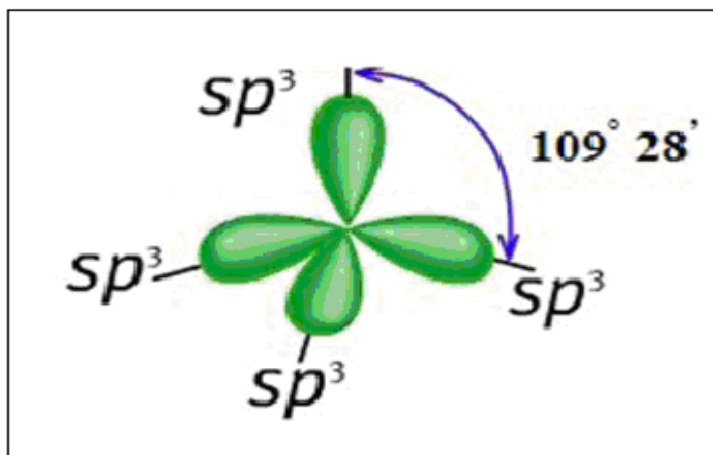


Figura 3 - Orbital sp³ (geometria tetragonal, com ângulo de 109°,28')
Fonte: VENÂNCIO, 2005, p. 4.

2.2 FORMAS ALOTRÓPICAS

Quando átomos de carbono se ligam entre si, compostos com estruturas e propriedades inteiramente distintas podem ser gerados. Isto se deve a seus quatro elétrons de valência. Na natureza podemos encontrar diversas formas alotrópicas do carbono, como grafite, diamante, carbono amorfo, fulerenos e nanotubos. A seguir será apresentada uma rápida descrição dos alótropos do carbono mais conhecidos e estudados.

2.2.1 Grafite e Grafeno

De acordo com Reger et al. (1997), a Grafite (Figura 4) é um dos alótropos do carbono com hibridização sp^2 mais estável a temperatura e pressão ambiente. Tem um ponto de fusão elevado e é usada para fazer moldes que são utilizados para fundição de metais. É condutor razoável de eletricidade e é usado como material para eletrodos em muitos processos eletrolíticos industriais, como na produção de alumínio. É também utilizado em muitos lápis de carvão e recentemente, materiais resistentes e leves têm sido preparados a partir de fibras de grafite misturadas com plásticos. Além disso, é um material lamelar que apresenta uma estrutura cristalina hexagonal altamente anisotrópica, exibindo um brilho semimetálico.



Figura 4 - Grafite
Fonte: CUNHA, 2008, p. 1

A grafite é uma das formas cristalina do carbono formada por ligações covalentes e forças de Van Der Waals. Sua estrutura é constituída por átomos de carbono, dispostos em uma rede hexagonal planar que é empilhada de modo a

formar uma estrutura tridimensional, que forma lâminas de átomos de carbono mantidos juntos por ligações covalentes, mantendo o sólido unido apenas nas duas dimensões das lâminas, enquanto que as forças Van Der Waals, mais fracas, unem uma lâmina à outra, com distância interplanar ao longo do plano de 3,35 Å (Figura 5). Outro ponto a ressaltar é que a grafite é maciça, as atrações de Van Der Waals fracas permitem que as camadas bidimensionais deslizem umas em relação às outras, o que garante uma ótima propriedade lubrificante para estes materiais, afirma Reger et al. (1997).

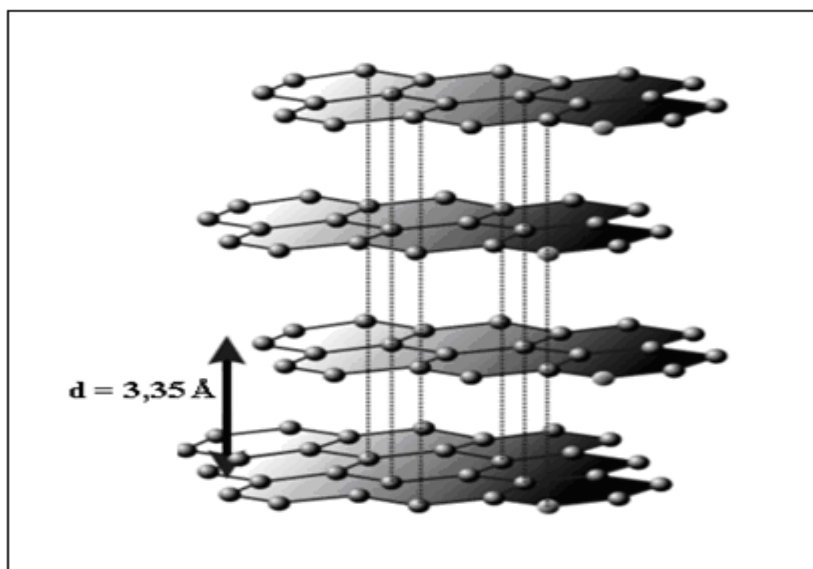


Figura 5 - Representação da estrutura hexagonal planar da grafite, com distância interplanar ao longo do plano de 3,35 Å
Fonte: BERGOLI, 2009, p. 16.

De acordo com Bergoli (2009), para cada camada isolada da grafite dá-se o nome de Grafeno (Figura 6), uma nova forma alotrópica do carbono, sendo um dos promissores materiais para substituir o Silício na indústria eletrônica. A estrutura do grafeno é composta por camadas de carbonos com anéis hexagonais, com distâncias C-C de aproximadamente 1,4 Å.

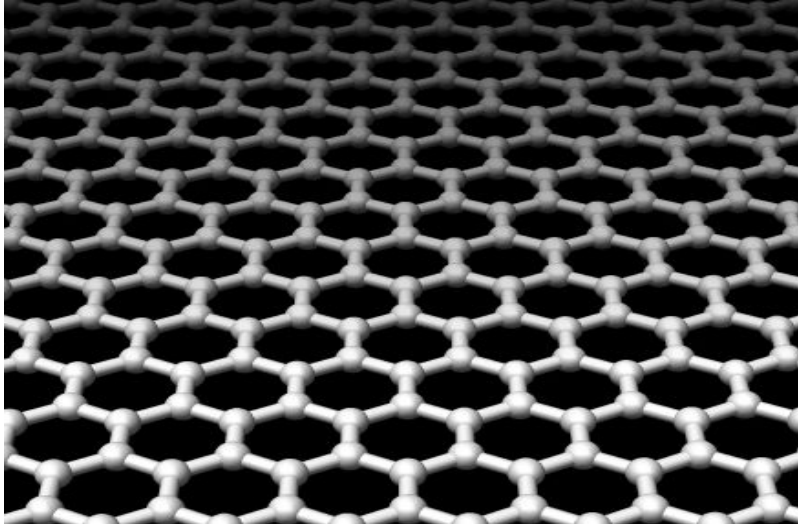


Figura 6 - Plano hexagonal de grafeno
Fonte: BERGOLI, 2009, p. 17.

Bergoli (2009) também afirma que:

O grafeno sempre foi um material largamente utilizado para descrever as propriedades da grafite, fulerenos e nanotubos de carbono. Como uma primeira aproximação, a grafite é feito de camadas de grafeno, as quais têm uma fraca interação entre si, com distâncias da ordem de 3,4Å. Além disso, o grafeno possui vantagem, sobre o silício, de funcionar melhor quanto menor o tamanho da estrutura, sem sofrer efeitos de tunelamento. Essa é uma das descobertas mais notáveis sobre o grafeno: ele permanece um metal mesmo na ausência de portadores de carga, os elétrons, um condutor balístico. Dessa forma, o efeito de transporte balístico de elétrons surge exatamente do confinamento destes portadores de carga devido à quantização bi-dimensional no grafeno (BERGOLI, 2009, p.17)

2.2.2 Diamante

O diamante (Figura 7) é outra forma alotrópica e cristalina do carbono puro. Consiste em átomos de carbono com hibridização sp^3 dispostos em uma rede cúbica de face centrada (Figura 8). As propriedades físicas do diamante o tornam um material muito atrativo do ponto de vista de suas propriedades físico-mecânicas. Ele é extremamente duro (não deformável) e possui uma condutividade elétrica muito baixa; essas características são devidas à sua estrutura cristalina e às fortes ligações interatômicas covalentes. Além disso, ele possui condutividade térmica alta para um material não metálico, é opticamente transparente em luz visível e infravermelha do espectro eletromagnético e possui um elevado índice de refração (BERGOLI, 2009).

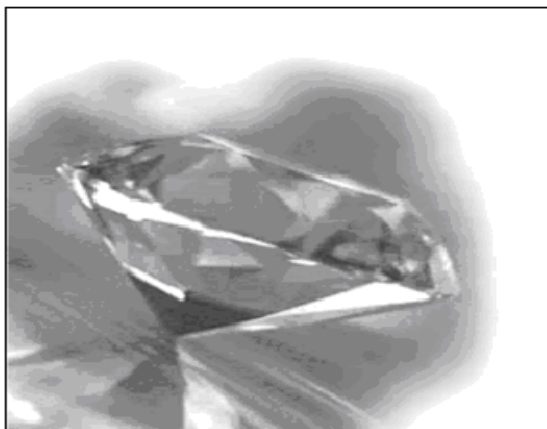


Figura 7 - Representação do Diamante

Fonte: CUNHA, 2008, p. 1

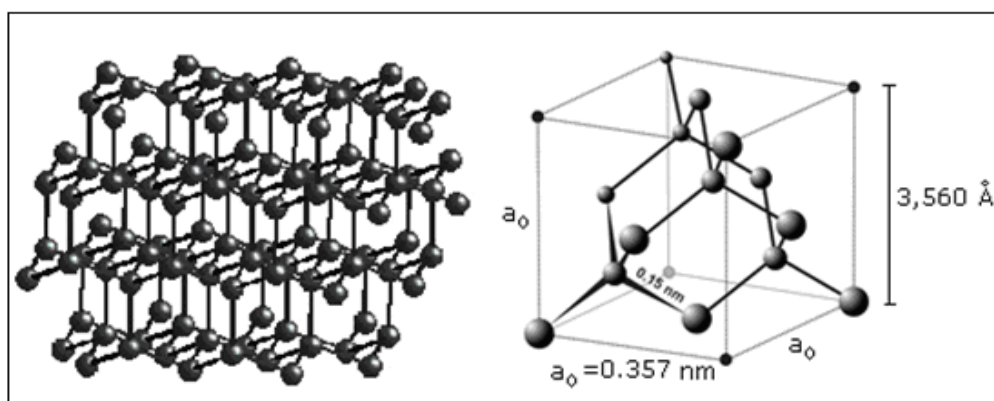


Figura 8 - Estrutura cristalina do Diamante

Fonte: MENEZES, 2008, p.20.

Pode-se obter diamante a partir da grafita, por intermédio de pressões elevadas (~ 100 bar), temperatura elevadas ($1200 - 1800$ °C) e na presença de catalisadores (Cr, Fe, Ni fundidos). Os diamantes também se encontram na natureza em veios vulcânicos primordiais e em zonas aluviais para as quais foram transportados ao longo das eras geológicas após a erosão daqueles veios. O modo original de formação natural dos cristais de diamante ainda não é bem conhecido e continua a ser uma área atual de investigação (DIAS, 2007).

2.2.3 Carbono Amorfo

De acordo com Brown et al. (2005), existem também três formas microcristalinas e amorfas comuns de grafite. A primeira forma é o carbono preto formado quando os hidrocarbonetos como metano, são aquecidos com fornecimento

muito limitado de oxigênio. Tem aplicações como pigmento em tintas pretas e também pode ser utilizado na fabricação de pneus automotivos. A segunda forma é o carvão vegetal formado quando a madeira é fortemente aquecida na ausência de ar. Existe também o carvão vegetal ativado, uma forma pulverizada cuja superfície é limpa pelo aquecimento com vapor, tendo propriedade de adsorver moléculas, sendo muito utilizado em filtros para remover odores desagradáveis do ar e impurezas coloridas ou de sabor ruim da água. E por último a terceira forma, o coque, formado através de altas temperaturas, com ausência de ar, sendo muito utilizado como agente redutor nas operações metalúrgicas. Para Bergoli (2009) o estado amorfo é o estado sólido da substância que se caracteriza pela isotropia de propriedades e ausência de ponto de fusão. Os materiais amorfos metaestáveis contêm uma mistura de carbono sob a forma hibridizada sp^3 , sp^2 e sp , não possuindo em sua estrutura uma ordenação de longo alcance (como os materiais cristalinos), mas podem apresentar uma ordenação de médio alcance.

2.2.4 Fulereo

O Fulereo é uma nova e interessante forma alotrópica do carbono, que foi isolada recentemente a partir dos produtos formados durante o aquecimento da grafite a temperaturas elevadas. O mais conhecido é o C_{60} , o primeiro de uma série de novos alótropos do carbono chamados fulerenos, como o C_{20} , C_{70} , C_{80} , etc. A sua forma é semelhante a uma superfície de uma bola de futebol, como se mostra na Figura 9. Em 1996, devido à descoberta dos fulerenos, Kroto, Smalley e Curl obtiveram o prêmio Nobel de Química (REGGER et al., 1997).

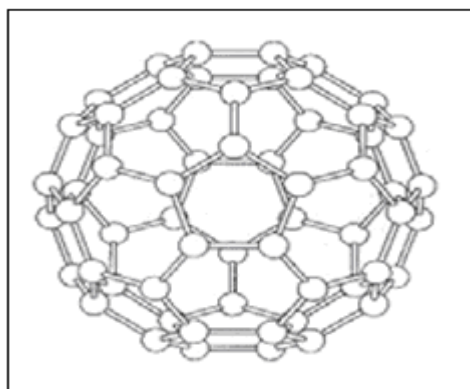


Figura 9 - Estrutura do fulereno C_{60}
Fonte: DIAS, 2007, p. 32.

No próximo capítulo serão discutidos com mais detalhes o histórico, as propriedades e as aplicações dos fulerenos.

2.2.5 Nanotubos de carbono

Alguns anos após a descoberta dos fulerenos, em 1991, Sumio Iijima descobriu os nanotubos de carbono durante estudos da superfície dos eletrodos de grafite utilizados num equipamento de descarga elétrica para a síntese de fulerenos. Nanotubos de carbono são tubos cilíndricos de diâmetros nanométricos, “empacotados” um dentro do outro como se fossem bonecas russas, com as extremidades fechadas por “hemisférios” fullerênicos (Figura 10). Cada tubo habitualmente consiste de dez a 20 camadas de átomos de carbono, seu diâmetro externo varia de 8 nm a 15 nm e o seu comprimento de dezenas de nanômetros até diversos micrometros (ROCHA-FILHO, 2006).

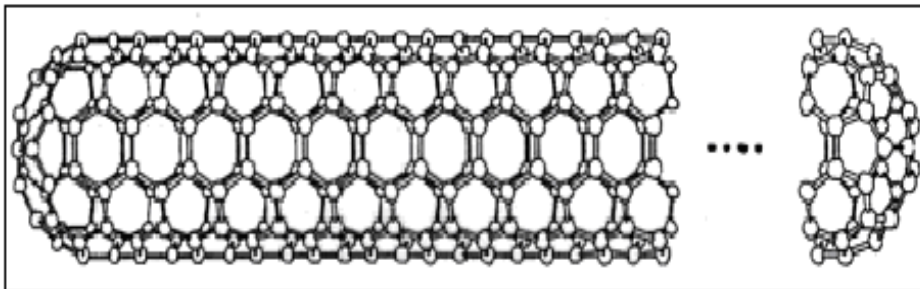


Figura 10 - Estrutura do Nanotubo
Fonte: DROPPA-JUNIOR, 2004, p. 19.

3 FULERENOS

Há alguns anos, mais especificamente até a metade da década de 80, pensava-se que o carbono sólido puro existisse somente em duas formas cristalinas: diamante e grafite, descritos anteriormente. Em 1985, Harold W. Kroto e seus colaboradores, ao longo de exaustivas experiências, descobriram uma outra variedade alotrópica do carbono, o Fulereo, cuja molécula é semelhante a uma bola de futebol e, que rendeu a estes cientistas o Prêmio Nobel de Química em 1996 (BROWN et al., 2005).

3.1 DESCOBERTA ACIDENTAL

Algumas das maiores descobertas humanas ocorreram por acidente e, se não fosse por muitas destas descobertas acidentais a vida seria muito diferente. Um acidente ou a simples observação da natureza levaram a diversas invenções. Com os fulerenos não foi diferente. Em seguida será detalhada a descoberta dos fulerenos.

3.1.1 Interesse de Harold W. Kroto

De acordo com Dias (2007) os interesses científicos de Harold W. Kroto, químico inglês de origem alemã, professor na Universidade de Sussex, Reino Unido, centravam-se principalmente na área da espectroscopia. A partir de meados dos anos setenta envolveu-se num projeto para estudar moléculas constituídas por cadeias longas de átomos de carbono, as poliinas. Para estudá-las sintetizou cianopoliinas e mediu suas frequências rotacionais por meio de espectroscopia na faixa de microondas, identificando mais tarde a existência destas moléculas no meio interestelar, o que veio a ser confirmado por radioastronomia em colaboração com colegas canadenses. Posteriormente também foram detectadas as moléculas HC_7N , HC_9N e HC_{11}N . Segundo Rocha-Filho (2006), Kroto ficou extremamente surpreso com os resultados, apontando as estrelas gigantes vermelhas frias como as prováveis fontes dessas moléculas e especulou que sua formação poderia ocorrer por meio de alguma simbiose entre a química de reações em cadeia e a de pós, talvez relacionada à da formação de fuligem. Nessa época, Kroto tinha um sonho:

reproduzir na Terra às condições estelares de síntese dessas moléculas e, então, possivelmente, determinar quais eram as responsáveis por diversos espectros não identificados na luz proveniente do espaço interestelar. Porém a realização deste sonho parecia distante demais para Kroto.

Logo após a descoberta das moléculas de poliinas no meio interestelar, Kroto em uma visita aos Estados Unidos em 1984, encontrou-se com o seu colega Robert Curl da Universidade de Rice, em Houston, com quem discutiu o seu interesse nas moléculas grandes de carbono, o qual lhe sugeriu um contacto com Rick Smalley, também da Universidade de Rice. Smalley e seus colaboradores tinham desenvolvido um aparelho para vaporizar materiais refratários (um metal, por exemplo). O método baseava-se em focar um raio laser sobre a superfície do material refratário, vaporizando-o (atingindo temperaturas superiores a 10000°C) num jato pulsado de Hélio, no qual os átomos reagregavam-se formando aglomerados (clusters) que eram, então, resfriados por uma expansão supersônica, arranjados num feixe e detectados por espectrometria de massa (DIAS, 2007).

3.1.2 Pesquisa das Poliinas com a técnica de Smalley

De acordo com Rocha-Filho (2006), Kroto ao ver na técnica de Smalley a possibilidade de simulação da química interestelar do carbono, propôs imediatamente um trabalho de colaboração e, como resultado, no dia 1^o de setembro de 1985, Kroto chegou ao laboratório de Smalley para iniciar com ele e Curl experimentos de vaporização de carbono (Figura 11).

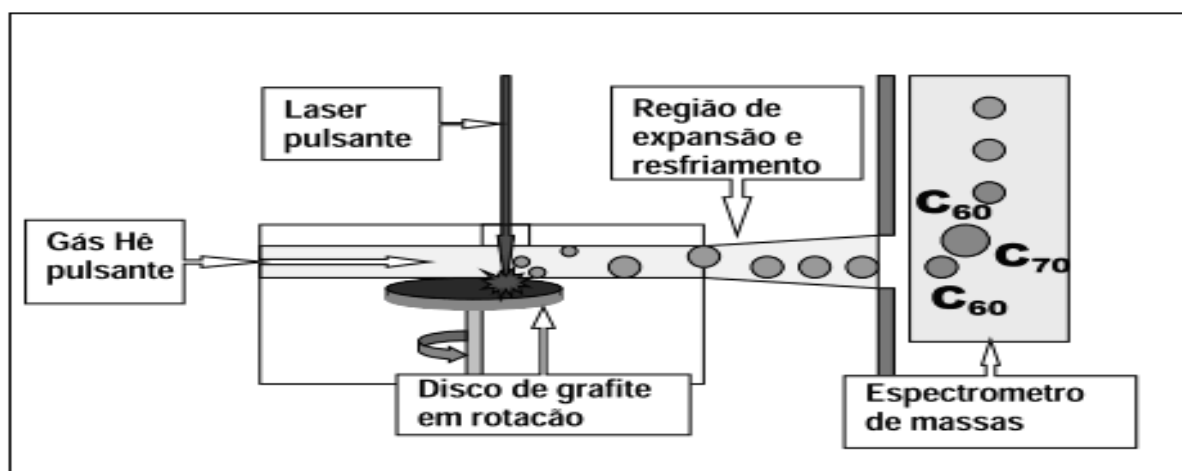


Figura 11 - Esquema simplificado do vaporizador de grafite por laser utilizado por H. W. Kroto, R. E. Smalley e colaboradores.

Fonte: ROMERO, 2002, p. 8.

Em seguida foi iniciada a pesquisa, mas ao invés de evaporar um metal, evaporaram uma barra de grafite e logo obtiveram as moléculas mais simples de poliinas que Kroto já havia estudado. A seguir, com a continuação dos experimentos, percebeu-se que em quase todos eles aparecia uma molécula com 60 átomos de carbono e aparecia também um pico menor, que corresponde a 70 átomos de carbono (Figura 12), mas ao qual inicialmente não foi dada grande importância. A experiência foi repetida várias vezes e a presença constante, e com intensidade crescente com o aperfeiçoamento das condições experimentais, do pico de C_{60} foi amplamente confirmada. E, logo, os pesquisadores se perguntaram qual seria a estrutura molecular que dava tanta estabilidade a essa molécula? (DIAS, 2007).

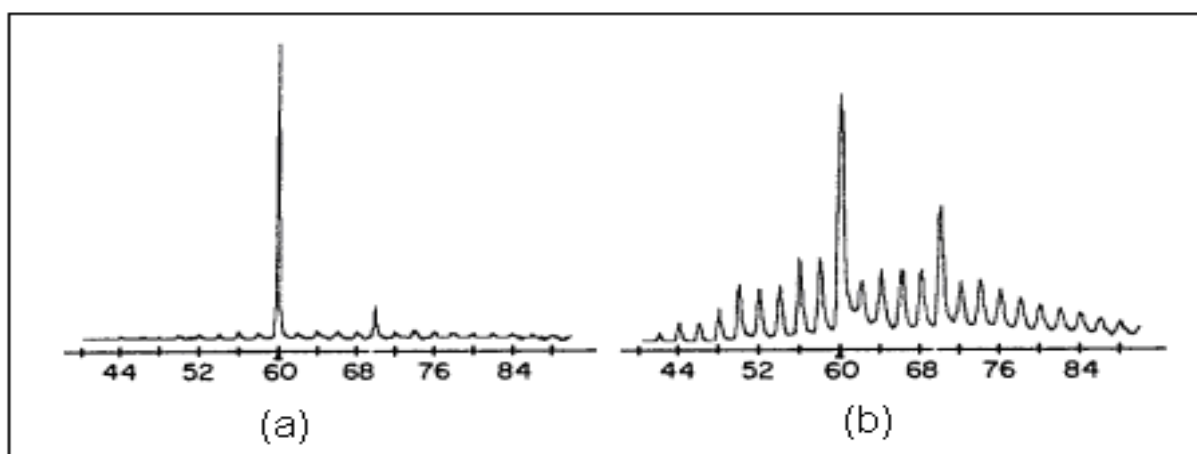


Figura 12 – Espectros de massa mostrando a distribuição de clusters de carbono para diferentes condições experimentais. (b) alta densidade de hélio no alvo do grafite durante a vaporização e (a) como em (b), mas, com a adição do corpo de integração para aumentar o tempo entre a vaporização e a análise dos clusters.

Fonte: ROMERO, 2002, p. 8.

3.1.3 Estrutura molecular do Fulereo C_{60}

Segundo Rocha-Filho (2006), devido a grande estabilidade desta espécie (C_{60}), os cientistas foram levados a concluir que devia ter uma forma fechada e altamente simétrica. Dado que as quantidades de C_{60} obtidas pelo recurso ao aparelho de Smalley eram insuficientes para qualquer caracterização estrutural. Inicialmente pensaram que sua forma mais provável seria a de planos de átomos de carbono dispostos em vértices de hexágonos, como é o caso da grafite, de cuja vaporização a molécula fora obtida. Kroto, no entanto teve outra idéia: grande admirador do arquiteto americano Richard Buckminster Fuller, idealizador dos

famosos domos geodésicos obtidos à combinação com pentágonos (um exemplo é o pavilhão americano na EXPO67, Montreal em 1967 (Figura 13)), sugeriu aos colegas que a molécula poderia ter uma estrutura redonda como a dos domos. Smalley, usando papel, tesoura, palito e fita adesiva e, ao mesmo tempo, inspirando-se também nas cúpulas geodésicas do arquiteto americano Buckminster Fuller, passou uma noite inteira tentando definir a estrutura do C_{60} : foi quando obteve um poliedro de 32 faces (20 hexagonais e 12 pentagonais), facilmente reconhecível por nós brasileiros: o formato de uma bola de futebol. A estrutura proposta para o C_{60} está representada na Figura 9.



Figura 13 - Pavilhão americano na EXPO67, Montreal em 1967.
Fonte: DIAS, 2007, p.32.

Em homenagem ao arquiteto Buckminster Fuller, decidiram imediatamente batizar o C_{60} com o nome de “buckminsterfulereno”. O infix “en” pretende enfatizar existência de ligações duplas conjugadas. Dado que o nome era muito comprido, na gíria o C_{60} é conhecido por “Buckyball”, dada a sua semelhança com uma bola de futebol. Em português é muito usada a expressão “futeboleno” (DIAS, 2007).

Logo após a descoberta, no dia 12 de setembro de 1985, Kroto e seus colaboradores enviaram um artigo relatando a descoberta à revista Nature, que o recebeu no dia 13 de setembro e o publicou no número de 14 de novembro (ROCHA-FILHO, 2006).

Amador (2006) afirma que dada à falta de evidência estrutural que suportasse a estrutura proposta na Nature, apareceram na literatura científica, vários artigos a criticar e a pôr em dúvida esta proposta.

3.1.4 Curiosidade

Outro dado interessante para registrar é que a atração de Kroto pela arquitetura de Buckminster Fuller (o “arquiteto das cidades”) tinha antecedentes. Kroto sempre teve grande interesse pelas artes plásticas. Mesmo após o seu doutoramento na Inglaterra, dois anos de pós-doutorado no Canadá e um ano na Bell Company, EUA, ele estava indeciso entre fazer carreira como Químico ou ir trabalhar com Buckminster Fuller para estudar a forma como as cidades se desenvolvem. A oferta de uma posição permanente, como químico, na Universidade de Sussex, Reino Unido, fez pender a balança a favor da Química. Na visita que realizou a Feira Mundial de 1967 em Montreal, Canadá, Kroto ficou fascinado pela cúpula geodésica de Buckminster Fuller (Figura 13) que, como já foi referido, influenciou muito o seu modelo da estrutura do C_{60} (DIAS, 2007).

3.2 CARACTERÍSTICAS COMPROVADAS POR KROTO E SEUS COLABORADORES

Visando um maior conhecimento do buckminsterfulereno, Curl, Kroto e Smalley continuaram a investigar o C_{60} , usando a técnica de vaporização de carbono com um laser num jato pulsado de hélio. Perceberam que com a injeção nesse jato, de gases como hidrogênio (H_2), óxido nitroso (N_2O), dióxido de enxofre (SO_2), oxigênio (O_2), monóxido de carbono (CO) ou amônia (NH_3), o C_{60} era extremamente estável, não reagindo com nenhum deles. O mesmo ocorria com todos os outros aglomerados com um número par de átomos de carbono, desde 40 até 80 (limite superior de detecção do espectrômetro de massa utilizado), indicando que eles também formavam moléculas com estruturas fechadas semelhantes a gaiolas (ROCHA-FILHO, 2006).

É importante observar que ao continuar os experimentos conseguiram a obtenção do íon $C_{60}La^+$, pela vaporização de grafite ensopada com cloreto de lantânio. Como o átomo de lantânio não podia ser separado do C_{60} nem mesmo por irradiação laser intensa, concluiu-se que ele deveria estar dentro da “gaiola”. A

possibilidade de produzirem aglomerados contendo átomos metálicos levou ao que se denominou de experimentos de “encolhimento-empacotamento”. Esses íons foram presos a uma armadilha magnética e submetidos a pulsos de laser, descobrindo-se que o feixe laser causava o encolhimento da gaiola de carbono em dois átomos por vez e esse encolhimento só cessava quando a pressão sobre o átomo metálico se tornava excessiva. Nesse ponto, a casca já encolhera de modo a envolver exatamente o átomo metálico: para o $C_{60}Cs^+$ esse tamanho era $C_{48}Cs^+$, e para o $C_{60}K^+$ era $C_{44}K^+$ (ROCHA-FILHO, 2006).

3.3 A OBTENÇÃO DE QUANTIDADES MACROSCÓPICAS DE FULERENOS

Rocha-Filho (2006) ressalta que ao final da década de 80, as evidências eram bastante fortes quanto à existência do C_{60} e outros fulerenos. Entretanto, a técnica de Smalley por vaporização com um laser num jato pulsado de hélio produzia quantidades muito pequenas de fulerenos, o que não permitia seu isolamento. Nos poucos anos desde a proposição do C_{60} , muitas foram as tentativas de obter um método de síntese dessa molécula em quantidades isoláveis. Por fim, a descoberta acabou sendo feita não por químicos, mas por físicos alemães e americanos:

Há muitos anos os físicos Wolfgang Krätschmer, do Instituto Max Planck de Física Nuclear, em Heidelberg, na Alemanha, e Donald R. Huffman, da Universidade do Arizona, em Tucson, nos EUA, e seus respectivos alunos, estudavam o pó interestelar, que supunham ser formado basicamente por partículas de carbono. Conseqüentemente, procuravam modelá-lo no laboratório por meio da vaporização de carbono e sua condensação no maior número de modos possíveis, sempre fazendo medidas espectroscópicas (afinal, quase tudo o que se conhece sobre pó interestelar decorreu de observações sobre como ele absorve e espalha a luz das estrelas). Em 1983, evaporaram grafite pelo aquecimento resistivo numa atmosfera de hélio; notaram que, a uma dada pressão de hélio (aproximadamente 1/7 de atmosfera), o pó absorvia fortemente comprimentos de onda na região do ultravioleta distante, gerando um espectro peculiar, com duas corcovas. Eles apelidaram-na de amostra “camelo” e se perguntaram o que significava (ROCHA-FILHO, 2006, p. 30).

O mesmo autor explica que Donald Huffman ao final de 1985, ao ler na Nature o artigo relatando a descoberta do C_{60} , se perguntou se a bola de futebol oca não poderia ser a causa da corcova dupla. Essa hipótese, contudo, parecia boa demais para ser verdadeira e, com a sensação e as dificuldades para repetir o

experimento fizeram com que a questão fosse deixada de lado por algum tempo. Contudo, em 1989, Huffman e Krätschmer convenceram-se a examinar a hipótese do C_{60} como sendo a amostra “camelo”. Logo conseguiram reproduzir os resultados de 1983, mas dessa vez mediram a absorção pela amostra de radiação infravermelha (os comprimentos de onda que interagem com o movimento vibracional das moléculas). Cálculos teóricos disponíveis previam que, dos 174 modos de vibração do C_{60} , somente 46 seriam distintos e quatro deles apareceriam na região do infravermelho. Evidentemente, a amostra “camelo” exibia quatro bandas de absorção bem definidas no infravermelho, sendo que esses picos não ocorriam com outras amostras, isso indicava que C_{60} era abundante na amostra “camelo”. Após repetir os experimentos com grafite formada somente por carbono 13, quando verificaram deslocamento nas quatro bandas no infravermelho causado pela massa extra, perceberam que a melhor saída era seguir um ditado básico da química orgânica: semelhante dissolve semelhante e, se a amostra dissolvesse em benzeno, isso apoiaria a previsão de aromaticidade para o C_{60} .

Assim, um avanço muito significativo para a química dos fulerenos foi dado em maio de 1990, quando Krätschmer e seu aluno Konstantinos Fostiropoulos, em Heidelberg, adicionaram cuidadosamente algumas gotas de benzeno à amostra “camelo” e obtiveram uma solução avermelhada, a primeira solução de fulerenos já vista. Entusiasmados com o resultado, telefonaram para seus colaboradores Huffman e Lowell Lamb, no Arizona, que imediatamente reproduziram o experimento. Evaporaram o solvente e obtiveram pequenos cristais que se redissolviam facilmente. Análises espectrográficas diversas e de difração de raios X comprovaram finalmente em 1991 a estrutura de bola anteriormente prevista para o C_{60} (ROCHA-FILHO, 2006).

A técnica para obtenção de fulerenos em quantidades apreciáveis pelos físicos alemães é mais bem descrita abaixo:

[...] uma descarga elétrica por arco entre barras de grafite vaporiza-as e da fuligem produzida podem extrair-se os fulerenos. Os fulerenos podem ser dissolvidos num hidrocarboneto ou hidrocarboneto halogenado (para o C_{60} , o melhor solvente é, aliás, o disulfureto de carbono), separados por cromatografia numa coluna de alumina e, depois, cristalizados. Os cristais obtidos têm frequentemente, moléculas de solvente de cristalização e, para obter o fulereno puro, recorre-se à sublimação. Com quantidades

apreciáveis de C_{60} foi possível começar a estudar a sua estrutura e a sua reatividade Química (DIAS, 2007, p.32).

Vale lembrar que a técnica de Krätschmer e Huffman para a obtenção de quantidades macroscópicas de C_{60} deflagrou em todo o mundo a realização de um enorme número de pesquisas com os fulerenos. Essa técnica leva à produção de uma mistura extraível de fulerenos, composta aproximadamente por 75% de C_{60} (a bola de futebol), 23% de C_{70} (a bola de “Rugby”) e por um bom número de fulerenos maiores (ROCHA-FILHO, 2006).

Brown et al. (2005), afirma que a técnica de evaporação elétrica de grafite em atmosfera de gás Hélio produz quantidades apreciáveis de fulerenos. Aproximadamente 14% da fuligem resultante consistem em C_{60} e C_{70} . Os gases ricos em carbono dos quais C_{60} e C_{70} condensam também contém outros fulerenos, a maioria com mais átomos de carbono como C_{76} e C_{84} . O menor fulereno possível, C_{20} , foi detectado pela primeira vez em 2000. Essa pequena molécula em forma de bola é mais reativa que os fulerenos maiores.

3.4 DESCOBERTA DOS FULERENOS EM ROCHAS

Outro dado importante é que após a descoberta dos fulerenos por experiências realizadas em laboratório, surgiu também a curiosidade em descobrir se os mesmos existiam em alguns minerais e, principalmente em vestígios de meteoritos. Vários cientistas dedicaram-se a esta tarefa. Após vários resultados negativos, cientistas americanos, usando várias técnicas analíticas sofisticadas, demonstraram a existência de fulerenos numa rocha chamada Shunguite. A Shunguite (o nome deriva da região Shunga, no nordeste da Rússia) é uma variedade rara de uma rocha rica em carbono, que se pensa ter sido formada entre 600 e 4000 milhões de anos atrás (DIAS, 2007).

Após alguns anos, o C_{60} e C_{70} foram também encontrados numa amostra de rocha vítrea das montanhas do Colorado, EUA, chamada Fulgurite, de estrutura rochosa e é formada quando os raios elétricos de uma trovoadas atingem o solo. Apesar disso não se sabe como é que estes fulerenos se formam na Natureza (DIAS, 2007).

3.5 FULERENOS DESCOBERTOS HÁ MUITO TEMPO

É interessante referir que, já em 1970, um investigador japonês (Osawa), em livro sobre a aromaticidade sugeriu pela primeira vez a possibilidade da existência de uma molécula C_{60} com a geometria de um icosaedro truncado. No entanto a publicação foi feita em japonês e passou largamente despercebida. Os primeiros cálculos de estabilidade do C_{60} no nível Hückel, foram feitos em 1973 por Bochvar e Galpern. Há, também, além destes fatos, um ano antes da descoberta do C_{60} por Kroto (em 1984), outro dado característico que foi quando Smalley e colaboradores detectaram clusters carbônicos com nuclearidade par. Neste experimento, os fulerenos C_{60} e C_{70} foram detectados por espectrometria de massas, mas as condições experimentais não permitiram seu isolamento ou caracterização. Com relação a estes fatos percebe-se então que a admiração de Kroto pelo trabalho do arquiteto Richard Buckminster Fuller teve um papel vital na descoberta dos fulerenos (HERBST, 2001).

3.6 OBTENÇÃO ATUAL DOS FULERENOS

Atualmente, podem ser preparadas grandes quantidades de “buckminsterfulereno” vaporizando barras de grafite em atmosfera de gás hélio (descrito anteriormente) que é um gás nobre e, como tal, não reage com o grafite; se estiver presente ar, o carbono gasoso a temperatura elevada reagirá com o nitrogênio e com o oxigênio em vez de se condensar para formar fulereno. À medida que os cilindros de grafite vão sendo consumidos formam-se fuligem que contém até 20% de “buckminsterfulereno”. Para além do C_{60} , uma série completa de outros fulerenos, tais como C_{70} , também se encontram nesta fuligem. Os fulerenos e outros agregados de carbono são separados da fuligem por extração com solventes e o C_{60} puro é separado por cromatografia em coluna (REGER et al., 1997).

Skoog et al. (2008) afirma que a preparação dos fulerenos é quase trivial. A vaporização de barras de grafite em atmosfera de gás hélio produz fuligem rica em fulerenos C_{60} , C_{70} entre outros em menor quantidade. Embora a preparação seja simples, a separação e a purificação de mais de que poucos miligramas de C_{60} mostram-se demoradas e de alto custo. Quantidades relativamente grandes de fulerenos têm sido separados por cromatografia por exclusão por tamanho. Os

fulerenos são extraídos da fuligem, preparados como descritos anteriormente, e injetados em uma coluna de 199 mm * 30 cm, empregando-se o tolueno como fase móvel e detecção ultravioleta/visível, após a separação. Um cromatograma típico é mostrado na Figura 14. Os picos no cromatograma estão rotulados com suas identificações e tempos de retenção.

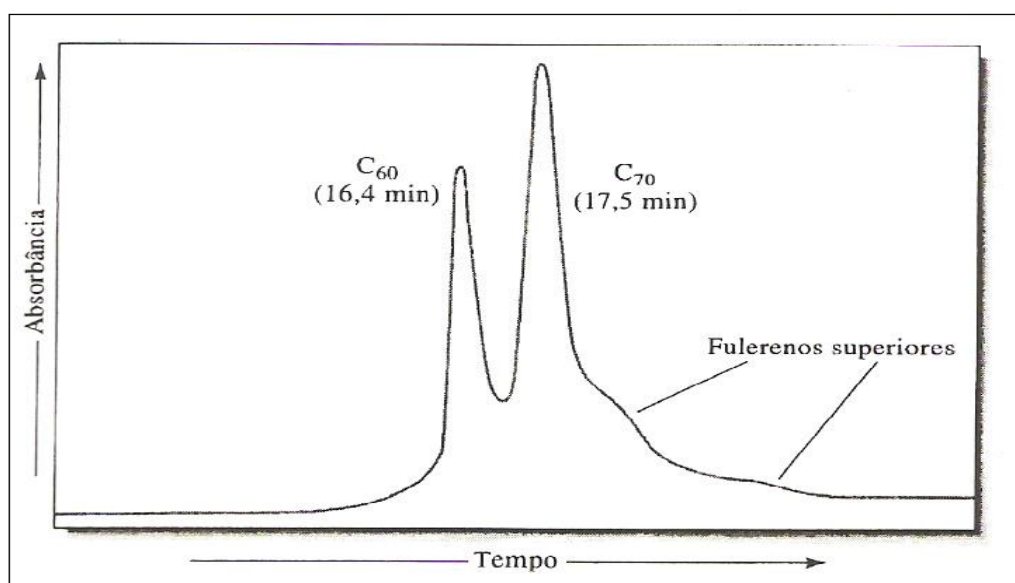


Figura 14 – Cromatograma da separação de fulerenos.
Fonte: SKOOG et al., 2008, p. 941.

Com um instrumento automático, esse método de separação pode ser empregado na preparação de vários gramas de C₆₀ com pureza igual a 99,8% a partir de 5 a 10 gramas de uma mistura de C₆₀ a C₇₀ em um período de 24 horas (SKOOG et al., 2008).

3.7 PROPRIEDADES

Os fulerenos (Figura 15) são moléculas estruturadas na forma de “gaiolas”, constituídos por uma rede formada por pentágonos e hexágonos, fechando assim a “esfera”. Os hexágonos mantêm a planaridade enquanto que cada pentágono inicia um ângulo de curvatura, sendo necessários 12 pentágonos para fechar a superfície sobre si mesma, formando uma bola. O fulereno C₂₀ apresenta somente 12 pentágonos, não possuindo hexágonos. O fulereno C₇₀ tem mais hexágonos, porém com o mesmo número de pentágonos. E, ainda, possuem quantidades diferentes de átomos de carbono, podendo ser formados por diversos átomos. É comumente

falado do C_{60} e também do C_{70} , pois estes foram os primeiros a serem descobertos e também são os mais comuns, mas os outros também têm importância na classe dos fulerenos (MEDEIROS, 2004).

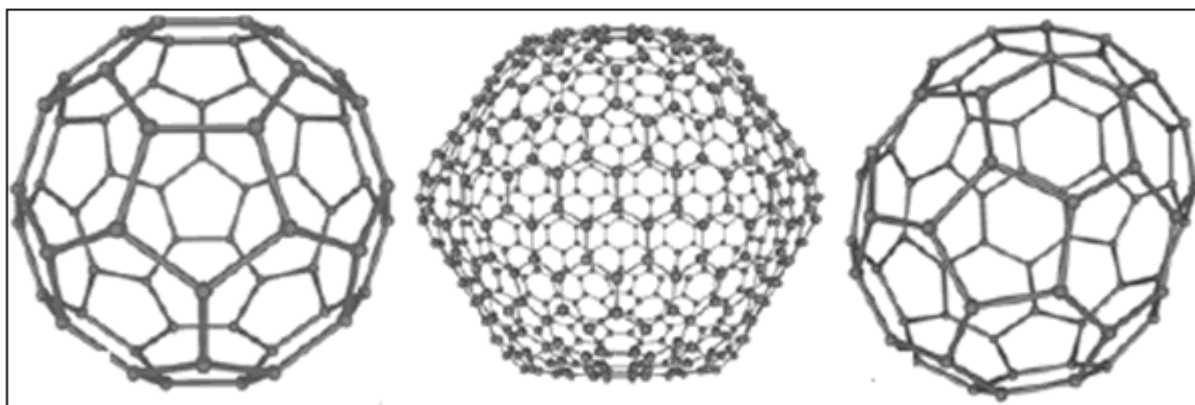


Figura 15: Exemplo de fulerenos diferentes.
Fonte: AMADOR, 2006, p. 73.

A menor molécula que pode ser formada é a C_{20} , após ela, C_{24} . A partir desta última, existem fulerenos em uma seqüência com números pares de carbono, ou seja, C_{26} , C_{28} , C_{30} , e assim por diante. As moléculas mais estáveis são aquelas cujo número de carbonos é 60 multiplicado por algum número ao quadrado, formando uma série que começa pela C_{60} (60×1^2), continua com a C_{240} (60×2^2), a C_{540} (60×3^2) e assim por diante (AMADOR, 2006).

O “buckminsterfulereno” é um aglomerado esférico de 60 átomos de carbono disposto segundo uma série de anéis de cinco e seis membros, com a forma de uma bola de futebol (Figura 16). É um pó preto que se dissolve em solventes, tais como o benzeno, resultando em soluções de cor magenta forte. É uma molécula surpreendentemente rija e elástica. Pode ser acelerado a 23000 Km/h e chocar contra uma superfície de aço sem se danificar, uma propriedade desconhecida para outras partículas moleculares, propriedade esta, que se deve particularmente às forças compressivas interatômicas. Porém, a fraca ligação intermolecular entre as moléculas de C_{60} resulta numa baixa força tangencial para o material puro, razão pela qual se sugeriu o uso dos fulerenos como lubrificantes. O “futeboleno” pode ser comprimido até 70% do seu volume, sem que se destrua a “gaiola” de carbono. O fulereno é também estável quando aquecido; um método de purificação consiste em sublimar o material bruto em vazio a 600°C. Ao contrário do diamante e da grafite,

que existem sob a forma de sólidos cristalinos covalentes, o fulereno é uma molécula distinta (REGER et al., 1997).

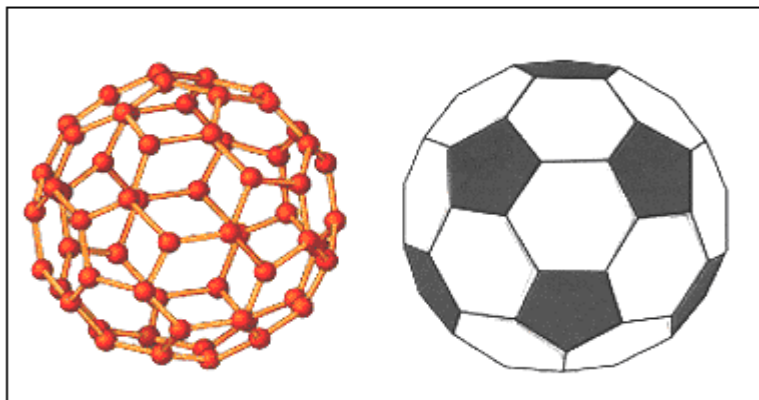


Figura 16 - Comparação da geometria do fulereno com uma bola de futebol
Fonte: HERBST, 2003, p. 1.

Uma vez que os fulerenos são compostos de moléculas individuais, eles se dissolvem em vários solventes orgânicos, enquanto o diamante ou a grafite não. Essa solubilidade permite que os fulerenos sejam separados de outros componentes da fuligem e até mesmo uns dos outros e, permite também o estudo de suas reações em solução. Por exemplo, é possível colocar um átomo metálico dentro de um fulereno, gerando uma molécula na qual o átomo metálico está completamente circuncidado pela esfera de carbono. As moléculas de C_{60} também reagem com o potássio para fornecer K_3C_{60} , que contém uma rede cúbica de face centrada de fulerenos com íons K^+ nas cavidades entre elas. Esse composto é um supercondutor a 18K, sugerindo a possibilidade de que outros fulerenos igualmente possam ter propriedades elétricas, magnéticas ou óticas interessantes. Em 1992 construiu-se a primeira bateria recarregável de Ni/ C_{60} cujo desempenho é superior às pilhas de Ni/Cd (BROWN et al., 2005).

Os fulerenos são sólidos pretos que dissolvidos em solventes apropriados, formam soluções coloridas (C_{60} , magenta; C_{70} , vinho; C_{76} , amarelo/verde). A exploração de suas propriedades fotofísicas e eletroquímicas pode se provar útil. O C_{60} absorve luz visível, formando uma espécie excitada ($*C_{60}$). Essa espécie absorve mais luz (é mais preta) do que o C_{60} , o que significa que a solução de C_{60} funciona como um limitador ótico (materiais que limitam a intensidade de luz transmitida a um valor máximo, convertendo em calor a luz em excesso). A molécula excitada $*C_{60}$ também pode transferir sua energia extra para outras moléculas. Essa transferência

para o O_2 atmosférico gera oxigênio excitado, extremamente tóxico para tecidos vivos. Assim, o C_{60} é potencialmente uma molécula bastante venenosa na presença de ar e luz, devendo ser manuseada com as devidas precauções (ROCHA-FILHO, 2006).

À temperatura ambiente, as moléculas C_{60} apresentam uma estrutura cristalina cúbica de face centrada mais conhecida como “Fulerita” (Figura 17), com constante de rede de 1,417 nanômetro, aproximadamente esféricas, com diâmetro de 0,71 nanômetro e separadas entre si por uma distância mínima de 0,31 nanômetro, aproximadamente (ROMERO, 2002).

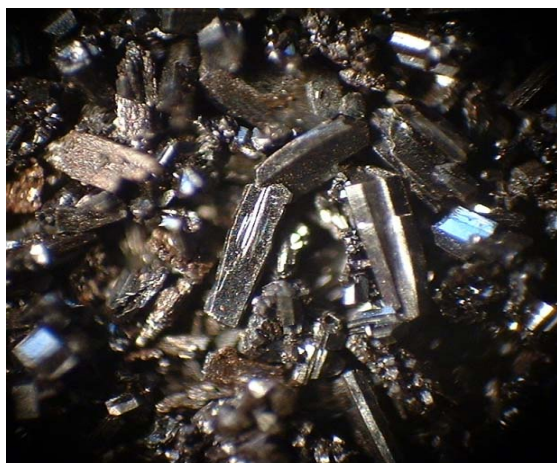


Figura 17 - Representação da Fulerita
Fonte: CAMARGO-JUNIOR, 2009, p. 74.

Medeiros (2004) também afirma que os fulerenos possuem a capacidade de "aprisionar" átomos ou moléculas de gases em seus interiores e para uma molécula "entrar" na estrutura dos fulerenos é necessário que ela possua uma determinada quantidade de energia, pois ela tem que romper a resistência provocada pelos elétrons livres da estrutura. Quando estas moléculas estão no interior da estrutura, elas não conseguem mais sair e, com a penetração de átomos de metais no interior dos fulerenos, ocorre então à formação de sais, os chamados “bucketos”, que possuem faces metálicas.

De acordo com Romero (2002) a estrutura dos C_{60} foi submetida a vários testes teóricos de estabilidade discutidos amplamente na literatura. Cálculos de várias propriedades físicas foram realizados, incluindo energias eletrônicas, espectros ópticos, modos vibracionais, propriedades elétricas e magnéticas, entre outras. Devido a sua estabilidade química e estrutural extraordinariamente alta, o C_{60}

é considerado como o terceiro alótropo do carbono, depois do diamante e do grafite. No Quadro 1 aparecem as constantes físicas para a molécula C₆₀.

Quantidade	Valor
Distância média C-C	0,144 nm
Comprimento da ligação C-C num pentágono	0,146 nm
Comprimento da ligação C-C entre hexágonos	0,140 nm
Diâmetro médio da molécula C ₆₀	0,710 nm
Diâmetro externo da molécula C ₆₀	1,034 nm
Momento de inércia	$1,0 \times 10^{-43} \text{ kg.m}^2$
Volume por molécula	$1,87 \times 10^{-28} \text{ m}^3$
Número de sítios distintos do C	1
Número de ligações distintas C-C	2
Energia de ligação por átomo	7,40 eV
Calor de formação (por grama x átomo)	10,16 kcal
Afinidade eletrônica	$2,65 \pm 0,05 \text{ eV}$
Energia coesiva por átomo	1,4 eV/átomo
Potencial de primeira ionização	7,58 eV
Potencial de segunda ionização	11,5 eV
Gap HOMO-LUMO	1,65 eV

Quadro 1 - Constantes físicas para a molécula C₆₀.
Fonte: ROMERO, 2002, p. 13.

3.7.1 Dopagem de Fullerenos

Segundo Amador (2006) chama-se de molécula “dopada” o fato de acrescentar um átomo à sua estrutura, e com isso suas propriedades podem ser drasticamente modificadas. Estruturas dopadas de fullerenos (Figura 18) com outros elementos têm mostrado características especiais. A dopagem altera a distribuição de carga, a energia total e a diferença entre as energias dos orbitais eletrônicos, propriedades que podem caracterizar a utilização de um material. Dependendo do dopante e do método de dopagem, os fullerenos sólidos podem resultar isolantes, semicondutores, condutores ou até supercondutores. Logo a seguir serão discutidas algumas maneiras de introduzir átomos ou arranjos de átomos nos fullerenos.

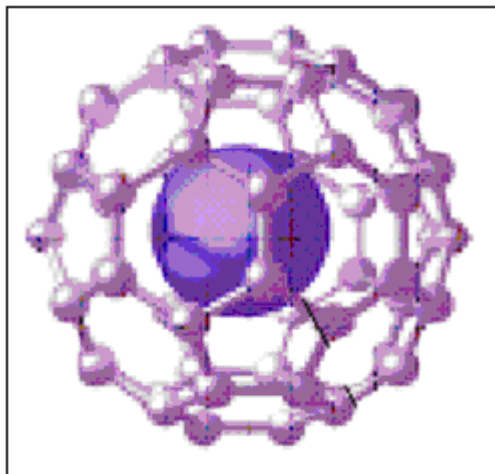


Figura 18 - Representação de um fullereno dopado.
Fonte: AMADOR, 2006, p. 79.

3.7.1.1 Fullerenos Endoédricos

Fullerenos Endoédricos são aqueles em que a sua cavidade central é suficientemente grande para hospedar átomos ou arranjos de átomos. O nome endoédrico foi sugerido para designar um fullereno com um átomo ou íon no seu interior, e a simbologia é $M@C_{2n}$, indicando que M está no interior do C_{2n} (ROMERO, 2002).

Estes compostos podem ser obtidos de duas formas: “empurrando” pequenos átomos ou moléculas inertes para dentro da gaiola a temperaturas elevadas (superiores a 600 °C) e a pressões elevadas (superiores a 2000 atm); ou dopando a barra de grafite com um metal antes de formar o fullereno por descarga elétrica. Neste tipo de compostos, os átomos metálicos “encostam-se” à face endoédrica do fullereno com graus variáveis de ligação química. São conhecidos compostos com átomos de gases nobres, de hidrogênio, de pequenas moléculas encapsuladas e, também, uma grande variedade de fullerenos endoédricos metálicos, como Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Ti, Fe e todos os lantanídeos, exceto Pm (DIAS, 2007). Na Figura 19 são mostradas duas representações de Fullerenos Endoédricos.

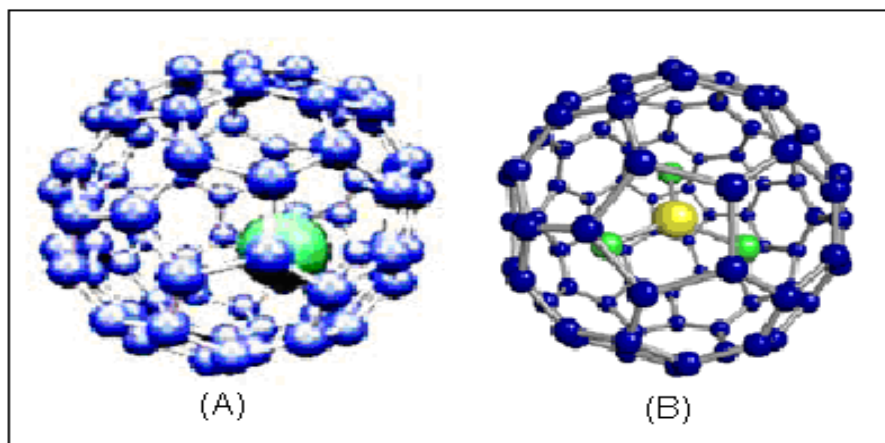


Figura 19 – Representação de fulerenos endoédricos. Na figura A tem-se o fulereno endoédrico La@C_{82} e na figura B o fulereno C_{80} encapsulando íons Sc e N para formar $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$.

Fonte: ROMERO, 2002, p. 18.

3.7.1.2 Fulerenos Exoédricos

De acordo com Dias (2007), fulerenos exoédricos são moléculas formadas quando outras espécies químicas ficam ligadas no exterior dos fulerenos. Nestes compostos exoédricos, as várias espécies ligam-se ao C_{60} formando ligações covalentes com os átomos de carbono. Assim, na reação com halogênios podem ligar-se ao C_{60} um número muito razoável e, por vezes, muito elevado, de átomos de halogênios, ao ponto de algumas espécies parecerem um porco-espinho ou uma almofada de costura para alfinetes, como esta representado na Figura 20.

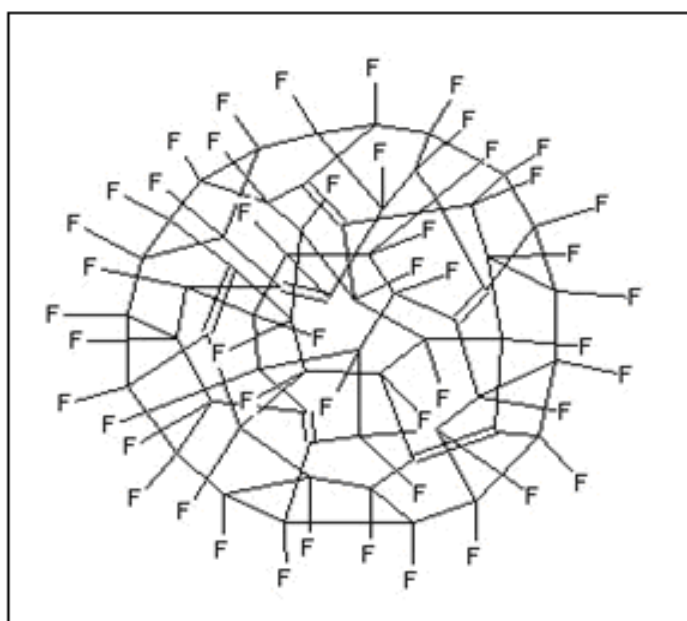


Figura 20 - Diagrama esquemático do $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$.

Fonte: DIAS, 2007. p 37.

Um dos primeiros fulerenos exoédricos foi obtido para confirmar a estrutura geométrica do C_{60} . Em 1991, J. Hawkins e colaboradores sintetizaram e cristalizaram um derivado de ósmio de C_{60} formando o composto $C_{60}(OsO_4)(4\text{-tert-butylpiridine})_2$ (Figura 21). A ligação com o grupo funcional de OsO_4 diminuiu a simetria quase esférica das moléculas C_{60} obrigando-as a cristalizar com uma ordem orientacional. Devido à elevada simetria, as moléculas C_{60} em estado sólido rotacionam rápida e desordenadamente à temperatura ambiente. A análise da difração de raios X do composto formado indicou que as moléculas C_{60} deixaram de rotacionar (ROMERO, 2002).

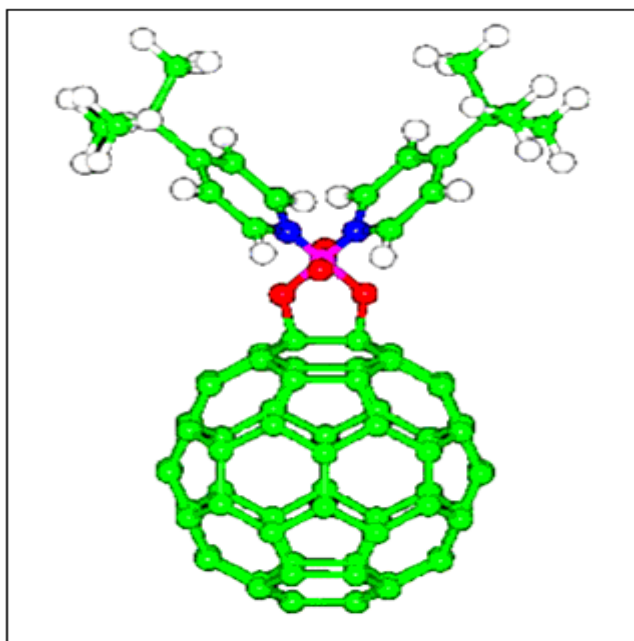


Figura 21 - Fulereno exoédrico $C_{60}(OsO_4)(4\text{-tert-butylpiridine})_2$. Os átomos de carbono são os verdes, os de hidrogênio brancos, os de nitrogênio azuis, os de ósmio magenta e os de oxigênio vermelhos.

Fonte: ROMERO, 2002, p.19.

O mesmo autor também destaca que quando um átomo de flúor é adicionado, uma ligação dupla do C_{60} é convertida em simples e, que a adição de 60 átomos de flúor para formar $C_{60}F_{60}$, converte todas as ligações duplas em simples. Também foram relatados arranjos semelhantes com hidrogênio, formando $C_{60}H_{60}$. Neste caso, não é conhecido se todas as ligações com H são externas.

Além destes métodos de dopagem de fulerenos descritos acima, existem também outros métodos, conhecidos como Fulerenos intercalados e Heterofulerenos, porém neste trabalho, estes não serão discutidos.

3.8 APLICAÇÕES

De acordo com Bruice (2006), atualmente os fulerenos estão sendo estudados para serem utilizados em muitas aplicações, porém, muitas delas ainda não estão suficientemente desenvolvidas e consolidadas para qualquer aplicação prática. Dentre as aplicações estão à produção de novos polímeros e catalisadores, além de sistemas de liberação de novas drogas.

Algumas das possíveis aplicações dos fulerenos incluem, por exemplo, o uso do C_{60} em painéis solares, dada a sua grande facilidade de captar elétrons; usos biomédicos, em que fármacos ativos podem ser ligados à molécula C_{60} para, após introduzidos no corpo humano, serem lentamente libertados; propriedades lubrificantes em líquidos; revestimento de bolas de boliche, em que a pouca compressibilidade do C_{60} as torna mais resistentes (duram mais); tacos de golfe Ti- C_{60} (provavelmente pela mesma razão da compressibilidade) (DIAS, 2004).

Fibras feitas com outros fulerenos, muitas das quais têm a forma de tubos ou barras, podem ser utilizadas para produzir materiais leves e muito fortes. Tais materiais terão aplicação na construção de carros e aviões de baixo peso (REGER et al., 1997).

Experimentos em pressões altíssimas (cerca de 250 mil atmosferas), feitos na expectativa de obtenção de uma fase metálica do fulereno, levaram, para surpresa dos pesquisadores, à formação de diamante. Foi a primeira vez que se obteve diamante a temperatura ambiente. Comprovou-se que é mais fácil obter diamante a partir de C_{60} do que a partir de grafite; isso decorre do fato de os orbitais híbridos no C_{60} serem intermediários aos sp^2 do grafite e aos sp^3 do diamante (ROCHA-FILHO, 2006).

Segundo Dias (2007) em 2005, cientistas da Universidade de Bayreuth, na Alemanha, descreveram que, quando submeteram cristais de C_{60} a 200000 atmosferas e a 2500K se produziu uma substância semelhante ao diamante, composta de muitos cristais, com a forma de arames finos, a que chamaram nanoarames de diamante. Esta é a substância mais dura conhecida, mais dura que o diamante e pode riscar a superfície deste.

Outro dado que também deve ser apontado é que os cientistas chegaram até a voltar à atenção para os fulerenos na luta contra a AIDS. Uma enzima necessária à reprodução do HIV exibe uma cavidade apolar em sua estrutura tridimensional. Se

essa cavidade for bloqueada, a produção do vírus cessa. Uma vez que os fulerenos são apolares e apresentam aproximadamente o mesmo diâmetro da cavidade da enzima, eles têm sido considerados bloqueadores potenciais. O primeiro passo para testar essa possibilidade foi equipar o fulereno com cadeias laterais polares para torná-lo solúvel em água, de modo que pudesse passar pela corrente sanguínea. Os cientistas em seguida modificaram as cadeias laterais, a fim de ligá-las a enzima. Mas ainda há um longo caminho até a cura da AIDS. De qualquer modo, isso representa um exemplo das muitas e variadas abordagens das quais os cientistas estão lançando mão para chegar à cura dessa doença (BRUICE, 2006).

4 NANOTUBOS DE CARBONO

A intensa busca por outras estruturas fechadas de carbono levou à descoberta dos nanotubos em 1991 por Sumio Iijima, durante estudos da superfície dos eletrodos de grafite utilizados num equipamento de descarga elétrica para a síntese de fulerenos. Rocha-Filho ressalta que Iijima fez uma pequena modificação no método de síntese de fulerenos e, em vez de deixar que os eletrodos de grafite entrassem em contato, deixou-os separados enquanto descargas elétricas faiscavam entre eles. Após algum tempo, fuligem se formou sobre as paredes da câmara de síntese, mas também houve a formação de um depósito negro sobre o eletrodo negativo (catodo). A análise desse depósito negro ao microscópio eletrônico revelou a existência do que hoje se denomina nanotubos: tubos cilíndricos de diâmetros nanométricos, com as extremidades fechadas por “hemisférios” fullerênicos (Figura 22).

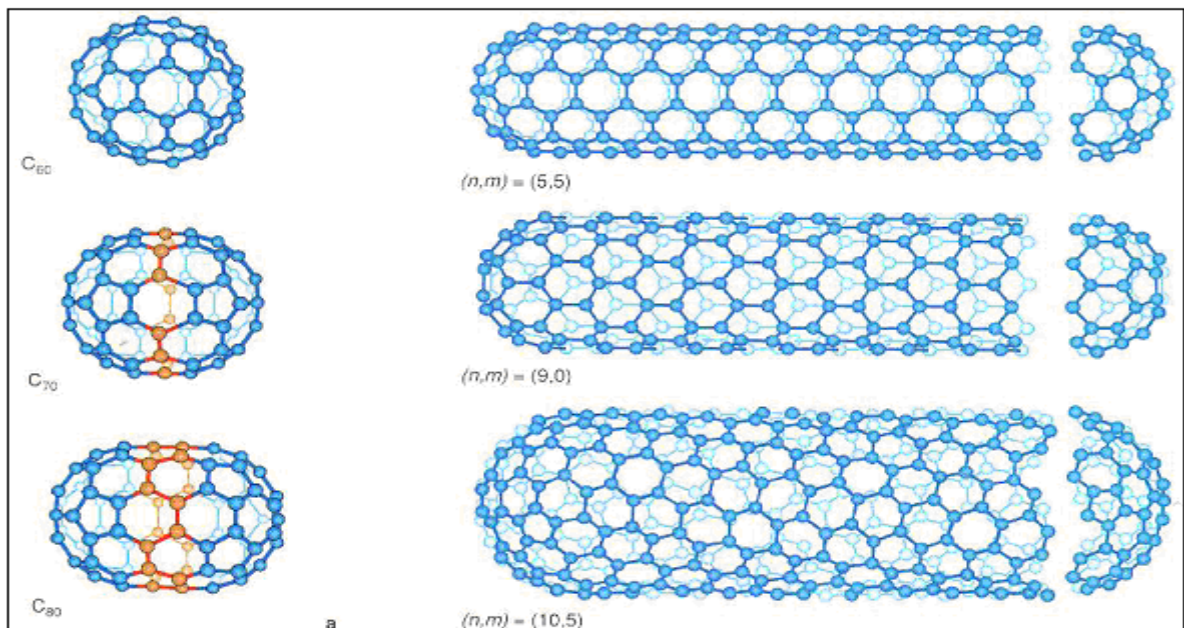


Figura 22 – Nanotubos de carbono.
Fonte: MARTIN, 2008, p. 49.

Bergoli (2009) afirma que um nanotubo de carbono é uma molécula cilíndrica e oca feita de uma camada singular de carbonos ligados entre si em uma configuração do tipo sp^2 . O seu diâmetro é da ordem de poucos nanômetros e o seu comprimento pode chegar a vários micrômetros.

De acordo com Fagan (2006), o trabalho de lixíma demonstrava a formação de cilindros concêntricos (dois ou mais), com espaçamento de 0.34 nm, diâmetro externo da ordem de 4-30 nm, diâmetro do cilindro mais interno da ordem de 2.2 nm e comprimentos de até 1 μm (Figura 23).

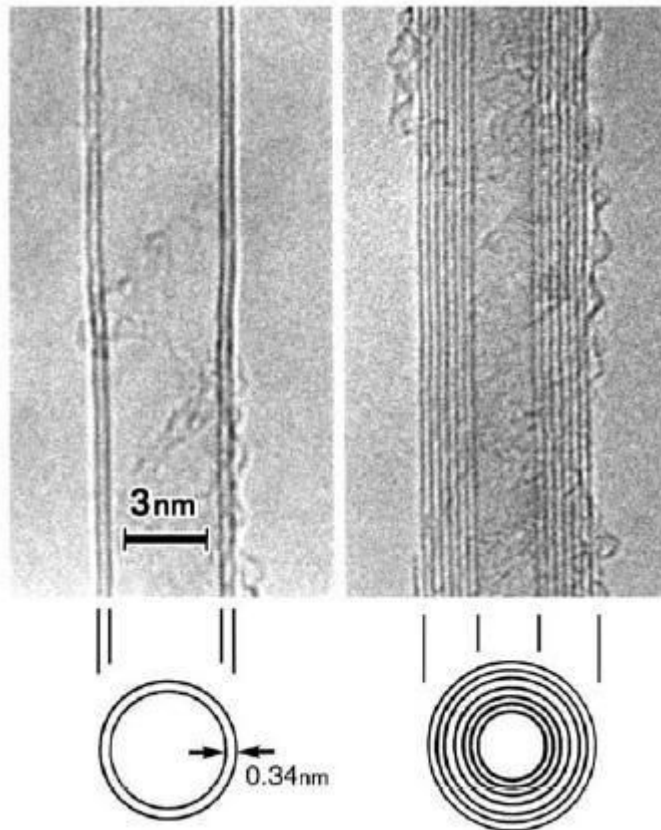


Figura 23 – Nanotubos de carbono de múltiplas camadas. Na esquerda duas camadas e na direita 7 camadas. Na parte inferior está representada esquematicamente a visão de cada nanotubo.

Fonte: FAGAN, 2006, p. 6.

Menezes (2008) explica que o nome nanotubo se deve ao fato de essas moléculas terem diâmetros da ordem de um nanômetro (nm), sendo milhares de vezes mais finas que um fio de cabelo e invisíveis até mesmo para os mais potentes microscópios ópticos. Para serem visualizados individualmente, torna-se necessário o uso de microscópios eletrônicos. Em grande quantidade, nanotubos unem-se uns aos outros, formando feixes que se enovelam em um material que pode ser visto a olho nu, tendo o aspecto de fuligem.

O mesmo autor ainda destaca que nanotubos de carbono são moléculas cilíndricas de carbono com propriedades químicas e físicas que os tornam potencialmente úteis em aplicações mecânicas e eletrônicas em escala

microscópica. Estes materiais apresentam extraordinárias propriedades elétricas, mecânicas e térmicas, possuindo a maior resistência a ruptura sob tração conhecida, centenas de vezes superior ao mais resistente aço com apenas 1/6 de sua densidade. Destacam-se também como excelentes condutores de calor e, podem ser capazes de transportar eletricidade (MENEZES, 2008).

De acordo com Romero (2002), nos últimos anos a pesquisa sobre nanotubos se tornou extremamente ampla abrindo novos campos de estudo e grandes perspectivas de aplicação, gerando assim, novos conceitos e uma grande variedade de experiências. Diversas propriedades importantes têm sido mostradas com aplicações concretas, por exemplo, os nanotubos de carbono estão sendo utilizados como emissores de campo em painéis eletrônicos, nanosondas em microscopia de varredura, microeletrodos em reações bioeletroquímicas, trilhas condutoras em nanotransistores, meios para estocagem de hidrogênio, e recentemente como fibras para a elaboração de “músculos” artificiais.

A reunião destas propriedades físicas e químicas em uma única e minúscula estrutura estimula a imaginação da comunidade científica e homens de negócios: adicionados a plásticos, os nanotubos poderiam endurecê-los ou torná-los condutores de eletricidade; em tecidos poderiam torná-los invulneráveis; por serem extremamente pequenos e leves, poderiam chegar ao interior de uma célula e serem usados como sensores para diagnósticos médicos ou carregadores de fármacos. Outras possibilidades de aplicações de nanotubos surgem quando se torna possível funcionalizá-los, ou seja, colocar moléculas específicas na superfície dessas materiais para que eles possam executar alguma função química bem definida (MENEZES, 2008).

4.1 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

De acordo com Romero (2002), existem dois tipos de nanotubos de carbono: os nanotubos de parede simples (NCPs), formados por uma única camada de grafite (grafeno) e os nanotubos de carbono de parede múltipla (NCPMs) formados por várias camadas de grafite (grafeno), como exemplifica a Figura 24.

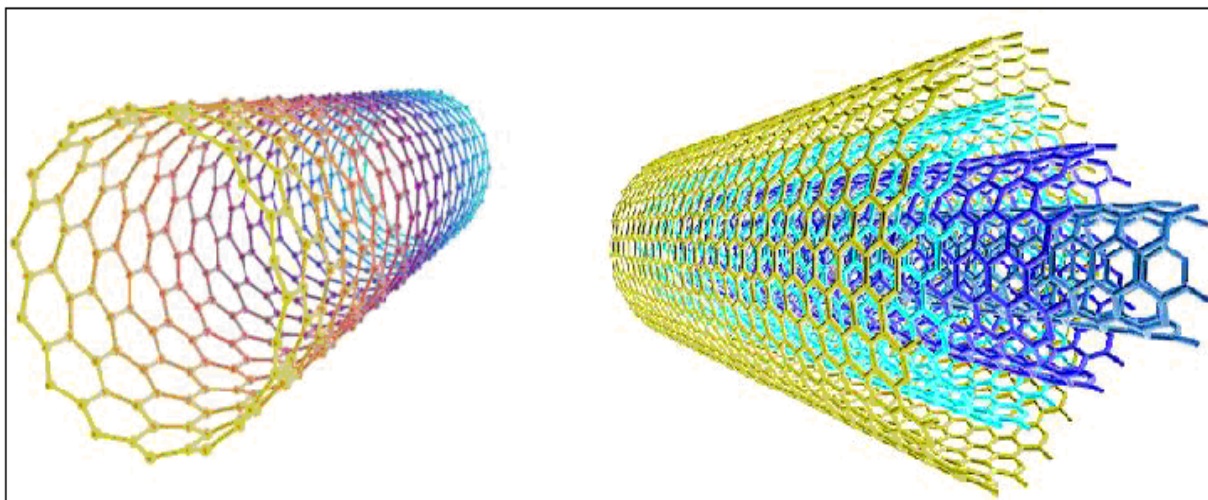


Figura 24 – Exemplo de Nanotubo de carbono de parede simples (NCPs) à esquerda e de parede múltipla (NCPMs) à direita.

Fonte: FERNANDES, 2008, p. 2.

Fagan (2006) define estruturalmente um NCPs como uma folha de grafite enrolada em forma cilíndrica, formando um nanotubo, em que a maneira de enrolar o grafeno determina a sua estrutura.

Os NCPs apresentam características físicas de sólidos e, portanto, podem ser considerados como cristais e não como espécies moleculares. As observações experimentais indicam que os diâmetros dos NCPs variam entre 0,8 nm e 2 nm, e seus comprimentos atingem alguns micrômetros (ROMERO, 2002).

Segundo Ferreira (2003), as propriedades dos NCPs são fortemente influenciadas pelo seu diâmetro e quiralidade, principalmente, as propriedades eletrônicas, pois a maneira com que a camada de grafite foi enrolada influencia diretamente na posição das bandas de valência e condução das nanoestruturas. Desta maneira, os nanotubos apresentam comportamento metálico ou semicondutor, dependendo da sua simetria.

Ferreira (2003) também explica que os nanotubos de carbono são formados a partir de uma camada de grafite (grafeno), que se enrola, produzindo cilindros perfeitos (Figura 25). E, que existem várias possibilidades de direção para a camada de grafeno se enrolar, gerando, assim, nanotubos diferentes.

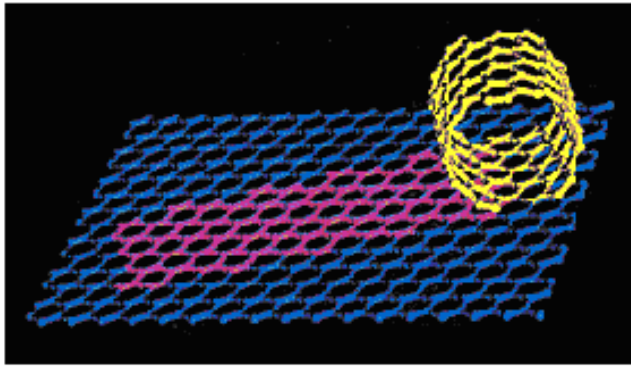


Figura 25 – Representação esquemática de uma camada de grafeno que origina um nanotubo.

Fonte: FERREIRA, 2003, p. 2.

Menezes (2008) afirma que existem três possibilidades de formação de nanotubos de carbono diferentes, sendo classificados como nanotubos Zigzag, Armchair e Chiral. Todos são formados a partir da união de um átomo de carbono, representado por “O” na Figura 26, a outro átomo de carbono da estrutura. Se o carbono “O” é unido a um átomo “●” qualquer, obtém-se um nanotubo do tipo Zigzag; se for unido a um átomo “O”, obtém-se o nanotubo do tipo Armchair, e se for unido a um átomo “●”, o nanotubo é do tipo Chiral.

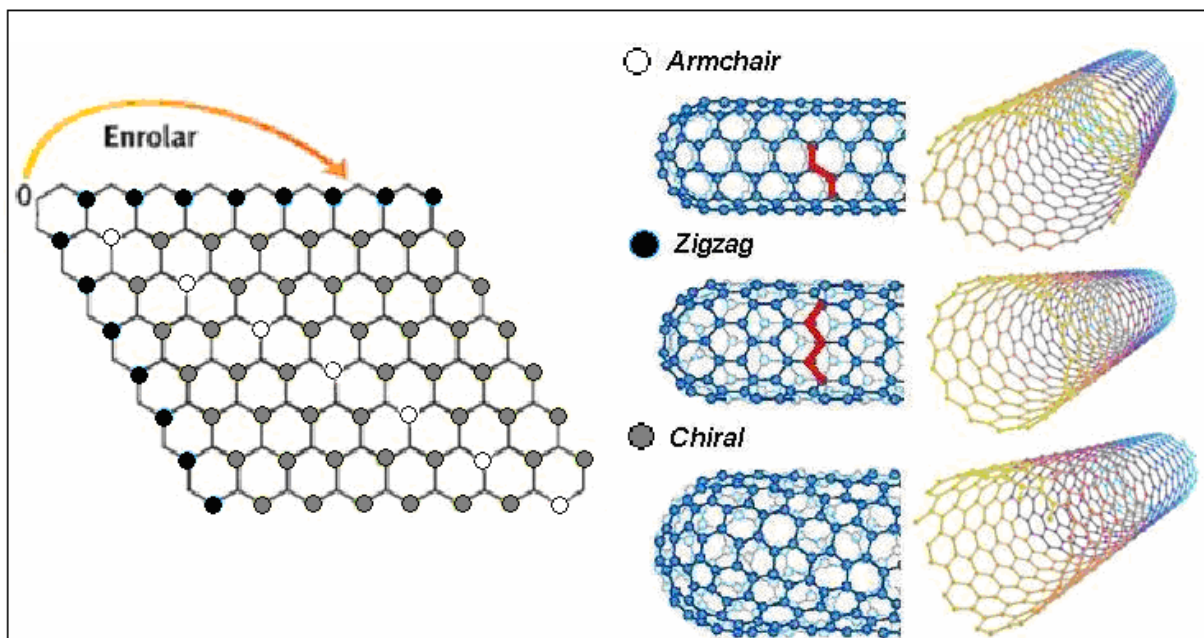


Figura 26 – Representação de Nanotubos de carbono originados do enrolamento do grafeno.

Fonte: MENEZES, 2008, p. 23.

Segundo Larrudé (2007), os nanotubos constituídos por duas ou mais camadas simples de cilindros coaxiais (obtidos enrolando uma folha de grafeno), são

conhecidos como nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NCPMs) (Figura 24). Os NCPMs podem conter tanto tubos quirais quanto aquirais, bem como exibir vários ângulos quirais. Estes podem ser fechados nos seus extremos com “hemisférios” de fulerenos, que em geral, apresentam defeitos, devido à presença de pentágonos e hexágonos. A distância de separação entre as camadas é da ordem de 3,4 Å, cerca de 3-5 % maior que o espaçamento entre as camadas do grafite que é de aproximadamente 3,35 Å. O comprimento dos NCPMs varia desde décimos de nanômetros até vários micrômetros, e o diâmetro exterior varia desde um valor tão pequeno como 2 nm até mais de 100 nm. Na maioria dos casos, a relação comprimento/diâmetro atinge valores entre 100 e 1000 nm e, portanto, podem ser considerados como sistemas unidimensionais.

4.2 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

Os NCPSs têm propriedades eletrônicas excepcionais, pois possuem o poder de transportar corrente elétrica. Podem apresentar condutividade metálica, semicondutora ou até supercondutora (a baixas temperaturas), o que está de acordo com as características estruturais dos nanotubos e, portanto são considerados importantes na área tecnológica, em especial para aplicações em dispositivos eletrônicos (BERGOLI, 2009).

As propriedades elétricas dos nanotubos de carbono dependem do seu diâmetro e da sua helicidade (quiralidade), o que os tornam tão visados para aplicações em dispositivos elétricos (FAGAN, 2006).

Com os NCPMs, a situação é bem mais complexa, uma vez que em cada nanotubo, a monocamada que o compõe pode ser “enrolada” de uma maneira diferente, alternando-se aí nanotubos metálicos e semicondutores (DROPPA-JUNIOR, 2004).

4.3 PROPRIEDADES QUÍMICAS E DE SUPERFÍCIE

Raios pequenos, superfícies grandes e hibridização $\sigma - \pi$ fazem os nanotubos de carbono muito atrativos em aplicações químicas e biológicas devido à sua forte suscetibilidade para interações químicas ou de vizinhança (MENEZES, 2008).

Os nanotubos de carbono são hidrofóbicos e não apresentam comportamento solúvel para solventes mais aquosos, mas de acordo com Menezes (2008) é sabido que vários solventes orgânicos e vários óxidos podem solubilizar os nanotubos. Os mesmos contêm capilaridade; e, portanto, há a possibilidade de agentes solubilizantes serem inseridos dentro deles através da pressão capilar.

O mesmo autor ressalta que há uma grande variedade de compostos de carbono com reatividades diferentes. Duas fontes principais de reatividade nos NCPSs são a curvatura da geometria e o desemparelhamento dos orbitais π . A curvatura na extremidade do tubo conduz a uma modificação dos orbitais moleculares dos átomos de carbono e a um deslocamento da densidade eletrônica para a parte externa do tubo, correspondendo a uma reatividade realçada na superfície exterior. As pontas são as partes mais reativas dos nanotubos porque são os lugares onde as tensões mais elevadas são encontradas e onde os átomos de carbono têm o caráter próximo à sp^3 . Nanotubos de pontas fechadas têm as pontas ainda mais reativas. A maioria dos fulerenos é mais reativa que os nanotubos devido à curvatura (MENEZES, 2008).

Menezes (2008) afirma que comportamentos de adsorção molecular e transferência de carga podem ser esperados dos nanotubos. Alguns elementos que têm tendência de se ligar aos átomos de carbono (por exemplo, oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e halogênios) introduzem funcionalidades que mudam a química de superfície dos carbonos resultantes, em particular sua solubilidade e comportamento de adsorção e assim, suas aplicações.

A funcionalização de nanotubos de carbono através de suas paredes, suas pontas ou por encapsulamento tem sido vista como uma forma de utilização potencial dos nanotubos na nanotecnologia. Há muitas razões para desejarmos ligar moléculas às paredes dos nanotubos. Essas moléculas quimicamente ligadas aos nanotubos podem ser usadas de forma a facilitar a interação dos nanotubos com moléculas orgânicas biológicas, com outros grupos químicos como fármacos ou moléculas tóxicas e até mesmo organismos como vírus e bactérias tornando-os poderosos nanosensores (FAGAN, 2006).

Fagan (2006) afirma que os nanotubos funcionalizados podem ter propriedades eletrônicas e mecânicas que são substancialmente diferentes dos nanotubos não funcionalizados, eles podem ser usados de forma a potencializar a ação como sensores químicos, ou como dispositivos eletrônicos e mecânicos de

escala nanométrica devido a sua grande resistência e flexibilidade mecânica. O desenvolvimento de sensores utilizando nanotubos de carbono funcionalizados vem chamando grande atenção, havendo uma expectativa de ser uma das áreas onde a nanotecnologia causará maior impacto. O desafio é encontrar um caminho, quimicamente seguro e factível para alterar os nanotubos de carbono, assim como o grafite, que são razoavelmente não reativos.

O mesmo autor ressalta que experimentos relacionados com funcionalização de nanotubos iniciaram-se com alta adsorção de flúor em NCPs e substituição de NCPs fluorados em solução. Também tem sido intensamente investigado, tanto teoricamente como experimentalmente, a funcionalização direta de nanotubos de carbono através de suas paredes com a adsorção de átomos ou moléculas diretamente, através de dopagens substitucionais dos tubos, por meio de deformações estruturais ou ainda por adsorção de grupos químicos como o COOH. Na maioria destes casos, as propriedades eletrônicas e conseqüentemente a reatividade química são alteradas em função da funcionalização (FAGAN, 2006).

Menezes (2008) afirma que se baseando na reatividade dos nanotubos, as reações de funcionalização química podem ser divididas em dois grupos principais: adsorção química ou física. E, que existem muitas estratégias químicas de modificar os nanotubos de carbono, porém, todas elas necessitam o uso de sistemas com alta reatividade.

4.4 SÍNTESE

Ao contrário dos fulerenos que podem ser encontrados na poeira interestelar ainda que em minúsculas quantidades, os nanotubos não ocorrem naturalmente. Droppa-Junior (2004) ressalta que para se aumentar a quantidade de nanotubos produzida, somente muito estudo e pesquisa podem fazer com que novos métodos de produção sejam desenvolvidos e tenham sua eficiência aumentada. No entanto, apesar da corrida desencadeada logo após sua descoberta, ainda hoje há muita pesquisa em torno de métodos mais eficientes de produção em escala industrial. Apesar de já haver empresas que produzem nanotubos de carbono de alta pureza para venda, esse material ainda é muito caro, tornando as tecnologias com base em nanotubos pouco competitivas.

Os métodos de preparação mais utilizados na obtenção de nanotubos de carbono são: descarga por arco, ablação por laser e deposição química de vapor. Métodos de descarga por arco e ablação por laser são baseados na condensação de átomos de carbono gerados pela evaporação (sublimação) de carbono a partir de um precursor sólido, geralmente grafite (grafeno) de alta pureza. A temperatura de evaporação envolvida em tais processos aproxima-se da temperatura de fusão do grafite, de 3000 a 4000 °C. O método de deposição química de vapor se baseia na decomposição de gases (ou vapores) precursores contendo átomos de carbono, geralmente, um hidrocarboneto, sobre um metal catalisador. A decomposição, geralmente, é realizada em temperaturas abaixo de 1000 °C (FERREIRA, 2003).

4.5 APLICAÇÕES

Os nanotubos de carbono apresentam uma grande variedade de aplicações, tais como: nanosondas em microscopia de varredura, microeletrodos em reações bioeletroquímicas, trilhas condutoras em nanotransistores, nanobalança baseada num NCPM, limitadores ópticos de NCPs, dispositivos nanoeletrônicos (diodos, transistores, comutadores, heterojunções) a partir de NCPs e de NCPMs, pontas para a sonda de microscópio de força atômica e como fonte de elétrons num microscópio eletrônico de transmissão, a partir de NCPMs, filtros e fibras ópticas a partir de NCPs e NCPMs dopados com Nitrogênio e Boro e, recentemente como fibras para a elaboração de “músculos” artificiais, entre outras aplicações (ROMERO, 2002).

De um ponto de vista de aplicações diretas, os NTC poderiam ser ainda usados como peneira molecular, como material para armazenamento de hidrogênio, como aditivos para materiais poliméricos e como suporte em processos catalíticos. É na sua utilização como suporte em catalisadores que nos últimos anos, pesquisas relacionadas aos NTC têm mostrado que esses materiais apresentam comportamentos diferenciados e não usuais na área de catálise, quando comparados com os materiais clássicos (LARRUDÉ, 2007).

Segundo Fagan (2006), algumas aplicações de nanotubos funcionalizados, são baseadas no seu uso como sensores biológicos implantáveis no corpo humano para o monitoramento contínuo dos níveis de glicose. O biosensor explora a propriedade de fluorescência dos nanotubos, eles são recobertos com uma molécula

que reage com a glicose e encapsulados em tubos de vidro. O vidro tem uma capilaridade tal que permite a entrada da glicose e evita o contato com células do corpo. A potência do brilho do sensor, iluminado por laser infravermelho, é diretamente relacionado com a concentração de glicose nos tecidos (Figura 27).

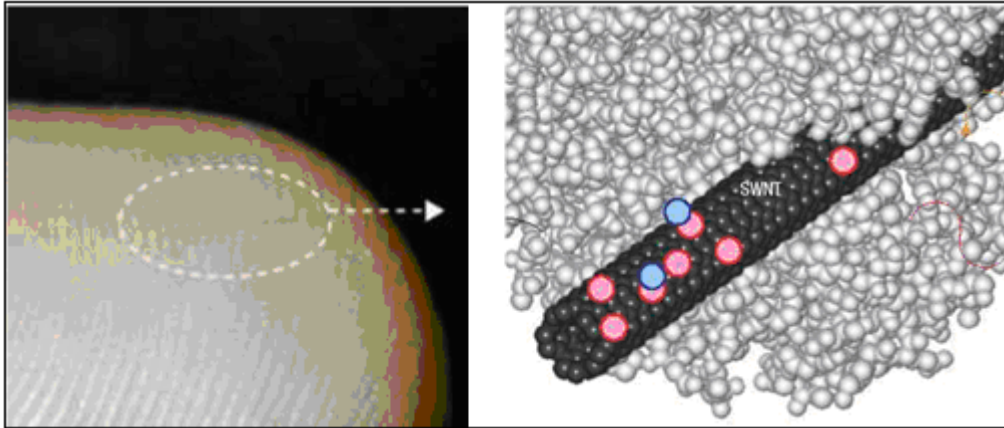


Figura 27 – Sensor biológico monitora níveis de glicose.
Fonte: FAGAN, 2006, p. 24.

5 PROJEÇÕES FUTURAS: FULERENOS E NANOTUBOS

De fato, a descoberta dos fulerenos veio revolucionar a compreensão da química do carbono. O interesse que os fulerenos e seus derivados despertaram e continuam despertando não só nos químicos, mas também nos físicos e nos cientistas de materiais, é bem evidente no número de livros que sobre eles se escrevem, nas revistas que lhes são inteiramente dedicadas e nos inúmeros artigos publicados nas melhores revistas de várias áreas científicas (DIAS, 2000).

Embora as aplicações dos fulerenos e nanotubos estejam ainda na etapa inicial, mostrando propriedades excepcionais, claramente conduzirão à descoberta inevitável de uma ampla faixa de novos materiais. Romero (2002) afirma que hoje temos um novo mundo da química orgânica de anéis. Existe um potencial óbvio em medicina, polímeros, materiais que cobrem superfícies, catálise e, em particular significado, os compostos intercalados. Existem muitas perspectivas em relação a novos materiais como adsorventes, lubrificantes e materiais de construção. Novos combustíveis serão produzidos com baixo teor de enxofre e hidrogênio, e os métodos atuais de combustão serão modificados.

De acordo com Menezes (2008) as características únicas dos nanotubos de carbono têm encontrado um grande número de aplicações em diversas áreas de atividade humana, tais como medicina, farmacologia, eletrônica, computação, spintrônica, fotônica, óptica, robótica, indústria química, petroquímica e meio ambiente. Fagan (2006) afirma que não há dúvida entre a comunidade científica que os nanotubos de carbono têm presença garantida nestas aplicações. A funcionalização de nanotubos certamente se constituirá um campo fecundo de pesquisas e aplicações tecnológicas. Há um vasto campo inexplorado a ser descoberto, investigado e criado.

O potencial das aplicações dos fulerenos e dos nanotubos de carbono é muito amplo. Fagan (2006) destaca em trabalho que as pesquisas que são realizadas hoje nos permitem supor que essa tecnologia afetará drasticamente o modo como vivemos e vemos o mundo, gerando grandes oportunidades e desafios para o futuro.

O mesmo autor ressalta que existem grandes desafios ainda a serem vencidos. O crescimento controlado de nanotubos com diâmetro e helicidade desejadas é um deles. Existe também o alto custo dos nanotubos de carbono de boa qualidade. Muitos esforços, inclusive no Brasil, têm sido feitos para produzir

nanotubos de alta qualidade para serem usados em experimentos e futuramente em aplicações de grande escala. O uso de nanotubos em escala industrial em curto prazo também é um desafio, pois existe toda uma tecnologia a ser substituída e isto geraria um alto custo. Além destes desafios a serem vencidos, outro problema se encontra nas áreas biomédicas: a biocompatibilidade, pois para os nanotubos serem usados com sucesso para implantes, biosensores, veiculação de drogas e vacinas é necessário conhecer sua compatibilidade biológica

Entretanto, mesmo em meio a grandes desafios, é de conformidade geral entre pesquisadores teóricos e experimentais que as pesquisas estão apenas começando a se desenvolverem e que muitos estudos ainda devem ser realizados até observarmos a sua aplicação direta no nosso dia-a-dia, afirma Fagan (2006).

Por isso tudo, como afirma Rocha-Filho (2006) “especula-se que os nanotubos poderão deixar para trás as bolas moleculares na corrida rumo ao mercado tecnológico”. De tão otimistas os químicos até sonham em realizar reações químicas dentro de nanotubos, numa escala em que as regras do jogo poderão ser outras.

6 CONCLUSÃO

Após o desenvolvimento desta pesquisa pode-se concluir que os fulerenos e nanotubos de carbono são uns dos materiais mais importantes sintetizados nos últimos anos. Tal consideração se deve às propriedades eletrônicas e mecânicas, advindas da soma da natureza Química (constituídos por átomos de carbono) e da natureza estrutural (ligações sp^2) levando tais compostos a apresentarem características únicas. Logo, toda esta diversidade de propriedades e conseqüentemente de aplicações estão relacionadas à capacidade do átomo de carbono de se apresentar em diferentes estados eletrônicos ao formar ligações químicas.

Pelos resultados desta pesquisa teórica, se pode dizer que houve uma melhor compreensão da Química destas substâncias tão promissoras para o mercado tecnológico, assim, mostrando a importância e o que ainda vão proporcionar para o dia-a-dia do ser humano.

Por outro lado nem tudo são “flores”. Em que pese à variedade de aplicações já demonstradas e o enorme potencial a ser instrumentalizado, existem igualmente grandes desafios a serem enfrentados e diversos problemas não resolvidos. Nada disso, no entanto, altera a crença generalizada da comunidade científica de que, potencialmente, fulerenos, nanotubos e seus derivados constituem uma das mais brilhantes promessas do mercado tecnológico e devem representar uma ponte fundamental entre propriedades do mundo molecular e o mundo macroscópico.

Em suma, o presente trabalho explicou de maneira teórica o histórico, propriedades, aplicações, projeções e perspectivas futuras dos fulerenos e nanotubos de carbono, concretizando os objetivos.

REFERÊNCIAS

- AMADOR, C. H. S. **Sistemas de fulereno C₆₀ dopados com átomos covalentes e metais de transição**: uma investigação computacional. 2006. Disponível em: <http://cbpfindex.cbpf.br/publication_pdfs/Disserta%C3%A7%C3%A3o%20C%C3%A1ssio.2008_01_16_19_19_24.pdf>. Acesso em: 26 jun. 2009.
- BERGOLI, R. S. **Nanotubos de carbono interagindo com selênio**: uma simulação de primeiros princípios. 2009. Disponível em: <<http://www.ufsm.br/pgfisica/alunos/renata.pdf>>. Acesso em: 26 jun. 2009.
- BROWN, T. L. et al. **Química**: a ciência central. Tradução de Robson Matos. 9. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.
- BRUICE, P. Y. **Química Orgânica**. 4. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006. v. 2.
- CAMARGO-JUNIOR, S. S. **Nanotecnologia e materiais à base de carbono**. 2009. Disponível em: <http://www.metalmat.ufrj.br/seminarios/Seminario_Metalmat_Nano_Carbono_2009.pdf>. Acesso em: 10 set. 2009.
- CUNHA, J. **Química**: fatores que alteram o ΔH e o estado padrão. 2008. Disponível em: <<http://www.portalimpacto.com.br/docs/00000JairoCunhaVestAula20FatoresqueAlteramoDeltaH.pdf>>. Acesso em: 10 set. 2009.
- DIAS, A. R. **C₆₀ e a sua Química**: um exemplo transversal aos vários tópicos da ligação química. 2007. Disponível em: <http://www.spq.pt/boletim/docs/boletimSPQ_106_031_09.pdf>. Acesso em: 10 set. 2009.
- DROPPA-JUNIOR, R. **Síntese e caracterização de Nanotubos e Fulerenos nitrogenados gerados por arco elétrico**. 2004. Disponível em: <<http://webbif.ifi.unicamp.br/tesesOnline/teses/IF431.pdf>>. Acesso em: 10 ago. 2009.
- FAGAN, S. B. **Funcionalização de Nanotubos de Carbono**. 2006. Disponível em: <<http://www.fisica.ufc.br/solange/def-tese.pdf>>. Acesso em: 11 ago. 2009.
- FERNANDES, F. M. **Síntese de nanotubos de carbono orientados e aplicação na produção de pontas de AFM**. 2008. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/43/43134/tde-18112008-143638/>>. Acesso em: 11 ago. 2009.
- FERREIRA, O. P. **Nanotubos de carbono**: preparação e caracterização. 2003. Disponível em: <http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_monografias_odair_nanotubos_carbono.pdf>. Acessado em: 13 ago. 2009.

HERBST, M. H. **Estudos estruturais e eletrônicos do Fulereo [60] e de compostos Platina – Fulereo [60]**. 2001. Disponível em: <<http://biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/vtIs000227313.pdf>>. Acesso em: 10 ago. 2009.

_____. **Nanotecnologia: O que é?** 2003. Disponível em: <<http://cienciahoje.uol.com.br/view/1937>>. Acesso em: 10 set. 2009.

LARRUDÉ, D. R. G. **Nanotubos de carbono decorados com partículas de Cobalto**. 2007. Disponível em: <http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0521262_07_pretextual.pdf>. Acessado em: 13 ago. 2009.

MARTIN, F. **Fulerenos y nanotubos**. 2008. Disponível em: <<http://www.uam.es/departamentos/ciencias/quimica/cristina/TAQF.pdf>>. Acessado em: 13 ago. 2009.

MEDEIROS, M. A. **Fulerenos**. 2004. Disponível em: <<http://www.quiprocura.net/fulerenos.htm>>. Acesso em: 26 jun. 2009.

MENEZES, V. M. **Nanotubos de Carbono interagindo com Vitaminas B3 e C: um estudo de primeiros princípios**. 2008. Disponível em: <<http://www.ufsm.br/pgfisica/alunos/vivian.pdf>> Acesso em: 10 set. 2009.

REGER, D. et al. **Química: princípios e aplicações**. Tradução de Antônio Pires de Matos. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1997.

ROCHA-FILHO, R. C. Os Fulerenos e sua espantosa geometria molecular. In: MORTIMER, E. F. (Org.). **Coleção explorando o ensino**. Brasília: Ministério da Educação, 2006.

ROMERO, J. G. V. **Síntese de Fulerenos (C₆₀ e C₇₀) e Nanotubos de Carbono de Parede Simples por Pirólise em Plasma de Hélio, e sua Caracterização por Espectroscopia IV, UVVis, DRX, Adsorção de Gases, Espectroscopia Raman, MEV e MET**. 2002. Disponível em: <<http://webbif.ifi.unicamp.br/tesesOnline/teses/IF1316.pdf>>. Acesso em: 10 ago. 2009.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução de Marco Grassi. São Paulo: Cengage Learning, 2008.

SOUSA, J. J. **Nano osciladores formados por Fulerenos e Nanotubos: uma investigação teórica**. 2006. Disponível em: <<http://www.pgif.ufba.br/disser/Textos/Jaime-Sousa.pdf>>. Acesso em: 21 jul. 2009.

VENÂNCIO, V. S. **Caracterização de filmes de carbono do tipo diamante para aplicações biomédicas**. 2005. Disponível em: <http://teses.ufrj.br/COPPE_M/VaniaDaSilvaVenancio.pdf>. Acesso em: 10 ago. 2009.