

CIÊNCIA E TECNOLOGIA

FULLERENO, C₆₀, BUCKYBOLA e +TEAMGEIST 2006*

Aïda Espinola, Ph.D. e Paulo Paschoal Borges, D.Sc. [Ⓢ]

A química é uma ciência madura; mas, acontecimentos extraordinários mostram que nem tudo já está compreendido. Assim, foi no princípio dos anos '90, quando, nos laboratórios de Richard Smalley^{1,2,3,4}, em Rice University, ocorreu, acidentalmente, a maior descoberta química do Sec. XX, preparando, pela primeira vez, em forma estável, o C₆₀, a molécula mais simétrica possível, em três dimensões, por vaporização de grafita, com calor de um pulso de laser; gerou-se um plasma de átomos de carbono, e condensou-se uma molécula perfeitamente esférica, como uma bola de futebol oca, formada por 60 átomos de carbono, que eles designaram fullereno, considerando a semelhança com a cúpula com 83 m de altura e 66 m de diâmetro, envolvente do Pavilhão dos Estados Unidos, na Exposição Internacional de Montreal, de 1967, de autoria do arquiteto R. Buckminster Fuller⁵

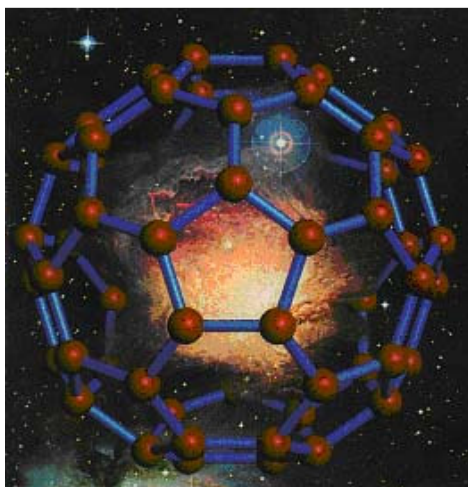


Figura 1. Simulação da geração do C₆₀.
Ao fundo, o pulso de laser,
conforme figura da capa do
livro de Baggott⁶.

* Inclui Palestra, em 07/11/1996, no Laboratório de Materiais Nucleares, Instituto de Projetos Especiais, Ministério do Exército, Rio de Janeiro, Brasil.

[Ⓢ] Aïda Espinola, Engenheira Química, Ph.D. em Química, Professora Titular UFRJ, Pesquisadora Emérita do CNPq, Orientadora da tese de D.Sc./COPPE/UFRJ (1999), do Co-autor P.P. Borges (INMETRO), com tema de carbonos porosos tridimensionais de carbono vítreo.

^{1,2,3,4} - CURL, R. F. & SMALLEY, R. E., "Probing C₆₀", *Science* **242** (4881) 1017- 1022 (1988);
- SMALLEY, Richard E., "Great Balls of Carbon, the Story of the Buckminsterfullerene", *The Sciences* (N.York) **31**, 22-30 (March-April 1991); - *ibid*, "Self-Assembly of the Fullerenes", *Acc. Chem. Res.* **25**, 98-105 (1992).
- CURL, Robert, F. & SMALLEY, Richard E., "Fullerenes", *Scientific American*, 32-41 (Out. 1991);
- *ibid*, **265**, 54-63 (1991).

⁵ FULLER, R. B., "Inventions – The Patented Works of Buckminster Fuller", St. Martin's Press, N. York, 1983.

⁶ BAGGOTT, Jim, "Perfect Symmetry. The Accidental Discovery of Buckminsterfullerene", Oxford University Press, Oxford, UK, 1994.

Com esta descoberta, o carbono passou a ter três formas alótropas: a grafita (sp^2), o diamante (sp^3) e a fullerita. Na grafita, cada átomo C liga-se a três vizinhos, por combinação de 2 ligações simples e 1 dupla (sp^2), formando folhas planas, de hexágonos, parecendo um gradeamento de galinheiro, com espaçamento de 0,335 nm. No diamante, cada átomo de C fica ligado a 4 outros, em arranjo tetraédrico (sp^3), proporcionando considerável resistência e dureza. No fullereno, os pentágonos proporcionam a curvatura, e, na proporção de 12 pentágonos: 20 hexágonos, a simetria perfeita da bola de futebol.

EVOLUÇÃO DA PESQUISA E ABERTURA DE UM CAMPO DA NANOTECNOLOGIA

As primeiras sugestões da molécula C_{60} datam de 1960, por Osawa⁷, que, em 1993, divulgou, uma retrospectiva da evolução da estrutura da bola do futebol, para o C_{60} , em co-autoria com Kroto, Fowler e Wasserman. A primeira revisão sobre agregados de carbono data de 1967, deve-se a Palmer & Shelef⁸, a Bochwar & Gal'pern⁹ e a Stankevich¹⁰, que fizeram os cálculos de Hückel, na Rússia, dez anos antes dos trabalhos de Smalley e colaboradores. Decorreram cerca de 15 anos até a confirmação da estabilidade do C_{60} por sinal de espectrometria de massas, em 1985, e mais cinco anos de trabalhos teóricos e práticos.

A descrição cronológica da descoberta do C_{60} consta em Baggott⁶.

A grafita foi posta, pela primeira vez, na sexta-feira, 23 de agosto de 1985, no AP2, no laboratório de Smalley, de Rice University, orientador de pesquisa exigente de detalhes, com seus estudantes Jim Heath, Sean O'Brien, que iniciavam seu segundo ano de doutorado, e duas jovens chinesas, Yuan Liu e Quinling Zhang.

O esquema do gerador projetado por Smalley, e de uma fábrica de fullereno para produzir quantidades macroscópicas de fullereno constam de Curl & Smalley³.

Ocorreria fullereno natural? O fullereno (C_{60} a C_{400}) já havia sido identificado nos meteoritos Allende e no Murchison, tendo, o primeiro, caído no México, há três décadas. O geoquímico orgânico Luann Becker e seus colegas da NASA, Theodore E. Bunch e Louis J. Allemandola, descobriram moléculas de fullereno com 4 bilhões de anos de idade. Identificaram o C_{60} e outros, e relacionaram-nos à origem da vida. Os fullerenos mais elevados, parecem ser os principais extraterrestres.

Harry Kroto, da Univ. of Sussex, Brighton, UK, convidado, por R. F. Curl, a participar dos experimentos, chegou em 29 de agosto, juntando-se ao grupo formado por Richard E. Smalley, Robert E. Curl, James R. Heath e S.C. O'Brien. Logo fez um

⁷ - OSAWA, E., *Kagaku* (Kioto), **25**, 854-863 (1970); - *ibid*, *Chem. Abstr.* **74**, 75698 v (1971);

- OSAWA, E., KROTO, H. W., FOWLER, P. W. & WASSERMAN, E., "The Evolution of the Football Structure for the C_{60} Molecule: A Retrospective [and Discussion], *Philosophical Transactions: Physical Sciences and Engineering*, **343** (1667) (1993), A Postbuckminsterfullerene View of the Chemistry, Physics and Astrophysics of Carbon (April 15, 1993), pg. 1-8.

⁸ PALMER, H. & SHELEF, M. "Chemistry and Physics of Carbon", Walter J. R. Jr., Edit., Marcel Dekker, N. York, 1967, Vol. 4, pp. 85-135.

⁹ BOCHWAR, D. A. & GAL'PERN, E. G., *Proc. Acad. Sci. URSS*, **209**, 610-612 (1973).

¹⁰ STANKEVICH, I. V., NIKEROVIC, M. V. & BOCHWAR, D. A., *Russian Chemical Reviews* **53**, 640-655 (1984).

seminário informal, sobre o que conhecia a respeito de carbono, o papel de moléculas de carbono nas estrelas vermelhas gigantes, moléculas interestelares, cianopoliinos, bandas interestelares difusas, estrelas e fuligem¹¹. E, logo vieram a publicar juntos.¹²

Krätschmer, Fostiropoulos & Huffman¹³, físicos, respectivamente do Max Plank Institute für Kernphysik, Heidelberg, Alemanha, e da Univ. of Arizona, Tucson, em 1990, prepararam também o fullereno, modificando a técnica para uma mais simples, com um arco elétrico entre dois eletrodos de grafita, à pressão de várias centenas de torr, e temperatura de *ca.* 1300 K, em atmosfera de hélio. Resultou uma mistura de C₆₀ e C₇₀. Seus resultados foram divulgados, em 1990, em uma conferência, em Konstanz, Alemanha. O equipamento, cuja descrição consta na pág. 371 de Pierson¹⁴, consistia em uma central cilíndrica, de grande porte, em aço, montada sobre uma bomba de vácuo, a qual, com uma granada de neodímio-ítrio-alumínio (Nd:YAG), irradiando, para fora, luz de laser, fornecia pulsos intensos de infravermelho e visível; e um laser Lumonics, produtor de radiação de ultravioleta, invisível. Por espelhos, esses lasers eram combinados em um eixo ótico.

A evidência de que o AP2 produzia predominantemente C₆₀ + C₇₀ requeria um método de separação, que foi publicado por Kroto e colab.¹⁵, logo após a divulgação da síntese por Krätschmer.

A idéia da introdução dos defeitos de hexágonos para criar a molécula oca de grafita proveio dos esqueletos de *radiolárias*, protozoários microscópicos, com esqueletos silíceos, predominantemente compostas de hexágonos, evocando cúpulas geodésicas, pelo naturalista britânico Thompson D'Aracy, cujo livro foi republicado em alemão, em 1983¹⁶.

Kroto e Smalley, que, independentemente, tinham visitado a Exposição Internacional de Montreal de 1967, haviam ficado impressionados com a cúpula geodésica projetada por Buckminster Fuller, gigantesca, e estabilizada pela correta distribuição de hexágonos e pentágonos. Smalley, após várias tentativas de montagem manual de um poliedro similar, chegou ao modelo do C₆₀, perfeitamente simétrico, todo de carbono, assemelhado a uma bola de futebol moderna: tipicamente, uma gaiola de 60 ou mais átomos de C, cada átomo de C ocupando a posição no vértice de um poliedro com 12 faces de pentágonos e 20 hexágonos, ficando, cada pentágono circundado por cinco hexágonos, o C₆₀, designado buckminsterfullereno, ou buckybola.

¹¹ - KROTO, Harry W., "Space, Stars, C₆₀ and Soot", *Science* **242**, 1139-1145 (25 Nov. 1988);
- *ibid.*, "C₆₀: Buckminsterfullerene, The Celestial Sphere that Fell on Earth", *Angewandte Chemie* **31**, 111-128 (1992).

¹² KROTO, Harold W., HEATH, J. R., O'BRIEN, S.C., CURL, R. F. & SMALLEY, R. E., "C₆₀, Buckminster Fullerene", *Nature* **318**, 162-163 (1985).

¹³ KRÄTSCHMER, Wolfgang, LAMB, L. D., FOSTIROPOULOS, K. & HUFFMAN, D. R., "Solid C₆₀: a New Form of Carbon", *Nature* **347**, 354-358 (1990); - *ibid.*, "The Infrared and Ultraviolet Absorption Spectra of Laboratory-produced Carbon Dust: Evidence for the Presence of C₆₀ Molecule", *Chem. Phys. Lett.* **170**, 167-170 (1990).

¹⁴ PIERSON, Hugh O., "Handbook of Carbon, Diamond and Fullerenes", Noyes Publ., Park Ridge, New Jersey, USA, 1993.

¹⁵ TAYLOR, Roger, HARE, Jonathan P., ABOUL-SADA, Ala'a k. & KROTO, Harold W., "Separation and Characterization of Fullerenes C₆₀ and C₇₀: The Third Form of Carbon", *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 1423-1425 (1990).

¹⁶ D'ARCY, Thompson, "On Growth and Form" (1917); - "Über Wachstum und Form", Suhrkampff Frankfurt, 1983.

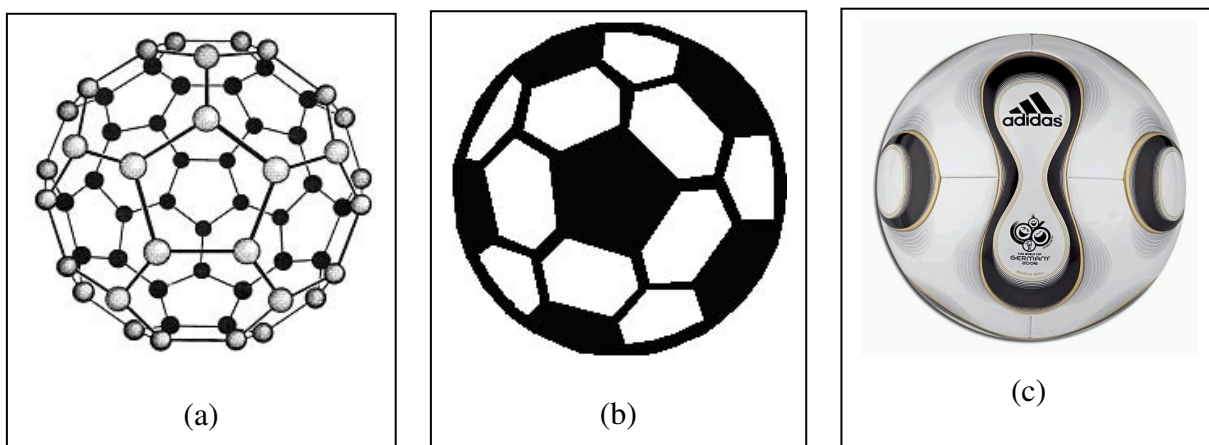


Figura 2. a) Molécula do Buckminsterfullereno, C_{60} : icosaedro truncado, de 32 faces, com 12 pentágonos e 20 hexágonos²⁰.
 Diâmetro calculado: $0,710 \pm 0,007$ nm, ou 7 \AA^{21-22} .
 Comprimentos das ligações atômicas²³: $0,145 \pm 0,0015$ nm (anéis de 5 átomos)
 $0,140 \pm 0,0015$ nm (anéis de 6 átomos)

b) Bola de Futebol (Buckybola)
 c) + Teamgeist Alemanha, 2006

Igualmente importante foi a abertura da possibilidade de se adicionarem átomos na parte externa; mas há um único local para átomos no seu interior; e, com este íon captado, modificarem-se propriedades do fullereno, químicas, eletrônicas e magnéticas. Adicionalmente, a oportunidade do desenvolvimento de uma técnica para a produção, em relativamente larga escala.

EXPLOSÃO DA ATIVIDADE DE PESQUISA E DE PUBLICAÇÕES SOBRE FULLERENO

A confirmação da nova forma do carbono levou cinco anos.

Na última década de 1990, a divulgação da descoberta do C_{60} motivou uma explosão de pesquisa na química e na física, enumerada no *Science Watch*²¹

1990 (final) Publicações teóricas e experimentais: 50.

1991 (final) Fullerenos constituem 9 das 10 mais freqüentes citações.

1992 (final) Todas 10.

²⁰ KROTO, Harry W., ALLAF, A. Wahab & BALM, Simon P., " C_{60} : Buckminster Fullerene", *Chem. Rev.* **91**, 1213-1235 (1991).

²¹⁻²² NUÑEZ-REGUEIRO, Manuel, "Les Fullerenes, des Molecules Fabuleuses", *La Recherche*, **23**, (244) 762-764 (Junho 1992);

- *ibid*, "Fullerenos. A nova Fronteira do Carbono", *Ciência-Hoje*, **15**, 15-24 (Jan.,Fev. (1993), originalmente publicado em *Ciencia-Hoy*, Vol. 4, n. 20. Trad. Maria. Ignez Duque Estrada.

²³ JOHNSON, R. D., BETHUNE, D. S. & YANNOMOTO, C. S., *Acc. Chem. Res.* **25**, 169-175 (1992).

²¹ *Science Watch*: www.sciencewatch.com

- 1993 Publicações: 3000. No princípio do ano, número de registros de pedidos de patentes no US Patent Office maior do que todos os outros assuntos combinados.
- 1994 10 publicações/dia sobre a ciência e a tecnologia dos fullerenos.
- 2006 Consulta à Internet, via Google, excede 1.000.000 de publicações. “Data base” na Internet BIBLIO²².

No Japão, a Japan Chem. Soc. chegou a realizar dois simpósios/ano sobre fullereno. A química e a física dos fullerenos continua a ser objeto de publicações numerosas^{23 - 26}. Durante os anos de 1990, ocorreram diversos estudos interessantes da vaporização a laser com alvo de uma variedade de materiais carbonáceos, ao invés do carbono puro. E características dos três alótropos de carbono já constituem objeto de livro por Pierson¹⁴.

Depois de 1990, foi objeto de meios populares, como questionários em TV. Contam-se até debates políticos: no Reino Unido, uma notícia da House of Lords, na tarde de 10 de dezembro de 1991 (Official Report Fifth Series Parliament – Debates – Hansard, House of Lords (1991): Lord Errol of Hale, engenheiro e membro do House of Lords Selected Committee on Science and Technology, perguntou ao Governo de Sua Majestade: “Que iniciativas estão sendo tomadas para encorajar o uso do buckminsterfullerene na ciência e indústria?”

Em 1993, conforme Baum²⁷, os usos comerciais dos fullerenos e seus derivados ainda estava lento. Mas, a produção dessas nanopartículas já atingira escala macroscópica, de toneladas/ano.

No Japão, desde 2002, a Mitsubishi Chemical Corp., localizada em Kitakyushi, tem instalação que permite produzir fullereno na ordem de 400 kg/ano; e a Frontier Carbon Corp. já começaria a produção²⁸

FULLERENOS, FULLERENOS DOPADOS COM METAIS (METALO-FULLERENOS); e FULLERENOS DOPADOS COM NÃO-METAIS

Metalofullerenos Endoédricos e Exoédricos

O primeiro metal-fullereno foi o Pt-C₆₀. São conhecidos o C₆₀, C₇₀, C₂₄₀, C₉₆₀; por exemplo, o C@C₂₄₀@C₅₄₀. Seguiram-se sínteses de compostos de rutênio, paládio e níquel; o irídio-C₆₀, o ródio-C₆₀ e o ródio-C₇₀. Em 1998, ocorreu a primeira inclusão de fragmento

²² www.buckysol/lrsm.upenn.edu

^{23 - 26} - KROTO, H. W. , “C₆₀ , Fullerenes, Giant Fullerenes and Soot”, *Pure & Appl. Chem.* **62** (3) 407-445 (1990);
 - KROTO, H. W., WALTON, D. R. M., Post-Fullerene Organic Chemistry., *in Chemistry of Three-Dimensional Polycyclic Molecules*, *in* Osawa, E. R. & Yonemitsu, O., Edits., VCH Intern., N. York.
 - HEATH, J. R., O'BRIEN, R. E., CURL, R. F., KROTO, H. W. & SMALLEY, R. E., “Comments “, *Condens. Matter Phys.* **13**, 119-141 (1987).
 - HEATH, J. R., *Spectroscopy* **5**, 36-43 (1990).

²⁷ BAUM, Rudy M., “Commercial Uses of Fullerenes and Derivatives Slow Development”, *C & EN*, **13** (17/maio/1993).

²⁸ Nikkei Weekly, 3 de maio de 2002.

de molécula em uma gaiola de fullereno: a síntese do $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$, por vaporização de bastões de pó de grafita, em atmosfera de nitrogênio, a 300 Torr. No verão de 1991, o grupo de Smalley produziu, em quantidades apreciáveis, de muitos miligramas, o La-fullereno, confirmado por análise de espectro de massas, no FT-IRC.

Uma outra perspectiva é a do átomo no interior da gaiola. Nos fullerenos endoédricos (metalo-fullerenos), caracteristicamente os elétrons são transferidos do átomo do metal para a gaiola do fullereno, ficando, o átomo do metal, localizado fora do centro da gaiola. Yamada, Kobayashi, Nagase e colab.²⁸ propuseram técnica para o controle da posição do átomo encapsulado em fullerenos exoédricos. São de interesse o controle da posição do átomo encapsulado em um fullereno e a purificação de um fullereno metálico endoédrico.

Tornou-se, então, necessária estabelecer uma nomenclatura para distinguir a representação dos fullerenos com metal no interior e no exterior. O simbolismo é com caracteres gregos e seu derivado eslavo, o cirílico (do Sec. IX, com 43 letras), acrescentando subscritos e superscritos. A proposta mais simples foi de Cheschonovsky²⁹: usar o símbolo @ para indicar o encapsulamento, com a designação geral M@C_n , indicando, assim, que o metal está localizado dentro da gaiola de C_n ; esta proposta foi aceita por Chay, Smalley e colab.³⁰

Por exemplo, La@C_{82} . Para o potássio interno e externo, a representação ficaria na forma: $\text{K}_2\text{K@C}_{60}$.

Fullerenos dopados com não-metals

Em 1993, Saunders, *et al.*³¹ provou a existência dos complexos endoédricos de He e de Ne, o He@C_{60} e o Ne@C_{60} , que são formados quando o C_{60} é exposto a esses gases nobres, a pressões de *ca.* 2500 bar e temperaturas de 600° C, por 5 horas; é pouco usual, porque os gases nobres ocorrem como átomos simples.

NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA NANOTUBOS, NANOCORDAS, NANOCAMADAS, NANOPOROS

²⁸ YAMADA, Michio, NAKAHOTO, Tsukasa, WAKAHARA, Takatsugu, TSUCHIYA, Takahiro, MAEDA, Yutaka, AKASAKA, Takeshi, KAKO, Masahiro, YOZA, Kenji, HORN, Ernst, MIZOROGI, Naomi, KOBAYASHI, Kaoru & NAGASE, Shigeru, "Positional Control of Encapsulated Atoms Inside a Fullerene Cage by Exohedral Addition", *J. Am. Chem. Soc.* **127** (42) 14570-14571 (2005).

²⁹ CHESCHONOVSKY, Ori,

³⁰ CHAY, Yan, GUO, Ting, JIN, Changming, HAUFLER, Robert E., CHIBANTE, Z.P., Felipe, FURE, Jan, WANG, Lihong, ALFORD, M. J. & SMALLEY, R. E., "Fullerenes with Metals Inside", *J. Phys. Chem.* **95**, 7564-7568 (1991).

³¹ SAUNDERS, Martin; JIMENEZ-VAZQUEZ, Hugo A.; CROSS, R. James; POREDA, Robert J., "Stable compounds of Helium and Neon: He@C_{60} and Ne@C_{60} ", *Science* (Washington, DC, United States), **259** (5100), 1428-1430 (1993);

- SAUNDERS, Martin, JIMENEZ-VESQUEZ, Hugo A., CROSS, R. James, *et al.*, "Probing the Interior of Fullerenes by ^3He NMR Spectroscopy of Endohedral ^3He a C_{60} and ^3He a C_{70} ", *Nature* **367**, 256-258 (20 Jan. 1994).

A nanotecnologia, já em 1986, estava sendo visada, conforme Drexler³² e Whiteside *et al.*³³.

Os primeiros desses nanotubos cilíndricos ocios por dentro haviam sido divulgados, cerca de seis anos mais tarde, em 1991, por Sumio Iijima³⁴⁻³⁵, do NEC Corp. Fundamental Research Laboratory, em Tsukuba, Japão, que deve ser considerado o descobridor dos nanotubos. Desde 1970, Iijima vinha preparando partículas de carbono grafítico por uma técnica semelhante à de Krätschner & Huffman; em 1991, folhas finas de grafita, como uma tela de arame de galinheiro, enrolada, formando cilindros, tendo sido, as primeiras, de folhas de grafeno enroladas em forma de cilindro, e, dois anos depois, nanotubos de camada única.

O nome nanotubo foi dado para definir os seus diâmetros da ordem de 1 nm, ou seja, 1 milionésimo do milímetro. Com diâmetros muito menores do que o comprimento da onda da luz visível, os nanotubos individuais são invisíveis ao microscópio ótico, requerendo microscópio eletrônico.

Os nanotubos abriram uma nova era do carbono, conforme o descrevem Capaz & Chachan³⁶.

Desde 1995, Richard Smalley passou a dedicar-se à criação de cordas de nanotubos de carbono com paredes de camada única (“single-wall carbon nanotubes”), com diâmetros da ordem de 14 Å, que podem atingir centenas de micrômetros de comprimento, podendo funcionar como filtro para separar moléculas de diversos tamanhos; e nanotubos preenchidos com metais, que podem funcionar como microeletrodos.

³² DREXLER, K. E., “Engines of Creation. The Coming Era of Technology”, Anchor Press, Doubleday, N. York, 1986.

³³ WHITESIDE, G. M., MATHIAS, S.J.P. & SETO, C. I., *Science* **54**, 1312-1319 (1991).

³⁴⁻³⁵ - IJIMA, Sumio, “Helical Microtubes of Graphite Carbon”, *Nature* **354**, 56-58 (1991);

- IJIMA, Sumio & ISHILASHI Toshinari, “Single-shell carbon nanostructures of 1 nm diameter”, *Nature* **363**, 603-605 (1993).

³⁶ CAPAZ, Rodrigo B. & CHACHAN, Helio, “Nanotubos e a Nova Era do Carbono”, *Ciência-Hoje* **33** (198) 30-37 (Out. 2003).

Os nanotubos de carbono têm propriedades diretamente relacionadas a terem parede única ou múltipla concêntrica; também, ao diâmetro e à forma do enrolamento, que determina a condutividade ou semicondutividade.

Smalley e colaboradores^{37 - 38} otimizaram o método desta síntese, conseguindo nanotubos de parede simples e diâmetros altamente uniforme (13,8 Å), com os quais são preparadas cordas que contêm 100-150 nanotubos, estendendo-se por centenas de micrômetros, com resistividade elétrica não inferior a $3,4 \times 10^{-5}$ ohm-cm. Para este estudo dos grandes agregados, eles haviam desenvolvido um aparelho que combinava uma fonte supersônica de feixe, para a vaporização a laser, com um espectrômetro de massas, ciclotron de ressonância iônica com transformada de Fourier (FT-ICR)³⁹.

Nanotubos são tubos cilíndricos, de carbono grafítico, recobertos de hemisférios de fullerenos, com propriedades importantes: são ocos, com diâmetros de nanômetros, e, quando cheios, com uma variedade de materiais – metais e compostos metálicos – apresentam propriedades mecânicas únicas, como flexibilidade, e maior resistência física do que as unicamente de carbono; adicionalmente, propriedades óticas, e eletrônicas de interesse, descritas por Joseph Shinar, Zeev Vally Vardeny, Zakya H Kafafi⁴⁰; a condutividade elétrica, por Ebbesen e colab., e por Smalley e colaboradores.

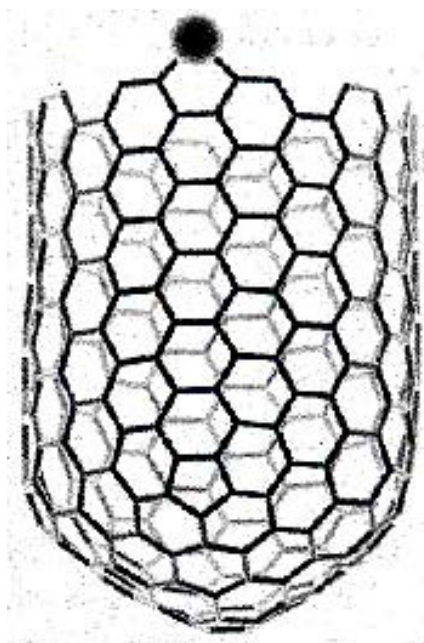


Figura 3. Vista de um nanotubo de parede simples, com um átomo de Ni quimissorvido na extremidade aberta (Ijima³⁴⁻³⁵).

Conforme modelo de Smalley: um átomo de metal garante o crescimento de um nanotubo de carbono de parede única, com diâmetros da ordem de 50 nm, deslocando-se rapidamente na extremidade aberta e garantindo o rearranjo de outras formas de hexágonos.

^{37 - 38} - GUO, T., NICOLAEV, A., THESS, A., COLBERT, D. T. & SMALLEY, R. E., "Catalytic Growth of Single-walled Nanotubes by Laser Vaporization", *Chem. Phys. Lett.* **243**, 49-54 (1995);

- DAI, H., WONG, E. W. & LIEBER, C. M., "Probing Electrical Transport in Nanomaterials: Conductivity of Individual Carbon Nanotubes", *Science* **272**, 523-526 (1996).

³⁹ MARUYAMA, Shigeo, ANDERSON, Lila R. & SMALLEY, Richard E., "Direct Injection Supersonic Cluster Bin Source for FT-ICR Studies of Clusters" *Rev. Sci. Instrum.* **61** 12 3686-3693 (Dez. 1990).

⁴⁰ SHINAR, Joseph, VARDENY, Zeev Vally, KAFAFI, Zakya H., Edits., "Optical and Electronic Properties of Fullerenes and Fullerene-Based Materials", Marcel Dekker, ISBN: 0824782577.

Além de Capaz e Chachan em seu artigo³⁶ abrirem a nova era do carbono, Saito & Dresselhaus^{41 - 44}, descreveram detalhadamente os nanotubos e suas aplicações; e Vigolo e colab.⁴⁵

A descoberta dos nanotubos, por Iijima, em 1991, empregando a vaporização com descarga de arco elétrico de laser despertou enorme interesse, motivando pesquisa para o desenvolvimento de novos métodos para a sua produção em quantidades significativas, bem como, em aspectos fundamentais, como o mecanismo da sua geração, suas propriedades e conseqüentes aplicações. Biro e colab.⁴⁶ prepuseram um novo método para a síntese de nanotubos de carbono, a partir de hidrocarbonetos gasosos em presença de catalisadores metálicos.

Kharlamov e colab.⁴⁷ desenvolveram um novo método de produção de nanotubos de carbono, por ativação mecânica de pó de V_2O_5 dispersado em um solvente orgânico, por exemplo, etanol, n-butano, ou benzeno e propano.

Phillip Ball⁴⁸, editor do periódico *Nature* ressaltou a importância de nanotubos preenchidos com metais, que se tornaram materiais para fios, em nanotecnologia.

Aplicações de fullerenos e de nanotubos

A motivação da experimentação, que proveio da astrofísica, evoluiu para a ciência dos materiais, com aplicações práticas, como em borracha de pneus.

- Aplicações em potencial

Tão cedo como 1991, Curl & Smalley³ apresentaram sugestões de aplicações potenciais dos fullerenos:

- a) semicondutor;
- b) supercondutor (dopado com potássio e rubídio);
- c) material ferromagnético não metálico;

^{41 - 44} -SAITO, R., DRESSELHAUS, G. & DRESSEHAUS, M. S.: Physical Properties of Carbon Nanotubes (Imperial College Press, London, 1998).

- SAITO, R, FUJITA, M., DRESSELHAUS, G. & DRESSELHAUS, M. S., *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992) 2204 [AIP].

-SAITO, R., FUJITA, M., DRESSELHAUS, G. & DRESSELHAUS, M. S., Electronic Structure of Chiral Graphene Tubules, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass. (Received 27/01/1992; accepted 4/03/1992)

- FANTINI, C., CRUZ, E., JORIO, A., TERRONES, M., TERRONES, H., Van LIER, G., CHARLIER, J.-C., DRESSELHAUS, S., SAITO, R., ENDO, M., KIM, Y.A., HAYASHI, T. & PIMENTA, M. A., "Resonance Raman Study of Linear Carbon Chains Formed by the Heat Treatment of Double-wall Carbon Nanotubes", *Phys. Rev. Lett.* (2006) (Accepted).

⁴⁵ VIGOLO, Brigitte, PÉNICAUD, D. Alain, COULON, Claude, SAUDER, Cédrio, PAILLER, René, JOURNET, Catherine, BERNIER, Patrick & POULIN, Philippe, "Macroscopic Fibers and Ribbons of Oriented Carbon Nanotubes", *Science* **290**, 1331 (2000).

⁴⁶ BIRO, P., BERNARDO, C.A., TIBBETS, G. G. & LAMBIN, Ph., "carbon Filaments and Nanotubes: Common Origins, Differing Applications?", NATO Sci. Ser., Ser. E: Appl. Sci., Vol. 372 (2000).

⁴⁷ KHARLAMOV, A. I., KIRILOVA, N. V. & KHARLAMOVA, A. A., "a New Method for the Production of Carbon Nanotubes", *Theoretical and Experimental Chemistry* **38** (6) 357-362 (2002). Trad. de *Teore ticheskaya i Eksperimental'naya Khimiya* **32** (6) 347-352 (Nov., Dez. 2002).

⁴⁸ BALL, Philip, "The Perfect Nanotube", *Nature* **382**, 207-208 (1996).

- d) dessalinação, desmineralização;
- e) estocagem de gases e separação de gases;
- f) purificação de gás natural;
- g) pilhas a combustível e estocagem de hidrogênio;
- h) estocagem de materiais radioativos e isótopos;
- i) transistores para chips de computadores, por suas propriedades de semicondução;
- j) na medicina: agrupamentos de C₆₀ prometem avanços, em relação à Aids³⁰ e no tratamento de pele (campos em que já há avanços conforme se vê abaixo, nas já comprovadas).
- k) aditivo a borracha natural para pneus (campo avançado, que também já conta com comprovações, conforme se vê abaixo).

- *Aplicações já comprovadas:*

- l) Como lubrificante: descoberto C₆₀ e reconhecida a sua forma esférica e as débeis forças de van der Waals, que mantêm as moléculas juntas, foi especulada a possibilidade de ser, ele, lubrificante. Ficou confirmado como melhor lubrificante do que a grafita, mas, com uso limitado a 200° C.;
- m) na indústria automotiva: nanotubos como aditivos para borracha natural, para pneus, incrementando-lhes a adesão a diferentes superfícies de estradas.
- n) na produção de transistores para computadores: desde 2001, o Nanoscale Science Research Department da IBM conseguiu produzir microtransistores, com nanotubos de carbono, que, com vantagem, substituem os de silício, pois, permitem que um chip contenha um número consideravelmente maior de transistores, para a produção de computadores cada vez mais velozes.
- o) na medicina: - prevenção da Aids; - pomada de tratamento pós-operatório de câncer da pele.

Borracha para pneus com adesão incrementada por adição de fullereno.

Publicações a este respeito já se multiplicam, incluindo a produção do “pneu verde” pela Michelin, divulgada no livro de Jenck⁴⁹.

A Bridgestone/Firestone North American Tire, LLCarbon também divulgou o novo pneu (UNI-T AQ-II) e com detalhes, o fundamento das borrachas com o aditivo de C₆₀⁵⁰.

Processing Division, Poznam University of Technology, Polônia, e da Russian Acad. of Sciences, estudou a adição de fullereno em concentrações entre 0,065 e 0,075 phr, para aumentar a elasticidade e dureza da borracha.

Jurkowska⁵¹, liderando um grupo constituído por pesquisadores da Polônia (do Research and Development Center for the Tyre Industry, Poznam, e do Plastic and Rubber

⁴⁹ JENCK, Jean. F., AGTERBERG, Frank & DROESCHER, Michael J., “Products and Processes for a Sustainable Chemical Industry: A Review of Achievements and Prospects” *Green Chemistry* **6**, 544 - 556 (2004).

⁵⁰ www.firestone.com/technology/unit_aq11.asp

⁵¹ JURKOWSKA, B., JURKOWSKI, B., KAMROWSKI, P., PESETSKII, Noval V. N., PINCHUK, L.S. & OLKHOV, Y. A., “Properties of Fullerene-containing Natural Rubber”, *J. of Applied Polymer Science* **100** (1) 390-398 (Publ. On-line, 26 Jan. 2006).

Processing Division, Poznam University of Technology, Polônia; e da Russian Acad. of Sciences) estudou a adição de fullereno, em concentrações de 0,065 e 0,075 phr, para aumentar a elasticidade e a dureza da borracha. Esta aplicação dos fullerenos, na forma de partículas, como aditivos em borrachas de pneus, em substituição às nanopartículas de negro de carbono (“carbon black, furnace black”), a fim de melhorar a adesão a diferentes superfícies de estradas, é mais ou menos recente, mas já recomendada para os pneus de carros de corrida.

Em Israel, a ApNano Materials Inc., fornecedora, para os Estados Unidos, de produtos para a indústria automobilística que são materiais baseados em nanotecnologia, já obteve concessão exclusiva do ramo comercial do Weizmann Institute of Science (Yeda Research and Development Co, Ltd) para manufaturar e comercializar produtos da nanotecnologia baseados em nanoestruturas semelhantes ao fullereno⁵².

Uma listagem de mais de vinte fornecedores comerciais de nanotubos e materiais relacionados, localizados em diversos países, já se encontra na Internet.

- o) *Nanotubos como materiais que podem funcionar como pistas de alta velocidade.*

Um grupo de pesquisadores do LLNL (Lawrence Livermore National Laboratory), incluindo Olgica Bakajin, Alexander Noy, Jason K. Holt, Hyung Gyn Park e colab.⁵³ determinou a velocidade com que moléculas de gás e de água atravessam os poros de nanômetros de carbono de parede dupla, com diâmetros < 2 nm (equivalente a ca. 6 moléculas de H₂O), em uma membrana de nitreto de silício.

A despeito de serem, seus poros, muito menores do que os das membranas de policarbonato comerciais, a permeabilidade da membrana de nitreto de silício foi consideravelmente maior do que essas comerciais.

O mecanismo deste transporte ainda não está explicado.

p) *na medicina:*

- p₁) *em relação à Aids*, agrupamentos de C₆₀ prometem avanços, pela possibilidade da inibição do enzima que catalisa a hidrólise de ligações peptídicas de proteínas, tornando-as solúveis.

Friedman e colab.⁵⁴ partiram da hipótese de que, tendo, a molécula C₆₀ aproximadamente o mesmo raio que o cilindro que descreve o local ativo do HIVP, e, desde que o C₆₀ e seus derivados são hidrófobos, poderia ocorrer uma interação hidrofóbica forte entre o composto químico e os locais da superfície ativa, interação que tornaria o C₆₀ e seus derivados inibidores do HIVP, pela formação de um complexo que eles geraram por um programa computacional DOCKS.

- p₂) - *no tratamento da pele, após a cirurgia de câncer da pele*: aplicação desenvolvida pelo cirurgião plástico Dr. Marko Lens, especialista em câncer de pele, do Zelens Dermatological, que, por este trabalho, foi agraciado com o Prêmio Nobel em 1997. Nesta aplicação, o creme contendo C₆₀ mostra-se extremamente eficaz como anti-oxidante,

⁵² Israel ApNano. Ver <http://apnano.com/default.asp>.

⁵³ BAKAJIN, Olgica, NOY, Aleksander, HOLT, Jason K., PARK, Hyung Gyu, & colab., “Fast Mass Transport through Sub-2-Nanometer Carbon Nanotubes”, *Science* **312**, 1034-1037 (2006).

⁵⁴ FRIEDMAN, Simon H., DeCAMP, Diane L., SIJBESMA, Rint P., SRDANOV, Giordana, WUDT, Fred & KENYON, George L., “Inhibition of the HIV-1 Protease by Fullerene Derivatives; Model Building Studies and Experimental Verification”, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 6506-6509 (1993).

avaliado como 100 vezes mais efetivo do que cremes contendo a mesma concentração de vitamina E, no combate ao envelhecimento da pele, que leva ao câncer da pele.

O creme diurno protege contra o efeito do ultravioleta; o noturno promove e regeneração da pele, por produção de fibroblasto, células que produzem o colágeno natural.

Mas, o custo desses produtos comerciais ainda está extremamente elevado: potes com 30 mL, a, respectivamente 135 libras e 150 libras.

O desdobramento da aplicação e produção tecnológica dos fullerenos com aplicações comerciais, como o exemplo citado, dos cremes acima mencionados, de sucesso no tratamento dermatológico, já motivou a realização de congresso, como o da Materials Research Society - MRS 1998 Fall Meeting, no qual constou uma seção de “Carbon Nanotubes Fullerenes and Related Carbon Materials”, de 30 Nov.-04 Dez., em Boston, Mass., USA.

Pesquisa de nanotubos no Brasil

Conforme Rachel Bueno⁵⁵ no Brasil este estudo está concentrado em algumas universidades públicas (UFMG, UFPR, UFRJ, Unicamp, e USP), principalmente na UFMG, com o Prof. Marcos Pimenta, do Dept. de Física, e coordenador do Instituto do Milênio de Nanociência.

Outros centros de pesquisa a serem mencionados são o Laboratório Nacional de Luz Sincrotron, de Campinas, SP; a USP de Ribeirão Preto, que tem reatores de descarga de arco, sendo dois com atmosfera de hélio (conforme Iijima).

A Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) inaugurou, no corrente ano, em sua sede de São Carlos, São Paulo, com apoio financeiro inicial de R\$4 milhões, um laboratório para a pesquisa nanotecnológica, visando, inicialmente, à produção de uma película de poucas camadas moleculares de polissacarídeos ou proteínas, a fim de incrementar a durabilidade de frutas, com a vantagem de poder ser ingerida com a fruta.

Apoio econômico à pesquisa em nanotecnologia

Nos Estados Unidos, Japão e Leste Europeu, o investimento atingiu US\$4bilhões no ano de 2004.

A National Science Foundation (USA) estima que o mercado mundial para produtos baseados em nanotecnologia atinja US\$1 trilhão.

⁵⁵ BUENO, Rachel, “Bem Longe do Trivial. Fabricação de nanotubos em Larga Escala é Gargalo para a Indústria”. www.inovacao.unicamp.br/index.shtml

Toxicologia das nanotecnologias: Avaliação dos riscos das nanopartículas para o ambiente e para a saúde

Oberdörster e colab.⁵⁶ tratam dos riscos das nanotecnologias para o ambiente, nos aspectos: - *i*) Toxicologia das pastas ultrafinas para os humanos e o ambiente; - *ii*) riscos provenientes das dimensões; - *iii*) reações com o corpo humano; - *iv*) rotas de exposição: como essas partículas sintéticas, ultrafinas, entram no ambiente, sua solubilidade, deposição, aglomeração; - *v*) quantificação do efeito; - *vi*) que quantidades, concentrações, diminuição superficial das nanopartículas sintéticas, na manufatura, utilização, descarga e reciclagem.

A necessidade de regulamentação está sendo considerada diferentemente: na Alemanha, OECD, USA, UK e Austrália. Na Alemanha, o Office of Technological Assessment, do German Bundestag, no TAB 2003, já deu prioridade ao relacionamento com as aplicações tecnológicas. Nos Estados Unidos, a regulamentação consta do “Registration Evaluation, Authorization and Restriction of Chemical Substances”, REACH.

A BUCKYBOLA E A +TEAMGEIST. COMPOSIÇÃO QUÍMICA, METROLOGIA e DESEMPENHO

A história das bolas de futebol vem da antiguidade. O jogo chinês *tsu chu*, pelos anos 2500 a.C., foi precursor do futebol; bem como o seu uso pelos índios, antes de 1800, com rins de porcos.

Em 1836, Charles Goodyear patenteou a borracha vulcanizada, e, em 1855, projetou e construiu a primeira bola de futebol, com a borracha vulcanizada. Em 1862, H. J. Lindon desenvolveu uma bola inflável, de borracha, que se conservava dura e oval, com o formato alongado, da bola de rugby.

Datam de 1848 as primeiras regras de futebol, na Univ. of Cambridge, Inglaterra; e, em 1863, a adoção de regras formais, pela então recente English Football Associates, que estabeleceu: as bolas têm de ser esféricas, com circunferência de 27-28 polegadas (68,6 – 71,1 cm), mantida até o presente, pela FIFA. Em 1937, o peso foi aumentado de 31-15 onças para 14-16 onças (396,893-453,592 g).

As características da bola de futebol estão descritas na Encyclopedia of the Football Association, com primeira publicação, na Inglaterra, em 1956.

Bolas de futebol nos anos de 1900

São diversas. Destaquem-se a da 1930 World Cup Soccer Ball de “Tiento!”, e a última, de 1963, em que foi adotado o material couro.

Bolas de futebol sintéticas

A primeira foi adotada em 1960.

A buckybola, de Buckminster fullereno, tem 12 pentágonos e 20 hexágonos, que quando cozidos e a bola é inflada, resulta uma esfera perfeita.

⁵⁶ RUSHTON, Erik K., OBERDÖRSTER, Günter & FINKELSTEIN, Jacob N., “Toxicology Profiles of Nanomaterials”, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. , Vol. 895 (2006).



<http://www.soccerballworld.com>

A primeira bola de futebol oficializada pela FIFA para uma competição mundial foi a Adidas TELSTAR, usada na Copa do Mundo de 1970, no México.

Bolas de futebol depois do Ano 2000

A primeira foi a “ROTEIRO” EURO CUP BALL 2004. Para ela, foram propostas diversas inovações de projeto e de materiais.

A segunda foi a BREMEN “FLORENTINO CLASSICO”, com 32 painéis e cobertura dupla de microfibras, sendo quatro camadas de microfibras de polímero puro.

A terceira foi a NIKE GEO MERLIN VAP, usada como bola oficial, pela English Premier League, Liga Brasileira, Brazilian National Team, Liga Espanhola e inúmeras outras.

A +TEAMGEIST

TEAMGEIST significa “espírito de equipe”. Foi, com este nome, oficializada pela FIFA para a Copa do Mundo de 2006, na Alemanha.

A bola tradicional tem 32 painéis cozidos à mão; a Teamgeist tem apenas 14 painéis, com características mais consistentes, possibilitando os jogadores a mostrar suas verdadeiras capacidades. Tem menos linhas de junção com costuras, donde, a bola é mais redonda e executa mais uniformemente, onde quer que receba o toque, e seus painéis maiores permitem uma maior área, livre para a chute.

A principal diferença para os jogadores será no jogo em campo molhado, porque uma bola molhada comporta-se diferentemente de uma bola seca, tornando-se mais lenta, donde, mais difícil curvável-la.

Com a tecnologia da ligação térmica, a bola fica, virtualmente, à prova de água, donde, com desempenho igual, quer seca ou molhada. O padrão da FIFA estabelece aumento de peso não maior do que 10% por absorção de água. Mas, a TEAMGEIST tem aumento de peso < 0,1%.

A nova Match Ball para a World Cup Germany 2006 foi testada pela Innovation Team da ADIDAS, primeiramente, em condições de laboratório rigorosas, depois, com jogadores profissionais, nos campos.

Os testes científicos foram conduzidos conjuntamente com o Grupo de Pesquisa Tecnológica de Esportes da University of Loughborough.

PADRONIZAÇÃO⁵⁷

A resultante destes testes científicos, laboratoriais e práticos foi a seguinte:

⁵⁷

PADRÃO APROVADO PELA FIFA +TEAMGEIST 2006

Circunferência	68,5 – 69,5 cm	69,0-69,25 cm
Diâmetro	Diferença máx. 1,5%	Diferença máxima 1%
Absorção de água	Diferença máxima 10%	Diferença máxima 0,1%
Peso	420 – 445 g	441 – 444 g
Retenção de forma e tamanho	2.000 ciclos a 50 km/h	3.500 ciclos a 50 km/h
Teste de ricochete	Não maior do que 10 cm	Não maior do que 2 cm
Perda máxima de pressão	20%	11%

PRIVILÉGIO SOBRE A DESCOBERTA DOS FULLERENOS

O privilégio sobre as descobertas levou Kroto a uma disputa com o grupo americano, e, conforme Taubes⁵⁸ ao seu afastamento espontâneo.

PREMIAÇÕES

PELA SÍNTESE ORIGINAL E CARACTERIZAÇÃO DO FULLERENO,
PELA INVENÇÃO DE EQUIPAMENTOS FUNDAMENTAIS, PARA
A SUA CARACTERIZAÇÃO, E PELO EMPREGO NA CIRURGIA DA PELE

Foram diversas. Em 1996, foi concedido o Prêmio Nobel de Química aos descobridores do fullereno e dos nanotubos. No entanto, devido à limitação regulamentar do Prêmio Nobel, apenas três dos que contribuíram para a síntese original e caracterização do fullereno foram agraciados - Richard E. Smalley, Harry Kroto e Robert F. Curl Jr..

Na cerimônia, Smalley apresentou uma conferência, sob o título “Discovering the Fullerenes”, divulgada em *Nobel Lectures*⁵⁹. Vítima de câncer, veio a falecer em 1999.

Kademani, Kalyane & Kumar⁶⁰ publicaram, em 2002, o que designaram “retrato cientométrico do laureado W. Kroto”, com a lista completa dos seus quase 200 trabalhos publicados, sendo a maioria dedicada a formação e caracterização dos fullerenos.

Ainda em 1996, o Nobel de Física foi concedido a Gerd Binnig e Heinrich Rohrer⁶¹, pela concepção e invenção do microscópio eletrônico.

⁵⁸ TAUBES, Gray, “The Dispute Birth of Buckyballs”, *Science* 253, 1476 (1992).

⁵⁹ SMALLEY, Richard E., “Discovering the Fullerenes”, in GRENTHE, Ingmar, Edit., “Chemistry 1996-2000”, págs. 89-103, World Scientific Publishing Co, Singapore, 2003.

⁶⁰ KADEMANI, B. S., KALYANE, V. L. & KUMAR, Vijai, “Scientific Portrait of Nobel Laureate Harold W. Kroto”, *SRELS Journal of Information Management* 39 (4) 409-434 (2002).

⁶¹ BINNING, Gerd & ROHER, Heinrich, “