

Daniel da Mota Neri

HISTÓRIA DA NANOCIÊNCIA EM UMA PERSPECTIVA KUHNIANA
Da invenção dos fulerenos à descoberta do grafeno

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em História da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em História.

Linha de pesquisa: Ciência e Cultura na História

Orientador:

Prof. Dr. Mauro Lúcio Leitão Condé

Belo Horizonte

Faculdade de Filosofia e Ciências Humanas da UFMG

2011

Dissertação defendida e aprovada, em xx de agosto de 2011, pela banca examinadora constituída pelos professores:

Prof. Dr. Mauro Lúcio Leitão Condé – Orientador

Prof. Dra. Ana Carolina Vimieiro Gomes – UFMG

Prof. Dr. Fábio Wellington Orlando da Silva – CEFET -MG

Prof. Dr. José Carlos Reis – UFMG (Suplente)

À Pat e às crianças.

AGRADECIMENTOS

Ao concluir esse trabalho, não consigo mensurar, em ordem de importância, o peso da contribuição que cada um dos que aqui menciono colaboraram para que ele fosse realizado. Ao invés de investir nessa tentativa inútil, estabeleço uma simples ordem aleatória para listar as pessoas que, sobremaneira, me auxiliaram e permitiram a conclusão desta tarefa.

Quando resolvi retomar minha carreira acadêmica, há cerca de cinco anos, três professores foram fundamentais para que eu iniciasse essa trajetória.

O primeiro deles é professor Márcio Quintão Moreno. Com sua enorme sabedoria e simplicidade, foi responsável direto por despertar em mim o interesse pela história das ciências, ainda no departamento de Física. Essa influência, que se transformou em admiração ao longo dos anos de graduação, foi fundamental para que eu encontrasse estímulo, 11 anos depois, para retomar meus estudos na universidade. Pelos conhecimentos passados, e, principalmente, pelo exemplo, o meu muito obrigado.

O segundo é o professor Bernardo Jefferson de Oliveira. Com seu ótimo estado de espírito e sua franqueza, sempre esteve disponível para me aconselhar e apoiar, especialmente nos anos iniciais, em que meus projetos insistiam em fracassar. Pelo apoio e carinho em vários desses momentos, o meu muito obrigado.

Finalmente, ao professor Mauro Condé, que me recebeu em minha primeira disciplina isolada na História e que se dispôs a compartilhar, com enorme paciência, tantos conhecimentos básicos que me faltavam, antes e durante a orientação deste trabalho. Pelo apoio constante ao longo de todos esses anos, o meu muito obrigado.

O tema deste trabalho nunca teria surgido não fossem as horas que, de simples conversas durante um café, se transformavam em momentos de profunda reflexão sobre o conhecimento físico e a prática científica atual, com meus ex-colegas, amigos e hoje

professores Ado Jório Vasconcelos e Mário Sérgio Mazzoni. Ao Mário Sérgio em especial, pelo precioso auxílio com textos e referências, que se tornaram fundamentais para a concretização deste trabalho, meu abraço e minha gratidão.

À Shirlei, toda equipe da biblioteca do departamento de Física, e a todas as pessoas do departamento de História que contribuíram para a realização deste trabalho, o meu muitíssimo obrigado.

Pai e Mãe: me faltam palavras para expressar a gratidão que sinto por vocês ao concluir esse trabalho. O seu exemplo e a sua compreensão estão entre as coisas mais valiosas que alguém pode ter. Por isso, e por tudo mais, o meu mais amoroso muito obrigado.

À Patrícia, por seu amor, e às crianças, pelo perdão às minhas ausências, não tenho como agradecer.

SUMÁRIO

Resumo.....	i
Apresentação.....	1
Introdução.....	4
Capítulo 1: A invenção dos Fullerenos	
Considerações iniciais.....	13
1.1 Os inventores oficiais do Buckminsterfullereno: Richard Smalley, Robert Curl e Harold Kroto	15
1.2 Setembro de 1985: a invenção do Buckminsterfullereno.....	22
Considerações finais	32
Capítulo 2: Nanotubos de carbono	
Considerações iniciais.....	33
2.1 De clusters de carbono a <i>Buckyball</i>: do que se sabia antes de 85 sobre o C₆₀ até e a obtenção macroscópica de fullerenos.....	35
2.2 A descoberta dos nanotubos de carbono	45
2.3 Os grafenos e a <i>descoberta</i> do constituinte básico das nanoestruturas.....	53
Considerações finais.....	59

Capítulo 3: uma abordagem léxico-evolutiva para o desenvolvimento da nanociência

Considerações iniciais	61
3.1 O conceito de léxico e a analogia kuhiana entre o desenvolvimento científico e a evolução biológica das espécies	62
3.2 O léxico da física do estado sólido e da química antes de depois da invenção dos fulerenos	73
3.3 A descoberta dos nanotubos de carbono e o advento do grafeno como consolidação da especiação iniciada pelo advento dos fulerenos.....	81
3.4. O léxico matemático dentro do léxico da nanociência.....	91
Considerações finais	94
Conclusão	96
Referências bibliográficas	99
Fontes consultadas	104
Sítios consultados	109

RESUMO

Nanociência é um campo científico ligado à física do estado sólido, no qual os pesquisadores se dedicam ao estudo teórico das propriedades estruturais e eletrônicas de nanoestruturas, de seus modos de obtenção e suas aplicações. A nanociência surgiu junto com o advento do buckminsterfulereno, ou C_{60} , uma molécula composta por 60 átomos de carbono, cujo modelo teórico foi proposto em 1985. Em 1990 sua existência foi finalmente comprovada, graças ao descobrimento de um método que permitia a obtenção de quantidades macroscópicas do composto, bem como de outras moléculas da família dos fulerenos. Essa descoberta levou a outra, a dos nanotubos de carbono, em 1991, cujas propriedades eletrônicas e estruturais prometem, ainda hoje, causar uma revolução em vários campos ligados a diversas áreas da tecnologia, desde a ciência dos materiais até a bioquímica. Neste trabalho será analisada a história do surgimento da nanociência sob a ótica do conceito de *lêxico* de Thomas Kuhn, mediante uma analogia entre o desenvolvimento biológico das espécies e o desenvolvimento do campo, nos moldes que o autor norte-americano propõe em seus últimos escritos.

Palavras-chave: nanociência; *lêxico*; Kuhn.

ABSTRACT

Nanoscience is a scientific field related to solid state physics, in which researchers are dedicated to the theoretical study of structural and electronic properties of nanostructures, their ways of getting and its applications. Nanoscience has emerged with the advent of buckminsterfullerene, or C_{60} , a molecule composed of 60 carbon atoms, whose theoretical model was proposed in 1985. In 1990 its existence was finally proven, thanks to the discovery of a method allowing to obtain macroscopic quantities of the compound, as well as other molecules of the family of fullerenes. This discovery led to another, that of carbon nanotubes in 1991, whose structural and electronic properties promise, still cause a revolution in various fields from different areas of technology, from materials science to biochemistry. This paper will analyze the history of the emergence of nanoscience from the perspective of the concept of lexicon of Thomas Kuhn, by an analogy between the development of biological species and the development of the field, along the lines that the American author proposes in his later writings.

Keywords: nanoscience; lexicon; Kuhn.

APRESENTAÇÃO

Sempre me interessei por história da ciência. Ainda no Ensino Médio, sempre lia os pequenos textos históricos dos livros didáticos e me empolgava o modo belo como eram representados ali as descobertas e invenções que impulsionavam o desenvolvimento científico. Durante a graduação em Física, li algumas coleções de estudos históricos da ciência (J.D. Bernal, Colin Ronan e Bertrand Russel) que exerceram forte influência sobre o professor que eu viria a me tornar. A partir dali, sempre procurei incluir em minhas aulas alguma aproximação entre a disciplina e a história, da ciência ou geral, de modo a situar os conteúdos de física que eu buscava ensinar no contexto no qual eles foram produzidos. Inclusive, através de um pequeno trabalho que produzi ao final do curso de especialização em ensino de ciências (CECIMIG/FAE – UFMG), em 1996, propus uma abordagem histórica para o ensino do conceito de inércia, através da análise do contexto em que Galileu formulou o conceito a fim de comprovar a possibilidade do movimento da Terra. Entretanto, até ali, não tinha a menor ideia da existência de modelos explicativos para as ciências e minha concepção de Ciência se assentava não mais que sobre o modelo positivista, em que o conhecimento científico avançaria rumo à verdade, por meio de acumulação dos conceitos corretos e eliminação das teorias falhas.

Tendo me afastado da universidade por dez anos, quando retomei meus estudos, em 2006, tive meu primeiro contato com a obra de Kuhn. A partir dali, iniciou-se a inquietação que, por fim, resultou neste trabalho. Muito antes disso, sempre tive a desconfiança de que, de alguma forma, o conhecimento científico era condicionado por algo que eu não conseguia descrever, mas que imediatamente associei aos paradigmas kuhnianos.

A partir de então, por meio das disciplinas isoladas que cursei, e após ingressar no mestrado, me aprofundei nas propostas que o pensador norte-americano elaborou a fim de

explicar o desenvolvimento científico. Agora, tendo chegado ao término deste trabalho, não tenho dúvidas de que os últimos escritos de Thomas Kuhn nos fornecem ferramentas teórico-metodológicas eficientes para a análise do desenvolvimento de um campo científico qualquer.

Das escolhas do objeto e da metodologia de pesquisa deste trabalho

Ainda que não tenha seguido meus estudos na pesquisa em física pura ou aplicada (cursei licenciatura), vivi algumas experiências de pesquisa dentro do departamento de Física da UFMG que foram, de certa forma, determinantes na escolha do objeto dessa pesquisa. A principal delas se deu como estudante de iniciação científica no laboratório de semicondutores que pesquisava, quase que exclusivamente, as propriedades de semicondutores produzidos a partir de compostos de silício e, principalmente, arseneto de gálio. Por volta de 1993, esse tema de pesquisa concentrava a grande maioria das pesquisas, dos recursos e das vagas, para estudantes de pós-graduação e para novos professores.

Passados pouco mais de dez anos, a realidade tornou-se outra. O centro das atenções se deslocou para a nanociência e a nanotecnologia, seguindo a tendência mundial de pesquisa em física do estado sólido. Muitos professores, a maior parte das publicações, dos laboratórios, enfim, da pesquisa produzida no departamento de Física da UFMG estão atualmente ligados à pesquisa de materiais nanoestruturados. A pesquisa em semicondutores à base de silício, arseneto de gálio e outros compostos convencionais foi esvaziada.

Em 2006, eu, então um leitor recente de Kuhn, me apercebendo desse movimento, passei a me interessar de modo crescente por obter uma explicação para fatos como esse. Afinal, como se deu o surgimento da nanotecnologia e da nanociência? Por que, e principalmente como, se deu a *revolução* que praticamente substituiu a pesquisa em semicondutores de silício por materiais nanoestruturados na UFMG, no Brasil e no mundo?

Houve, de fato, na Química e na Física do Estado Sólido, uma revolução científica, nos moldes propostos por Kuhn?

Foram essas indagações, motivadas pela observação deste caso específico, que havia vivenciado durante parte de minha graduação, que me trouxeram até aqui. Assim, busco, neste trabalho, sob a luz do conceito kuhniano de *lêxico*, aliado à abordagem evolutiva adotada pelo historiador da ciência americano em seus últimos escritos, explicar o surgimento e o desenvolvimento da nanociência, em especial a partir da descoberta dos fulerenos, em 1985, até o descobrimento de um método de obtenção de grafenos, em 2004.

INTRODUÇÃO

O carbono é um dos elementos químicos com propriedades físico-químicas das mais variadas, que se mostram especialmente interessantes quando forma compostos. De acordo com o tipo e número de combinações (hibridizações) entre os átomos, o carbono produz diferentes substâncias, como o grafite ou o diamante.

Além desses estados alotrópicos, o carbono é a substância básica da química orgânica: já foram identificados cerca de 10 milhões de compostos orgânicos de carbono, presentes em todos os seres vivos conhecidos.

São inúmeras as aplicações e utilizações práticas dos compostos de carbono na vida moderna. Apenas para ilustrar a força dessa presença, listam-se: os hidrocarbonetos (petróleo e gás natural) e seus derivados utilizados como combustíveis, bem como as cadeias menores, que formam os biocombustíveis; os compostos de ferro-carbono (aço) usados nas construções; os plásticos em geral, que têm o carbono como principal matéria prima; o isótopo carbono-14, usado para datação radioativa, fundamental na geologia e na arqueologia; compostos com nitrogênio, como fertilizantes na agricultura; o grafite, nas varetas de proteção de usinas nucleares. Além dessas, de forma geral, o carbono é utilizado em toda a indústria farmacêutica e em mais um sem número de manipulações amplamente exploradas pela indústria. Tanta versatilidade confere ao carbono um *status* de importância entre os demais elementos e substâncias químicas, atraindo grupos e programas de pesquisa em física, química e diversas engenharias para o estudo de suas propriedades.

Recentemente, o carbono ‘invadiu’ um dos campos de produção científica e tecnológica de maior influência na vida e na cultura modernos: a eletrônica. Desde meados do século XX, com a invenção do diodo e do transistor, a eletrônica participou ativamente da revolução tecnológica observada neste século. Graças às descobertas e invenções ligadas ao

desenvolvimento dos semicondutores, formados a partir de compostos de silício e germânio, principalmente, viu-se um avanço espetacular dos meios de comunicação e da informática. A descoberta de novas estruturas de carbono, a partir de 1985, de dimensões nanométricas¹ vem alterando drasticamente a pesquisa em física do estado sólido, e cresceu de tal modo dentro do campo que consolidaram a criação de um novo campo científico, a nanociência.

Nanociência é o campo dentro da física do estado sólido onde se estuda a síntese e as propriedades de estruturas de dimensões nanométricas, ou nanoestruturas. Essas estruturas são, em geral, moléculas ou arranjos de átomos cujas dimensões se encontram na ordem de grandeza de 1nanômetro (1nm). Para que se tenha uma ideia, um átomo de hidrogênio mede cerca de 0,1 nm; um vírus é da ordem de 100 nm, e o diâmetro de um fio de cabelo humano mede cerca de 30.000 nm.

Dentre as nanoestruturas, aquelas compostas de carbono têm destaque especial. Grosso modo, elas podem ser divididas em três grandes grupos. O primeiro grupo é constituído pelos fulerenos. Aglomerados de átomos (também chamados de *clusters*, ou mesmo moléculas) de 60 átomos de carbono, ou mais, essas estruturas de formato esferoidal, descobertas oficialmente em 1985 inauguraram a pesquisa que hoje se denomina nanociência.

O segundo grupo é dos nanotubos de carbono. Estruturas tubulares muito longas em comparação com seu diâmetro, foram descobertas em 1991 (apesar de que, como no caso dos fulerenos, já terem sido observadas anteriormente), durante experimentos que visavam à produção em larga escala de fulerenos. Hoje são conhecidos alguns tipos de nanotubos, como os de parede simples (conhecidos como SWCNT, do inglês *single-walled carbon nanotubes*), e os de paredes múltiplas, (MWCNT – *multi-walled carbon nanotubes*). Inicialmente formados apenas de carbono, hoje há uma série de compostos que, incorporados aos

¹ O termo *nano* tem origem na palavra grega *νάνος*, que significa anão, e é utilizado para representar o fator 10^{-9} (ou 1 bilionésimo). Como as estruturas ali estudadas têm, pelo menos, uma de suas dimensões na ordem de nanômetros (10^{-9} m), elas passaram a ser chamadas de *nanoestruturas*.

nanotubos de carbono, agregam-lhes novas propriedades estruturais e eletrônicas, além dos nanotubos de nitreto de boro, dióxido de titânio, entre outros, largamente estudados em diversas aplicações.

O terceiro grupo de nanoestruturas é o dos grafenos. Um grafeno é, basicamente, uma lâmina de átomos de carbono, organizados em estruturas hexagonais. O grafite, a forma mais comum do carbono é, em síntese, uma pilha de grafenos. O grafite foi reconhecido como um estado alotrópico do carbono, a princípio, por Carl W. Scheele, em finais do século XVIII. Cerca de meio século mais tarde, quando Auguste Bravais provou que as estruturas cristalinas poderiam se organizar em apenas quatorze estruturas básicas, começou-se a especular com alguma precisão acerca da organização interna dos cristais. Foi preciso esperar mais de cem anos, até que, após a consolidação do modelo atômico atual e o desenvolvimento de modernas técnicas de análise microscópica fossem desenvolvidas, como a difração de elétrons, para que, finalmente, fosse consolidada a prova da estrutura do grafite, em forma de placas hexagonais (hexagonal plana). Em 2004, o grafeno, a placa de carbono de um átomo de espessura, foi isolado, e, desde então, novas propriedades de nanoestruturas têm sido descobertas. Sua importância para os materiais nanoestruturados reside no fato de que é a partir de uma ou mais lâminas de grafenos que se compõem tanto os fulerenos como os nanotubos de carbono. A manipulação de grafenos tem permitido a composição de estruturas híbridas, por exemplo com nanotubos, cujas propriedades eletrônicas e estruturais têm-se revelado cada vez mais promissoras.

A aplicação de nanoestruturas a dispositivos quaisquer é chamada de nanotecnologia. Na prática científica atual, vê-se o uso de nanoestruturas em uma série de aplicações, que vão desde os cosméticos, passando pela farmacologia, até a construção civil e a eletrônica. Apesar dessas aplicações, fora dos círculos especializados, a maioria das pessoas atribui ao termo *nanotecnologia* um significado distinto daquele tratado aqui. Esse significado

está ligado, geralmente, à possibilidade de construção de nanomáquinas e nanorobôs, à computação quântica, entre outras propostas que, ainda atualmente, vigoram apenas no campo da especulação teórica. Essas ideias ganharam impulso graças a uma proposta de miniaturização das coisas, levantada por Richard Feynman, em 1959². É neste sentido que se observa, atualmente, entre o público leigo, o entendimento geral sobre o significado de nanotecnologia.

No entanto, este trabalho trata de outro sentido do termo nanotecnologia, aquele que, hoje, aparece associado ao estudo das propriedades e síntese de estruturas de escala nanométrica. Nos dias correntes a referência a esse *tipo* de nanotecnologia simplesmente como *nanociência*. Desse modo, por *nanociência*, entenderemos como sendo o campo ligado à física do estado sólido, ao estudo teórico das propriedades estruturais e eletrônicas de nanoestruturas, de seus modos de obtenção e de seus usos já em voga, e, por *nanotecnologia*, as aplicações práticas correspondentes.

² Em uma conferência proferida pelo físico norte-americano, durante o jantar do encontro anual da Sociedade Americana de Física, realizado na Califórnia, na noite de 29 de dezembro de 1959, com o título *There's plenty of room at the bottom* (FEYNMAN, Richard P., *Há mais espaços lá embaixo - Um convite para penetrar em um novo campo da física*, in, *ComCiência*, Reportagens, n. 37, novembro/2002. Disponível em <www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano01.htm>. Acesso em 21/12/2010 17/03/2005), Feynman apresentou algumas ideias através das quais ele revelava sua convicção de que era possível manusear e controlar os átomos individualmente, a fim de se fazer o se quisesse com eles. Segundo ele, não haveria qualquer limitação imposta pelas leis físicas que impedisse esse feito. Ele defendia que, controlando as coisas em escala atômica, tudo o que vemos, tudo o que manuseamos, poderia ser reproduzido em nível atômico, onde haveria, portanto, espaço de sobra. Ainda que se parecesse mais com ficção científica que com prática científica real (o próprio Feynman reconhecia isto), seu pensamento estava repleto de ideias promissoras, como a computação quântica. Essas ideias despertaram a atenção de muitos físicos e, apesar de ainda hoje, não ter produzido resultados práticos significativos. O mais importante deles foi Eric Drexler. Nascido em 1955, Drexler ingressou no Instituto de Tecnologia de Massachusetts (MIT), em 1973, e rapidamente se interessou por biologia molecular. Nesta ocasião, encantado com as descobertas recentes do campo, passou a imaginar máquinas que funcionassem como as proteínas, que atuariam desde a produção de vacinas e hormônios até como nanocomputadores. As ideias de Drexler, de que poderíamos produzir nanorobôs que se auto programariam, tal como as proteínas, produzem atualmente consideráveis repercussões no campo da filosofia e da sociologia da ciência. Uma análise a partir de vários pontos de vista sobre a realidade e viabilidade das nanomáquinas e nanorobôs, e suas possíveis aplicações, pode ser obtida em SCHUMMER, J. e BAIRD, D.: *Nanotechnology challenges: implications for philosophy, ethics and society*. Library of Congress Cataloging-in-Publication. Danvers, MA, USA. 2006.

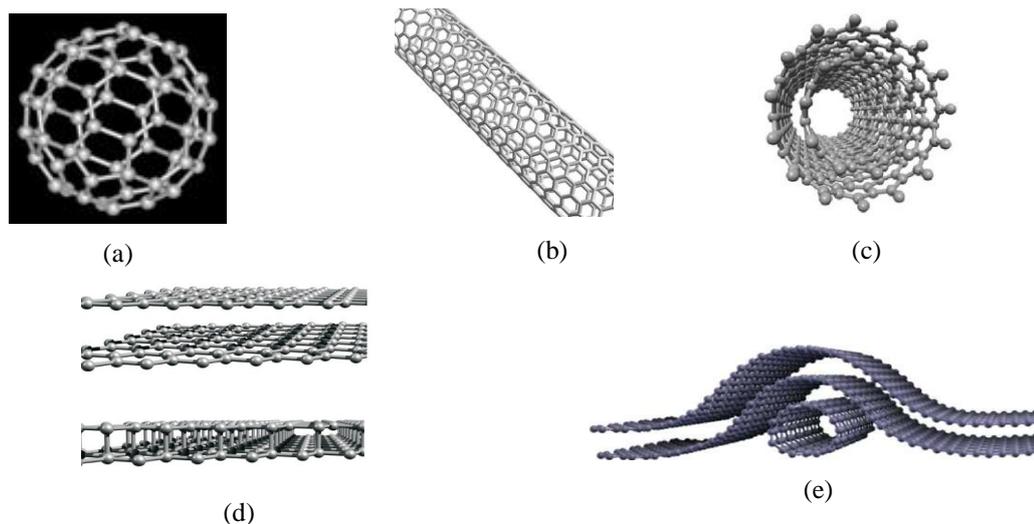


Figura 1: modelos de estruturas nanométricas: um fulereno (a); um nanotubo de carbono de parede simples (b); um nanotubo de carbono de parede dupla (c); folhas de grafeno (d); um nanotubo comprimido por duas folhas de grafeno (e).

Assim tratada, a nanociência foi inaugurada, a princípio, com a descoberta do C_{60} ou buckminsterfulereno, em 1985, um composto de carbono de forma e propriedades especiais, distintas de qualquer molécula conhecida até então. De tentativas de obtenção de fulerenos, foram descobertos, em 1991, os nanotubos de carbono: semelhantemente aos fulerenos, essas estruturas atraíram rapidamente a atenção de físicos e químicos de todo o mundo, graças às suas intrigantes e promissoras propriedades eletrônicas e estruturais. Num contexto distinto daquele quando das *descobertas* dos fulerenos e dos nanotubos de carbono, em 2004 se obteve um método que permitiu, pela primeira vez, a obtenção de placas de grafite de um átomo de espessura, ou, como são chamados atualmente, os grafenos.

Atualmente, inúmeras associações, núcleos e departamentos especializados tratam do tema. Os periódicos mais reconhecidos do mundo em física e química dedicam à área seções e sítios exclusivos. No Brasil e no mundo proliferam centros de pesquisa desenvolvedores de novas tecnologias baseadas em nanoestruturas³.

³Tomando-se dois exemplos pontuais: a revista *Nature* dedica um caderno e um portal na internet exclusivo ao tema (<http://www.nature.com/nnano/index.html>). No Brasil, desde 2005 o CNPq mantém a Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos, que congrega 14 centros de pesquisa em nanoestruturas no Brasil (<http://www.fisica.ufc.br/redenano>). Para uma detalhada e extensa análise do desenvolvimento da nanociência no Brasil, ver FERNANDES, M. F. M., Um panorama da nanotecnologia no Brasil (e seus macrodesafios): Rio de Janeiro:UFRJ/ HCTE, 2007. (Dissertação).

É tema desse estudo a análise do surgimento e do desenvolvimento deste campo: como se deram as descobertas do buckminsterfulereno e dos nanotubos de carbono? Qual é o grau de ineditismo em cada uma delas? O que permitiu aos descobridores do fulereno, por exemplo, serem reconhecidos como tais, sendo que a estrutura já havia sido observada por outros antes deles? Trata-se, *stricto sensu*, de uma *descoberta*, ou seja, de uma revelação de algo encoberto? Analogamente, por que há pesquisadores diferentes, que pleiteiam para si o mérito da descoberta dos nanotubos de carbono? Por que essas definições e méritos não estão claros?

A fim de apontar respostas para essas e outras questões, iremos utilizar como marco teórico algumas categorias metodológicas propostas por Thomas Kuhn. O autor norte-americano desenvolveu algumas das mais importantes⁴ teorias da historiografia contemporânea, apresentado originalmente em *A Estrutura das Revoluções Científicas*⁵, em 1962.

Após a publicação da 1ª edição de *A Estrutura*, foi intenso o debate ao redor do modelo ali proposto⁶. A partir da 2ª edição do livro, de 1969, Kuhn absorve boa parte das críticas e se dedica até sua morte, em 1996, à publicação de um novo livro⁷ que apresentasse uma nova versão de seu modelo de ciência. Esse texto nunca foi concluído, mas foi esboçado

⁴Segundo Condé (CONDÉ, M.L.L., “*Paradigma versus Estilo de Pensamento na História da Ciência*”. In: FIGUEIREDO, B.G. & CONDÉ, M.L.L (organizadores), *Ciência, História e Teoria*. Belo Horizonte. Argumentum, 2005), a obra de Kuhn foi o livro acadêmico mais divulgado no século XX, com cerca de um milhão de cópias vendidas e traduzido para mais de vinte línguas).

⁵ KUHN, T.S. , *A Estrutura das Revoluções Científicas*. São Paulo: Perspectiva, 2006. Ao longo deste trabalho, sempre que me referir a essa obra, a tratarei apenas como *A Estrutura*.

⁶ Pode-se afirmar que o auge deste debate ocorreu em 1965, no *Seminário Internacional sobre Filosofia da Ciência*, no Bedford College, em Londres. Neste encontro, Kuhn pode se deparar com alguns de seus principais críticos: Popper, Lakatos, Toulmin, Feyerabend e Mastermann. As conferências completas encontram-se em LAKATOS, I. ; MUSGRAVE, A. (Org.) *A Crítica e o Desenvolvimento do Conhecimento*. São Paulo: Cultrix: Ed. da Universidade de São Paulo, 1979.

⁷ “*The plurality of worlds: An evolutionary theory of scientific discovery*”, seria o título da referida obra.

em vários artigos reunidos em *O Caminho desde A Estrutura*⁸, publicado postumamente em 2000, que reúne os principais textos que revelam o que seria o seu novo modelo para o desenvolvimento da ciência.

Essa nova abordagem se ancora em campos ligados à filosofia da linguagem, principalmente na teoria da indeterminação da tradução, de Quine, a semântica dos mundos possíveis e a teoria causal da referência. Em nova perspectiva, para Kuhn, o avanço científico se dá mediante um tipo de tradução entre léxicos distintos, na medida em que um léxico se superpõe parcialmente ao outro. Estando ambas as comunidades dotadas de suas taxonomias lexicais próprias, cada uma delas estaria pronta para estabelecer sua descrição de mundo. E, então, diante de cada um dos mundos possíveis estabelecidos a partir dos léxicos individuais, as escolhas entre teorias concorrentes se dariam de acordo com os propósitos de cada grupo. Nessa perspectiva, os invariantes da tradução entre léxicos concorrentes variam de acordo com as mudanças que os termos referenciais sofrem junto com o léxico e com os compromissos que esses termos assumem em sua interrelação dentro do léxico. Nesse processo, o novo léxico permite o acesso a um novo conjunto de mundos possíveis, todos eles candidatos a mundo real, enquanto todos os outros são descartados.

Com a elaboração do conceito de *léxico*, Kuhn acaba por assumir uma visão sobre o desenvolvimento científico de modo mais evolutivo que revolucionário, de forma que passa a investir em uma analogia entre o desenvolvimento científico e a evolução darwiniana, apostando em dois paralelos entre esses modelos de desenvolvimento, especialmente no que diz respeito à especiação que ocorre dentro dos campos, que explicam a individualização e a emergência de novas especialidades científicas.

⁸ KUHN, T.S., *O Caminho desde A Estrutura: ensaios filosóficos, 1970-1993, com uma entrevista autobiográfica*. São Paulo: Editora UNESP, 2006. Ao longo deste trabalho, sempre que no referirmos a essa obra de Kuhn, a trataremos abreviadamente como *O Caminho*.

Essas são, portanto, as categorias kuhnianas nas quais se pretende ancorar metodologicamente este trabalho: a analogia entre o desenvolvimento biológico e o desenvolvimento da nanociência, e o conceito de léxico, analisando as variações e superposições lexicais que acompanham os principais eventos que marcam as descobertas e as invenções dentro da pesquisa em nanoestruturas. O compromisso aqui é com o de construir uma história das ideias científicas, desenvolvidas no campo da nanociência e da nanotecnologia.

Quanto às fontes, essa dissertação se baseia em, basicamente, dois tipos.

O primeiro tipo é o grupo de artigos científicos de periódicos ligados aos campos da química e da física do carbono, onde foram publicadas não somente as invenções e descobertas das estruturas e modelos aqui tratados, mas também todos os experimentos semelhantes, que poderiam ter revelado anteriormente tais estruturas. A maioria dos artigos consultados foi publicada em periódicos influentes, como *Science*, *Nature* e *Physics Review Letters*, *Chemical Physics Letters*, mas algumas informações relevantes para este trabalho vieram de revistas bem especializadas, como *Carbon* e *Electrical Engineering Japan*.

O segundo tipo de fonte utilizada neste trabalho é constituído por trabalhos que, de alguma forma, contam e analisam, em alguma medida, a história da nanociência e que se constituem, assim, concomitantemente, como fonte e referência. Os de maior destaque são: o livro de Aldersey-Williams, *The most beautiful molecule – an adventure in chemistry*; o livro de Dresselhaus & Dresselhaus, *Science of fullerenes and carbon nanotubes*; e alguns artigos que destacam aspectos particulares dessas histórias, especialmente os artigos de revisão do Nobel, e outros posteriores, publicados pelos inventores do modelo do buckminsterfulereno.

Quanto à sua organização, este estudo será dividido em duas partes. A primeira parte, composta dos capítulos 1 e 2, tratará dos principais eventos que cercam a proposta do modelo para o C₆₀, em 1985, até a descoberta do método de obtenção de grafenos, em 2004. O

primeiro capítulo trará ao leitor informações quanto ao ambiente de pesquisa em que se deu a formulação do modelo que levou à invenção do buckminsterfulereno: quem eram os pesquisadores envolvidos, o que faziam, como chegaram à proposta que resultou no surgimento da família dos fulerenos e como se deu, finalmente, a obtenção do que hoje é considerado como o terceiro estado alotrópico do carbono. O capítulo 2 apresentará os principais desdobramentos da invenção do modelo original da família dos fulerenos: a descoberta do primeiro método de obtenção de quantidades macroscópicas de fulerenos, em 1990; a *descoberta* dos nanotubos de carbono, em 1991; e, finalmente, a descoberta de um método que permitiu o isolamento do grafeno, em 2004. Em ambos os capítulos, haverá o destaque ao que se sabia de mais importante sobre essas estruturas *antes* dos eventos considerados como suas respectivas descobertas, dentro e fora das comunidades às quais pertenciam os descobridores e inventores dessas três estruturas e de seus métodos de obtenção.

Na segunda parte, composta pelo capítulo 3, com o usufruto dos conceitos de léxico, e do modelo evolutivo de Kuhn, serão analisados os eventos descritos nos capítulos anteriores. Inicialmente, haverá um aprofundamento no que se refere ao conceito kuhniano de léxico, explicando como o autor articula sua ideia em torno da teoria do significado de Quine e da semântica dos mundos possíveis, além de como ele associa o seu conceito à analogia entre o desenvolvimento científico e a evolução darwiniana das espécies biológicas. Assim, tendo assumido essas ideias do autor norte-americano como um modelo para explicar o surgimento e o desenvolvimento da nanociência, dar-se-á o desenvolvimento desta análise, a partir de algumas questões-chave, tais como: por que o mérito da descoberta dos fulerenos é dado ao grupo que propôs sua estrutura em 1985 se, antes deles, outros pesquisadores já haviam formulado propostas muito semelhantes? E, de modo análogo, porque o mesmo fenômeno ocorreu com os nanotubos de carbono e o método de obtenção de grafeno? Como

explicar a emergência desse novo campo, agora chamado nanociência? Por que essa emergência se deu em determinados momentos, e não em outros?

Para finalizar, pretende-se mostrar em que aspectos algumas teorias matemáticas utilizadas na descrição de sistemas atômicos e moleculares evoluíram e se transformaram ao longo do desenvolvimento da nanociência, a fim de completar o quadro conceitual explicativo para o surgimento e desenvolvimento deste campo.

Capítulo 1: A invenção dos Fullerenos

Considerações iniciais

Atualmente, o campo conhecido como nanociência, inaugurado com a invenção de um modelo para os fullerenos, em 1985, ocupa a mente e o tempo de pesquisadores em laboratórios de química e física do estado sólido, além de diversas áreas que exploram as propriedades das nanoestruturas para obtenção de novos produtos, como medicamentos, cosméticos, cimentos, plásticos, etc. Essa história tem suas origens nas primeiras décadas do século XX, quando o desenvolvimento da mecânica quântica tirou dos químicos o ‘privilegio’ de pesquisar a estrutura da matéria. A *física do estado sólido*¹, termo cunhado ainda sob o panorama da física clássica, surgiu graças aos estudos de Paul Dirac, Wolfgang Pauli e Enrico Fermi, no final dos anos de 1920, que descreviam as propriedades eletrônicas dos metais. Cerca de uma década mais tarde, Felix Bloch (que estudou com Werner Heisenberg), aplicando cálculos da mecânica quântica às interações dos elétrons com os íons num metal elaborou uma teoria para elétrons, que ficou conhecida como *teoria de bandas*. Esse estudo ajudou a descrever as propriedades não somente dos metais, mas de todo sólido, em especial dos semicondutores. O termo foi utilizado para substâncias que, somente sob certas condições, se tornavam condutoras, como o silício e o germânio². A partir de tais descobertas foram inventados os diodos e transistores, os principais responsáveis pelo forte

¹ Este campo também é comumente chamado de *física da matéria condensada*, e se relaciona com outros campos da química e de várias engenharias ligadas à ciência de materiais.

² Por exemplo, o silício e o germânio são elementos de valência 4, ou seja, possui quatro elétrons na última camada. Quando ‘dopado’ com pequenas quantidades de fósforo, que tem valência 5, esse elétron ‘extra’ é responsável pela condutividade parcial do silício que, a princípio é um isolante. Esse composto é chamado de semicondutor do tipo ‘n’. Por outro lado, se a dopagem é feita com um elemento de valência 3, como o Gálio, a falta desse elétron na última camada também torna o silício um semicondutor, neste caso chamado de semicondutor do tipo ‘p’. A união de dois semicondutores, sendo um do tipo ‘n’ e outro do tipo ‘p’ origina um diodo. A junção de três semicondutores, sendo dois tipo ‘n’ e um tipo ‘p’, ou o contrário, origina um transistor.

desenvolvimento da eletrônica observado na segunda metade do século XX. Desde então, a crescente redução das dimensões dos componentes eletrônicos, o surgimento dos computadores pessoais, o desenvolvimento das telecomunicações, a internet, impulsionaram e continuam impulsionando as pesquisas em física do estado sólido.

A partir desses estudos, o silício tem sido a principal matéria-prima dos dispositivos semicondutores, dados, principalmente, sua abundância e baixo custo. Porém, esses dispositivos apresentam algumas limitações. Os semicondutores à base de silício não são adequados, por exemplo, para se produzir dispositivos eletrônicos óticos, nos quais, em geral, se obtém maior velocidade e menor gasto energético nas transições eletrônicas. Por isso, desde a década de 70, vários estudos dentro do campo visavam descobrir alternativas ao silício na produção de dispositivos semicondutores. A partir da década de 80, essas pesquisas se concentraram em torno do arseneto de gálio, graças às suas propriedades óticas, devido ao seu *gap* direto de energia³. É nesse período também que se inicia o processo de miniaturização, com o surgimento dos primeiros chips, que condensavam em aglomerados de alguns milímetros quadrados centenas, e até milhares (atualmente, milhões) de transistores e outros componentes eletrônicos.

Enquanto isso, diversos ramos do conhecimento apresentavam resultados ligados à química do carbono, como a bioquímica molecular. Foi através de pesquisas ligadas à busca de moléculas orgânicas no espaço interestelar que foi possível a descoberta dos fulerenos. E, ligados a essas pesquisas, surgem os protagonistas dessa descoberta.

³ Um *gap* de energia é, basicamente, a diferença de energia entre a banda de valência (o estado dos elétrons da última camada) e a banda de condução (o estado no qual os elétrons ficam livres). Num metal, esse *gap* é nulo, de modo que sempre há elétrons na banda de condução. Num semicondutor, a banda de condução sempre está, a princípio, vazia. É possível ocupar a banda de condução de alguns modos, por exemplo, excitando-se alguns elétrons da banda de valência através da luz. O silício possui o chamado *gap indireto*, que dificulta esse efeito. Já o arseneto de gálio possui um *gap direto*, que viabiliza a construção de dispositivos óticos semicondutores.

Neste capítulo, vamos detalhar como se deu a *invenção* do buckminsterfulereno, identificando os personagens, o que faziam, e quais foram os principais passos que foram dados até que a *nova* molécula fosse apresentada, em setembro de 1985.

Em seguida vamos retroceder e identificar o que se sabia de fulereno, clusters de carbono e estruturas semelhantes antes de 1985. Conforme veremos, muitos grupos de pesquisadores estiveram muito próximos de – e até mesmo chegaram a – *observar* os mesmos sinais de fulerenos antes da invenção do modelo, considerada como o marco oficial da descoberta da estrutura do C₆₀.

1.1 Os inventores oficiais do Buckminsterfulereno: Richard Smalley, Robert Curl e Harold Kroto

Nascido em Akron, Ohio, em junho de 1943, e falecido em outubro de 2005, Richard Errett Smalley foi o quarto e último filho de uma família de classe média-alta. Aos três anos de idade, mudou-se para Kansas City, no estado no Missouri, onde viveu até os 18 anos. De sua mãe herdou a paixão pela ciência, pela descoberta e pela pesquisa e, de seu pai, um destacado talento para desmontar, montar e consertar objetos e equipamentos.

Seu interesse pela química surgiu ainda no Ensino Médio, provavelmente influenciado por sua tia, irmã mais nova de sua mãe, Dra. Sara Jane Rhoads, uma pesquisadora importante na área de química orgânica física⁴.

⁴ “Eu costumava chamá-la, carinhosamente, "O Colosso de Rhoads". Seu exemplo foi o principal fator que me levou a entrar em química, em vez de física ou engenharia. Uma das lembranças mais agradáveis da minha infância foi o verão (1961) que passei trabalhando em seu laboratório de química orgânica na Universidade de Wyoming. Foi graças à sua sugestão que eu decidi estudar no Hope College em Holland, Michigan. Eles tinham então (e ainda têm agora) um dos melhores programas de graduação em química nos Estados Unidos.” De Prémio Nobel Les . Os Prémios Nobel 1996 , Editor Tore Frängsmyr [Fundação Nobel], Estocolmo, 1997. Disponível em http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1996/smalley.html; acesso em 06/05/2011.

Depois de se formar em Química na Michigan University, Smalley optou por seguir carreira na indústria. Depois de pouco mais de dois anos trabalhando no ramo da indústria de plásticos, ele resolveu retomar seus estudos. Em setembro de 1969, quando seu primeiro filho já era nascido, se mudou para Princeton a fim de iniciar os estudos e pesquisas para o doutorado no Departamento de Química. Àquela altura, Smalley estava envolvido com o que havia de mais recente de espectroscopia molecular, no estudo da molécula de NO_2 , uma molécula simples, mas cujo espectro, até então, ninguém conseguia explicar. Foi ali que ele passou a dominar a técnica de análise espectral de gases resfriados próximos ao zero absoluto a partir de expansão supersônica, após serem bombardeados por outras espécies químicas, produzidos através da vaporização de matéria com laser de alta potência. Em seu doutorado, propôs uma pesquisa em que utilizava uma técnica chamada de laser de corante sintonizável para produzir espectros de gases resfriados abaixo de 3K. Iniciava-se então uma parceria com os maiores espectroscopistas dos EUA, como Don Levy, Lennard Wharton e Roger Campargue. Segundo suas próprias palavras, *“A química molecular tinha mudado. Agora podíamos estudar pequenas moléculas poliatômicas com o mesmo nível de detalhe alcançado anteriormente apenas para átomos e moléculas diatômicas.”*⁵

A parceria com Robert Curl começou em 1976. Naquele ano, Smalley aceitou o convite para se tornar professor adjunto no departamento de Química da Universidade Rice, em Houston, Texas (EUA). De lá ele já tomara conhecimento dos trabalhos de espectroscopia a laser desenvolvida por Robert Floyd Curl Jr, um espectroscopista, graduado no Rice, com pós graduação em Berkeley e Harvard.

Curl nasceu em 23 de agosto de 1933, em Alice, Texas, em uma família simples. Seu pai era um pastor protestante e sua mãe, uma dona de casa. Aos nove anos de idade,

⁵ Prêmio Nobel Les . Os Prêmios Nobel 1996 , Editor Tore Frängsmyr [Fundação Nobel], Estocolmo, 1997. Disponível em http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1996/smalley.html; acesso em 06/05/2011.

ganhou dos pais uma caixa de experimentos de Química que fez com que ele, apenas uma semana depois, decidisse tornar-se um químico, sem *jamais ter vacilado dessa escolha*⁶.

Curl não era um estudante brilhante, mas sua seriedade e dedicação permitiram que seu projeto de pós-graduação fosse aceito em Berkeley para trabalhar com o renomado químico teórico Kenneth Pitzer⁷ em uma pesquisa de espectroscopia na região do infravermelho para investigação de matrizes de disiloxane. Em Berkeley, Curl se casou e, graças à indicação de Pitzer, foi cursar seu doutoramento em Harvard, até que em 1958 foi convidado a retornar à Universidade Rice como professor assistente. Nesse espaço acadêmico, ele pôde continuar suas pesquisas em espectroscopia em microondas de tratamento da estrutura fina e hiperfina de ClO₂.

A chegada de Smalley a Houston incrementou o trabalho de ambos. Imediatamente eles começaram a trabalhar na construção do AP2, ou *Supersonic Laser Vaporization Cluster Beam Apparatus*, o espectrômetro de feixe supersônico sincronizado com laser pulsante, capaz de resfriar amostras até cerca de 0,17K, temperatura baixa o suficiente para que se estudassem os espectros de moléculas mais complexas, como o benzeno, e outras cadeias ainda mais longas de carbono, como os até então conhecidos *clusters*.

O sucesso das aplicações do AP2 levou o grupo de Rice a desenvolver uma parceria com Andrew Kaldor, um antigo colega de Bob Curl em Berkeley que, na época, trabalhava na Exxon Mobil Research and Engineering Co. No final dos anos 70, a indústria petrolífera norte-americana investia quantias significativas em pesquisas em combustíveis alternativos ao

⁶ http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1996/curl.html, acesso em 06/05/2011.

⁷ Kenneth Sanborn Pitzer (6 de janeiro de 1914 – 26 de dezembro de 1997). Foi diretor da Comissão Nacional de energia Atômica (EUA) no período pós-guerra, presidente das Universidades Rice e Stanford, além de professor emérito em Berkeley. É reconhecido como o fundador da moderna química teórica, em Berkeley, utilizando não somente mecânica quântica e mecânica estatística para explicar as propriedades termodinâmicas e conformacionais de moléculas, mas ele também foi pioneiro da teoria quântica de dispersão para descrever as reações químicas no nível mais fundamental. Ele também fez contribuições para os efeitos relativísticos na ligação química e da teoria dos fluidos e soluções eletrolíticas. De <http://www.cchem.berkeley.edu/pitzer/pitzerbio.html>, acesso em 06/05/2011.

petróleo, e Kaldor se interessou pelos resultados das análises espectrais obtidas a partir do AP2, a fim de realizar pesquisas ligadas ao dióxido de urânio. A Exxon Mobil então investiu na construção de outro espectrômetro, similar ao AP2 (então batizado de AP3). A parceria se manteve, de modo que os grupos de Rice e da Exxon Mobil compartilharam vários resultados e técnicas de resfriamento e de análises espectrais ao longo de vários anos, entre 1979 e 1984.

Foi o grupo supervisionado por Kaldor o primeiro a analisar amostras de carbono no AP2. Seu trabalho foi um dos que mais se aproximou dos resultados experimentais que levaram à descoberta da estrutura do C_{60} .⁸

Nascido em 07 de outubro de 1939 em Wisbech, Cambridgeshire, no Reino Unido, Harold Kroto (que teve seu nome alterado para Harold Kroto por seu pai, aos 15 anos de idade), ainda bebê foi para Bolton depois que sua cidade natal foi evacuada durante a 2ª Guerra. Apesar das muitas dificuldades financeiras que a família encontrou na Inglaterra, os pais de Kroto (que imigraram para a Inglaterra, fugindo do regime anti-sionista de Hitler), conseguiram mantê-lo na Bolton School, uma escola de alto nível, onde seu interesse pela Química foi despertado desde as primeiras aulas experimentais da disciplina.

Em 1958, Kroto ingressou na Universidade de Sheffield, entusiasmado, principalmente, pelo estudo da Química Orgânica. Nos seis anos seguintes, Kroto se tornou um espectroscopista talentoso, desenvolvendo seu doutoramento nos estudos de espectros de radicais livres.

Em 1964, o químico inglês foi cursar seu primeiro pós-doutorado em Ottawa, Canadá, então considerada a ‘Meca’ da espectroscopia, graças ao laboratório do Conselho Nacional de Pesquisa, dirigido por Gerhard Herzberg (que viria a ganhar o prêmio Nobel de Química em 1971, graças a seus estudos em espectroscopia de radicais livres), onde ainda trabalhavam Alec Douglas, Cec Costain, Don Ramsay, Boris Stoicheff e outros.

⁸ ROHLFING, E.A., COX, D.M. e KALDOR, A., “Production and characterization of supersonic carbon cluster beams”, in *J. Chem. Phys.*, Vol. 81, No.7, 1 October 1984.

Em 1967, já então envolvido com a espectroscopia em infravermelho, Kroto retornou a Sussex para ocupar uma vaga de professor adjunto na universidade onde se formara. Passou a aprofundar seus estudos em radicais livres, tendo conseguido importantes resultados em conjunto com outros espectroscopistas, como David Walton e Anthony Alexander (então um estudante de doutorado), como isolar em laboratório e caracterizar moléculas da família do cianoacetileno (HC_nN , onde $n=3, 5, 7$ etc.). Esse fato veio a ocorrer mais tarde, já em 1974, quando a radioastronomia molecular vinha obtendo resultados intrigantes, revelando, através da espectroscopia em infravermelho, que regiões escuras da Via-Láctea, na verdade, estavam carregadas de cadeias carbônicas e moléculas orgânicas.

Essas descobertas subitamente atraíram a atenção de grande parte da comunidade de astrônomos em todo o mundo, pois reabriam uma frente de investigação importante sobre o nascimento de estrelas e planetas, das condições para o surgimento da vida e da possibilidade de vida fora da Terra.

Kroto, então, em conjunto com seus ex-colegas do CNP em Ottawa, resolveu procurar ‘sua’ molécula, o HC_5N no espaço. Em novembro de 1975 a busca revelou seus primeiros resultados, publicados em 1976⁹. O estudo foi visto como um grande feito. A partir da detecção de moléculas HC_5N , o grupo passou rapidamente a prever e identificar as frequências espectrais para cadeias mais longas, como HC_7N , HC_9N e HC_{11}N .

Enquanto isto, radioastrônomos importantes, como Donald Huffman, da Universidade do Arizona, em Tucson, Arizona, e Wolfgang Krätschmer, do Instituto Max Planck, em Heidelberg (que muito mais tarde seriam peças chave na confirmação do modelo do fulereno), buscavam repostas para um problema conhecido então como *extinção de ultravioleta* – uma lacuna no espectro eletromagnético para comprimentos de onda da ordem de 2200 angstroms – em algumas regiões da Via-Láctea. Ainda que os fenômenos de absorção

⁹ AVERY, L.W., BROTON, L.W., MACLEOD, J.M., OKA, T., KROTO, H.W.: *Evidences For Weak Maser Action In Interstellar Cyanodiacetylene*, *Astrophysics Journal*. 1976, 163, L35.

e espalhamento da radiação já tivessem sido satisfatoriamente explicados desde o advento da mecânica quântica, em fins dos anos 1920, havia muitas perguntas que os radioastrônomos não conseguiam explicar: que espécies químicas comporiam a poeira interestelar e que seriam responsáveis por tal absorção? Como elas foram produzidas? Como foram parar lá? Responder a essas perguntas equivale a encaixar uma peça num quebra-cabeças de milhões de minúsculas partes. O universo emite radiações em todas as regiões do espectro. Isolar raias espectrais permite que se identifiquem alguns elementos e compostos químicos presentes na fonte, ou no caminho entre a radiação e o telescópio. Uma série de técnicas de espectroscopia diferentes, avaliando diferentes regiões do espaço, a partir de diferentes pontos do globo, ajudam a responder perguntas sobre a origem, temperatura, densidade, composição química, e muitas outras propriedades de galáxias, estrelas, planetas, poeira interestelar e, claro, da atmosfera terrestre.

O trabalho de um espectroscopista consiste, grosso modo, em comparar as raias espectrais emitidas por uma fonte, ou absorvidas por um meio qualquer, com as raias de uma fonte ou meio conhecidas. Como cada elemento e composto químico tem seus níveis eletrônicos ocupados de maneira específica, a radiação que ele emite ou absorve também é específica. É assim que um espectroscopista pode identificar substâncias presentes, por exemplo, na atmosfera terrestre, identificando que raias da luz solar foram absorvidas no caminho até o telescópio do pesquisador e, de modo análogo, que raias teriam sido absorvidas pela poeira interestelar, no caminho da luz entre, digamos, uma galáxia, e a Terra.

Em 1977, Alec Douglas (que fazia parte do grupo que trabalhou com Kroto em Ottawa) identificou compostos de carbono em cometas e sugeriu que longas cadeias carbônicas na poeira interestelar poderiam explicar algumas raias espectrais do espaço¹⁰. Seria uma excelente pista, não fosse o fato de que cadeias capazes de produzir tais raias espectrais

¹⁰ DOUGLAS, A.E., "Origin of the diffuse interstellar lines", *Nature*, 269 (1977): 130, 132.

simplesmente não são encontradas na Terra. Foram justamente Huffmam e Krätschmer, que tentavam explicar a extinção do ultravioleta, os primeiros a tentar simular condições de formação daquelas cadeias em laboratório, através da vaporização de carbono. Em meados de 1982, seus experimentos produziram os primeiros resultados satisfatórios. A condensação do carbono vaporizado em Heidelberg pela primeira vez produzia espectros de absorção na faixa de 2200 angstroms, revelando que cadeias e clusters de carbono semelhantes aos que deveriam compor as nuvens escuras da Via-Láctea, responsáveis pela extinção do ultravioleta, finalmente estavam sendo formadas artificialmente.

Enquanto isso, em Sussex, Harold Kroto trabalhava na frente teórica. Sua principal questão era compreender as condições para a síntese daquelas moléculas no meio interestelar. Segundo suas palavras, foi por volta do início de 1980 que, gradualmente, “... *se tornou claro que estrelas gigantes vermelhas de carbono deveriam ser a chave [para a formação das cadeias carbônicas]*”.¹¹

Enquanto isso, em Houston, Richard Smalley adaptou seu AP2 para vaporizar amostras de silício e germânio, a fim de estudar o modo como esses semicondutores se agrupavam para formar clusters (gaiolas). Era o ano de 1984, e havia forte pressão para o desenvolvimento de novos dispositivos semicondutores, em especial para aqueles que dispensassem um menor gasto energético, além da corrida pela miniaturização. Na Exxon Mobil, Donald Cox e Andre Kaldor, antigos parceiros de Smalley, usufruindo da mesma tecnologia que o aparelho de Smalley dispunha, utilizaram sua versão da máquina para vaporizar carbono e ferro. Em julho daquele ano, reportaram¹² a formação de clusters formados por 40 átomos de carbono, ou mais. Àquela altura, Smalley também já havia

¹¹ “... became clear to me that red giant, carbon stars must hold the key.” in KROTO, H.: “C₆₀: Buckminsterfullere, the Celestial Sphere that Fell to Earth”, in *Angewandte Chemie* (International Edition in English), vol 31, Number 2, 1992, pp 112. (tradução e grifos meus).

¹² ROHLFING, E.A., COX, D.M. & KALDOR A., “Production and characterization of supersonic carbon cluster beams”, in *J. Chem. Phys.*, Outubro, 1984.

experimentado vaporizar carbono no AP2 (figura 1.1), mas em conjunto com silício e germânio, tendo identificado moléculas semelhantes àsquelas identificadas em cometas por Alec Douglas, em 1977.

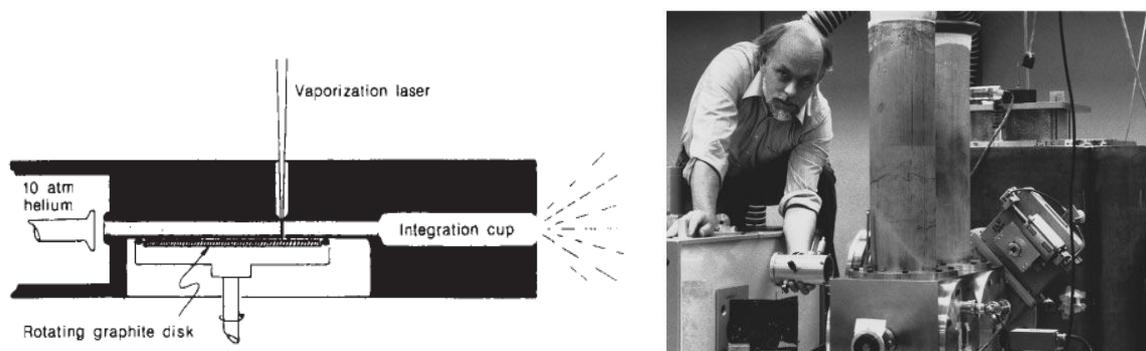


Figura 1.1: diagrama esquemático do funcionamento da máquina de vaporização de grafite de Smalley (fonte: KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E., “C₆₀: Buckminsterfullerene”, in *Nature* 1985, 318, 162. Ao lado, Smalley e a máquina, em 1985 (fonte: SMALLEY, R.E., “Discovering the fullerenes”, in *Reviews of Modern Physics*, vol. 69, Nº 3, julho, 1997).

1.2. Setembro de 1985: a invenção do Buckminsterfulereno

Em finais de abril, durante a páscoa de 1984, Kroto foi participar de uma conferência com Bob Curl sobre espectroscopia de microondas em Austin, Texas. Durante este encontro, Curl o convidou a conhecer Rick Smalley, bem como os resultados que vinha obtendo com clusters de SiC₂. Kroto aceitou o convite e, antes de retornar a Sussex, passou em Houston a fim de conhecer o aparelho de vaporização de grafite de Smalley. Ele ficou surpreso com o que viu: “... eu fiquei muito impressionado com os resultados, mas ainda mais pela técnica experimental. Aquela técnica era, claramente, o maior avanço em ciências de clusters, desde que esse tipo de técnica se tornou acessível pela primeira vez.”¹³

¹³ “...I was much impressed by the result but even more by the experimental technique. This method was clearly a major breakthrough in cluster science, since it made refractory clusters accessible for detailed study for the first time.” In KROTO, H.: “C₆₀: Buckminsterfullerene, the Celestial Sphere that Fell to Earth”, in *Angewandte Chemie (International Edition in English)*, vol 31, Number 2, 1992, p. 114. (tradução minha).

Além disso, os resultados eram coerentes com cálculos teóricos que Kroto havia desenvolvido (em conjunto com John Murrell) para ligações C = Si alguns anos antes. Ali ele enxergou, pela primeira vez, a possibilidade de se simular o ambiente de gigantes vermelhas de carbono, simplesmente se substituindo o silício por grafite, para a produção de longas cadeias de carbono. Curl compartilhava com Kroto do otimismo de se obter ali o ambiente necessário para a produção das cadeias de cianoacetileno e, assim, preencher uma das lacunas para se explicar as raias de absorção de ultravioleta – também conhecidas como bandas de difusão interestelar – explicação procurada por radioastrônomos e químicos por décadas. No entanto, naquele momento, esse projeto não era prioritário para o grupo de Rice, e a vaporização de grafite no AP2 teve que esperar. Poucos meses depois, o grupo da Exxon Mobil (Cox e Kaldor) obteve os primeiros clusters de carbono com vaporização de grafite, mas, então, Kroto estava decidido a esperar que a máquina de Rice estivesse disponível para acompanhar pessoalmente os experimentos que levassem à formação das cadeias de carbono que ele previra e observara oito anos antes. Os estudos sobre os clusters de germânio e silício em Rice estavam no centro das prioridades do grupo conduzido por Smalley e Curl. A forte aplicabilidade na indústria eletrônica dos semicondutores à época se impunha sobre quaisquer outros programas de pesquisa, ainda mais um estudo teórico, ligado à astrofísica, como o que Kroto pretendia desenvolver no AP2. Somente em agosto de 1985 (portanto quase um ano e meio após a primeira visita de Kroto a Houston), o grupo de Smalley interrompeu o uso do aparelho. Então Curl entrevistou e convenceu Smalley a disponibilizar a máquina para que Kroto pudesse realizar a vaporização do grafite. Apesar da concordância relutante de Smalley¹⁴ (justamente quando o grupo da Exxon havia publicado o artigo no qual revelava a descoberta de grandes estruturas de carbono, usando a cópia da máquina de Smalley), Curl ligou para Kroto, que partiu imediatamente para os EUA. Ele desembarcou em Houston em 28 de agosto

¹⁴ TAUBES, G., “The Disputed Birth of Buckyballs”, in *Science*, vol 253, pp 1476-1479, 1991.

e no dia seguinte, com auxílio de três estudantes de graduação, Jim Heat, Sean O'brien e Yuan Liu, deu início aos experimentos. Os resultados iniciais revelavam a formação de moléculas com cadeias formadas por 5 a 9 átomos de carbono, o que era considerado um resultado satisfatório. Surgiu, entretanto, um elemento estranho: a espectroscopia de massa, utilizada para identificar a massa e o número de átomos de carbono, indicou um número enorme de moléculas com 60 átomos de carbono, acompanhadas de outras em menor número, com 70 átomos de carbono (figura 1.2).

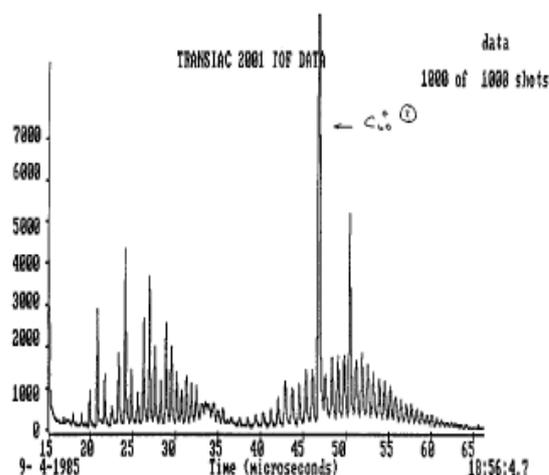


Figura 1.2: A primeira espectroscopia de massa realizada pelo grupo que inventou o fulereno: o pico maior corresponde ao C_{60} , até então inesperado naquele experimento. De KROTO, H., “Symmetry, space, stars and C_{60} ”, in *Reviews of Modern Physics*, vol. 69, Nº 3, julho, 1997.

O resultado surpreendeu os pesquisadores, pois as moléculas se formavam espontaneamente, e não se sabia como isso se dava, nem os motivos pelos quais surgia a estrutura da *nova* molécula. Durante os dez dias que se seguiram, o grupo se dedicou a ajustar o aparelho, (que consistia em, basicamente, variar a concentração de hélio dentro da câmara de vaporização) de modo a maximizar a obtenção do C_{60} , (figura 1.3) e a responder à questão: por que os átomos isolados naquelas condições formavam as cadeias de 60 ou 70 átomos, e não outras, com um número qualquer de átomos? A resposta, segundo eles, viria junto à descoberta da estrutura da molécula.

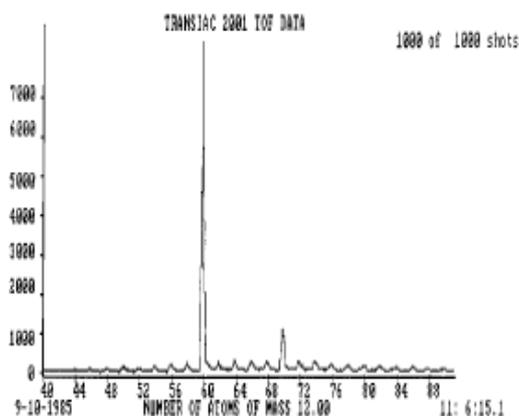


Figura 1.3: após o refinamento da experiência, observam-se claramente os picos de C_{60} e C_{70} . De KROTO, H., “Symmetry, space, stars and C_{60} ”, in *Reviews of Modern Physics*, vol. 69, Nº 3, julho, 1997.

Assim, se conhecida sua estrutura e explicada sua estabilidade, ficaria claro o entendimento do processo pelo qual se dava a auto sintetização dos clusters naquelas condições. Naqueles dias, o grupo deliberou sobre a estrutura das moléculas – em especial do C_{60} , o mais abundante¹⁵ – em busca de uma resposta para a nova questão. Os modelos apresentados propunham formas que tentavam explicar como placas de grafite estariam presas umas às outras até que se formasse uma cadeia com 60 átomos.

Aos poucos, foi se tornando consenso que o laser deveria estar, de alguma forma, arrancando as placas hexagonais do grafite e estas, a partir do momento em que iniciassem o resfriamento, passariam a se organizar em uma forma de gaiola fechada, montada a partir de uma base circular de grafite. Segundo Harold Kroto, a ideia fez com que ele se lembrasse da estrutura do estádio em forma de domo geodésico, projetado pelo arquiteto Robert Buckminster Fuller e exibido na Expo 67 em Montreal, no Canadá (figura 1.4).

¹⁵ Outras moléculas particularmente estáveis também foram observadas, na mesma pesquisa, com número par de átomos de carbono, entre 30 e 100.

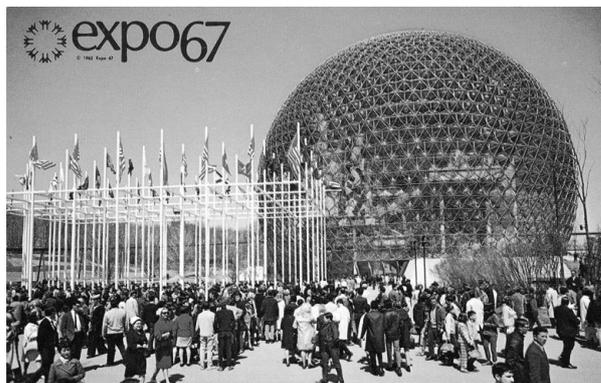


Figura 1.4: o Domo de Fuller, em Montreal, no Canadá (fonte: domínio público)

“Para mim, este conceito trouxe de volta memórias vivas do domo geodésico de Buckminster Fuller na Expo 67 em Montreal. Eu realmente tinha estado dentro dessa notável estrutura, e me lembro de empurrar o carrinho de meu filho ainda bebê pelas escadas rolantes até o alto, entre os stands, perto da delicada rede de estruturas que formavam o edifício. Essa experiência tinha deixado uma imagem em minha mente que jamais poderia ser apagada.”¹⁶

A lembrança fez com que o grupo investigasse mais profundamente o projeto do domo geodésico e as demais invenções do arquiteto. Kroto sempre foi um aficionado por design e fã das obras, invenções e ideias do arquiteto norte-americano. Os dois últimos dias de Kroto em Houston foram de intensas deliberações sobre a relação entre a estrutura sobre a qual os átomos de carbono se encaixariam e os domos de Fuller. Entre 9 e 11 de setembro de 1985, Kroto, Smalley, Curl, além dos estudantes Jim Heath, Sean O'Brien e Liu Yuan, se dedicaram estudar as obras de Fuller¹⁷.

¹⁶ “For me this concept brought back vivid memories of Buckminster Fuller's geodesic dome at Expo '67 in Montreal. I had actually been inside this remarkable structure at that time and remembered pushing my small son in his pram along the ramps and up the escalators, high up among the exhibition stands and close to the delicate network of the structures from which the edifice was primarily constructed. This experience had left an image in my mind which could never be erased.”, in KROTO, H., “C₆₀: Buckminsterfullere, the Celestial Sphere that Fell to Earth”, in *Angewandte Chemie (International Edition in English)*, vol 31, Number 2, 1992, p. 116 (tradução minha).

¹⁷ Richard Buckminster Fuller nasceu em Milton, Massachusetts, em 12 de julho de 1895. Segundo o portal do Buckminster Fuller Institute (<http://www.bfi.org/about-bucky>, acesso em 18 de maio de 2011), o arquiteto é detentor de 28 patentes, publicou 28 livros e recebeu 47 títulos honorários pelo mundo. Seu artefato mais famoso é justamente o domo geodésico, que se encontra reproduzido em mais de 300 mil cópias. Fuller era considerado um filósofo prático, que usufruía de suas ideias para propor soluções para problemas globais em torno da habitação, transporte, educação, energia, destruição ecológica e da pobreza. Transcrições de 42 horas de palestras proferidas pelo arquiteto podem ser baixadas de <http://www.bfi.org/about-bucky/resources/everything-i-know>. Através do mesmo portal é possível acessar on line cinco dos principais livros do autor, incluindo SYNERGETICS 1 E SYNERGETICS 2, as obras em que Fuller apresenta seus conceitos fundamentais de geometria com base em padrões de energia que ele imaginava extrair da natureza. É com base nestes conceitos que ele idealiza seu domo geodésico. Bucky, como se tornou conhecido, morreu em 1 de julho de 1983.

Imediatamente propuseram que, assim como o domo de Fuller, os clusters formados após o resfriamento deveriam ter uma estrutura de um icosaedro truncado – uma esfera composta de hexágonos, intercalados por pentágonos, como uma bola de futebol (figura 1.5).

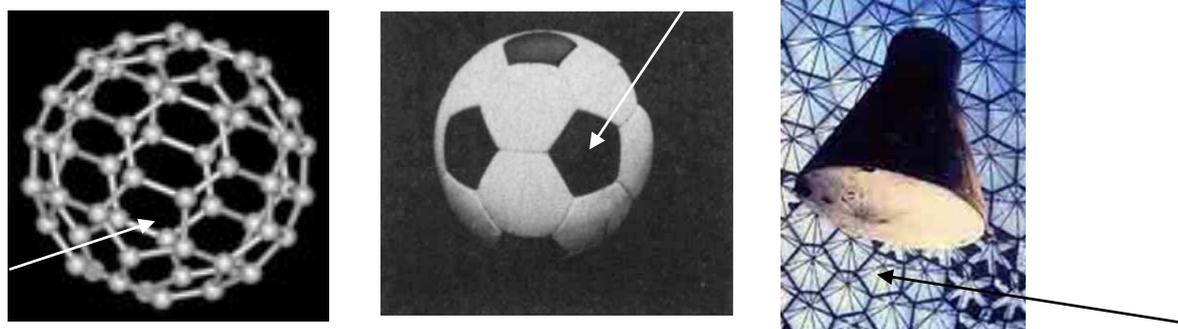


Figura 1.5. À esquerda, o modelo para o buckminsterfulereno; ao centro, uma bola de futebol (a mesma mostrada no artigo seminal). A esfera se forma através da intercalação entre hexágonos (brancos) e pentágonos (pretos); à direita: foto do interior do domo de Fuller da Expo 67 em Montreal. As setas mostram alguns dos pentágonos intercalados entre os hexágonos das estruturas. Retirado de KROTO, HAROLD, “Art and Science: Geodesy in Materials Science”, in *Acta Chimica Slovenica.*, vol 57, p. 614, 2010.

Em 12 de setembro, Kroto retornou a Sussex. A redação do artigo descrevendo a experiência e seus resultados ficou a cargo de Smalley e Curl; em 14 de setembro ele foi encaminhado a Kroto em Sussex e, em 16 de setembro, encaminhado a *Nature*, com o título **C₆₀: BUCKMINSTERFULLERENE**. O artigo foi aceito cinco semanas depois e publicado no volume 318 de 14 de novembro de 1985. Em apenas duas páginas, basicamente descrevendo o modo como foram conduzidos os experimentos no AP2 entre 1 e 10 de setembro, em Houston, o artigo, assinado apenas pelos três pesquisadores seniores, Kroto, Curl e Smalley, é considerado o marco da descoberta do buckminsterfulereno, uma nova molécula aos olhos da química e da física do estado sólido. Pela descoberta da estrutura da nova molécula, Harold Kroto, Richard E. Smalley e Robert F. Curl foram agraciados com o Prêmio Nobel de Química, em 1997.



Figura 1.6. Parte do grupo que trabalhou durante os dez dias de setembro de 85: De pé: Bob Curl; agachados, da esquerda para a direita: Sean O'Brien, Richard Smalley, Harold Kroto e Jim Heath. Fonte: TAUBES, G., "The Disputed Birth of Buckyballs". *Science*, vol 253, pp 1476-1479, 1991.

Após o envio do artigo inicial para *Nature*, o grupo ainda encaminhou ao *Journal of the American Chemical Society* um segundo texto, em que apresenta os resultados do experimento no AP2 com o metal lantânio. Além de apresentar nesse artigo um dos argumentos necessários para se provar que o C_{60} se fechava em uma gaiola, ele trazia também os nomes dos estudantes que participaram das pesquisas de vaporização do grafite nos dez dias iniciais de setembro de 85¹⁸. Além disso, segundo Aldersey-Williams¹⁹, o artigo visava apresentar o modelo do fulereno em uma revista especializada de química, para garantir o ineditismo da descoberta também entre a comunidade de químicos. Àquela altura, o grupo tinha pleno conhecimento dos resultados obtidos por Cox, Rolphing e Kaldor²⁰, que haviam vaporizado grafite no clone da máquina de Smalley nos laboratórios da Exxon, em New Jersey (o artigo consta, inclusive, das referências do texto enviado à *Nature*), o que indica que o grupo se apercebeu, rapidamente, da importância da descoberta que tinham em mãos.

Alguns detalhes da descoberta inicial permanecem obscuros e, com o passar dos anos, se tornaram objeto de discordância entre, principalmente, Kroto e Smalley: quem

¹⁸ HEATH, J.R., O'BRIEN, S.C., ZHANG, Q., LIU, Y., CURL, R. F., KROTO, H.W., TITTEL, F.K., SMALLEY, R.E., "Lanthanum complexes of spheroidal carbon shells", in *Journal of American Chemical Society*, vol 107, pp 7779-7780, 1985.

¹⁹ ALDERSEY-WILLIAMS, H., *The most beautiful molecule – an adventure in chemistry*. Londres. Aurum Press, 1994.

²⁰ ROHLFING, E.A., COX, D.M. & KALDOR A., "Production and characterization of supersonic carbon cluster beams", In: *J. Chem. Phys.*, Outubro, 1984.

sugeriu primeiro a estrutura em forma de domo? E ainda, quem sugeriu o nome *buckminsterfullerene* para a molécula?

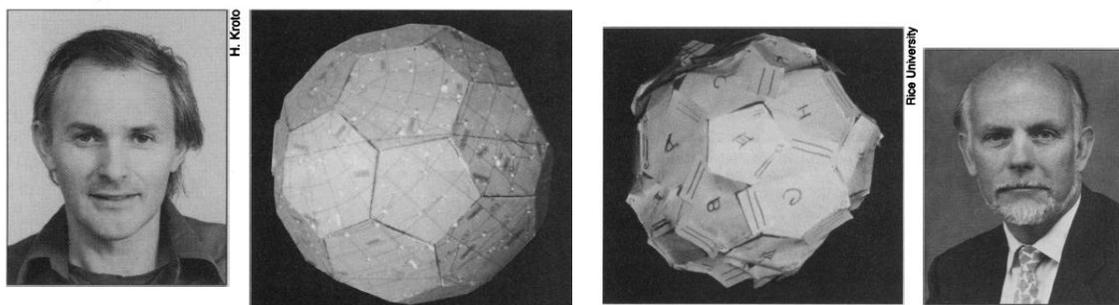


Figura 1.7. À esquerda: Kroto e seu domo celeste, que, segundo ele, havia feito quase vinte anos antes da descoberta do fulereno; à direita, o modelo de Smalley, de 9 de setembro de 85. Fonte: TAUBES, G., “The Disputed Birth of Buckyballs”, in *Science*, vol 253, p. 1477, 1991.

Kroto era fã das ideias e invenções de Fuller. O domo celeste mostrado na figura 1.7 (à esquerda) teria sido feito por ele ainda em 1967, para enfeitar o quarto do seu primeiro filho. Smalley, por sua vez, alega ter construído o primeiro modelo intercalando hexágonos e pentágonos, na madrugada de terça para quarta (11 para 12/setembro), que antecedia a partida de Kroto de volta ao Reino Unido.

Em textos que se seguiram à publicação original em *Nature*, essas discordâncias se tornam mais visíveis, ainda que sutis. Sempre que Kroto menciona como se deu o batismo do C_{60} , utiliza a primeira pessoa do singular: “*Eu sugeri que o nome do composto fosse Buckminsterfullerene. Smalley e Curl, felizmente concordaram, admitindo que acharam o nome longo...*”²¹

Smalley, por outro lado, sempre apresentava as ideias como uma produção do grupo, com pontos de vista ligeiramente distintos dos de Kroto, ao descrever o processo de descoberta da estrutura da molécula. Por exemplo, em 1991, ele relata que “*a rigidez geométrica se destacava em meu modelo [de papel que ele montara na noite de 11 de*

²¹ KROTO, H.: “ C_{60} : Buckminsterfullere, the Celestial Sphere that Fell to Earth”, in *Angewandte Chemie (International Edition in English)*, vol 31, Number 2, 1992, p. 118.

setembro/85]. *Chamamos a molécula de buckminsterfullereno em homenagem às suas raízes arquitetônicas.*²²

A partida de Kroto não pôde aguardar a experiência da injeção de lantânio na máquina, que servira para provar como as gaiolas funcionavam para aprisionar íons metálicos em seu interior e, ao mesmo tempo, provava a não reatividade do composto recém-descoberto. Isso fez com que Smalley cogitasse, inclusive, não incluir o nome de Kroto como participante da descoberta, ideia que, ao que parece, foi demovida por influência de Curl²³.

Embora a colaboração entre Kroto e o grupo de Rice durasse ainda por cerca de dois anos, o desgaste entre Smalley e Kroto era crescente. A gota d'água, segundo Taubes, teria sido uma conferência que Kroto foi ministrar em Rice, em março de 1986, na qual se posicionava como o autor da descoberta e o grupo de Smalley como meros colaboradores técnicos²⁴. Kroto ainda fez mais 8 viagens a Houston, quando a colaboração finalmente terminou.

A partir da publicação do artigo seminal, em setembro de 1985, pode-se afirmar que a pesquisa em *fulerenos* iniciou-se, ainda que tenha, na prática, representado não mais que somente a continuidade de pesquisas em clusters de carbono em laboratórios por todo o mundo. Iniciavam-se ali duas corridas. Na frente teórica, o desafio era provar a estrutura da nova molécula. As condições de estabilidade do C₆₀ estavam previstas por dois pressupostos teóricos fundamentais, o Teorema de Euler²⁵ e o modelo de Huckel²⁶.

²² “The geometric rigidity was what caused my paper model to bounce. We named the molecule buckminsterfullerene, in honor of its architectural roots.” SMALLEY, R. E., “Great Balls of Carbon – The Story of Buckminsterfullerene”, *Sciences*, Mar/Apr91, Vol. 31 Issue 2, p. 26. Grifo meu.

²³ Uma análise muito mais detalhada de vários eventos que cercam esse período de trabalho entre o grupo de Rice e Harold Kroto desde a primeira viagem de Kroto a Houston, até a prova definitiva da estrutura do Fulereo, em 1990, pode ser encontrada em ALDERSEY-WILLIAMS, H., *The Most Beautiful Molecule – an Adventure in Chemistry*. Londres. Aurum Press, 1994.

²⁴ TAUBES, G., “The Disputed Birth of Buckyballs”, in *Science*, vol 253, pp 1476-1479, 1991.

²⁵ O matemático suíço Leonhard Euler, (1707–1783) foi um dos maiores matemáticos da história. A ele se deve a introdução de algumas das notações mais importantes da matemática, como o uso do *e* para a base do

O primeiro deles diz que uma placa formada apenas por hexágonos não pode ser fechada em um sólido; no entanto, se os hexágonos forem intercalados por pentágonos, ela se fecha. Esse é princípio que explica a estrutura do Domo de Fuller, da bola de futebol, dos fulerenos, enfim de qualquer estrutura em forma de domo composta por hexágonos e pentágonos. A partir de então, o C_{60} passou a ser chamado *buckminsterfulereno* e, por vezes, apelidado de *buckyball*; as demais espécies em forma de domo, esféricas ou não, simplesmente de *fulerenos* (o C_{70} , que também se destacou no experimento do grupo de Houston, é um buckyball acrescido de uma placa de hexágonos em seu eixo equatorial, se assemelhando a uma bola de futebol americano). As espécies com números muito maiores de átomos, como o C_{540} e C_{960} , ficaram conhecidos como *fulerenos gigantes*.

logaritmo natural, do π para a razão entre a circunferência e o diâmetro de um círculo e i como o número imaginário ($\sqrt{-1}$). (A influência do matemático suíço sobre Buckminster Fuller pode ser entendida em EDMONDSON, AMY C., *A Fuller Explanation, The Synergetic energy of Buckminster Fuller*. Emergent World, Pueblo, Colorado (EUA), 1997). Uma molécula de fulereno é um poliedro de átomos de carbono nos vértices, formado somente por faces pentagonais e hexagonais. No século 18, Euler estudou as relações entre os números de arestas (A), vértices (V) e faces (F) de poliedros, tendo encontrado a seguinte relação simples entre eles:

Lei de Euler: $F + V = A + 2$ (1)

Por exemplo, no caso de um cubo, $F = 6$, $V = 8$ e $A = 12$.

No caso dos fulerenos, como cada átomo está ligado a três outros, em cada vértice há o encontro de três arestas (cada uma ligada a dois vértices); assim: $V = 2/3A$ (2) Substituindo-se esta relação na equação anterior, tem-se que:

$F = 1/3A + 2$ (3)

O número de faces numa molécula fullerênica é:

$F = P + H$ (4)

onde P é o número de pentágonos e H o de hexágonos. Ao contar as arestas para todas as faces, sendo cada aresta compartilhada por duas faces, cada aresta é contada duas vezes; assim, numa molécula fullerênica:

$A = 1/2(5P + 6H)$ (5)

Substituindo-se as equações 4 e 5 na equação 3, encontra-se simplesmente o número de pentágonos numa molécula fullerênica:

$P = 12$

Isto significa que a lei de Euler não impõe qualquer restrição quanto ao número de hexágonos nas moléculas fullerênicas, e que elas sempre têm exatamente 12 pentágonos. (Adaptado de: ROCHA-FILHO, ROMEU C. *Os fulerenos e sua espantosa geometria molecular*, disponível em <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc04/atual.pdf>, acessado em 12 de outubro de 2010).

²⁶ Utilizando a teoria de orbitais moleculares, Erich Hückel mostrou, em 1938, que hidrocarbonetos cíclicos com $(4n+2)$ elétrons π (sendo n um número inteiro) possuíam uma estabilidade *extra* de energia, isto porque seriam compostos de camada de valência fechada (sem elétrons desemparelhados) – aromáticos, como os fulerenos. Uma breve análise sobre o desenvolvimento das ferramentas matemáticas que acompanham o desenvolvimento da nanociência será analisado no final capítulo 3 desta dissertação.

Considerações finais

A publicação em *Nature*, em setembro de 1985, do artigo que apresentava a molécula de C_{60} como um novo estado alotrópico do carbono representa até os dias atuais o marco do surgimento do campo atualmente conhecido como nanociência. Através de uma descrição inédita, o grupo liderado por Kroto, Curl e Smalley propôs um modelo que explicava as condições de estabilidade de uma molécula *nova* aos olhos da física do estado sólido e da química do carbono.

O *buckminsterfulereno* estava, então, finalmente, inventado. Mas pode-se afirmar que ele tinha sido descoberto? Não. Se por um lado surgia uma molécula nunca antes observada nova aos olhos da física e química, um novo estado alotrópico do carbono (os outros dois são a grafite e o diamante), por outro, muitos pontos impossibilitam uma clara resposta a essa questão. A primeira delas é: se o buckminsterfulereno é uma nova forma para o carbono, quais são suas propriedades físicas ao formar um sólido? Qual é sua cor, cheiro, composição, temperatura de fusão, ebulição, etc.? Quais são suas propriedades químicas? Ainda que algumas propriedades logo começassem a se revelar, através de sucessivos experimentos (como a introdução de lantânio, pelo mesmo grupo em Rice, poucos dias após a formulação da proposta inicial), todas as medidas ainda se davam de forma indireta, ou seja, o buckminsterfulereno ainda assim era um modelo. Era necessário que se desenvolvesse um meio de se obterem quantidades significativas do novo composto para que suas propriedades fossem investigadas e assim, finalmente, sua estrutura fosse provada. É o ponto de partida para a segunda corrida após a publicação do artigo em *Nature*, em novembro de 85, cujos desdobramentos serão analisados no próximo capítulo.

Capítulo 2: A obtenção de fulerenos, os nanotubos de carbono e o grafeno – a consolidação da nanociência

Considerações iniciais

A proposta do Buckminsterfulereno em setembro de 1985 trouxe um novo impulso à pesquisa em materiais de carbono. Com promessas de novas e curiosas propriedades, as moléculas da família fullerênica passaram rapidamente a atrair a atenção de grupos e centros de pesquisas em todo o mundo. O principal desafio a partir da publicação do artigo inaugural era o de se forjar e separar fulerenos em quantidades significativas, de modo a permitir que suas propriedades fossem investigadas e sua estrutura, então fosse, finalmente, provada. Além disso, esse método de produção deveria permitir que os fulerenos fossem obtidos de maneira rápida e pouco dispendiosa, pois as previsões apontavam para uma série de propriedades instigantes em termos industriais. No artigo inaugural do Buckminsterfulereno, o grupo de Rice já destacava que compostos como $C_{60}Fe_{60}$ deveriam apresentar propriedades superlubrificantes. Além disso, os autores propunham que

... o deslocamento químico em RNM (ressonância nuclear magnética) do átomo central deve ser visível graças às correntes de anel. Se estável em fases macroscópicas condensadas, esta espécie seria um núcleo aromático topologicamente curioso para novos ramos da química orgânica e inorgânica. Finalmente, esta estrutura de carbono especialmente estável e simétrica forneceria um catalisador possível e/ou intermediário a ser considerado na modelagem química prebiótica¹.

¹ “The chemical shift in NMR of the central atom should be remarkable because of the ring currents. If stable in macroscopic condensed phases, this species would provide a topologically novel aromatic nucleus for new branches of organic and inorganic chemistry. Finally, this especially stable and symmetrical carbon structure provides a possible catalyst and/or intermediate to be considered in modelling prebiotic chemistry.” in KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E., “ C_{60} . Buckminsterfullerene”, in *Nature* **1985**, 318, 162 (tradução minha).

Neste capítulo será descrito o modo como o método de obtenção de quantidades significativas de fulerenos foi alcançado, com seus principais desdobramentos e conseqüências.

Na seção 2.1, retornar-se-á o que se sabia sobre o C_{60} em particular, e haverá sobre isso uma investigação, e sobre os clusters em forma de gaiola fechada em geral, antes do advento do buckminsterfulereno, evidenciando como essas pesquisas se relacionam com a descoberta do modo de obtenção de quantidades macroscópicas de fulerenos, por W. Krätschmer e K. Fostiropoulos, em 1990.

Na seção 2.2, serão narrados os principais fatos que cercam a descoberta dos nanotubos de carbono. Descobertas justamente a partir de experimentos que buscavam otimizar a produção de fulerenos, essas estruturas cilíndricas, muito longas em comparação com seu diâmetro, apresentam uma série de novas perspectivas para o campo então recém-inaugurado da nanociência, contribuindo decisivamente para sua consolidação dentro da Física do estado sólido. Será avaliado o que se sabia sobre essas estruturas antes de sua proposta considerada original, por Sumio Iijima, em 1991.

Finalmente, na seção 2.3, serão descritos os principais fatos que cercam a descoberta do grafeno, o constituinte básico de qualquer nanoestrutura de carbono. Teoricamente, essa estrutura existia desde que foi proposto um modelo para o carbono, em meados do século XVIII, pois ela é a base do arranjo molecular do grafite. Porém, somente em 2004, por meio dos trabalhos de Andre Geim e Konstantin Novoselov, conseguiu-se obter em laboratório lâminas de grafeno com um átomo de diâmetro. O feito, que valeu aos pesquisadores russos o Prêmio Nobel de Física em 2010, representou o último avanço até o momento dentro da nanociência, abrindo novas possibilidades no campo, como a sua utilização em medicamentos moleculares, novos componentes eletrônicos, revelando novos

comportamentos atômicos e eletrônicos até então imprevisíveis teoricamente, e reforçando a já consolidada pesquisa em materiais nanoestruturados.

2.1 De clusters de carbono a *Buckyball*: do que se sabia antes de 85 sobre o C₆₀ até e a obtenção macroscópica de fulerenos

A revelação, por parte do grupo de Rice, da estrutura do Buckminsterfulereno foi um feito tão importante que rendeu ao grupo o Prêmio Nobel de Química, em 1996. No entanto, o mérito da invenção do modelo só poderia ser confirmado aos pesquisadores depois que sua estrutura fosse, definitivamente, provada. As primeiras amostras de C₆₀ foram obtidas pelos experimentos de vaporização de grafite, mas a detecção dos compostos com diferentes números de átomos de carbono se dava indiretamente, através da espectroscopia de massa. Ou seja, o que o experimento revelava, diretamente, estritamente falando, era apenas a presença de arranjos cuja massa era igual à de 60 átomos de carbono, e nada mais. Toda conclusão a partir dali não passava, até então, de uma série de especulações que levavam a um modelo explicativo que justificasse o porquê de os átomos de carbono se aglomerarem em alguns compostos específicos, em determinadas quantidades e não em outras. Por mais elegante e convincente que fossem as provas – e elas o eram – a simples elaboração de um modelo teórico não representava um argumento forte o suficiente para se afirmar, incontestavelmente, que uma nova molécula tinha sido descoberta, que ali estava uma nova forma alotrópica do carbono.

Assim, era premente que se desenvolvessem métodos que permitissem a obtenção de quantidades macroscópicas de fulerenos, de modo que sua existência pudesse, então, ser, finalmente, provada.

Por isso, ao longo deste trabalho, chamamos a Kroto, Smalley e Curl de *inventores* do buckminsterfulereno, uma vez que, quando da proposição do modelo, não se conheciam fulerenos em sua forma macroscópica e, conseqüentemente, não se sabiam quais seriam as características físicas e químicas deles. Buscar um método que permitisse a obtenção dos fulerenos macroscopicamente daria, ao autor da descoberta, não somente o mérito, mas também o tornaria detentor de uma tecnologia que prometia revolucionar a indústria eletrônica, a ciência dos materiais, com possibilidades inimagináveis.

Assim, não somente o grupo inventor do modelo, mas inúmeros grupos de pesquisa voltaram ou incrementaram suas pesquisas para a busca do modo de obtenção de quantidades significativas de moléculas da família do C_{60} . No entanto, tais buscas não partiam da invenção do modelo do buckyball. Diversos grupos, desde a década de 1970, já haviam realizado experimentos de fusão e vaporização de grafite e, diante de resultados praticamente idênticos aos obtidos pelo grupo em Rice, também haviam elaborado propostas semelhantes à que originou os fulerenos, a fim explicar seus resultados. Em 1966, David Jones, sob o codinome “Daedalus”², havia publicado artigos em que propunha que altas temperaturas em produção de grafite poderiam ser utilizadas para produção de ‘balões de grafite’; em 1970, E. Osawa já havia pensado em uma estrutura em forma de icosaedro truncado para uma cadeia de 60 átomos de carbono³; em 1971, Bochvar e Gal’pern, na antiga União Soviética, utilizaram modelos quânticos para explicar o C_{60} ⁴, procedimento repetido por Paquete em 1981⁵ e por

² JONES, D. E. H., in *New Scientist*, vol 32, p. 245, 1966, *apud* KROTO, HAROLD, “ C_{60} : Buckminsterfullere, the Celestial Sphere that Fell to Earth”, in *Angewandte Chemie (International Edition in English)*, vol 31, Number 2, 1992, pp 111-129.

³ E. Osawa, in *Chemical Abstracts*, vol 74, 1971, *apud* KROTO, HAROLD, “ C_{60} : Buckminsterfullere, the Celestial Sphere that Fell to Earth”, in *Angewandte Chemie (International Edition in English)*, vol 31, Number 2, 1992, pp 111-129.

⁴ D. A. Bochvar, E. G. Gal’pern, in *Dolk. Akad. Nauk, SSSR*, vol 209, p. 610, 1973; (English translation; *Proc. Acad. Sci., USSR*, vol 209, p. 239, 1973)

⁵ PAQUETE, L. A., BALOGH, D. W., USHA, R., KOUNTZ, D., CHRISTOPH, G. G., “Crystal and Molecular Structure of a Pentagonal Dodecahedrane”, in *Science*, vol 211. pp 575-576, 1981.

Haymet, em 1986. Esse artigo, por exemplo, foi acatado pelo *Jornal da Sociedade Americana de Química* em 9 de outubro de 1985, ou seja, poucos dias após o artigo do Buckminsterfulereno. Em seu parágrafo inicial, apresenta a seguinte descrição, praticamente idêntica, tanto em termos da nomenclatura utilizada quanto pela estrutura proposta para a molécula:

“Qualquer estrutura com 12 anéis pentagonais e 20 anéis hexagonais satisfaz os requisitos da ligação química, e constitui uma molécula aproximadamente esférica, como mostrado ao lado. Os anéis pentagonais podem ser vistos como ‘defeitos’ em comparação com os anéis hexagonais. A estrutura mais simétrica possível é o icosaedro truncado [...] Por conveniência, essa molécula é chamada aqui de futeboleno.”⁶

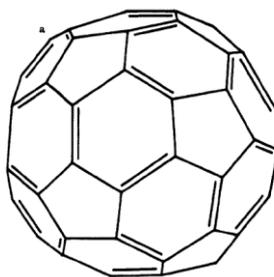


Figura 2.1. Um modelo para o ‘futeboleno’, tal como proposto por Haymet, cerca de um mês após os trabalhos do grupo de Rice culminarem com a proposta do modelo do Buckminsterfulereno.

Sumio Iijima, em 1987, dois anos após a *descoberta* dos fulerenos, (que mais tarde viria a ser considerado como o descobridor dos nanotubos de carbono) publicou um artigo intitulado “*The 60-Carbon Cluster Has Been Revealed!*”⁷, no qual ele comenta a descoberta

⁶ “Any structure with 12 pentagonal rings and 20 hexagonal rings satisfies the requirements of chemical bonding and constitutes a roughly spherical molecule, as shown below. The pentagonal rings may be viewed as “defects” compared to the unstrained hexagonal rings. The most symmetrical possible structure is the truncated icosahedron (Figure 1a). The pentagonal rings sit as far as possible from each other, at the vertices of an icosahedron (Figure 1b). For convenience this molecule is called here “footballene” (“soccerballene” in the US).” HAYMET, A. D. J., “Footballene: A Theoretical Prediction for the Stable, Truncated Icosahedral Molecule”, in *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 319-321 (tradução minha).

⁷ IIJIMA, S., “The 60-Carbon Cluster Has Been Revealed!” in *J. Phys. Chem.* 1987, vol. 91, 3466-3467.

do grupo de Rice. Segundo o pesquisador japonês, ele mesmo já teria *visto* estrutura similar, através de microscopia eletrônica com partículas de grafite vaporizadas a laser (técnica semelhante à utilizada por Smalley quando da obtenção dos *primeiros* fulerenos). Segundo o pesquisador japonês,

“Apesar de sua proposta, a estrutura do aglomerado de carbono-60 (do icosaedro truncado) ainda não foi provada. Agora, ao ler este artigo, me lembrei de trabalho meu de seis anos atrás, enquanto trabalhava com observação, através de microscopia eletrônica, de grafite vaporizado.”⁸

Nesse artigo o autor apresenta as figuras obtidas a partir da microscopia eletrônica onde se veriam, segundo ele, o fulereno (fig 2.2.).

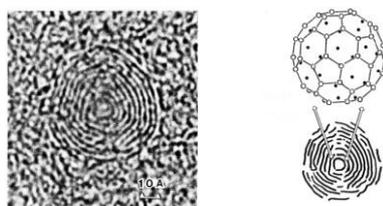


Fig. 2.2. À esquerda: estruturas circulares de carbono observadas por Iijima, em 1980, através de microscopia eletrônica; à direita, a sua interpretação para a imagem, após o surgimento do fulereno. Fonte: IJIMA, S., “The 60-Carbon Cluster Has Been Revealed!” in *J. Phys. Chem.* 1987, vol. 91, p. 3466.

Todos esses pesquisadores faziam conjecturas a respeito do C_{60} (exceto Iijima), a partir de uma boa intuição química, embasadas pelos modelos matemáticos da mecânica quântica disponíveis. Todas as conjecturas levavam à conclusão de que o icosaedro truncado de C_{60} seria uma molécula quimicamente estável, mas nenhum deles (com exceção de Haymet, talvez) percebeu que se tratava de uma entidade nova, cuja estrutura ainda estava ali, por ser explicada, demonstrada, provada. Ou seja, havia muitos motivos para que nenhum dos *descobridores* da molécula deixasse o mérito dessa prova para outros. Tanto o grupo de Rice, dirigido por Rick Smalley, quanto Harold Kroto, em Sussex, passaram a persegui-la.

⁸ “[...]Despite their proposal, the structure of the 60-carbon cluster has not yet been proved. Now when I found these papers, they reminded me of my 6-years old work on electron microscopic observation of graphitized carbon particles.” IJIMA, S., “The 60-Carbon Cluster Has Been Revealed!” in: *J. Phys. Chem.* 1987, vol. 91, p. 3466 (Tradução minha).

Essa prova passava, além da análise e caracterização das propriedades físicas, por uma microscopia que revelasse a estrutura prevista pelo modelo do icosaedro truncado. Mas microscopia exige amostras, e amostras são obtidas a partir de uma produção volumosa de material. As quantidades obtidas no AP2 permitiam que, através da espectroscopia de massa, se comparassem as quantidades de clusters formados, mas a quantidade absoluta ali produzida não ultrapassava uma parte em dez mil, do total de carbono vaporizado na máquina. Sem uma técnica que permitisse a separação de fulerenos da fuligem de carbono restante, não era possível avançar na análise das propriedades físicas, necessárias à confirmação do modelo. Esse se tornou o principal desafio, não somente para o grupo de Rice, ou para Kroto, mas de um crescente número de pesquisadores que se dedicavam a buscar um método de obtenção de fulerenos em quantidades significativas.

Do grupo de Tucson e Heidelberg, que na década de 1970, assim como Kroto, estudavam a dispersão do espectro estelar, surgiu a solução, que finalmente permitiu a produção em grande escala de fulerenos. Além de Donald Huffman, e Wolfgang Krätschmer, K. Fostiropoulos e Lowell D. Lamb compunham o grupo que, em setembro de 1990, conseguiu desenvolver uma técnica de sublimação do carbono vaporizado que se revelou, através da microscopia de difração de elétrons, se tratarem de compostos esferoidais de 7 angstroms de diâmetro, justamente o que se esperava para o fulereno⁹.

Ao longo dos cinco anos que separam a proposta do buckminsterfulereno da técnica de obtenção do composto (que será detalhada mais adiante), além de Kroto, em Sussex, e do grupo de Houston, outros grupos se dedicaram a analisar as características espectrais dos fulerenos. Desde a observação do grupo de Houston, haviam surgido inúmeras previsões com relação ao espectro de absorção dos fulerenos. Essas previsões passavam, no campo teórico,

⁹ W. KRÄTSCHMER, LOWELL D. LAMB, K. FOSTIROPOULOS, DONALD R. HUFFMAN: "Solid C₆₀: a new form of carbon", in *Nature* vol. **347**, pp 354-358, 1990.

pela determinação das frequências e dos modos normais de vibração das moléculas da família fullerênica, e no campo prático, pela determinação do espectro ótico dos compostos. Ainda que os métodos de obtenção e detecção de fulerenos tivessem avançado desde 1985, o fato de o C₆₀, bem como as outras espécies, ainda não terem sido isolados macroscopicamente não garantiam que os espectros obtidos a partir dos vaporizadores de carbono correspondessem, inequivocamente, aos espectros do buckyball e dos demais fulerenos.

Aldersey-Williams aponta os cinco principais grupos de pesquisa no mundo que se encontravam na fronteira da análise espectral das espécies ligadas ao C₆₀. Dentre eles estavam Kroto, em Sussex, o grupo de Smalley, em Houston, e os físicos de Tucson e Heidelberg, liderados por Krätschmer e Huffman. Esse grupos, aponta Williams, iriam, cada um a seu modo, ratificar a descoberta do método de obtenção macroscópica dos fulerenos. Além disso, o autor destaca algumas grandes corporações que investiram vultuosas quantias em pesquisas em fulerenos, visando usufruir de futuramente de possíveis ganhos através de patentes e royalties ligadas a produtos a base do composto, como Du Pont, Exxon, AT & T, Xerox, e Hugues (gigante norte-americana, pioneira nas comunicações via satélite), além da alemã Hoestch e das japonesas NEC (maior empresa japonesa de telecomunicações) e Sumitomo, umas das maiores empresas de comércio exterior do mundo¹⁰.

Krätschmer e Huffman começaram a se interessar pelo buckminsterfullereno por volta de 1988. Naquele ano, em uma conferência sobre poeira interestelar, Krätschmer revelou seu pressentimento de que a raia espectral na faixa de 2200 angstroms na poeira interestelar, a extinção do ultravioleta (também conhecida como ‘o espectro do camelo’), deveria ser causada pela presença de buckyballs nas nuvens de poeira no centro da Via-

¹⁰ Os outros dois seriam o grupo interdisciplinar de espectroscopistas ligados ao centro de Pesquisas da IBM em San Jose, Califórnia, e os químicos Robert Whetten, que terminara seu pós-doutorado com Andrew Kaldor e Donald Cox, na ExxonMobil, e François Diederich, que cursara seu pós-doutorado com Orville Chapman. ALDERSEY-WILLIAMS, H., *The Most Beautiful Molecule – an Adventure in Chemistry*. Londres. Aurum Press, 1994, pp. 194 e 251.

Láctea. Em 1987 o grupo de Smalley afirmava ter identificado raias de absorção, por C_{60} , na faixa de 3860 angstroms, mas Krätschmer não acreditava que esse resultado pudesse ser obtido a partir das experiências de vaporização de grafite no AP2, em Houston¹¹.

O Instituto Max Planck, em Heidelberg, havia acabado de adquirir um sofisticado espectrômetro em infravermelho, e os dois pesquisadores, assistidos por Lowell D. Lamb, orientando de Huffmam em Tucson e K. Fostiropoulos, orientando de Krätschmer, em Heidelberg, obtiveram espectros em infravermelho e em ultravioleta, previstos por diversos grupos, inclusive pelo de Smalley, em Houston, que indicavam a presença de C_{60} em sua máquina de vaporização de carbono por arco elétrico, graças, principalmente, às habilidades experimentais de Bernd Wagner, um pesquisador visitante em Heidelberg. Em 1989, o grupo apresentou seus resultados em uma conferência internacional de astrônomos ocorrida na Ilha de Capri (Itália)¹². O espectro obtido por eles insistia em não apresentar o pico de 3860 angstroms, relatado pelo grupo de Smalley, de modo que Krätschmer precisava se certificar de que não havia nenhum tipo de contaminação nas amostras de fuligem de carbono que vinha obtendo até então. Confiantes de que tinham obtido em laboratório o espectro do C_{60} a partir da vaporização de grafite, o grupo submeteu artigo à *Chemical Physics Letters* em 1º de maio de 1990. O artigo foi avaliado justamente por Rick Smalley, que o aprovou imediatamente, tendo sido publicado em julho daquele ano¹³. Nesses dois trabalhos, o grupo apresenta os resultados da análise espectral do C_{60} , em consonância com os cálculos teóricos das frequências normais e dos modos normais de vibração da molécula (figura 1.10). A convicção

¹¹ ALDERSEY-WILLIAMS, HUGH, *The Most Beautiful Molecule – an Adventure in Chemistry*. Londres. Aurum Press, 1994, p. 196

¹² W. KRÄTSCHMER, K. FOSTIROPOULOS, D. R. HUFFMAN, “Search for the UV and IR spectra of C_{60} in laboratory-produced carbon dust”, in E. Bussoletti, A. a. Vittone, *Dusty Objects in the Universe By Osservatorio Astronomico Di Capodimonte*, 1990.

¹³ W. KRÄTSCHMER, K. FOSTIROPOULOS, DONALD R. HUFFMAN, “The infrared and ultraviolet absorption spectra of laboratory-produced carbon dust: evidence for the presence of the C_{60} molecule”, in *Chemical Physics Letters*, vol 170, Issues 2-3, 6 July 1990, Pages 167-170.

de que haviam, finalmente, isolado o buckminsterfulereno, pode ser ilustrada pelo último parágrafo do artigo enviado à *Chemical Physics Letters*:

“Por estas razões, acreditamos que temos produzido o primeiro exemplo relatado de buckminsterfulereno em quantidades suficientes para fazer espectroscopia de absorção nas regiões do infravermelho e do ultravioleta. Para futuros estudos sobre as propriedades do C_{60} , pode ser possível extrair grandes quantidades desta molécula a partir de amostras de fumaça [de grafite vaporizado].”¹⁴

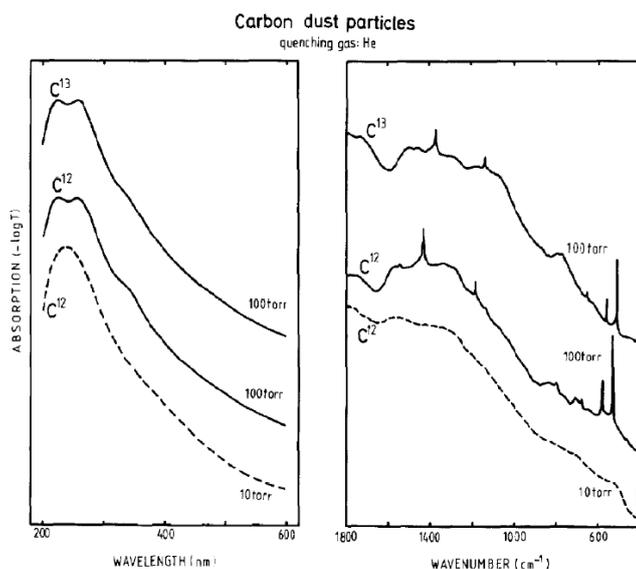


Figura 2.3. “A curva do Camelo”, como ficou conhecida a curva de absorção na região do ultravioleta, devido à presença de C_{60} (à esquerda), além das curvas de absorção na região da luz visível e no infravermelho. Esses diagramas revelam a presença de amostras de C_{60} com 99% de pureza. De W. KRÄTSCHMER, K. FOSTIROPOULOS, DONALD R. HUFFMAN, “The infrared and ultraviolet absorption spectra of laboratory-produced carbon dust: evidence for the presence of the C_{60} molecule” *Chemical Physics Letters*, vol 170, Issues 2-3, p.168 1990.

Esse parágrafo finaliza o artigo de Krätschmer e seus parceiros. O texto não somente não explica o modo como foi isolado o C_{60} , como sutilmente sugere que o método de obtenção é, de alguma forma, simples.

¹⁴ “For these reasons we believe we have produced the first reported sample of Buckminsterfullerene in sufficient quantities for doing infrared and ultraviolet absorption spectroscopy. For future studies of the properties of C_{60} it may be possible to extract bulk quantities of this molecule from smoke samples.”, de W. KRÄTSCHMER, K. FOSTIROPOULOS, DONALD R. HUFFMAN, “The infrared and ultraviolet absorption spectra of laboratory-produced carbon dust: evidence for the presence of the C_{60} molecule”, in *Chemical Physics Letters*, vol 170, Issues 2-3, p.170, 1990 (tradução minha).

Mas qual foi diferencial do vaporizador de carbono de Heidelberg que permitira ao grupo de Krätschmer e Huffman identificar o espectro correto do C_{60} ? O que permitiu a extração de amostras em quantidades significativas, o que vinha sendo perseguido por alguns dos mais importantes espectroscopistas de todo o mundo, inclusive os inventores do modelo da molécula?

A resposta está não na forma de se vaporizar o grafite (enquanto o AP2 utilizava laser de alta potência, o aparato de Heidelberg utilizava um arco elétrico de alta potência), mas, sim, no método de separação do buckyball do 'lixo' de carbono produzido após a vaporização. Via de regra, todos os grupos que passaram a tentar isolar o C_{60} em laboratório, quer fossem anteriores ou posteriores a setembro de 1985, eram formados por químicos, e, como tais, investiam seus esforços em encontrar um solvente que se agregasse ao C_{60} , permitindo sua extração da fuligem residual. Ocorre que o grupo composto pelos pesquisadores de Heidelberg e Tucson é formado somente por físicos. Como tais, suas mentes se voltaram para métodos físicos de separação de misturas, e não a processos químicos. Para um químico, é natural inserir um solvente na mistura, fazê-lo combinar com a substância que se pretende isolar, para, depois, separá-los. Basicamente, isso é o que foi tentado desde a proposta do buckyball. Mas, para um físico, como lembra Williams, o mais natural de se pensar é: "*se você está tentando separar uma substância da outra, porque introduzir uma terceira?*"¹⁵. Sendo físicos, Krätschmer e Fostiropoulos escolheram um método físico, a sublimação. Basicamente, eles aqueciam a fuligem do grafite vaporizado e a resfriavam na parede interna de um tubo. O fino filme que se formava se revelou, através da análise espectral, que se tratava do C_{60} , além de quantidades menores de C_{70} e outras espécies da família dos fullerenos.

¹⁵ ALDERSEY-WILLIAMS, HUGH, *The Most Beautiful Molecule – an Adventure in Chemistry*. Londres. Aurum Press, 1994, p. 200.

Quando Huffman e Lamb conseguiram reproduzir o experimento em Tucson, já não havia mais dúvidas de que o cristal isolado era, de fato, o C_{60} , como previsto por Kroto, Curl e Smalley cinco anos antes.

Com disponibilidade de amostras, novas análises se tornaram viáveis, como a microscopia eletrônica e análise de padrões por raios-x. Com o título de *Solid C_{60} : A New Form of Carbon*¹⁶, o trabalho foi submetido à Nature, tendo, desta feita, Kroto¹⁷ e Curl como julgadores, sendo publicado em setembro de 1990.



Fig. 2.3. Wolfgang Krätschmer, em 2010.

Fonte: <http://www.nanowerk.com/news/newsid=16058.php>, acesso em 26 de julho de 2011.

Exatamente após cinco anos de proposto, finalmente aparecia, aos olhos da Química do carbono e da Física do estado sólido, o C_{60} , não mais como um modelo matemático proposto, mas como a terceira forma isotrópica do carbono, isolada, macroscópica, *real*.

¹⁶ KRÄTSCHMER, W., LAMB, LOWELL D., FOSTIROPOULOS, K. & HUFFMAN, DONALD R., “Solid C_{60} : a new form of carbon” *in Nature* 347, 354-358, 1990.

¹⁷ Para desapontamento de Kroto que, na ocasião, aguardava a chegada a Sussex de uma máquina semelhante à do grupo de Heidelberg. É possível especular se, não fosse por algumas semanas, o próprio Kroto seria o primeiro a desenvolver a técnica de obtenção de quantidades macroscópicas de fulerenos, se tornando assim, legitimamente, o descobridor dos fulerenos.

2.2 A descoberta dos nanotubos de carbono

O método de obtenção de fulerenos desenvolvido por Krätschmer e Fostiropoulos em Heidelberg, em 1990, permitiu muito mais que a comprovação do modelo proposto por Kroto, Smalley, Curl e seus colaboradores cinco anos antes. Além de dar forma, literalmente, ao novo estado alotrópico do carbono, a obtenção macroscópica – através de um método relativamente simples e barato – de C_{60} e de demais moléculas da família dos fulerenos, permitiu que suas propriedades físicas fossem, finalmente, avaliadas. Teoricamente, moléculas fullerênicas prometiam algumas características importantes para a física do estado sólido, que despertavam forte interesse não somente da indústria, especialmente de semicondutores, mas também nações interessadas em dominar futuras tecnologias advindas do novo material.

A nova família de moléculas não era pequena. À medida que se incrementavam novas técnicas de obtenção, mais integrantes iam sendo descobertos. No laboratório de Tucson, Lamb e Huffman, ao reproduzirem o experimento de Heidelberg, relataram o surgimento de C_{60} , C_{70} , também de fulerenos muito maiores, formados por centenas de átomos de carbono. Assim, a corrida que se estabeleceu a partir da descoberta do método de obtenção do Buckminsterfulereno se deu não somente no sentido de também produzir, mas como de se separar essas variedades de fulerenos em meio à fumaça e fuligem do grafite vaporizado, fosse por laser, por arco elétrico ou por outro meio qualquer. Acreditava-se ali que grande porção do carbono insolúvel (muitos químicos vinham conseguindo, ao longo de 1991 isolar C_{76} , C_{78} , C_{84} , e outras moléculas fullerênicas) se devia, na verdade, a outras estruturas, tais como C_{540} ou C_{960} . Esses trabalhos findaram por originar a descoberta das estruturas que viria consolidar o surgimento da espécie científica que hoje chamamos nanociência: os nanotubos de carbono. Grosso modo, um nanotubo de carbono é uma folha de

grafite (lâmina de átomos de carbono em arranjos hexagonais, ou grafeno) dobrada sobre si mesma. Os nanotubos podem ser do tipo parede simples (SWCNT – do inglês *single walled carbon nanotube*) ou de paredes múltiplas (MWCNT – *mult-walled carbon nanotube*) (figura 2.4).

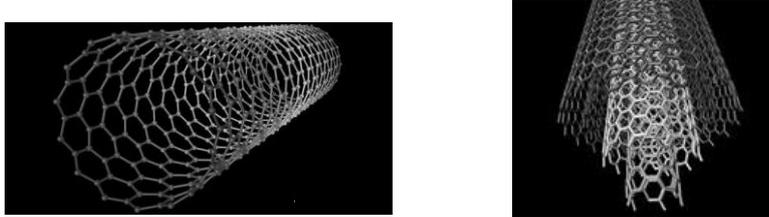


Figura 2.4: à esquerda, um modelo para o nanotubo de parede simples; à direita, um nanotubo de paredes múltiplas. Os diferentes tons são para facilitar a visualização.

Os nanotubos podem ser abertos, ou fechados em suas extremidades através de dois semi-fulerenos; suas dimensões variam de 1 a 20 nm de diâmetro e podem chegar a vários centímetros de comprimento. A direção em que as folhas de grafeno se curvam para formar os tubos, ou quiralidade, determina suas propriedades eletrônicas e estruturais (figura 2.5).

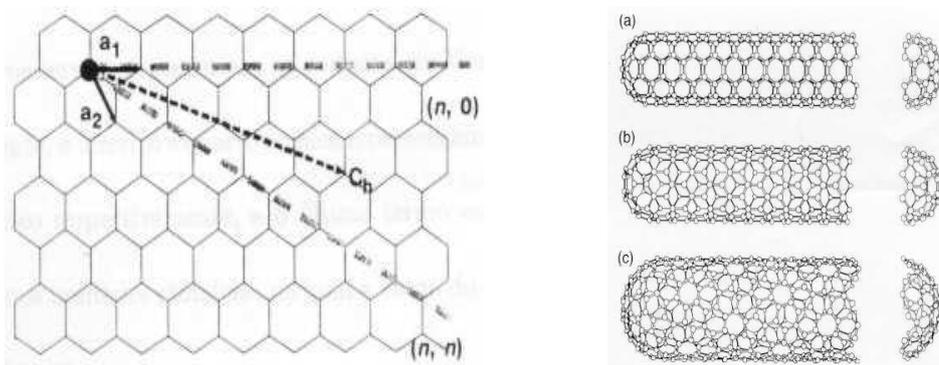


Figura 2.5. À esquerda: uma placa formada por hexágonos de carbono, como no grafite é a base dos nanotubos. As direções em que a placa pode ser dobrada determina algumas das propriedades estruturais do tubo nanotubo formado. À direita, as diversas configurações de nanotubos formados a partir de diferentes direção de ‘dobraduras’. Em (a) temos o nanotubo chamado ‘arm chair’ (direção n,n); em (b), o do tipo ‘zig zag’; e em (c), o chamado ‘quiral’. Na extremidade de cada tubo, metades de um fulereno fecham o tubo. (extraído de Mazzoni, 1999, p. 8)

Em 1991, Sumio Iijima, da NEC Corporation, Fundamental Research Laboratories,

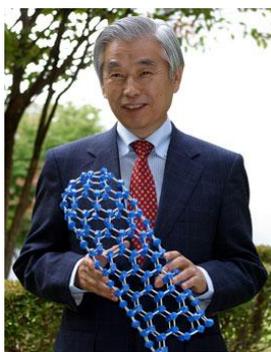


Fig. 2.6: Sumio Iijima, em 2007. Fonte: <http://www.nec.co.jp/press/en/0711/2301.html>, acesso em 20/07/2011

uma das maiores empresas do mundo em telecomunicações, em Miyukigaoka, no Japão, publicou um artigo no qual ele relatava a descoberta das estruturas de carbono, muito longas em comparação ao seu diâmetro, que inicialmente foram chamadas de “microtubos helicoidais de carbono” (helical microtubules of graphite carbon)¹⁸, conhecidas hoje como nanotubos de carbono.

Nascido em 02 de maio de 1939, Iijima (figura 2.6) se graduou em engenharia pela Universidade de Tóquio, em 1963. No ano seguinte, foi para Sendai, onde, em 1968, concluiu

¹⁸ IIJIMA, S., “Helical microtubules of graphitic carbon”, in *Nature*, vol. 354, Novembro, 1991.

o doutorado em Física. Desde a graduação, Iijima se dedicou à microscopia e cristalografia, tendo se tornado um microscopista talentoso. Ao longo dos anos de 1960 e 70, publicou inúmeros trabalhos dedicados ao campo da identificação de estruturas cristalinas de diversos metais. Em 1977 aparecem seus primeiros trabalhos com grafite, e, em 1980, o artigo no qual ele teria observado fulerenos¹⁹, portanto, cinco anos antes de Kroto e o grupo de Rice, mas, como se viu, ele não se deu conta do fato de haver, ali, fulerenos.

No entanto, o impulso que a invenção dos fulerenos deu à pesquisa em estruturas de carbono fez com que o pesquisador japonês, ainda que não imediatamente, se voltasse à pesquisa em estruturas de carbono. Em 1987 ele publicou o artigo²⁰ em que comenta sobre o fato de já ter, anteriormente, *observado* fulerenos. Ao que parece, quando se apercebeu do fato, o pesquisador japonês deparou-se com o fato de que havia deixado passar, bem em frente a seus olhos, uma descoberta que se relevava cada vez mais importante. Esse *deslize* seria compensado alguns anos depois. Em 1990, o autor voltou a publicar trabalhos ligados ao crescimento de cristais e clusters envolvendo carbono até que, em 1991, ele publicou o artigo²¹ que é considerado pela maioria da comunidade de físicos e químicos ligados à pesquisa em física do estado sólido, especialmente por aqueles ligados ao desenvolvimento de semicondutores a partir de materiais nanoestruturados, como o marco da descoberta dos nanotubos de carbono.

Seu experimento era, essencialmente, o mesmo que o grupo de Heidelberg desenvolveu para a obtenção de fulerenos, exceto por uma pequena, mas importante diferença: Iijima observou que, mantendo uma ligeira distância entre os eletrodos usados para formar o arco elétrico que vaporizava o grafite, junto ao catodo cresciam, espontaneamente,

¹⁹IJIMA, S, “Direct observation of the tetrahedral bonding in graphitized carbon black by high resolution electron microscopy”, in *J. Cryst. Growth*, 50, 675-683 1980.

²⁰IJIMA, S., “The 60-Carbon Cluster Has Been Revealed!”, in *J. Phys. Chem.* 1987, vol. 91, p. 3466-67

²¹ *idem* 18

pequenos filamentos de carbono ocos, cilíndricos e concêntricos em torno do eletrodo. Esses tubos, hoje chamados de MWNT (do inglês multi-walled nanotubes, ou nanotubos de paredes múltiplas), representados na figura 2.7 foram os primeiros a serem obtidos pelo pesquisador japonês.

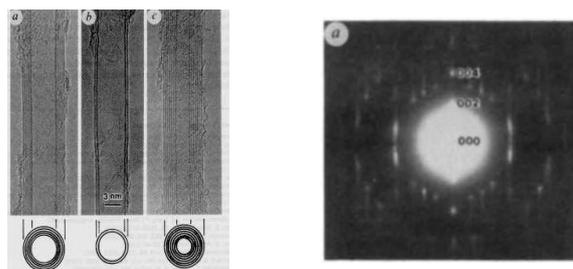


Figura 2.7. À esquerda: imagens dos ‘primeiros’ nanotubos conforme observados por Iijima, por difração de elétrons, em 1991; à direita, o primeiro tubo visto axialmente (IIJIMA, S., “Helical microtubules of graphitic carbon”, *in Nature*, vol. 354, Novembro, 1991, pp. 56, 57).

Cerca de dois anos depois, Iijima, em parceria com outro pesquisador japonês, Toshinari Ichihashi, anunciava o isolamento dos nanotubos de parede simples²² (figura 2.8).

Ao mesmo tempo, nos EUA, um grupo de pesquisa da IBM²³ anunciava a mesma descoberta. Ambos os grupos desenvolveram, assim, um modo eficiente e relativamente pouco dispendioso de se obter nanotubos de carbono artificialmente.

A família de nanotubos²⁴ parecia completa, repleta de promissoras propriedades eletrônicas e estruturais, que impulsionavam pesquisas, especialmente de grupos ligados à indústria eletrônica e de semicondutores²⁵.

²² IIJIMA, S.; ICHIHASHI, T., “Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter”, *in Nature* **363**. pp 603-605.

²³ BETHUNE, D. S., KIANG, C-H., DE VRIES, M. S., GORMAN, G., SAVOY, R., VAZQUEZ J., BEYERS, R., “Cobalt catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls”, *in Nature* **363**. pp 605-607.

²⁴ Este trabalho se concentra em analisar como a descoberta dos nanotubos de carbono representa uma especiação importante dentro do desenvolvimento da física da matéria condensada. Mas cabe lembrar que há outros tipos de nanotubos, muito estudados na atualidade, como os nanotubos de dióxido de titânio e os nanotubos de nitreto de boro.

²⁵ As possibilidades de utilização de nanotubos de carbono apontavam usos variados e importantes, como aditivos a materiais poliméricos, adsorvedores de metais em efluentes, além de suas propriedades como absorvedores óticos, propriedades supercondutoras, metálicas e semicondutoras. A título de exemplo: alguns nanotubos de carbono metálicos, quando dobrados, se tornam semicondutores no ponto de dobra. Isso abre a possibilidade para a construção de diodos e transistores de dimensões nanométricas, da ordem de 100 vezes

Porém, ao contrário do que se vê na maioria dos artigos quando introduzem o assunto, que tratam o artigo de Iijima de 1991 como o trabalho inaugural em nanotubos de

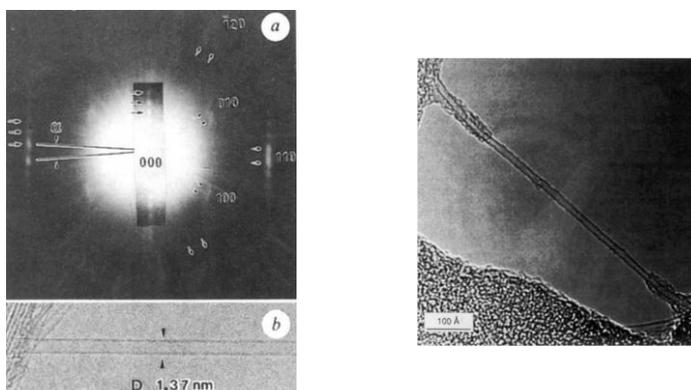


Figura 2.8. À esquerda, (a): imagem do primeiro nanotubo de parede simples conforme observados por Iijima e Ichihashi, por difração de elétrons, em 1993; (b): o mesmo tubo visto longitudinalmente (IJIMA, S.; ICHIHASHI, T., “Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter” in *Nature* **363**: 604). À direita: estrutura semelhante, conforme observada por Betume *et al* (BETHUNE, D. S., KIANG, C-H., DE VRIES, M. S., GORMAN, G., SAVOY, R., VAZQUEZ J., BEYERS, R., “Cobalt catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls”, in *Nature* **363**. P 606. Relevante observar que ambos os trabalhos foram publicados no mesmo número de *Nature*.

carbono, muitos pesquisadores, desde a década de 1950, já haviam relatado a observação de estruturas de carbono que hoje sabemos se tratar de nanotubos. A invenção do microscópio eletrônico por transmissão (TEM), em finais dos anos de 1930, incrementou o estudo de estrutura de cristais hiperfinos, a níveis até então inacessíveis à microscopia ótica. Através dessa técnica²⁶, novos resultados para estruturas antes previstas somente teoricamente passaram a ser verificadas experimentalmente.

Há uma vasta lista de trabalhos, que datam desde os anos de 1950, através dos quais se observa a formação de estruturas de carbono, de dimensões nanométricas, que hoje sabemos se tratar de nanotubos de carbono. A figura 2.9 mostra a primeira imagem do que

menores que os chips de silício atuais. Além disso, a mesma propriedade faz com o que o nanotubo passe de condutor a isolante quando pressionado. Esse efeito já começa a ser testado em telas de toque (touch screen), com menor custo e maior durabilidade que as atuais.

²⁶ A TEM consiste, basicamente, de se fazer atravessar um feixe de elétrons por uma película bastante fina do material, analisando a figura de difração que se obtém através de um filme sensível. Sua importância reside no fato de que o comprimento de onda associado aos elétrons ser significativamente menor que o da luz, permitindo, assim, a visualização, a partir do padrão de difração dos elétrons, de estruturas de dimensões menores que os comprimentos de luz visível.

hoje sabemos se tratar de nanotubos de carbono, obtida por Radushkevich e Lukyanovich, na antiga URSS, em 1952.²⁷

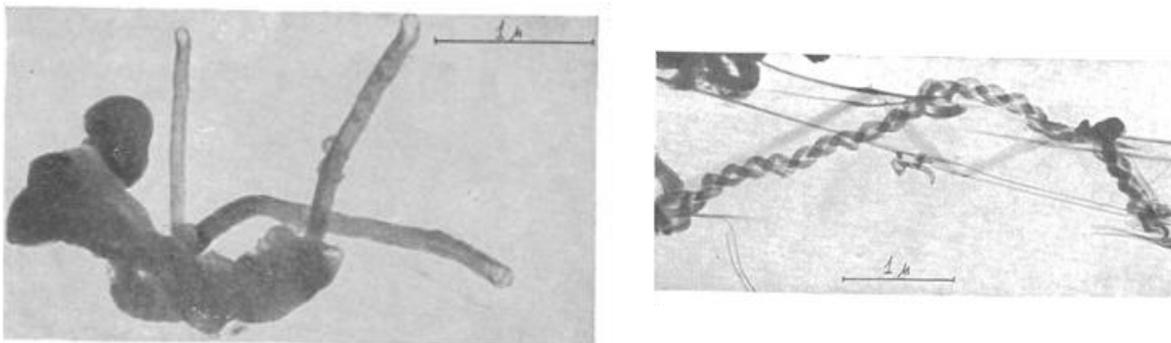


Figura 2.9: As primeira fibras de carbono observadas por microscopia eletrônica de transmissão, hoje conhecidas como nanotubos de carbono. RADUSHKEVICH, L.V., LUKYANOVICH, V., M., “O strukture ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte” (About the structure of carbon formed by thermal decomposition of carbon monoxide on iron substrate), in *Zurn Fisic Chim*; vol.26, pp.88-95, 1952 (disponível em <http://nanotube.msu.edu/HSS/2006/4/2006-4.pdf>, acesso em 26 de julho de 2011)

A primeira publicação em inglês parece ser artigo publicado em *The Journal of Physical Chemistry*, de 1955, no qual se lê: “Os depósitos de carbono pela ação do monóxido de carbono em 390° em ferro, cobalto e níquel têm sido estudados por microscopia eletrônica. Estes são depositados na forma de filamentos de 0,01 a 0,2 microns de diâmetro...”²⁸, ou seja, de 10 a 200 nanômetros. Outros trabalhos revelam descobertas semelhantes, como os textos de Oberlin, Endo e Koyama²⁹, no Japão em 1976, e Peter Whiles e John Abrahamson³⁰, em 1979, nos EUA. Em 1987, foi emitida uma patente nos EUA, em

²⁷ RADUSHKEVICH, L.V., LUKYANOVICH, V., M., “O strukture ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte” (About the structure of carbon formed by thermal decomposition of carbon monoxide on iron substrate), in *Zurn Fisic Chim*; vol.26, pp.88-95, 1952 (disponível em <http://nanotube.msu.edu/HSS/2006/4/2006-4.pdf>, acesso em 26 de julho de 2011)

²⁸ The carbon deposits by the action of carbon monoxide at 390° on iron, cobalt and nickel have been studied by electron microscopy. These deposits are in the form of filaments from 0,01 to 0,2 microns in diameter... in L. J. E. HOFER, E. STERLING, J. T. MCCARTNEY, “Structure of Carbon Deposited from Carbon Monoxide on Iron, Cobalt and Nickel”, in *J. Phys. Chem.*, **1955**, 59 (11), pp 1153–1155 (tradução minha).

²⁹ OBERLIN A, ENDO M, KOYAMA T, “Filamentous growth of carbon through benzene decomposition”, in *J. Cryst Growth* 1976;32:335-49.

³⁰ Wiles, P.G. and Abrahamson, J. (1978) Carbon fibre layers on arc electrodes - I. Their properties and cool-down behavior, in *Carbon*, vol. **16**, 341-349

nome de Howard G. Tennett, da Hyperion Catalysis International (atualmente uma das maiores empresas de nanotecnologia do mundo) para “a produção de “discretas cilíndricas fibrilas de carbono com um diâmetro constante entre cerca de 3,5 e cerca de 70 nanômetros”³¹.

Baird, Baker, Boehm, apresentam, em carta a *Nature*, não somente que obtiveram imagens através de microscopia eletrônica com excelente definição – para a época, quando ainda não era possível avaliar a espessura do tubo, por exemplo – mas também discutem a estrutura da parede do tubo, ou seja, o modo como as placas de grafite (hoje grafenos) se arranjarão para compor a estrutura: “Nesta comunicação, descrevemos o uso de microscopia eletrônica de alta resolução para estabelecer a relação precisa entre a orientação dos planos de grafite e as partículas do catalisador dentro da fibra”³². Hoje, sabemos que a orientação dos planos de grafite determina a quiralidade do nanotubo e, conseqüentemente, suas propriedades eletrônicas e mecânicas, orientação que os pesquisadores já discutiam em 1971.

Enfim, é significativa a lista de publicações³³ se relatam imagens obtidas a partir de microscopia eletrônica e nas quais se viam o que hoje chamamos nanotubos de carbono. Além da limitação técnica, que impedia que se determinasse a espessura da parede dos tubos àquela época (ainda que fosse possível saber a espessura do tubo), todas essas observações ocorreram anteriormente à invenção do modelo para os fulerenos e à observação dos nanotubos por Iijima, em 1991. São esses trabalhos que fazem com que, para muitos, não se admita

³¹ MONTHIOUX, MARC & KUZNETSOV, VLADIMIR L., “Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?”, in *Carbon*, vol. 44. Março, 2006.

³² “In this communication we describe the use of high resolution electron microscopy to establish the precise relationship between the orientation of the graphite planes and the catalyst particle within the fibre.” T. BAIRD, J. R. FRYER e B. GRANT, “Structure of Fibrous Carbon”, in *Nature* **233**, 329 – 330, 1971.

³³ Uma análise sobre esses casos pode ser avaliada em MONTHIOUX, MARC & KUZNETSOV, VLADIMIR L., “Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?”, In: *Carbon*, vol. 44. Março, 2006, onde os autores apresentam uma lista importante de nomes que contribuíram com a pesquisa em nanotubos de carbono antes de 1991.

considerar o pesquisador japonês como o sendo o descobridor das estruturas. Tome a *Carbon*, revista associada à *American Carbon Society*, que recebe um número significativo de publicações relativas a pesquisas em fulerenos, nanotubos de carbono e grafenos, como exemplo: aos artigos submetidos à publicação que tratem o pesquisador japonês como sendo o primeiro a observar nanotubos de carbono é pedida revisão pelos editores.³⁴

Assim, da mesma forma que ocorreu com a *invenção* dos fulerenos, em que observações anteriores revelavam resultados muito próximos àqueles apresentados pelo grupo de Rice em 1985, também os nanotubos de carbono se revelavam, por força de uma série de observações anteriores a Iijima, em 1991. A reflexão sobre os motivos pelos quais essas observações anteriores não são consideradas por toda ou parte da comunidade de pesquisadores em nanoestruturas está entre os objetivos desta dissertação, e será apresentada no capítulo 3.

2.3 Os grafenos e a *descoberta* do constituinte básico das nanoestruturas

Andre Geim nasceu em Sochi, Rússia, em 1958. Em 1982, concluiu o mestrado no Instituto de Física e Técnica de Moscou (“FizTeh”) e, em 1987, terminou seu doutoramento pelo Instituto de Física do Estado Sólido, da Academia de Ciências de Chernogolovka, Rússia, onde permaneceu até 1990 como pesquisador no Instituto de Tecnologia Microeletrônica. Entre 1990 e 1994, atuou como pós-doutorando nas universidades de Nottingham e Bath (Reino Unido) e Copenhagen (Dinamarca). Tendo se naturalizado holandês, em 1994 tornou-se professor da Universidade de Nijmegen, na Holanda, onde atuou até 2001, quando transferiu-se para a Universidade de Manchester, na Inglaterra. Desde 2002, o pesquisador russo é diretor do Manchester Centre for Mesoscience & Nanotechnology.

³⁴ Segundo depoimento do professor Doutor Ado Jório Vasconcelos, do depto. de Física da UFMG, pesquisador ligado à pesquisa em propriedades óticas de materiais nanoestruturados.

Konstantin Sergeevich Novoselov nasceu em 1974, em Nizhny Tagil, na Rússia. Trilhando caminho acadêmico semelhante ao de Andre Geim, tornou-se mestre em 1997 pelo Instituto de Física e Técnica de Moscou; atuou como pesquisador no Instituto de Tecnologia Microeletrônica em Chernogolovka entre 97 e 99, quando foi cursar seu doutorado em Nijmegen, sob a orientação de Geim. Em 2004, concluiu seu doutoramento, na área de campos magnéticos de alta intensidade. De lá ingressou num programa de formação de jovens pesquisadores de Manchester, em 2005, onde permanece até hoje, atualmente como professor da universidade inglesa.

Em 2004, os pesquisadores russos, trabalhando em Manchester, na Inglaterra, descobriram um novo método de se obterem placas de carbono a partir do grafite, de apenas alguns átomos de espessura: os grafenos, como ficaram conhecidos³⁵, se revelaram estruturas com propriedades eletrônicas tão promissoras quanto às dos nanotubos, além de altíssimas condutividade térmica e resistência mecânica. A princípio, a descoberta se deu fortuitamente. Segundo Novoselov³⁶, numa tentativa de explorar as propriedades condutoras

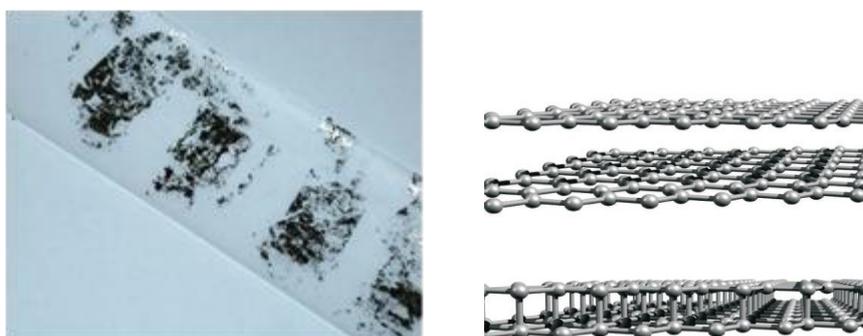


Figura 2.10. À esquerda: as primeiras amostras obtidas a partir da esfoliação de grafite utilizando fita adesiva (disponível em http://static.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/geim-lecture-slides.pdf, acesso em 21 de junho de 2011); à esquerda: modelos para o grafeno.

³⁵ O termo não é original. Desde a da década de 80 ela já era utilizado, em pesquisas teóricas relativas às propriedades do carbono para designar as placas de átomos que formam o grafite.

³⁶ Entrevista em fevereiro de 2009, que pode ser acessada em <http://sciencewatch.com/ana/st/graphene/09febSTGraNovo/>. Acesso em 22/10/2010.

do grafite, sem se darem conta dos estudos correlatos, principalmente envolvendo nanotubos de carbono, durante experimentos ‘de sexta-feira à noite’³⁷, eles conseguiram isolar lâminas bidimensionais, formadas apenas por hexágonos em cujos vértices residem átomos de carbono. O método desenvolvido pelo grupo para isolar essas lâminas é simples: utilizando fita adesiva comum, eles esfoliaram a superfície de uma barra de grafite para, em seguida, depositar sobre uma lâmina de vidro as placas de grafenos dali retiradas (figura 2.10). O grupo (figura 2.11) contava ainda com D. Jiang, Y. Zhang, que atuavam em Manchester; e I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, S. V. Morozov, S. V. Dubonos, esses últimos, do Instituto de Tecnologia Microeletrônica em Chernogolovka, Rússia.



Figura 2.11. Andre Geim (esquerda) e Konstantin Novoselov (direita).

Fonte: http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/, acesso em 26 de julho de 2011

Mais que inventar um processo de obtenção de grafenos, o mérito do trabalho apresentado no artigo original³⁸, em 2004, que valeu a Geim e Novoselov o Prêmio Nobel em

³⁷ O grupo dirigido por Geim já era conhecido por conduzir experiências exóticas e curiosas. Ele e Novoselov, por exemplo, que cursou seu doutorado em campos magnéticos de alta intensidade, ficaram famosos, em 2000, ao ganharem o prêmio “IgNobel”, depois de fazerem um sapo flutuar magneticamente. O “IgNobel”, segundo seu sítio (<http://improbable.com/ig/>), “premia as realizações que primeiro fazem as pessoas **rir**, e depois fazê-los **pensar**. Os prêmios destinam-se a celebrar o incomum, honrar o imaginativo – e estimular o interesse das pessoas em ciência, medicina e tecnologia” (tradução minha).

³⁸ NOVOSELOV, K. S., GEIM, A. K., MOROZOV, S.V., JIANG, D., KATSNELSON, M. I., GRIGORIEVA, I.V., DUBONOS, S.V., FIRSOV, E. A., “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films” *Science*, 306, pp. 666-669 (2004).

Física em 2010,³⁹ está na descrição de propriedades elétricas dos filmes bidimensionais de grafeno por eles obtidos. Nessa publicação, o grupo estabelece uma série de relações para a dispersão de elétrons e buracos com férmions de Dirac sem massa, em uma análise que passou rapidamente a atrair a atenção não somente de comunidades ligadas a pesquisas em carbono, como de químicos e físicos da matéria condensada, e também de pesquisadores ligados à física de partículas.

Pouco mais tarde, em publicação em 2005,⁴⁰ o grupo se aprofundou na descrição de efeito Hall quântico inteiro em grafenos de camada dupla e semi-inteiro em grafenos de camada única. Segundo Dresselhaus e Araújo,⁴¹ os resultados teóricos obtidos por Novoselov e Geim foram ainda mais importantes que a invenção do método de lâminas bidimensionais de grafenos. Os autores destacam ainda que

“...após os trabalhos iniciais, a equipe de Geim e Novoselov avançou rapidamente nas pesquisas de grafeno, trazendo com eles um grupo grande e bem informado de pesquisadores, muitos deles bem embaçados, graças em seu envolvimento na pesquisa de nanotubos de carbono.”⁴²

Além da excelente qualidade das amostras obtidas pelo grupo em Manchester, a sua pesquisa retoma alguns aspectos que comumente não eram tratados por físicos da matéria

³⁹ Em 2010 os cientistas, descobridores do grafeno foram agraciados com o prêmio Nobel de física, vencendo uma ‘disputa’ de bastidores com Sumio Iijima, o descobridor dos nanotubos. Durante conferência que acompanhei, realizada no Departamento de Física da UFMG, em setembro de 2010, poucas semanas antes do anúncio dos vencedores do prêmio Nobel daquele ano, o pesquisador japonês manifestava, ainda que sutilmente, sua expectativa em ser agraciado com o prêmio. Essa expectativa não se encontra, por motivos óbvios, publicada.

⁴⁰ NOVOSELOV, K. S., GEIM, A. K., MOROZOV, S.V., JIANG, D., KATSNELSON, M. I., GRIGORIEVA, I.V., DUBONOS, S.V., FIRSOV, E. A., “Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in Graphene”, in *Nature* 438, 197-200 (2005). Este artigo, duas vezes rejeitado por *Nature*, descreve as propriedades ultra-relativísticas de elétrons se movendo ao longo de uma placa de grafeno.

⁴¹ DRESSELHAUS, M. S., ARAUJO, P. T., “The 2010 Nobel Prize in Physics for Graphene: Some Perspectives”, in *Acnano*, VOL. 4, NO. 11, pp. 6297–6302 (2010).

⁴² “Once launched, the Geim_Novoselov team moved forward quickly in graphene research, bringing with them a large cadre of wellinformed researchers, many of them coming with a strong nanocarbon background based largely on their involvement in carbon nanotube research.” In DRESSELHAUS, M. S., ARAUJO, P. T., “The 2010 Nobel Prize in Physics for Graphene: Some Perspectives”, in *Acnano*, VOL. 4, NO. 11, p. 6299 (2010), (tradução minha).

condensada, especialmente o tratamento dado na determinação da massa efetiva de elétrons e buracos como uma função de energia a partir do ponto de Dirac, além da análise inédita do efeito Hall quântico inteiro e semi inteiro para camadas duplas e isoladas de grafenos.

A importância desses resultados para a pesquisa em nanoestruturas de carbono foi imediatamente percebida pelas comunidades de Física e Química ligados ao recém inaugurado campo da nanociência. Como os grafenos compõem os tijolos estruturadores de fullerenos e nanotubos de carbono, os estudos sobre suas propriedades impactaram diretamente as pesquisas envolvidas em nanoestruturas. Com isso, novas possibilidades tecnológicas surgiram, graças às suas propriedades óticas peculiares, como a redução de componentes eletrônicos a dimensões atômicas, além de possibilidades reais de controle sobre moléculas orgânicas importantes (figura 2.12)⁴³.

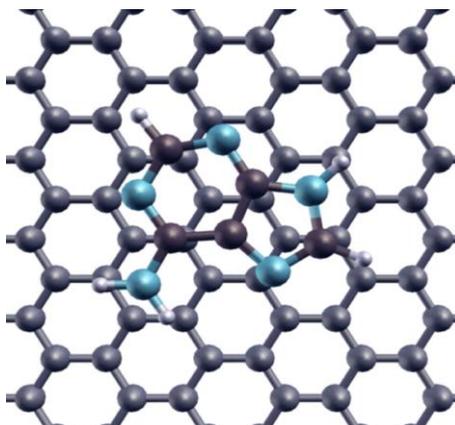


Figura 2.12. Adenina adsorvida numa folha de grafeno. O átomo de nitrogênio está em azul, hidrogênio em branco. Na adenina, os átomos de carbono estão mais escuros que no grafeno pra facilitar a identificação.

Além disso, elétrons se movendo entre os átomos de uma folha de grafeno se comportam de uma forma conhecida como regime ultra-relativístico, ou seja, como se sua massa de repouso fosse nula. Esse resultado interessa sobretudo a físicos de partículas, que dependem de aceleradores de partículas de custos da ordem de trilhões de dólares para

⁴³ A adsorção de moléculas de qualquer natureza altera, por exemplo, a condutividade da placa de grafeno. Isso torna a estrutura potencialmente um super sensor: o material pode, no futuro, prover dispositivos de sensibilidade suficiente para detectar até mesmo uma molécula de, digamos, algum agente biológico ou tóxico.

observar comportamentos como esse, descoberto a partir de amostras minúsculas de algumas lascas de grafite que podem ser retiradas da ponta de um lápis, com um pedaço de fita adesiva.

No entanto, assim como ocorreu com fulerenos e nanotubos de carbono, não se pode afirmar que os trabalhos dos descobridores ‘oficiais’ do grafeno sejam, exatamente, originais. Ao que se sabe, datam de 1962 as primeiras observações a respeito do isolamento de camadas monoatômicas de grafite, através dos trabalhos de Boehm *et al*⁴⁴. No início da década de 1960, o Laboratório Ubbelohde, do Imperial College de Londres, já desenvolvia grafite pirolítico altamente orientado, resultado direto dos trabalhos das tentativas de obtenção de diamante sintético sob condições extremas de pressão e temperatura. Nesse processo, catalisadores metálicos e não-metálicos são adicionados ao grafite, e o estudo do processo de nucleação e crescimento dos cristais de diamante representou, à época, um importante impulso à pesquisa na ciência do carbono. Variantes do método de obtenção e caracterização de placas de grafite a partir da redução do óxido de grafeno e da difração de raios-x, utilizados por Boehm, são relatadas desde então. A década de 1970 observou a consolidação do campo de estudos sobre os compostos de intercalação de grafite e, conforme Dresselhaus e Araujo⁴⁵, resultou, em 1977, na primeira conferência dedicada ao tema, em La Napoule, França⁴⁶. Os autores apontam, ainda, que outros pesquisadores, na tentativa de isolar placas de grafeno, usufruíram de técnicas semelhantes à desenvolvida por Novoselov e Geim, utilizando fita adesiva para esfoliar superfície de grafite. Além de resultados correlatos aos obtidos por Geim e Novoselov no que diz respeito às propriedades

⁴⁴ BOEHM, H.P., CLAUSS A., FISCHER, G.O. E HOFMANN, U., “Thin Carbon Leaves”, in *Z.Naturforsch* pp. 150-153 (1962) *apud* DRESSELHAUS, M. S., ARAUJO, P. T., “The 2010 Nobel Prize in Physics for Graphene: Some Perspectives”, in *Acnano*, VOL. 4, NO. 11, p. 6297-6302, (2010)

⁴⁵ DRESSELHAUS, M. S., ARAUJO, P. T., “The 2010 Nobel Prize in Physics for Graphene: Some Perspectives”, in *Acnano*, VOL. 4, NO. 11, p. 6298 (2010)

⁴⁶ J. G. HOOLEY, “Review of the Franco-American conference on “intercalation compounds of graphite” (La Napoule, France, 1977)”, in *Carbon*, Volume 16, Issue 4, pp. 297-298 (1978)

químicas, se observam outros trabalhos que previam os efeitos ultra-relativísticos de férmions (elétrons e lacunas) em placas isoladas de grafeno.⁴⁷

Considerações finais

As dificuldades de obtenção de amostras macroscópicas em quantidades significativas de fulerenos adiou, por cinco anos, desde a proposição do modelo para o C₆₀, a prova definitiva da estrutura em forma de domo e a confirmação de promessas de propriedades estruturais e eletrônicas inovadoras.

Com os trabalhos conduzidos por Krätschmer e Fostiropoulos em Heidelberg, e Huffman e Lamb, em Tucson, finalmente pôde-se provar a estrutura da molécula; a pesquisa em fulerenos cresceu fortemente, atraindo, principalmente, grupos ligados ao estudo de semicondutores, interessados nas propriedades eletrônicas que as novas estruturas teriam a oferecer.

Tentativas de otimizar os novos protocolos experimentais utilizados na produção de fulerenos levaram à descoberta de novas estruturas, o que provocou nova alteração na pesquisa em física do estado sólido e na química do carbono: os nanotubos de carbono. A observação dessas estruturas em 1991, por Iijima, impulsionou fortemente o desenvolvimento da nanociência, redirecionando a pesquisa em nanoestruturas por um caminho, o qual os pesquisadores ligados aos fulerenos após 1985 não poderiam imaginar. Ainda que o advento dos fulerenos viesse acompanhado de uma série de previsões sobre novas e interessantes propriedades para compostos de carbono, o que resultou da descoberta dos nanotubos, ultrapassou em muito toda a especulação que se fazia sobre os fulerenos. Com isso,

⁴⁷ SEMENOFF, GORDON W., "Condensed-Matter Simulation of a Three-Dimensional Anomaly", in *Physics Review Letters*, volume 55, pp. 2449-2452, 1984.

rapidamente a pesquisa em fulerenos foi redirecionada para os nanotubos, fenômeno que se observou fortemente até 2004, quando o grafeno foi isolado em laboratório. Mais uma vez, o que se observou foi um forte redirecionamento das pesquisas, não somente dentro da física do estado sólido e da química do carbono, mas de áreas correlatas. As promessas da nanociência e a da nanotecnologia, ainda que estejam distantes de se concretizarem como produtos ou artigos em prateleiras⁴⁸, continuam fomentando pesquisas não somente em áreas ligadas à física do estado sólido e à química do carbono, mas em áreas correlatas, como a biofísica, a ciência dos materiais e a farmacêutica.

No próximo capítulo, esse estudo se dedicará a, finalmente, responder a algumas questões como as propostas na introdução, usufruindo do conceito de léxico, e da analogia que Thomas Kuhn estabelece entre a evolução das espécies biológicas e o desenvolvimento científico.

⁴⁸ Um bom resumo sobre as promessas da nanociência e nanotecnologia, pode ser vista em ALVES, O. L., “A Nanotecnologia Cumprindo suas Promessas”, *in* http://lges.igmm.unicamp.br/images/pontos_vista_artigo_divulgacao_33_1_nanotecnologia_promessas.pdf, acesso em 25 de julho de 2011.

Capítulo 3: uma abordagem léxico-evolutiva para o desenvolvimento da nanociência

Considerações iniciais

Como explicar as descobertas que marcam o surgimento e a consolidação da nanociência? Qual é o papel dos fulerenos, dos nanotubos de carbono e do grafeno neste processo? Como foi visto até aqui, *ineditismo* não é exatamente o maior mérito dos pesquisadores ligados às propostas dessas estruturas. Isso não implica, porém, negar que haja, em algum grau, algum ineditismo em cada uma delas. Então, o que *exatamente* permitiu aos descobridores do fulerenos, por exemplo, serem reconhecidos como tais, sendo que a estrutura já havia sido observada por outros antes deles? Trata-se, *stricto sensu*, de uma *descoberta*, ou seja, de uma revelação de algo encoberto? Analogamente, por que somente depois de Iijima isolar os nanotubos em 1991 essas estruturas ganharam importância? Até que ponto são justas as requisições de outros pesquisadores ao pleitearem para si o mérito das descobertas dos fulerenos, e, de modo similar, dos nanotubos? Por que essas definições e méritos não estão claros? Qual é o papel que o surgimento do grafeno nesse cenário? Quando nasce, exatamente, a nanociência? Este capítulo se baseia nessas questões, e em outras adjacentes, para que, a partir de alguns conceitos de Kuhn, se possa explicar o surgimento e o desenvolvimento da nanociência.

Na primeira seção será apresentado um resumo das categorias kuhnianas utilizadas nessa análise: o conceito de léxico e a analogia que o autor estabelece entre o desenvolvimento científico e a evolução das espécies biológicas, precedido por um breve resumo histórico do, ainda que, incompleto, modelo que o autor propõe para explicar a ciência.

A segunda seção se dedica a responder à questão: por que os formuladores do modelo do buckminsterfulereno são considerados os descobridores da estrutura do C_{60} se tantos pesquisadores, antes deles, já tinham obtido resultados experimentais idênticos e até mesmo formulado propostas semelhantes? A tentativa de responder a essa questão se propõe a partir da transição entre os léxicos antes e depois da publicação do artigo seminal pelo grupo de Rice, explicitando alguns motivos que teriam feito com que essa descoberta tenha passado despercebida pelas comunidades ligadas à física do estado sólido e da química do carbono, até 1985.

Na terceira seção, usufruindo da analogia entre o desenvolvimento científico e a evolução biológica, explica-se como a apropriação de um novo léxico após a invenção e a subsequente descoberta do buckminsterfulereno foi a condição necessária para que ocorresse a observação dos nanotubos de carbono por Iijima, em 1991, e a obtenção de grafenos por Geim e Novoselov, em 2004, consolidando a especiação dentro do campo da física do estado sólido, que explica, então, o surgimento desse novo campo a que hoje chamamos nanociência.

Na quarta e última seção deste capítulo, completa-se o argumento, mostrando como o léxico da nanociência foi afetado e, ao mesmo tempo, interferiu em léxicos de campos adjacentes, como a matemática, especialmente no desenvolvimento da Teoria do Funcional de Densidade (conhecida pela sigla DFT, do inglês).

3.1 O conceito de léxico e a analogia kuhniana entre o desenvolvimento científico e a evolução biológica das espécies.

Explicar o desenvolvimento científico, em parte, ou como um todo, é uma tarefa que tem atraído a atenção de filósofos, historiadores, sociólogos e cientistas, desde que a ciência se constituiu como uma atividade cultural com identidade própria, distinta da filosofia ou da

religião, a partir da renascença. No século XX, um dos pensadores que mais desenvolveu ferramentas metodológicas para se compreender a ciência foi Thomas Kuhn. Inicialmente, ele formulou um modelo marcado pela distinção entre o que ele considerava apresentar dois tipos de desenvolvimento científico: o normal e o revolucionário. Nesse modelo, apresentado em 1962, em *A Estrutura das Revoluções Científicas*¹, qualquer campo de conhecimento só poderia ser reconhecido como científico se ele estivesse embasado por um paradigma. Esse conceito estabelece como e o que os pesquisadores podem e devem considerar como útil/importante em seu campo. Entre as muitas definições que o próprio Kuhn dá a um paradigma, uma delas é a de que eles seriam “... *aquilo que os membros de uma comunidade partilham e, inversamente, uma comunidade científica consiste em homens que partilham um paradigma.*”²

O que partilham os membros de uma comunidade científica? Saberes, protocolos de procedimentos, manuais, todo o resultado da produção científica de uma determinada área de pesquisa, um paradigma, enfim.

Dentro de um paradigma, os cientistas praticam o que Kuhn denomina ciência normal. Para Kuhn, em seu modelo revolucionário, ciência normal é toda atividade que os cientistas realizam, o que ele ilustra através da expressão ‘resolução de quebra-cabeças’, que visa ampliar o alcance e a precisão do conhecimento científico. No terreno da ciência normal, o cientista não se dedica a desafiar o paradigma. Quando ele, ou a comunidade de cientistas de determinada especialidade, se deparam com um contra-exemplo, este é tratado dentro dos moldes e das limitações do paradigma. Se o paradigma não fornece uma resposta adequada à questão, a postura do pesquisador é, inicialmente, vasculhar dentro do paradigma possibilidades de resposta e, não a encontrando, a atitude é de resignação: o grupo,

¹ KUHN, Thomas S., *A Estrutura das Revoluções Científicas*. São Paulo. Perspectiva, 2006.

² KUHN, Thomas S S, *O Caminho desde A Estrutura: ensaios filosóficos, 1970-1993, com uma entrevista autobiográfica*. São Paulo: Editora UNESP, 2006 p. 221.

subjetivamente, decide que o problema é uma questão para ser resolvida por gerações futuras, quando novos aparatos experimentais ou novas ferramentas matemáticas estiverem à disposição.

Porém, se esse aparato já estiver disponível e produzir um resultado insistentemente contrário ao previsto pelo paradigma; se for descoberto que esse resultado já fora previsto por um paradigma anterior, já descartado; ou ainda, se uma nova descoberta reforçar o contra-exemplo, então o paradigma se torna uma anomalia, que pode produzir uma crise: uma desarticulação interna, que, de modo crescente, começa a atrair cada vez mais pesquisadores a um novo candidato a paradigma, que resolva as questões postas, a partir de um novo arcabouço teórico-conceitual, de novos protocolos experimentais. No modelo revolucionário de Kuhn, o desfecho da crise é uma *revolução científica*, que caracteriza a substituição do antigo paradigma por outro, mais abrangente, mais extenso e mais adequado a uma descrição correta da natureza que seu antecessor.

Nesse modelo, uma consequência inexorável dessa substituição é a incomensurabilidade entre os paradigmas anterior e sucessor: diante dos mesmos fatos, muitas vezes através dos mesmos termos, os pesquisadores do novo paradigma já não se referem aos objetos atribuindo a eles os mesmos sentidos que antes da revolução. Porém, o conceito de incomensurabilidade suscita uma importante questão: se os paradigmas concorrentes não se ‘comunicam’, como se dá o julgamento de qual deles é mais ‘válido’, ou mais ‘correto’, ou ainda, qual deles se aproxima mais da realidade? O paradigma, na visão revolucionária de Kuhn, está muito mais fortemente ligado à rede de conceitos que o compõe (e às teorias, aparatos experimentais, manuais e adjacentes) do que, exatamente, aos significados imputados aos seus objetos, sejam eles experimentais ou teóricos. A incomensurabilidade entre paradigmas anterior e posterior à revolução que os separa, apesar de se manifestar através de um colapso de comunicação, se dá, portanto, não graças a um colapso de linguagem, mas,

sim, graças a uma mudança na forma (*gestalt*) com que o pesquisador encara o mundo. Ainda que os novos paradigmas nasçam dos antigos, e que incorporem grande parte dos aparatos (conceituais e experimentais), os novos paradigmas não utilizam esses elementos da maneira que os anteriores.

“Dentro do novo paradigma, termos, conceitos e experiências estabelecem novas relações entre si. O resultado inevitável é o que devemos chamar, embora o termo não seja bem preciso, de um mal-entendido entre as duas escolas competidoras”³.

Na ausência de uma linguagem semântica neutra, que permita a escolha do paradigma ‘correto’, ou ‘vencedor’, ficaria então a cargo de elementos puramente sociais a resolução das revoluções. Esse ponto de vista, adotado por uma significativa lista de críticos⁴, imputava ao autor norte-americano forte rótulo de relativista, rótulo de que o autor procurou veementemente se livrar. No posfácio da segunda edição de *A Estrutura*, de 1969, ele retoma essa questão:

“[...] As reivindicações que fiz em seu nome [do paradigma] são a principal fonte das controvérsias e mal-entendidos que o livro [*A Estrutura*] evocou, especialmente a acusação de que transformo a ciência num empreendimento subjetivo e irracional.”⁵

A partir de então, Kuhn se dedica a promover alguns ajustes em seu modelo explicativo para a ciência. Dali em diante, até sua morte, em 1996, o que se observa é a tentativa do autor de consolidar em um modelo único uma teoria que explique o modo como se dá o desenvolvimento científico. Nesse novo caminho, ele investe no modo como o conhecimento científico se ancora fortemente nas mudanças de linguagem, no modo como os termos se ligam às suas referências, e nas relações que eles estabelecem entre si:

³ KUHN, Thomas S., *A Estrutura das Revoluções Científicas*. São Paulo. Perspectiva, 2006, p. 191.

⁴ LAKATOS, I. ; MUSGRAVE, A. (Org.) *A Crítica e o Desenvolvimento do Conhecimento*. São Paulo: Cultrix: Ed. da Universidade de São Paulo, 1979.

⁵ KUHN, Thomas S. *A Estrutura das Revoluções Científicas*. São Paulo: Perspectiva, 2006. PP 220, 221

“Se estivesse reescrevendo agora [em 1982] A *ESTRUTURA*, enfatizaria mais a mudança na linguagem e menos a distinção [entre os tipos de ciência] normal/revolucionário. Mas eu ainda discutiria as dificuldades especiais sofridas pelas ciências com a mudança holística de linguagem, e procuraria explicar essa dificuldade como resultado da necessidade que têm as ciências de uma precisão especial na determinação da referência.”⁶

Assim, sem abrir mão da distinção entre o desenvolvimento normal e o revolucionário da ciência, mas, ao mesmo tempo, reformulando-a, o autor passa, decisivamente, a apostar nas mudanças de linguagem como a força motriz do desenvolvimento científico:

“... de modo geral, o caráter distintivo da mudança revolucionária na linguagem é que ela altera **não apenas os critérios pelos quais os termos se ligam à natureza, mas também, por extensão, o conjunto de objetos ou situações a que esses termos se ligam [...]** **O que caracteriza as revoluções, assim, é a mudança em várias das categorias taxonômicas que são pré-requisitos para descrições e generalizações científicas.** [...] A linguagem é uma moeda, com uma das faces voltada para fora, para o mundo, e a outra voltada para dentro, para o reflexo do mundo na estrutura referencial da linguagem.”⁷

A diferença agora reside no fato de que, além da mudança conceitual que acompanha a mudança de paradigma (e que, portanto, resultaria em incomensurabilidade), há uma mudança (e, como veremos, muito mais relevante) nos valores atribuídos aos termos. O valor semântico dos objetos muda com o paradigma, e não mais, somente, o valor conceitual, cognitivo. Mais que adquirir os novos conceitos, os praticantes do novo paradigma deverão adquirir a nova linguagem, com os novos significados dos termos antigos, e como eles se aderem à nova teoria, em primeira instância, e à natureza, em última.

⁶ KUHN, Thomas S. *O Caminho desde a Estrutura*. São Paulo: Ed. UNESP, 2003. P 76.

⁷ KUHN, Thomas S. *O Caminho desde a Estrutura*. São Paulo: Ed. UNESP, 2003. pp. 42, 43 (grifos meus)

“... a característica principal das revoluções científicas é que elas alteram o conhecimento da natureza **intrínseco à própria linguagem**, e que é assim, anterior a qualquer coisa que seja em absoluto caracterizável como descrição ou generalização, científica ou cotidiana .”⁸

Esse é o ponto de partida para que Kuhn finalmente reelabore seu modelo explicativo para o desenvolvimento científico, explicando as mudanças de linguagem que permeiam o avanço da ciência. Ao longo desse deslocamento, ele formula o conceito de *léxico*: o conjunto de termos e critérios que ligam esses termos à natureza e uns aos outros, e busca, a partir daí, explicar as mudanças na ciência como mudanças de léxico. Para o pensador norte-americano, essas mudanças implicam em não somente mudança de termos, mas também dos critérios que prendem esses termos a seus referentes na natureza e ainda, por extensão, mudam também outros termos ou situações que, antes da mudança, se ligavam a esses termos.

Kuhn então reformula seu conceito de revolução científica, imputando às mudanças de termos e critérios, ou categorias taxonômicas, a condição necessária para que uma nova prática científica possa iniciar. Sob sua nova ótica as revoluções científicas alteram o conhecimento da própria linguagem; assim, qualquer novo conhecimento só poderá ser totalmente incorporado por uma comunidade que compartilhe determinada linguagem quando esta for adequadamente modificada. Novos conceitos e novos termos são concomitantemente aprendidos, inventados. Somente então novos referentes podem ser ressignificados ou descobertos. A partir dali, sob o novo léxico, enriquecido, os membros daquela comunidade lingüística poderão operar sobre um novo mundo, mais extenso, de novas possibilidades, que não poderiam ter sido estipuladas a partir do anterior.

No entanto, essa nova taxonomia não se estabelece aleatoriamente. Ela é condicionada por um conjunto de termos que mantém no novo léxico não somente seus

⁸ KUHN, Thomas S. *O Caminho desde a Estrutura*. São Paulo: Ed. UNESP, 2003. pp. 42, 43(grifo meu).

significados, mas também os valores que esses termos carregavam no léxico anterior. Kuhn compara a interação entre comunidades científicas – e, portanto, lingüísticas – distintas, com o trabalho de um historiador da ciência que precisa interpretar, a partir de seu léxico moderno, o que significavam e como se relacionavam os termos no léxico de uma ciência antiga. Ele explica que

“para compreender um corpo de crenças científicas passadas, o historiador precisa adquirir um léxico que, aqui e ali, difere sistematicamente daquele corrente em sua própria época. Apenas usando esse léxico mais antigo pode ele **traduzir** acuradamente determinados enunciados que são básicos para a ciência em investigação. Esses enunciados não são acessíveis por meio de uma tradução que use o léxico corrente, nem mesmo se o rol de palavras nele contidas for ampliado pelo acréscimo de termos selecionados, retirados de seu predecessor.”⁹

Assim, já em finais da década de 1980, Kuhn acaba por esclarecer o antigo incômodo do relativismo produzido pelo conceito de incomensurabilidade, convertendo-o em um problema de tradução entre léxicos, estabelecendo um paralelo entre os pressupostos estabelecidos pela teoria da indeterminação da tradução, proposta por Willard Van Orman Quine, especialmente como proposto em *Word and Object*¹⁰, em 1960.

Segundo a concepção de Quine, um manual de tradução consistiria em listas paralelas de palavras e expressões, uma na língua do tradutor, outra na língua a ser traduzida. Quando um termo se refere a um conjunto de termos em outra língua, o tradutor deve especificar o contexto em que cada termo deve ser empregado. Em sua tese, Quine rejeita qualquer teoria apriorística do significado, a universalidade da linguagem, de modo que não há coisa qualquer que possa ser exprimível em uma linguagem ou léxico, que também possa, automaticamente, sê-lo em outra. Kuhn se apropria dessa discussão, enquanto articula seu conceito de léxico,

⁹ KUHN, Thomas S. *O Caminho desde a Estrutura*. São Paulo: Ed. UNESP, 2003. pp. 78(grifo meu).

¹⁰ QUINE, Willard.V.R., *Word and Object*. Ed. MIT Press, 1960.

com o objetivo de esclarecer o que ele pretendia dizer a respeito da incomensurabilidade em *A*

Estrutura:

“Aplicado a um par de teorias na mesma linhagem histórica, o termo [incomensurabilidade] significava que não havia nenhuma linguagem comum na qual as duas pudessem ser inteiramente traduzidas. Alguns enunciados constitutivos da teoria mais velha não podiam ser formulados em nenhuma linguagem adequada a expressar sua sucessora, e vice-versa.”¹¹

Nesse sentido, incomensurabilidade implicaria, em última instância, intradutibilidade, que impediria não exatamente a tradução de uma teoria científica nos termos da posterior, mas sim uma tradução mecânica, simplesmente baseada em um dicionário elaborado a partir de um contexto, tal como o manual de tradução quineano. As limitações em se estabelecer esse dicionário viriam em função das dificuldades de se encontrarem invariantes na tradução, uma vez que ele rejeita a hipótese da universalidade da linguagem, ou seja, de que *qualquer* coisa expressa através de determinada linguagem, ou léxico, pode ser integralmente expressa na outra. Para Kuhn, essas dificuldades seriam praticamente as mesmas para o caso de se traduzir um texto científico, seja para uma língua estrangeira, seja para uma versão futura da mesma língua na qual foi escrita. Ele afirma que, em ambos os casos,

“... o tradutor encontra, repetidas vezes, sentenças que podem ser vertidas de várias maneiras alternativas, nenhuma das quais as apreende completamente. É preciso, então, tomar decisões difíceis, sobre quais aspectos do original é mais importante preservar. [...] A preservação de valores de verdade ao se traduzir prosa científica é uma tarefa quase tão delicada quanto a preservação da riqueza de associações e da inflexão emocional na tradução literária.”¹²

Sua tese de que, assim como ao tradutor cabe estabelecer um conjunto de compromissos, ou valores, antes de estabelecer o significado de termos de outra língua, o pesquisador só poderá operar no novo léxico mediante tradução similar, implica que a comunidade científica deve adquirir, ou manter, durante a mudança do léxico, um conjunto de

¹¹ KUHN, Thomas S. *O Caminho desde a Estrutura*. São Paulo: Ed. UNESP, 2003. pp. 80(grifo meu).

¹² KUHN, Thomas S. *O Caminho desde a Estrutura*. São Paulo: Ed. UNESP, 2003. pp. 82.

termos que funcionem como invariantes na tradução. Ou seja, que resguardem o conjunto de valores que os termos carregam no léxico anterior, que formulem uma taxonomia que permita a tradução não somente de termos, conceitos, objetos e teorias entre os léxicos concorrentes, mas das relações as quais os termos mantêm entre si.

Sua nova versão para a incomensurabilidade, parcialmente entendida como intradutibilidade entre léxicos distintos, o leva a dialogar com uma área dentro da semântica intensional, a semântica dos mundos possíveis¹³. Esse conceito, tal como proposto por Barbara Partee¹⁴, pode ser resumido da seguinte forma: um mundo possível é todo o mundo que nosso mundo poderia ter sido. Essa abordagem, segundo o autor, útil tanto para a lógica quanto para a semântica intensional, o ajudaria a explicar como os léxicos se enriquecem, ajustam e se superpõem ao longo do desenvolvimento da ciência:

“Possuir um léxico, um vocabulário estruturado, é ter acesso ao conjunto variado de mundos que esse léxico pode ser usado para descrever. Léxicos diferentes – os de diferentes culturas ou de diferentes períodos históricos, por exemplo – dão acesso a diferentes conjuntos de mundo possíveis, superpondo-se em grande parte, mas jamais por completo. Embora um léxico possa ser enriquecido de forma que dê acesso a mundos previamente acessíveis apenas por meio de outro léxico, o resultado é peculiar, [e], os termos acrescentados durante o enriquecimento devem ser rigidamente segregados e reservados para um propósito especial.”¹⁵

O “propósito especial” ao qual o autor se refere é o de determinar que compromissos de valores devem ser mantidos/descartados no novo léxico, no estabelecimento de uma nova

¹³ Esse diálogo já vem esboçado em *A Estrutura*: “*Em um sentido que não sou capaz de explicar melhor, os proponentes dos paradigmas competidores praticam seus ofícios em mundos diferentes*” (KUHN, T.S. *A Estrutura das Revoluções Científicas*. São Paulo: Perspectiva, 2006, p.192); se desenvolve ao longo da década de 70, quando de seu debate em torno do Formalismo de Sneed (KUHN, T.S, “Mudança de teoria como mudança de estrutura: comentários sobre o formalismo de Sneed” e “A metáfora na ciência”, ambos in *O Caminho desde a Estrutura*. São Paulo: Ed. UNESP, 2003. pp. 27-240 e 241-253), e culmina em finais da década de 80, quando finalmente apresenta o conceito de léxico.

¹⁴ PARTEE, B.H., Possible Worlds in Model-Theoretic Semantics, “*A Linguistic Perspective*, in GRUYTER, W.D., *Possible Worlds in Humanities, Arts and Sciences: Proceedings of Nobel Symposium*, 65a edição. S. Allén, Berlin, 1989.

¹⁵ KUHN, Thomas S. *O Caminho desde a Estrutura*. São Paulo: Ed. UNESP, 2003. pp. 80-81.

taxonomia em que novos termos são incorporados, enquanto antigos termos são descartados. Os termos que permanecem podem ou não manter seus significados originais, bem como suas interrelações dentro do léxico podem ou não permanecer. Kuhn invoca a teoria causal da referência, a fim de discutir o problema de se determinarem as linhas de fronteira que delimitam os referentes das espécies naturais e suas propriedades.¹⁶ Essas delimitações geralmente mudam com as mudanças/superposições de léxicos, causando e, ao mesmo tempo, sendo consequência da mudança conceitual que uma mudança/superposição de léxicos impõe, de modo que, após tais mudanças, os pesquisadores operam em um mundo possível distinto do anterior.¹⁷

Com essa nova abordagem, Kuhn avança em direção a um modelo em que as mudanças na ciência ocorreriam muito mais frequentemente do que ocorreriam com as revoluções, como grandes rupturas, tais como descritas em *A Estrutura*. Tendo passado¹⁸ a enxergar o desenvolvimento científico de modo muito mais evolutivo que revolucionário, ele aposta numa analogia entre o desenvolvimento científico e a evolução darwiniana. Nessa comparação, analisando o forte caráter aleatório da ciência, ele defende que “o desenvolvimento científico deve ser visto como um processo empurrado por trás, e não puxado pela frente – como a evolução a partir de algo, e não como evolução em direção a algo.”¹⁹

¹⁶ Grosso modo, esta teoria estabelece se termos singulares podem, e como, se referir a objetos no mundo. Em semântica formal, *espécies* são consideradas entidades do mundo (água, por exemplo), enquanto *propriedades* são funções de mundos possíveis a conjuntos de espécies (substância química, por exemplo).

¹⁷ Uma série de exemplos são discutidos em KUHN, T.S., “Mundos possíveis na história da ciência”, in *O Caminho desde a Estrutura*. São Paulo: Ed. UNESP, 2003. pp. 77-114.

¹⁸ Ao usufruir da analogia entre a evolução das espécies naturais e das ‘espécies’ científicas de Fleck. Para uma boa análise dessa interseção entre os autores, ver CONDÉ, M.L.L., “*Paradigma versus Estilo de Pensamento na História da Ciência*”. In: FIGUEIREDO, B.G. & CONDÉ, M.L.L. (organizadores), *Ciência, História e Teoria*. Belo Horizonte. Argumentum, 2005. Para uma análise mais extensa, ver P.ARREIRAS, M.M. M., *Ludwik Fleck e a historiografia da ciência - diagnóstico de um estilo de pensamento segundo as Ciências da Vida* (Dissertação). Faculdade de Filosofia e Ciências Humanas da UFMG, 2006.

¹⁹ KUHN, Thomas S. *O Caminho desde a Estrutura*. São Paulo: Ed. UNESP, 2003, p 123.

Sob essa nova²⁰ ótica o autor introduz o conceito de “*especiação*” ou “*especialização*” da ciência, utilizada para explicar a proliferação de especialidades na ciência, livrando-a de um caminho forçado rumo ao progresso, aproximando-a do compasso revelado pela história da ciência. De acordo com essa proposta, seguindo um padrão darwiniano, a ciência se especifica, e as subespecialidades aperfeiçoam “*a exatidão, a consistência, a amplitude de aplicação e a simplicidade*”²¹ dos conhecimentos, transmitindo-os aos seus sucessores, que, com a mesma dinâmica, os modificam, dando seqüência ao processo, como em uma árvore evolutiva. Enquanto os indivíduos biológicos permutam seus genes no interior da população de cada espécie, mas raramente entre outras espécies (por incompatibilidade genética, afastamento geográfico ou outro motivo natural qualquer), também os indivíduos que compartilham uma mesma taxonomia lexical compartilham suas unidades de conhecimento, mas raramente entre indivíduos que usufruem de estrutura lexical distinta daquela, mantendo seu isolamento. Ou, quando interagem, cruzam seus léxicos, produzem uma nova espécie de conhecimento, diferente das duas que o produziram, em geral mais rica, mais abrangente que ambas. Durante esse processo, a árvore pode travar em determinado ponto, o que seria

²⁰ Na verdade, não exatamente nova. Nas últimas páginas de *A Estrutura*, Kuhn indica que o seu modelo explicativo para o desenvolvimento das ciências estabelece uma série de paralelos com a evolução darwiniana, ideia que seria definitivamente retomada cerca de trinta anos depois. No último parágrafo do último capítulo de sua obra seminal, lê-se: “[...] *Qualquer concepção da natureza compatível com o crescimento da ciência é compatível com a noção EVOLUCIONÁRIA de ciência desenvolvida neste ensaio.*” (KUHN, T.S. *A Estrutura das Revoluções Científicas*. São Paulo: Perspectiva, 2006. P. 218). Rudolph Carnap, por exemplo, que dialogou com Kuhn, especialmente com relação ao conceito de incomensurabilidade, escreveu ao pensador norte-americano, sobre a *Estrutura*, como árbitro do livro de Kuhn para a Enciclopédia Internacional de Ciência Unificada, em 1960: “*Assim como Darwin desistiu da ideia anterior de que a evolução foi dirigida para um objetivo pré-determinado, os homens como um organismo perfeito, e a entendeu como um processo de melhoria através da seleção natural, você enfatizou que o desenvolvimento de teorias não é dirigida rumo à verdade, mas sim um processo de melhoria de um instrumento... Antes de eu ler o seu manuscrito, eu não teria colocado isso com essas palavras. Mas a sua formulação e esclarecimento através de exemplos, e também a sua analogia com a teoria de Darwin ajudou-me a esclarecer que eu tinha em mente.*” (Carta de Carnap a Kuhn de 28 de abril de 1962). É no mínimo intrigante que o autor tenha deixado essa abordagem à margem de sua teoria de ciência por tanto tempo. Para um comentário mais extenso, ver CONDÉ, MAURO. L. L. . “Stefano Gattei's Thomas Kuhn's Linguistic Turn and the Legacy of Logical Empiricism”, in *Philosophy of the Social Sciences*, 42 (1) March, 2012. No prelo.

²¹ KUHN, Thomas S. *O Caminho desde a Estrutura*. São Paulo: Ed. UNESP, 2003, p 147.

corrigido com novas especiações, e assim por diante. O autor investe na comparação entre o desenvolvimento biológico e o desenvolvimento científico:

“ no caso biológico [*a unidade que sofre especiação*] é uma população isolada do ponto de vista reprodutivo, uma unidade cujos membros contêm, coletivamente, o *pool* gênico, o qual garante tanto a autoperpetuação da população quanto seu isolamento continuado. No caso científico, a unidade é uma comunidade de especialistas que se intercomunicam, uma unidade cujos membros compartilham um léxico que fornece a base tanto para a condução quanto para a avaliação de sua pesquisa e que, simultaneamente, ao impedir a comunicação integral com aqueles alheios ao grupo, mantém seu isolamento em aos praticantes de outras especialidades.”²²

Esse processo de especialização e a conseqüente diversidade lexical servem, segundo Kuhn, como o mecanismo isolador necessário para o desenvolvimento das espécies científicas individuais e, por conseguinte, do conhecimento como um todo. O processo, como qualquer atividade humana, estaria sujeito a interferências sociais e políticas, mas que fazem parte do jogo evolutivo, alterando aleatoriamente o seu curso. Então, assim como as espécies no modelo darwiniano, as espécies científicas evoluem, se adaptando, estabelecendo novos termos, novas relações entre termos antigos, e entre os termos e as suas novas referências.

3.2 O léxico da física do estado sólido e da química antes de depois da invenção dos fulerenos

Como vimos, há motivos para que Curl, Kroto e Smalley não sejam tratados como os descobridores da família dos fulerenos, senão, vejamos: se o mérito da descoberta fosse dado a quem observasse os picos de C_{60} em espectroscopia de massa a partir de experimentos com carbono vaporizado, muitos pesquisadores anteriores a eles poderiam requerer para si o mérito. No aspecto meramente experimental, nenhum ineditismo é apresentado no artigo

²² KUHN, Thomas S.. *O Caminho desde a Estrutura*. São Paulo: Ed. UNESP, 2003, p 125.

produzido após a ida de Kroto a Houston, em setembro de 1985. Matematicamente, o grupo também não desenvolveu nenhuma ferramenta nova. Àquela época, uma série de técnicas matemáticas bem desenvolvidas, todas derivadas das equações da mecânica quântica da década de 1930²³, descreviam com sucesso o comportamento de sistemas de muitas partículas. Os cálculos que mostram a estabilidade dos domos geodésicos de Fuller, como vimos, são ainda mais antigos.

Então, qual foi a inovação trazida pelo grupo em Rice que fez com que: eles se apercebessem de que havia algo *novo* ali? Fossem reconhecidos como os *descobridores* da nova molécula? Afinal, o que o grupo viu que outros, antes deles, diante de resultados idênticos, utilizando as mesmas técnicas experimentais, dispoendo das mesmas ferramentas de cálculos, não viram?

Kuhn, em sua analogia entre o desenvolvimento cognitivo de determinado campo científico e a evolução das espécies biológicas, discute o modo não-dirigido pelo qual o conhecimento evolui.

“Por um lado, o processo evolutivo dá origem a criaturas cada vez mais adaptadas a um nicho biológico cada vez mais restrito. Por outro, o nicho ao qual estão adaptadas é identificável apenas retrospectivamente, com a população em seu devido lugar; ele não tem existência independente da comunidade a ele adaptada. O que de fato evolui, portanto, são criaturas e nichos, conjuntamente[...]. Do ponto de vista biológico, o nicho é o mundo do grupo que o habita e que o constitui, assim, num nicho. Do ponto de vista conceitual, o mundo é a *nossa* representação de *nosso* nicho, a residência da particular comunidade humana com cujos membros estamos correntemente interagindo²⁴.

²³ A Teoria do Funcional de Densidade, ou simplesmente DFT (do inglês Density Functional Theory), baseada nos trabalhos de Enrico Fermi é a principal delas. O modo como novas técnicas matemáticas foram sendo incorporadas à teoria ao longo do desenvolvimento da nanociência será analisado na última seção deste capítulo.

²⁴ KUHN, Thomas S. “O Caminho desde a Estrutura. São Paulo: Ed. UNESP, 2003. P 130 (grifos do original)

Para Kuhn, o *pool* gênico que determinada população compartilha no interior de um nicho cognitivo corresponde à estrutura lexical dessa comunidade. Segundo ele, a evolução cognitiva depende,

“...da permuta discursiva de enunciados no interior de uma comunidade. Embora as unidades que permutam esses enunciados sejam cientistas individuais, compreender o avanço do conhecimento, o resultado de sua prática, depende de vê-los como como átomos constitutivos de um todo maior, a comunidade dos praticantes de alguma especialidade científica²⁵.”

O que conecta esses indivíduos dentro da comunidade, e os caracterizam como grupo, é a estrutura lexical compartilhada por eles. O que vai determinar o ritmo e a qualidade da evolução dessa espécie depende, assim, do nível de isolamento dessa comunidade em seu nicho, da sua capacidade de compartilhar seu *pool* gênico (sua estrutura lexical) dentro e, especialmente, fora de seu nicho. Na medida em que indivíduos de comunidades distintas comecem a permutar seus léxicos, uma nova estrutura lexical pode se constituir dentro de uma, da outra ou produzir uma nova espécie, distinta de ambas que as gerou. Se e como essas espécies geradoras vão compartilhar o ambiente com a nova espécie depende da *capacidade* de adaptação que cada uma delas vai desenvolver ao longo do curso de suas evoluções a partir de então, no novo nicho estabelecido a partir dali. Somente então, de posse de seu novo léxico, os indivíduos dessa nova espécie, estabelecendo novas representações, são capazes de incorporar novos referentes, avaliar novas teorias que demandem alguma mudança lexical.

Esses argumentos resumem o que este estudo pretende, ao propor uma explicação para o advento dos fulerenos com base no modelo léxico-evolutivo de Kuhn. Ainda que vários pesquisadores tenham feito experimentos semelhantes ao do grupo em Rice, que tenham obtido resultados semelhantes e que tenham até formulado propostas semelhantes à do Buckminsterfulereno, o léxico, dentro da comunidade cognitiva, não foi enriquecido o suficiente. É o que ocorre com espécies biológicas que, quando fortemente isoladas, se

²⁵ Ibidem. P 131.

adaptam a um nicho muito específico e perdem a capacidade de resistir a eventuais mudanças impostas a seu habitat. Na ciência, o isolamento das comunidades de especialistas, que garante a intercomunicação entre seus indivíduos e que fornece a base para a condução de suas pesquisas, pode, por outro lado, blindá-los de tal modo que eles não sejam capazes de avaliar outras teorias fora de sua estrutura lexical.

A ida de Kroto a Rice, um químico espectroscopista, que procurava nas cadeias carbônicas a explicação para raias espectrais oriundas do meio interestelar, a fim de trabalhar com químicos que fundiam silício para compreender a formação de clusters para serem utilizados em semicondutores, pode ter permitido o cruzamento dos léxicos de comunidades ligeiramente distintas, que levou à proposta do modelo para o C_{60} . Não foi o fato de Kroto ser fã de Fuller (ainda que o fato de Kroto já ter montado um domo no passado e ter contribuído para a proposta), mas, sim, o fato de o químico inglês pertencer a um nicho no qual as cadeias de carbono não planares já faziam parte de seu mundo, o que, ao que parece, não era o caso da comunidade ligada à física do estado sólido, especialmente ao estudo de semicondutores.

Mais importante que isso, foi preciso que um determinado número crítico de indivíduos dentro da comunidade estivesse apto a lidar com esses novos referentes. Abaixo dessa massa crítica, dificilmente uma proposta inovadora, uma nova teoria, que insira termos distantes da taxonomia pertencente ao grupo poderia emplacar. No capítulo 1, apresentou-se uma lista de trabalhos que mais se aproximaram da proposta do buckminsterfulereno; todos aqueles pesquisadores faziam conjecturas a respeito do C_{60} a partir de uma boa intuição química, embasadas pelos modelos matemáticos da mecânica quântica disponíveis. Todas as conjecturas levavam à conclusão de que o icosaedro truncado de C_{60} seria uma molécula quimicamente estável, mas nenhum deles, com exceção de Haymet²⁶, conseguiu, de dentro de

²⁶ O artigo de Haymet (HAYMET, A. D. J, Footballene: A Theoretical Prediction for the Stable, Truncated Icosahedral Molecule C_{60} . *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 108, No. 2, PP 319 – 321, 1986), em que ele propõe o nome de futeboleno e sugere a estrutura de icosaedro truncado para o C_{60} foi submetido à publicação ao *Journal of American Chemical Society* em 9 de outubro de 1985, e publicado em janeiro de 1986; o artigo que lançou o

seus respectivos léxicos, produzir uma mudança taxonômica que alcançasse sua comunidade a ponto de habilitá-la a avaliar novas teorias, novos referentes, novos mundos. Foi preciso que a comunidade evoluísse, que o nicho lexical acompanhasse essa evolução, até que, a partir do instante em que uma nova estrutura taxonômica encontrasse uma base firme, ela se estabelecesse. Criadas essas condições, a partir daí, um evento fortuito, uma intuição, uma descoberta acidental pôde, finalmente, promover uma revolução, mas não antes disso. Haymet alcançou essa meta, ao mesmo tempo em que o grupo Smalley, Curl e Kroto. Ali, na fronteira, na transição entre os léxicos, em que os indivíduos estão aptos a produzir novas teorias, se apropriando de novos termos, reacomodando termos antigos na nova estrutura, é o momento em que a evolução do conhecimento mais fica suscetível à aleatoriedade dos fatores sociológicos. Aí então poderíamos buscar explicar por que a comunidade, por meio dos periódicos, da aceitação/rejeição dos pares, ‘preferiu’ o buckminsterfulereno ao futeboleno. Nesse momento, esses critérios sociais, inerentes a qualquer produção humana, ganham força, interferindo decisivamente nos critérios que irão estabelecer os méritos, os créditos, as patentes, as marcas mais evidentes daquela especiação/mutação no processo evolutivo do conhecimento.

O fato de o grupo de Rice ter estabelecido um nome para a molécula reforça a tese de Kuhn, segundo a qual, à medida que o conhecimento avança, a linguagem avança na mesma direção, estabelecendo novos referentes aos quais os novos – ou antigos – termos irão se ligar, além de estabelecer novos critérios para interrelacionar esses termos dentro do novo léxico. Assim que, no lugar de clusters de carbono, surge o buckminsterfulereno (C_{60}), a família de fulerenos (C_{70} , C_{80} , C_{140}), de fulerenos gigantes (C_{780} , C_{860} , C_{960}). Mais que um conjunto especial de moléculas, surgia ali um modelo para um novo estado alotrópico para o carbono, de propriedades estruturais promissoras. O fato de a estrutura ter sido nomeada,

buckminsterfulereno foi submetido em 13 de setembro de 85, e publicado em 14 de novembro. O artigo de Curl, Kroto e Smalley, então ainda no prelo, é citado no artigo de Haymet.

ainda que não apresentada macroscopicamente, caracteriza o que Kuhn defende como a condição para o processo de aquisição de uma nova linguagem:

“Em boa parte do aprendizado da linguagem, esses dois tipos de conhecimento – conhecimento das palavras e conhecimento da natureza – são adquiridos em conjunto; na realidade, não são dois tipos de conhecimento, mas as duas faces da moeda única que uma linguagem fornece. Fazer com que [novos conceitos] fossem parte da ciência exigiu relatos observacionais que somente podiam ser formulados alterando-se a linguagem com a qual a natureza era descrita. Até que essas mudanças ocorressem, a própria linguagem resistiu à invenção e à introdução das novas teorias procuradas.”²⁷

Aqui, Kuhn se refere a dois exemplos que utiliza para explicar seu conceito de léxico (a inserção do vazio e movimento retilíneo infinito na mecânica), mas a ideia se ajusta muito bem à história da invenção do modelo do C₆₀ que foi narrada no capítulo 1. Enquanto a linguagem usualmente utilizada para descrever os clusters não foi alterada, o C₆₀ era só mais uma molécula entre várias estruturas de carbono. Enquanto a linguagem resistia à introdução de novos conceitos dentro da pesquisa de clusters de carbono, os vários pesquisadores citados aqui detectaram, modelaram, batizaram a estrutura. Mas somente quando o C₆₀ mudou de categoria, tornou-se um referente especial dentro das estruturas de carbono, ele foi, finalmente, reconhecido. A justaposição dos icosaedros truncados mudou dentro da taxonomia dos clusters de carbono, e mudanças como essas são fundamentais, segundo Kuhn, em épocas de revolução/especialização:

“As justaposições semelhantes a metáforas que mudam em épocas de revolução científica são, portanto, fundamentais para o processo pelo qual é adquirida a linguagem, seja ela científica ou não. Apenas depois de esse processo de aquisição ou de aprendizagem ter

²⁷ KUHN, Thomas S. *O Caminho desde a Estrutura*. São Paulo: Ed. UNESP, 2003. P 44

passado de um certo ponto é que a prática da ciência pode começar.”²⁸

A especiação científica que a invenção para o modelo do C₆₀ promoveu guarda ainda outro importante paralelo com a evolução biológica das espécies. Uma espécie pode alterar o ambiente de tal maneira que outras espécies, inclusive aquelas que favoreceram as modificações ambientais benéficas à especiação da primeira, venham a se tornar menos adaptadas ao ambiente em questão.

No caso das ciências, essa alteração, que a nova espécie produz no ambiente, se traduz, frequentemente, em um esvaziamento de antigas áreas que originaram novas áreas do conhecimento, por uma série de motivos. No caso dos fulerenos, o modelo previa que essas estruturas, quando descobertas, viriam recheadas de propriedades eletrônicas e estruturais promissoras. O novo campo em consolidação atraiu rapidamente grande número de cientistas, que se voltaram com todos os seus recursos para a investigação da nova estrutura – especialmente, como vimos nos capítulo 1, para a busca de um processo de obtenção de quantidades macroscópicas de fulerenos, a fim de confirmar as previsões teóricas para suas propriedades. Muitos espectroscopistas, que tinham suas atenções voltadas a outros objetivos – o próprio Kroto²⁹, por exemplo, se dedicava à busca de explicação para condições de surgimento de moléculas orgânicas no espaço – migraram para o braço da física do estado sólido que nasceu ali, ligado à pesquisa das propriedades estruturais e eletrônicas de

²⁸ Ibidem.

²⁹ O pesquisador britânico comenta com certa resignação a guinada que a invenção do buckminsterfulereno produziu em sua carreira, em sua autobiografia publicada após ter sido agraciado com o prêmio Nobel, em 1996: “Tenho ouvido alguns cientistas dizerem que os jovens cientistas precisam prêmios como o Prêmio Nobel como um incentivo. Talvez alguns, mas eu não. Eu nunca sonhei em ganhar o Prêmio Nobel – na verdade eu estava muito feliz com meu trabalho científico, antes da descoberta do C₆₀, em 1985. A criação [em laboratório] das primeiras moléculas de carbono- fósforo de duplas ligações e a descoberta das cadeias de carbono no espaço parecia (para mim), como contribuição legal e mesmo que eu não fizesse nada tão significativo [como a proposta do modelo do buckminsterfulereno], eu teria me sentido muito bem-sucedido como um cientista.” Tradução minha. Disponível em http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1996/kroto.html, acesso em 13/05/2011

nanocompostos, um ramo que hoje se encontra muito mais voltado à engenharia de materiais do que propriamente à pesquisa em química e física *puras*.

Outra característica que a especiação biológica guarda em comum com aquela observada quando do advento dos fulerenos se refere ao isolamento que as espécies biológicas sofrem/produzem durante sua evolução. Esse isolamento (que, ao mesmo tempo em que permite a permuta do *pool* genético entre os indivíduos de determinada espécie, contribui para a perpetuação da espécie, reforçando o isolamento e a adaptação a determinado nicho específico até que uma mutação ou cruzamento permita nova especiação), também ocorre nas espécies científicas. Enquanto se encontram isoladas, as comunidades de áreas de conhecimento científico permutam, acumulam e agregam novos termos/conhecimentos dentro dos limites que aquela estrutura taxonômica permite, mas não fora deles. Esse isolamento, que pode reforçar a estrutura genética/lexical da espécie, pode, também, impedir novas interações que resultariam em novos termos, novas descobertas, novas invenções. Sob essa ótica, fica possível entender a descoberta dos fulerenos pelo grupo de Heidelberg/Tucson. Ao contrário da maioria dos grupos que perseguiram a obtenção e separação do composto através de processos químicos, Krätschmer e seus parceiros em Heidelberg o fizeram, com relativa facilidade, por meio de processos físicos. Ao que parece, a vantagem obtida a partir da ampliação do léxico ocorrida quando da união entre Kroto e o grupo de Rice, e que foi decisiva na invenção do buckminsterfulereno, também se revelou fundamental cinco anos depois, quando da descoberta do composto, que se confirmou como a terceira forma alotrópica do carbono.

Fenômeno semelhante ocorreu com Iijima. Ao tomar conhecimento dos trabalhos do grupo de Rice, ele se lembrou de figuras de micrografia que havia obtido para estruturas a partir da vaporização de carbono, em 1980, coincidentemente, por meio de técnica idêntica à do grupo de Heidelberg. Porém, na ocasião, seu léxico limitado não o habilitou a enxergar que

ali havia algo essencialmente novo. Ao ler o artigo seminal do buckminsterfulereno, imediatamente seu léxico foi ampliado – os fulerenos passaram a fazer parte do seu mundo – e ele rapidamente retomou suas pesquisas em vaporização de grafite, de modo a tentar isolar quantidades macroscópicas, ou seja, descobrir o composto. Foi justamente quando, ao promover uma ligeira mudança nos protocolos experimentais para obtenção de fulerenos ele descobriu os nanotubos de carbono.

3.3. A descoberta dos nanotubos de carbono e o advento do grafeno como consolidação da especiação iniciada pelo advento dos fulerenos

Algumas coincidências marcam a descoberta dos nanotubos de carbono por Iijima e a invenção do modelo para os fulerenos pelo grupo de Rice. Ambos já haviam sido observados anteriormente por outros pesquisadores que, apesar disso não são considerados seus descobridores/inventores oficiais. Os dois eventos ocorreram depois que o léxico no interior do ambiente de pesquisa foi ampliado graças a uma permutação de informações a partir de ambientes distintos. No caso de Iijima, enquanto tentava desenvolver um método de obtenção de quantidades macroscópicas de fulerenos, o simples fato de aumentar a distância entre os eletrodos que formavam o arco elétrico usado para vaporizar o grafite permitiu que ele detectasse a presença de estruturas que passaram despercebidas, não somente pelo grupo de Krätschmer, mas também por outros pesquisadores importantes dentro do novo campo. Kroto foi um deles. Em 1988, de volta a sua pesquisa sobre as raias de absorção na poeira interestelar em Sussex, publicou trabalho onde relata o surgimento de *“quase-partículas de cristal único, com forma interna de concha em espiral, de formato aproximadamente*

icosaédrico, cujo subproduto é o surgimento de moléculas de C₆₀.”³⁰ De volta ao seu nicho, ainda que de posse de novo léxico, o autor não se apercebeu de que novas estruturas continuavam esperando para serem nomeadas, incorporadas ao léxico em construção do novo campo em consolidação. Revisitando Kuhn, citado há pouco [28], “*Apenas depois de esse processo de aquisição ou de aprendizagem ter passado de um certo ponto é que a prática da ciência pode começar*”. Acredita-se que Kroto, como todos antes de Iijima, estavam em meio ao processo de aquisição do léxico que ele mesmo ajudou a inaugurar e, portanto, ainda não estava pronto para se apropriar de novos referentes. Assim como o processo evolutivo dá origem a criaturas adaptadas a um nicho ecológico cada vez mais restrito, o pesquisador, condicionado por seu léxico, preso em seu nicho cognitivo, resiste em assimilar novos termos, novos fatos, novas teorias, que não se ajustem a essa estrutura lexical.

O artigo de Iijima traz consigo outro aspecto relevante semelhante ao que ocorreu com o advento dos fulerenos. Até ali, as estruturas que haviam sido observadas, daquilo que hoje se sabe se trataram de nanotubos, eram chamadas simplesmente de fibras de carbono (carbon fibers). Fibras de carbono existem desde que Thomas Edison procurava materiais para os filamentos de suas lâmpadas, ou antes, mas micro tubos, que em seguida se converteram em nanotubos, são, tal como os fulerenos, novas entidades, novos referentes, que pertencem a um novo mundo, um mundo, finalmente, nano. Em termos experimentais, é claro que o surgimento dos nanotubos de carbono é resultado direto do advento dos fulerenos, em 1985. Porém, fica nítido o fato de que essa não era a única condição para que os *nanotubos* fossem descobertos, uma vez que as estruturas foram propostas a partir de experimentos que já eram realizados há quase cinquenta anos. Ainda que a microscopia de Iijima fosse mais precisa, que permitisse, por exemplo, se avaliar com mais exatidão a espessura das paredes do tubo, o

³⁰ KROTO, HAROLD, MCKAY K., “The formation of quasi-icosahedral spiral shell carbon particles” *in Nature*, vol 331, pp. 328-331, 1988.

aparecimento anterior dos fulerenos vai habilitar os cientistas a enxergarem para novos tubos, ainda que estes fossem, a rigor, os mesmos que eram observados desde décadas atrás. A aquisição do léxico *nano* iniciada em 1985, juntamente com os fulerenos, adiciona novos mundos lingüísticos possíveis, antes inacessíveis, onde, agora, existem nanotubos.

Essa abordagem nos permite analisar mais verticalmente o modo como se deu a descoberta, *ipsis facto*, dos nanotubos de carbono. Como vimos no capítulo 2, as primeiras observações dessas estruturas ocorreram ao longo da década de 1950 – a primeira, de 1952, publicada em uma revista de química russa³¹. Além do afastamento do mundo ocidental que os países do bloco soviético experimentavam em função da guerra fria, a língua russa também representava um fator de isolamento para aquele grupo e sua comunidade. Porém, como vimos, inúmeros trabalhos posteriores, produzidos no ocidente e publicados em língua corrente, não tardaram a aparecer e, ainda assim, não produziram *nanotubos*, ou, usufruindo da abordagem kuhniana proposta nesse trabalho, nanotubos não faziam parte da variedade de mundos acessíveis aos léxicos dessas comunidades. Ainda que fora da ótica kuhniana, Monthioux e Kuznetsov nos ajudam a reforçar a tese do isolamento dos nichos proposta por Kuhn:

“...os filamentos de carbono e nanotubos têm sido [*até Iijima, em 91*] investigados por cientistas de materiais, cujo principal objetivo era compreender os mecanismos de crescimento [*de fibras de carbono*]de modo que pudessem **evitar** a sua formação em processamento de carvão e indústria do aço e nos canais de refrigeração de reatores nucleares. [...]Além disso, estes cientistas não eram muitas vezes os leitores dos materiais e revistas de química orientada [...]em que os estudos relacionados foram relatados.³²

³¹ RADUSHKEVICH, L.V., LUKYANOVICH, V., M., “O strukture ugleroda, obrazujucesosja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte” (About the structure of carbon formed by thermal decomposition of carbon monoxide on iron substrate), in *Zurn Fisic Chim*; vol.26, pp.88-95, 1952 (disponível em <http://nanotube.msu.edu/HSS/2006/4/2006-4.pdf>, acesso em 26 de julho de 2011)

³² “One is that carbon filaments and nanotubes have long been investigated by material scientists, whose main goal was to understand the growth mechanisms so that they could prevent their formation in coal and steel industry processing and in the coolant channels of nuclear reactors. Nothing so exciting for fundamental physicists! In addition, these scientists were often not readers of the materials and chemistry oriented journals – such as CARBON - in which the related studies were reported.” MONTHIOUX, MARC & KUZNETSOV,

Nanotubos pois, não existiam para esses grupos. No léxico compartilhado pelas comunidades de físicos de materiais, isoladas em seus respectivos nichos, preocupadas em evitar a formação daquelas fibras, antes da proposta do buckminsterfulereno, o estudo de propriedades eletrônicas e estruturais de fibras de carbono simplesmente não faziam parte de seus horizontes de possibilidades de pesquisas. É no mínimo curioso pensar que, ao longo de pelo menos três décadas (1960 – 1990), fulerenos e nanotubos *frequentaram* laboratórios de pesquisa em todo mundo, incólumes, invisíveis, indetectáveis, em um mundo possível, mas não acessível aos olhos, às mentes, aos léxicos vigentes, ao mundo, enfim.

A descoberta dos nanotubos de parede simples (SWCNT), em 1993, apresenta algumas singularidades importantes, que a distingue dos MWCNT. Além da incrível simultaneidade das publicações por Iijima e Bethune³³, ambos os trabalhos podem ser considerados, de fato inéditos, ainda que uma publicação de 1976³⁴ apresente uma imagem obtida a partir de uma microscopia eletrônica por tunelamento (TEM) que pode se tratar, ainda que seja improvável, de um nanotubo de parede simples. Além disso, ressaltam Monthieux e Kuznetsov, que, embora a figura (3.1) mostre um nanotubo que se assemelha a um SWCNT, não há qualquer menção no trabalho que sugira que a estrutura se tratasse de um nanotubo desse tipo. Porém, os editores de *Carbon* ressaltam que, na verdade, “... *ninguém da comunidade de materiais de carbono na época estava pronto para admitir que os nanotubos*

VLADIMIR L., “Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?”, In: *Carbon*, vol. 44. Março, 2006.

³³ IIJIMA, SUMIO; ICHIHASHI, TOSHINARI, “Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter”, in *Nature* **363**, pp 603-605; BETHUNE, D. S., KIANG, C-H., DE VRIES, M. S., GORMAN, G., SAVOY, R., VAZQUEZ J., BEYERS, R., Cobalt catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls, in *Nature* **363**, pp 605-607. O artigo do grupo japonês foi enviado um mês antes do artigo do grupo da IBM, dirigido por Bethune.

³⁴ OBERLIN A, ENDO M, KOYAMA T, “Filamentous growth of carbon through benzene decomposition”, in *J Cryst Growth*;32, pp. 335-49, 1976, *apud* MONTHIOUX, MARC & KUZNETSOV, VLADIMIR L., “Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?”, In: *Carbon*, vol. 44. Março, 2006.

*formados a partir de uma única folha de grafeno poderia existir. Foi o primeiro nanotubos de carbono de parede dupla nunca antes imaginado? Nós nunca saberemos.*³⁵

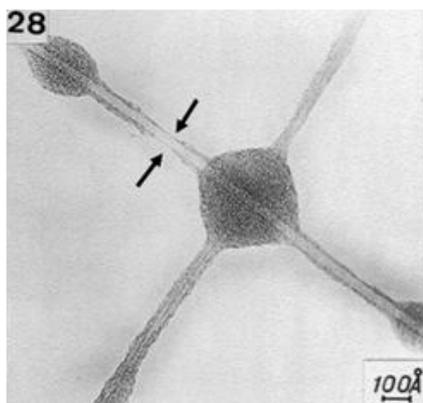


Figura 3.1: imagem obtida a partir de microscopia eletrônica por tunelamento, por Oberlin e Endo, em 1976 onde supostamente se vê (entre as setas) um nanotubo de carbono de parede simples.

O que há de importante nesta pergunta é que ela vale não somente para a comunidade de físicos e químicos ligados à pesquisa em carbono da década de 70, mas também para aqueles da década de 90. Não há registros de que nanotubos de carbono de paredes simples fossem pensados a partir do enrolamento de placas de grafenos. É preciso aqui retroceder a fim de clarear o argumento. Quando Iijima descobriu que nanotubos de carbono – ou, àquela época, microtubos de carbono – cresciam a partir de um dos eletrodos usados para vaporizar grafite e obter fulerenos, nem ele, ou qualquer outro pesquisador ou grupo, descreveu o processo como o arranjo de placas de grafeno. Por quê? Mais uma vez nos apoiamos no conceito de léxico para responder à questão: grafenos simplesmente não existiam. Ainda que fossem as entidades constituintes do grafite, ainda que férmions de Dirac transitassem por eles nos trabalhos de físicos de partículas desde os anos de 1930, ainda que grupos isolados tivessem, de semelhante a Geim e Novoselov, desenvolvido métodos de obtenção de placas de grafite, os grafenos ainda não estavam inseridos no léxico dessa

³⁵ “Indeed, nobody from the carbon material community at that time was ready to admit that nanotubes built up using a rolled single graphene could ever exist. Was it the first double wall carbon nanotube ever imaged? We will never know.” In MONTHIOUX, MARC & KUZNETSOV, VLADIMIR L., “Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?”, in *Carbon*, vol. 44. Março, 2006.

comunidade em formação, a comunidade da nanociência. E a descoberta dos SWCNT reforça a *presença* dessa ausência: ainda que fulerenos e nanotubos de parede única sejam formados por folhas de grafenos dobradas sobre si mesmas, foi preciso que estudos de propriedades dessas estruturas se desenvolvessem, principalmente nos nanotubos, para que, então, passado algum tempo, um grupo finalmente voltasse sua atenção ao tijolo elementar das nanoestruturas e, finalmente, *descobrisse* o grafeno. Creio que aqui não há melhor sentido para a palavra descobrir que o seu sentido literal. O grafeno estava ali todo o tempo, mas encoberto por um tipo de venda, imposta pelo léxico em formação. Penso que o exercício que faço nessa análise é do mesmo tipo que Kuhn descreve como um processo evolutivo não-dirigido. Insistindo na analogia entre a evolução das espécies biológicas e o desenvolvimento científico, ele explica que

“Por um lado, o processo evolutivo dá origem a criaturas cada vez mais adaptadas a um nincho biológico cada vez mais restrito. Por outro, o nicho ao qual estão adaptadas é identificável apenas retrospectivamente, com sua população em seu devido lugar; ele não tem existência independente da comunidade a ele adaptada. O que evolui, portanto, são criaturas e nichos, conjuntamente [...]”³⁶

Olhando para trás, é possível identificar as diversas comunidades de químicos e físicos ligados à pesquisa em carbono, de cientistas de materiais, e ainda, de físicos de partículas, cada qual adaptada a seu nicho, cada qual envolvida em suas pesquisas, permutando entre si seu *pool* gênico – ou seja, seus enunciados – isolados, sem uma comunicação que permitisse algum tipo de reprodução/superposição de seus léxicos.

A evolução cognitiva depende, de modo similar [*à evolução biológica*] da permuta discursiva de enunciados no interior dessa comunidade. Embora as unidades que permutam esses conhecimentos sejam cientistas individuais, compreender o avanço do conhecimento, o resultado de sua prática, depende de vê-los como átomos constitutivos de um todo maior, a comunidade dos praticantes de uma especialidade específica.”³⁷

³⁶ KUHN, Thomas S., O Caminho desde a Estrutura. São Paulo. Editora UNESP, 2006, pp130

³⁷ KUHN, Thomas S., O Caminho desde a Estrutura. São Paulo. Editora UNESP, 2006, pp131.

O advento da invenção dos fulerenos, em 1985; o desenvolvimento do método de obtenção de quantidades macroscópicas do composto em 1990; a observação dos nanotubos em 1991; e a obtenção dos grafenos em 2004, portanto, se apresentam como as etapas mais visíveis nessa evolução, pois permitiram/incrementaram, cada um ao seu modo, como mostrado neste trabalho, um conjunto de permutas discursivas entre comunidades científicas antes confinadas às suas especialidades. Assim, cada um desses eventos se constitui, concomitantemente, como causa e consequência das etapas de consolidação do que hoje podemos chamar de léxico da nanociência.

O desenvolvimento da nanociência produziu reflexos em uma série de campos adjacentes à física do estado sólido, à química do carbono, que seriam, a princípio, os campos diretamente ligados a ela, como a biofísica, a bioquímica, a farmacêutica, a ciência dos materiais e a física de partículas, além de alterar o percurso próprio das pesquisas dentro de seus campos de origem. Uma análise sociológica exaustiva do desenvolvimento desses campos ultrapassa os objetivos deste trabalho, por isso ocorre aqui apenas a citação destes exemplos.

A busca por moléculas orgânicas no espaço foi fortemente esvaziada após a invenção do modelo do buckminsterfulereno. Na química, grande parte dos grupos ligados a espectroscopia que buscavam simular em laboratório as condições para a formação de moléculas orgânicas no espaço passaram a dedicar seus esforços à busca de um método de obtenção de quantidades macroscópicas de fulerenos. Na física do estado sólido, a pesquisa em semicondutores de Arseneto de Gálio foi sendo abandonada à medida que aumentavam as especulações sobre as possibilidades de redução das dimensões e aumento das velocidades de dispositivos semicondutores à base de nanoestruturas, especialmente após a obtenção de nanotubos de carbono por Iijima em 1991. O próprio campo da nanociência, durante sua consolidação, propiciou um tipo de *predatismo* – abusando da analogia com a evolução de

espécies biológicas – em que as pesquisas com fulerenos foram esvaziadas com o surgimento dos nanotubos de carbono e dos grafenos. Essa simbiose é mostrada no gráfico da figura 3.2.

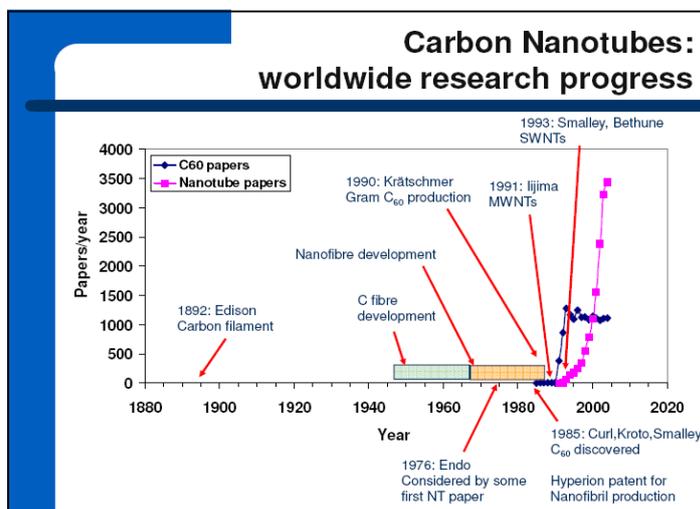


Figura 3.2: gráfico onde se mostra a simbiose entre publicações de nanotubos de carbono e C_{60} . Note que o autor usufrui de diferentes nomes para as mesmas estruturas (exceto para o caso dos filamentos de carbono de Thomas Edison, no sec. XIX): fibras de carbono, nos anos 50; nanofibras, nos anos 70; e, finalmente, nanotubos, nos anos 90. Fonte: KOZIOL, KRZYSZTOF, BOSKOVIC, BOJAN AND YAHYA, NOORHANA, “Synthesis of Carbon Nanostructures by CVD Method” (Book on Carbon and Oxide Nanostructures) in *Adv Struct Mater* 5, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2010.

Observe que, por estes números, o evento que permite o salto que marca definitivamente a invasão da nanotecnologia no mundo acadêmico ocorre entre 1991 (observação dos MWCNT por Iijima) e 1993 (observação dos SWCNT) por Iijima e Bethune. Em 1992, antes de identificar que vinha obtendo nanotubos de carbono de paredes simples, Iijima utilizou pela primeira vez o termo *nano* para identificar os tubos³⁸. Ou seja, ainda que o campo tenha surgido a partir da invenção do buckminsterfulereno, o termo que atualmente o caracteriza só foi forjado durante a constituição do léxico.

Kuhn elenca cinco aspectos relevantes ao entendimento da apropriação de um léxico, entre eles o fato de que “entre os enunciados envolvidos na aprendizagem de um termo desconhecido, alguns também incluem outros termos novos, termos que devem ser adquiridos junto com o primeiro. O processo de aprendizagem, assim, interrelaciona um conjunto de

³⁸ AJAYAN P. M. e IJIMA, SUMIO, “Smallest carbon nanotube”, in *Nature* 358, 23, 1992.

termos novos, conferindo uma estrutura ao léxico que o contém.”³⁹ Assim, ao longo de um percurso que passa justamente pela consolidação de uma taxonomia, os termos vão sendo apreendidos num processo que passa pelo estabelecimento de novas definições, novas teorias, novos referentes, enfim. Parafrazeando o exemplo que Kuhn discute, quando da descoberta do ornitorrinco: o que deveria alguém dizer ao se deparar com um mamífero que põe ovos? Ou o animal será enquadrado numa nova categoria, não prevista, não *inventada* pelo léxico anterior, ou será considerado um mamífero. Porém, se esta for a resposta, então o termo *mamífero* não se refere mais ao que se referia na taxonomia original. Aprendizado semelhante ocorreu quando os clusters da família do C₆₀ se transformaram em *fulerenos*, e quando os grafenos foram isolados em laboratório. Se chamarmos os fulerenos e grafenos de moléculas, então o termo molécula não se aplica mais ao seu referente inicial. Linus Pauling, em 1960, sugeriu a existência do que ele chamou de *molécula gigante*, formada por um plano de grafite de apenas um átomo de espessura (“*O que muito provavelmente não ocorreu a Pauling é que um dia seria possível ter entre mãos tal molécula.*”⁴⁰). Molécula, como a menor entidade de uma substância que preserva suas propriedades originais, descreve bem o arranjo de átomos de substâncias compostas, e até se ajusta a alguns cristais monoatômicos, como o diamante, mas perde o significado quando se refere à estrutura planar isométrica, simétrica, do grafite. Ou perdia. Ao serem isolados, grafenos e fulerenos recuperaram o *status* de moléculas, cada um ao seu modo: os fulerenos deixaram de ser clusters, compostos, cadeias; grafenos, ainda que existissem como moléculas (gigantes ou não), se tornaram acessíveis ao mundo real. Com o advento da nanociência, o status epistêmico de *moléculas* e C₆₀ mudou, de modo que um pesquisador do passado, trazido aos dias atuais, não poderia compreendê-lo.

³⁹ KUHN, Thomas S “*O Caminho desde a Estrutura*”. São Paulo: Ed. UNESP, 2003, p. 88

⁴⁰ PERES, N. M. R.E J. SANTOS, M. B. LOPES DO, “A Molécula Gigante de Linus Pauling Tornada Realidade: O Prémio Nobel da Física de 2010”, in *Noticiário, Boletim da SPQ*, out-set 2010.

Dois exemplos citados nessa dissertação, envolvendo dois protagonistas do surgimento e consolidação da nanociência, mostram como a consolidação de uma nova taxonomia é necessária antes que as descobertas possam acontecer. Em 1980, Iijima tinha imagens que poderiam levá-lo aos fulerenos, enquanto Kroto, em 1988⁴¹, tinha imagens de nanotubos à disposição. A falta de um léxico estruturado, impediu que cada um, a seu tempo, avançasse sobre as estruturas ali presentes. Ainda que ambos estivessem participando da consolidação do léxico da nanociência, ainda faltavam referências das quais, cada um, junto dentro de suas comunidades, pudesse usufruir, para descrever os novos objetos que se apresentavam à sua frente (figura 3.3).



Figura 3.3. À esquerda: clusters de carbono de Iijima, e, 1980, mais tarde *convertidos* em fulerenos. À direita: conchas espirais de Kroto, em 1988, posteriormente se revelou haver nanotubos de carbono.

Sem o modelo do buckminsterfulereno, que viria a ser proposto 5 anos depois, o que Iijima via no centro da figura era, segundo ele, “*uma micrografia eletrônica mostrando uma partícula esférica de carbono grafítico contendo ‘o cluster de carbono C₆₀’*”⁴². Em 1988, ao relatar o que tinha observado, o pesquisador japonês não se arrisca a afirmar que havia visto buckminsterfulereno no centro das conchas de grafite. Analogamente, sem a inserção dos nanotubos de carbono no léxico em formação, e de volta à pesquisa em análise da poeira interestelar, Kroto viu conchas espirais, no que hoje sabemos se tratar de nanotubos de carbono.

⁴¹ KROTO, Harold, MCKAY K., “The formation of quasi-icosahedral spiral shell carbon particles” in *Nature*, vol 331, pp. 328-331, 1988.

⁴² IIJIMA, Sumio, “The 60-Carbon Cluster Has Been Revealed!”, in *J. Phys. Chem.*, vol. 91, pp. 3466-67, 1987.

3.4. O léxico matemático dentro do léxico da nanociência

Entre as muitas influências que o surgimento e o desenvolvimento da nanociência exerceram sobre diversos campos, além dos que a originaram, como a física do estado sólido, a química do carbono, a busca por moléculas orgânicas no espaço, uma área em especial também foi fortemente influenciada pelo surgimento desse novo campo científico: a física teórica, em especial os campos ligados ao estudo e modelamento de sistemas de muitas partículas.

A consolidação da mecânica quântica, nos finais da década de 1920, graças aos trabalhos de Werner Heisenberg e Erwin Schrödinger, resultou na unificação de grande parte da química à física. A partir dali, os sistemas químicos, em nível atômico-molecular, passaram a ser tratados pelas leis da mecânica quântica que contribuíram para a consolidação do modelo atômico atualmente adotado.

Da proposta inicial de Bohr, em 1911, que contemplava praticamente o átomo de hidrogênio, até a eletrodinâmica quântica, o tratamento para o átomo de hidrogênio leva a resultados cada vez mais precisos, e, além disso, permite, com o uso de algumas aproximações, o tratamento com resultados satisfatórios para átomos multieletrônicos. Este resultado advém do fato de que a maioria dos elétrons de átomos multieletrônicos se agrupa com outros elétrons, formando camadas simétricas e inertes, não precisando, assim, serem tratados explicitamente. Os demais elétrons, fora dessas camadas, exigem um tratamento detalhado, que é feito a partir de aproximações sucessivas. Para apenas uma partícula, como o elétron do átomo de hidrogênio, a equação de Schrödinger independente do tempo assume a seguinte forma:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - k \frac{e^2}{|\vec{r}|} \right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}).$$

Do lado esquerdo da igualdade, o primeiro termo descreve a energia cinética do elétron, enquanto o segundo representa a interação eletrostática que ele sofre do núcleo. Quando vamos realizar o mesmo tratamento para o átomo de hélio, o segundo elemento da tabela periódica, que conta apenas com dois elétrons, a equação se torna significativamente mais complexa, uma vez que, além das interações de cada elétron com o núcleo, surgem as interações eletrostáticas dos elétrons entre si. Com isso, a equação de Schrödinger independente do tempo se transforma em:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - 2k \frac{e^2}{|r_1|} - 2k \frac{e^2}{|r_2|} + k \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} \right] \Psi(r_1, r_2) = E \Psi(r_1, r_2).$$

Essa equação não apresenta solução analítica, apesar de sua solução numérica ser bastante precisa. À medida que avançamos na tabela periódica, o número de termos na equação aumenta, e número de variáveis aumenta exponencialmente. Porém, a sua solução tem um custo computacional elevado para átomos de muitos elétrons. É necessário um número de iterações elevadíssimo, até que a solução numérica apresente um resultado satisfatório. Ainda que muito custosos computacionalmente, esses cálculos, conhecidos como ‘Cálculos de Primeiros Princípios’, foram sendo sistematicamente aperfeiçoados, por meio de sucessivas aproximações, utilizadas para descrever com precisão satisfatória o comportamento de sistemas de poucas partículas. Esses cálculos, por exemplo, eram satisfatoriamente empregados por pesquisadores ligados à química quântica, que os utilizavam para descrever o comportamento de elétrons em estruturas cristalinas.

Alternativamente, as interações entre as partículas podem ser descritas com a introdução de parâmetros empíricos. Temos assim os chamados métodos semi-empíricos. Um exemplo é o conhecido método de Hückel para o orbital molecular, proposto por Erich Hückel em 1930, que é uma forma relativamente simples de descrever como os orbitais atômicos se combinam em moléculas para a determinação das energias desses orbitais e,

consequentemente, para se determinar a estabilidade da molécula. Esse esquema foi utilizado por Klein e colaboradores, para confirmar a estabilidade do buckminsterfulereno, em 1986⁴³.

Em 1964, uma proposta simples, mas elegante, foi elaborada por Walter Kohn: ao invés de tratar sistemas de partículas a partir das posições e interações eletrostáticas (potenciais eletrostáticos) dos elétrons, ele sugeriu que a descrição do sistema fosse feita em função da densidade de carga ρ . Em termos dessa quantidade, as interações entre as partículas são descritas de acordo com o funcional abaixo:

$$v_{KS}[\rho](\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + v_{Hartree}[\rho](\vec{r}) + v_{xc}[\rho](\vec{r}).$$

O primeiro termo está relacionado com o potencial criado pelos núcleos atômicos; o segundo leva em consideração as interações entre os elétrons; o último termo representa o potencial produzido por todas as interações não triviais entre as partículas do sistema. Esse é justamente o termo a ser adequadamente aproximado.

A teoria, que ficou conhecida como DFT (de Teoria do Funcional da Densidade em inglês), representou enorme avanço em termos de simplificação de cálculos para a descrição de sistemas de muitas partículas. A aproximação para o último termo, conhecida como Aproximação da Densidade Local (LDA, em inglês), fornece resultados tão bons quanto outros métodos de primeiros princípios, como a teoria Hartree-Fock, mas com um custo computacional muito menor.

Desde então, e paralelamente a tudo isso, a capacidade de processamento e velocidade dos computadores têm aumentado exponencialmente. Computadores mais velozes permitem cálculos mais rápidos, e isso implica diretamente o aumento da capacidade de se determinar o estado energético e, consequentemente, as propriedades eletrônicas de sistemas de muitas partículas. Fullerenos gigantes e nanotubos de carbono eram, justamente, partículas

⁴³ KLEIN, D. J., SCHMALZ, T. G., HITE G. E., e SEITZ, W. A., “Resonance in C₆₀ Buckminsterfullerene” in *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 1301-1302, 1986.

que demandavam técnicas matemáticas que permitissem a descrição de seus estados energéticos e a avaliação de suas propriedades, tornadas possíveis graças à DFT (por exemplo, cálculos com DFT são excepcionais para se descrever propriedades eletrônicas e estruturais de nanotubos de carbono). Assim, o que se observou juntamente com a consolidação da nanociência foi um impulso, sob demanda, nas pesquisas em otimização de métodos teóricos de descrição de sistemas de muitas partículas. A incorporação do léxico matemático, representado pela DFT e suas demais aproximações, quase três décadas após sua formulação, representou para ambos os campos, numa espécie de *mutualismo*, vantagens⁴⁴ em termos evolutivos dentro e fora de seus próprios campos, fortalecendo-os, empurrando-os rumo a outros mundos, ainda que possíveis, inimagináveis.

Considerações finais

Termino aqui a análise proposta para este trabalho. Com base na analogia que Thomas Kuhn estabelece em seus últimos escritos, principalmente a partir da década de 1980, entre a evolução biológica e o desenvolvimento científico, aliado ao conceito de léxico, procurou-se estabelecer um quadro conceitual para explicar como se deu o surgimento e o desenvolvimento da nanociência, a priori, a partir da invenção de um modelo para fulerenos, em 1985. A consolidação deste campo, marcada pela descoberta das estruturas em 1990, pela observação de nanotubos em 1991 e o desenvolvimento de uma técnica para obtenção de grafenos, em 2004, representam os marcos que permitiram avaliar como se deu a consolidação do léxico da nanociência, partir das permutações de entre campos outrora

⁴⁴ Pelo desenvolvimento da DFT e da LDA, Walter Kohn e John Pople foram agraciados com o prêmio Nobel de matemática, em 1998, somente após o início da consolidação da nanociência, ou seja, somente após a teoria se tornar, ainda que dentro de outro nicho, relevante.

distintos e que, ao longo desse percurso, foram se consolidando em torno das estruturas recém-reveladas.

Enquanto isso, novas ferramentas matemáticas, adaptadas de antigas técnicas baseadas nos modelos para sistemas de muitas partículas da mecânica quântica, foram desenvolvidas, impulsionadas por um aperfeiçoamento de ferramentas computacionais que permitem o cálculo de equações de grande número de variáveis em tempos relativamente curtos. Isso representou mais um fator de consolidação do campo, dentro e, ao mesmo tempo, paralelamente, do desenvolvimento da física do estado sólido e da química do carbono.

A nanociência se tornou um dos campos científicos mais importantes e influentes da atualidade, com desdobramentos em áreas diversas, como as áreas de tecnologia e ciência dos materiais, a bioquímica molecular, a indústria farmacêutica e de cosméticos. Enquanto olhamos para trás e tentamos, retroativamente, compreender a evolução deste campo, aguardamos para ver para onde essa onda nano nos levará.

Conclusão

Atualmente, a nanociência é um campo de grande influência em diversas áreas da física, da química, da engenharia dos materiais e da bioquímica molecular. Esse campo foi inaugurado com a proposta de um modelo teórico para o buckminsterfulereno, ou simplesmente C_{60} , uma molécula formada por 60 átomos de carbono, em 1985.

Este trabalho procurou analisar a história do surgimento da nanociência, a partir do advento do buckminsterfulereno, narrando como se deram os trabalhos que culminaram com a proposta do modelo, das tentativas de obtenção de quantidades significativas do composto até a confirmação do modelo, quando um método de obtenção finalmente permitiu que as propriedades do composto, e de outras moléculas da mesma família, chamadas simplesmente de fulerenos, fossem finalmente investigadas. Em seguida foram apresentados os principais fatos que cercam a descoberta dos nanotubos de carbono, compostos cilíndricos de carbono muito longos em relação a seu diâmetro, descobertos em 1991. Finalmente, descrevemos as principais etapas que levaram a um método simples de obtenção de grafenos, entidades até então avaliadas apenas no plano teórico.

A história dessa descoberta foi aqui analisada a partir de duas categorias kuhnianas: o conceito de léxico, desenvolvido pelo autor norte-americano a partir dos primeiros anos da década de 1980, e a analogia que o autor estabelece entre o desenvolvimento científico e a evolução das espécies biológicas, que já se encontrava presente em sua obra seminal, de 1962, mas que o autor só volta a investir cerca de 30 anos depois, ao tentar consolidar num modelo único, nunca finalizado, suas teorias para explicar o desenvolvimento científico.

Sob a ótica dessas categorias, a nanociência foi apresentada como uma especiação a partir da física do estado sólido, possibilitada por uma sequência de aquisições de novos

termos e novos referentes, consolidando uma nova taxonomia, resultado das permutas discursivas ocorridas durante a constituição do campo.

Daqui decorrem algumas questões que se descortinam para futuras pesquisas.

A primeira delas diz respeito a uma análise mais aprofundada do desenvolvimento do campo sob o viés sociológico. Erros e acertos, influências políticas e sociais, critérios de distribuição de verbas dos diversos países envolvidos nas pesquisas do campo, a participação das grandes corporações, a influência dos periódicos são aspectos não aprofundados, principalmente pela opção em desenvolver uma história das ideias durante o surgimento e a consolidação da nanociência, nos moldes da história intelectual que Kuhn desenvolve em seus exemplos, desde *A Estrutura* até *O Caminho*.

A segunda questão, em aberto, é de caráter filosófico, e diz respeito ao *status* de verdade que as nanoestruturas devem assumir, quando analisadas sob a ótica das categorias aqui desenvolvidas. Esse é um ponto que, por meio das ferramentas metodológicas escolhidas (e nem as do próprio Kuhn) não é possível esgotar. Em 1990, ao finalizar a reflexão em que analisa o modo como as comunidades se apoderam e permutam seus léxicos, o filósofo norte-americano encontra uma solução que pode ser vista como provisória, deixando em aberto a questão que o perseguiu ao longo de toda a sua trajetória: a incomensurabilidade.

“Já deve estar claro, por agora, que a posição que estou desenvolvendo é um tipo de kantismo pós-darwiniano. Como as categorias kantianas, o léxico fornece as condições da experiência possível. Mas as categorias lexicais, ao contrário de suas predecessoras kantianas, podem mudar e mudam, tanto com o passar do tempo quanto com a passagem de uma comunidade a outra. É claro nenhuma dessas mudanças jamais é vasta [...]. Pequenas mudanças, contudo, podem ter efeitos de grande escala [...]. É óbvio que, subjacente a todos esses processos de diferenciação e mudança, precisa haver algo permanente, fixo e estável. Porém, como a *Ding an sich* (coisa em si) de Kant, esse algo é inefável, indescritível, não analisável.”⁴⁵

⁴⁵ KUHN, Thomas S. “*O Caminho desde a Estrutura*”. São Paulo: Ed. UNESP, 2003, pp. 131-132.

Kuhn encerra seu argumento, desqualificando qualquer tentativa de se estabelecer o *status* de verdadeiro ou falso aos modos de estar-no-mundo que os diversos léxicos podem oferecer, deixando essa discussão em aberto, pois ele nunca conseguiu terminá-la.

Referências Bibliográficas

25 years of C60, editorial nature nanotechnology, VOL 5, OCTOBER 2010, disponível em www.nature.com/naturenanotechnology, acesso em 06/05/2011.

ALDERSEY-WILLIAMS, H., *The most beautiful molecule – an adventure in chemistry*. Londres. Aurum Press, 1994.

ALVES, Oswaldo. L., “A Nanotecnologia Cumprindo suas Promessas”, in http://lges.iqm.unicamp.br/images/pontos_vista_artigo_divulgacao_33_1_nanotecnologia_promessas.pdf, acesso em 25 de julho de 2011.

BASSALO, José.M.F., “A Crônica da Física do Estado Sólido I: do tubo de Geissler às Válvulas a Vácuo”, in *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol 15, 1993.

BASSALO, José.M.F., “A Crônica da Física do Estado Sólido II: Teoria dos Metais”, in *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol 15, 1993.

BASSALO, José.M.F., “A Crônica da Física do Estado Sólido III: Teoria de Bandas”, in *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol 16, 1994.

BETHUNE, D. S., KIANG, C-H., DE VRIES, M. S., GORMAN, G., SAVOY, R., VAZQUEZ J., BEYERS, R., “Cobalt catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls” in http://www.almaden.ibm.com/st/past_projects/nanotubes/?page1 (acesso em 24 de junho de 2011)

CONDÉ, Mauro L. L., “Paradigma versus Estilo de Pensamento na História da Ciência”. In: FIGUEIREDO, Betânia G. & CONDÉ, Mauro .L .L (organizadores), *Ciência, História e Teoria*. Belo Horizonte. Argumentum, 2005.

CONDÉ, Mauro .L .L, “O Círculo de Viena e o Empirismo Lógico”. *Cadernos de Filosofia e Ciências Humanas*. Belo Horizonte, vol. 5, 1995.

CONDÉ, Mauro .L .L. . "Stefano Gattei's Thomas Kuhn's Linguistic Turn and the Legacy of Logical Empiricism". *Philosophy of the Social Sciences*, 42 (1) March, 2012. No prelo.

DRESSELHAUS, M.S, DRESSELHAUS, G. & EKLUND, P.C., *Science of fullerenes and Carbon Nanotubes*. San Diego. Academic Press, 1996.

DRESSELHAUS, M.S, DRESSELHAUS, G. "Intercalation compounds of graphite, in *Advances in Physics*, vol. 30, no2, pp. 140-326, 1981.

DRESSELHAUS, M. S., ARAUJO, P. T., "The 2010 Nobel Prize in Physics for Graphene: Some Perspectives", in *AcNano*, VOL. 4, NO. 11, pp. 6297–6302, 2010.

EDMONDSON, Amy C., *A Fuller Explanation, The Synergetic energy of Buckminster Fuller*. Emergent World, Pueblo, Colorado (EUA). 1997.

EISBERG, Robert e RESNICK, Robert, *Física Quântica – Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*. Tradução de Paulo Costa Ribeiro, Enio Frota da Silveira e Marta Feijó Barroso. Rio de Janeiro. Campus, 1988.

FERNANDES, Maria F. M., *Um panorama da nanotecnologia no Brasil (e seus macrodesafios)*: Rio de Janeiro:UFRJ/ HCTE, 2007. (Dissertação).

FLECK, Lidwik, *La genesis y el desarrollo de um hecho científico*. Madrid. Alianza Editorial, 1986.

GIOVANNI, Finoto C.; KLEBER, Thiago O.: "Aromaticidade, evolução histórica do conceito e critérios quantitativos", in *Quim. Nova*, vol 32, pp. 1871-84,2009.

HERBST, Marcelo H.; MACEDO, MARIA I. F.; ROCCO, ANA M., "Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar" in *Quim. Nova*, Vol. 27, No. 6, 986-992, 2004.

HORWICH, Paul.. *World changes: Thomas Kuhn and the Nature of Science*. Cambridge: The MIT Press. 1993

HOYNINGUEN-HUENE, Paul, *Reconstructing Scientific Revolutions – Thomas Kuhn's Philosophy of Science*. Chicago. The university of Chicago Press, 1993.

KOYRÉ, Alexandre, *Do mundo fechado ao universo infinito*. Rio de Janeiro, Ed Forense Universitária, 2006.

KOYRÉ, Alenxandre. *Estudos de história do pensamento científico*. Rio de Janeiro, Ed. Forense Universitária, 1991.

KUHN, Thomas S., “Foreword”. In: FLECK, Ludwik, *Genesis and development of a scientific fact*. Trad. Fred Bradley e Thaddeus J. Trenn. Editado por Thaddeus J. Trenn e Robert K. Merton. Prefácio de Thomas S. Kuhn. Chicago: The University of Chicago Press, 1979.

KUHN, Thomas S., *A Estrutura das Revoluções Científicas*. São Paulo. Perspectiva, 2006.

KUHN, Thomas S., *A tensão essencial*. Edições 70, Lisboa, 1989.

KUHN, Thomas S., *A revolução copernicana*. Edições 70, Lisboa, 2002.

KUHN, Thomas S., *O Caminho desde a Estrutura*. São Paulo. Editora UNESP, 2006.

LAKATOS, I. ; MUSGRAVE, A. (Org.) *A Crítica e o Desenvolvimento do Conhecimento*. São Paulo: Cultrix: Ed. da Universidade de São Paulo, 1979.

MAIA, CARLOS ALVAREZ, “Por uma história das ciências efetivamente histórica. O combate por uma história sociológica”, in *Revista Brasileira de História da Ciência*, vol. 7, 1992.

PARREIRAS, Márcia M. M., *Ludwik Fleck e a historiografia da ciência - diagnóstico de um estilo de pensamento segundo as Ciências da Vida* (Dissertação). Faculdade de Filosofia e Ciências Humanas da UFMG, 2006.

MARQUES, Miguel A. L. e BOTTI, Silvana “O que é e para que serve a Teoria dos funcionais de densidade?” in *Gazeta de física, Universidade Nacional de Coimbra*, disponível em http://nautilus.fis.uc.pt/gazeta/revistas/29_4/vol29_4_Art02.pdf, acesso em 23 de julho de 2011

MATOS, Matheus J. S., *Estudo das interações de van der waals no contexto da teoria do funcional da densidade e aplicações em nanoestruturas* (Dissertação). Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.

MAZZONI, Mário S. C., *Propriedades eletrônicas e estruturais de nanotubos de carbono* (tese de doutorado). Universidade Federal de Minas Gerais, 1999.

MONTHIOUX, Marc & KUZNETSOV, Vladimir L., “Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?”, in: *Carbon*, vol. 44. Março, 2006.

OLIVEIRA, Bernardo J. & CONDÉ, Mauro L. L., “Thomas Kuhn e a nova historiografia da ciência”, in: *Ensaio – Pesquisa em Educação em Ciências*. Vol.4, nº2, dezembro 2002.

OLIVEIRA, Bernardo J.. “Historiografia da Ciência e a Revolução Científica” in: *Francis Bacon e a fundamentação da ciência como tecnologia*. Belo Horizonte: Editora da UFMG, 2002.

PARTEE, Barbara H., “Possible Worlds in Model-Theoretic Semantics: A Linguistic Perspective”, in GRUYTER, Walter, *Possible Worlds in Humanities, Arts and Sciences: Proceedings of Nobel Symposium*, 65a edição. S. Allén, Berlin, 1989.

PIMENTA, Marcos A., *Instituto de nanociências – projeto*, disponível em <http://www.fisica.ufmg.br/docs/nanoci/nanociencias.pdf>, acessado em 30/04/2011

PRIMO, Gabriel A. L., “A linguagem dos mundos possíveis”, in *Filogenese* Vol. 2, pp. 62-71, 2009.

ROCHA-FILHO, Romeu C. “Os fullerenos e sua espantosa geometria molecular”, disponível em <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc04/atual.pdf>, acessado em 12 de outubro de 2010).

SANTOS, Leandro J., ROCHA, Guilherme P., ALVES, Rosemeire, BRONDI, Freitas R. P., “Fullereno[C60]: Química E Aplicações”, in *Revista Química Nova*, Vol. 33, pp. 680-693, 2010.

SCHUMMER, Joaquim E BAIRD, Davis: *Nanotechnology challenges: implications for philosophy, ethics and society*. Library of Congress Cataloging-in-Publication. Danvers, MA, USA. 2006.

SILVA, Francismary A., *Historiografia da Revolução Científica: Alexandre Koyré, Thomas Kuhn e Steven Shapin* (dissertação). Faculdade de Filosofia e Ciências Humanas da UFMG; 2010.

TAUBES, Gary, “The Disputed Birth of Buckyballs”, in *Science*, vol 253, pp 1476-1479, 1991.

Fontes consultadas

ALDERSEY-WILLIAMS, Hugh, *The most beautiful molecule – an adventure in chemistry*. Londres. Aurum Press, 1994.

AVERY, L. W., BROTON, L. W., MACLEOD, J. M., OKA, T., KROTO, H. W.: “Evidences For Weak Maser Action In Interstellar Cyanodiacetilene”, in *Astrophysics Journal*, 163, L35, 1976.

AJAYAN P. M. e IJIMA, SUMIO, “Smallest carbon nanotube”, in *Nature* 358, 23, 1992.

BOCHVAR, D. A., GAL’PERN, E. G., in *Dokl. Akad. Nauk, SSSR*, vol 209, p. 610, 1973; (English translation; *Proc. Acad. Sci., USSR*, vol 209, p. 239, 1973) *apud* MONTHIOUX, MARC & KUZNETSOV, VLADIMIR L., “Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?”, in *Carbon*, vol. 44, 2006.

CURL, Robert F., “Dawn of the fullerenes: experiment and conjecture”, in *Reviews of Modern Physics*, vol. 69, Nº 3, 1997.

DOUGLAS, A.E., “Origin of the diffuse interstellar lines”, in *Nature*, 269, pp. 130, 132, 1977.

ENDO, M., KOYAMA, T., “Piezoresistance effect in vapor-grown carbon fibers” in *Electrical Engineering Japan*, Volume 100, pp. 9–18, 1980.

FEYNMAN, Richard P., “Há mais espaços lá embaixo – um convite para penetrar em um novo campo da física”, in *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 1, número 1, pág. 60, 1992.

GORDON, W., SEMENOFF, “Condensed-Matter Simulation of a Three-Dimensional Anomaly”, in *Physics Review Letters*, volume 55, pp. 2449-2452, 1984.

HAYMET, A. D. J., "Footballene: A Theoretical Prediction for the Stable, Truncated Icosahedral Molecule C₆₀" in *J. Am. Chem. Soc.*, pp. 319 – 321, 1986.

HOHENBERG, P. e KOHN, W. "Inhomogeneous Electron Gas" in *Phys. Rev.* 136, pp. 864–871, 1964.

IJIMA, Sumio, "Helical microtubules of graphitic carbon", in *Nature*, vol. 354, Novembre, 1991.

IJIMA, Sumio, "The 60-Carbon Cluster Has Been Revealed!", in *J. Phys. Chem.*, vol. 91, pp. 3466-67, 1987.

IJIMA, Sumio, "Direct observation of the tetrahedral bonding in graphitized carbon black by high resolution electron microscopy", in *J. Cryst. Growth*, 50, 675-683, 1980 *apud*

IJIMA, Sumio, "The 60-Carbon Cluster Has Been Revealed!", in *J. Phys. Chem.*, vol. 91, pp. 3466-67, 1987.

IJIMA, Sumio; ICHIHASHI, Toshinari, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter", in *Nature* 363: 604, 1993.

KLEIN, D. J., SCHMALZ, T. G., HITE G. E., e SEITZ, W. A., "Resonance in C₆₀ Buckminsterfullerene" in *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 1301-1302, 1986.

KONH, Walter e Sham , L. J., "Self-Consistent Equations Including Exchange and correlation Effects" in *Phys. Rev.* 140, pp. 1133–1138, 1965.

KRÄTSCHMER, W., FOSTIROPOULOS, K., HUFFMAN, D. R., "Search for the UV and IR spectra of C₆₀ in laboratory-produced carbon dust", in E. Bussoletti, A. a. Vittone, *Dusty Objects in the Universe By Osservatorio Astronomico Di Capodimonte*, 1990)

KRÄTSCHMER, W., FOSTIROPOULOS, K., HUFFMAN, D. R., "The infrared and ultraviolet absorption spectra of laboratory-produced carbon dust: evidence for the presence of the C₆₀ molecule" in *Chemical Physics Letters*, vol 170, pp. 167-170, 1990.

KRÄTSCHMER, W., LAMB, LOWELL D., FOSTIROPOULOS, K. & HUFFMAN, DONALD R., “Solid C60: a new form of carbon” in *Nature* 347, 354-358, 1990.

KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E., C60: Buckminsterfullerene, in *Nature*, pp., 318, 162, 1985.

KROTO, Harold, “Art and Science: Geodesy in Materials Science”, in *Acta Chimica Slovenica*, vol 57, p. 614, 2010.

KROTO, Harold, “C60: Buckminsterfullere, the Celestial Sphere that Fell to Earth”, in *Angewandte Chemie* (International Edition in English), vol 31, pp. 111-129, 1992.

KROTO, Harold, MCKAY K., “The formation of quasi-icosahedral spiral shell carbon particles” in *Nature*, vol 331, pp. 328-331, 1988.

KROTO, Harold, “Symmetry, space, stars and C60”, in *Reviews of Modern Physics*, vol. 69, 1997.

KROTO, Harold, “What’s in a name?”, In *Nature* (Correspondence), vol 332, 1986.

JONES, D. E. H., *New Scientist*, vol 32, p. 245, 1966, *apud* KROTO, HAROLD, “C60: Buckminsterfullere, the Celestial Sphere that Fell to Earth”, in *Angewandte Chemie* (International Edition in English), vol 31, pp 111-129, 1992.

KOZIOL, Krrzysztof, BOSKOVIC, Bojan AND YAHYA, Noorhana, “Synthesis of Carbon Nanostructures by CVD Method” (Book on Carbon and Oxide Nanostructures) in *Adv Struct Mater* 5, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2010.

L. J. E. Hofer, E. Sterling, J. T. McCartney, “Structure of Carbon Deposited from Carbon Monoxide on Iron, Cobalt and Nickel”, in *J. Phys. Chem.*, 1955, 59 (11), pp 1153–1155.

L. W. AVERY, L. W. BROTON, J. M. MACLEOD, T. OKA, H. W. KROTO, *Astrophysics Journal*. 1976, 163, L35.

MONTHIOUX, Marc & KUZNETSOV, Vladimir L., “Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?”, in *Carbon*, vol. 44, 2006.

NOVOSELOV, K. S., GEIM, A. K., MOROZOV, S.V., JIANG, D., KATSNELSON, M. I., GRIGORIEVA, I.V., DUBONOS, S.V., FIRSOV, E. A., “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films” in *Science*, 306, pp. 666-669 2004.

NOVOSELOV, K. S., GEIM, A. K., MOROZOV, S.V., JIANG, D., KATSNELSON, M. I., GRIGORIEVA, I.V., DUBONOS, S.V., FIRSOV, E. A., “Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in Graphene”, in *Nature* 438, 197-200, 2005.

NYE, M. J., Working tools for theoretical chemistry: Polanyi, Eyring, and debates over the “semiempirical method” in *Journal of Computational Chemistry*, Special Issue: “90 Years of Chemical Bonding” [Volume 28, Issue 1](#), pages 98–108, 15 January 2007.

OBERLIN A, ENDO M, KOYAMA T, “Filamentous growth of carbon through benzene decomposition”, in *J Cryst Growth*;32, pp. 335-49, 1976, *apud* MONTHIOUX, MARC & KUZNETSOV, VLADIMIR L., “Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?”, In: *Carbon*, vol. 44. Março, 2006.

PERES, N. M. R.E J. SANTOS, M. B. L., “A Molécula Gigante de Linus Pauling Tornada Realidade: O Prémio Nobel da Física de 2010”, in *Noticiário, Boletim da SPQ*, out-set 2010, disponível em http://www.spq.pt/boletim/docs/boletimSPQ_119_015_03.pdf, acesso em 12/07/2011.

PAQUETE, L. A., BALOGH, D. W., USHA, R., KOUNTZ, D., CHRISTOPH, G. G, “Crystal and Molecular Structure of a Pentagonal Dodecahedrane”, in *Science*, vol 211. pp 575-576, 1981.

QUINE, Willard V. O., *Word and Object*. MIT Press, 1960

RADUSHKEVICH, L.V., LUKYANOVICH, V., M., “O strukture ugleroda, obrazujucesgja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte” (About the structure of carbon formed by thermal decomposition of carbon monoxide on iron substrate), in *Zurn Fistic Chim*; vol.26, pp.88-95, 1952 (disponível em <http://nanotube.msu.edu/HSS/2006/4/2006-4.pdf>, acesso em 26 de julho de 2011)

ROHLFING, E.A., COX, D.M. & KALDOR A., “Production and characterization of supersonic carbon cluster beams”, in: *J. Chem. Phys*, Outubro, 1984.

SEMENOFF, Gordon W., “Condensed-Matter Simulation of a Three-Dimensional Anomaly”, in *Physics Review Letters*, volume 55, pp. 2449-2452, 1984.

SILVA , E. Z., NOVAES, Frederico D., SILVA, Antônio J. R., FAZZIO, A., “Theoretical study of the formation, evolution, and breaking of gold nanowires”, in *Physical Review B* vol 69, pp 1-11, 2004.

SMALLEY, Richard E., “Discovering the fullerenes”, in *Reviews of Modern Physics*, vol. 69, 1997.

SMALLEY, Richard E., “Great Balls of Carbon – The Story of Buckminsterfullerene”, in *Sciences*, Vol. 31 pp. 22- 29, 1991.

TAUBES, Gary, “The Disputed Birth of Buckyballs”, in *Science*, vol 253, pp 1476-1479, 1991.

TUTT, L. W.; KROST, A., “Optical limiting performance of C60 and C70 solutions”, in *Nature*, pp. 356, 225, 1992.

Y. LIU, S.C. O'BRIEN, Q. ZHANG, J.R. HEATH, F.K. TITTEL, R.F. CURL, H.W. KROTO, R.E. SMALLEY, “Negative carbon cluster ion beams: New evidence for the special nature of C60”, in *Chemical Physics Letters* Volume 126, pp.215-217,1986.

Sítios consultados

- http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1996/curl.html (Auto biografia de Robert Curl)
- http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1996/smalley.html (Auto biografia de Richard Smalley)
- http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1996/kroto.html (Auto biografia de Harold Kroto)
- <http://www.cchem.berkeley.edu/pitzer/pitzerbio.html> (Biografia de Kenneth Pitzer)
- <http://www.sandia.gov/NINE/bios.html> (mini-biografia de Andrew Kaldor)
- <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html> (There's Plenty of Room at the Bottom: *An Invitation to Enter a New Field of Physics, Richard P. Feynman*)
- <http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano19.htm> (Há mais espaços lá embaixo Um convite para penetrar em um novo campo da física, *Richard P. Feynman*)
- <http://nanotube.msu.edu/HSS/2006/4/2006-4.pdf> (Artigo com primeiras imagens de nanotubos de paredes múltiplas: *Zurn Físic Chim*; vol.26, pp.88-95, 1952)
- http://www.spq.pt/boletim/docs/boletimSPQ_119_015_03.pdf (A Molécula Gigante de Linus Pauling Tornada Realidade: O Prémio Nobel da Física de 2010)
- <http://www.bfi.org/about-bucky> (Buckminster Fuller Institute)
- <http://www.bfi.org/about-bucky/resources/everything-i-know> (transcrição de palestras, obras on line e outros materiais sobre o arquiteto Buckminster Fuller)
- <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc04/atual.pdf> (Demonstração do teorema de Euler para o icosaedro truncado de 60 vértices)
- www.nanowerk.com/news/newsid=16058.php (sítio norte-americano de divulgação e incentivo a negócios e pesquisas em nanociência e nanotecnologia)

<http://www.nec.co.jp/press/en/0711/2301.html> (sítio da NEC, empresa japonesa de telecomunicações):

<http://improbable.com/ig/> ‘Prêmio’IgNobel

http://lges.iqm.unicamp.br/images/pontos_vista_artigo_divulgacao_33_1_nanotecnologia_promessas.pdf “A Nanotecnologia Cumprindo suas Promessas”:

<http://www.nature.com/nnano/index.html> Seção do periódico *Nature* exclusivamente dedicado a nanociência e nanotecnologia

<http://www.fisica.ufc.br/redenano> Portal da Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos (CNPQ/Brasil)

[www.fisica.ufc.br/reportagens/nanotecnologia/nano01.htm](http://www.fisica.ufc.br/redenano/reportagens/nanotecnologia/nano01.htm)