

Fulerenos: uma breve revisão

Fullerenes: a brief review

José Antônio Maciel Pereira

Doutorando em Engenharia e Ciências de Materiais da
Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro –
UENF.
Campos do Goytacazes, RJ [Brasil]
joseantonio.maciel@uol.com.br

Resumo

Neste artigo, faz-se uma revisão do que se vem publicando na literatura sobre o tema de fulerenos até o ano de 2009. Utiliza-se a metodologia qualitativa exploratória para descrever os temas abordados. Conclui-se que, estas pesquisas não parecem demonstrar um engajamento firme entre pesquisadores, universidade e empresas. Esta relação deve ser estimulada na busca de novas descobertas do uso de, principalmente, aplicações de fulerenos em nanotecnologia, sendo que as nanoformas de carbono, poderão trazer em forma de nanotubos, grandes mudanças na vida da sociedade.

Palavras-chave: Fulerenos. Nanotubos. Nanotecnologia.

Abstract

This academic study presents a review of publications on the subject of fullerenes up to the year 2009. A qualitative exploratory methodology is applied to the subject matter. It concludes that the research studied doesn't seem to exhibit the existence of strong collaboration between universities, researchers and companies. Such relationships should be encouraged to enable the discovery of new applications of fullerenes for the field of nanotechnology, given that carbon nanoforms, such as nanotubes, can bring about great changes in society.

Key words: Fullerenes. Nanotubes. Nanotechnology.

1 Introdução

Até 1985, eram conhecidas somente seis formas cristalinas do carbono, dois tipos de grafite, dois de diamante, a caoita e o carbono (VI), estas últimas descobertas em 1968 e 1972, respectivamente (LÁZARO; DE OLIVEIRA, 2007). Kroto, Curl e Smalley foram laureados com o Prêmio Nobel de Química de 1996 pela descoberta do primeiro fulereno. Nos anos 1990, foram produzidos de forma macroscópica por Kratschmer e Huffman pela primeira vez (ROCHA-FILHO, 1996).

Os fulerenos são alótropos moleculares do carbono, ou seja, são compostos formados pelo mesmo elemento químico (MEDEIROS, 2004) em agrupamentos moleculares diferentes, gerando materiais diferentes (LÁZARO; DE OLIVEIRA, 2007) e solúveis em solventes orgânicos (SANTOS, 2007). Compõem-se de uma vasta família de nanomoléculas superaromáticas, existindo em pequeníssima quantidade na natureza, compostas de dezenas de átomos de carbono sp^2 -hibridizados, em ligações simples com outros átomos de carbono (WIKIPEDIA, 2009). Denominados inicialmente de *buckminsterfullerene* pelos seus descobridores, em homenagem ao arquiteto alemão R. Buckminster Fuller que apresentou a estrutura do domo geodésico na EXPO67, em Montreal. Sua estrutura é geralmente de organização esférica e tridimensional, de forma fechada em si, em forma de “gaiolas” ou “esferas ocas” em uma rede altamente simétrica de hexágonos ligados por pentágonos, que dão a curvatura de esfera da molécula. Suas moléculas são unidas pelas ligações de Van der Waals, tidas como “ligações fracas”, o que favorece o aparecimento de várias fases de transição, quando submetidos a altas pressões e temperaturas (KUMAR et al., 2007).

Os fulerenos possuem quantidades diferentes de átomos de carbono, podendo ser formados

por 20, 60, 70, 100, 180, 240 e até 540 desses átomos (MEDEIROS, 2004). Sua molécula é conhecida como *buckyball*. Os dois compostos mais conhecidos da família, por terem sido primeiro descobertos, é o de 60 átomos de carbono (C_{60}) organizados na forma de um icosaedro truncado (bola de futebol, como mostra a Figura 1) e o de 70 átomos de carbono organizados na forma de uma bola de futebol americano (LÁZARO; DE OLIVEIRA, 2007).

Desde então, esse composto vêm atraindo um grande interesse na comunidade de pesquisadores teóricos e experimentais da Física, Química e Engenharia de Materiais devido a suas ótimas propriedades magnéticas, estruturais, eletrônicas e ópticas. (XIE et al. 2003). Atualmente, muitos compostos de fulerenos são conhecidos e estudados, tais como os bucketos (formado com o aprisionamento de metais) e os fulerois, $C_{60}(OH)_n$ ($n = 24-26$) (MEDEIROS, 2004).

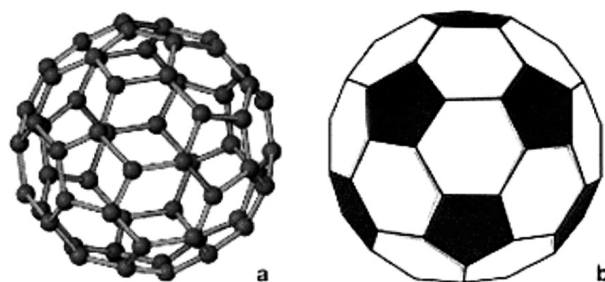


Figura 1: Configuração do Fulereno C_{60}

Fonte: Portal São Francisco (2009).

A descoberta em 1980 dos *nano onion-like fullerenes* (NOLF), que são partículas esféricas de carbono grafitizado com diâmetro de 3-7 nm, utilizando um microscópio de transmissão de elétrons de alta resolução (*high-resolution transmission electron microscope* – HRTEM) não despertou muito interesse. Isso somente ocorreu a partir dos anos 1990, quando novos NOLFs foram obtidos a partir de grafite poliédrico em processos de nanotecnologia (BING-SHE, 2008).

Estes compostos possuem a capacidade de “aprisionar”, em definitivo, átomos ou moléculas de gases em seus interiores, após o rompimento da resistência provocada pelos elétrons livres da estrutura (MEDEIROS, 2004), fenômeno denominado de “dopagem” (AYALA, 2007). Também podem ser sintetizados na forma de nanotubos. Ayala (2007) define um nanotubo de carbono como: “[...] uma molécula cilíndrica e oca feita de uma de camada singular de carbonos ligados entre si em configuração ao sp^2 .”

Chadli et al. (2005) estabelecem que a descoberta de nanotubos de carbono realizada por Sumio Iijma, no ano de 1991, abriu as portas para a fabricação de novas nanoestruturas. Esse fato abriu o campo da nanotecnologia para pesquisas infinitas, já que esses podem ser preenchidos com diferentes materiais, ou seja, dependendo da dopagem. Esta pode ser realizada, de modo geral, por três maneiras diferentes: intercalação, substituição com heteroátomos e dopagem endoédrica, mediante preenchimento dos tubos (AYALA, 2007). Sousa (2006) cita que a dopagem endoédrica com cristais fulerenos no interior dos nanotubos, tais como a C_{20} e a C_{60} , denominados *peapods* têm crescido nos últimos anos pelo fato de muitas propriedades dos nanotubos os conseguirem ser modificadas por esse motivo.

Lázaro e De Oliveira (2007) sugerem que os nanotubos têm superado os *buckyballs* em termos de aplicabilidade no mercado de tecnologia. Os nanotubos, além de possibilitarem nanoestruturas de alta resistência, permitem criar estruturas especiais, pois podem ser facilmente dobrados, não reagindo com a maioria das substâncias químicas e resistindo ao uso diário. Isso permite que seja possível construir novos dispositivos baseados em carbono com métodos simples de manufatura, como dissolver os nanotubos em um líquido e, posteriormente, borrar a solução, em camadas sucessivas, sobre folhas de plástico flexíveis.

Esses materiais também poderiam ser utilizados para outras funções eletrônicas como emitir luz ao ser aplicada uma voltagem. Alguns usos diretos para esses materiais seriam: o papel eletrônico, sensores químicos ou células solares impressas sobre telhas. O principal obstáculo, para isto ocorrer, está na dificuldade de produzi-los numa escala industrial, e a um custo razoável para o mercado consumidor.

Fulerenos puros não são solúveis em água, enquanto que ao se agregarem nanopartículas de agregados de fulerenos (nano- C_{60}) podem ser preparadas em soluções aquosas (XIA et al., 2006).

O processo de purificação dos fulerenos fornece uma coloração atrativa ao composto. O C_{60} , por exemplo, é um sólido com cor de mostarda e, quando dissolvido em solução de hidrocarbonetos aromáticos, como o benzeno, a solução torna-se de cor magenta, avermelhada. Já o C_{70} possui uma coloração marrom avermelhada e em solução tem a cor vermelho vinho. O C_{76} , C_{78} e C_{84} são amarelos (MEDEIROS, 2004).

2 Propriedades e características

Os compostos derivados de fulerenos apresentam grande área superfície específica e são altamente reativos, podendo formar radicais livres, o que pode ser prejudicial ao ser humano (LÁZARO; DE OLIVEIRA, 2007). Santos (2007) também aponta problemas de toxicidade com o C_{60} em peixes.

Souza Filho (2005) apresenta as técnicas mais utilizadas no estudo de nanotubos como Espectroscopia Raman; Absorção ótica e Fotoluminescência; Microscopia de Força atômica (*Atomic Force Microscope* – AFM); Microscopia eletrônica de transmissão; Microscopia/espectroscopia de tunelamento (*Scanning Tunneling Microscope* – STM).

A espectrometria de Raman é um excelente método para a caracterização de fulerenos (JEHLICKA et al., 2005), e um dos mais eficientes para investigar as propriedades vibracionais de materiais em relação às suas propriedades estruturais e eletrônicas (CHADLI et al., 2005). Essa técnica é amplamente utilizada para a caracterização de materiais carbonosos, identificando os tipos de ligações e fornecendo informações sobre o grau de desordem da rede cristalina (LOBO et al., 2005). Um espectro Raman é obtido fazendo-se a luz monocromática de um *laser* incidir sobre a amostra que se quer estudar. A luz espalhada é dispersa por uma rede de difração no espectrômetro e suas componentes são recolhidas em um detector que converte a intensidade da luz em sinais elétricos que são interpretados em um computador na forma de um espectro Raman.

Crisan e Grosu (2008) estudaram o comportamento de condução dos fulerenos como compostos moleculares, por meio da espectrometria de Raman. Entenderam que, em uma estrutura eletrônica mais complexa, sugerem a existência da influência de um grau de liberdade vibracional no transporte de energia. Jehlicka et al. (2005) também utilizam a microspectrometria de Raman para determinação da existência de fulerenos em diferentes matrizes geológicas, a partir de métodos analíticos que podem ser aplicadas diretamente na amostra de solo geológico. Recomendam o uso do método para identificação em matrizes que possuam tenham teores relativamente altos de fulerenos, desaconselhando o seu uso para ppm (partes por milhão) e ppb (partes por bilhão).

Guha e Nakamoto (2005) sugerem a espectroscopia por meio de ressonância magnética nuclear é própria para a determinação da simetria da gaiola. Anthemidis e Koussoroplis (2007) listam muitos métodos que foram desenvolvidos por injeção de fluxo (*flow injection*) para coluna pré-concentrada de Cromo VI e Chumbo II por es-

pectrometria atômica, os quais podem utilizar um empacotamento de C_{60} . Lobo et al. (2005) estudou o comportamento do espectro de materiais carbonosos com estrutura cristalina, tipo diamante e tipo grafite e carbonos amorfos, utilizando três comprimentos de onda do *laser*: 514.5, 785 nm e 1064 nm. Como conclusão, verificou que uma maior eficiência de espalhamento Raman ocorreu em carbonos com desordem estrutural para comprimentos de onda no infravermelho.

Guo et al. (2007) caracterizaram pelo método de STM (*Scanning Tunneling Microscopy*), em temperatura ambiente, e sob certas condições empíricas, as monocamadas parciais de fulerenos C_{60} , C_{70} , e C_{84} adsorvidos em superfície de elemento ouro (111). Concluíram que existe um alto grau de polimorfismo estrutural nesses compostos, mas para cada um dos três fulerenos estudados esta característica pode ser mudada com a variação da temperatura ambiente.

Wang et al. (2005) estabelecem que o fulerenos tipo “cebola” (*onion-like fullerenes* – OLF) podem ser, geralmente, caracterizados pela microscopia eletrônica de varredura (*scanning electron microscopy* – SEM), microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (*high resolution transmission electron microscopy* – HRTEM) e espectroscopia de Raman (*Raman spectroscopy*). Em seu trabalho, sintetiza esses fulerenos a partir do método de descarga por arco com anodos de metal/grafite. Esta técnica identifica tamanhos na faixa de 15-40 nm e sugere que os OLFs da zona catódica apresentaram grau maior de grafitação (conforme espectro de Raman). Xiaomin et al. (2006) também apresentaram estudo sobre os OLFs sintetizados por deposição química de vapor (CVD), em que buscaram caracterizar um composto dopado com Fe por meio dos métodos de espectroscopia de Raman e HRTEM, dando-se destaque à partícula de ferro não sofreu oxidação pelo ar atmosférico, dentro das condições de con-

torno da experiência. DU et al. (2007) sintetizam OLFs a partir do carvão, com a morfologia e estrutura caracterizadas por HRTEM e XRD (*X-ray diffraction*), constatando a alta pureza dessas partículas com alto grau da grafitação.

3 Fabricação – métodos

Em 1990, Kratschmer, W. e Huffman, N. e outros pesquisadores descreveram a primeira síntese e o isolamento do C_{60} (apud MEDEIROS, 2004), ao conseguirem produzir macroscopicamente o fulereno ao evaporarem o grafite em aquecimento resistivo sob uma atmosfera de hélio, com a adição de benzeno (ROCHA FILHO, 1996). Chadli et al. (2005) estabelecem que a descoberta de nanotubos de carbono realizada por Sumio Iijma, no ano de 1991, abriu as portas para a fabricação de novas nanoestruturas por meio da rolagem de um plano de grafene, formando o primeiro nanotubo de carbono de parede simples (*single-walled carbon nanotube* – SWCNT).

Estruturalmente, os nanotubos de carbono podem ser divididos em duas classes: uma classe de camada única (*single walled carbon nanotubes* – SWCNT), e uma de camadas múltiplas, (*multi walled carbon nanotubes* – MWCNT) (NOSSOL, 2009). Atualmente, são fabricados por diversos métodos, como, por exemplo, a partir da vaporização do carbono, por intermédio de *lasers* ou arcos voltaicos com eletrodos de grafite, que se condensa em uma atmosfera de gás hélio (ROCHA-PINHO, 1996).

Contudo, em sua síntese, deve-se tomar cuidado com o controle do crescimento chiral seletivo para que sejam metálicos ou semicondutores (AYALA, 2007). São muito utilizados em polímeros, semicondutores, supercondutores, lubrificantes, protetores radioativos etc. (SANTOS, 2007). Além disso, adicionados a C_{60} (chamados de *pe-*

apods) podem ser produzidos, em grande parte, pelo aquecimento simultâneo desse nanotubo; e C_{60} , em um tubo de quartzo com uma extremidade fechada em reação de fase de vapor.

Yu et al. (2005a, 2005b) apontam a cromatografia líquida como o meio mais eficiente para separar individualmente os fulerenos. Ao mesmo tempo, apresentam um novo método para imobilizar a PYB (*pyrenebutyric*) no suporte de sílica com dois espaçadores de diferentes comprimentos pela ligação da amida.

Schurer e Peukert (2005), buscando estabelecer propriedades especiais a partir da superfície dos fulerenos com os parâmetros de ambiente, a adsorção e a biodistribuição, estudaram uma série de fulerenos e de polyhydroxylated C_{60} -fullerenos por meio da Teoria da Densidade Funcional (*density functional theory* – DFT) e do modelo COSMOS (*conductor-like screening model* – COSMO), com foco na densidade da tela de curvatura de um carbono hexagonal, bem como seu efeito no comportamento de adsorção. Nesse trabalho, estabelecem a estimativa das propriedades termodinâmicas das moléculas múltiplas funcionais dos C_{60} , que apresentam resultados qualitativos promissores em se tratando de propriedades específicas de compostos puros.

Alguns métodos básicos de síntese para a produção de fulerenos são apontados por Souza Filho (2005) e Ayala (2007), a saber:

- Descarga por Arco (*Arc Discharge*) – desenvolvido por Saito, Y. et al. (1993), com uma vareta de carbono de diâmetro de 5-20 mm. O princípio desse método é baseado em uma descarga por arcos elétricos, gerados por dois eletrodos cilíndricos de grafite com diâmetro de 6 a 10 mm), em uma câmara de aço, geralmente contendo gás inerte. Os dois eletrodos são mantidos a uma distância menor do que 1 mm, acarretando uma temperatura de plasma

na faixa de 3000 °C a 4000 °C (FERREIRA, 2003). Um deles pode ser preenchido com partículas metálicas (metais de transição: geralmente Fe, Ni, Co e suas combinações) catalisadores, que sofrendo a descarga elétrica, aparece alta temperatura entre eles, que permite a sublimação do carbono para a formação do nanotubo (NOSSOL, 2009).

- Ablação a *Laser* (Laser Ablation) – assemelha-se em alguns aspectos ao método de descarga por arco, gerando fulerenos na fase gasosa, mas com menor teor de impurezas (FERREIRA, 2003). Inicialmente, foi observado em material oriundo de ablação por *laser* usando microscopia de transmissão de elétron de alta resolução. O carbono é vaporizado através de um *laser* de NdYAG, pulsado ou de CO₂, irradiado e focalizado, a partir de uma superfície de disco de grafite, com quantidades pequenas de metais de transição (podendo não utilizar esses metais) com a finalidade de condensar o carbono na forma de SWNTs, em um forno de alta temperatura (até 1500 °C) em atmosferas de gases inertes (Ne, Ar, He), que é inserido no meio de um tubo de quartzo, sob temperatura de cerca de 1200 °C, acarretando a formação de nanotubos, que são arrastados por uma corrente de fluxo de hélio (gás inerte) e, posteriormente, condensados numa superfície refrigerada de cobre (NOSSOL, 2009). O *laser* utilizado é geralmente um *laser* pulsado Nd:YAG (FERREIRA, 2003). Assim, a variação dos diâmetros dos SWCNTs pode ser conseguida simplesmente mudando a temperatura do forno, o gás transportador, a taxa do fluxo de gás, etc., levando, desse modo, o sistema a uma evaporação mais uniforme (AYALA, 2007).
- Deposição Química a Partir da Fase Vapor (*Chemical Vapor Deposition* – CVD) – o

interesse por esse método vem crescendo e sendo largamente utilizado para a produção de nanotubos à base de fulerenos em grande quantidade, de modo simples, em grande escala e com custo reduzido, pois oferece parâmetros facilmente controlados e possibilidade de crescimento contínuo (FERREIRA, 2003); AYALA, 2007). Envolve a geração de nanotubos pela reação de decomposição por pirólise de um vapor ou gás contendo carbono na presença de um catalisador metálico em atmosfera inerte (argônio ou mistura de argônio/H₂) em condições adequadas de temperatura (500-1200 °C), atmosfera e taxa de aquecimento (FERREIRA, 2003).

- Pirólise de *Spray* – fabrica nanotubos em série pelo processo de flutuação das moléculas de carbono em certa solução e sendo arrastados por um fluxo contínuo, denominado *floating catalysts* (Figura 2). Tem como dinâmica básica a introdução de partículas catalíticas no reator, por intermédio de um fluido transportador, envolvendo a atomização de uma solução previamente contida em recipiente de vidro com a ajuda de fluxo de ar para dentro de um tubo de quartzo pré-aquecido até a temperatura ideal para a síntese de nanotubos.

4 Aplicação

Rocha-Filho (1996) estabelece três características que estimulam as pesquisas em nanotubos, são elas: podem ser preenchidos com diferentes materiais, possui propriedades mecânicas especiais e propriedades elétricas únicas. Com pequenos diâmetros, em escala de nanômetros, e seu comprimento (*microns*) são recomendados para sistemas unidimensionais.

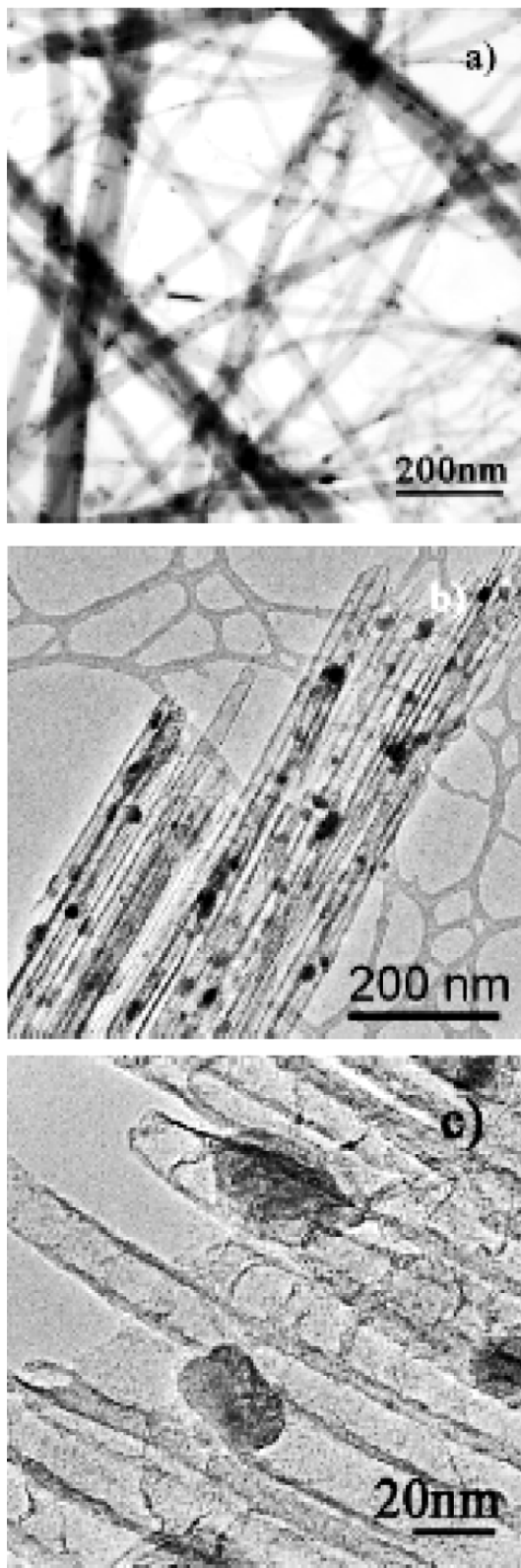


Figura 2: Imagem de nanotubos produzidos pela técnica de Pirólise Spray

Fonte: Ayala (2007).

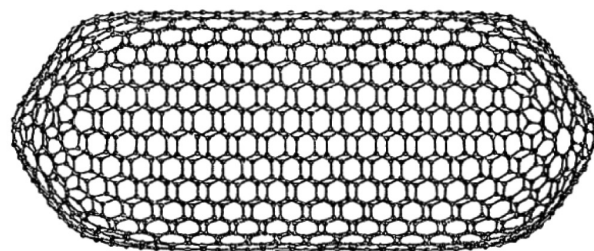


Figura 3: Exemplo de nanotubo

Fonte: Rocha-Filho (1996).

Santos (2007) apresenta diversos usos para os fulerenos: podem ser usados como condutores, semicondutores e supercondutores elétricos, além disso, esses compostos parecem ser ativos contra o câncer e doenças como a Aids. Se filmes finos de C_{60} puderem ser depositados sobre vidro e se comportarem como limitadores óticos, ele poderá ser usado para proteger equipamentos sensíveis (inclusive o olho humano) de superexposições acidentais a raios de luz (de *lasers*, por exemplo). Podem ser usados como síntese de diamante a pressões altíssimas (de 250 mil atmosferas), e em nanotecnologia: reações químicas ocorrendo no interior dos nanotubos. Outras aplicações têm sido visualizadas, incluindo tubos de ensaio de tamanho molecular ou cápsulas para entrega de medicamentos e controle desses. Tem sido utilizado como pontas de sonda para a análise de DNA e proteínas por meio de microscopia de força atômica (*atomic force microscopy* – AFM).

Chadli et al. (2005) estabelece que os *peapods* especiais produzidos de nanotubos abertos por aquecimento de SWCNTs e C_{60} em tubos graduados de quartzo e por reação de fase de vapor para nanotubos semiabertos. Esses novos materiais representam uma nova classe híbrida entre o C_{60} e o SWCNT, em que as ligações entre as moléculas do fulereno e do tubo hospedeiro ocorriam por Van der Waals, mais fracas, o que impedia a formação de uma ligação iônica ou covalente. Kumar et al. (2007), também aproveitando essa característica desse tipo de ligação, buscou caracteri-

zar em prática, corroborando a literatura teórica existente, o comportamento do C_{60} e nanotubos de paredes múltiplas (*multi-wall carbon nanotubes* – MWCNT) pela espectroscopia de Raman em pressões de 20 e 25 GPa, indicando que em 13 GPa, houve a transformação de hibridização (sp^2 para sp^3) para o fulereno, já para o MWCNT, isto ocorreu em torno de 16 GPa.

Bing-She (2008) apresentou um levantamento de estudos sobre o desenvolvimento das pesquisas de preparação, mecanismos de crescimento, purificação, modificação e potenciais aplicações dos *nano onion-like fullerene* (NOLF), devido às propriedades especiais desses compostos, tais como ser capaz de acumular energia, ter alta resistência ao desgaste, ter comportamento de semicondutor e mesmo como biomaterial. Langlet et al. (2007) aplicando a técnica gaussiana do Modelo Renormalizado Monopolo-Dipolo (*Renormalized Monopole-Dipole Model* – RMDM) reproduziram o comportamento metálico dos fulerenos e os carbono-cebola, obtendo valores de polarização próximos aos da literatura, cujas diferenças poderiam ser explicadas em razão da presença dos defeitos de Stone-Wales na superfície das moléculas, que diminuem a densidade atômica da superfície.

Ghosh et al. (2007) utilizaram a absorção espectrofotométrica para avaliar o comportamento dos fulerenos C_{60} e C_{70} , com dopagem por dois receptores macrocíclicos, do tipo (biscalix[6]arene e calix[6]arene), em meio de $CHCl_3$, quando estimaram as respectivas energias de formação. Halder et al. (2009) também utilizaram a absorção espectrofotométrica para avaliar o comportamento dos fulerenos C_{60} e C_{70} , agora, em meio de tolueno, com a dopagem com um outro receptor macrocíclico para a determinação de diversos parâmetros físico-químicos, tais como constantes de atração e energia de ressonância. Além do que sugere que o receptor empregado (calix[5]arene) pode ser efetivamente utilizado para a complexa-

ção dos fulerenos. Tendero et al. (2006) avaliaram as primeiras e as segundas energias potenciais de ionização, bem como as de dissociação de fulerenos (C_{20} a C_{70}) neutros, simples e duplamente carregados, com resultados muito satisfatórios, quando feita referência com a literatura sobre o tema.

Ayala (2007) estudou problemas envolvidos na síntese de nanotubos e sua dopagem controlada contendo nitrogênio. Utilizou fontes puras de C/N em processos de síntese de deposição química em fase de vapor. No trabalho, determinou os efeitos positivos e negativos da atmosfera de reação e de pré-tratamento do catalisador para a síntese efetiva de nanotubos de carbono, estabelecendo que a funcionalização das paredes (mediante defeitos ou adesão molecular covalente) e/ou dopagem apresenta-se como uma das maneiras mais promissoras de controlar as propriedades do nanotubo com a dopagem. Por outro lado, a utilização de heteroátomos diferentes é problemática por serem encontradas configurações variadas, conforme o nível de dopagem e o uso de fonte.

Lázaro e De Oliveira (2007) apontam o uso de nanotubos ou tubos cilíndricos de escala nanométrica na área de lubrificação industrial, que, ao serem adicionados como aditivos, demonstram uma redução do coeficiente de fricção em testes laboratoriais. Sugerem que poderão substituir em médio prazo o silício, como semicondutor, e o cobre, como metal, como base de sistemas eletrônicos por sua altíssima condutividade elétrica, abrindo assim o caminho para o mundo da tecnologia eletrônica. Ryabchikov et al. (2009) obtiveram filmes finos de fulerenos C_{60} e C_{70} , formados por deposição de substrato de silicone, em ablação de plasma, gerados a partir do processo de íon pulsado de alta potência (*high power pulsed ion beam* – HPPIB).

Ryabchikov et al. (2009) demonstraram que a construção dos filmes de carbono foi influenciada pelas fases cristalinas dos fulerenos, bem

como a quantidade de “diamante como carbono” (*diamond like carbon* – DLC) e fases amorfas com DLC. As condições de deposição foram determinadas em função da densidade de energia do íon até o carbono (determina a densidade e temperatura de ablação por plasma) e a taxa de deposição do filme, concluindo que o aumento da adesão do filme de carbono tem correlação com uma menor rugosidade da espessura.

Sousa (2006) estabelece o apoio das técnicas de simulação computacional do Método de Monte Carlo (MMC) e do Método da Dinâmica Molecular (MDM) como um auxiliar para a economia de tempo e de custos. Em seu trabalho, estudou o sistema em especial do encapsulamento C_{20} e C_{60} , em nanotubos do tipo *armchair* a partir da comparação das energias de formação dos *peapods* impedidos de interagir com o meio externo. Com a introdução da C_{60} ou da cápsula, o nanotubo do tipo (10,10) apresentou maior energia de formação, já no caso do C_{20} , constatou-se que o (8,8) é o nanotubo mais indicado. Esse autor também verificou que a frequência de oscilação e a velocidade da molécula introduzida são maximizadas nesses nanotubos. Ambas as moléculas, a C_{60} e a cápsula, mostraram-se incapazes de penetrar em nanotubos (8,8) e, considerando que em todos os sistemas as moléculas foram colocadas à pequena distância de uma das extremidades abertas do nanotubo, em repouso, conclui-se ser necessário fornecer energia cinética para que a penetração ocorra (se ocorrer).

Nessa mesma linha de predição de comportamento, Guha e Nakamoto (2005) apresentam uma revisão e discussão sobre estudos teóricos de cálculos e espectroscópicos dos fulerenos endoedrais que possuem propriedades especiais fotoeletrônicas, apresentando um levantamento histórico com vários métodos computacionais utilizados para determinar a estrutura eletrônica de energia otimizada e cálculos do espectro vibracional, ou

seja, informações sobre a gaiola de carbono, posição da espécie encapsulada e grau de carga de transferência.

Li (2009) buscou um melhor conhecimento de fulerenos endoedrais, quando calculou, por meio da teoria da densidade funcional (*density functional theory* – DFT) a geometria de equilíbrio, as estruturas eletrônicas, as frequências vibracionais, as folgas energéticas e a correção de base *Basis Set Superposition Error* – BSSE dos compostos tipo $X@C_{24}H_{24}$ (em que X pode ser igual a: H, Li, Li⁺, Na, Na⁺, K, K⁺, Be, Mg, Mg²⁺, Ca, Ca²⁺, B, Al, C, Si, N and P).

Muthukrishnan e Sangaranarayanan (2007) estimaram a energia de hidratação na faixa de 20 a 90 °C dos fulerenos, ao incorporarem os valores de energias de formação espacial e contribuições van der Waals. Utilizou também a Metodologia de Simulação de Monte Carlo para estabelecer o raio de influência dos fulerenos, quando em meio aquoso e a mudança de entropia envolvidas na hidratação também foram estabelecidas.

Em dois estudos, Bhattacharya et al. (2005) e Bhattacharya et al. (2006a; 2006b) estudaram aminas reagindo com fulerenos em meio de clorofórmio, e analisaram os efeitos da complexação supramolecular. No primeiro estudo, a análise foi realizada pelo método de espectro NMR; e pela técnica de absorção, no segundo caso. No primeiro trabalho, verificaram, após uma série de resultados experimentais, que os fulerenos de maior número de carbonos possuem mais energia de ligação do que os de menor número. Já no segundo caso, verificaram que a formação do calor teórico sugere que os fulerenos de maior número de carbonos reagem mais rápido do que os de menor número.

Em um terceiro estudo, Bhattacharya et al. (2005) e Bhattacharya et al. (2006-a; 2006-b) estudam, pelo método de absorção espectrofotométrica, a complexação supramolecular do C_{60} e C_{70}

com 24,26-dimethoxy-25,27-dihydroxy calix[4]arene em três tipos de meios clorofórmio e em solvente ternário (clorofórmio, álcool etil e tolueno). Apresenta os resultados em um modelo em que considera a interação dos subsistemas eletrônicos, no qual o C_{60} , em solvente ternário, apresenta um valor maior da constante de formação, sugerindo um novo modo de seletividade, separação e purificação de fulerenos.

Xu et al. (2008) apresentaram uma pesquisa, baseada em estudo teórico desenvolvido por Cioslowski, Rao e Moncrieff, no ano 2000, quando foram apresentadas equações de predição da entalpia de formação de isômeros de grande fulerenos (C_{122} - C_{130} e C_{162} - C_{180}). Nesse trabalho, foram determinadas, dentre outras propriedades eletrônicas, a energia de ionização e a afinidade eletrônica.

Krishna et al. (2006) buscou demonstrar as propriedades especiais dos fulerenos em aumentar a eficácia da degradação na fotocatalise de reações em um estudo no qual foi realizada a mistura solúvel em água de fulerenos poli-hidróxidos (*polyhydroxidy fullerenes* – PHF) e dióxido de titânio (*anastase polymorph*). Verificou-se que as moléculas de PHF adsorviam melhor à superfície do dióxido de titânio devido a forças eletrostáticas em pH menores, com uma proporção de PHF para o titânio de 0,001.

Ziolkowsk e Druffel (2009) apresentam um estudo buscando isolar os fulerenos e nanotubos de carbono como matrizes ambientais, em que demonstram um método de quantificação do carbono negro (*black carbon* – BC) em solos denominado método BPCA (*benzene polycarboxylic acid* – BPCA). Esse método seria útil na medição de presença de dois tipos de nanotubos de paredes simples de carbono (*single walled carbon nanotubes* – SWCNT), dois tipos de fulerenos e duas formas de fuligem em amostras naturais, porém uma matriz de efeitos poderia complicar a viabili-

dade da identificação de contribuições relativas de diferentes tipos de BCs.

Nossol (2009) apresenta uma pesquisa para a produção de novos eletrodos confeccionados a partir de diferentes nanoestruturas de fulerenos de carbono. Identificadas as suas diferenças estruturais foram confrontadas com as técnicas de difratometria de raios X, Espectroscopia de Raman e Microscopia Eletrônica de Transmissão. Esse autor verificou que os eletrodos confeccionados tiveram o mesmo comportamento de amostras comerciais de grafite e carbono vítreo, excetuando-se os que apresentavam alta porosidade. A partir disso, reforça a necessidade de atenção na estrutura de poros nas propriedades de materiais formados por carbono.

Moliner-Martinez et al. (2007) estudam o comportamento do fulereno C_{60} para o melhoramento da separação de diferentes compostos aromáticos da área farmacêutica por meio de cromatografia eletrocínética. Determinaram que há um bom resultado em utilizar esse tipo de molécula, comparado aos nanotubos de parede simples e de paredes compostas, desde que as condições apresentadas na experiência fossem repetidas.

Shurpo et al. (2009) demonstram a boa aplicação dos fulerenos e nanotubos para atenuação ou mesmo substituição do raio *laser*, baseada em características específicas de sensibilização.

5 Conclusão

Neste artigo, apresentou-se, de modo sintético, um rápido panorama sobre o desenvolvimento do tema de fulerenos e seus derivados até o ano de 2009, a partir de artigos publicados na literatura, desde a sua descoberta, métodos de produção e aplicações atuais.

Esta revisão pode dar suporte às pesquisas que tentam desenvolver as técnicas de análises e

entender as propriedades dos fulerenos e seus derivados. O tema desenvolvido na literatura mostra a grande dimensão dos avanços das pesquisas dos fulerenos e de sua variabilidade no campo da nanotecnologia, tocando diversas áreas de conhecimento humano, que poderão provocar grandes mudanças na busca de uma vida mais sustentável para o planeta em futuro muito próximo.

Por outro lado, não demonstra uma presença muito grande de pesquisadores de artigos nacionais, nem um engajamento firme entre esses, universidades e empresas. Essa relação deve ser estimulada na busca de novas descobertas, de novas técnicas de análise e de aplicação de fulerenos em nanotecnologia por meio das nanoformas de carbono, que poderão promover, em forma de nanotubos, uma revolução na sociedade atual.

Referências

- ANTHEMIDIS, A. N.; KOUSSOROPLIS, S.-J. V. Determination of chromium (VI) and lead in water samples by on-line absorption preconcentration coupled with flame atomic absorption spectrometry using a PCTFE-beads packed column. *Talanta*, v. 71, p. 1728-1733, 2007.
- AYALA, P. A. H. *Efeitos de fonte precursora no controle da dopagem e ambiente químico em nanotubos de carbono dopados com nitrogênio*. Tese (Doutorado)– Departamento de Física, PUC, Rio de Janeiro, 2007.
- BHATTACHARYA, S. et al. Absorption spectrophotometric study of supramolecular complexation of [60]- and [70]fullerenes with 24,26-dimethoxy-25,27-dihydroxy calix[4]arene. *Spectrochimica Acta Part A*. v. 63, 200-206, 2006a
- BHATTACHARYA, S. et al. Study of electron donor–acceptor complexes of tri-n-octyl amine with [60]- and [70]fullerenes and some other electron acceptors by absorption spectrophotometric method. *Spectrochimica Acta Part A*. v. 63, 313-319, 2006b.
- BHATTACHARYA, S. et al. Solution NMR studies of supramolecular complexes of [60]- and [70]fullerenes with mono O-substituted calix[6]arene. *Spectrochimica Acta Part A* 62, 729-735, 2005.
- BING-SHE, X. Prospects and research progress in nano onion-like fullerenes. *New Carbon Materials*, v. 23, n. 4, p. 289-301, 2008.
- CHADLI, H. et al. Raman active modes in carbon peapods. *Physica A*, v. 358, p. 226-236, 2005.
- CRISAN, M.; GROSU, I. Temperature effect in the conductance of hydrogen molecule *Physica E*. v. 41, p. 130-132, 2008.
- DU, A. B. et al. Onion-like fullerenes synthesis from coal. *Fuel*, v. 86, p. 294-298, 2007.
- FERREIRA, O. P. *Nanotubos de Carbono: Preparação e Caracterização*. Monografia de Conclusão de Curso de Graduação em Química. Universidade de Campinas – SP. Disponível em. <http://lqes.iqm.unicamp.br>, 2003.
- GANJI, M. D. Ab initio investigation of the possibility of formation of endohedral complexes between H₂ molecules and B-, N- and Si- doped C₆₀ fullerenes. *Physica E*, v. 41, p. 1406-1409, 2009.
- GHOSH, K. et al. Spectrophotometric study of the supramolecular complexes of [60]- and [70]Fullerenes with bis-calix[6]arene and crown[4]calix[6]arene. *Spectrochimica Acta Part A*, v. 66, p. 1122-1125, 2007.
- GUHA, S.; NAKAMOTO, K. Electronic structures and spectral properties of endohedral fullerenes. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 249, p. 1111-1132, 2005.
- GUO, S. et al. *Scanning tunneling microscopy of surface-adsorbed fullerenes: C₆₀, C₇₀ and C₈₄*. *Surface Science*, v. 601, p. 994-1000, 2007.
- HALDER, A. et al. Spectroscopic and theoretical investigations on effective and selective complexation between fullerenes (C₆₀ And C₇₀) and calix[5]arene, *Journal of Molecular Structure*, doi: 10.1016/j.molstruc.2009.07.024, 2009.
- JEHLICKA, J. et al. Evaluation of Raman spectroscopy to detect fullerenes in geological materials. *Spectrochimica Acta Part A*, v. 61, p. 2364-2367, 2005.
- KRISHNA, V. et al. Enhancement of titanium dioxide photocatalysis by water-soluble fullerenes. *Journal of Colloid and Interface Science*, v 304, p. 166-171, 2006.
- KUMAR, R. S. et al. X-ray Raman scattering studies on C₆₀ fullerenes and multi-walled carbon nanotubes under pressure. *Diamond & Related Materials*, v. 16, p. 1250-1253, 2007.
- LANGLET, R. et al. Study of the polarizability of fullerenes with a monopole–dipole interaction model. *Diamond & Related Materials*, v. 16, p. 2145-2149, 2007.
- LÁZARO, L. M. S. M.; DE OLIVEIRA, A. M. *Nanotecnologia A pequena grande inovação do futuro*. 2007. Disponível em: <<http://www.lubes.com.br/revista/ed04n05.html>>. Acesso em: 10 out. 2009.

- LI, X. J. Structures and stabilities of endohedral fullerenes: $X@C_{24}H_{24}$ ($X = H, Li, Li^+, Na, Na^+, K, K^+, Be, Mg, Mg^{2+}, Ca, Ca^{2+}, B, Al, C, Si, N$ and P). *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 896, p. 25-29, 2009.
- LOBO, A. O. et al. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 24, n. 2, p. 98-103, 2005.
- MEDEIROS, M. A. *Fulerenos*, 2004. Disponível em: <<http://www.quiprocura.net/fulerenos.htm>>. Acesso em: 23 dez. 2008.
- MOLINER-MARTINEZ, Y; CÁRDENAS, S.; VALCARCEL, M. Surfactant coated fullerenes C_{60} as pseudostationary phase in electro kinetic chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 1167, p. 210-216, 2007.
- MUTHUKRISHNAN, A; SANGARANARAYANAN, M. V. Hydration energies of C_{60} and C_{70} fullerenes – A novel Monte Carlo simulation study. *Chemical Physics*, v. 331, p. 200-206, 2007.
- NOSSOL, E. *Novos eletrodos construídos a partir de diferentes nanoestruturas de carbono*. Dissertação (Mestrado em Química)– Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.
- PORTAL SÃO FRANCISCO. *Nanotecnologia, o que é*, 2009. Disponível em <<http://www.portalsaofrancisco.com.br/alfa/artigos/imagens/nanotecnologia-3.gif>>. Acesso em: 11 dez. 2009.
- ROCHA-FILHO, R. C. Fulerenos e sua Espantosa Geometria Molecular. *Química Nova na Escola*, n. 4, p. 7-11, 1996.
- RYABCHIKOV, A. I. et al. Structural-phase composition and tribological characteristics of fullerenes containing carbonic coatings obtained using high-power ion beams. *Surface & Coatings Technology*, v. 203, p. 2608-2611, 2009.
- SAITO, Y.; YOSHIKAWA, T.; INAGAKI, M. Growth and structure of graphitic tubules and polyhedral particles in arc-discharge [J]. *Chem Phys Lett*, v. 204, n. 3-4, p. 277-282, 1993.
- SANTOS, M. dos. *Fulereo*. Apresentação Power Point. 2007. Departamento de Química. Universidade Federal De Goiás. Disponível em: <www.catalao.ufg.br/siscomp/sis_prof/admin/.../Fulerenos.pdf>. Acesso em: 11 ago. 2009.
- SCHÜRER, G.; PEUKERT, W. Prediction of thermodynamic properties from pure compound information: Characterization of fullerenes. *Applied Surface Science*, v. 252, p. 512-518, 2005.
- SHURPO, N. A. et al. Features of fullerenes and carbon nanotubes for nonlinear optics and display application. *Diamond & Related Materials*, v. 18, p. 931-934, 2009.
- SOUSA, J. J. *Nano-osciladores formados por fulerenos e nanotubos: uma investigação teórica*. Dissertação (Mestrado em Física)– Universidade Federal da Bahia, Bahia, 2006.
- SOUZA FILHO, A. G. *Mini-curso ministrado 57ª Reunião Anual da SBPC (Sociedade Brasileira para Progresso da Ciência) – Universidade Estadual do Ceará*, 2005. Disponível em: <http://www.fisica.ufc.br/agsf>>. Acesso em: 22 out. 2009.
- TENDERO, S. D. et al. Ionization potentials and dissociation energies of neutral, singly and doubly charged C_n fullerenes from $n=20$ to 70. *International Journal of Mass Spectrometry*, v. 252, p. 133-141, 2006.
- WIKIPEDIA . Fulereo. In: WIKIPÉDIA, a enciclopédia livre. Flórida: Wikimedia Foundation, 2012. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/w/index.php?title=Fulereo&oldid=31708395>>. Acesso em: 20 out. 2009.
- WANG, X. et al. The Raman spectrum of nano-structured onion-like fullerenes. *Physica B*, v. 357, p. 277-281, 2005.
- XIA, X.R.; MONTEIRO-RIVIERE, N. A.; RIVIERE, J. E. Trace analysis of fullerenes in biological samples by simplified liquid-liquid extraction and high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 1129, p. 216-222, 2006.
- XIAOMIN, W. et al. HRTEM and Raman study of onion-like fullerenes encapsulated Fe. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*.v. 67, p. 871-874, 2006.
- XIE, R-H.; BRYANT, G. W.; SMITH Jr, V.; Electronic, vibrational and magnetic properties of a novel $C_{48}N_{12}$ aza-fullerene. *Chemical Physics Letters*, v. 368, p. 486-494, 2003.
- XU, L.; CAI, W.; SHAO, X. Systematic search for energetically favored isomers of large fullerenes $C_{122}-C_{130}$ and $C_{162}-C_{180}$. *Computational Materials Science*, v. 41, p. 522-528, 2008.
- YU, Q.-W. et al. Preparation of pyrenebutyric acid bonded silica stationary phases for the application to the separation of fullerenes. *Journal of Chromatography A*, v. 1083, p. 23-31, 2005a.
- YU, Q.-W. et al. HPLC separation of fullerenes on the stationary phases of two Lewis bases modified magnesia-zirconia. *Analytica Chimica Acta*, v. 536, p. 39-48, 2005b.
- ZIOLKOWSKI, L. A.; DRUFFEL, E. R. M. The feasibility of isolation and detection of fullerenes and carbon nanotubes using the benzene polycarboxylic acid method. *Marine Pollution Bulletin*, v. 59, p. 213-218, 2009.

Recebido em 13 ago. 2012 / aprovado em 5 set. 2012

Para referenciar este texto

PEREIRA, J. A. M. Fulerenos: uma breve revisão. *Exacta*, São Paulo, v. 10, n. 2, p. 269-280, 2012.