

NANOTUBOS E GRAFENO. OS PRIMOS MAIS JOVENS NA FAMÍLIA DO CARBONO!

LUISA M. PASTRANA-MARTÍNEZ^{1,*}, SERGIO MORALES-TORRES¹,
HELDER T. GOMES^{1,2} E ADRIÁN M.T. SILVA¹

O carbono é o sexto elemento mais abundante do universo, encontrando-se presente tanto na forma orgânica, como em materiais inorgânicos. Além das três formas alotrópicas que ocorrem naturalmente (carbono amorfo, grafite e diamante), podem ser também sintetizadas estruturas de carbono com dimensões nanométricas. Nos últimos anos foram descobertas e caracterizadas novas e interessantes nanoestruturas de carbono, incluindo os nanotubos de carbono e o grafeno. Este breve artigo faz uma resenha sobre os métodos de síntese e caracterização destes dois materiais, aludindo a algumas das suas propriedades mais extraordinárias, bem como às suas aplicações mais recentes e de maior impacto em diversos domínios da ciência e da tecnologia, permitindo, de uma forma simples, introduzir os leitores menos familiarizados com o tema no fascinante mundo destas duas nanoestruturas de carbono.

INTRODUÇÃO

Ao longo das últimas décadas, o crescente interesse pelas pequenas dimensões levou ao aparecimento da nanociência e da nanotecnologia como áreas científicas de extrema importância, onde confluem os vários ramos das Ciências Naturais, como a Química, a Física e a Biologia, e das Ciências Aplicadas, incluindo vários domínios da Engenharia e do Ambiente. Os materiais à escala nanométrica (1-100 nanómetros), apresentam muitas vezes comportamentos diferentes daqueles que são observados à escala macroscópica; os efeitos quânticos tornam-se mais pronunciados, possuem novas propriedades e os elementos químicos exibem padrões distintos de reatividade.

O carbono é um dos elementos mais versáteis da natureza, capaz de se organizar em diferentes arquiteturas à escala nanométrica com um tempo de vida muito curto, originando uma variedade de estruturas estáveis com configurações poliatômicas diferentes, designadas como formas alotrópicas. Estas são estruturas bem diferenciadas, com um ordenamento espacial preciso das orbitais em torno de um átomo central de carbono com distintos tipos de hibridação (sp^3 ,

sp^2 e sp). O número e a natureza das ligações ao átomo de carbono determinam a geometria e as propriedades dos vários alótropos [1]. Até ao início da década de 1920, as únicas estruturas organizadas conhecidas de carbono eram o diamante (hibridização sp^3) e a grafite (hibridização sp^2). Décadas mais tarde, o desenvolvimento de novos equipamentos de caracterização (como espectroscópios e microscópios eletrónicos) e o constante interesse na investigação das cadeias carbonadas, levaram à identificação de novas formas alotrópicas do carbono com hibridização do tipo sp^2 . Entre elas contam-se os fulerenos (C_{60}), descobertos em 1985 por Robert F. Curl Jr., Sir Harold Kroto e Richard E. Smalley [2] (prémios Nobel da Química em 1996), os nanotubos de carbono (a sigla CNT do anglo-saxónico *carbon nanotube* é geralmente utilizada), observados em 1991 por Sumio Iijima [3], e o grafeno, isolado e identificado em 2004 [4] por Andre Geim e Konstantin Novoselov (prémio Nobel da Física em 2010). É hoje aceite que todas essas descobertas representam importantes marcos no desenvolvimento da nanociência e da nanotecnologia [5].

O carbono sp^2 pode encontrar-se na forma de *quantum dots*, ou como fulerenos (Figura 1a) e *nanocebolas* (Figura 1b), todos eles com dimensionalidade 0-D; na forma de fios quânticos (1-D), isto é, materiais com confinamento quântico unidimensional, como os nanotubos de carbono (Figura 1c)

e as nanofitas de grafeno (Figura 1i); ou ainda, apresentar-se em confinamento quântico bidimensional, ou seja, os eletrões podem mover-se em duas direções (2-D), como no grafeno (Figura 1f) ou em superfícies *Haecelite* (Figura 1h). Além das estruturas em 0-D, 1-D e 2-D, o carbono sp^2 pode formar estruturas tridimensionais (3D), como nas redes de nanotubos (Figura 1o) e nos cristais *Schwarzite* (Figura 1m). Em particular, este artigo tem como objetivo descrever algumas das propriedades de duas formas alotrópicas do carbono, os nanotubos de carbono e o grafeno, bem como referir alguns dos métodos de síntese e algumas aplicações possíveis destes dois materiais.

NANOTUBOS DE CARBONO

Os nanotubos de carbono são nanoestruturas únicas, com propriedades eletrónicas e mecânicas notáveis, algumas decorrentes da sua estreita relação com o grafeno, outras do seu aspecto unidimensional. Do ponto de vista estrutural, os nanotubos de carbono dividem-se em nanotubos de carbono de parede simples (SWCNTs, *single-walled carbon nanotubes*), que podem ser considerados como uma única folha de grafeno enrolada sobre si mesma para formar um tubo cilíndrico, e os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs, *multi-walled carbon nanotubes*), que consistem num conjunto de nanotubos concêntricos estabilizados por forças de van der Waals [6, 7].

¹ LCM – Laboratório de Catálise e Materiais – Laboratório Associado LSRE/LCM, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto

² Escola Superior de Tecnologia e Gestão, Instituto Politécnico de Bragança

* E-mail: lpastrana@fe.up.pt

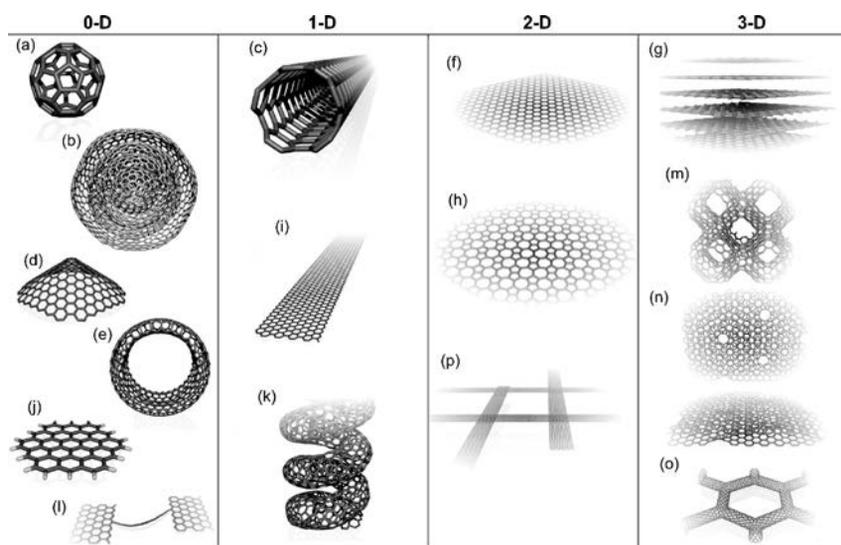


Figura 1 – Modelos moleculares dos diferentes tipos de nanoestruturas de carbono hibridizado sp^2 em 0-D, 1-D, 2-D e 3-D: (a) fulerenos (C_{60}), (b) *nanobolas*, (c) nanotubos de carbono, (d) nanocones, (e) nanotoroides, (f) grafeno, (g) cristais de grafite 3D, (h) superfície *Haeckelite*, (i) nanofitas de grafeno, (j) *clusters* de grafeno, (k) nanotubos de carbono helicoidal, (l) cadeias curtas de carbono, (m) cristais *Schwarzite* 3D, (n) nano-espuma de carbono, (o) rede de nanotubos 3D e (p) rede de nanofitas 2D. Reproduzido com permissão de [5]. Copyright (2010) Elsevier

Em 1976, Endo e colaboradores foram, provavelmente, os primeiros investigadores a reportar a existência dos nanotubos de carbono, utilizando microscopia eletrônica de alta resolução, quando estudavam a produção de fibras de carbono através da pirólise de benzeno e ferroceno a 1000°C [8]. Apesar destas investigações, o interesse nos nanotubos de carbono só se estabelece realmente após a descoberta de Sumio Iijima em 1991 [3], que confirma a estrutura dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Nas experiências de descarga com um arco elétrico, Iijima observou a formação de fibras de carbono moleculares, com formas cilíndricas e fechadas nas extremidades por seis anéis pentagonais. Utilizando a técnica de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM, *High-resolution transmission electron microscopy*), confirma que as tais fibras eram constituídas por estruturas tubulares concêntricas, com comprimentos da ordem de micrómetros e diâmetros da ordem de poucos nanômetros (Figura 2). Um par de anos mais tarde, em 1993, o grupo de Iijima [9] e o grupo do Bethune [10] reportaram a síntese de nanotubos de carbono de parede simples, após experiências de descarga com um arco elétrico nas quais os ânodos utilizados eram de carbono contendo pequenas quantidades de metais de transição.

Estrutura e propriedades

A estrutura dos nanotubos de carbono de parede simples é determinada pela forma como estes se fecham sobre si mesmos na rede hexagonal de grafeno. Estes nanotubos podem apresentar três arranjos distintos (Figura 3), designados como “cadeira de braços” (*armchair*), zigue-zague e quiral [11].

Estes arranjos apresentam propriedades de condução elétrica diferentes, que resultam nas propriedades eletrônicas excepcionais dos nanotubos de carbono de parede simples. Todos os nanotubos de carbono do tipo *armchair* são condutores, enquanto que os do tipo zigue-zague e quiral podem ser condutores ou semicondutores.

Outra característica interessante relacionada com a condução de corrente nos nanotubos de carbono advém das suas estruturas quasi-unidimensionais. Isso faz com que o transporte eletrônico nos nanotubos metálicos (tanto de parede simples, como de paredes múltiplas) ocorra sem dispersão, o que permite a condução de corrente através do nanotubo sem que exista aquecimento [12]. Do ponto de vista das investigações teóricas, os nanotubos de carbono de parede simples são mais adequados à modelação computacional do que os de paredes múltiplas, devido à maior facilidade

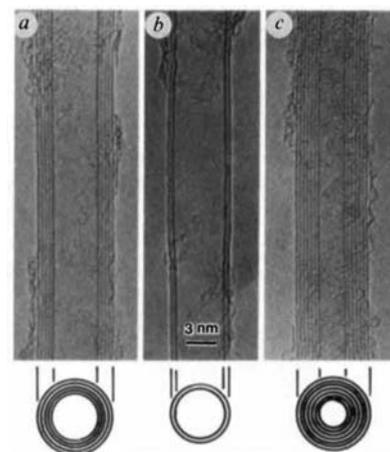


Figura 2 – Micrografias dos primeiros nanotubos de carbono de paredes múltiplas observados por Iijima em 1991, utilizando microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução: tubos com (a) 5, (b) 2 e (c) 7 paredes. Reproduzido com permissão de [3]. Copyright (1991) Nature Publishing Group

na descrição estrutural dos primeiros. Por outro lado, os de paredes múltiplas são sintetizados com maior facilidade e com menor custo do que os de parede simples.

Métodos de síntese

Desde a sua descoberta que os métodos de síntese dos nanotubos de carbono têm sido continuamente otimizados no sentido de se obterem nanotubos puros em quantidades suficientes, tanto para estudos fundamentais, como aplicados. As principais técnicas de síntese podem ser divididas basicamente em: (i) métodos a altas temperaturas, que incluem descarga por arco elétrico [3, 10] (como já referido, Iijima produziu os primeiros nanotubos de carbono de paredes múltiplas por esse método) e ablação por laser [13, 14]; e (ii) métodos a temperaturas moderadas, onde se inclui a deposição química em fase vapor assistida por um catalisador [15, 16]. Este último tem sido amplamente difundido e otimizado, permitindo mesmo a produção em grande escala [17].

Os nanotubos de carbono são geralmente insolúveis na maioria dos líquidos, tais como a água, resinas poliméricas e em quase todos os solventes [18]. Para facilitar e uniformizar a dispersão dos nanotubos em líquidos, podem incorporar-se grupos funcionais ou moléculas polares nas paredes (Figura 4) sem alterar significativamente as suas propriedades

[19-21]. A funcionalização pode ser não-covalente (funcionalização física) ou covalente (funcionalização química). A funcionalização não-covalente de nanotubos baseia-se na utilização de surfactantes capazes de tornar este material “solúvel” em água [18]. Esse processo resulta de interações fracas do tipo van der Waals e interações do tipo π - π . Por outro lado, a funcionalização covalente baseia-se no estabelecimento de ligações covalentes de entidades funcionais às estruturas dos nanotubos de carbono, que podem ocorrer nas extremidades ou nas paredes dos tubos [22, 23]. A funcionalização em defeitos estruturais ocorre por meio de transformações químicas nos defeitos existentes no nanotubo [24].

Outro caso especial é a funcionalização endohédrica, ou seja, o preenchimento dos nanotubos com átomos ou moléculas de pequenas dimensões [25]. A modificação das paredes dos nanotubos, seja ela por funcionalização covalente ou não-covalente, altera as propriedades superficiais, influenciando diretamente a capacidade de adsorção dos nanotubos.

Aplicações

Os nanotubos de carbono apresentam propriedades eletrônicas, mecânicas e químicas muito interessantes. A elevada condutividade, a resistência à tração e a estabilidade química, possibilitam a utilização dos nanotubos de carbono em variadas aplicações tecnológicas.

Um domínio de aplicação importante, fruto da elevada área superficial e baixa resistividade, é a eletroquímica, sendo exemplos o desenvolvimento de supercondensadores [26], dispositivos de armazenamento de hidrogênio [27, 28] e a fabricação de células solares [29]. Devido à sua morfologia peculiar, ao papel dos defeitos de superfície e ao facto dos nanotubos poderem estar abertos ou fechados nas extremidades, podem existir interações cooperativas ou sinérgicas entre a fase de carbono e um metal ou óxido metálico que seja incorporado na sua superfície, sendo mesmo possível obter materiais com elevada atividade fotocatalítica, como tem sido com-

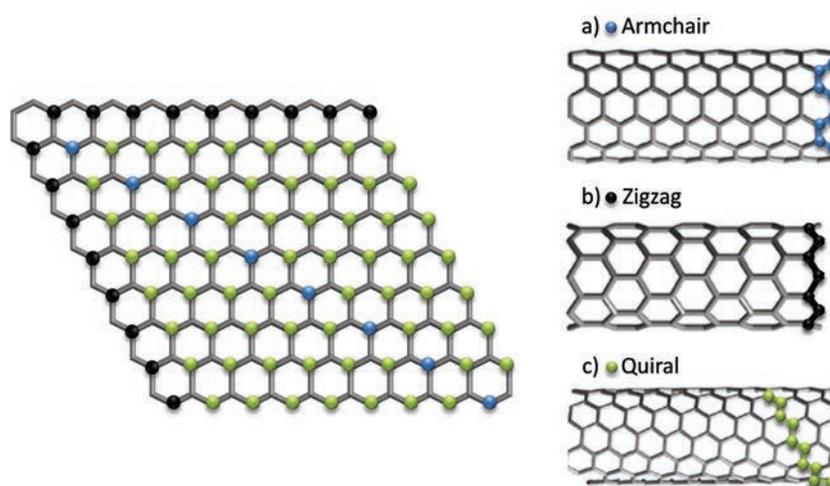


Figura 3 – Classificação de nanotubos de carbono de parede simples com geometria e propriedades distintas: (a) “cadeira de braços” (*armchair*), (b) “zigue-zague” (*zigzag*) e (c) quiral. Adaptado de [11]. Copyright (1995) Elsevier

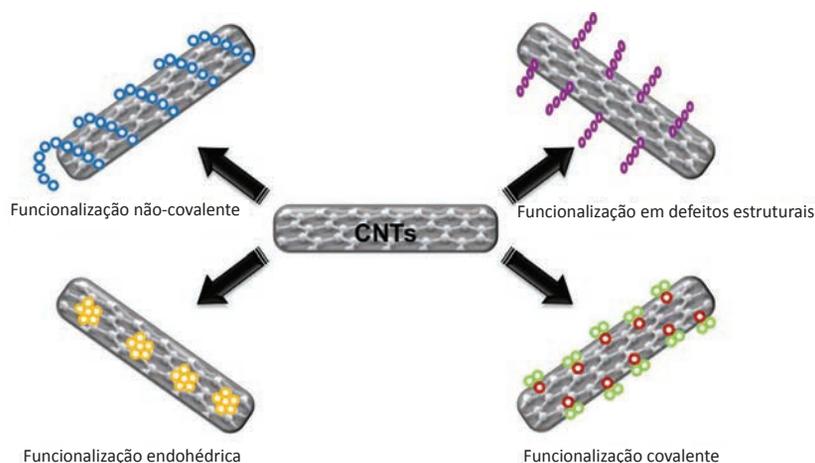


Figura 4 – Métodos de funcionalização dos nanotubos de carbono. Adaptado de [19]. Copyright (2002) Wiley Online Library

provado pelo nosso grupo de investigação [30-34]. Além disso, como os recentes avanços da indústria eletrônica são baseados na miniaturização de dispositivos (o que traz consigo um aumento no desempenho da velocidade de processamento e na densidade dos circuitos), os nanotubos de carbono desempenham também um papel relevante neste domínio, uma vez que, quando utilizados na fabricação de tais dispositivos, permitem ampliar o grau de miniaturização. Os nanotubos de carbono podem ser usados para fabricar transistores e memórias de computador, ou mesmo em outros domínios, de investigação no nosso grupo, como são exemplos a sua utilização como catalisadores em processos de tratamento de águas e de química fina [35-38], e o desenvolvimento de membranas para dessalinização e purificação de águas.

GRAFENO

O grafeno, nome dado à monocamada de grafite (Figura 5a), foi observado experimentalmente muito antes [39] do seu isolamento e identificação em 2004 [4]. Consiste numa rede bidimensional constituída por uma estrutura hexagonal de átomos de carbono com hibridização sp^2 , em que as distâncias C-C são aproximadamente 1,42 Å, com uma espessura de um átomo de carbono (aproximadamente 1 Angstrom = 10^{-8} cm). Para obter este material, o grupo liderado por Andre Geim, da Universidade de Manchester (Reino Unido), recorreu a um procedimento aparentemente simples, usando uma fita adesiva convencional, um lápis e aplicando um processo de exfoliação mecânica. O grafeno é o elemento estrutural mais básico de alguns alótropos do carbono e, por este

motivo, a sua estrutura é considerada a mãe de outras formas alotrópicas do carbono, como se mostra na Figura 5 [40].

Propriedades

O grafeno não só é o material mais fino de todos os materiais que são conhecidos, como também é considerado mais forte do que o diamante, sendo além disso flexível e extremamente duro. As propriedades eletrônicas do grafeno são únicas e constituem provavelmente o aspeto mais intrigante deste material. Isto deve-se ao facto

dos portadores de carga no grafeno serem descritos como férmions de Dirac, sem massa, e com uma mobilidade excepcionalmente elevada, possibilitando a observação de fenómenos quânticos à temperatura ambiente [40]. Além de conduzir corrente elétrica à temperatura ambiente melhor que qualquer outro material, também é transparente, absorvendo apenas 2,3% da luz que incide sobre ele [41]. Parte da translucidez advém do facto de estarmos perante um material que tem apenas um átomo de espessura (Figura 6). É a combinação de tais propriedades, como a alta resistência,

a flexibilidade e o potencial para modificação química, que tem suscitado o grande interesse no grafeno.

Métodos de síntese

Entre os métodos de síntese mais usados para a produção de grafeno destaca-se a exfoliação das folhas de grafite por oxidação, utilizando oxidantes químicos fortes tais como HNO_3 , KMnO_4 e H_2O_2 (Figura 7). Como as folhas de carbono resultantes deste método contêm normalmente grupos funcionais, como ácidos carboxílicos, hidroxilos e epóxidos, o material é normalmente designado como óxido de grafeno. Estes grupos funcionais possibilitam a dispersão de folhas de óxido de grafeno em solventes polares, para assim permitir o seu estudo em meio líquido ou fluido.

Após o processo oxidativo, a rede sp^2 é parcialmente distorcida, podendo ser restaurada através de metodologias de redução [42], tais como térmica [43], química [44], eletroquímica [45], fototérmica [46], fotocatalítica [47], sonoquímica [48] ou com recurso a micro-ondas [49]. A síntese de grafeno também é possível a partir do corte de nanotubos de carbono [50, 51]. A técnica de deposição química em fase vapor (Figura 8), sobre metais ou superfícies de silício, tem sido a mais utilizada para estudar as propriedades físicas, óticas, eletrônicas e espectroscópicas do grafeno, além de ser uma

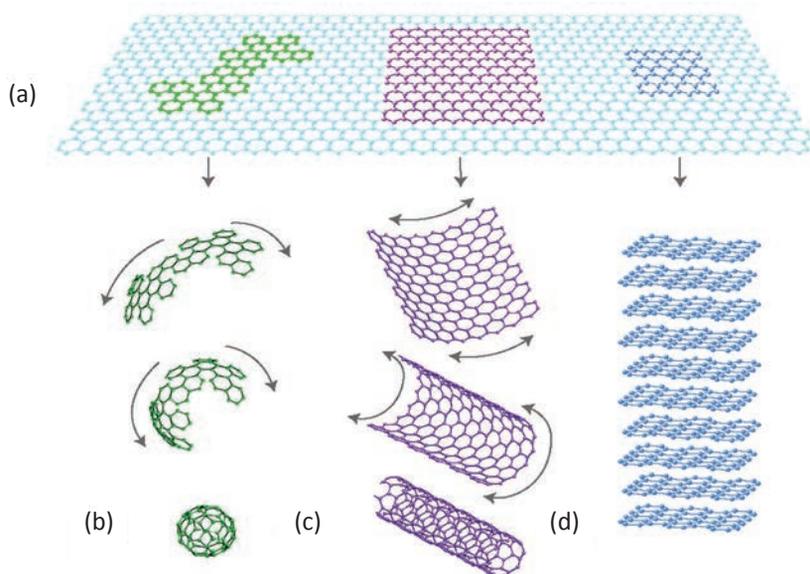


Figura 5 – (a) Grafeno, um material 2-D que serve de estrutura básica para alótropos de carbono em todas as dimensões. Pode (b) formar um fullereno, (c) ser enrolado na forma de um nanotubo ou (d) ser empilhado formando a grafite. Reproduzido com permissão de [40]. Copyright (2007) Nature Publishing Group

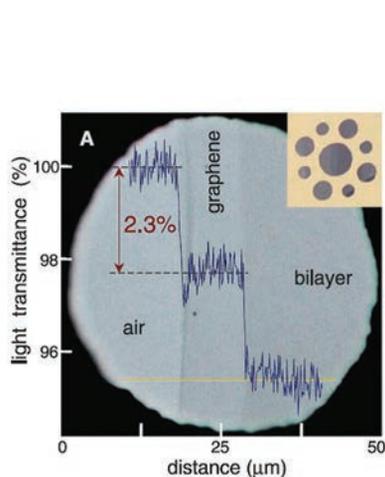


Figura 6 – Fotografia de grafeno usado num ensaio de transmitância. Este cristal de espessura monoatômica pode ser visto a olho nu porque absorve apenas 2,3% de luz branca. Reproduzido com permissão de [41]. Copyright (2008) The American Association for the Advancement of Science

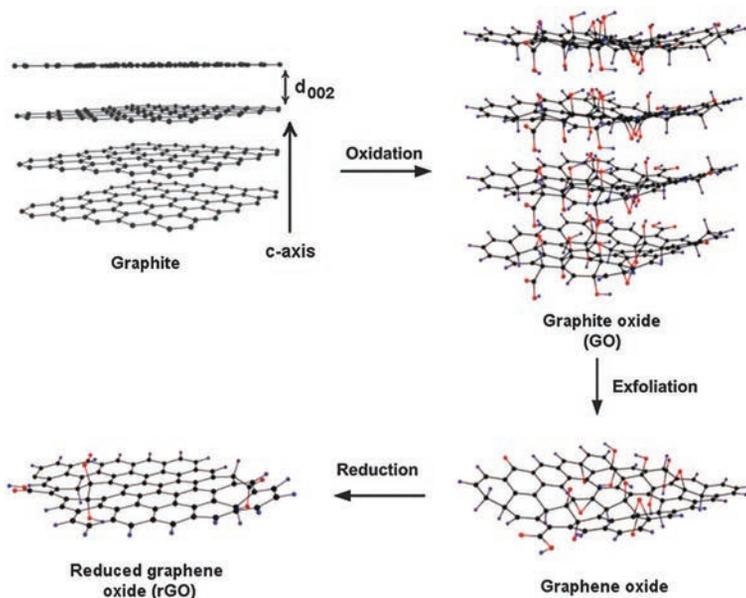


Figura 7 – Ilustração sobre a preparação do óxido de grafeno reduzido. Reproduzido com permissão de [42]. Copyright (2011) Wiley Online Library

das técnicas mais promissoras para a produção de filmes de grafeno em larga escala [52, 53].

Aplicações

A elevada condutividade elétrica, combinada com a sua resistência, flexibilidade e transparência, tornam o grafeno no material ideal para aplicações em dispositivos eletrónicos que sejam flexíveis, tendo sido demonstrado que podem ser fabricados ecrãs tácteis com este material [52]. Devido à vantagem proveniente da elevada mobilidade dos eletrões, o grafeno é ideal na conceção de transístores de alta frequência para aplicações exigentes no domínio da eletrónica [54, 55]. Estes componentes poderão ser essenciais para a criação de computadores ultra-rápidos.

O grafeno também pode ser usado como suporte para fixar nanopartículas metálicas (Au, Pt) e/ou semicondutoras (ZnO, TiO₂) (Figura 9) [56], tendo já sido produzidos compósitos de óxido de grafeno-metal [48, 49] e compósitos de óxido de grafeno-semicondutor [47]. Nestes materiais, o grafeno pode atuar simplesmente como suporte das nanopartículas ou mesmo de forma direta nas reacções catalíticas. Neste contexto, têm sido estudados no nosso grupo de investigação materiais compósitos combinando óxido de grafeno e TiO₂ [57-59].

Estes catalisadores apresentaram uma elevada atividade fotocatalítica para degradação e mineralização de poluentes orgânicos quando utilizada radiação UV-Vis e radiação visível, reflexo da capacidade do grafeno para melhorar a separação de carga nos semicondutores, e também facilitar o transporte de eletrões.

O grafeno também desempenha um papel relevante como suporte para aumentar a área eletrocatalítica em células de combustível, bem como noutros sistemas de conversão de energia: na literatura encontram-se descritos exemplos muito promissores de aplicações em células de combustível e baterias de ião lítio [60, 61]. Verificou-se também que a dispersão de nanopartículas de semicondutores em folhas de óxido de grafeno melho-

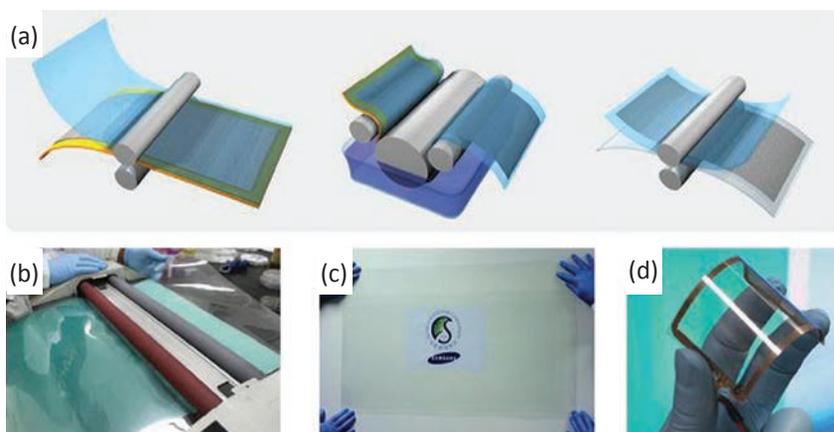


Figura 8 – (a) Esquema da produção (baseada em rolos) de filmes de grafeno sobre uma lâmina de cobre. O processo inclui a adesão de suportes poliméricos, lavagem do cobre, secagem e transferência para um substrato. (b) Transferência dos filmes de grafeno (roll-to-roll) a partir de uma fita de libertação térmica para um filme de PET a 120°C. (c) Transferência do filme de grafeno para uma lâmina de PET de 35 polegadas. (d) Montagem de um painel de PET/grafeno mostrando excelente flexibilidade. Reproduzido com permissão de [52]. Copyright (2010) Nature Publishing Group

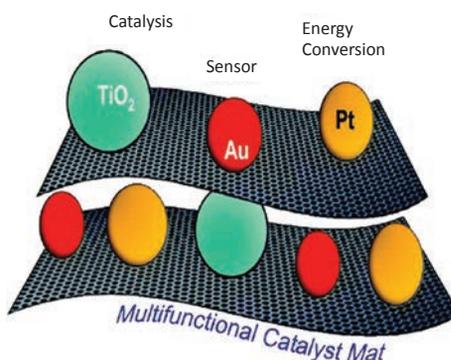


Figura 9 – Ilustração esquemática do compósito de grafeno com metais e óxidos de metais. Reproduzido com permissão de [56]. Copyright (2010) American Chemical Society

ra o desempenho das células fotovoltaicas [47].

CONCLUSÕES

Nos últimos anos foram isoladas e identificadas várias formas de carbono nanoestruturado, em particular os nanotubos de carbono e, mais recentemente, o grafeno. Estes materiais despertaram um grande interesse na comunidade científica devido a um conjunto de propriedades surpreendentes muito interessantes, ao nível da sua estrutura electrónica, das características mecânicas, térmicas, óticas, entre outras.

Devido às suas propriedades, simultaneamente únicas e excepcionais, estas duas formas alotrópicas do carbono podem encontrar utilidade nas mais variadas aplicações, como sejam o desenvolvimento de transístores de alta frequência ou, no caso particular do grafeno, de dispositivos electrónicos maleáveis. Estas aplicações têm potenciado o desenvolvimento de pro-

cessos economicamente viáveis para produção de nanotubos de carbono e de grafeno em grande escala, prevenindo-se que estes materiais, enquadrados nas áreas científicas da nanociência e da nanotecnologia, tenham num futuro próximo um papel de grande relevo na sociedade.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem os projetos PTDC/AAC-AMB/122312/2010 e PTDC/AAC-AMB/110088/2009, financiados pela FCT - Fundação para a Ciência e a Tecnologia – e FEDER através do programa COMPETE.

REFERÊNCIAS

- [1] H.O. Pierson, Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes - Properties, Processing and Applications, William Andrew Publishing/ Noyes, 1993.
- [2] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, Nature 318 (1985) 162-163.

- [3] S. Iijima, *Nature* 354 (1991) 56-58.
- [4] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Science* 306 (2004) 666-669.
- [5] M. Terrones, A.R. Botello-Méndez, J. Campos-Delgado, F. López-Urías, Y.I. Vega-Cantú, F.J. Rodríguez-Macías, A.L. Elías, E. Muñoz-Sandoval, A.G. Cano-Márquez, J.-C. Charlier, H. Terrones, *Nano Today* 5 (2010) 351-372.
- [6] L. Dai, A.W.H. Mau, *Advanced Materials* 13 (2001) 899-913.
- [7] L. Nemes, *Fullerene Science and Technology* 5 (1997) 627-628.
- [8] A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, *Journal of Crystal Growth* 32 (1976) 335-349.
- [9] T.I. Sumio Iijima, *Nature* 363 (1993) 603-605.
- [10] D.S. Bethune, C.H. Klang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, *Nature* 363 (1993) 605-607.
- [11] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, *Carbon* 33 (1995) 883-891.
- [12] R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, W.A. de Heer, *Science* 297 (2002) 787-792.
- [13] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tománek, J.E. Fischer, R.E. Smalley, *Science* 273 (1996) 483-487.
- [14] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Chemical Physics Letters* 243 (1995) 49-54.
- [15] W.Z. Li, S.S. Xie, L.X. Qian, B.H. Chang, B.S. Zou, W.Y. Zhou, R.A. Zhao, G. Wang, *Science* 274 (1996) 1701-1703.
- [16] C. Lasorsa, M. Perez, B. Lerner, I. Toper, R. Versaci, A. Lamagna, A. Boselli, *Procedia Materials Science* 1 (2012) 558-563.
- [17] M. Biedel, S. Buchholz, V. Michele, L. Mleccko, R. Rudolf, M. Voetz, A. Wolf, *physica status solidi (b)* 244 (2007) 3939-3943.
- [18] S. Banerjee, T. Hemraj-Benny, S.S. Wong, *Advanced Materials* 17 (2005) 17-29.
- [19] A. Hirsch, *Angewandte Chemie International Edition* 41 (2002) 1853-1859.
- [20] H. Gaspar, C. Pereira, S.L.H. Rebelo, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, C. Freire, *Carbon* 49 (2011) 3441-3453.
- [21] M.E. Lipińska, S.L.H. Rebelo, M.F.R. Pereira, J.A.N.F. Gomes, C. Freire, J.L. Figueiredo, *Carbon* 50 (2012) 3280-3294.
- [22] P. Shu, C. Kyeongjae, *Nanotechnology* 11 (2000) 57-60.
- [23] S.B. Fagan, A.G.S. Filho, J.M. Filho, P. Corio, M.S. Dresselhaus, *Chemical Physics Letters* 406 (2005) 54-59.
- [24] S.B. Fagan, L.B. da Silva, R. Mota, *Nano Letters* 3 (2003) 289-291.
- [25] L. Guan, K. Suenaga, S. Okubo, T. Okazaki, S. Iijima, *Journal of the American Chemical Society* 130 (2008) 2162-2163.
- [26] H. Pan, J. Li, Y. Feng, *Nanoscale Research Letters* 5 (2010) 654-668.
- [27] R. Oriňáková, A. Oriňák, *Fuel* 90 (2011) 3123-3140.
- [28] H.-M. Cheng, Q.-H. Yang, C. Liu, *Carbon* 39 (2001) 1447-1454.
- [29] Y.H. Kim, L. Müller-Meskamp, A.A. Zakhidov, C. Sachse, J. Meiss, J. Bikova, A. Cook, A.A. Zakhidov, K. Leo, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 96 (2012) 244-250.
- [30] W. Wang, P. Serp, P. Kalck, J.L. Faria, *Applied Catalysis B: Environmental* 56 (2005) 305-312.
- [31] W. Wang, P. Serp, P. Kalck, C.G. Silva, J.L. Faria, *Materials Research Bulletin* 43 (2008) 958-967.
- [32] C.G. Silva, J.L. Faria, *Applied Catalysis B: Environmental* 101 (2010) 81-89.
- [33] M.J. Sampaio, C.G. Silva, R.R.N. Marques, A.M.T. Silva, J.L. Faria, *Catalysis Today* 161 (2011) 91-96.
- [34] R.R.N. Marques, M.J. Sampaio, P.M. Carrapiço, C.G. Silva, S. Morales-Torres, G. Dražič, J.L. Faria, A.M.T. Silva, *Catalysis Today* doi: 10.1016/j.cattod.2012.1010.1008, in press.
- [35] B.F. Machado, H.T. Gomes, P. Serp, P. Kalck, J.L. Faria, *ChemCatChem* 2 (2010) 190-197.
- [36] J. Garcia, H.T. Gomes, P. Serp, P. Kalck, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, *Catalysis Today* 102-103 (2005) 101-109.
- [37] H.T. Gomes, P.V. Samant, P. Serp, P. Kalck, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, *Applied Catalysis B: Environmental* 54 (2004) 175-182.
- [38] J. Garcia, H.T. Gomes, P. Serp, P. Kalck, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, *Carbon* 44 (2006) 2384-2391.
- [39] H.P. Boehm, A. Clauss, G. Fischer, U. Hofmann, Pergamon Press, Oxford 2 (1962) 73.
- [40] A.K. Geim, K.S. Novoselov, *Nat Mater* 6 (2007) 183-191.
- [41] R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres, A.K. Geim, *Science* 320 (2008) 1308-1308.
- [42] H. Bai, C. Li, G. Shi, *Advanced Materials* 23 (2011) 1089-1115.
- [43] H.C. Schniepp, J.-L. Li, M.J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D.H. Adamson, R.K. Prud'homme, R. Car, D.A. Saville, I.A. Aksay, *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 8535-8539.
- [44] X. Gao, J. Jang, S. Nagase, *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2009) 832-842.
- [45] G.K. Ramesha, S. Sampath, *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 7985-7989.
- [46] V. Abdelsayed, S. Moussa, H.M. Hassan, H.S. Aluri, M.M. Collinson, M.S. El-Shall, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 1 (2010) 2804-2809.
- [47] Y.H. Ng, I.V. Lightcap, K. Goodwin, M. Matsumura, P.V. Kamat, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 1 (2010) 2222-2227.
- [48] K. Vinodgopal, B. Neppolian, I.V. Lightcap, F. Grieser, M. Ashokkumar, P.V. Kamat, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 1 (2010) 1987-1993.
- [49] K. Jasuja, J. Linn, S. Melton, V. Berry, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 1 (2010) 1853-1860.
- [50] M. Terrones, *Nature* 458 (2009) 845-846.
- [51] L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, H. Dai, *Nature* 458 (2009) 877-880.
- [52] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Ri Kim, Y.I. Song, Y.-J. Kim, K.S. Kim, B. Ozyilmaz, J.-H. Ahn, B.H. Hong, S. Iijima, *Nature Nanotechnology* 5 (2010) 574-578.
- [53] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S.K. Banerjee, L. Colombo, R.S. Ruoff, *Science* 324 (2009) 1312-1314.
- [54] L. Liao, Y.-C. Lin, M. Bao, R. Cheng, J. Bai, Y. Liu, Y. Qu, K.L. Wang, Y. Huang, X. Duan, *Nature* 467 (2010) 305-308.
- [55] L. Britnell, R.V. Gorbachev, R. Jalil, B.D. Belle, F. Schedin, A. Mishchenko, T. Georgiou, M.I. Katsnelson, L. Eaves, S.V. Morozov, N.M.R. Peres, J. Leist, A.K. Geim, K.S. Novoselov, L.A. Ponomarenko, *Science* 335 (2012) 947-950.
- [56] P.V. Kamat, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 1 (2009) 520-527.
- [57] L.M. Pastrana-Martínez, S. Morales-Torres, V. Likodimos, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, P. Falaras, A.M.T. Silva,

- Applied Catalysis B: Environmental 123–124 (2012) 241-256.
- [58] S. Morales-Torres, L.M. Pastrana-Martínez, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, A.M.T. Silva, Environ. Sci. Pollut. Res. 19 (2012) 3676-3687.
- [59] S. Morales-Torres, L.M. Pastrana-Martínez, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, A.M.T. Silva, Applied Surface Science doi: 10.1016/j.apusc.2012.1011.1157, in press.
- [60] B. Seger, P.V. Kamat, The Journal of Physical Chemistry C 113 (2009) 7990-7995.
- [61] A. Abouimrane, O.C. Compton, K. Amine, S.T. Nguyen, The Journal of Physical Chemistry C 114 (2010) 12800-12804.

ATUALIDADES CIENTÍFICAS

VISLUMBRE DOS ESQUIVOS INTERMEDIÁRIOS DE BRESLOW

Uma procura de 54 anos da parte dos químicos do carbeno pode ter encetado um passo decisivo para a sua resolução: investigadores alemães afirmam que geraram e caracterizaram os esquivos intermediários de Breslow, elementos essenciais nos campos da bioquímica e da catálise (Angew. Chem. Int. Ed., DOI: 10.1002/anie.201205878).

Os intermediários de Breslow foram considerados como o bosão de Higgs do campo da catálise dos carbenos N-heterocíclicos. Foram propostos inicialmente por Ronald Breslow, da Universidade de Columbia, em 1958, quando este sugeriu que as reações mediadas por tiamina dependem da reatividade de carbenos. Assim, a base teórica deste campo de estudo depende da existência deste tipo de carbenos, que, no entanto, nunca foram isolados até ao momento.

Albrecht Berkessel, da Universidade de Colónia, e colaboradores, construíram os seus intermediários através da combinação de aldeídos aromáticos com carbeno saturado. Assim, supuseram que estes catalisadores de carbeno eram suficientemente lentos de forma a tornarem os intermediários detetáveis. Deste modo conseguiram gerar intermediários com estabilidade suficiente para serem caracterizados, mas com suficiente reatividade para se comportarem como previsto por RMN.

Jeffrey W. Bode do ETH Zurich afirma que “já anteriormente tínhamos observado sugestões de intermediários de Breslow, no entanto, este trabalho é o primeiro a identificá-los conclusivamente”. Porém, Karl A. Scheidt, da Universidade de Northwestern, avisa que “tal como o bosão de Higgs, as conclusões apresentadas neste trabalho não serão consensuais e nem todos os químicos concordarão que este trabalho possa representar a resolução definitiva desta questão, já que à maioria dos novos intermediários falta um átomo de enxofre, não sendo totalmente aromáticos como proposto por Breslow”.

De qualquer modo acrescenta que “este trabalho é um importante passo em frente e deve ser tomado em consideração conjuntamente com os reportes de análogos de Breslow desoxi, metilados e de nitrogénio, realizados por grupos da Universidade de Colorado State e da Universidade de Munique, no início deste ano”. Assim, todos estes trabalhos “constituem uma base excelente para a compreensão da versatilidade dos carbenos”, finaliza Scheidt.

(adaptado do artigo de 29/10/2012 de Carmen Drahl: Chemists Approach Elusive Breslow Intermediate, <http://cen.acs.org/articles/90/i44/Chemists-Approach-Elusive-Breslow-Intermediate.html>)

Paulo Brito (paulo@ipb.pt)
Instituto Politécnico de Bragança

OS SOLVENTES TORNAM OS CATALISADORES MAIS EFICIENTES

Uma equipa liderada por Dominik Marx, do Centre for Theoretical Chemistry da Ruhr-Universität Bochum, tem estudado os processos de catálise heterogénea ao nível molecular através das denominadas simulações dinâmicas moleculares ab initio, que permitem concluir sobre a existência de transferência de cargas entre a água e o catalisador. Os investigadores especulam que desta forma a fase líquida estabiliza as cargas à superfície do catalisador sólido. Os locais onde este fenómeno ocorre poderão ser os centros ativos do catalisador onde a reação acontece. No entanto, ao contrário da água, uma fase gasosa não consegue “comunicar” deste modo com o catalisador, já que não é possível qualquer transferência de cargas com a fase gasosa.

Num trabalho posterior, Dominik Marx estudou um catalisador de cobre e óxido de zinco usado para a síntese industrial de metanol em fase gasosa. As simulações computacionais demonstraram igualmente que as interações entre as fases sólida e gasosa representam um papel importante na definição da eficiência do processo. Dependendo das condições de temperatura e de pressão, o hidrogénio liga-se à superfície do catalisador e estabiliza indiretamente os centros ativos que surgem neste caso devido à transferência de eletrões entre o metal e o óxido. Assim, as condições termodinâmicas da fase gasosa põem a superfície num estado que é particularmente favorável à atividade do catalisador.

Os estudos demonstram que a eficiência catalítica pode ser controlada, quer pela escolha do solvente, como pela manipulação de variáveis termodinâmicas de uma fase gasosa, através de mecanismos completamente diferentes, que os investigadores conseguiram elucidar pela utilização dos mesmos métodos de simulação. Este facto torna diretamente comparáveis os resultados obtidos e permite aos teóricos o estudo do aperfeiçoamento do sistema cobre/óxido de zinco através da substituição da fase gasosa por um solvente apropriado.

(adaptado do artigo de 21/02/2013: When Water Speaks: Solvents Make Catalysts More Efficient, <http://www.sciencedaily.com/releases/2013/02/130221084705.htm>)

Paulo Brito (paulo@ipb.pt)
Instituto Politécnico de Bragança