

FUNDAÇÃO OSWALDO CRUZ
ESCOLA POLITÉCNICA DE SAÚDE JOAQUIM VENÂNCIO
LABORATÓRIO DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL EM TÉCNICAS LABORATORIAIS
EM SAÚDE

Cecília Moreira Cruz da Silva

FULERENOS C₆₀:
características e aplicações do terceiro alótropo do carbono

Rio de Janeiro
2012

Cecília Moreira Cruz da Silva

FULERENOS C₆₀:
características e aplicações do terceiro alótropo do carbono

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Escola Politécnica de Saúde Joaquim Venâncio
como requisito parcial para aprovação no curso
técnico de nível médio em saúde com
habilitação em Análises Clínicas.

Orientador: Virginia de Lourdes Mendes Finete

Rio de Janeiro
2012
Cecília Moreira Cruz da Silva

FULERENOS C₆₀:
características e aplicações do terceiro alótropo do carbono

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Escola Politécnica de Saúde Joaquim Venâncio
como requisito parcial para aprovação no curso
técnico de nível médio em saúde com
habilitação em Análises Clínicas.

Aprovado em ___/___/___

BANCA EXAMINADORA

(MSc. Monica Mendes Caminha Murito - EPSJV)

(Dr^a Tânia de Oliveira Camel - EPSJV)

(MSc. Virginia de Lourdes Mendes Finete - EPSJV)

*Dedico este trabalho
à Amanda, Ana e Julia;
aos meus pais, Adriana e Neemias;
à todos os curiosos.*

AGRADECIMENTOS

À Deus, meus amigos e minha família, que nunca deixaram de me apoiar durante o tempo em que me dediquei a escrita desse TCC. E em especial, agradecimentos aos meus pais, Neemias e Adriana e minhas amigas Amanda, Ana Carolina e Julia.

Aos meus colegas de turma, aos que me conhecem por “menina do fulereno” pelos corredores e também a todos que se divertem com minhas postagens nas redes sociais sobre o meu carinho especial pelo C_{60} .

À minha orientadora Virginia por ter aceitado e se dedicado na orientação de um tema tão complexo e à minha banca pela ajuda na construção deste TCC.

Ao Canal Futura pela exibição do documentário que me apresentou aos Fullerenos e consequentemente me colocou em uma caçada inimaginável em busca de mais informações.

À Google Inc., Wimedia Foundation, Universo Online (UOL) e Yahoo! Inc. por desenvolverem as fontes de obras de referência sem as quais eu não saberia por onde começar minha pesquisa e sequer como terminá-la.

E por fim, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC), por ter financiado esses meses de produção textual.

“We like to think that everything worth knowing about the chemical elements is already known, and that carbon - one of our most thoroughly researched elements - could not possibly yield further important discoveries.”

“Nós gostamos de pensar que tudo que vale a pena conhecer sobre a química dos elementos já é conhecido, e que o carbono – um dos elementos mais profundamente estudados – não poderia render descobertas mais importantes”

(Discurso da Cerimônia de Premiação – Prêmio Nobel 1996)

RESUMO

Este trabalho de conclusão de curso aborda o contexto histórico desde a detecção dos Fulerenos C₆₀, as “buckyballs”, até o encontro de meios que possibilitassem o estudo destas moléculas. Discorre sobre as características e propriedades estruturais e químicas da molécula e mostra como estas são importantes para as aplicações gerais e, principalmente biológicas. Faz uma revisão bibliográfica de fácil compreensão sobre os Fulerenos e os princípios de suas aplicações, visando apresentar o funcionamento das mesmas. Relata que as moléculas de C₆₀ se mostram importantes objetos de pesquisa por possuírem diversos campos de aplicação em diversas áreas científicas como a nanotecnologia, a astronomia, as ciências de materiais e principalmente as ciências biológicas. E mostra que os estudos sobre as moléculas de Fulereo necessitam ser aprofundados para que mais surpresas reservadas a estas curiosas moléculas sejam descobertas e possam, cada vez mais, fazer mais parte do cotidiano científico, com novas aplicações e novos objetivos para o material.

Palavras-chave: Fulerenos C₆₀. Química. Nanotecnologia.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Estrutura molecular do Diamante e Grafite, respectivamente.....	11
Figura 2 –	Estrutura molecular do Fulereo C_{60}	11
Figura 3 –	Estrutura molecular de um exemplo de nanotubo.....	12
Figura 4 –	Espectros de massa: resultado da técnica de Kroto. Os picos mostram a quantidade de cada molécula por aglomerado e os números indicam a quantidade de carbonos que formam cada molécula.....	13
Figura 5 –	Fuller e os domos geodésicos.....	14
Figura 6 –	Cristais de C_{60} detectados por microscopia de transmissão.....	15
Figura 7 –	Bandas vibracionais do da molécula de Fulereo C_{60} (setas rosas), captadas pelo Telescópio Espacial Spitzer na Nebulosa Planetária Jovem Tc 1.....	16
Figura 8 –	Estrutura do Fulereo e o comprimento das ligações da molécula.....	17
Figura 9 –	Unidade Piracelênica.....	19
Figura 10 –	Reação de adição nucleofílica ao Fulereo C_{60} e seus isômeros.....	19
Figura 11 –	Reação de adição de ciclopropanação ao Fulereo C_{60}	20
Figura 12 –	Heterofulerenos.....	20
Figura 13 –	Fulereo endohedral com molécula engaiolada.....	21
Figura 14 –	Áreas de aplicação biológica das moléculas de Fulereo C_{60} e Fulerenos modificados.....	23
Figura 15 –	Fulerenol (Fulereo hidroxilado), $C_{60}(OH)_{24}$	24
Figura 16 –	Carboxifulerenos (Fulerenos carboxilados).....	24
Figura 17 –	Fulerenos funcionalizados com os compostos catiônicos, testados com sucesso como antibacteriano.....	25
Figura 18 –	Dendrofulereno, candidato ao tratamento do HIV.....	26

LISTA DE SIGLAS

CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

EPSJV – Escola Politécnica de Saúde Joaquim Venâncio

HIV – Human Immunodeficiency Virus

JPL-Caltech – Jet Propulsion Laboratory–Caltech

NASA – National Aeronautics and Space Administration

PIBIC – Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica

TFD – Terapia Fotodinâmica

TCC –Trabalho de Conclusão de Curso

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	10
1 BUCKMINSTERFULERENO, UM NOVO ALÓTROPO DO CARBONO	11
1.1 ALÓTROPOS DO CARBONO.....	11
1.2 A IDENTIFICAÇÃO DO NOVO ALÓTROPO DO CARBONO.....	12
1.3 PRODUÇÃO EM GRANDE ESCALA DA MOLÉCULA DE FULERENO C ₆₀	14
1.4 FULERENO C ₆₀ NA ASTRONOMIA.....	15
2 CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DO FULERENO C₆₀	17
2.1 ESTRUTURA DO FULERENO C ₆₀	17
2.2 PROPRIEDADES.....	17
2.2.1 Solubilidade.....	17
2.2.2 Reatividade.....	18
2.2.2.1 <i>Reações de Adição nos Fulerenos C₆₀</i>	19
2.2.2.2 <i>Heterofulerenos</i>	20
2.2.2.3 <i>Endohedral</i>	20
3 APLICAÇÕES	22
3.1 NANOTECNOLOGIA E CIÊNCIAS DE MATERIAIS.....	22
3.2 APLICAÇÕES NAS CIÊNCIAS BIOLÓGICAS.....	22
3.2.1 Carreamento de Fármacos.....	23
3.2.2 Atividade antioxidante.....	23
3.2.3 Aplicação em Terapia Fotodinâmica (TFD).....	24
3.2.4 Atividade antibacteriana.....	25
3.2.5 Atividade Antiviral.....	25
3.2.6 Prolongamento da expectativa de vida.....	26
CONCLUSÃO	27
REFERÊNCIAS	28

INTRODUÇÃO

Os fulerenos são moléculas esferoidais formadas apenas por átomos de carbono. Os fulerenos podem ser formados por quantidades diferentes de carbono, como o C_{70} , C_{60} , C_{30} , C_{20} , entre outros. A maioria dos fulerenos é instável e não possui muitas aplicações, com exceção do C_{60} e C_{70} , porém o mais comum e com mais estudos é o C_{60} . Ele é formado por sessenta átomos de carbono, e estrutura de um icosaedro truncado de trinta e duas faces. (KROTO, 1985).

Moléculas de Fulerenos C_{60} vêm se popularizando no meio científico desde sua descoberta. O número de pesquisas sobre o assunto vem aumentando, porém ainda são poucas as referências sobre estas moléculas especiais, principalmente em português. Os Fulerenos C_{60} apresentam aplicações e estudos em várias áreas como astronomia, nanotecnologia, ciências de materiais e ciências biológicas, constituindo um tema atual que envolve diversas discussões. E mesmo que sua descoberta tenha rendido a Harold W. Kroto e sua equipe o prêmio Nobel de Química em 1996, este ainda não é um assunto muito difundido e pesquisado no Brasil, o que faz desta monografia uma importante iniciativa e fonte de referência para próximos trabalhos no mesmo campo.

A proposta principal deste trabalho de conclusão de curso é realizar uma revisão bibliográfica de fácil compreensão, que englobe os aspectos históricos, as características das moléculas de Fulereno C_{60} e suas aplicações, principalmente biológicas, organizada em três partes: a primeira introduz o contexto e a história da detecção das moléculas C_{60} , a segunda apresenta as características importantes dos Fulerenos, e a terceira mostra como tais características são utilizadas para as aplicações destas moléculas.

1 BUCKMINSTERFULERENO, UM NOVO ALÓTROPO DO CARBONO

1.1 ALÓTROPOS DO CARBONO

Assim como o diamante e o grafite, os fulerenos e as várias formas de nanotubos (Figuras 1, 2 e 3) são uma forma alótropa do carbono. “A Alotropia é um fenômeno que ocorre quando um elemento químico forma duas ou mais substâncias simples diferentes” (FELTRE, 2005, p.113). Este fenômeno é encontrado nos elementos Oxigênio, Fósforo, Enxofre e Carbono. Os alótropos do carbono são moléculas formadas apenas por átomos de carbono e a substância depende da estrutura dessa molécula, ou seja, a organização de seus átomos. Apenas a partir do ano de 1985, com a publicação do artigo “*C₆₀: Buckminsterfulereno*” de Harold Kroto tomou-se conhecimento do novo alótropo do carbono, o Fulereo.

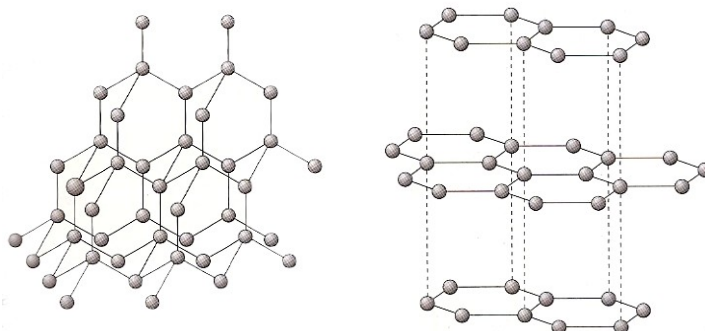


Figura 1 – Estrutura molecular do Diamante e Grafite, respectivamente.
Fonte: Feltre, 2005, p.113

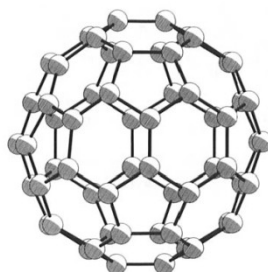


Figura 2 – Estrutura Molecular do Fulereo C₆₀
Fonte: Hirsch, 2002, p. 3

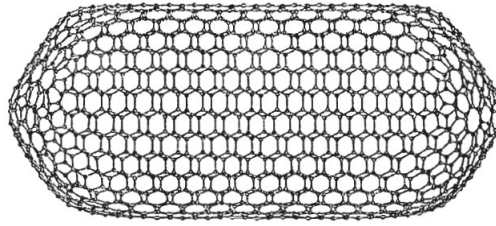


Figura 3 – Estrutura molecular de um exemplo de nanotubo
 Fonte: Rocha-Filho, 1996, p.7

1.2 A IDENTIFICAÇÃO DO NOVO ALÓTROPO DO CARBONO

A “buckyball”, como também é chamado o Fulereo C_{60} , foi acidentalmente identificada durante um estudo sobre longas cadeias carbônicas que estariam presentes no espaço interestelar. Durante um experimento, os físicos Kroto e Smalley (1985) utilizaram uma técnica que tinha como objetivo reproduzir em laboratório as condições estelares.

A técnica, Segundo ROCHA-FILHO (1996, p.7) consistia em um laser que vaporizava (a temperaturas superiores a dez mil graus Celsius) átomos de um material refratário num jato pulsado de Hélio, no qual os átomos se reagregavam formando uma expansão supersônica, arranjados num feixe e detectados por espectrometria de massas.

A espectrometria de massas é uma importante técnica para a detecção das moléculas de Fulereo desde sua descoberta. A técnica analisa as substâncias de acordo com a razão massa/carga (m/e) dos átomos, grupos de átomos ou moléculas (KISER, 1965. p.1).

Em um espectrômetro de massas as moléculas são aquecidas até o estado gasoso e mantidas a baixas pressões (abaixo de 10^{-5} torr), então ocorre uma separação de grupos de moléculas de acordo com sua razão massa/carga. Ao final estes grupos passam por um detector onde é produzida uma indicação da presença de cada molécula (MCDOWELL, 1963. p.7). O detector então traduz para imagens, em forma de curvas, ou espectros, o que está presente nas amostras que passaram pelo espectrômetro.

Nos agregados gerados na técnica de Kroto, foi detectada uma molécula extremamente estável, formada por sessenta átomos de carbono. O espectro formado (Figura 4) indicava que esta molécula era a mais presente.

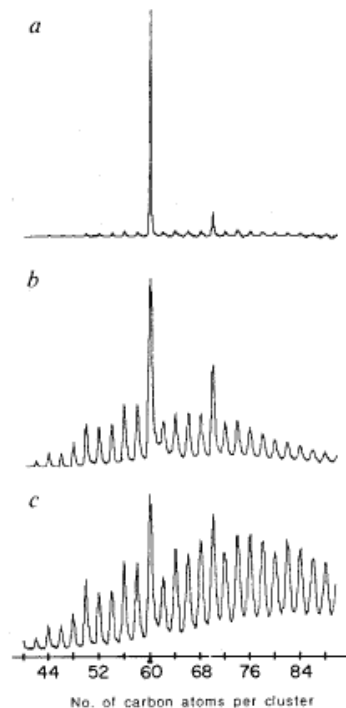


Figura 4 – Espectros de massas: resultado da técnica de Kroto. Os picos mostram a quantidade de cada molécula por aglomerado e os números indicam a quantidade de carbonos que formam cada molécula.

Fonte: Kroto et al. 1985

Kroto et al. (1985) sugeriram, pelas características da molécula, que esta teria uma estrutura de bola de futebol: um icosaedro truncado de trinta e duas faces, sendo doze delas pentagonais e vinte hexagonais. Todos os vértices desta figura (ou seja, todos os carbonos) possuem sua valência completa por duas ligações simples e uma ligação dupla carbono-carbono. O formato de “gaiola” desta molécula também seria capaz de armazenar átomos ou moléculas menores.

Esta estrutura de bola de futebol não foi sugerida ao acaso. As características detectadas nas técnicas não eram compatíveis com a estrutura de um diamante ou de uma cadeia carbônica. Os domos geodésicos¹ do arquiteto Richard Buckminster Fuller (1895-1983) (Figura 5) serviram como inspiração para identificar a estrutura que era compatível com a alta estabilidade e todas as camadas de valência completas da molécula de C_{60} . Em homenagem a ele, Harold Kroto e sua equipe batizaram a nova molécula de “Buckminsterfulereno”, que hoje é conhecida apenas como “Fulereno”.

1 Domo baseado em esferas geodésicas; figuras esferoidais formadas por triângulos.



Figura 5 – Fuller e os domos geodésicos.
 Fonte: Buckminster Fuller Institute, [20—]

O artigo de Harold Kroto e sua equipe “*C₆₀: Buckminsterfullereno*”, que relatava a identificação pela primeira vez desta molécula, foi publicada na revista Nature, uma das mais antigas e respeitadas revistas científicas. E pela descoberta das moléculas de Fullereno, a Real Academia Sueca de Ciências entregou o Prêmio Nobel de Química de 1996 para o professor Robert Curl, Harold Kroto e Richard Smalley. É possível encontrar entrevistas e o discurso de premiação no *site* do Prêmio Nobel. (NOBEL PRIZE, 1996)

1.3 PRODUÇÃO EM GRANDE ESCALA DA MOLÉCULA DE FULLERENO C₆₀

Embora na técnica utilizada pelo químico Harold Kroto (1985) as moléculas mais presentes fossem as C₆₀, a quantidade de “buckyballs” formada era muito pequena, o que impossibilitava certos tipos de pesquisa sobre as moléculas, como suas características físicas e aplicações.

Os físicos Wolfgang Krätschmer e Donald Huffman iniciaram em 1983 um estudo que buscava modelar as partículas de carbono que supostamente compunham o pó interestelar. Na análise da amostra, produzida pelo Método de Vaporização do Grafite, foi gerado um curioso espectro com duas curvas. A amostra foi apelidada de “amostra camelo” por possuir “duas corcovas”. Durante um tempo, o componente das “corcovas” era desconhecido, mas quando Kroto e Smalley publicaram a descoberta do novo alótropo do carbono, Krätschmer e Huffman deduziram que a molécula de C₆₀ poderia ser a componente de sua amostra. Em 1989 voltaram à “amostra camelo” e reproduziram o mesmo método de 1983. Em 1990, confirmaram a presença das moléculas de C₆₀ em sua amostra e publicaram o artigo “*C₆₀: A nova forma do carbono*”, e seu método, na revista Nature, a mesma em que Kroto et al. havia publicado sua descoberta cinco anos antes.

O método de Vaporização do Grafite, de Krätschmer et al. (1990), segundo SANTOS et al. (2010), consiste na aplicação de um arco voltaico entre tubos de grafite de alta pureza em uma atmosfera de hélio a uma baixa pressão de 100-200 torr, e a uma temperatura de

2000°C. Aproximadamente 5% da fuligem formada é composta por Fulerenos C_{60} , e 10 a 15% de outros fulerenos (Figura 6).

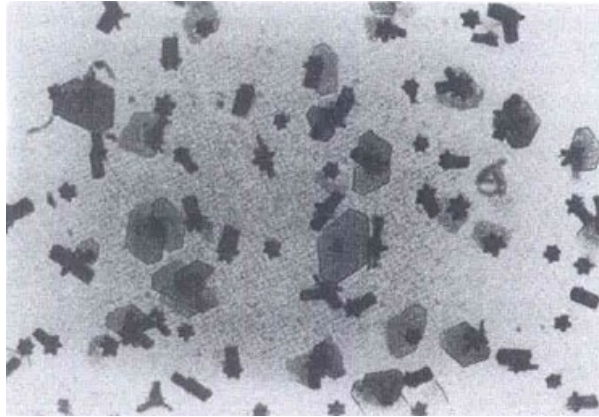


Figura 6 – Cristais de C_{60} detectados por microscopia de transmissão.
Fonte: Krätschmer et al. 1990

A partir de Krätschmer e Huffman, foi possível iniciar as pesquisas sobre as características físico-químicas das moléculas de Fulereno C_{60} e suas aplicações. Atualmente, outras técnicas também são utilizadas para a obtenção de quantidades macroscópicas das “buckyballs”, como a técnica da combustão de benzeno em uma atmosfera deficiente de oxigênio (HOWARD et al. 1992 *apud* SANTOS et al. 2010) e a condensação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos por desidrogenação ou desidro-halogenação (SCOTT, 2004 *apud* SANTOS et al. 2010).

1.4 FULERENO C_{60} NA ASTRONOMIA

Além da descoberta das buckyballs ocorrer durante uma tentativa de reproduzir em laboratório condições espaciais, ao longo das pesquisas na área de astronomia, surgiram fortes indícios da existência das moléculas de C_{60} no espaço.

No espaço, os carbonos são criados a partir da reação de fusão no núcleo das estrelas e são dispersos no espaço por ventos espaciais. Em estado sólido e gasoso, estes carbonos participam de várias reações e formam diversos tipos de compostos carbônicos que se mantêm na região circum e interestelar.

Estudos mais antigos apontavam que estas moléculas eram grandes, com muitos átomos e formadas por anéis aromáticos. Acreditava-se que eram moléculas de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos, que são planas como folhas e ou moléculas de Fulereno. As ferramentas de estudo atuais apontam para um resultado mais concreto por

serem capazes de imobilizar as moléculas e caracterizarem o ambiente que as formam (EHRENFREUND & FOING, 2010. p. 1159). Em 2010 o Telescópio Espacial Spitzer detectou por espectrometria de infravermelho as bandas vibracionais do Fulereno, que atuam como uma assinatura ou impressão digital da molécula, provavelmente ligados a grãos de poeira na Nebulosa Planetária Jovem Tc 1 (Figura 7) (CAMI et al. *apud* EHRENFREUND & FOING, 2010. p. 1159).

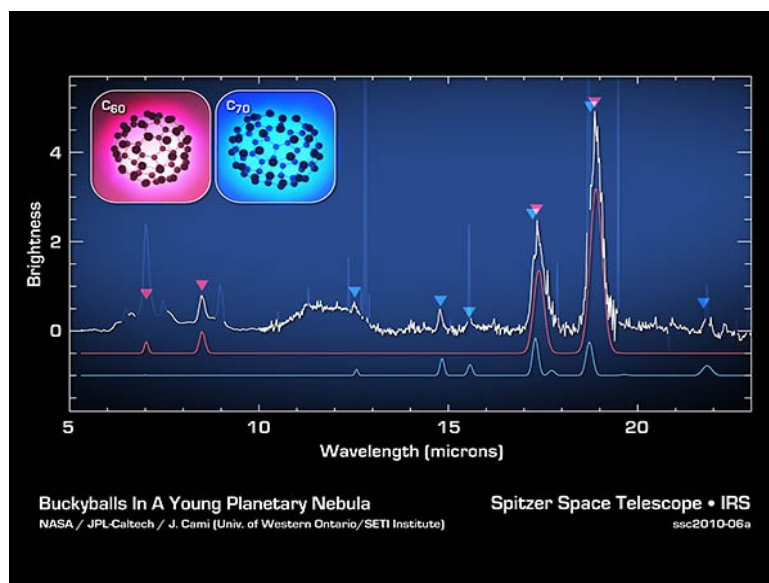


Figura 7 – Bandas vibracionais do da molécula de Fulereno C₆₀ (setas rosas), captadas pelo Telescópio Espacial Spitzer na Nebulosa Planetária Jovem Tc 1.

Fonte: NASA/ JPL-Caltech/ Cami, J. 2010

2 CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DO FULERENO C₆₀

2.1 ESTRUTURA DO FULERENO C₆₀

O C₆₀ é o menor Fulereo estável (HIRSCH, 2002). Possui a forma de uma bola de futebol, ou seja, um icosaedro truncado de 32 faces, sendo 20 hexágonos e 12 pentágonos formando uma estrutura com 60 vértices representando os átomos de carbono e 90 arestas representando as ligações carbono-carbono (Figura 8). Curiosamente, esta estrutura está de acordo com o Teorema de Euler, onde V = número de vértices, A = número de arestas e F = número de faces:

$$V - A + F = 2$$

Substituindo:

$$60 - 90 + 32 = 2$$

A molécula possui ligações simples, presentes nas ligações pentágono-hexágono, medindo 1,45 Å e ligações duplas, presentes nas ligações hexágono-hexágono, que são mais curtas que as primeiras e medem 1,38 Å (SANTOS et al. 2010).

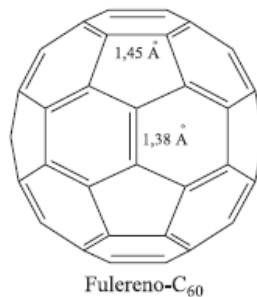


Figura 8 – Estrutura do Fulereo e o comprimento das ligações da molécula.
Fonte: Santos et al. 2010 p. 680

2.2 PROPRIEDADES

2.2.1 Solubilidade

Uma das principais características da molécula de Fulereo C₆₀ e que, a princípio, causou certa dificuldade em sua manipulação é a sua insolubilidade em solventes polares, como a água, por ser uma molécula apolar e conseqüentemente hidrofóbica. Por isso, buscaram solubilizar a molécula em solventes orgânicos, também apolares, pois semelhante dissolve semelhante. (Tabela 1).

Tabela 1 – Solubilidade do Fulereno C₆₀ em diferentes solventes

Solvente	Solubilidade (mg/mL)	Solvente	Solubilidade (mg/mL)
Metanol	0,000	Benzeno	1,7
Tetraidrofurano	0,000	Tolueno	2,8
Acetona	0,001	CS ₂	7,9
Hexano	0,043	Clorobenzeno	7,0
Clorofórmio	0,160	1,2-Diclorobenzeno	27,0
Diclorometano	0,260	1-Cloronaftaleno	51,0

Fonte: Santos et al. 2010, p.681

Encontrar um solvente para o Fulereno C₆₀, que em solução possui coloração púrpura e quando sólido é negro, foi importante para que certas modificações químicas – que só ocorrem se a molécula estiver solubilizada – pudessem ser feitas, como algumas reações de adição.

2.2.2 Reatividade

Os Fulerenos C₆₀ aceitam um grande número de grupamentos ligados a sua estrutura sem perder sua estabilidade. As propriedades dos grupamentos se mesclam com as propriedades das “buckyballs” dando a cada modificação uma nova característica para o composto. Para sintetizar essas moléculas de Fulereno modificadas são feitas diversas reações, descritas nos tópicos a seguir.

Os Fulerenos são estáveis e ricos em elétrons, porém se comportam de forma eletronegativa, atraindo elétrons de outros átomos com facilidade. Apesar dos anéis de seis carbonos do Fulereno possuírem três ligações duplas alternadas, eles não apresentam aromaticidade. Essa é uma grande discussão no estudo dos Fulerenos. A não-aromaticidade das moléculas é devido à estrutura molecular do Fulereno que não permite a movimentação dos elétrons, o que resulta na alta reatividade deles. Em vez de se comportar de forma aromática, os Fulerenos se comportam como olefinas² eletro-deficientes.

O C₆₀ é formado por seis subunidades, chamadas piracelênicas (Figura 9), que são constituídas de dois pentágonos e dois hexágonos. São nestas unidades que ocorrem as reações, geralmente na posição 1,2. (SANTOS et al. 2010)

2 Hidrocarbonetos não-aromáticos que têm ao menos uma ligação dupla

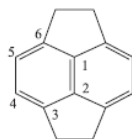


Figura 9 – Unidade Piracelênica
Fonte: Santos et al, 2010

2.2.2.1 Reações de Adição nos Fullerenos C_{60}

Nas reações de adição dos alcenos a ligação π (presente na ligação dupla e mais fraca) é desfeita e substituída por duas ligações σ (formando duas ligações simples e mais fortes). Nos Fullerenos as reações ocorrem nas ligações duplas da unidade piracelênica e a ligação é substituída apenas por uma ligação σ . A partir das reações de adição (figuras 10 e 11) os Fullerenos são funcionalizados.

As buckyballs reagem com uma grande parte das moléculas nucleófilas (SANTOS et al. 2010), doadoras de elétrons. A reação normalmente é exotérmica, liberando energia, e os grupamentos adicionados ao C_{60} podem ser organometálicos, aminas, azidas, dentre outros vários nucleofílicos.

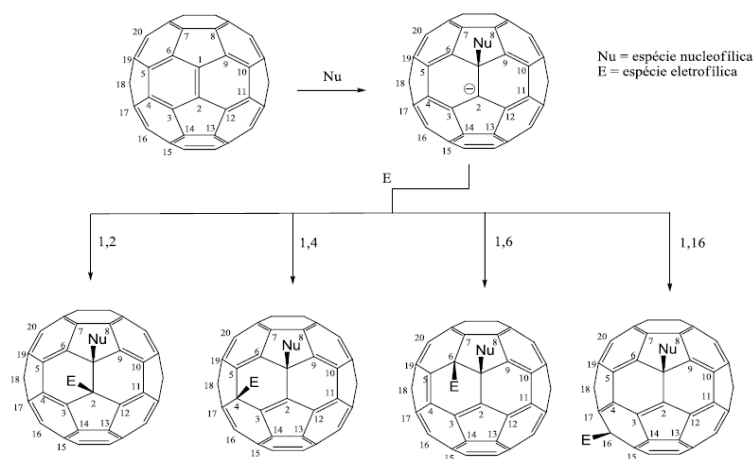


Figura 10 – Reação de Adição nucleofílica ao Fulereno C_{60} e seus isômeros
Fonte: Rodrigues, 2011

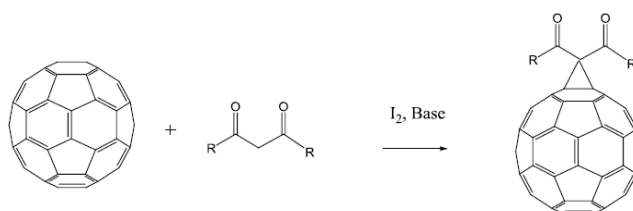


Figura 11 – Reação de adição de Ciclopropanação ao Fulereno C_{60}
Fonte: Rodrigues, 2011

2.2.2.2 Formação de Heterofulerenos

Os heterofulerenos (Figura 12) são formados quando um ou mais carbonos são substituídos por heteroátomos, que podem ser boro, nitrogênio, enxofre, entre outros. Apesar de interessante para o ajuste elétrico da molécula, a funcionalização com heteroátomos ainda é pouco estudada, pois não é conhecida nenhuma técnica que produza heterofulerenos em escala macroscópica. A maioria dos heterofulerenos já sintetizados possuem uma estabilidade parecida com a do C_{60} (HIRSCH, 2002)

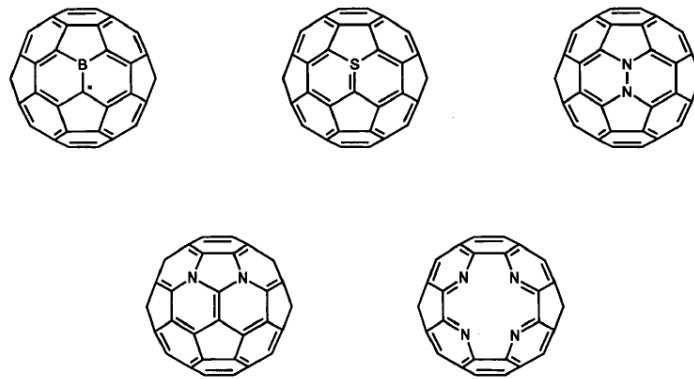


Figura 12 - Heterofulerenos
Fonte: HIRSCH, 2002

2.2.2.3 Formação de Endohedral

A partir de reações capazes de abrir os anéis dos Fulerenos C_{60} , pode-se formar novas estruturas, porém, também é possível adicionar átomos, pequenas moléculas e íons a esta nova estrutura e depois fechá-la novamente, formando então um Fulereno *endohedral*, onde o mesmo serve de gaiola para outras substâncias (Figura 13) (HIRSCH, 2002).

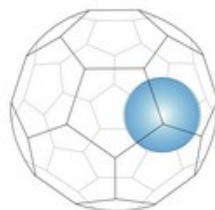


Figura 13 – Fulereno *endohedral* com molécula engaiolada
Fonte: O autor

Embora teoricamente possível, ainda não é conhecido nenhum método capaz de criar fulerenos endohedrais em quantidades macroscópicas. *Endohedrais* já foram descritos no

Método de Vaporização do Grafite com cloreto de lantânio, onde não foi possível separar o C_{60} do composto $C_{60}La^+$, logo concluíram que o íon La^+ estava dentro da molécula de Fulereo (ROCHA-FILHO, 1996). Também é possível a incorporação de gases nobres aos Fulerenos C_{60} (HIRSCH, 2002. p. 197).

3 APLICAÇÕES

Desde a descoberta das moléculas de Fulereo C_{60} houve um grande interesse sobre as possíveis aplicações para estas moléculas. Atualmente, esta área está muito mais definida. Estas nanomoléculas vêm mostrando sua importância em diversas áreas como astronomia, ciências de materiais e ciências biológicas.

3.1 NANOTECNOLOGIA E CIÊNCIAS DE MATERIAIS

A nanociência visa o desenvolvimento e a manipulação de estruturas em nanoescala (10^{-9}m) para integrá-las e formar componentes de sistemas maiores (FERREIRA & RANGEL, 2009).

As aplicações nanotecnológicas e nas ciências de materiais dos Fulerenos utilizam basicamente as propriedades físicas e óticas da molécula. Os Fulerenos foram os precursores dos famosos nanotubos, que são superfícies formadas de carbonos e ícones da nanotecnologia.

A buckyball quando ligada a um metal alcalino pode se tornar supracondutora, ou seja, apresentar resistência praticamente nula quando submetida à baixas temperaturas enquanto conduz corrente elétrica. O C_{60} também pode agir como limitador óptico, aumentando a absorção de um material e diminuindo a transmissão à medida que a intensidade da radiação incidente aumenta. Este fenômeno pode ser aplicado na proteção de sensores ópticos, como os olhos humanos, de uma fonte de luz como um laser. (SANTOS, 2010)

3.2 APLICAÇÕES NAS CIÊNCIAS BIOLÓGICAS

Os Fulerenos C_{60} apresentam propriedades antivirais e antibacterianas, de inibição enzimática, fotoclivagem do DNA e servem como contraste para Ressonância Magnética, além de poderem carrear fármacos por meio de sua estrutura. Estas e outras características (Figura 14) são muito estudadas para aplicações nas áreas biológicas. (ROS, 2009, p. 2). Uma das maiores dificuldades no desenvolvimento dessas aplicações é a insolubilidade do Fulereo em solventes polares (sessão 2.2.1).

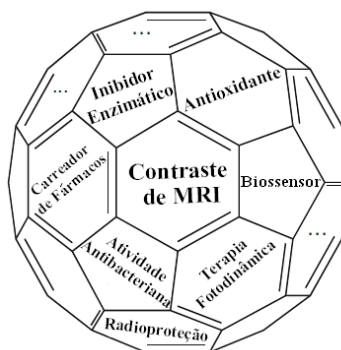


Figura 14 – Áreas de aplicação biológica das moléculas de Fulereo C_{60} e Fulerenos modificados
Fonte: Baseado em Ros, 2008. p. 2

3.2.1 Carreamento de Fármacos

As moléculas de C_{60} são estudadas como carreadoras de fármacos por sua característica hidrofóbica (por serem apolares), o que permitiria que as mesmas atravessassem a membrana celular com mais facilidade (ROS, 2008. p.10).

Em 2005, Venkatesan et al. (ROS, 2008 p. 10-11) verificaram a biodisponibilidade³ da eritropoietina⁴ utilizando o Fulereño C_{60} como adsorvente (carreador) em ratos, por meio de injeção peritoneal.

O resultado foi bem sucedido. Com o Fulereño como adsorvente, a concentração do hormônio no organismo foi duas vezes maior e a biodisponibilidade três vezes maior do que com a forma convencional de administração.

3.2.2 Atividade antioxidante

A propriedade antioxidante do Fulereño é, sem dúvida, uma das mais promissoras aplicações para a molécula. A ação citoprotetora do C_{60} é pesquisada desde 1996, quanto Dugan et al. (*apud* ROS, 2008) analisaram a capacidade dos derivados hidro-solúveis dos Fulerenos de eliminar os derivados reativos do oxigênio.

Os superóxidos e outros radicais formados a partir dos derivados reativos do oxigênio são responsáveis por induzir à apoptose⁵ várias células que têm suas estruturas (membrana, proteínas, DNA, lipídeos etc.) danificadas pelos mesmos. Por ser um receptor de elétrons os fulerenos agem capturando os radicais livres do meio biológico e assim impedem a degeneração das células (SANTOS et al. 2010).

Os derivados do Fulereño, Fulerenol (funcionalizados com hidroxilas) e Carboxifulereño (funcionalizados com ácidos carboxílicos) (ver Figuras 15 e 16) são suficientemente solúveis, provavelmente por conterem ligações de hidrogênio, e serem capazes de atravessar a barreira hematoencefálica. Estas características unidas à propriedade antioxidante do C_{60} agem como uma espécie neuroprotetora. Esta aplicação é importante para a prevenção de doenças degenerativas do Sistema Nervoso Central, como Parkinson, Alzheimer e Lou Gehrig (SANTOS et al. 2010)

3 A porcentagem do hormônio que chegou a circulação sem ser metabolizado

4 Hormônio que regula a eritropoiese (produção de hemácias)

5 Morte induzida da célula

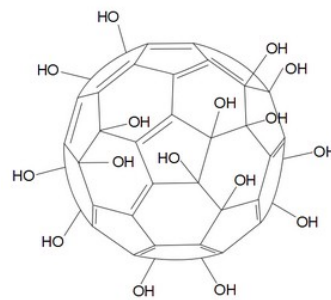


Figura 15 – Fulerenol (Fulereo hidroxilado), $C_{60}(OH)_{24}$
 Fonte: O autor, baseado em Rade et al. 2008

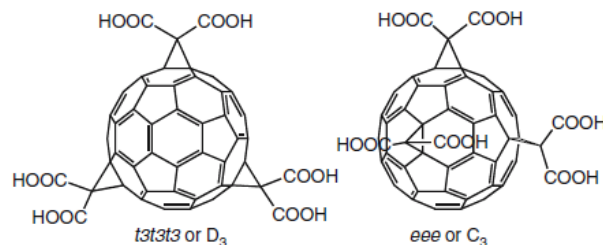


Figura 16 – Carboxifulerenos (Fulerenos carboxilados)
 Fonte: Ros, 2008

3.2.3 Aplicação em Terapia Fotodinâmica (TFD)

A Terapia Fotodinâmica tem como princípio a interação da luz, de determinado comprimento de onda, que interage com um composto fotossensível e o oxigênio. O composto é energizado e depois essa energia é transferida para o oxigênio que sai do estado fundamental (singlete) e forma derivados reativos do oxigênio (MACHADO, 1999), que são altamente reativos na oxidação de agentes que destroem os microrganismos e outras células.

Os fulerenos atuam como o composto fotossensível na TFD. Quando fotoexcitado, o C_{60} passa do estado fundamental ($^1C_{60}$, singlete) para o energizado ($^3C_{60}$, tripleto). Então a energia do fulereno é transferida para o oxigênio tripleto, que é excitado para seu estado singlete, que é altamente reativo e citotóxico (SANTOS et al. 2010). A utilização da TFD está sendo estudada para o tratamento de câncer, degeneração macular da retina, psoríase, artrite reumatoide sistêmica, reestenose, micoses fungoides, infestações bacterianas, verrugas, arteriosclerose, AIDS, entre outras (SIMPLICIO, 2002). Os derivados reativos do oxigênio também podem ser utilizados na ruptura do DNA. A fotoclivagem do DNA é estudada desde 1993 por Tokuyama et al. (*apud* SANTOS et al. 2010).

3.2.4 Atividade antibacteriana

A característica hidrofóbica do Fulereo torna possível a interação com a membrana plasmática das bactérias, porém a atividade antibacteriana pelas moléculas de C_{60} ocorre por meio da interferência da molécula na cadeia respiratória do procarioto, que age provocando um “escape” de elétrons da cadeia. Isso ocorre por causa da interação do Fulereo com o citocromo c, proteína responsável pelo transporte dos elétrons. Nestes casos, os derivados de Fulerenos (figura 17) possuem maior tropismo por células bacterianas e até fúngicas do que por células de mamíferos (ROS,2008). A partir dos estudos desta aplicação será possível o desenvolvimento de fármacos que utilizam essa característica do C_{60} , para agir como antibiótico.

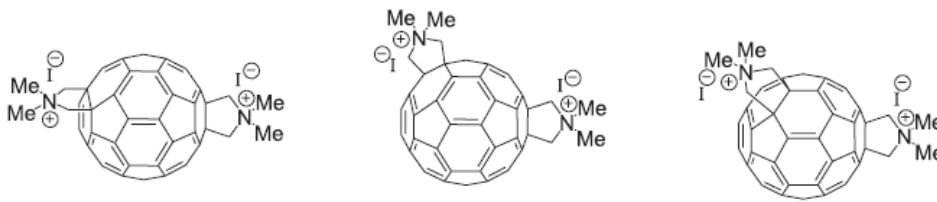


Figura 17 – Fulerenos funcionalizados com compostos catiônicos, testados com sucesso como antibacteriano
Fonte: Santos et al. 2010

3.2.5 Atividade Antiviral

A atividade antiviral do Fulereo C_{60} está em sua capacidade de inibição enzimática, onde enzimas importantes para o ciclo viral, como transcriptase reversa e algumas proteases são inativadas.

A mais notável e mais estudada atividade antiviral da bucyball é a inibição da HIV-protease, enzima fundamental no ciclo de replicação do vírus da imunodeficiência humana (HIV). O derivado fullerênico mais estudado para esta aplicação é o dendrofulereno (Figura 18), derivado altamente hidrossolúvel e com propriedades de inibição de proteases. Este composto foi sintetizado pela primeira vez em 1998 por Brettreich & Hirsch e estudos clínicos com estes compostos são feitos desde 2002 por Osawa (SANTOS et al. 2010).

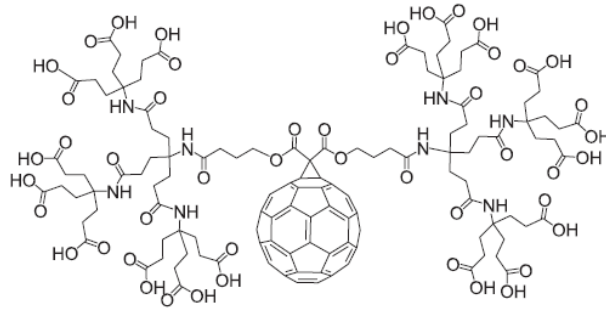


Figura 18 – Dendrofulereno, candidato ao tratamento do HIV
 Fonte: Santos et al. 2010

3.2.6 Prolongamento da expectativa de vida.

Baati et al. (2012) mostraram em estudos recentes que a administração oral de pequenas doses de Fulerenos C_{60} , dissolvido em azeite, em ratos praticamente duplica o tempo de vida dos roedores. Durante o estudo foram separados três grupos de ratos. O grupo controle, um grupo que recebeu doses de azeite puro e um terceiro grupo que recebeu a solução de Fulereo com azeite.

Os resultados mostraram que o grupo que recebeu doses de azeite teve um aumento na expectativa de vida de 18% comparado com o grupo controle. Já nos ratos que receberam doses da solução de Fulereo com azeite este aumento foi de 90%. Alguns derivados hidrossolúveis do Fulereo mostraram resultados parecidos, porém mais fracos. Em ratos os Fulerenos não mostraram toxicidade crônica.

O aumento na expectativa de vida ocorre pelas características antioxidantes das moléculas de Fulereo, em conjunto com a atenuação do envelhecimento causado pelo estresse oxidativo no sistema imune.

Segundo Baaki et al. (2012), a partir desse estudo, podem ser desenvolvidas várias formas de tratamento de doenças degenerativas, retardo do envelhecimento e até de câncer.

CONCLUSÃO

Os Fulerenos são moléculas naturalmente encontradas no espaço interestelar e também podem ser sintetizados em laboratório para atuar na prevenção e tratamento de doenças e infecções. Sintetizadas pela primeira vez em 1983, as moléculas de Fulereo C_{60} foram identificadas apenas em 1985, gerando grande curiosidade no meio científico, rendendo à Harold Kroto, Richard Smalley e Robert Curl o prêmio Nobel de Química em 1996.

Mesmo vinte e sete anos (1985-2012) após a primeira detecção do Fulereo C_{60} , o desenvolvimento de uma produção em larga escala dessas moléculas e a vasta possibilidade de aplicações com muitos avanços já feitos, ainda há muito para desvendar sobre as chamadas “buckyballs”. Apesar do desenvolvimento da nanotecnologia e nanomedicina estarem mostrando resultados promissores, como engenharia de tecidos, diagnósticos e interação de fármacos com o organismo utilizando nanomateriais (ROSSI-BERGMANN, 2008) é necessário ainda que se realizem mais estudos, testando e aprimorando técnicas, para assim se descobrir novas aplicações vantajosas e, principalmente, os impactos negativos, até então não descobertos.

Até então as moléculas têm sido importantes em aplicações de diferentes áreas, principalmente na área biológica. São feitas pesquisas sobre a utilização das moléculas como antivirais e antibióticos, inibidora enzimática, TFD, carreadora de fármacos, entre outras. Durante estas pesquisas é investigada a toxicidade da molécula de Fulereo e esses resultados, em sua maioria, apenas apresentam indicativos dos efeitos da molécula em pequenas quantidades. Porém, com o crescimento da utilização dos Fulerenos e dos nanocompostos, é necessário averiguar o impacto destas moléculas no meio ambiente e nas interações com os seres vivos, como a concentração de C_{60} na atmosfera, no mar e em contato com os microrganismos do solo. Entretanto, mesmo com pesquisas nas áreas, ainda é cedo para resultados concretos (ROS, 2008).

É importante que haja incentivo e a criação de meios para que o estudo destes impactos e novas aplicações sejam feitos. No Brasil, a pesquisa com as moléculas de Fulereo C_{60} ainda é bastante limitada e gera poucas fontes de referência sobre os Fulerenos e nanotecnologia em geral. Portanto, conclui-se que é importante que haja incentivo para a pesquisa nesta área, além da introdução do tema no cotidiano como forma de estímulo ao desenvolvimento de tecnologias e conhecimento sobre o assunto.

REFERÊNCIAS

BAATI Tarek et al. **The prolongation of the lifespan of rats by repeated oral administration of [60] Fullerene**. Elsevier Biomaterials, 2012.

EHRENFREUND, Pascale; FOING, Bernard H. **Fullerenes and Cosmic Carbon**. Nova York, EUA. Science, 2010. v. 329 p. 1159-1160.

FELTRE, Ricardo. **Fundamentos da Química: Química, Tecnologia, Sociedade**. São Paulo, Brasil. Editora Moderna, 2005. v. único

FERREIRA, Hadma Sousa; RANGEL, Maria do Carmo. **Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise**. São Paulo, Brasil. Química Nova vol.32 no.7. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422009000700033&script=sci_arttext>. Acesso em: 29 dez. 2012

HIRSCH, Andreas. **The Chemistry of the Fullerenes**. Weinheim, Alemanha. Editora WILEY-VCH, 2002.

KISER, Robert W. **Introduction to Mass Spectrometry and this Applications**. EUA. Inc. Prentice-Hall. 1965. p. 1.

KRÄTSCHMER, Wolfgang et al. **C₆₀: A new form of Carbon**. Heidelberg, Alemanha. Nature, 1990. v. 347 p. 354-358. Disponível em: <<http://www.nature.com/physics/looking-back/kraetschmer/index.html>>. Acesso em: 25 fev. 2012

KROTO, Harold Walter et al. **C₆₀: Buckminsterfullerene**. Texas, EUA. Nature, 1985. v. 318 p. 162-163. Disponível em <<http://www.nature.com/physics/looking-back/kroto/index.html>>. Acesso em: 25 fev. 2012

MACHADO, Antônio Eduardo da Hora. **Terapia Fotodinâmica: Princípios, Potencial De Aplicação E Perspectivas**. Minas Gerais, Brasil. Divulgação Universidade Federal de Uberlândia. 1999.

MCDOWELL, Charles A. **Mass Spectrometry**. EUA. Series in advanced chemistry. McGraw – Hill Book Company. 1963. p. 7.

NOBEL PRIZE. **The Nobel Prize in Chemistry 1996**. 1996. Disponível em <http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1996/>. Acesso em 24 out. 2012

RADE, Injac et al. **Bioapplication and activity of fulleranol C₆₀(OH)₂₄**. African Journal of Biotechnology, 2008. vol. 7 (25)

ROCHA-FILHO, Romeu C. **Os fulerenos e a sua espantosa geometria molecular**. São Paulo, Brasil. Química Nova na Escola, 1996. n°4, p. 7-11.

RODRIGUES, Salomão Bento V. **Quimeras Moleculares: Síntese de Novas Moléculas Híbridas Contendo Fulereo C₆₀**. Minas Gerais, Brasil. 2011. Universidade Federal de Minas Gerais.

ROS, Tatiana Da. **Carbon Materials: Chemistry and Physics**. Berlim, Alemanha. Springer Science & Business Media, 2008. v. 1: Medicinal Chemistry and Pharmacological Potential of Fullerenes and Carbon Nanotubes.

ROSSI-BERGMANN, Bartira. **A nanotecnologia: da saúde para além do determinismo tecnológico**. São Paulo, Brasil. Ciencia e Cultura, 2008. vol.60 no.2

SANTOS, Leandro José dos et al. **Fulereo[C₆₀]: Química e aplicações**. São Paulo, Brasil. Química Nova, 2010. v 33, n°3.

SIMPLICIO, Fernanda Ibanez; MAIONCHI, Flôrangela; HIOKA Nobuko. **Terapia fotodinâmica: Aspectos farmacológicos, aplicações e avanços recentes no desenvolvimento de medicamentos.** Paraná, Brasil. Quimica Nova, 2002. v.25, n° 5.