

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**INVESTIGAÇÃO DA ESTRUTURA DE C-DOTS POR  
SIMULAÇÕES DE DINÂMICA MOLECULAR**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Deise Beatriz Froelich

**Porto Alegre**

**2018**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**INVESTIGAÇÃO DA ESTRUTURA DE C-DOTS POR  
SIMULAÇÕES DE DINÂMICA MOLECULAR  
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

Deise Beatriz Froelich

Dissertação de mestrado apresentada como  
requisito parcial para obtenção do título de Mestre  
em Engenharia Química

Área de concentração: Engenharia de Sistemas:  
Projeto, Simulação, Controle e Otimização.

Orientador: Prof. Dr. André Rodrigues Muniz

**Porto Alegre**

**2018**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a dissertação “Investigação da Estrutura de C-dots por Simulações de Dinâmica Molecular”, elaborada por Deise Beatriz Froelich como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

---

Prof. Dr. Rafael de Pelegrini Soares (DEQUI/UFRGS)

---

Prof. Dr. Ricardo Paupitz Barbosa dos Santos (IGCE/UNESP-RC)

---

Prof. Dra. Luciane Ferreira Trierweiler (DEQUI/UFRGS)

## **AGRADECIMENTOS**

*Ao meu marido, Felipe B. Flores pelo amor e companheirismo.*

*Ao meu orientador, André Muniz, pelo conhecimento transmitido, paciência e dedicação.*

*Aos colegas Augusto M. Christmann e Julian Silveira, pelo apoio e amizade.*

*Ao Centro Nacional de Supercomputação e seus funcionários, por disponibilizar o uso de seus equipamentos e pelo suporte oferecido durante a elaboração deste trabalho.*

*Ao Laboratório Nacional de Computação Científica (LNCC) pelo uso dos recursos computacionais.*

*Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia Química e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFRGS por oferecer suporte e estrutura para a realização deste trabalho.*

*À CAPES, pela bolsa de mestrado.*

## RESUMO

*Carbon-dots* (C-dots, pontos de carbono) ou *Carbon Quantum Dots* (CQDs, pontos quânticos de carbono) consistem em uma interessante classe de nanopartículas de carbono, que vêm recebendo grande atenção devido à sua combinação de propriedades como luminescência, excelente biocompatibilidade e dispersabilidade em água. C-dots são nanopartículas quase esféricas, formados por fragmentos de grafeno empilhados, com diâmetros entre 1 à 10 nm, contendo grupos funcionais na superfície. Embora exista um significativo número de estudos experimentais na literatura, ainda há uma ampla discussão sobre os detalhes estruturais destas nanopartículas e seus efeitos nas propriedades óticas apresentadas. Neste trabalho, utilizamos simulações de dinâmica molecular para explorar detalhes da estrutura atômica dos C-dots, propondo estruturas que apresentem características estruturais, morfológicas e de composição conforme observados em experimentos. Para tanto, criamos inicialmente modelos dessas nanopartículas baseados no empilhamento de fragmentos de grafeno funcionalizados nas bordas. Observou-se que após a relaxação estrutural, os fragmentos foram reorientados, levando a um alinhamento turbostrático entre camadas, com espaçamento próximo aos característicos do grafite. Em seguida, calculamos a energia de adesão das camadas dos C-dots, para avaliar a estabilidade desses aglomerados, e os resultados mostram que a presença de grupos funcionais oxigenados contribui para uma melhor adesão entre as camadas. Ainda, criamos modelos semelhantes para essas nanopartículas, incluindo átomos próximos as bordas dos *nanoflakes* utilizando um método híbrido de MC/MD e os resultados mostram reconstrução da superfície devido a formação espontânea de ligações covalentes nas bordas com a presença de pentágonos, hexágonos e defeitos. Usamos também simulações de dinâmica molecular reativa para analisar a formação destas partículas, partindo de fragmentos resultantes da quebra de moléculas orgânicas, conforme observado experimentalmente. Estas simulações mostraram que a estrutura dos C-dots pode ser um pouco mais complexa do que as atualmente propostas, contendo outros tipos de interação entre os *nanoflakes* de grafeno, que podem afetar significativamente as propriedades do material.

## ABSTRACT

Carbon-dots (C-dots) or Carbon Quantum Dots consist of an interesting class of carbon nanoparticles, which have received great attention due to their combination of properties such as luminescence, excellent biocompatibility and dispersibility in water. C-dots are almost spherical nanoparticles, formed by stacked graphene fragments, with diameters between 1 and 10 nm, containing functional groups on the surface. Although there is a significant number of experimental studies in the literature, there is still a wide discussion about the structural details of these nanoparticles and their effects on the presented optical properties. In this work, we use molecular dynamics simulations to explore details of the atomic structure of C-dots, which are proposed on basis of experimental characterization data available from the literature. We initially created models of these nanoparticles based on the stacking of functionalized graphene fragments at the edges. It was observed that after the structural relaxation, the fragments were reoriented, leading to a turbostratic alignment between layers, with spacing close to the characteristics of the graphite. Then, we calculate the adhesion energy of the C-dots layers, to evaluate the stability of these clusters, and the results show that the presence of oxygenated functional groups contributes to a better adhesion between the layers. Furthermore, we have created similar models for these nanoparticles, including atoms near the edges of nanoflakes using a hybrid MC / MD method and the results show the spontaneous surface reconstruction due to the formation of covalent bonds at the edge with the presence of pentagons, hexagons and defects. We also used simulations of reactive molecular dynamics to analyze the initial steps for the formation of these particles, starting from fragments resulting from the breakdown of organic molecules, as observed experimentally. These simulations have shown that the structure of the C-dots may be what more complex than those currently proposed, containing other types of interaction between the graphene fragments, which can significantly affect the properties of the material.

## SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>CAPÍTULO 1.....</b>   | <b>1</b>  |
| <b>INTRODUÇÃO .....</b>  | <b>1</b>  |
| <b>CAPÍTULO 2.....</b>   | <b>3</b>  |
| <b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>     | <b>3</b>  |
| 2.1 Alótropos de Carbono .....                                 | 3         |
| 2.2 Nanoestruturas de Carbono .....                            | 5         |
| 2.3 <i>Carbon Dots</i> (C-dot).....                            | 8         |
| 2.4 Síntese dos C-dots.....                                    | 11        |
| 2.4.1 Método <i>Top-Down</i> .....                             | 11        |
| 2.4.2 Método <i>Bottom-Up</i> .....                            | 14        |
| 2.5 Aplicações dos C-dots.....                                 | 16        |
| 2.5.1 Aplicações biológicas .....                              | 16        |
| 2.5.2 Bioimagem .....  | 17        |
| 2.5.3 Sensores .....   | 18        |
| <b>CAPÍTULO 3.....</b>   | <b>20</b> |
| <b>METODOLOGIA COMPUTACIONAL .....</b>                         | <b>20</b> |
| 3.1 Simulações de Dinâmica Molecular e Monte Carlo .....       | 20        |
| 3.2 Simulações de Monte Carlo .....                            | 22        |
| 3.3 Teste para Validação dos Potenciais Interatômicos.....     | 25        |
| 3.4 Testes de Relaxação e Estabilização Estrutural.....        | 26        |
| <b>CAPÍTULO 4.....</b>   | <b>28</b> |
| <b>RESULTADOS.....</b>   | <b>28</b> |
| 4.1 Testes de Validação dos Potenciais Interatômicos .....     | 28        |
| 4.2 Análise da Estrutura de <i>Nanoflakes</i> de Grafeno ..... | 32        |
| 4.3 C-dots como <i>Nanoflakes</i> de Grafeno Empilhados.....   | 36        |

|         |   |           |
|---------|---|-----------|
| 4.3.1   | Bordas sem grupos funcionais .....  | 37        |
| 4.3.2   | Bordas funcionalizadas .....  | 46        |
| 4.3.2.1 | C-dots como nanoflakes de grafeno empilhados e hidrogênio nas bordas                                      | 47        |
| 4.3.2.2 | C-dots como nanoflakes de grafeno empilhados com grupos funcionais oxigenados nas bordas .....            | 57        |
| 4.3.3   | Análise elementar dos C-dots como <i>nanoflakes</i> de grafeno empilhados                                 | 62        |
| 4.3.4   | C-dots como nanoflakes de grafeno empilhados e grupos funcionais no interior e nas bordas .....           | 64        |
| 4.3.5   | Estabilidade dos C-dots como <i>nanoflakes</i> de grafeno empilhados .....                                | 66        |
| 4.4     | C-dots Como <i>Nanoflakes</i> de Grafeno + Ligações Covalentes Entre-Camadas                              | 70        |
| 4.4.1   | Adição de átomos de carbono nas bordas dos <i>nanoflakes</i> de grafeno...                                | 72        |
| 4.4.2   | Adição de átomos de carbono e hidrogênio (radicais HC*) nas bordas dos <i>nanoflakes</i> de grafeno ..... | 75        |
| 4.4.3   | Adição de átomos de carbono e grupos hidroxilas nas bordas dos <i>nanoflakes</i> de grafeno .....         | 78        |
| 4.5     | Investigação da Formação Espontânea de Nanoestruturas a Partir de Fragmentos, Usando MD Reativa .....     | 81        |
|         | <b>CAPÍTULO 5.....</b>  | <b>87</b> |
|         | <b>CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS .....</b>   | <b>87</b> |
|         | <b>CAPÍTULO 6.....</b>  | <b>90</b> |
|         | <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>  | <b>90</b> |



## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 2.1 – Estrutura atômica do diamante. A seta indica o comprimento ( $\alpha$ ) e ângulo de ligação ( $\Theta$ ) característicos.....  | 4  |
| Figura 2.2 – Estrutura atômica do grafite (mostrando três camadas somente). A seta indica a distância interplanar ( $\gamma$ ).....   | 4  |
| Figura 2.3 – Estrutura atômica do fulereno (comprimento e ângulo de ligação (5,6) indicado por ( $\alpha$ ) e ( $\Theta$ ) respectivamente e comprimento e ângulo de ligação (6,6) indicado por ( $\mu$ ) e ( $\beta$ )).<br>.....  | 5  |
| Figura 2.4 – Estrutura atômica de uma folha de grafeno (a seta indica o comprimento ( $\alpha$ ) e ângulo de ligação ( $\Theta$ ) característicos).....   | 6  |
| Figura 2.5 – Esquema ilustrativo mostrando os vetores de células unitárias de grafeno e a definição dos índices quirais para um nanotubo de carbono ( $n, m$ ). (Fonte: Krueger, 2010, editado pelo autor). ....  | 7  |
| Figura 2.6 – Estruturas atômicas de (a) um nanotubo de carbono armchair (10,10), (b) um nanotubo zigzag (20,0) e (c) um nanotubo quiral (8,2). As setas indicam os comprimentos ( $\alpha$ ) e ângulo de ligação ( $\Theta$ ) característicos. ....   | 8  |
| Figura 2.7 – (a) Estrutura de um C-dot representado como <i>nanoflakes</i> de grafeno empilhados (b) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) de C-dots, destacando a estrutura multicamadas com espaçamento interplanar característico ao do grafite (~0,34 nm). (Fonte: Zhou et al., 2007, editado pelo autor). ....  | 9  |
| Figura 2.8 – Representação de C-dots tipicamente usadas, como (a, b) partículas esféricas de carbono com grupos funcionais nas bordas, (c) como <i>nanoflakes</i> de grafeno interconectados com alguns grupos funcionais nas bordas, (d) como <i>nanoflakes</i> de grafeno empilhados. (Fonte: Li et al., 2010; Li et al., 2012; Kwon et al., 2015, Yu et al., 2016, editado pelo autor). .... | 10 |
| Figura 2.9 – Descrição conceitual das sínteses de C-dots (a) <i>Top-Down</i> e (b) <i>Bottom-up</i> . (Fonte: Zhu et al., 2013, editado pelo autor). ....   | 11 |
| Figura 2.10 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos C-dots com formatos esféricos, preparados através de impregnação eletroquímica fibras de carbono. (Fonte: Bao et al., 2011, editado pelo autor). ....  | 12 |
| Figura 2.11 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) antes (a, b) e após (c, d) irradiação a laser de nanomaterial de carbono. (Fonte: Li et al., 2011, editado pelo autor). ....   | 13 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 2.12 – Síntese dos C-dots utilizando tolueno como material de partida. (Fonte: Yu et al., 2016, editado pelo autor).....  | 15 |
| Figura 2.13 – Imagem de fluorescência in vivo com C-dots. Os pontos de carbono foram injetados intravenosamente no rato e fotografados após 3 h. a) Imagem de campo brilhante; b) imagem de fluorescência mostrando acumulação dos C-dots na bexiga (Bl) e na urina (Ur) e (c) imagem codificada por cores. (Fonte: Yang et al., 2009, editado pelo autor). ....                   | 17 |
| Figura 2.14 – Distribuição de C-dots no corpo inteiro do rato em função do tempo após a injeção. (Fonte: Zheng et al., 2015, editado pelo autor). ....   | 18 |
| Figura 4.1 – Configurações dos nanoflakes criados (a) um átomo no centro (tipo I), (b) um hexágono no centro (tipo II) e (c) um par de átomos no centro (tipo III).....  | 33 |
| Figura 4.2 – <i>Nanoflakes</i> de tipo I com diferentes tamanhos (a) ~1 nm, (b) ~2 nm, (c) ~3 nm e (d) ~6 nm.....  | 33 |
| Figura 4.3 – Curvas de energia potencial/átomos por número de carbonos dos <i>nanoflakes</i> de grafeno com potencial interatômico AIREBO. ....  | 35 |
| Figura 4.4 – Curvas de energia potencial/átomos por número de carbonos dos <i>nanoflakes</i> de grafeno com potencial interatômico ReaxFF-C.....   | 36 |
| Figura 4.5 – Curvas de Energia Potencial/átomos por número de carbonos dos <i>nanoflakes</i> de grafeno com potencial interatômico ReaxFF-Ig. ....   | 36 |
| Figura 4.6 – Estrutura de um C-dot de 2 nm de diâmetro, formado por fragmentos do tipo I: (a) condição inicial, vista frontal, (b) estrutura relaxada, vista frontal, permitindo observar a orientação turbostrática entre camadas, (c) vista lateral após a relaxação estrutural e (d) vista lateral destacando o espaçamento interplanar dos <i>nanoflakes</i> de grafeno. ....  | 38 |
| Figura 4.7 – Estrutura de um C-dot de 3 nm de diâmetro, formado por fragmentos do tipo I: (a) condição inicial, vista frontal, (b) estrutura relaxada, vista frontal, permitindo observar a orientação turbostrática entre camadas, (c) vista lateral após a relaxação estrutural e (d) vista lateral destacando o espaçamento interplanar dos <i>nanoflakes</i> de grafeno. ....  | 39 |
| Figura 4.8 – Estrutura de um C-dot de 2 nm de diâmetro, formado por fragmentos do tipo II: (a) condição inicial, vista frontal, (b) estrutura relaxada, vista frontal, permitindo observar a orientação turbostrática entre camadas, (c) vista lateral após a relaxação estrutural e (d) vista lateral destacando o espaçamento interplanar dos <i>nanoflakes</i> de grafeno. .... | 40 |
| Figura 4.9 – Estrutura de um C-dot de 3 nm de diâmetro, formado por fragmentos do tipo II: (a) condição inicial, vista frontal, (b) estrutura relaxada, vista frontal, permitindo observar a   |    |

|  |    |
|--|----|
| orientação turbostrática entre camadas, (c) vista lateral após a relaxação estrutural e (d) vista lateral destacando o espaçamento interplanar dos <i>nanoflakes</i> de grafeno. ....  | 41 |
| Figura 4.10 – Estrutura de um C-dot de 2 nm de diâmetro, formado por fragmentos do tipo III: (a) condição inicial, vista frontal, (b) estrutura relaxada, vista frontal, permitindo observar a orientação turbostrática entre camadas, (c) vista lateral após a relaxação estrutural e (d) vista lateral destacando o espaçamento interplanar dos <i>nanoflakes</i> de grafeno. ....   | 42 |
| Figura 4.11 – Estrutura de um C-dot de 3 nm de diâmetro, formado por fragmentos do tipo III: (a) condição inicial, vista frontal, (b) estrutura relaxada, vista frontal, permitindo observar a orientação turbostrática entre camadas, (c) vista lateral após a relaxação estrutural e (d) vista lateral destacando o espaçamento interplanar dos <i>nanoflakes</i> de grafeno. ....   | 43 |
| Figura 4.12 – Estrutura de um C-dot de 2 nm de diâmetro, formado por fragmentos dos tipos I e II, utilizando como ponto de partida (centro) fragmentos do tipo I: (a) condição inicial, vista frontal, (b) estrutura relaxada, vista frontal, permitindo observar a orientação turbostrática entre camadas, (c) vista lateral após a relaxação estrutural e (d) vista lateral destacando o espaçamento interplanar dos <i>nanoflakes</i> de grafeno..... | 44 |
| Figura 4.13 – Estrutura de um C-dot de 2 nm de diâmetro, formado por fragmentos do tipo I e II, utilizando como ponto de partida fragmentos do tipo II: (a) condição inicial, vista frontal, (b) estrutura relaxada, vista frontal, permitindo observar a orientação turbostrática entre camadas, (c) vista lateral após a relaxação estrutural e (d) vista lateral destacando o espaçamento interplanar dos <i>nanoflakes</i> de grafeno.....           | 45 |
| Figura 4.14 – Exemplos de fragmentos com um átomo no centro e 2 nm de diâmetro, criados com diferentes elementos e grupos funcionais nas bordas (a) hidrogênio, (b) hidroxilas, (c) ácido carboxílico e (d) misto com hidroxilas e ácido carboxílico. ....   | 47 |
| Figura 4.15 – Estrutura de um C-dot de 2 nm de diâmetro, formado por fragmentos do tipo I e passivado nas bordas com hidrogênio: (a) condição inicial, vista frontal, (b) estrutura relaxada, vista frontal, permitindo observar a orientação turbostrática entre camadas, (c) vista lateral após a relaxação estrutural e (d) vista lateral destacando o espaçamento interplanar dos <i>nanoflakes</i> de grafeno. ....                                 | 48 |
| Figura 4.16 – Estrutura de um C-dot de 3 nm de diâmetro, formado por fragmentos do tipo I e passivado nas bordas com hidrogênio: (a) condição inicial, vista frontal, (b) estrutura relaxada, vista frontal, permitindo observar a orientação turbostrática entre camadas, (c) vista lateral após a relaxação estrutural e (d) vista lateral destacando o espaçamento interplanar dos <i>nanoflakes</i> de grafeno. ....                                 | 49 |

- Figura 4.17 – Estrutura de um C-dot de 2 nm de diâmetro, formado por fragmentos do tipo II e passivado nas bordas com hidrogênio: (a) condição inicial, vista frontal, (b) estrutura relaxada, vista frontal, permitindo observar a orientação turbostrática entre camadas, (c) vista lateral após a relaxação estrutural e (d) vista lateral destacando o espaçamento interplanar dos *nanoflakes* de grafeno. .... 50
- Figura 4.18 – Estrutura de um C-dot de 3 nm de diâmetro, formado por fragmentos do tipo II e passivado nas bordas com hidrogênio: (a) condição inicial, vista frontal, (b) estrutura relaxada, vista frontal, permitindo observar a orientação turbostrática entre camadas, (c) vista lateral após a relaxação estrutural e (d) vista lateral destacando o espaçamento interplanar dos *nanoflakes* de grafeno. .... 51
- Figura 4.19 – Estrutura de um C-dot de 2 nm de diâmetro, formado por fragmentos do tipo III e passivado nas bordas com hidrogênio: (a) condição inicial, vista frontal, (b) estrutura relaxada, vista frontal, permitindo observar a orientação turbostrática entre camadas, (c) vista lateral após a relaxação estrutural e (d) vista lateral destacando o espaçamento interplanar dos *nanoflakes* de grafeno. .... 52
- Figura 4.20 – Estrutura de um C-dot de 3 nm de diâmetro, formado por fragmentos do tipo III e passivado nas bordas com hidrogênio: (a) condição inicial, vista frontal, (b) estrutura relaxada, vista frontal, permitindo observar a orientação turbostrática entre camadas, (c) vista lateral após a relaxação estrutural e (d) vista lateral destacando o espaçamento interplanar dos *nanoflakes* de grafeno. .... 53
- Figura 4.21 – Estrutura de um C-dot de 2 nm de diâmetro, formado por fragmentos mistos tipo I e II com tipo I no centro e passivado nas bordas com hidrogênio: (a) condição inicial, vista frontal, (b) estrutura relaxada, vista frontal, permitindo observar a orientação turbostrática entre camadas, (c) vista lateral após a relaxação estrutural e (d) vista lateral destacando o espaçamento interplanar dos *nanoflakes* de grafeno. .... 54
- Figura 4.22 – Estrutura de um C-dot de 2 nm de diâmetro, formado por fragmentos mistos do tipo I e II com tipo II no centro e passivado nas bordas com hidrogênio: (a) condição inicial, vista frontal, (b) estrutura relaxada, vista frontal, permitindo observar a orientação turbostrática entre camadas, (c) vista lateral após a relaxação estrutural e (d) vista lateral destacando o espaçamento interplanar dos *nanoflakes* de grafeno. .... 55
- Figura 4.23 – Estrutura de um C-dot de 6 nm de diâmetro, formado por fragmentos com um átomo no centro e passivado nas bordas com hidrogênio: (a) condição inicial, vista frontal, (b) estrutura relaxada, vista frontal, permitindo observar a orientação turbostrática entre camadas,

|  |    |
|--|----|
| (c) vista lateral após a relaxação estrutural e (d) vista lateral destacando o espaçamento interplanar dos <i>nanoflakes</i> de grafeno. ....  | 56 |
| Figura 4.24 – Estrutura de um C-dot de 6 nm de diâmetro, formado por fragmentos com um átomo no centro e passivado nas bordas com hidroxilas: (a) condição inicial, vista frontal, (b) estrutura relaxada, vista frontal, permitindo observar a orientação turbostrática entre camadas, (c) vista lateral após a relaxação estrutural e (d) vista lateral destacando o espaçamento interplanar dos <i>nanoflakes</i> de grafeno. ....                    | 58 |
| Figura 4.25 – Estrutura de um C-dot de 6 nm de diâmetro, formado por fragmentos com um átomo no centro e passivado nas bordas com ácido carboxílico: (a) condição inicial, vista frontal, (b) estrutura relaxada, vista frontal, permitindo observar a orientação turbostrática entre camadas, (c) vista lateral após a relaxação estrutural e (d) vista lateral destacando o espaçamento interplanar dos <i>nanoflakes</i> de grafeno.....              | 60 |
| Figura 4.26 – Estrutura de um C-dot de 6 nm de diâmetro, formado por fragmentos com um átomo no centro e passivado nas bordas com hidroxilas e ácido carboxílico: (a) condição inicial, vista frontal, (b) estrutura relaxada, vista frontal, permitindo observar a orientação turbostrática entre camadas, (c) vista lateral após a relaxação estrutural e (d) vista lateral destacando o espaçamento interplanar dos <i>nanoflakes</i> de grafeno..... | 61 |
| Figura 4.27 – Porcentagem mássica dos C-dots passivados com COOH e OH nas bordas. ...  | 63 |
| Figura 4.28 – <i>Nanoflakes</i> com grupos funcionalizados no interior (a) ~1 nm, (b) ~2 nm, (c) ~3 nm e (d) ~6 nm. ....   | 64 |
| Figura 4.29 – Estrutura de um C-dot de 2,8 nm de diâmetro, formado por fragmentos do tipo I e passivado nas bordas com ácido carboxílico: (a) condição inicial, vista frontal, (b) estrutura relaxada, vista frontal, permitindo observar a orientação turbostrática entre camadas, (c) vista lateral após a relaxação estrutural e (d) vista lateral destacando o espaçamento interplanar dos <i>nanoflakes</i> de grafeno. ....                        | 65 |
| Figura 4.30 – Estrutura do C-dot mostrando ligações covalentes entre os carbonos da borda, formadas de forma espontânea na relaxação (ampliação da Figura 4.29c) com a presença de carbono grafítico $sp^2$ e carbono na forma desordenada ( $sp^2$ e $sp^3$ )......   | 65 |
| Figura 4.31 – Exemplo de C-dot com 6 nm de diâmetro, retirando os fragmentos do C-dot (a) completo com 19 camadas, (b) 15 camadas, (c) 11 camadas, (d) 7 camadas, (e) 3 camadas e (f) 1 camada.....  | 67 |
| Figura 4.32 – Estabilidade através da energia de adesão dos fragmentos passivados nas bordas em função da área. ....   | 68 |

- Figura 4.33 – Estabilidade através da energia de adesão dos fragmentos oxigenados internamente e passivados nas bordas (com hidrogênio e hidroxilas) em função da área. .... 70
- Figura 4.34 – Estrutura simplificada de um C-dot com 3 camadas e 60 átomos de carbono nas bordas, sendo (a) a condição inicial e (b) a estrutura final, após a realização do cálculo MD/MC. Uma visão ampliada é mostrada em (c), destacando a presença de hexágonos, heptágonos e pentágonos gerados pela reconstrução das bordas..... 72
- Figura 4.35 – Estrutura simplificada de um C-dot com 3 camadas e 100 átomos de carbono nas bordas, sendo (a) a condição inicial e (b) a estrutura final, após a realização do cálculo MD/MC. Uma visão ampliada é mostrada em (c), destacando a presença de hexágonos, heptágonos e pentágonos gerados pela reconstrução das bordas..... 73
- Figura 4.36 – Evolução das estruturas ao longo das iterações, partindo de 60 e 100 átomos de carbono nas bordas dos *nanoflakes* de grafeno. .... 74
- Figura 4.37 – Estrutura simplificada de um C-dot com 9 camadas e 428 átomos de carbono nas bordas, sendo (a) a condição inicial e (b) a estrutura final, após a realização do cálculo MD/MC. Uma visão ampliada é mostrada em (c), destacando a presença de hexágonos, heptágonos e pentágonos gerados pela reconstrução das bordas..... 74
- Figura 4.38 – Estrutura simplificada de um C-dot com 3 camadas, 80 átomos de carbono e 25 átomos de hidrogênio nas bordas, sendo (a) a condição inicial e (b) a estrutura final, após a realização do cálculo MD/MC. Uma visão ampliada é mostrada em (c), destacando a presença de hexágonos, heptágonos e pentágonos gerados pela reconstrução das bordas. .... 76
- Figura 4.39 – Estrutura simplificada de um C-dot com 3 camadas, 70 átomos de carbono e 31 átomos de hidrogênio nas bordas, sendo (a) a condição inicial e (b) a estrutura final, após a realização do cálculo MD/MC. Uma visão ampliada é mostrada em (c), destacando a presença de hexágonos, heptágonos e pentágonos gerados pela reconstrução das bordas. .... 76
- Figura 4.40 – Estrutura simplificada de um C-dot com 9 camadas, 428 átomos de carbono e 231 átomos de hidrogênio nas bordas, sendo (a) a condição inicial e (b) a estrutura final, após a realização do cálculo MD/MC. Uma visão ampliada é mostrada em (c), destacando a presença de hexágonos, heptágonos e pentágonos gerados pela reconstrução das bordas. .... 77
- Figura 4.41 – Estrutura simplificada de um C-dot com 3 camadas, já com ligações entre carbono nas bordas e 22 hidroxilas nas bordas, sendo (a) a condição inicial e (b) a estrutura final, após a realização do cálculo MD/MC. Uma visão ampliada é mostrada em (c), destacando a presença de hexágonos, heptágonos e pentágonos gerados pela reconstrução das bordas. .... 78

|   |    |
|---|----|
| Figura 4.42 – Estrutura simplificada de um C-dot com 3 camadas, já com ligações entre carbono nas bordas e 32 hidroxilas nas bordas, sendo (a) a condição inicial e (b) a estrutura final, após a realização do cálculo MD/MC. Uma visão ampliada é mostrada em (c), destacando a presença de hexágonos, heptágonos e pentágonos gerados pela reconstrução das bordas ..... | 79 |
| Figura 4.43 – Estrutura simplificada de um C-dot com 9 camadas, 428 átomos de carbono e 231 hidroxilas nas bordas, sendo (a) a condição inicial e (b) a estrutura final, após a realização do cálculo MD/MC. Uma visão ampliada é mostrada em (c), destacando a presença de hexágonos, heptágonos e pentágonos gerados pela reconstrução das bordas. ....                   | 79 |
| Figura 4.44 – Estrutura simplificada de um C-dot com 9 camadas, 530 átomos de carbono e átomos de ácido carboxílico nas bordas, sendo (a) a condição inicial e (b) a estrutura final, após a realização do cálculo MD/MC. Uma visão ampliada é mostrada em (c), destacando a presença de hexágonos, heptágonos e pentágonos gerados pela reconstrução das bordas. ....      | 80 |
| Figura 4.45 – Condição inicial para a análise da formação espontânea de estruturas a partir de pequenos fragmentos de carbono (2140 átomos de carbono). ....  | 81 |
| Figura 4.46 – Ilustração do processo de formação das estruturas de carbono a partir da configuração inicial descrita na Figura anterior, sendo (a-b) algumas estruturas intermediárias formadas no decorrer da simulação e (c) a estrutura final obtida, similar a várias partículas interligadas, com características de fulerenos concêntricos.....                       | 82 |
| Figura 4.47 – Estrutura final com (a) pentágonos, hexágonos, heptágonos nas bordas do C-dot e (b) espaçamento entre as camadas da estrutura formada, mostrando valores próximos ao do grafite. ....   | 83 |
| Figura 4.48 – Análise quantitativa da evolução de ligações $sp$ , $sp^2$ e $sp^3$ da estrutura formada ao longo da simulação. ....  | 84 |
| Figura 4.49 – Análise quantitativa da evolução de anéis com 5, 6 e 7 átomos de carbono da estrutura formada ao longo da simulação.....  | 85 |
| Figura 4.50 – Análise quantitativa da evolução do número de átomos da maior espécie ao longo da simulação. ....   | 86 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 4.1 – Comprimentos ( $\alpha$ , $\mu$ ) e ângulos ( $\Theta$ , $\beta$ ) característicos e energia potencial por átomos ( $E_P/A$ ) obtidos para o fulereno $C_{60}$ usando os diferentes potenciais e parametrizações. Valores experimentais retirados de Krueger (2010) e Tagmatarchis (2012). ....                           | 29 |
| Tabela 4.2 – Comprimento ( $\alpha$ ) e ângulo de ligação ( $\Theta$ ) e energia potencial por átomos ( $E_P/A$ ) obtidos para diamante com os diferentes potenciais. Valores experimentais retirados de Krueger (2010). ....  | 30 |
| Tabela 4.3 – Comprimento ( $\alpha$ ) e ângulo de ligação ( $\Theta$ ) e energia potencial por átomos ( $E_P/A$ ) obtidos para grafeno com os diferentes potenciais. Valores experimentais retirados de Krueger (2010). ....   | 31 |
| Tabela 4.4 – Comprimento ( $\alpha$ ) e ângulo de ligação ( $\Theta$ ), distância interplanar ( $\gamma$ ), energia potencial por átomos ( $E_P/A$ ) e energia de adesão entre as camadas ( $E_{ad}$ ) obtidos para grafite com os diferentes potenciais. Valores experimentais retirados de Krueger (2010) e Koren et al (2015). .... | 31 |
| Tabela 4.5 – Número de átomos de carbono, número de anéis (hexágonos) e diâmetro médio ( $D_m$ ) de cada <i>nanoflake</i> criado (em nm). ....   | 34 |
| Tabela 4.6 – Energias dos C-dots com diâmetros de 2 e 3 nm formados com <i>nanoflakes</i> de grafeno de diferentes tipos e da soma dos fragmentos individuais constituintes. ....  | 46 |
| Tabela 4.7 – Energia dos C-dots com diâmetros de 2 e 3 nm formados com <i>nanoflakes</i> de grafeno de diferentes tipos, e da soma dos fragmentos individuais constituintes. ....  | 46 |
| Tabela 4.8 – Energia de adesão ( $\gamma$ ) para os fragmentos funcionalizados calculados pelo potencial ReaxFF-Ig. O valor calculado para o grafite é colocado para fins de referência. ....  | 69 |



# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

O termo “nanotecnologia” foi mencionado pela primeira vez pelo físico Richard Feynman em 1959 durante uma palestra na *American Physical Society*, quando sugeriu que em um futuro próximo seria possível manipular a matéria em uma escala atômica e molecular. Porém, foi somente em 1981 que surgiu o primeiro microscópio de corrente de tunelamento, equipamento capaz de mostrar imagens de átomos e moléculas em nível atômico. Além disso, outro fator que contribuiu para o avanço das pesquisas em nanotecnologia foi a descoberta de diversas nanoestruturas de carbono como os fulerenos, nanotubos de carbono e o grafeno.

A manipulação da matéria ao nível atômico permite criar novos materiais com precisão atômica, favorecendo vários setores industriais e impactando o desenvolvimento tecnológico. Além disso, estudos com nanomateriais já estão sendo realizados para detectar células cancerígenas e transportar medicamentos diretamente para dentro do corpo contribuindo com a diminuição da toxicidade das drogas e seus efeitos colaterais na saúde humana. Dessa forma, percebendo que há uma ampla área onde a nanotecnologia poderá contribuir de forma muito significativa, pesquisadores estão dando atenção especial para as nanoestruturas, apostando nas aplicações em ciências biológicas, farmacêuticas e eletrônica.

Nesse contexto, uma nova classe de nanomateriais que está se destacando em pesquisas recentes são os “pontos de carbono” ou *carbon dots* (C-dots). Esse material consiste em nanopartículas de carbono (diâmetros na ordem de 1-10 nm), que possui propriedades interessantes como emissão de fluorescência, excelente biocompatibilidade, baixo custo e síntese simples favorecendo a aplicação em bioimagem e sensores, por exemplo. Entretanto, como o C-dot é um material recentemente descoberto, um melhor entendimento dessas estruturas em nível molecular ainda é necessário, visto que a relação entre a estrutura e suas propriedades, assim como os mecanismos de formação ainda são assuntos de grande debate.

Nesse sentido, o objetivo principal dessa dissertação é uma investigação detalhada da estrutura atômica dos C-dots, utilizando simulações de dinâmica molecular (MD) e Monte Carlo (MC) visando um melhor entendimento das características estruturais dessa nova classe de nanomateriais.

Essa dissertação introduz no Capítulo 2 uma revisão sobre alótropos de carbono, nanoestruturas de carbono, C-dots, destacando diferentes métodos de síntese e suas aplicações. O Capítulo 3 aborda a metodologia utilizada na criação dos modelos atomísticos para as nanopartículas e os testes realizados para investigar essas estruturas. Os resultados obtidos com as diferentes análises são apresentados e discutidos no Capítulo 4. Por fim, no Capítulo 5 encontram-se as considerações finais e as sugestões para trabalhos futuros.

## CAPÍTULO 2

### FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesse capítulo é apresentada uma revisão da literatura abordando brevemente os principais alótropos e nanoestruturas de carbono, conceitos importantes ao estudo desenvolvido nessa dissertação. Na sequência, são introduzidos os pontos de carbono – C-dots, destacando os diferentes tipos de síntese comumente empregados e suas características, além das possíveis aplicações, contextualizando a importância do estudo desta dissertação.

#### 2.1 Alótropos de Carbono

O carbono desempenha um papel tecnológico importante na vida humana desde a pré-história quando carvão e fuligem foram descobertos e utilizados para vários fins, incluindo pinturas em cavernas e processos metalúrgicos como a produção de ferro.

No século 19, a exploração do carbono progrediu rapidamente e muitas informações importantes foram descobertas pouco depois que Berzelius fez uma distinção entre matéria inorgânica e orgânica em 1807. Embora, a sua definição de compostos orgânicos ocorresse apenas em organismos vivos, tornou-se evidente que o carbono desempenhava um papel central nas substâncias orgânicas (Krueger, 2010).

O carbono é um dos elementos mais interessantes na natureza, pois a sua configuração eletrônica permite que sejam formados três tipos de ligações: simples, duplas e triplas. Essa versatilidade baseia-se no fato de que o carbono pode hibridizar seus orbitais atômicos  $2s$  e  $2p$  de três maneiras diferentes:  $sp^3$  para ligação simples (arranjo tetraédrico);  $sp^2$  para ligação dupla (trigonal planar) e  $sp$  para ligação tripla (linear).

Devido a esta versatilidade, o carbono pode ser encontrado de diferentes formas alotrópicas. Nesse sentido, os alótropos de carbono mais comuns são o diamante e o grafite. O diamante apresenta uma estrutura cúbica FCC composta de ligações C–C hibridizadas em  $sp^3$ , onde cada átomo de carbono possui quatro vizinhos dispostos de forma tetraédrica, com um comprimento de ligação de 0,154 nm e ângulo de ligação de  $109,5^\circ$  (Krueger, 2010), conforme ilustrado na Figura 2.1.

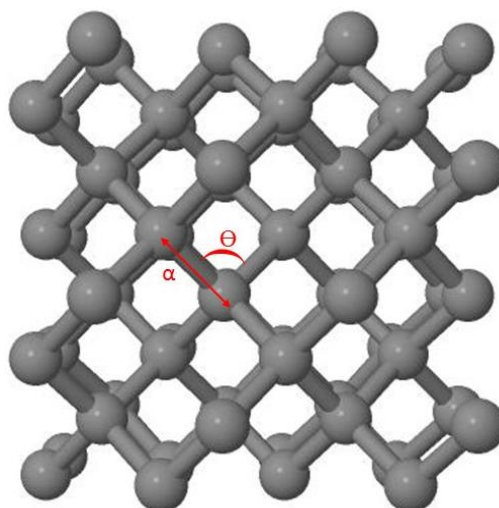


Figura 2.1 – Estrutura atômica do diamante. A seta indica o comprimento ( $\alpha$ ) e ângulo de ligação ( $\Theta$ ) característicos.

As potenciais aplicações do diamante estão totalmente relacionadas com as várias propriedades físicas e químicas extraordinárias que exibem. A dureza extrema do diamante, combinada com a resistência ao desgaste, o torna um material atraente para uso industrial, como por exemplo, em ferramentas de corte para usinagem de metais não ferrosos e abrasivos.

O grafite, por outro lado, consiste em folhas de grafeno (um arranjo hexagonal de átomos hibridizados em  $sp^2$ ) empilhadas e interagindo através de forças de van der Waals. O grafite é o alótropo mais estável do carbono, com uma distância interplanar de  $\gamma = 0,335$  nm, como mostrada na Figura 2.2.



Figura 2.2 – Estrutura atômica do grafite (mostrando três camadas somente). A seta indica a distância interplanar ( $\gamma$ ).

Uma das aplicações mais conhecidas do grafite é na utilização como lápis, mas existem inúmeras outras aplicações. Devido sua baixa dureza, pode ser empregado como um lubrificante seco, e com boa condutividade térmica o grafite também pode ser usado na fabricação de escudos térmicos para naves espaciais.

## 2.2 Nanoestruturas de Carbono

Os nanomateriais (materiais com dimensões características na ordem de  $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ) têm despertado o interesse de muitos pesquisadores devido às inúmeras possibilidades de aplicações em diversas áreas. Nesse sentido, os nanomateriais baseados em carbono ganham um destaque especial devido sua versatilidade, apresentando propriedades físicas únicas.

Em 1985, observou-se em laboratório a primeira classe de nanoestruturas de carbono, conhecido como fulerenos, moléculas com estrutura em gaiola exclusivamente feitas de carbono com hibridização  $sp^2$  (Kroto, 1985). O fulereno  $C_{60}$ , possui dois tipos de ligação com diferentes comprimentos e ângulos, mostrados na Figura 2.3. Como pode-se observar, sua estrutura é composta por hexágonos interligados por pentágonos, resultando assim em um formato esférico (como em uma bola de futebol). A ligação e ângulo (5,6) descritas como  $\alpha$  e  $\Theta$  na Figura 2.3 envolvem pentágonos e hexágonos interligados, ou seja, entre anéis de cinco e seis átomos, e a ligação (6,6) descritas como  $\beta$  e  $\mu$  na Figura 2.3 ocorre entre hexágonos adjacentes, anéis de seis átomos interligados com outros anéis de seis átomos. Os comprimentos de ligação característicos são de  $\mu = 0,140 \text{ nm}$  e  $\alpha = 0,146 \text{ nm}$  e os ângulos de ligação de  $\beta = 120^\circ$  e  $\Theta = 109,5^\circ$  (Krueger, 2010; Tagmatarchis 2012).

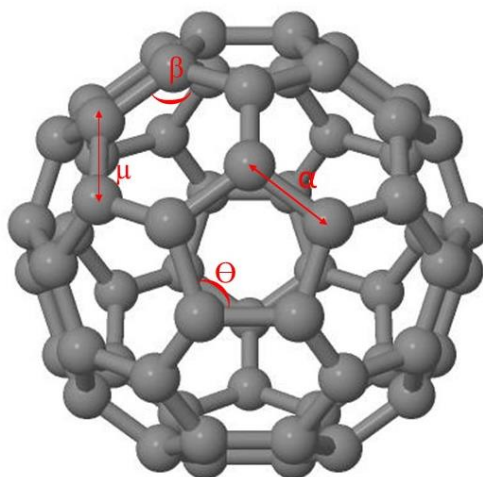


Figura 2.3 – Estrutura atômica do fulereno (comprimento e ângulo de ligação (5,6) indicado por ( $\alpha$ ) e ( $\Theta$ ) respectivamente e comprimento e ângulo de ligação (6,6) indicado por ( $\mu$ ) e ( $\beta$ )).

As aplicações do fulereno são diversas, incluindo o uso em detectores e sensores. Além disso, possuem grande potencial para aplicações medicinais, visto que a sua funcionalização faz com que este se torne um agente apropriado para administração de fármacos. Porém para

que tais aplicações sejam realizadas, ainda é necessário uma maior compreensão sobre os potenciais perigos toxicológicos associados aos fulerenos e seus derivados.

Mais recentemente (Novoselov et al, 2004), o grafeno foi isolado em uma única camada pela primeira vez mostrando que este poderia oferecer propriedades eletrônicas que podem ser utilizadas em várias outras aplicações tecnológicas que vão muito além do grafite e nanotubos. As lâminas de grafeno consistem em uma folha plana de átomos de carbono hibridizados em  $sp^2$  em um arranjo *honeycomb*, com uma distância entre os átomos adjacentes de  $\alpha = 0,142$  nm e ângulo de ligação de  $\Theta = 120^\circ$  (Krueger, 2010), conforme ilustrado na Figura 2.4.

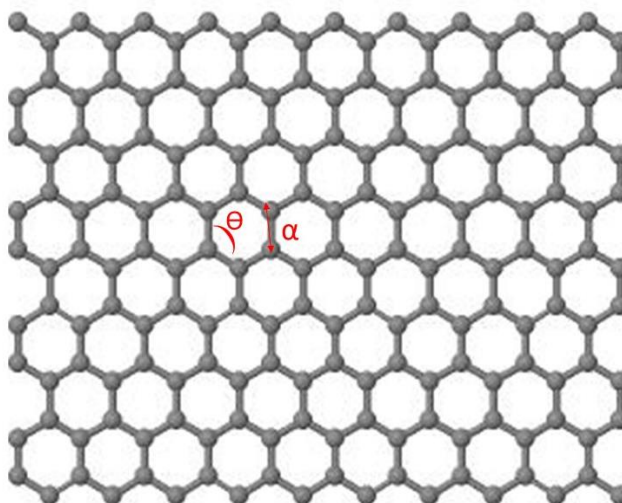


Figura 2.4 – Estrutura atômica de uma folha de grafeno (a seta indica o comprimento ( $\alpha$ ) e ângulo de ligação ( $\Theta$ ) característicos).

Com excelentes propriedades e diversas aplicações com grande potencial em vários campos, o grafeno e os materiais à base de grafeno atraíram amplo interesse em todo o mundo nos últimos anos. Em quase todos os campos da ciência e da tecnologia o grafeno foi intensamente investigado, principalmente em dispositivos eletrônicos, conversão de energia e sensores (Gogotsi e Presser, 2014).

Outra classe de nanoestruturas descoberta são os nanotubos de carbono (Iijima, 1991), que possuem ligações C–C hibridizadas em  $sp^2$ , e consistem em lâminas de grafeno enroladas na forma de tubos. Em razão dos nanotubos de carbono de paredes simples possuírem ligações C-C hibridizadas em  $sp^2$  o comprimento de ligação constante é de 0,142 nm e o ângulo é aproximadamente  $120^\circ$ .

Os nanotubos de carbono podem ser visualizados como tubos feitos de lâminas de grafeno e são classificados com base no número de paredes: nanotubo de paredes simples e nanotubos de múltiplas paredes. O comprimento e a direção do vetor de enrolamento são definidos pelo vetor quiral  $(n,m)$ , ou quiralidade, sendo que esta define o diâmetro e o tipo de borda ao redor da circunferência do nanotubo (Tagmatarchis, 2012), como ilustrado na Figura 2.5.

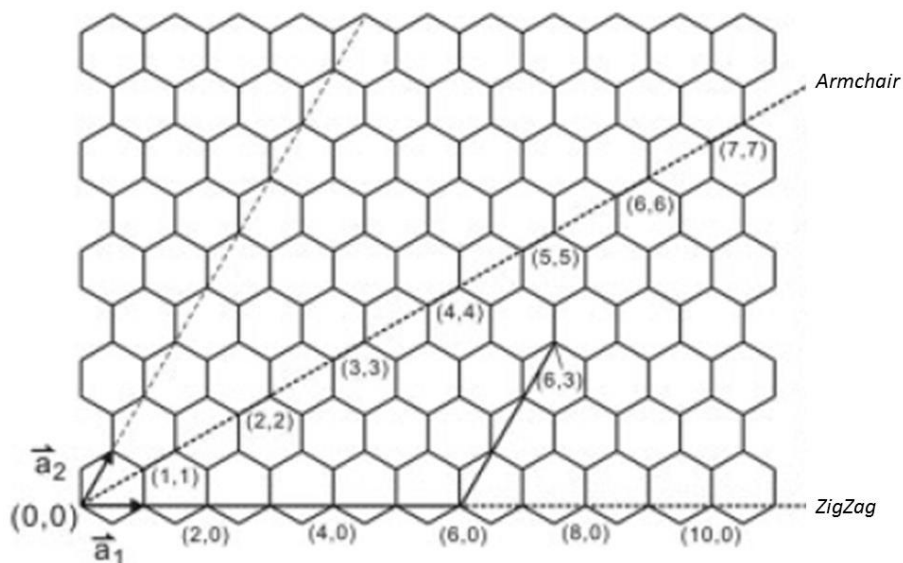


Figura 2.5 – Esquema ilustrativo mostrando os vetores de células unitárias de grafeno e a definição dos índices quirais para um nanotubo de carbono  $(n, m)$ . (Fonte: Krueger, 2010, editado pelo autor).

Conforme ilustrado na Figura 2.6, uma classificação baseada no vetor quiral fornece tubos *armchair* quando  $n = m$ , tubos *zigzag* quando  $m = 0$  e tubos quirais para todas as outras combinações de  $n \neq m$ .

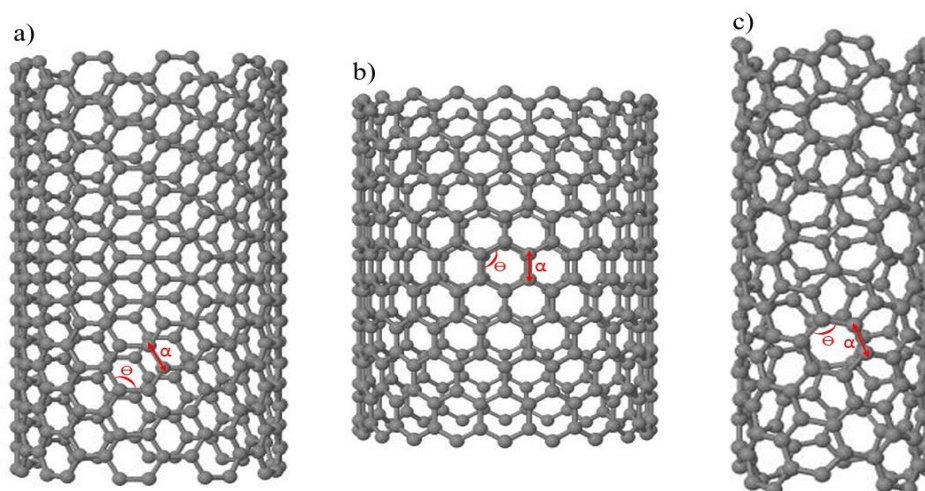


Figura 2.6 – Estruturas atômicas de (a) um nanotubo de carbono armchair (10,10), (b) um nanotubo zigzag (20,0) e (c) um nanotubo quiral (8,2). As setas indicam os comprimentos ( $\alpha$ ) e ângulo de ligação ( $\Theta$ ) característicos.

Atualmente, as principais aplicações dos nanotubos de carbono são em dispositivos de alto valor, como quadros de bicicletas, tacos de golfe e dispositivos portáteis de raios-X, onde o custo de produção relativamente alto dos nanotubos pode ser justificado para a melhoria desses materiais (Tagmatarchis, 2012). Porém, a produção em nível industrial ainda é um desafio que precisa ser superado, sendo que os principais obstáculos para gerar de maneira viável produtos baseados em nanotubos de carbono são a dificuldade em sintetizar nanotubos de carbono limpos, uniformes, e a dificuldade em manipular nanotubos de carbono individuais. E além disso, ainda permanecem questões sobre a sua potencial toxicidade que precisa ser analisada com maior detalhamento.

Recentemente em 2004, durante uma pesquisa (Xu et al., 2004) para purificar nanotubos de carbono de parede única (SWCNTs), pesquisadores observaram que quando processaram por eletroforese em gel uma suspensão dos SWCNTs houve uma separação em três classes distintas de nanomateriais, incluindo um altamente luminescente que inicialmente foi chamado de nanocristais de carbono (C-dots).

### 2.3 Carbon Dots (C-dot)

Os pontos de carbono (*carbon dots*, C-dots), também chamados de pontos quânticos de carbono (*carbon quantum dots*, CQDs) constituem uma interessante classe de nanopartículas



de carbono que têm atraído um interesse crescente em ciência e tecnologia, pois além de exibirem uma emissão de fluorescência ajustável, eles são feitos de carbono, um material abundante e geralmente não tóxico (comparando aos quantum dots convencionais, baseados em metais pesados).

A fotoluminescência (PL) é a propriedade predominante dos C-dots e por isso existe um grande interesse no estudo desses materiais. Eles apresentam excelente biocompatibilidade, baixo custo, e síntese relativamente simples. Devido à propriedade de PL, os C-dots podem ser potencialmente aplicados em bioimagem, sensores e aplicação biológica.

Os C-dots são pequenas partículas com formato quase esférico e com diâmetro entre 1-10 nm, sendo a parte interna composta principalmente por átomos de carbono hibridizados em  $sp^2$  (estrutura grafítica), como ilustrado na Figura 2.7, contendo também átomos de carbono desordenados ( $sp^2$ ,  $sp^3$ ). O espaçamento interplanar (*interlayer distance*) é semelhante ao do grafite (~0,34 nm) e a parte externa tipicamente contém grupos funcionais oxigenados como o ácido carboxílico (COOH) e hidroxilas (OH) (Lim et. al, 2015; Zhang et al., 2016).

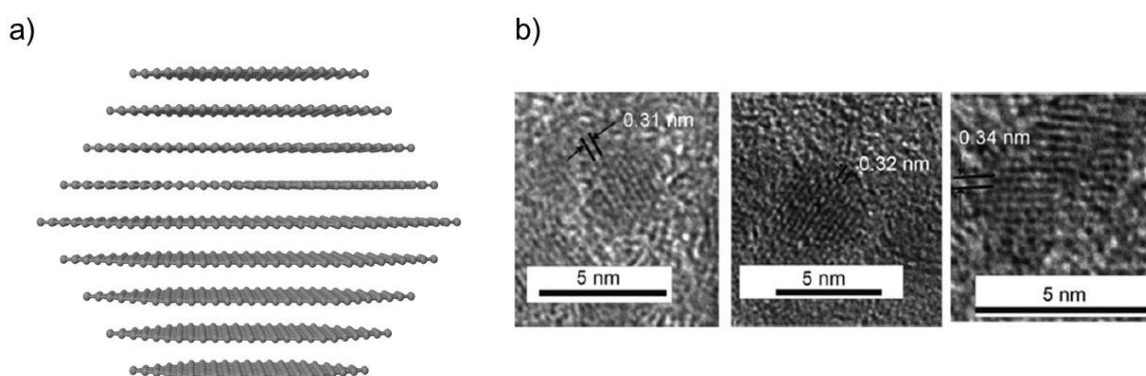


Figura 2.7 – (a) Estrutura de um C-dot representado como *nanoflakes* de grafeno empilhados (b) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) de C-dots, destacando a estrutura multicamadas com espaçamento interplanar característico ao do grafite (~0,34 nm). (Fonte: Zhou et al., 2007, editado pelo autor).

As propriedades físicas apresentadas pelos C-dots dependem fortemente da sua estrutura. Nesse sentido, é necessário um melhor entendimento das características estruturais e morfológicas destas nanopartículas, pois em estudos teóricos, conforme ilustrado na Figura 2.8, modelos muito simplificados/hipotéticos são usados para avaliar propriedades eletrônicas e óticas destes materiais.

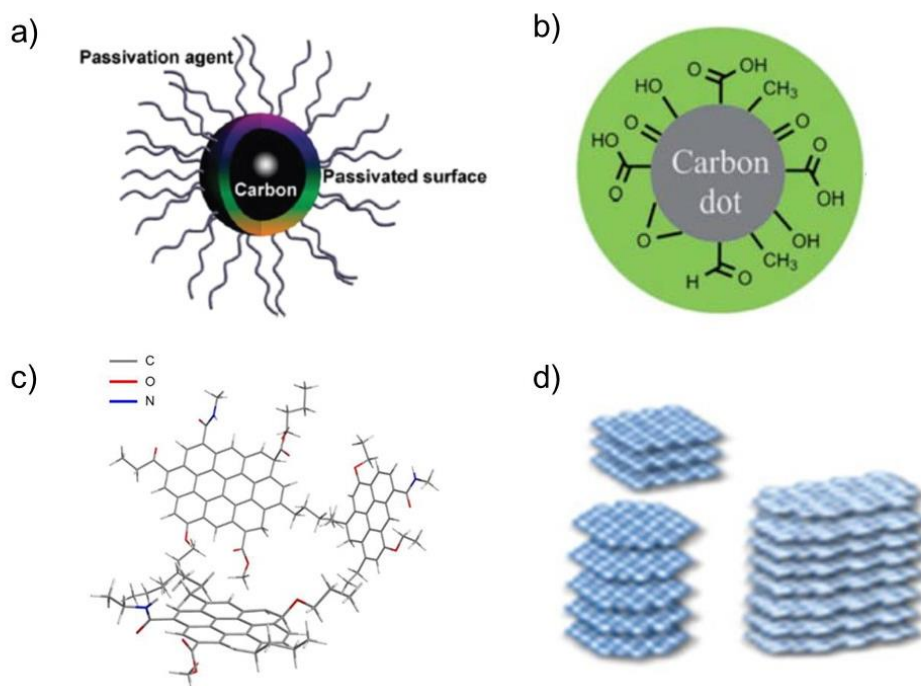


Figura 2.8 – Representação de C-dots tipicamente usadas, como (a, b) partículas esféricas de carbono com grupos funcionais nas bordas, (c) como *nanoflakes* de grafeno interconectados com alguns grupos funcionais nas bordas, (d) como *nanoflakes* de grafeno empilhados. (Fonte: Li et al., 2010; Li et al., 2012; Kwon et al., 2015, Yu et al., 2016, editado pelo autor).

Como observa-se na Figura 2.8 existem diferentes representações (hipotéticas) de C-dots utilizados na literatura. As Figuras 2.8(a,b) ilustram os C-dots como uma partícula esférica com as bordas passivadas ,(presença de alguns grupos funcionais) que podem afetar significativamente as propriedades dessas nanopartículas. Já na Figura 2.8c, os C-dots são representados como pequenos *nanoflakes* de grafeno que são interligados através de ligações covalentes. E a Figura 2.8d, os C-dots são ilustrados como *nanoflakes* de grafeno empilhados com uma distância interplanar de aproximadamente 0,34 nm. Em estudos experimentais (Zhou et al., 2007; Zheng et al., 2015; Yu et al., 2016), a representação de C-dots destacando a estrutura multicamadas com espaçamento interplanar semelhante ao do grafite são as ilustrações mais encontradas, motivado por imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) similares às descritas na Figura 2.7.

Atualmente, a maioria dos estudos procuram processos simples e econômicos para a obtenção de C-dots com alta qualidade. E, embora exista um significativo número de estudos na literatura, maiores detalhes sobre a estrutura ainda são elusivos, requerendo maior investigação tanto do ponto de vista teórico quanto experimental.

## 2.4 Síntese dos C-dots

Os métodos para preparação dos C-dots são classificados em duas classes principais, *top-down* e *bottom-up*, representadas na Figura 2.9. O método *top-down* utiliza processos como a eletroquímica e irradiação a laser, com materiais de partida como o pó de grafite, grafeno, nanotubos de carbono e nanomateriais de carbono. Já o método *bottom-up* utiliza processos como o tratamento hidrotérmico e micro-ondas com materiais orgânicos e pequenas moléculas (por exemplo: glicose e frutose) como precursores.

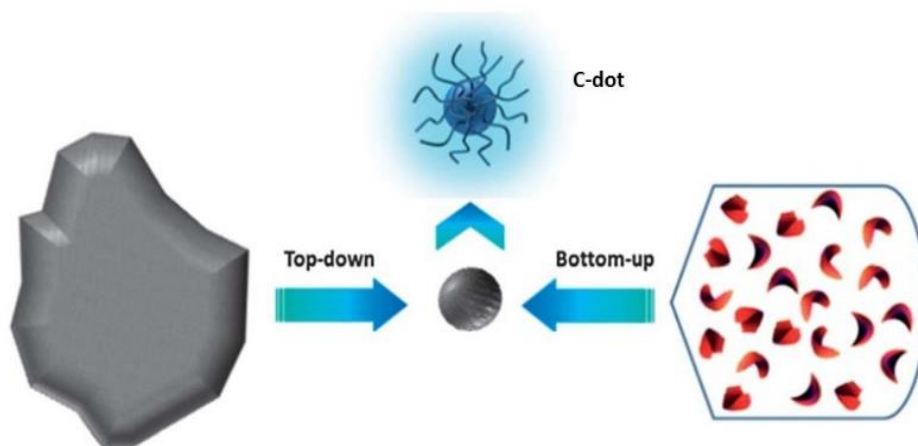


Figura 2.9 – Descrição conceitual das sínteses de C-dots (a) *Top-Down* e (b) *Bottom-up*.  
(Fonte: Zhu et al., 2013, editado pelo autor).

### 2.4.1 Método *Top-Down*

Métodos *Top-Down* podem utilizar como material de partida pó de grafite, grafeno ou nanotubos de carbono e são gerados através de processos químicos ou físicos, sendo mais comum o uso da eletroquímica e irradiação a laser.

A eletroquímica tem sido muito utilizada devido às vantagens essenciais serem de baixo custo e fácil manipulação. As fontes de carbono mais utilizadas para a síntese através da eletroquímica são os nanotubos de carbono e o grafite.

Um exemplo do processo eletroquímico é mostrado no trabalho de Li et al. (2010), que utilizaram grafite como ânodo e cátodo em uma célula eletroquímica com solução de etanol/H<sub>2</sub>O e uma quantidade adequada de NaOH como eletrólito e observaram a formação de pontos de carbono. Como referência, uma série de experimentos utilizando ácidos, como por exemplo, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e etanol como eletrólito não produziu formação de C-dots, indicando que o meio alcalino pode ser o fator chave para a formação de C-dots. Embora, o produto formado fosse uma mistura de pontos de carbono de diferentes tamanhos, uma investigação com microscópio fluorescente mostrou diferentes cores de emissão na mesma amostra que foi atribuída a diferentes tamanhos, simetrias e defeitos das folhas de grafeno. Também descobriram que mesmo os C-dots apresentando diferentes diâmetros, o espaçamento entre camadas foi de 0,320 nm para todos os pontos encontrados.

Em outro trabalho (Bao et al., 2011), afim de produzir de forma controlada os C-dots foi proposta uma nova estratégia baseada na impregnação eletroquímica de fibras de carbono, com isso os pontos de carbono monodispersos poderiam ser obtidos apenas ajustando os potenciais aplicados, sem passivação superficial. O experimento mostrou-se eficiente com C-dots esféricos como ilustrado na Figura 2.10 e análises mais detalhadas indicaram que para cada ponto de carbono específico, o espaçamento entre as camadas foi 0,325 nm, valor correspondente ao espaçamento do grafite. Também observaram que as amostras exibiram ligações de C-OH, C = O, C-H e C-O-C.

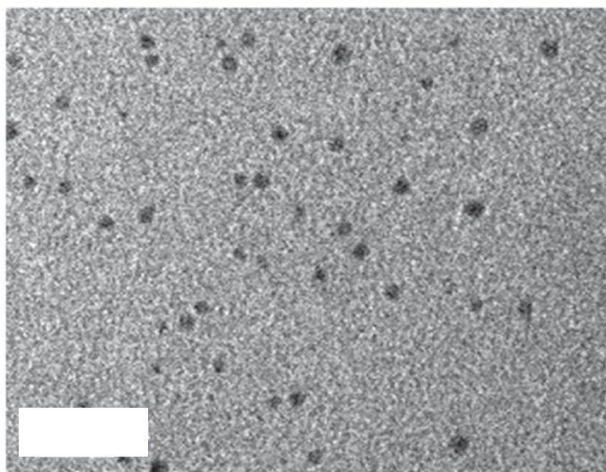


Figura 2.10 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos C-dots com formatos esféricos, preparados através de impregnação eletroquímica fibras de carbono. (Fonte: Bao et al., 2011, editado pelo autor).

Outro método muito utilizado nesse tipo de síntese é através da irradiação a laser que utiliza principalmente o alto calor e a alta pressão produzida pelo laser. Um exemplo de processo desta natureza é mostrado no trabalho de Li et al. (2011). Nesse método, eles dispersaram 0,02 g de nanomaterial de carbono (diâmetro = 50 nm) em 50 ml de um solvente simples (etanol, acetona, água), aplicaram ultrassom e depois retiraram 4 ml de suspensão para uma célula de vidro para exposição à irradiação a laser. Conforme ilustrado na Figura 2.11, os resultados mostraram que as nanopartículas puras foram menores do que 50 nm e tinham uma estrutura grafítica com alinhamento turbostrático. A nanoestrutura de carbono mudou para um tipo de estrutura de casca-núcleo após a irradiação a laser, sendo que a camada externa se tornou amorfa, e a parte interna estruturada em múltiplas camadas concêntricas como uma cebola, sugerindo que os C-dots formados consistem em fulerenos multicamadas com espaçamento interplanar de aproximadamente 0,35 nm (típico do espaçamento observado no grafite) e um diâmetro de ~10 nm.

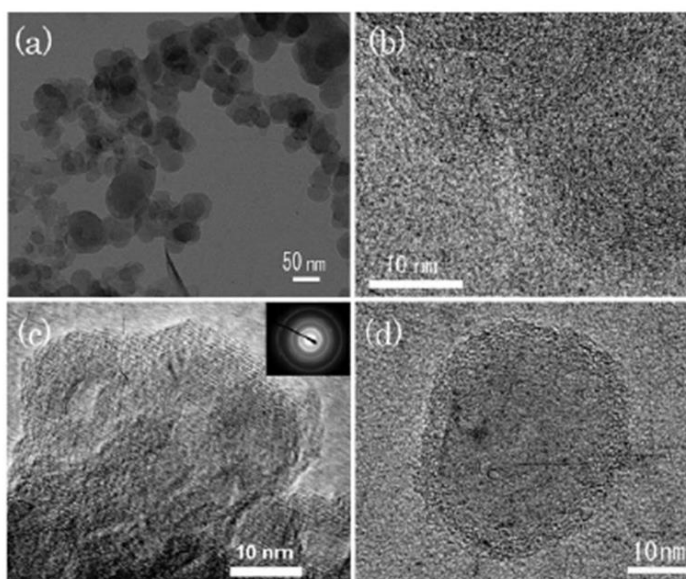


Figura 2.11 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) antes (a, b) e após (c, d) irradiação a laser de nanomaterial de carbono. (Fonte: Li et al., 2011, editado pelo autor).

Em um estudo diferente (Hu et al., 2009), foi criado um protocolo de apenas um passo para a síntese de C-dots. Nesse caso, foi utilizada a irradiação a laser em pós de grafite dispersos com tamanho médio de 2  $\mu\text{m}$  em três tipos de solventes, hidrato de diamina, dietanolamina e poli (etileno glicol) (PEG200N), respectivamente. Os resultados indicaram que os C-dots

formados tinham uma estrutura semelhante ao diamante e que a maioria dos C-dots continham defeitos. Os espaçamentos de rede observados variaram de 0,20 a 0,23 nm e a distribuição de tamanho dos C-dots em ambas as amostras foi em um intervalo entre 1-8 nm.

#### 2.4.2 Método *Bottom-Up*

Métodos *Bottom-Up* utilizam materiais orgânicos e pequenas moléculas como a glicose e a frutose para preparar C-dots. Métodos como o tratamento hidrotérmico e aplicação de energia externa como por pirólise e microondas são muito utilizadas nesse tipo de síntese.

A produção de C-dots através do tratamento hidrotérmico vem sendo utilizada por vários pesquisadores. Por exemplo, Hsu et al. (2012) empregaram grãos de café para sintetizar esse tipo de nanopartícula. Os C-dots foram formados em quatro estágios, que incluíam desidratação, polimerização, carbonização e passivação. Os resultados revelaram uma ampla distribuição de tamanhos e estimaram que seu diâmetro médio foi de  $5 \pm 2$  nm. Os espaçamentos de rede dos C-dots preparados mostraram resultados consistentes com os planos de difração do grafite ( $sp^2$ ). E uma análise mais aprofundada revelou que os C-dots tinham facetas (002), (100), (102) típicas do grafite ( $sp^2$ ) e (103) típica do diamante ( $sp^3$ ).

Outra abordagem semelhante foi aplicada com chá verde (Hsu et al., 2013), onde a técnica consistia em secar os grãos num forno antes de serem triturados em pó fino e então colocados em autoclave à 300°C por 2h, o pó negro carbonizado resultante foi purificado em água ultrapura e depois submetido a diálise para purificar ainda mais os C-dots. Observou-se no experimento que haviam átomos de carbono  $sp^3$  e  $sp^2$  e autores sugeriram que a coexistência das duas bandas podem indicar que os C-dots preparados possuem estrutura de carbono amorfo.

Zheng et al. (2015) prepararam C-dots com uma mistura de D-glucose e ácido L-aspartico numa solução aquosa de 1,0 mol /L de NaOH a 200 °C durante 20 min. Os autores observaram que os C-dots formados apresentaram diâmetro de aproximadamente 2,28 nm, com estruturas de rede bem resolvidas com um valor de espaçamento semelhante ao do grafite. A altura dos C-dots foi até 1,4 nm, sugerindo que existem de 1 a 4 camadas de folhas de grafeno com espaçamento interplanar de 0,34 nm.

Outro exemplo para síntese através da irradiação a laser, porém com uma pequena molécula foi utilizada por Yu et al. (2016) com tolueno como precursor de carbono. Os

resultados mostraram que flocos de grafeno foram formados com cinco minutos de irradiação e se sobrepuseram para formar estruturas multicamadas à medida que a irradiação continuava, sendo que após dez minutos observaram a formação de pequenos C-dots com variada distribuição de tamanho, conforme ilustrado na Figura 2.12.

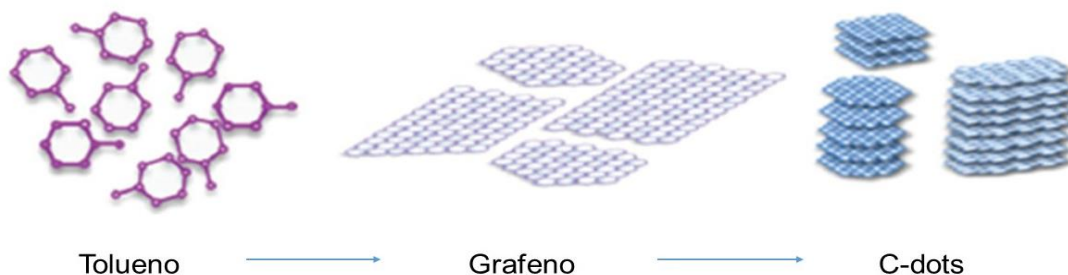


Figura 2.12 – Síntese dos C-dots utilizando tolueno como material de partida. (Fonte: Yu et al., 2016, editado pelo autor).

O tratamento assistido por microondas também é um método muito aplicado para síntese de C-dots. Wang et al. (2012) desenvolveram um método para a formação de C-dots a partir de cinzas da membrana da casca de ovo (ESM). O ESM foi cuidadosamente retirado de uma casca de ovo fresca e depois lavado várias vezes com água deionizada para remover as impurezas, em seguida o ESM limpo foi seco e queimado em um forno a 400 °C durante 2h para formar cinzas ESM. Na síntese, adicionou-se 3 mg de cinzas ESM a 5 mL de solução de NaOH (1 mol L<sup>-1</sup>). Os resultados indicaram que os C-dots, tinham formato esféricos com um diâmetro de 5 nm, aproximadamente, com grupos funcionais OH e COOH na superfície dos C-dots.

Com o avanço das pesquisas sobre pontos de carbono e sua luminescência, diversos métodos foram desenvolvidos para a síntese dessas nanopartículas. O mecanismo de formação dos C-dots ainda é assunto de grande debate, assim como os detalhes estruturais dos mesmos em nível atômico. Como foi possível observar nos exemplos citados nesta seção, materiais com características diferentes podem ser obtidos dependendo do método aplicado e do material de carbono utilizado como ponto de partida. As propriedades físicas apresentadas pelos C-dots (luminescência, solubilidade, etc.) dependem fortemente da sua estrutura. Desta forma, um melhor entendimento das características estruturais e morfológicas destas nanopartículas, assim

como sua relação com as condições de síntese, viabilizaria o desenvolvimento de métodos de produção em maior escala e com controle adequado das propriedades finais.

## 2.5 Aplicações dos C-dots

As notáveis propriedades de fluorescência e biocompatibilidade dos pontos de carbono fazem com que esse material seja de grande interesse e aplicação em diversas áreas como em aplicações biológicas, bioimagem e desenvolvimento de sensores.

### 2.5.1 Aplicações biológicas

Diversos estudos apresentam aplicações de C-dots como potenciais agentes para tratamento de diversas doenças. Recentemente Shereema et al. (2015) descobriram que os C-dots preparados a partir de fuligem de estireno que emitiam fluorescência verde apresentaram um efeito anti-angiogênico, um processo fisiológico associado a vários tumores em que as células cancerosas se proliferam aumentando os vasos sanguíneos ao redor do tumor e favorecendo a multiplicação das células e crescimento do tumor. No estudo em questão, observaram que a adição de C-dots reduziu significativamente a angiogênese em um ensaio *in vitro*, levando à hipótese de que as nanopartículas de carbono bloqueavam a atividade do fator de crescimento através da ligação a estas proteínas.

Outra vantagem importante dos C-dots é que ele também pode ser utilizado como um veículo de entrega celular que possibilita combinar o transporte da carga molecular com exames de imagem, permitindo assim a eficácia da entrega. Também, foram sintetizados pontos de carbono ocos para atuar como uma montagem hospedeira para cargas de fármacos (Wang et al., 2013) através de um processo de carbonização em duas etapas utilizando albumina de soro bovino, uma proteína de sangue comum, como fonte de carbono. Os pesquisadores demonstraram que os C-dots ocos poderiam carregar um composto de medicamento anticancerígeno e entregá-lo com sucesso nas células. Com isso observaram que os pontos de carbono ocos, além de manter as suas propriedades de luminescência ativo, também constituíam assim uma plataforma multifuncional, tanto como veículo de liberação de fármaco como permitindo o rastreamento das partículas utilizando microscopia de fluorescência.



## 2.5.2 Bioimagem

Os pontos de carbono também foram testados para aplicação em imagens biológicas, principalmente imagens de células, pois possuem importantes características que os tornam materiais de imagem promissores. Especificamente, os C-dots podem ser manipulados para possuir luminescência brilhante e isso facilita a sua aplicação na bioimagem.

A síntese fundamentada em fontes naturais de carbono contribui para que os C-dots sejam biocompatíveis. Com a grande diversidade de matérias-primas e processos de síntese dos pontos de carbono, principalmente os originados de fontes naturais, estes se tornam baratos para aplicação em bioimagem.

Como exemplo desta aplicação, pode-se citar o trabalho de Yang et al., (2009), que realizaram um experimento com imagem de fluorescência in vivo injetando C-dots intravenosamente em um rato e após 3h foi possível verificar que os pontos de carbono emitiram luminescência e se acumularam na bexiga (BI) e na urina (Ur) do animal, sugerindo que os pontos de carbono injetados são principalmente excretados através da urina, como mostra a Figura 2.13.

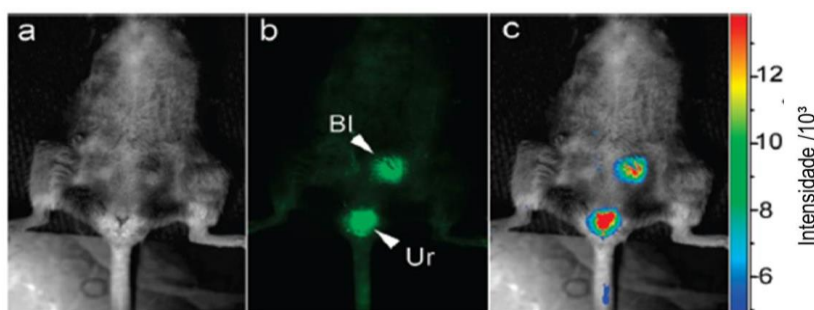


Figura 2.13 – Imagem de fluorescência in vivo com C-dots. Os pontos de carbono foram injetados intravenosamente no rato e fotografados após 3 h. a) Imagem de campo brilhante; b) imagem de fluorescência mostrando acumulação dos C-dots na bexiga (BI) e na urina (Ur) e (c) imagem codificada por cores. (Fonte: Yang et al., 2009, editado pelo autor).

Outro experimento (Zheng et al., 2015), foi realizado em camundongos portadores de glioma. E observou-se que quando o C-dot foi injetado no rato, as imagens de fluorescência in vivo apresentaram alto contraste e biodistribuição de pontos de carbono após ter transcorrido 15 minutos da injeção, indicando que os C-dots possuem funções de bioimagem e de direcionamento para as células de glioma in vitro. Também observaram que um sinal fluorescente muito mais forte foi detectado no local do glioma do que no cérebro normal,

confirmando que é possível visar precisamente o tecido de glioma. A Figura 2.14 demonstra através de imagens de fluorescência que após a injeção por via intravenosa dos C-dots, eles se acumularam no cérebro e em seguida aconteceu a depuração sistêmica.

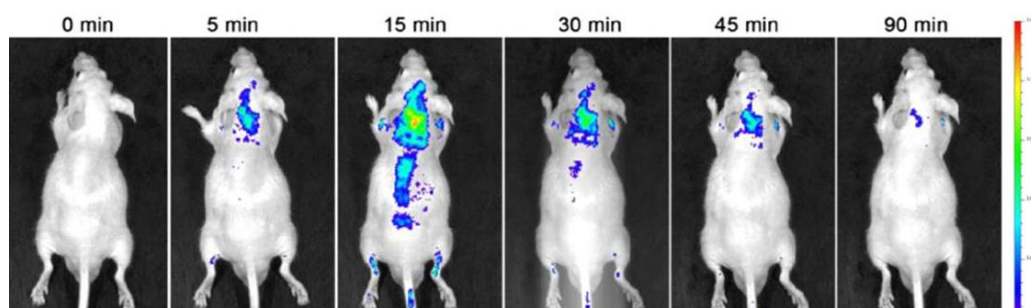


Figura 2.14 – Distribuição de C-dots no corpo inteiro do rato em função do tempo após a injeção. (Fonte: Zheng et al., 2015, editado pelo autor).

Esses exemplos relatados demonstram que os C-dots podem ser potencialmente utilizados para bioimagem, permanecendo fortemente fluorescentes in vivo por um período adequado e com as suas características de biocompatibilidade e não toxicidade, podem oferecer um grande potencial para imagens ópticas e aplicações biomédicas relacionadas.

### 2.5.3 Sensores

Algumas das propriedades que tornam os C-dots interessantes em aplicações biológicas também podem ser de grande utilidade para a aplicação de detecção de biomoléculas. A maioria das aplicações e mecanismos de biosensores com base em carbono concentrou-se na alteração da superfície dos C-dots, modificando conseqüentemente os estados de energia de superfície correspondentes e afetando assim a emissão de fluorescência, como por exemplo, a intensidade de fluorescência e ou a mudança de emissão do comprimento de onda.

Alguns trabalhos descreveram a utilização de pontos de carbono para detecção funcional de biomoléculas, particularmente proteínas e enzimas. Chai et al. (2015) relataram a aplicação de pontos de carbono modificados com dopamina para detectar a atividade enzimática da tirosinase (TYR), uma enzima fundamental na biossíntese da melanina (um pigmento protetor da pele). O teste de detecção de TYR mostrou-se altamente seletivo, informando sobre a presença da enzima em soluções fisiológicas contendo outras moléculas biológicas.

---

Um estudo importante de aplicação em sensores também pode ser atribuído a detecção de íons de mercúrio ( $\text{Hg}^{2+}$ ). Os íons de mercúrio são tóxicos e causam séria contaminação do meio ambiente, podendo se acumular em órgãos e tecidos vitais e levar a uma diversidade de doenças. Recentemente um grupo de pesquisadores (Hou et al., 2015) sintetizou C-dots a partir de citrato de sódio e ureia, e observaram a extinção significativa da fluorescência dos pontos de carbono após a adição de pequenas concentrações de  $\text{Hg}^{2+}$ . O mecanismo de extinção não foi esclarecido porém eles acreditam que ocorra através de processos de transferência de energia induzidos pela quelação dos íons de mercúrio por resíduos carboxílicos na superfície dos C-dots.

Várias alternativas já foram propostas para a síntese e produção dos C-dots e claramente observa-se um grande potencial para aplicação e contribuição na nanomedicina. Porém, para a produção em grande escala e controle das propriedades finais ainda é necessário compreender melhor a sua estrutura e morfologia, e como estas afetam as propriedades, em especial, as eletrônicas e ópticas.

Nesse sentido, o objetivo desse estudo é explorar detalhes da estrutura atômica dos C-dots, utilizando simulações de dinâmica molecular (MD) e Monte Carlo (MC) para obter um melhor entendimento dessa nova classe de nanomateriais.

## CAPÍTULO 3

### METODOLOGIA COMPUTACIONAL

Neste capítulo será descrita a metodologia utilizada para a criação das estruturas atômicas propostas para os C-dots, detalhes sobre as simulações de MD e MC empregadas, e os testes realizados para análise das estruturas.

#### 3.1 Simulações de Dinâmica Molecular e Monte Carlo

Ferramentas de simulação molecular são tipicamente utilizadas para analisar o comportamento de sistemas em escala atômica, sendo empregados nas mais diversas áreas, como em química, biologia, física e ciência de materiais. Em relação a esta última, estes são de grande utilidade no desenvolvimento de novos materiais e melhor entendimento de materiais já existentes. Estes métodos requerem uma descrição matemática da interação entre os átomos da estrutura, através dos chamados potenciais interatômicos, e a qualidade dos resultados são fortemente dependentes desta informação.

De forma a aprofundar o entendimento das estruturas e das propriedades apresentadas dos C-dots, além de permitir a exploração de novas configurações, e possíveis rotas de modificação de propriedades do material visando novas aplicações, utilizou-se métodos de simulação em nível atômico, mais especificamente, simulações de Dinâmica Molecular (Rapaport, 2004), simulações de Monte Carlo (Frenkel & Smit, 2001) e a combinação desses dois métodos.

As simulações de dinâmica molecular (MD) consistem em descrever uma fase condensada (sólida, fluida) como um sistema de  $N$  partículas clássicas interagentes (átomos ou moléculas), e então resolver as equações de movimento de Newton para determinar as trajetórias destas ao longo de um intervalo de tempo.

A escala de tempo atingida nestas simulações está relacionado ao tempo característico do movimento em escala molecular (translação, vibração, rotação), estando na ordem de femtossegundos ( $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$ ) a nanossegundos ( $1 \text{ ns} = 10^{-9} \text{ s}$ ). Não é necessário ter conhecimento sobre o comportamento do sistema, definem-se as condições iniciais (posições e velocidades) e a dinâmica define naturalmente os processos que ocorrem. Para obter as

trajetórias atômicas é feita a integração numérica das equações de movimento para um sistema de N corpos (N é o número de átomos em um sistema):

$$m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N F_{ij} \quad (3.1)$$

$$F_{ij} = -\nabla U(r_{ij}) \quad (3.2)$$

sendo:

$x_i$  o vetor das posições;

$m_i$  a massa de cada átomo  $i$  do sistema;

$r_{ij}$  a distância entre dois átomos  $i$  e  $j$ ;

$F_{ij}$  a força de interação (intra e intermoleculares) entre os átomos do sistema;

$U(r_{ij})$  potencial de interação entre os átomos do sistema.

Como resultado desta integração tem-se as trajetórias atômicas ao longo do tempo, ou seja, a posição  $x_i(t)$  e velocidade  $v_i(t)$  de cada átomo do sistema. A partir destas, podem-se extrair propriedades mensuráveis do sistema tanto em equilíbrio como fora do equilíbrio, usando relações da termodinâmica estatística. Para obtenção de propriedades em equilíbrio, conduzem-se simulações ao longo de um intervalo de tempo até que as propriedades de interesse não mudem mais com o tempo, para então determinar-se os seus valores médios, correspondentes à medida real. A partir das trajetórias podemos também gerar animações que ilustram o comportamento dinâmico do sistema, permitindo identificar processos físico-químicos relevantes ao processo (difusão, reações, transições de fase, etc.).

Para realizar as simulações, utilizou-se neste trabalho o pacote computacional LAMMPS - *Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator* (Plimpton *et al.*, 2007), um software que permite conduzir e analisar simulações de dinâmica molecular clássica. O LAMMPS pode modelar sistemas com até bilhões de átomos e pode ser usado com uma variedade de campos de força e tipos de átomos. Esse software integra as equações de movimento de Newton para um conjunto de átomos, moléculas ou partículas que interagem por meio de forças de curto ou longo alcance, com uma variedade de condições iniciais ou de fronteira.

Para definir cada simulação, foram necessários três arquivos: um arquivo com as coordenadas da configuração inicial dos átomos, um arquivo com os parâmetros do potencial interatômico a ser utilizado (AIREBO ou ReaxFF, neste caso) e um arquivo com as configurações da simulação.

## 3.2 Simulações de Monte Carlo

As simulações de Monte Carlo (MC) buscam estimar as propriedades de um sistema através de médias em uma amostra, obtida através de visitas aleatórias ao espaço de configurações do sistema. Este método faz mudanças aleatórias nas posições dos átomos presentes no sistema, ou nas orientações e conformações de uma molécula, gerando assim diferentes configurações ou microestados de um sistema. Desta forma, ao contrário das simulações MD, o método de MC não obtêm trajetórias detalhadas, apenas uma amostra de microestados correspondentes às restrições impostas (ensemble NVT, nesse caso). Ao se calcular a propriedade de interesse para cada configuração obtida, a média pode ser determinada por:

$$X_{MC} \simeq \frac{1}{N_m} \sum_m X_m \quad (3.3)$$

Sendo:

$N_m$  = número de microestados gerados;

$X_m$  = valor da propriedade no microestado  $m$ .

Entre os algoritmos utilizados no método de Monte Carlo para amostragem de configurações, um dos mais utilizados é o algoritmo de Metropolis.

Para construir uma caminhada aleatória através do método de Metropolis, primeiro calcula-se a energia da configuração atual ( $E_s$ ), e depois seleciona-se aleatoriamente uma (ou mais) partícula(s) e aplica-se um movimento pré-definido (rotação, translação, torsão, etc) escolhidos de forma aleatória, gerando um novo estado. Calcula-se assim a energia do novo estado ( $E_n$ ) e a variação de energia envolvida na mudança  $\Delta E = E_n - E_s$ . Se a variação for negativa,  $\Delta E < 0$ , indicando um decréscimo na energia do sistema, o movimento é prontamente aceito e atualiza-se o estado do sistema. Mas, se a variação for positiva ( $\Delta E > 0$ ) o movimento não é

imediatamente aceito, e calcula-se a probabilidade ( $p$ ) de aceite deste evento a partir da expressão:

$$p \leq \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (3.4)$$

sendo:

$\Delta E$  = variação de energia do estado inicial ao final;

$k$  = constante de Boltzmann;

$T$  = temperatura.

Seleciona-se um número aleatório  $p_a$  entre 0 e 1, e caso  $p_a$  for maior que a probabilidade  $p$ , o movimento é aceito e atualiza-se o estado do sistema. Caso contrário, o movimento é rejeitado e o estado do sistema permanece o mesmo. Esse processo é repetido  $N$  vezes, até que uma amostra de microestados representativa seja adequada. Em resumo, movimentos que levem a um estado de menor energia são sempre aceitos, e movimentos que levem a um estado de maior energia, são aceitos com probabilidade proporcional ao fator de Boltzmann, o que se feito de forma apropriada, permite que o algoritmo visite uma ampla região do espaço de configurações. Neste algoritmo, tipicamente seleciona-se uma magnitude de perturbação na posição de cada átomo e uma temperatura artificial tal que a amostragem seja feita de forma eficiente, levando o sistema naturalmente à conformações de menor energia (mais favoráveis) de uma forma eficiente (usando o menor número de interações possível, visto que este está associado ao custo computacional do cálculo).

Os dois métodos clássicos (MD e MC) discutidos acima requerem o uso dos chamados “potenciais interatômicos”, que são funções analíticas com parâmetros ajustáveis que permitem determinar as energias e forças de interação interatômica e intermolecular. Nesse sentido, a escolha de um potencial interatômico adequado é de extrema importância, pois a qualidade dos resultados é totalmente dependente dessa informação.

Para o trabalho desenvolvido foram empregados os potenciais interatômicos AIREBO (Stuart e Harrison, 2000) e o ReaxFF (van Duin et. al, 2001) com diferentes parametrizações. O potencial AIREBO foi desenvolvido para prever reações químicas e interações intermoleculares em sistemas de hidrocarbonetos de fase condensada (exemplos: líquidos, grafite e polímeros), sendo adequado para estudar a reatividade de moléculas. Este potencial, se originizou do potencial reativo REBO e a ele foram feitas modificações que incluíam,

interações intermoleculares (van der Waals, pelo potencial de Lennard-Jones) e interações de torção.. Este potencial pode ser representado pela equação 3.5. Uma descrição completa de cada um dos termos do potencial pode ser encontrada em Stuart et al. (2000).

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \left[ E_{ij}^{REBO} + E_{ij}^{LJ} + \sum_{k \neq i, j} \sum_{l \neq i, j, k} E_{ijkl}^{TORSION} \right] \quad (3.5)$$

Já, o potencial ReaxFF possui diferentes parametrizações, podendo ser utilizado em vários sistemas (combustão de hidrocarbonetos, catalisadores metálicos, compostos orgânicos, cerâmicas, biomoléculas, etc.). Inicialmente ele foi desenvolvido para representar hidrocarbonetos, mas foi adaptado para outros elementos como oxigênio, nitrogênio, flúor, etc. A energia total do ReaxFF é descrita pelo somatório de vários termos:

$$E_{sistema} = E_{ligação} + E_{sobre} + E_{sub} + E_{val} + E_{pen} + E_{tors} \\ + E_{conj} + E_{vdW} + E_{Coul} \quad (3.6)$$

sendo:

$E_{ligação}$  = a energia de ligação;

$E_{sobre}$  e  $E_{sub}$  = são as energias com excesso e deficiência de coordenação;

$E_{val}$  = energia do ângulo de valência;

$E_{pen}$  = energia necessária para reproduzir a estabilidade do sistema com duas ligações duplas compartilhando um átomo no ângulo de valência;

$E_{tors}$  = energia do ângulo de torsão;

$E_{conj}$  = energia dos efeitos conjugados para a energia molecular;

$E_{vdW}$  = energia de van der Waals;

$E_{Coul}$  = energia de Coulomb.

O potencial ReaxFF utiliza uma relação geral entre a distância e a ordem de ligação, além de uma relação entre a ordem e a energia de ligação levando à dissociação de ligações de átomos separados. Ademais, o ângulo e torção são definidos de modo que todos os termos de valência passem a zero à medida que as ligações se quebram. Além disso, ReaxFF possui potenciais de Coulomb e Morse (van der Waals) que descrevem interações de longo alcance



entre todos os átomos. Uma descrição completa das funções envolvidas na determinação de cada termo desta energia total é dada em Van Duin *et al.* (2001).

### 3.3 Teste para Validação dos Potenciais Interatômicos

Um potencial interatômico é geralmente parametrizado especialmente para determinados elementos químicos usando um conjunto específico de dados experimentais e obtidos por cálculos de primeiros princípios. Uma etapa importante para seu uso em simulações é verificar sua aplicabilidade a sistemas que não estejam diretamente contemplados no banco de dados usados para ajuste de parâmetros, como por exemplo, verificar se ele prevê corretamente a estrutura das moléculas ou fases cristalinas, ou seja, comprimentos de ligação, ângulos, e energias de formação relativas, através de comparações com dados experimentais e/ou cálculos mais precisos (como por exemplo, obtidos por primeiros princípios).

Neste trabalho os potenciais testados para os cálculos das interações interatômicas entre os átomos de carbono nas estruturas de interesse foram o potencial AIREBO (Stuart e Harrison, 2000), que emprega um tratamento adaptativo das interações intermoleculares baseado na conectividade dos átomos, e o potencial ReaxFF (van Duin *et al.*, 2001) com quatro parametrizações diferentes, que descrevem eventos reativos através da ordem de ligação, que é empiricamente calculada a partir de distâncias interatômicas, conforme apresentados na seção anterior. A parametrização do potencial ReaxFF, chamada neste texto de ReaxFF-Ig (Liu, L. *et al.*, 2011), foi desenvolvida para uma melhor descrição das forças de Van der Waals em materiais onde estas são relevantes (polímeros e grafite por exemplo). A parametrização ReaxFF-CHO (Chenoweth *et al.*, 2008) foi desenvolvida visando o estudo da oxidação de hidrocarbonetos. A parametrização aqui denominada ReaxFF-C (Srinivasan *et al.*, 2015) foi recentemente desenvolvida para descrever as fases condensadas de carbono com mais precisão. Por fim, a quarta testada é chamada de ReaxFF-FC (Singh *et al.*, 2013), voltada para o estudo de nanoestruturas de carbonos funcionalizadas com flúor.

Para os testes de validação preliminar do potencial interatômico, aplicaram-se simulações para relaxação estrutural (conforme discutidas na próxima seção), e compararam-se as estruturas previstas com dados da literatura. Foram usados neste teste alótropos de carbono (diamante e grafite), e diferentes nanoestruturas (folhas de grafeno e o fulereno C<sub>60</sub>), devido às características em comum com os C-dots a serem estudados. São usadas supercélulas com

variados números de átomos (diamante = 64; grafite = 9600; grafeno = 336; fulereno = 60) empregando condições de contorno periódicas em todas as direções. Para as lâminas de grafeno e fulereno, as dimensões da caixa de simulação na direção não periódica são definidas de forma a evitar interações entre imagens.

### 3.4 Testes de Relaxação e Estabilização Estrutural

A relaxação estrutural é a primeira etapa nas simulações de dinâmica molecular, utilizada para obter a conformação de menor energia para os átomos de uma determinada estrutura, sendo assim o ponto inicial para testes posteriores e para determinação dos comprimentos e ângulos de ligações, e da energia potencial específica de cada estrutura.

Para a relaxação estrutural foram empregadas simulações de dinâmica molecular conduzidas sob baixa temperatura (0,1 K) e tensão (pressão) nula por um intervalo de pelo menos 100 ps, sempre verificando se este era adequado para que a estrutura atinja seu estado de menor energia. Para que a pressão fosse nula, as posições atômicas e as dimensões da caixa de simulação foram variadas, fazendo com que a tensão total aplicada na estrutura e a soma das forças atuando sobre cada átomo fossem nulas.

Utilizou-se para controle da temperatura e pressão do sistema, o termostato e o barostato de Berendsen (Berendsen et al., 1984). O termostato permite que a temperatura média seja mantida no valor especificado, para isso o sistema é acoplado a um banho térmico com temperatura  $T_0$  fixa e durante as simulações as velocidades de cada partícula são escalonadas a cada passo de integração para ajustar a energia cinética do sistema até a temperatura selecionada. O barostato permite o controle de pressão em uma ou mais direções da caixa, quando se altera as dimensões da caixa de simulação. A constante de amortecimento usada no termostato foi de 0,1 ps.

Como cada alótropo e nanomaterial de carbono possuem propriedades distintas (compressibilidade, rigidez), para a relaxação desses materiais o controle de pressão não requer necessariamente o mesmo fator de amortecimento para controle da pressão. A seleção deste parâmetro requer testes com diferentes valores dentro de uma faixa sugerida, de forma a verificar valores que permitam o controle eficiente da pressão em relação ao valor desejado, com uma dinâmica apropriada para a escala de tempo das simulações (ps). Logo, esse parâmetro

foi modificado sempre que necessário para adequar o controle da pressão nos materiais e permitir a eficiente relaxação estrutural do material.

Após a etapa de relaxação, é conduzida a etapa de estabilização térmica, na qual a estrutura é aquecida até a temperatura desejada (em rampa ou através de uma sequência de temperaturas), sendo mantida por um período adequado para garantir que a estrutura entre em equilíbrio nesta temperatura (ou seja, que as propriedades médias ao longo do tempo se tornem constantes), para que então sejam feitas as medidas de interesse.

# CAPÍTULO 4

## RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados desta dissertação. Primeiramente, foram realizados testes iniciais de validação do potencial interatômico para predição do comprimento e ângulo das ligações de alótropos e nanoestruturas de carbono. Em seguida, foram feitas análises da estrutura dos *nanoflakes* de grafeno com diferentes configurações. Após, criamos C-dots como *nanoflakes* de grafeno sem passivação e com as bordas passivadas para analisar a morfologia e estabilidade das nanopartículas, além de uma análise elementar. Também são apresentados os resultados dos C-dots como *nanoflakes* de grafeno + ligações entre as camadas com a presença de hidrogênio, hidroxilas e ácido carboxílico e por fim, uma análise da formação espontânea dos C-dots.

### 4.1 Testes de Validação dos Potenciais Interatômicos

Antes da realização dos estudos principais desta dissertação, conduziu-se uma etapa de validação dos diferentes potenciais interatômicos usados, que consistiu em determinar as estruturas de equilíbrio de alótropos e nanomateriais de carbono com características similares aos do sistema de interesse (C-dots), para verificar se os resultados (comprimento e ângulo de ligações) estão em concordância com os encontrados na literatura.

Dessa forma, conforme discutido na seção anterior, foram conduzidas simulações MD para relaxação estrutural de cada alótropo e nanoestrutura de carbono com cada potencial/parametrização diferentes, obtendo-se assim para cada caso, a energia potencial específica das estruturas (normalizada pelo número de átomos de carbono,  $E_p/At$ ), os comprimentos de ligação C-C ( $\alpha$ ,  $\mu$ ) e ângulos de ligação ( $\Theta$ ,  $\beta$ ), conforme definidos nas Figuras 2.1 a 2.4. Para o grafite, determinou-se também a energia de adesão das camadas empilhadas com os diferentes potenciais, de forma a avaliar a qualidade da predição de forças de van der Waals entre as camadas. Os resultados desta análise encontram-se nas Tabelas 4.1-4.4, e serão discutidas uma a uma nos próximos parágrafos.

A Tabela 4.1 mostra os resultados para o fulereno  $C_{60}$ . Pode-se observar que os valores preditos para o ângulo  $\Theta$  entre anéis de cinco e seis átomos do fulereno teve valores diferentes do que se diz ideal para todos os potenciais ( $108^\circ$ , com um desvio de aproximadamente  $1,5^\circ$ ).

Entretanto, o ângulo  $\beta$  apresentou os valores esperados de  $120^\circ$  (Krueger, 2010; Tagmatarchis 2012). Contudo, o ângulo e o comprimento de ligação preditos por ReaxFF-C e AIREBO apresentaram o comportamento relativo esperado (valores próximos ao experimental), sendo as ligações  $\alpha$  mais longas que  $\mu$ , com comprimentos bem próximos do esperado. Os outros potenciais previram um mesmo comprimento para ambas as ligações, assim como apresentaram maiores desvios em relação aos valores esperados. Desta forma, os mais adequados para representação da estrutura do fulereno  $C_{60}$  foram o ReaxFF-C e o AIREBO.

Tabela 4.1 – Comprimentos ( $\alpha$ ,  $\mu$ ) e ângulos ( $\Theta$ ,  $\beta$ ) característicos e energia potencial por átomos ( $E_P/A$ ) obtidos para o fulereno  $C_{60}$  usando os diferentes potenciais e parametrizações.

Valores experimentais retirados de Krueger (2010) e Tagmatarchis (2012).

| Potencial           | $\alpha$ (Å) | $\mu$ (Å) | $\Theta$ (graus) | $\beta$ (graus) | $E_P/A$ (eV/átomo) |
|---------------------|--------------|-----------|------------------|-----------------|--------------------|
| <b>AIREBO</b>       | 1,446        | 1,404     | 108,0            | 120,0           | -6,808             |
| <b>ReaxFF_lg</b>    | 1,466        | 1,467     | 108,0            | 120,0           | -8,431             |
| <b>ReaxFF_C</b>     | 1,437        | 1,431     | 108,0            | 120,0           | -7,149             |
| <b>ReaxFF_CHO</b>   | 1,460        | 1,459     | 108,0            | 120,0           | -8,149             |
| <b>ReaxFF_FC</b>    | 1,460        | 1,459     | 108,0            | 120,0           | -7,500             |
| <b>Experimental</b> | 1,458        | 1,401     | 109,5            | 120,0           | -                  |

Os resultados para o diamante são apresentados na Tabela 4.2. Foram previstos valores bem próximos do comprimento de ligação e ângulo de ligação ( $1,54 \text{ \AA}$  e  $109,5^\circ$ ), apenas com o potencial AIREBO e o ReaxFF-C. As parametrizações do ReaxFF -CHO e -FC levaram a um desvio na predição dos ângulos de ligação, mas pelo menos previram uma estrutura estável; entretanto, a ReaxFF-lg não conseguiu prever a estrutura do diamante, apresentando comprimentos e ângulos variados ao longo da estrutura.

Importante ressaltar que o fator de amortecimento para controle da pressão ( $P_{damp}$ ) teve que ser modificado caso a caso para adequar o controle da pressão no material e permitir a eficiente relaxação estrutural do diamante, sendo os valores necessários mostrados na Tabela 4.2. Para valores inferiores a estes, o controle não era possível, e mesmo sob baixas temperaturas, os comprimentos de ligação e ângulos sofriam muitas oscilações e não ficavam uniformes ao longo da estrutura. Na ausência de testes com este parâmetro, os resultados poderiam levar a uma conclusão errônea da inabilidade do ReaxFF com algumas

parametrizações de prever a estrutura do diamante. No caso do ReaxFF-Ig, valores maiores não foram testados visto que a escala de tempo característica do método se torna muito longa comparado às típicas do método MD.

Tabela 4.2 – Comprimento ( $\alpha$ ) e ângulo de ligação ( $\Theta$ ) e energia potencial por átomos (EP/A) obtidos para diamante com os diferentes potenciais. Valores experimentais retirados de Krueger (2010).

| Potencial           | $\alpha$ (Å)                                      | $\Theta$ (graus)            | EP/A<br>(eV/átomo) | $P_{damp}$<br>(fs <sup>-1</sup> ) |
|---------------------|---|-----------------------------|--------------------|-----------------------------------|
| <b>AIREBO</b>       | 1,541   | 109,5                       | -7,456             | 10 <sup>6</sup>                   |
| <b>ReaxFF_Ig</b>    | 1,55/ 1,552/ 1,558/ 1,585/<br>1,609/ 1,617/ 1,621 | 107,3/ 109/ 109,8/<br>110,1 | -8,956             | 10 <sup>8</sup>                   |
| <b>ReaxFF_C</b>     | 1,549   | 109,5                       | -7,567             | 10 <sup>7</sup>                   |
| <b>ReaxFF_CHO</b>   | 1,567   | 109,5                       | -8,629             | 10 <sup>8</sup>                   |
| <b>ReaxFF_FC</b>    | 1,567   | 109,5                       | -7,859             | 10 <sup>7</sup>                   |
| <b>Experimental</b> | 1,540   | 109,5                       | -                  | -                                 |

As Tabelas 4.3 e 4.4 apresentam os resultados para uma folha de grafeno e para o grafite. O ângulo de ligação do grafeno (120°) foi previsto de forma correta por todos potenciais. Porém o comprimento de ligação predito sofreu variações de até 0,03 Å em relação ao valor esperado de 1,420 Å (Krueger, 2010). Os potenciais que mais se aproximaram foram o ReaxFF-C com 1,421 Å, seguido do potencial AIREBO com 1,397 Å e ReaxFF-FC com 1,433 Å. Os demais previram sistematicamente ligações C-C mais longas do que a experimental. Para ambos casos, diferentes fatores de amortecimento ( $P_{damp}$ ) foram necessários para o eficiente controle da pressão na estrutura e uma adequada relaxação estrutural.

Como a estrutura do grafite consiste em folhas de grafeno empilhadas, os valores para comprimentos e ângulos de ligações no plano foram praticamente os mesmos encontrados para o grafeno. Para a distância interplanar do grafite, que deve ser em torno de 3,35 Å (Krueger, 2010), os resultados preditos apresentaram boa concordância com o experimental, sendo o AIREBO, o ReaxFF-CHO e o ReaxFF-Ig os que levaram aos melhores resultados.

Para o grafite, determinamos também a energia de adesão das camadas ( $E_{ad}$ ), ou seja, a diferença de energia entre as camadas de grafeno empilhadas e quando isoladas. Esta energia

de adesão ([energia/área]) está relacionada ao trabalho necessário para separar as camadas criando duas novas superfícies. Valores experimentais para esta energia estão na faixa de 31-52 meV/átomo e estimados por cálculos de primeiros princípios na faixa de 24-56 meV/átomo ou equivalentemente, na faixa de 0.14-0.34 J/m<sup>2</sup> (Krueger (2010) e Koren et al (2015)). O potencial AIREBO foi o único a prever um valor coerente com esta faixa, sendo que as parametrizações do ReaxFF testadas apresentam um desvio na ordem de ~60%.

Tabela 4.3 – Comprimento ( $\alpha$ ) e ângulo de ligação ( $\Theta$ ) e energia potencial por átomos ( $E_P/A$ ) obtidos para grafeno com os diferentes potenciais. Valores experimentais retirados de Krueger (2010).

| Potencial           | $\alpha$ (Å) | $\Theta$ (graus) | $E_P/A$<br>(eV/átomo) | $P_{damp}$<br>(fs <sup>-1</sup> ) |
|---------------------|--------------|------------------|-----------------------|-----------------------------------|
| <b>AIREBO</b>       | 1,397        | 120,0            | -7,427                | 10 <sup>5</sup>                   |
| <b>ReaxFF_lg</b>    | 1,450        | 120,0            | -8,883                | 10 <sup>7</sup>                   |
| <b>ReaxFF_C</b>     | 1,421        | 120,0            | -7,524                | 10 <sup>6</sup>                   |
| <b>ReaxFF_CHO</b>   | 1,444        | 120,0            | -8,588                | 10 <sup>7</sup>                   |
| <b>ReaxFF_FC</b>    | 1,433        | 120,0            | -7,849                | 10 <sup>7</sup>                   |
| <b>Experimental</b> | 1,420        | 120,0            | -                     | -                                 |

Tabela 4.4 – Comprimento ( $\alpha$ ) e ângulo de ligação ( $\Theta$ ), distância interplanar ( $\gamma$ ), energia potencial por átomos ( $E_P/A$ ) e energia de adesão entre as camadas ( $E_{ad}$ ) obtidos para grafite com os diferentes potenciais. Valores experimentais retirados de Krueger (2010) e Koren et al (2015).

| Potencial           | $\alpha$ (Å) | $\Theta$ (graus) | $\gamma$ (Å) | $E_P/A$<br>(eV/átomo) | $E_{ad}$<br>(meV/átomo – J/m <sup>2</sup> ) | $P_{damp}$<br>(fs <sup>-1</sup> ) |
|---------------------|--------------|------------------|--------------|-----------------------|---|-----------------------------------|
| <b>AIREBO</b>       | 1,395        | 120,0            | 3,37         | -7,477                | 50,4 – 0.32                                 | 10 <sup>6</sup>                   |
| <b>ReaxFF_lg</b>    | 1,448        | 120,0            | 3,29         | -8,957                | 78,6 – 0.48                                 | 10 <sup>7</sup>                   |
| <b>ReaxFF_C</b>     | 1,421        | 120,0            | 3,26         | -7,595                | 70,1 – 0.43                                 | 10 <sup>6</sup>                   |
| <b>ReaxFF_CHO</b>   | 1,440        | 120,0            | 3,40         | -8,629                | 78,4 – 0.48                                 | 10 <sup>8</sup>                   |
| <b>ReaxFF_FC</b>    | 1,447        | 120,0            | 3,10         | -7,921                | 80,4 – 0.49                                 | 10 <sup>6</sup>                   |
| <b>Experimental</b> | 1,420        | 120,0            | 3,35         | -                     | 24-56 – 0,14-0,34                           | -                                 |

Por fim, como é possível observar nas Tabelas 4.1-4.4, quando analisamos de um modo geral a energia potencial específica (por átomo), observamos que em termos de estabilidade, verifica-se que o grafite é o alótropo de carbono mais estável, seguido do diamante, grafeno e o fulereno C<sub>60</sub>, como esperado (Krueger, 2010). Com exceção do potencial ReaxFF-CHO que previu o diamante como sendo a forma mais estável do carbono, todos os outros potenciais interatômicos previram de forma correta a estabilidade relativa dos alótropos.

Com isso, podemos afirmar que os potenciais que melhor representam em geral a estrutura dos alótropos e nanoestruturas de carbono estudados são o AIREBO e a parametrização ReaxFF-C do ReaxFF. Os demais conseguem prever adequadamente a estrutura de determinado alótropo/nanoestrutura, mas levam a desvios em outros. Outra observação importante foi a necessidade de usar diferentes valores para a constante de amortecimento do barostato, tal que o controle de pressão seja adequado e a relaxação estrutural seja atingida. Esse efeito é especialmente importante em simulações a temperaturas maiores, onde as flutuações de pressão e volume são mais significativas.

Nesse trabalho, para análise das estruturas dos C-dots, utilizamos apenas diferentes temperaturas com pressão nula, portanto com base nos resultados acima utilizamos os potenciais AIREBO, ReaxFF-C e também o ReaxFF-LG que embora não tenha se mostrado tão eficiente é adequado para representar estruturas que possuem interações de Van der Waals (Liu, L. et al., 2011).

## 4.2 Análise da Estrutura de *Nanoflakes* de Grafeno

Como será visto nas próximas seções, as estruturas atômicas dos C-dots propostas neste trabalho foram baseadas em resultados experimentais disponíveis na literatura, conforme discutidos nas seções 2.3 e 2.4. Uma característica fundamental destas nanopartículas é a presença de planos grafíticos no seu interior. Caso estes planos fossem isolados da partícula, formariam nanoflocos (*nanoflakes*) de grafeno, que podem ser encarados como o bloco fundamental para criação dos C-dots. Desta forma, foi inicialmente conduzido um estudo das possíveis estruturas e estabilidade relativa destes. Foram criadas três classes de *nanoflakes* com diferentes configurações como ilustrado na Figura 4.1: em uma delas, tem-se um átomo no centro (tipo I), em outra tem-se um hexágono no centro (tipo II) e por fim, a última contém um



par de átomos no centro (tipo III). Estas podem ser aumentadas ao se incluir mais átomos/hexágonos na borda mantendo a mesma simetria.

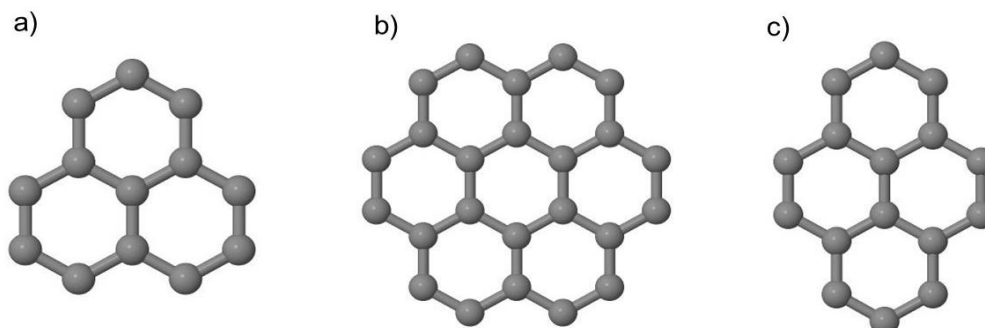


Figura 4.1 – Configurações dos *nanoflakes* criados (a) um átomo no centro (tipo I), (b) um hexágono no centro (tipo II) e (c) um par de átomos no centro (tipo III).

Do ponto de vista prático, os *nanoflakes* de grafeno foram criados a partir de uma lâmina de grafeno, previamente relaxada de acordo com o potencial interatômico empregado. Para tanto, foram selecionados os átomos de interesse na lâmina de grafeno utilizando o *software* Jmol e em seguida um script no *software* Matlab para criar o arquivo de coordenadas. Criaram-se assim *nanoflakes* com diferentes diâmetros e configurações para posteriormente criar estruturas de C-dots com tamanhos variados e diferentes configurações. A Figura 3.2 ilustra alguns dos *nanoflakes* criados com diferentes diâmetros (variando de ~1 a ~6 nm), contendo um átomo no centro (tipo I) de simetria.

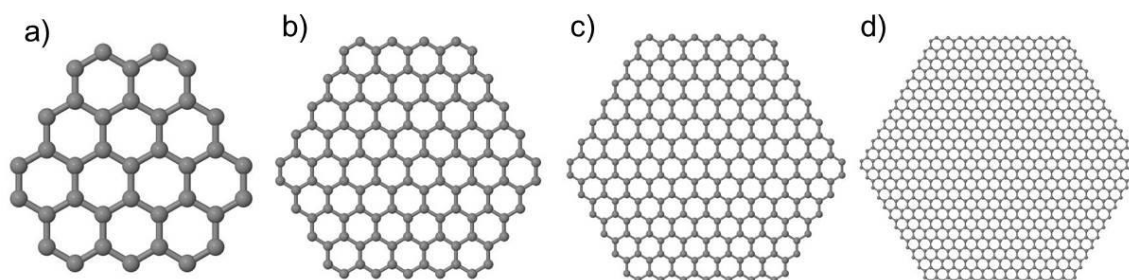


Figura 4.2 – *Nanoflakes* de tipo I com diferentes tamanhos (a) ~1 nm, (b) ~2 nm, (c) ~3 nm e (d) ~6 nm.

Conforme mostrado na Tabela 4.5, foram criados 12 *nanoflakes*, de diferentes tamanhos (entre 1 a 6 nm) para cada configuração (tipo I, tipo II e tipo III), cada qual com um número diferente de átomos de carbono.

Tabela 4.5 – Número de átomos de carbono, número de anéis (hexágonos) e diâmetro médio (Dm) de cada *nanoflake* criado (em nm).

| Índice<br>Frag. | Tipo I          |                |            | Tipo II         |                |            | Tipo III        |                |            |
|-----------------|-----------------|----------------|------------|-----------------|----------------|------------|-----------------|----------------|------------|
|                 | n° de<br>átomos | n° de<br>anéis | Dm<br>(nm) | n° de<br>átomos | n° de<br>anéis | Dm<br>(nm) | n° de<br>átomos | n° de<br>anéis | Dm<br>(nm) |
| 1               | 13              | 3              | 0,5        | 24              | 7              | 0,7        | 16              | 4              | 0,6        |
| 2               | 37              | 12             | 0,9        | 54              | 19             | 1,2        | 42              | 14             | 1,1        |
| 3               | 96              | 27             | 1,4        | 96              | 37             | 1,6        | 80              | 30             | 1,5        |
| 4               | 121             | 48             | 1,8        | 150             | 61             | 2,1        | 130             | 52             | 2,0        |
| 5               | 181             | 75             | 2,3        | 216             | 91             | 2,5        | 192             | 80             | 2,4        |
| 6               | 253             | 108            | 2,7        | 294             | 127            | 3,0        | 266             | 114            | 2,9        |
| 7               | 337             | 147            | 3,2        | 384             | 169            | 3,4        | 352             | 154            | 3,4        |
| 8               | 433             | 192            | 3,7        | 486             | 217            | 3,9        | 450             | 200            | 3,8        |
| 9               | 541             | 243            | 4,1        | 600             | 271            | 4,3        | 560             | 252            | 4,3        |
| 10              | 661             | 300            | 4,6        | 726             | 331            | 4,8        | 682             | 310            | 4,7        |
| 11              | 793             | 363            | 5,0        | 864             | 397            | 5,2        | 816             | 374            | 5,1        |
| 12              | 937             | 432            | 5,8        | 1014            | 469            | 6,0        | 962             | 444            | 5,7        |

Para verificar se as diferentes configurações dos *nanoflakes* de grafeno têm alguma diferença em estabilidade, foi avaliada energia potencial normalizada pelo n° de átomos de carbono, após realizar a relaxação estrutural de cada *nanoflake* com os três potenciais interatômicos e parametrizações a serem utilizados, conforme estudo apresentado na seção anterior: AIREBO, ReaxFF-C e ReaxFF-LG. A Figura 4.3 mostra os resultados obtidos com as três configurações dos *nanoflakes* e o potencial interatômico AIREBO.

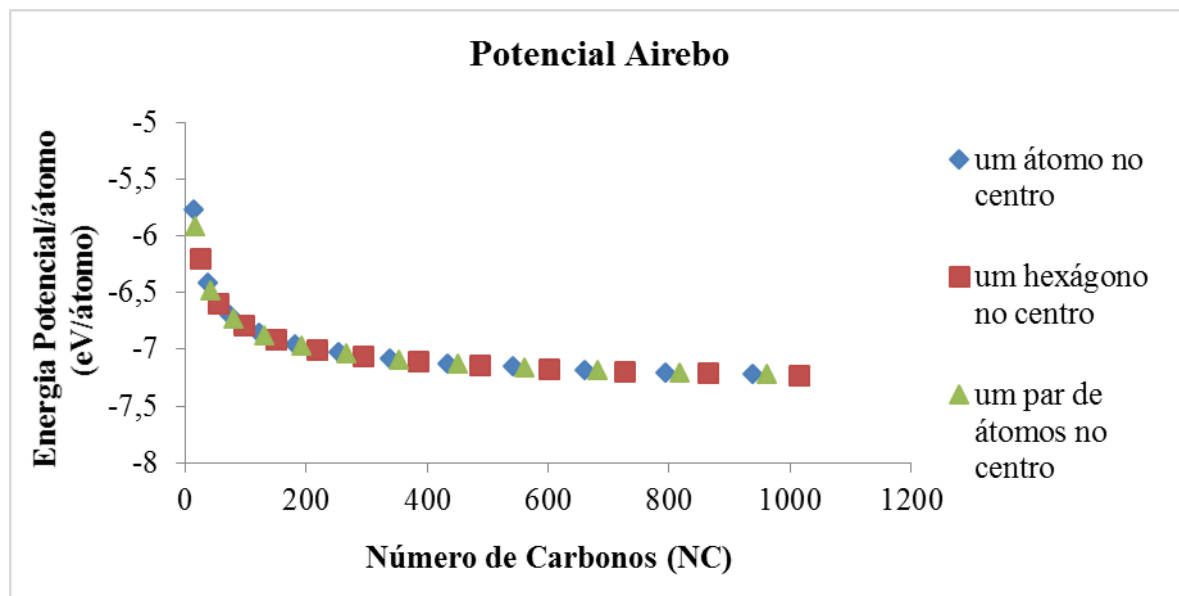


Figura 4.3 – Curvas de energia potencial/átomos por número de carbonos dos *nanoflakes* de grafeno com potencial interatômico AIREBO.

Observa-se na Figura 4.3 que ao sobrepor as curvas, verifica-se que elas seguem a mesma tendência, mostrando que não há preferência por um ou outro tipo de estrutura para um dado diâmetro, do ponto de vista energético. Observa-se ainda que a energia potencial específica apresenta uma menor variação com aumento do diâmetro para fragmentos maiores, sendo que esta energia tende a um valor constante quando o diâmetro tende ao infinito (correspondendo a energia potencial específica de uma folha de grafeno).

Resultados equivalentes foram obtidos para o potencial ReaxFF com duas parametrizações diferentes: ReaxFF-C e ReaxFF-Ig, conforme mostrado nas Figuras 4.4 e 4.5. A única diferença entre estes é o valor absoluto das energias, que é típico de cada potencial.

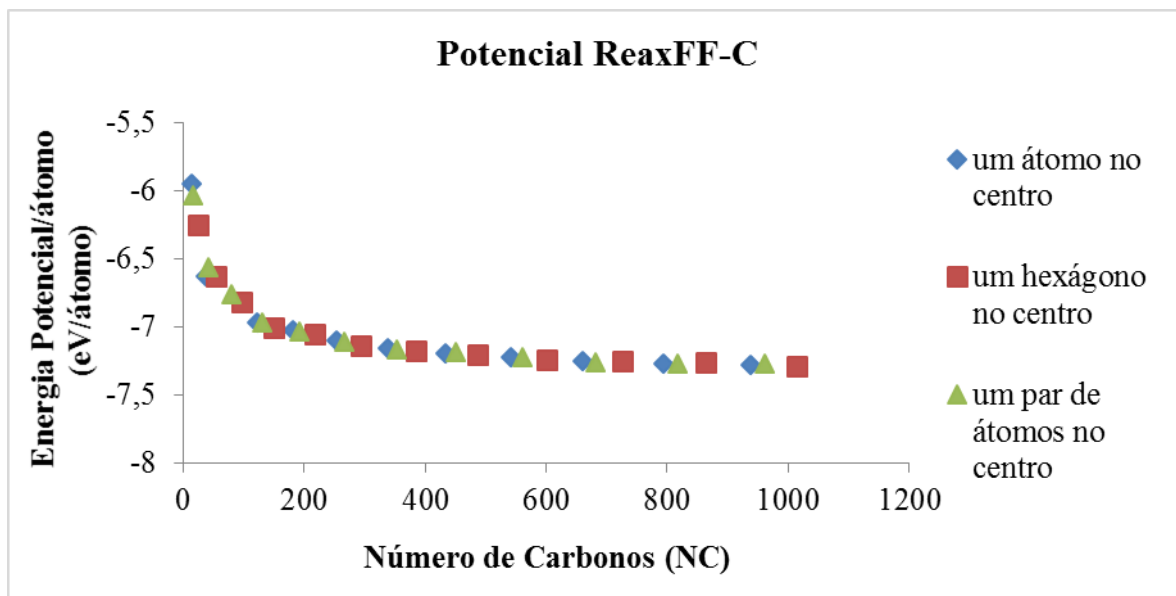


Figura 4.4 – Curvas de energia potencial/átomos por número de carbonos dos *nanoflakes* de grafeno com potencial interatômico ReaxFF-C.

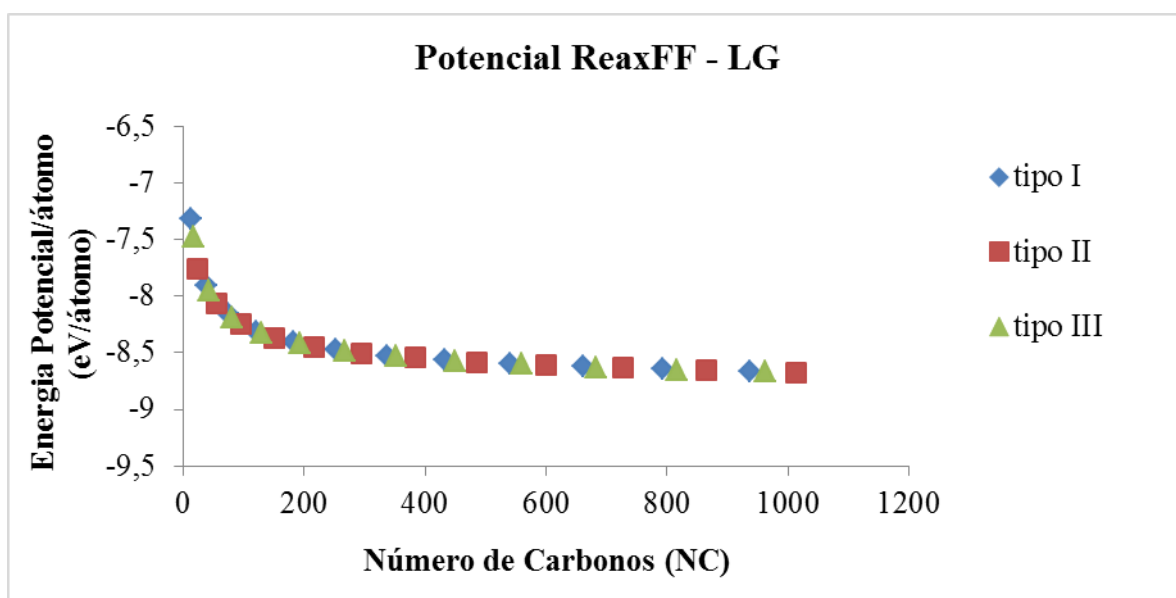


Figura 4.5 – Curvas de Energia Potencial/átomos por número de carbonos dos *nanoflakes* de grafeno com potencial interatômico ReaxFF-lg.

### 4.3 C-dots como *Nanoflakes* de Grafeno Empilhados

Foram então propostas estruturas para os C-dots baseados no empilhamento dos *nanoflakes* de grafeno criados e avaliados na seção anterior (4.2), buscando gerar nanopartículas

com formato esférico e diâmetro entre 1 a 10 nm, conforme observado experimentalmente (Li et al. 2011; Yu et al., 2016; Zheng et al. 2015). Para tanto, foram empilhados nanoflocos de diferentes diâmetros, partindo do maior fragmento no centro e dispendo fragmentos com menor diâmetro acima e abaixo do mesmo, sendo incluídos de forma consecutiva (do maior para o menor quando se afasta da camada central).

Primeiramente criou-se diferentes configurações de C-dots com bordas não passivadas (sem grupos funcionais), para analisar a estabilidade e a morfologia da estrutura. Na sequência, criamos C-dots com 6 nm de diâmetro com bordas passivadas com átomos de hidrogênio, grupos funcionais hidroxila e ácido carboxílico, e uma mistura de ambos, conforme observado em experimentos (Lim et. al, 2015; Zhang et al., 2016; Hu et al., 2009; Bao et al., 2010; Wang et al.,2012) e conduzimos estudos análogos. Os resultados são apresentados e discutidos nos itens a seguir.

### **4.3.1 Bordas sem grupos funcionais**

Primeiramente, foram criados C-dots com diâmetros de 2 e 3 nm usando as configurações de *nanoflakes* apresentadas na seção anterior (tipo I, II e III), sendo todos fragmentos do mesmo tipo na partícula ou contendo fragmentos de diferentes tipos. Após criadas conforme discutido anteriormente (empilhamento sequencial de fragmentos de diferentes diâmetros), foram realizadas relaxações estruturais utilizando o potencial AIREBO, em seguida, as estruturas foram submetidas a um aquecimento de 0,1 a 300 K por 100 ps, depois foram mantidas em 300 K por 100 ps para que atingissem o equilíbrio nessa temperatura, e então foram resfriadas de 300 K para 0,1 K por 100 ps para analisar a estrutura final. Nas Figuras 4.6 e 4.7 são mostradas estruturas de C-dots formados a partir de fragmentos com um átomo no centro, antes e após a relaxação.

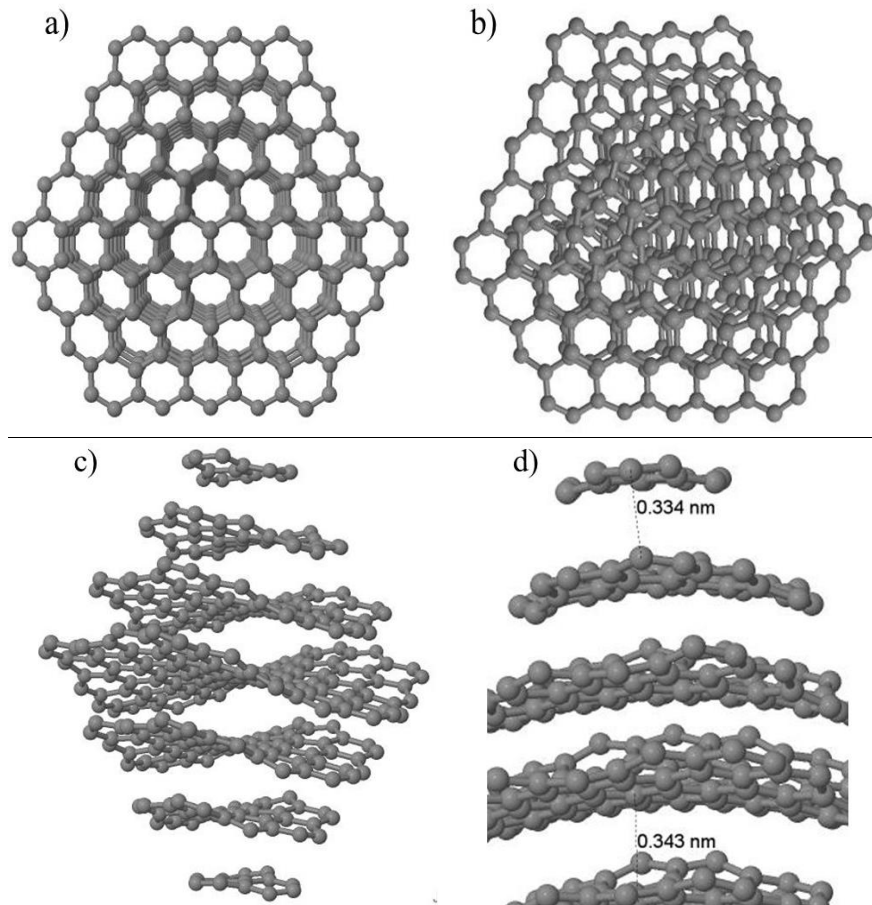


Figura 4.6 – Estrutura de um C-dot de 2 nm de diâmetro, formado por fragmentos do tipo I: (a) condição inicial, vista frontal, (b) estrutura relaxada, vista frontal, permitindo observar a orientação turbostrática entre camadas, (c) vista lateral após a relaxação estrutural e (d) vista lateral destacando o espaçamento interplanar dos *nanoflakes* de grafeno.

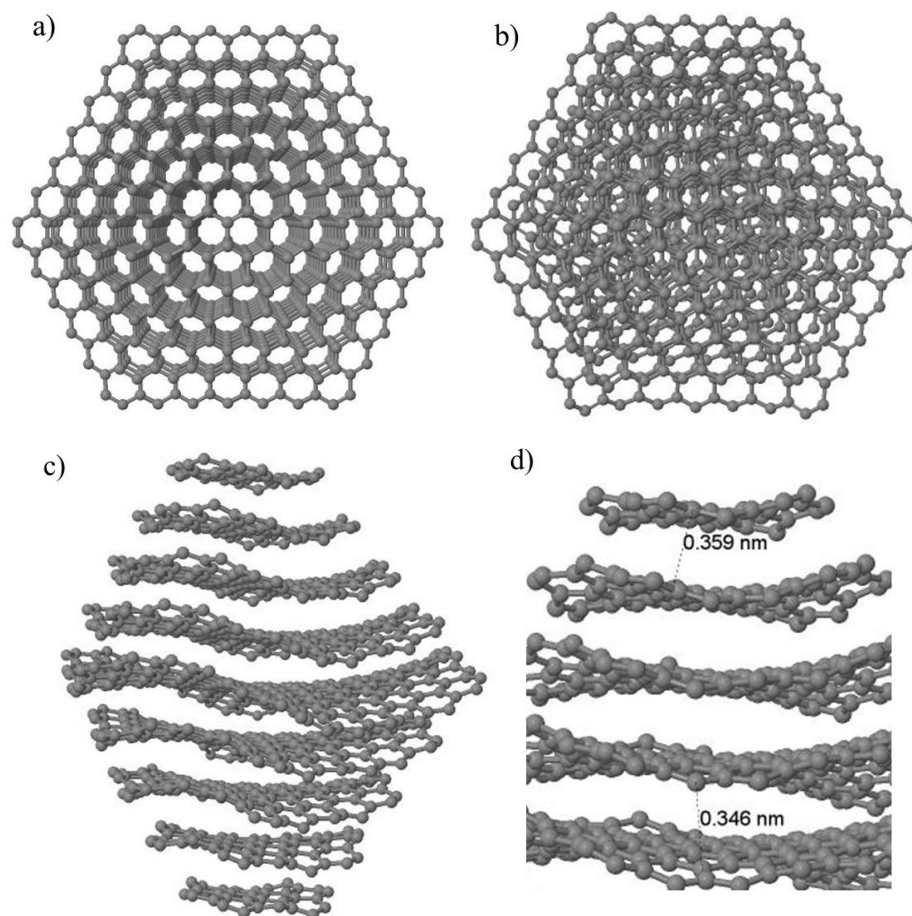


Figura 4.7 – Estrutura de um C-dot de 3 nm de diâmetro, formado por fragmentos do tipo I: (a) condição inicial, vista frontal, (b) estrutura relaxada, vista frontal, permitindo observar a orientação turbostrática entre camadas, (c) vista lateral após a relaxação estrutural e (d) vista lateral destacando o espaçamento interplanar dos *nanoflakes* de grafeno.

Pode-se observar nas Figuras 4.6 e 4.7 que em ambos os casos (com 2 e 3 nm de diâmetro) houve uma reorientação dos *nanoflakes* de grafeno (que estavam inicialmente alinhados). Quando comparam-se as visões superiores das estruturas na condição inicial (Figuras 4.6a e 4.7a) e após a relaxação estrutural (Figuras 4.6b e 4.7b) é possível notar que todos os *nanoflakes* de grafeno foram reorientados levando naturalmente a um empilhamento turbostrático dos *nanoflakes*, conforme observado em experimentos, discutidos na seção 2.4. Além disso observa-se que os *nanoflakes* da estrutura após a relaxação (Figuras 4.6d e 4.7d) apresentaram um espaçamento interplanar (associado às forças de Van der Waals) semelhante ao espaçamento do grafite (0,344 - 0,360 nm), conforme observado em experimentos de caracterização de C-dots (Seção 2.4). As camadas apresentaram uma leve curvatura, podendo ser geradas pela tensão residual tipicamente presentes nas bordas de folhas de grafeno finitas

(contendo átomos com deficiência de ligantes, ou seja com *dangling bonds*) ou simplesmente pelo corrugamento das folhas associado à flutuações térmicas, também observadas em experimentos com folhas de grafeno isoladas. Não foi observada a formação de nenhuma ligação covalente entre átomos de borda de camadas adjacentes.

Foram criados também C-dots com configurações diferentes, usando *nanoflakes* de simetrias diferentes conforme apresentado na seção anterior, de forma a verificar se há diferenças na estrutura final. Nas Figuras 4.8 e 4.9 estão representados C-dots com diâmetro de 2 e 3 nm antes e após a relaxação estrutural, formados pelo empilhamento de nanoflocos do tipo II. Analogamente, as Figuras 4.10 e 4.11 mostram estruturas de C-dots formados pelo empilhamento de nanoflocos do tipo III. Ainda foram criados C-dots com nanoflakes de diferentes simetrias, intercalando os fragmentos do tipo I e II. As Figuras 4.12 e 4.13 mostram os resultados para estes C-dots (2 nm de diâmetro) antes e após a relaxação.

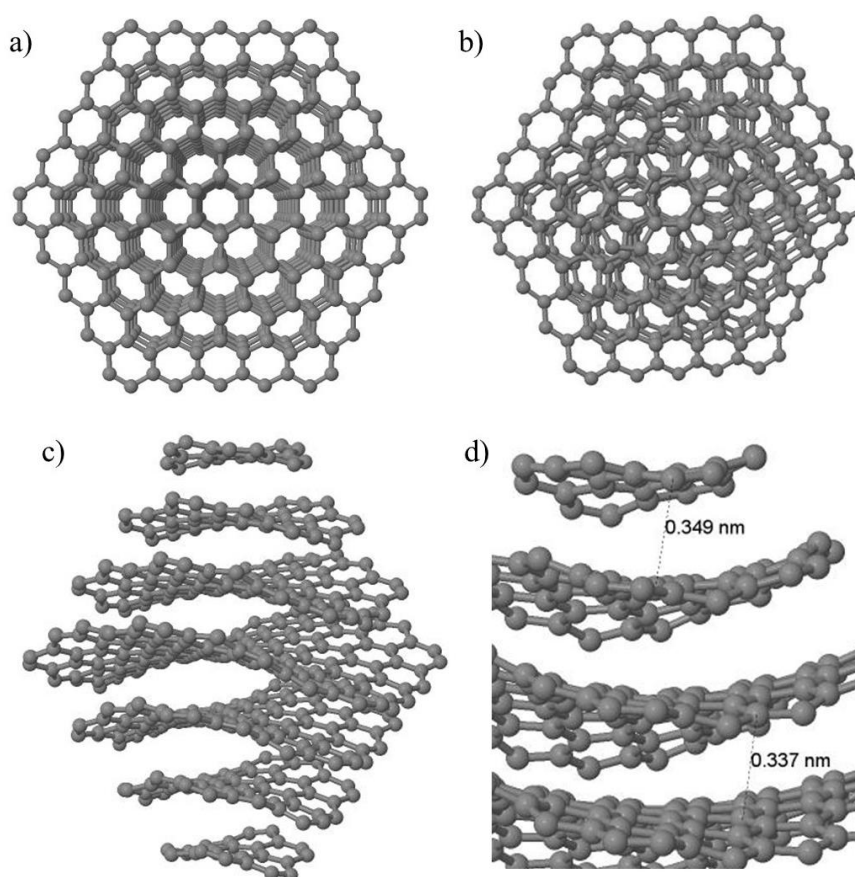


Figura 4.8 – Estrutura de um C-dot de 2 nm de diâmetro, formado por fragmentos do tipo II: (a) condição inicial, vista frontal, (b) estrutura relaxada, vista frontal, permitindo observar a orientação turbostrática entre camadas, (c) vista lateral após a relaxação estrutural e (d) vista lateral destacando o espaçamento interplanar dos *nanoflakes* de grafeno.



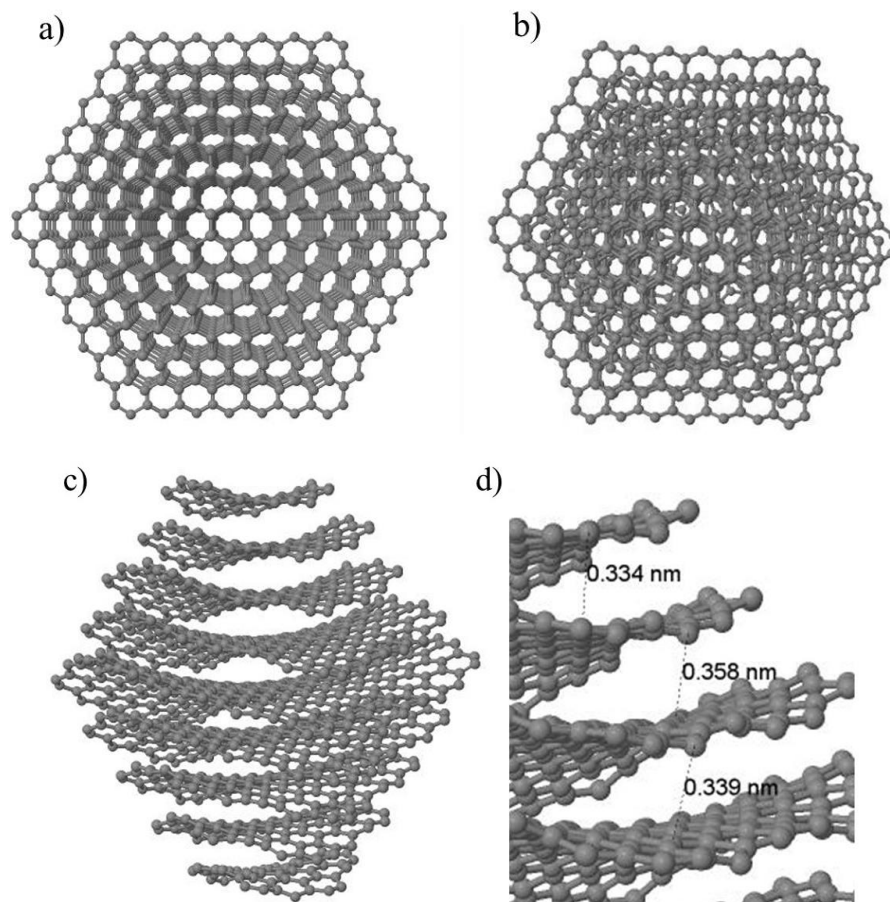


Figura 4.9 – Estrutura de um C-dot de 3 nm de diâmetro, formado por fragmentos do tipo II: (a) condição inicial, vista frontal, (b) estrutura relaxada, vista frontal, permitindo observar a orientação turbostrática entre camadas, (c) vista lateral após a relaxação estrutural e (d) vista lateral destacando o espaçamento interplanar dos *nanoflakes* de grafeno.

Observa-se nestas estruturas (Figuras 4.8-4.13) as mesmas características das nanopartículas mostradas anteriormente, destacando a reorientação de camadas levando a um arranjo turbostrático e curvatura dos *nanoflakes* de grafeno. Verifica-se que não há influência significativa na morfologia dessas estruturas quando altera-se o diâmetro e a configuração dos *nanoflakes*. Em relação ao espaçamento interplanar, os resultados também mostram valores próximos ao espaçamento característico do grafite.

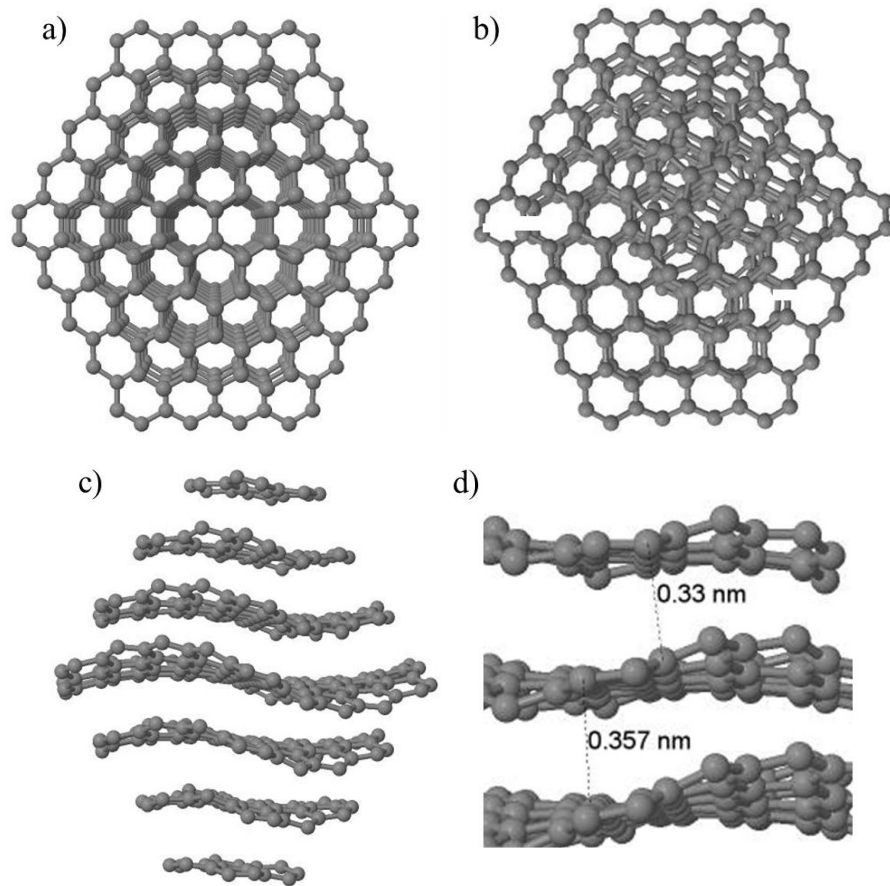


Figura 4.10 – Estrutura de um C-dot de 2 nm de diâmetro, formado por fragmentos do tipo III: (a) condição inicial, vista frontal, (b) estrutura relaxada, vista frontal, permitindo observar a orientação turbostrática entre camadas, (c) vista lateral após a relaxação estrutural e (d) vista lateral destacando o espaçamento interplanar dos *nanoflakes* de grafeno.

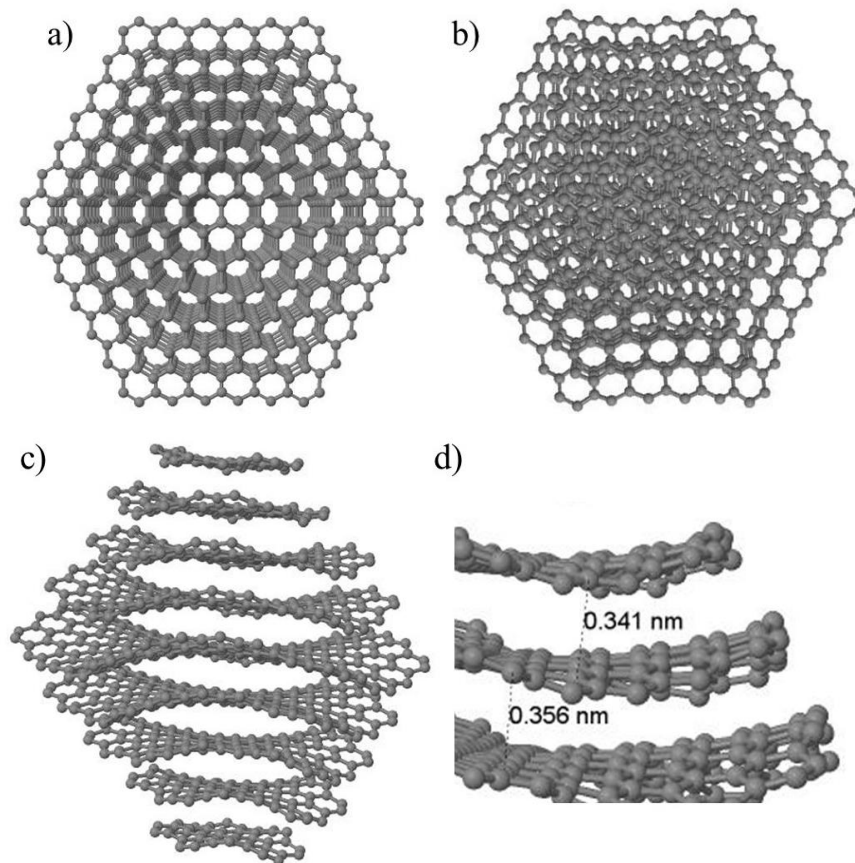


Figura 4.11 – Estrutura de um C-dot de 3 nm de diâmetro, formado por fragmentos do tipo III: (a) condição inicial, vista frontal, (b) estrutura relaxada, vista frontal, permitindo observar a orientação turbostrática entre camadas, (c) vista lateral após a relaxação estrutural e (d) vista lateral destacando o espaçamento interplanar dos *nanoflakes* de grafeno.

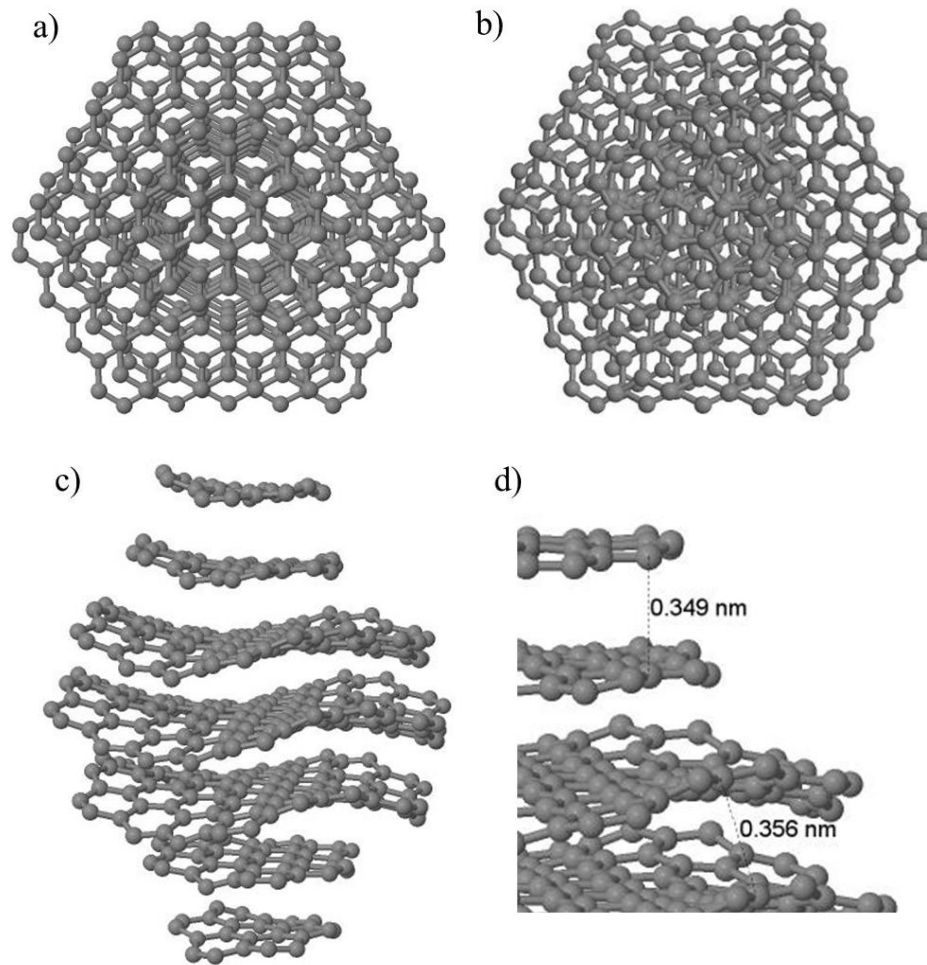


Figura 4.12 – Estrutura de um C-dot de 2 nm de diâmetro, formado por fragmentos dos tipos I e II, utilizando como ponto de partida (centro) fragmentos do tipo I: (a) condição inicial, vista frontal, (b) estrutura relaxada, vista frontal, permitindo observar a orientação turbostrática entre camadas, (c) vista lateral após a relaxação estrutural e (d) vista lateral destacando o espaçamento interplanar dos *nanoflakes* de grafeno.

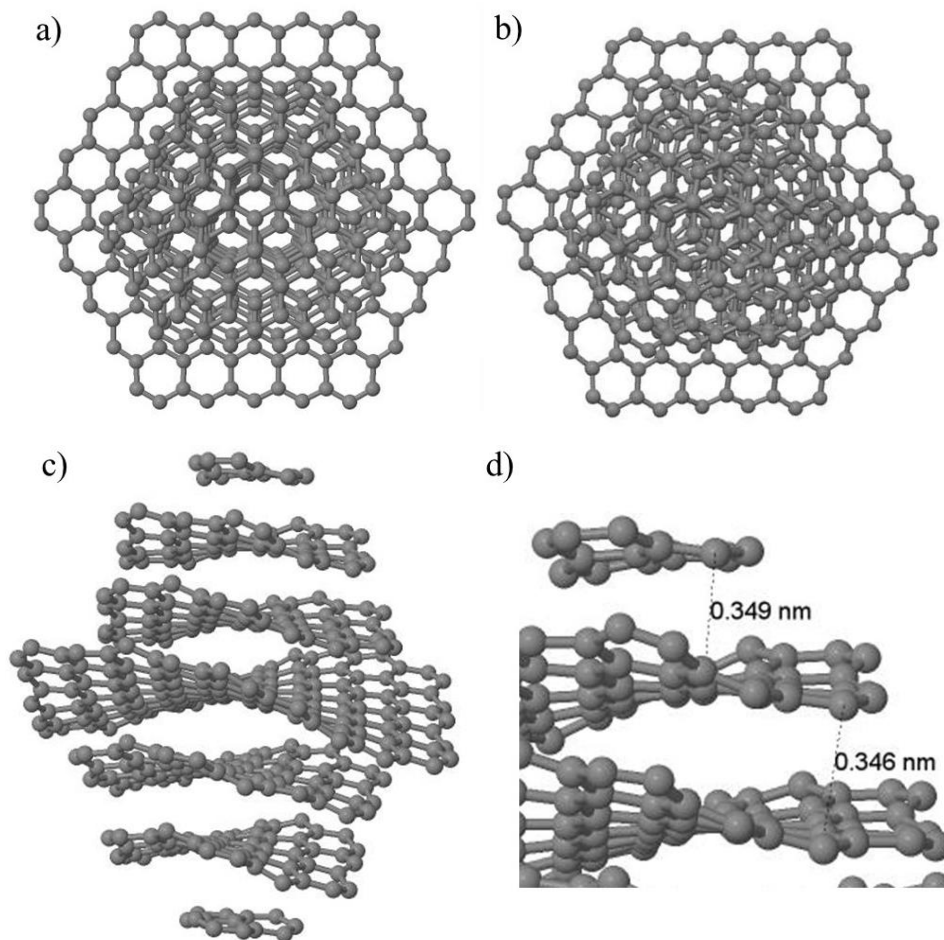


Figura 4.13 – Estrutura de um C-dot de 2 nm de diâmetro, formado por fragmentos do tipo I e II, utilizando como ponto de partida fragmentos do tipo II: (a) condição inicial, vista frontal, (b) estrutura relaxada, vista frontal, permitindo observar a orientação turbostrática entre camadas, (c) vista lateral após a relaxação estrutural e (d) vista lateral destacando o espaçamento interplanar dos *nanoflakes* de grafeno.

Por fim, para verificar a estabilidade das estruturas formadas, ou seja, se a estrutura proposta com *nanoflakes* empilhados é mais favorável de ocorrer comparada à quando se apresentam isoladas, pode-se comparar a energia potencial das estruturas formadas ( $E_{\text{Cdot}}$ ) com a soma das energias potenciais de cada *nanoflake* de grafeno usado na criação da estrutura, quando isolados ( $E_{\text{fragmentos}}$ ). Os resultados encontram-se nas Tabelas 4.6 e 4.7.

Tabela 4.6 – Energias dos C-dots com diâmetros de 2 e 3 nm formados com *nanoflakes* de grafeno de diferentes tipos e da soma dos fragmentos individuais constituintes.

| Diâmetros                          | Tipo I |        | Tipo II |        | Tipo III |        |
|------------------------------------|--------|--------|---------|--------|----------|--------|
|                                    | 2nm    | 3nm    | 2nm     | 3nm    | 2nm      | 3nm    |
| NC                                 | 367    | 1077   | 498     | 1326   | 406      | 1154   |
| $E_{\text{Cdot}}$ (eV/átomo)       | -6,664 | -6,922 | -6,765  | -6,972 | -6,696   | -6,938 |
| $E_{\text{fragmentos}}$ (eV/átomo) | -6,627 | -6,879 | -6,726  | -6,928 | -6,659   | -6,895 |

Tabela 4.7 – Energia dos C-dots com diâmetros de 2 nm formados com *nanoflakes* de grafeno de diferentes tipos, e da soma dos fragmentos individuais constituintes.

| Diâmetros                          | Misto- Tipo I no centro | Misto- Tipo II no centro |
|------------------------------------|-------------------------|--------------------------|
|                                    | 2nm                     | 2nm                      |
| NC                                 | 435                     | 430                      |
| $E_{\text{Cdot}}$ (eV/átomo)       | -6,717                  | -6,726                   |
| $E_{\text{fragmentos}}$ (eV/átomo) | -6,679                  | -6,689                   |

Os resultados apresentados nas Tabelas 4.6 e 4.7 mostram que a energia do C-dot formado é sempre menor comparado à energia dos fragmentos individuais, mostrando que é sempre mais favorável do ponto de vista energético os *nanoflakes* permanecerem agrupados na estrutura do que isoladamente. Uma análise mais completa da estabilidade destas nanoestruturas e estimativas da energia de adesão entre as camadas será apresentada na seção 4.3.5.

### 4.3.2 Bordas funcionalizadas

Diversos experimentos (Lim et. al, 2015; Zhang et al., 2016; Hu et al., 2009; Bao et al., 2010; Wang et al., 2012) indicam a presença de diferentes grupos funcionais na superfície dos C-dots como por exemplo, a hidroxila e o ácido carboxílico e também a presença de alguns

elementos como hidrogênio. Caso as estruturas possam ser representadas por aquelas propostas na seção 4.3.1, este grupos estariam aderidos nas bordas dos fragmentos, por conterem átomos sub-coordenados. Nesse sentido, os fragmentos previamente estudados tiveram suas bordas passivadas com hidrogênio (-H), grupos hidroxila (-OH), e grupos ácido carboxílico (-COOH), assim como combinações destes. Alguns exemplos estão ilustrados na Figura 4.14, usados posteriormente para criar estruturas para C-dots com diferentes tamanhos, análogas às mostradas na seção anterior (4.3.1), e assim analisar detalhes estruturais e a sua estabilidade.

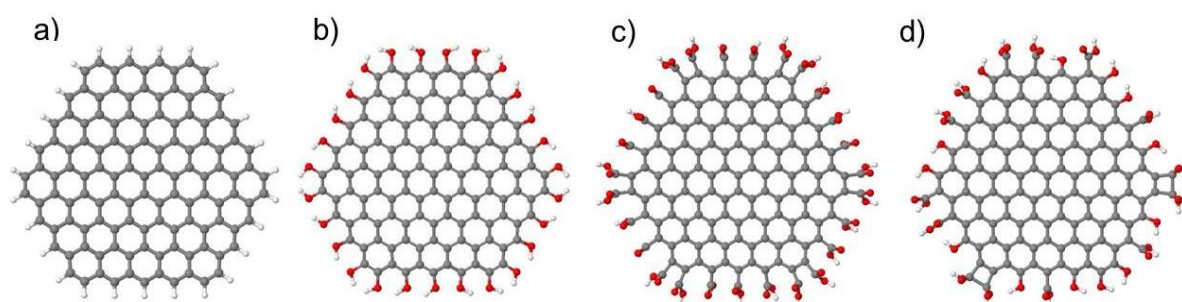


Figura 4.14 – Exemplos de fragmentos com um átomo no centro e 2 nm de diâmetro, criados com diferentes elementos e grupos funcionais nas bordas (a) hidrogênio, (b) hidroxilas, (c) ácido carboxílico e (d) misto com hidroxilas e ácido carboxílico.

#### 4.3.2.1 C-dots como *nanoflakes* de grafeno empilhados e hidrogênio nas bordas

A fim de analisar a estrutura dos C-dots com bordas passivadas, adicionamos átomos de hidrogênio em todas as bordas dos *nanoflakes* de grafeno dos C-dots criados na seção 4.3.1. Estas estruturas foram submetidas à relaxação estrutural a 0,1 K seguida de aquecimento (em rampa) até a temperatura ambiente (300K) por 100 ps para determinar as configurações de menor energia e mais prováveis de acontecer em temperatura finita. Depois, mantivemos a temperatura em 300 K por mais 100 ps para avaliar se a estrutura permaneceria intacta nessa temperatura e então finalizamos a simulação diminuindo a temperatura de 300 K até 0,1 K por mais 100 ps. Foi utilizado o potencial AIREBO para conduzir estas simulações. Imagens das estruturas iniciais e após as relaxações são mostradas nas Figuras 4.15-4.22.

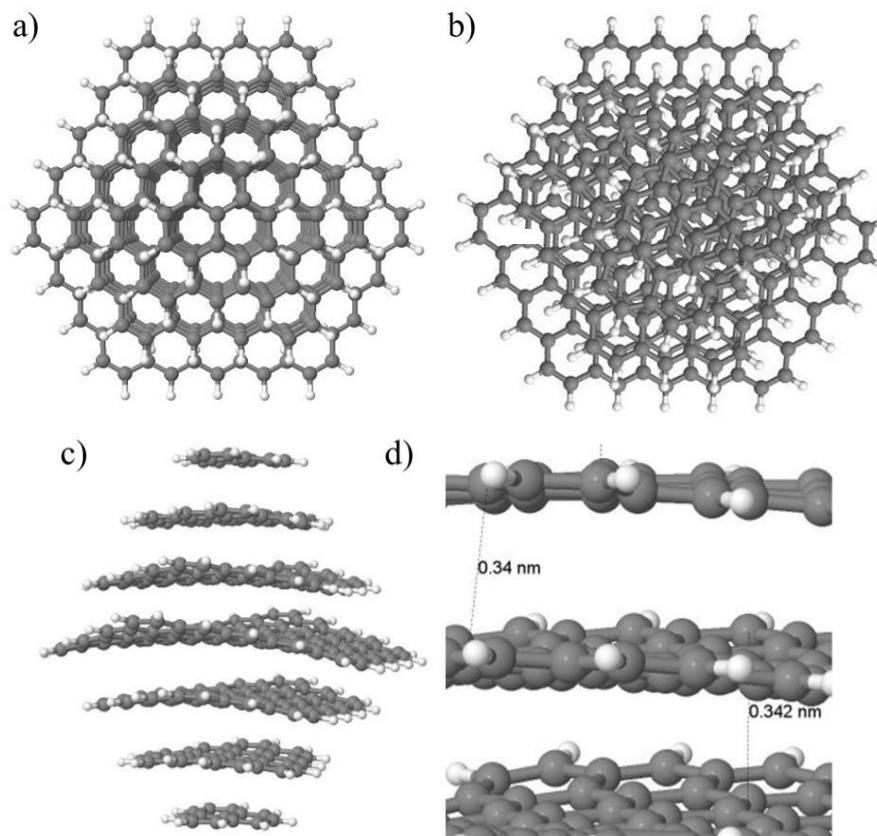


Figura 4.15 – Estrutura de um C-dot de 2 nm de diâmetro, formado por fragmentos do tipo I e passivado nas bordas com hidrogênio: (a) condição inicial, vista frontal, (b) estrutura relaxada, vista frontal, permitindo observar a orientação turbostrática entre camadas, (c) vista lateral após a relaxação estrutural e (d) vista lateral destacando o espaçamento interplanar dos *nanoflakes* de grafeno.



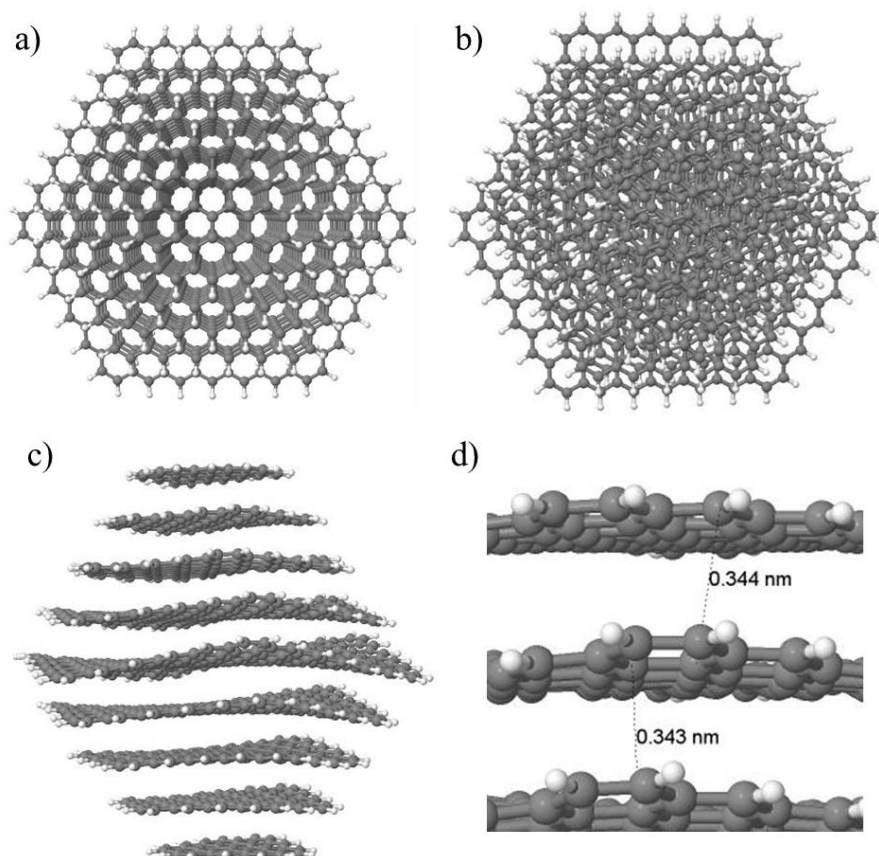


Figura 4.16 – Estrutura de um C-dot de 3 nm de diâmetro, formado por fragmentos do tipo I e passivado nas bordas com hidrogênio: (a) condição inicial, vista frontal, (b) estrutura relaxada, vista frontal, permitindo observar a orientação turbostrática entre camadas, (c) vista lateral após a relaxação estrutural e (d) vista lateral destacando o espaçamento interplanar dos *nanoflakes* de grafeno.

As estruturas obtidas após a relaxação das nanoestruturas com bordas passivadas são mostradas nas Figuras 4.15-4.22. De forma geral, pode-se observar que as estruturas apresentam características muito similares às apresentadas na seção 4.3.1, mais especificamente, apresentando pequenas curvaturas nos *nanoflakes* das estruturas, uma orientação turbostrática entre camadas, e espaçamento entre as camadas próximos aos do grafite (0,344 - 0,360 nm), assim como observado em amostras de C-dots (Zheng et al.,2015; Bao et al., 2011; Li et al.,2011).

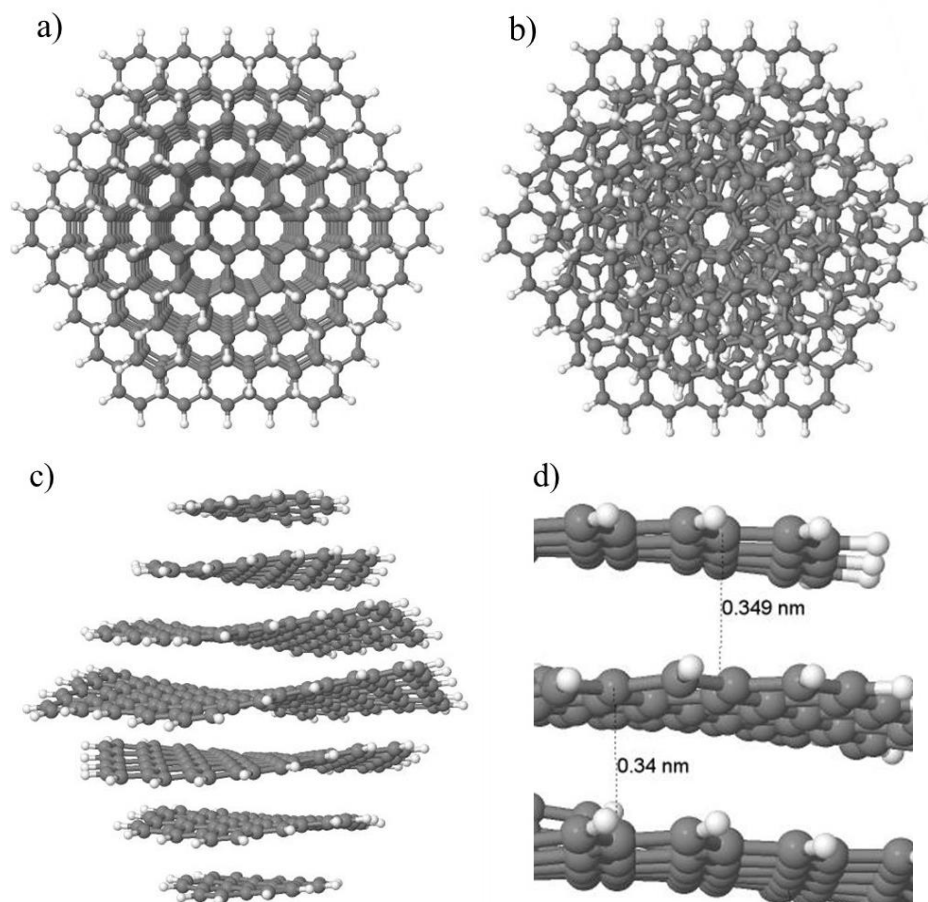


Figura 4.17 – Estrutura de um C-dot de 2 nm de diâmetro, formado por fragmentos do tipo II e passivado nas bordas com hidrogênio: (a) condição inicial, vista frontal, (b) estrutura relaxada, vista frontal, permitindo observar a orientação turbostrática entre camadas, (c) vista lateral após a relaxação estrutural e (d) vista lateral destacando o espaçamento interplanar dos *nanoflakes* de grafeno.

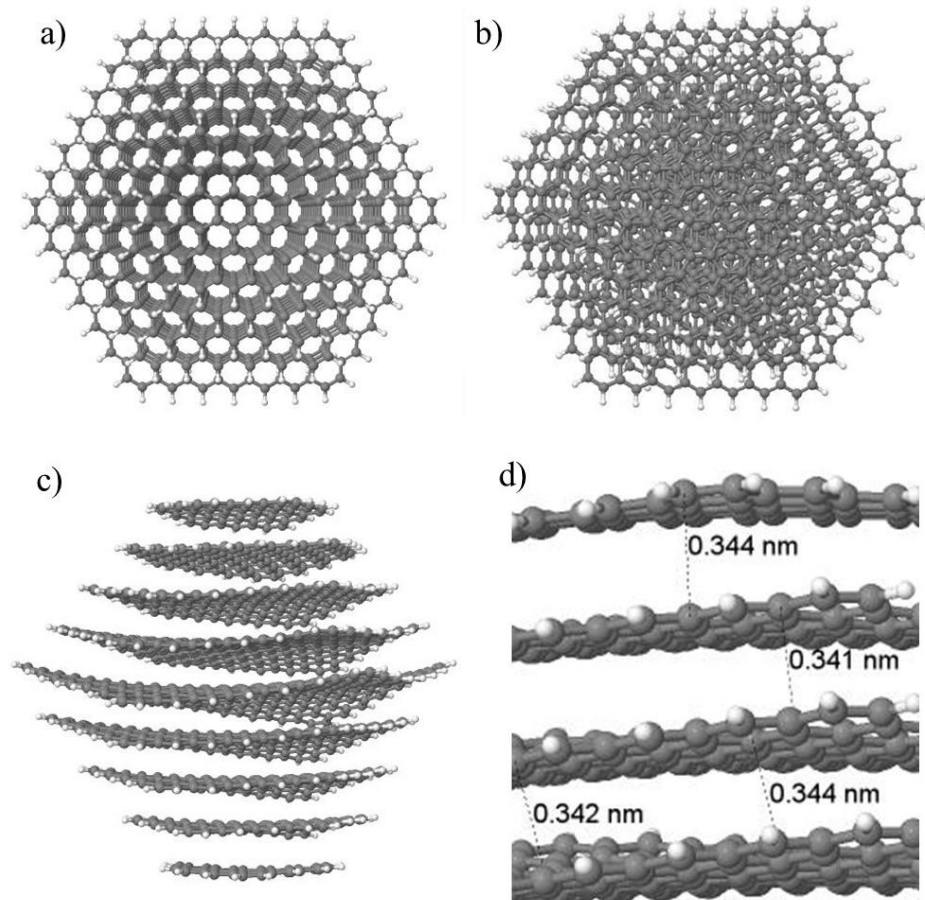


Figura 4.18 – Estrutura de um C-dot de 3 nm de diâmetro, formado por fragmentos do tipo II e passivado nas bordas com hidrogênio: (a) condição inicial, vista frontal, (b) estrutura relaxada, vista frontal, permitindo observar a orientação turbostrática entre camadas, (c) vista lateral após a relaxação estrutural e (d) vista lateral destacando o espaçamento interplanar dos *nanoflakes* de grafeno.

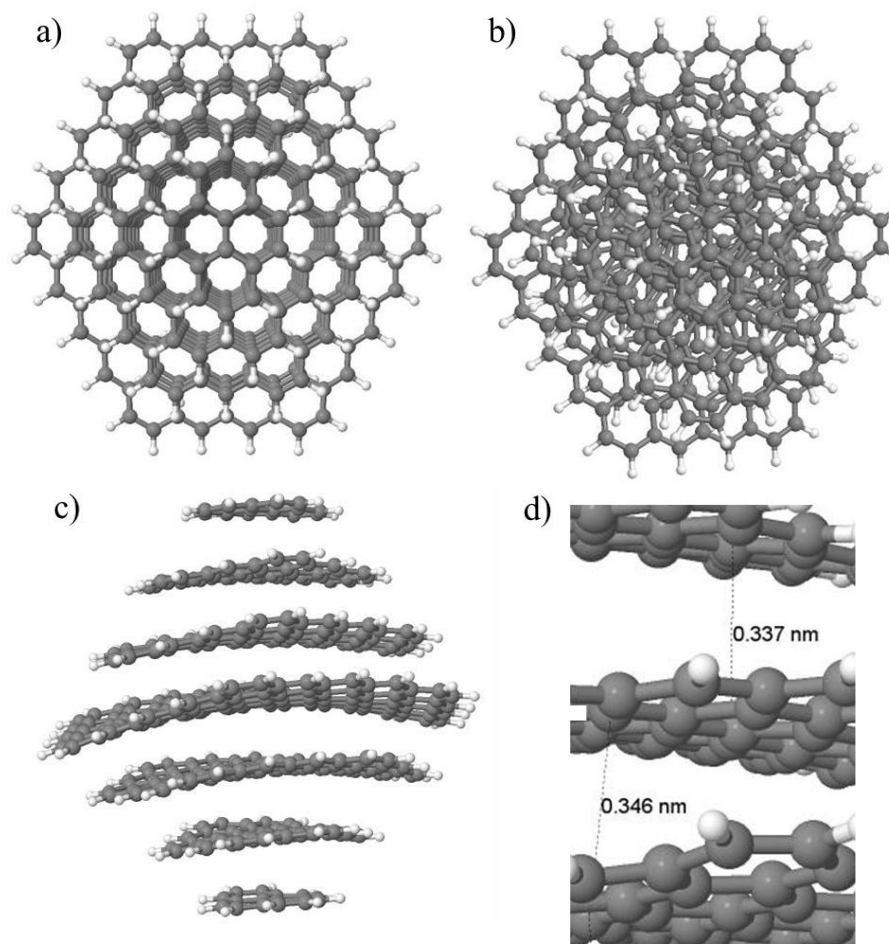


Figura 4.19 – Estrutura de um C-dot de 2 nm de diâmetro, formado por fragmentos do tipo III e passivado nas bordas com hidrogênio: (a) condição inicial, vista frontal, (b) estrutura relaxada, vista frontal, permitindo observar a orientação turbostrática entre camadas, (c) vista lateral após a relaxação estrutural e (d) vista lateral destacando o espaçamento interplanar dos *nanoflakes* de grafeno.

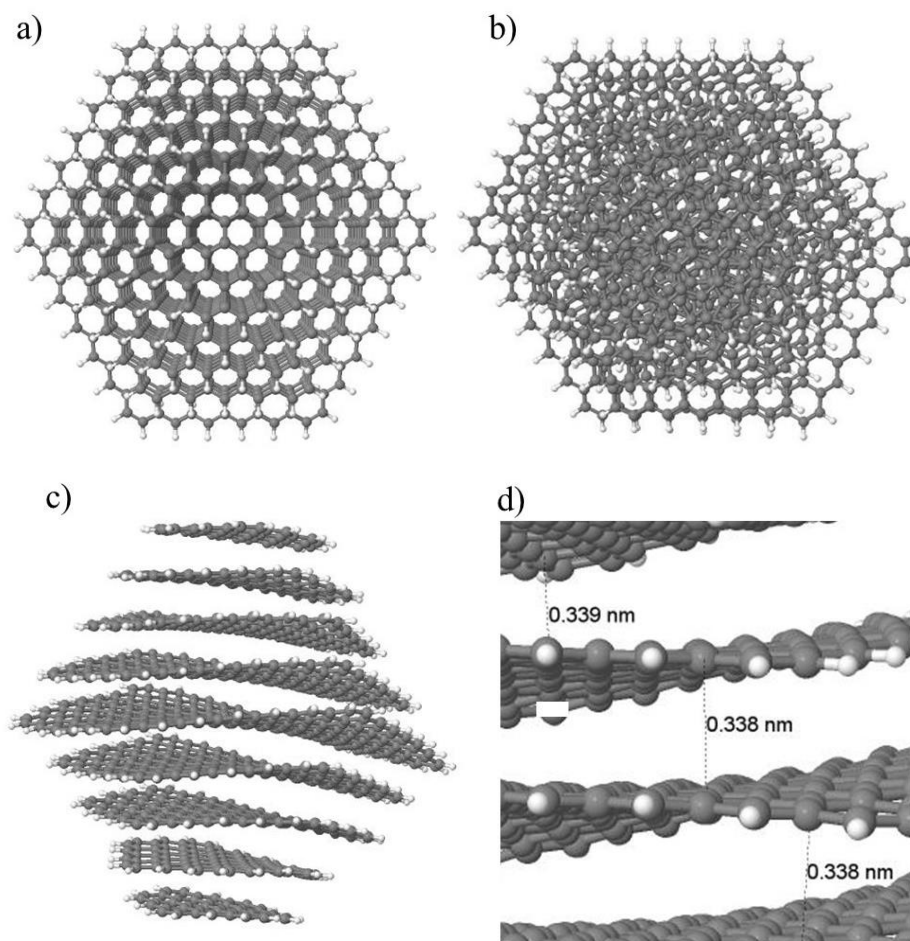


Figura 4.20 – Estrutura de um C-dot de 3 nm de diâmetro, formado por fragmentos do tipo III e passivado nas bordas com hidrogênio: (a) condição inicial, vista frontal, (b) estrutura relaxada, vista frontal, permitindo observar a orientação turbostrática entre camadas, (c) vista lateral após a relaxação estrutural e (d) vista lateral destacando o espaçamento interplanar dos *nanoflakes* de grafeno.

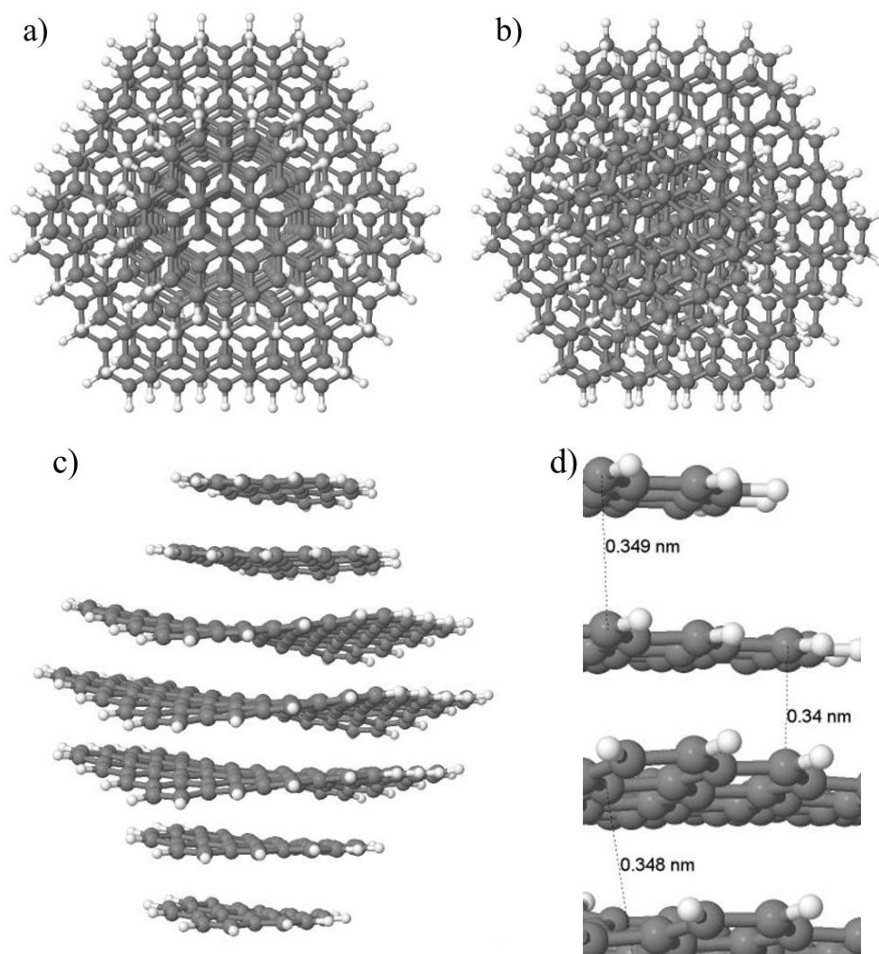


Figura 4.21 – Estrutura de um C-dot de 2 nm de diâmetro, formado por fragmentos mistos tipo I e II com tipo I no centro e passivado nas bordas com hidrogênio: (a) condição inicial, vista frontal, (b) estrutura relaxada, vista frontal, permitindo observar a orientação turbostrática entre camadas, (c) vista lateral após a relaxação estrutural e (d) vista lateral destacando o espaçamento interplanar dos *nanoflakes* de grafeno.

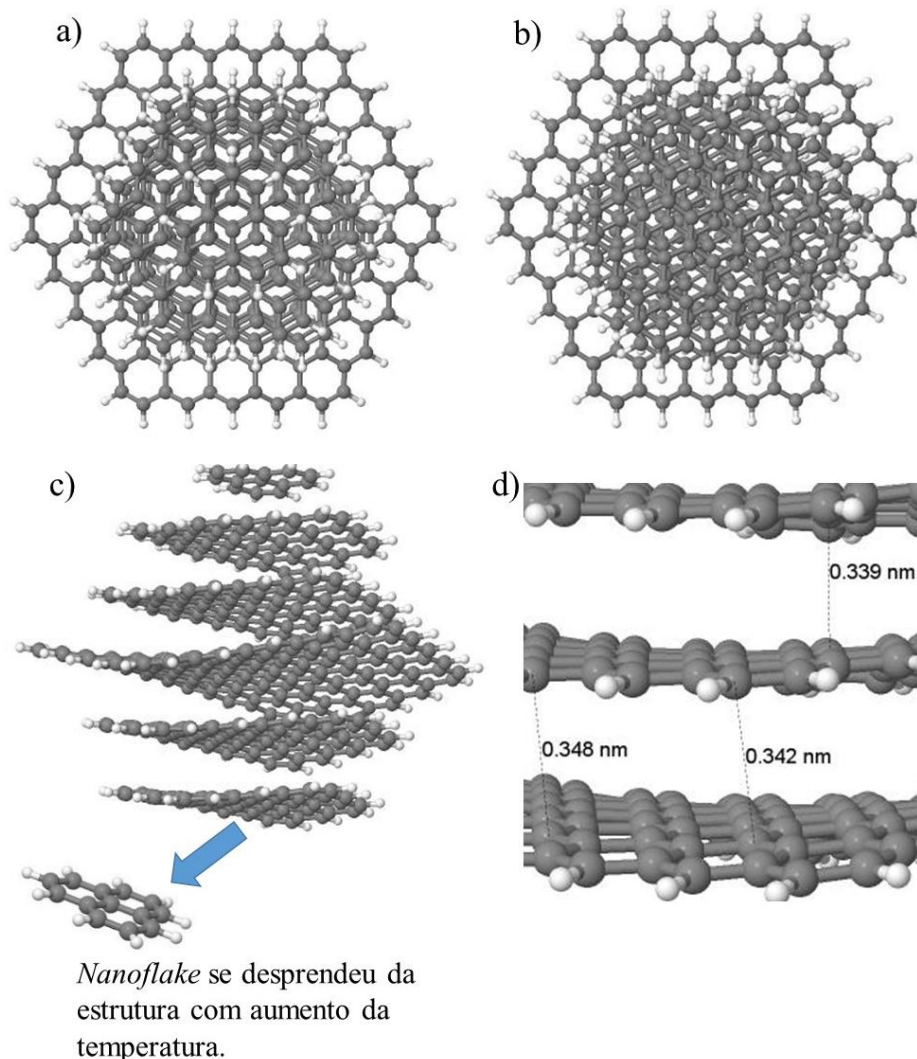


Figura 4.22 – Estrutura de um C-dot de 2 nm de diâmetro, formado por fragmentos mistos do tipo I e II com tipo II no centro e passivado nas bordas com hidrogênio: (a) condição inicial, vista frontal, (b) estrutura relaxada, vista frontal, permitindo observar a orientação turbostrática entre camadas, (c) vista lateral após a relaxação estrutural e (d) vista lateral destacando o espaçamento interplanar dos *nanoflakes* de grafeno.

Além disso, observa-se que na maioria dos casos, mesmo com o aumento da temperatura (até 300 K), todos os *nanoflakes* de grafeno dos C-dots permaneceram nas estruturas através das forças de Van der Waals, mostrando a sua estabilidade intrínseca e indicando que esta proposta de estrutura pode representar adequadamente os C-dots, pelo menos em relação a sua morfologia geral.

Entretanto houveram exceções a esta observação. Na Figura 4.22, observa-se que apesar da estrutura manter as mesmas características descritas anteriormente, houve o desprendimento



de uma das camadas mais externa (o de menor diâmetro) da estrutura. Isto mostra que deve haver um limite na dimensão dos fragmentos que compõe a parte mais externa da partícula, caso estejam apenas aderidos por forças de van der Waals. Uma estrutura de maior diâmetro foi criada, com 6 nm de diâmetro e usando *nanoflakes* com a configuração de um átomo no centro, e os resultados encontram-se na Figura 4.23.

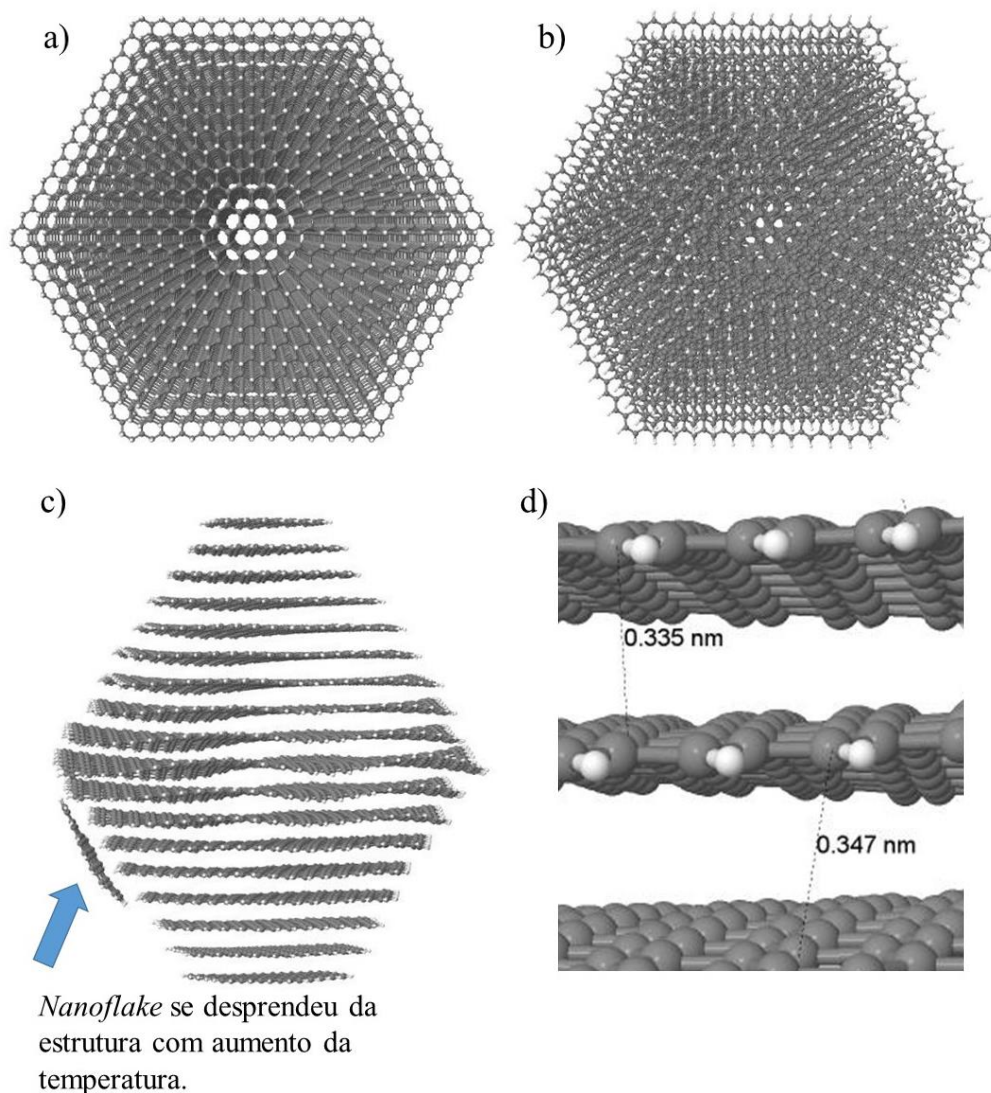


Figura 4.23 – Estrutura de um C-dot de 6 nm de diâmetro, formado por fragmentos com um átomo no centro e passivado nas bordas com hidrogênio: (a) condição inicial, vista frontal, (b) estrutura relaxada, vista frontal, permitindo observar a orientação turbostrática entre camadas, (c) vista lateral após a relaxação estrutural e (d) vista lateral destacando o espaçamento interplanar dos *nanoflakes* de grafeno.



Do mesmo modo, o aumento da temperatura fez com que a maioria dos *nanoflakes* da estrutura permanecessem intactos. Apenas um pequeno *nanoflake* externo (menor diâmetro) se despreendeu da parte inferior do C-dot, porém é interessante observar que ele voltou para a estrutura e ficou ligado através de forças de Van der Waals ao lado dos *nanoflakes* de grafeno indicando que é possível que ele permaneça na estrutura, mas não necessariamente nos extremos da partícula.

Por fim, é interessante observar que as estruturas propostas apresentam muitas das características dos C-dots observados em amostras reais (Zheng et al.,2015; Bao et al., 2011; Li et al.,2011), como morfologia (quasi-esférica), diâmetros, presença de camadas gráficas empilhadas, e estabilidade térmica, mostrando que estas podem ser representativas das nanopartículas reais. Nas próximas seções, serão apresentadas modificações na composição das partículas, incluindo novos grupos funcionais, de modo a tornar as estruturas mais próximas das observadas experimentalmente, conforme discutido na seção 2.4.

#### **4.3.2.2 C-dots como *nanoflakes* de grafeno empilhados com grupos funcionais oxigenados nas bordas**

Como observado em experimentos (Wang et al.,2012; Bao et al., 2011), também existe a possibilidade da presença de grupos funcionais oxigenados nas bordas dos C-dots, como por exemplo a hidroxila, devido à presença de oxigênio no precursor utilizado na síntese. Logo, para analisar C-dots como *nanoflakes* de grafeno empilhados, criou-se uma estrutura de C-dot com diâmetro de 6 nm e hidroxilas nas bordas de todos os *nanoflakes*, como ilustrado na Figura 4.24a. Posteriormente, realizou-se a relaxação da estrutura com o potencial ReaxFF-Ig (visto que o AIREBO convencional só é parametrizado para C e H, e esta parametrização prevê de forma adequada a interação através das forças de Van der Waals e as interações covalentes no plano) e os resultados encontram-se na Figura 4.24.

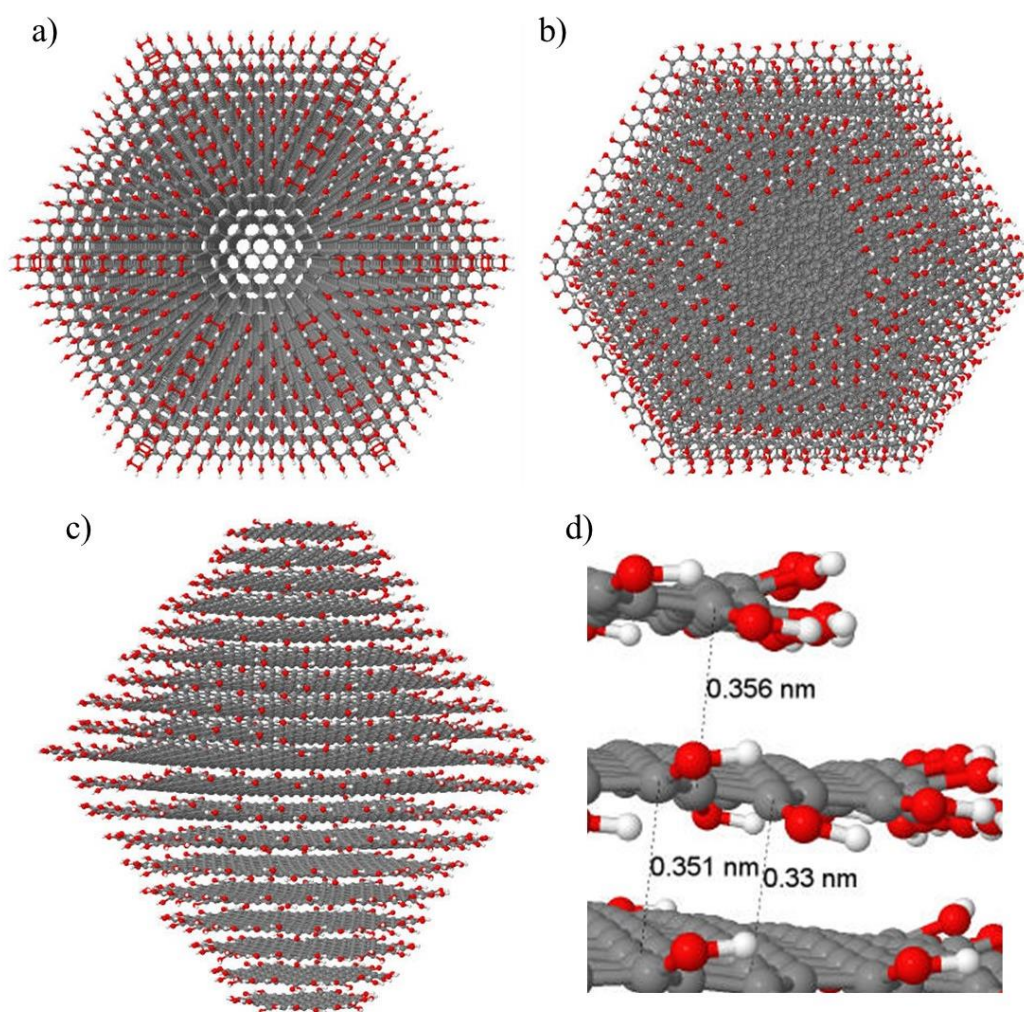


Figura 4.24 – Estrutura de um C-dot de 6 nm de diâmetro, formado por fragmentos com um átomo no centro e passivado nas bordas com hidroxilas: (a) condição inicial, vista frontal, (b) estrutura relaxada, vista frontal, permitindo observar a orientação turbostrática entre camadas, (c) vista lateral após a relaxação estrutural e (d) vista lateral destacando o espaçamento interplanar dos *nanoflakes* de grafeno.

Na Figura 4.24b, nota-se a mesma reorientação dos *nanoflakes* de grafeno observada anteriormente, quando comparamos com a condição inicial (Figura 4.24a). A estrutura final (Figura 4.24c) mostra que os *nanoflakes* de grafeno ficaram bem alinhados em função das hidroxilas nas bordas, apresentando menor curvatura dos planos comparado com os C-dots com hidrogênio nas bordas (Figura 4.23c). O espaçamento interplanar apresenta novamente valores em torno de 0,34-0,36 nm, espaçamento típico do grafite e análogo ao encontrado no C-dot com hidrogênio nas bordas.

---

A presença de grupos funcionais como ácido carboxílico também foi relatada em experimentos (Wang et al., 2012; Bao et al., 2011). Desta forma, criaram-se nanopartículas equivalentes à anterior com ácido carboxílico em todas as bordas e também com ambos grupos funcionais (ácido carboxílico e hidroxilas). Realizou-se o mesmo procedimento da seção anterior 4.3.2.1, criou-se apenas um C-dot com configuração de um átomo no centro e diâmetro de 6 nm, como ilustrado na Figura 4.25a e 4.26a. A distribuição dos grupos funcionais no C-dot misto foi de 25% de ácido carboxílico e 75% de hidroxilas inseridas aleatoriamente. Em seguida, realizou-se a relaxação da estrutura com o potencial ReaxFF-lg para analisar a configuração de menor de energia dos C-dots propostos. Os resultados encontram-se nas Figuras 4.25 e 4.26.

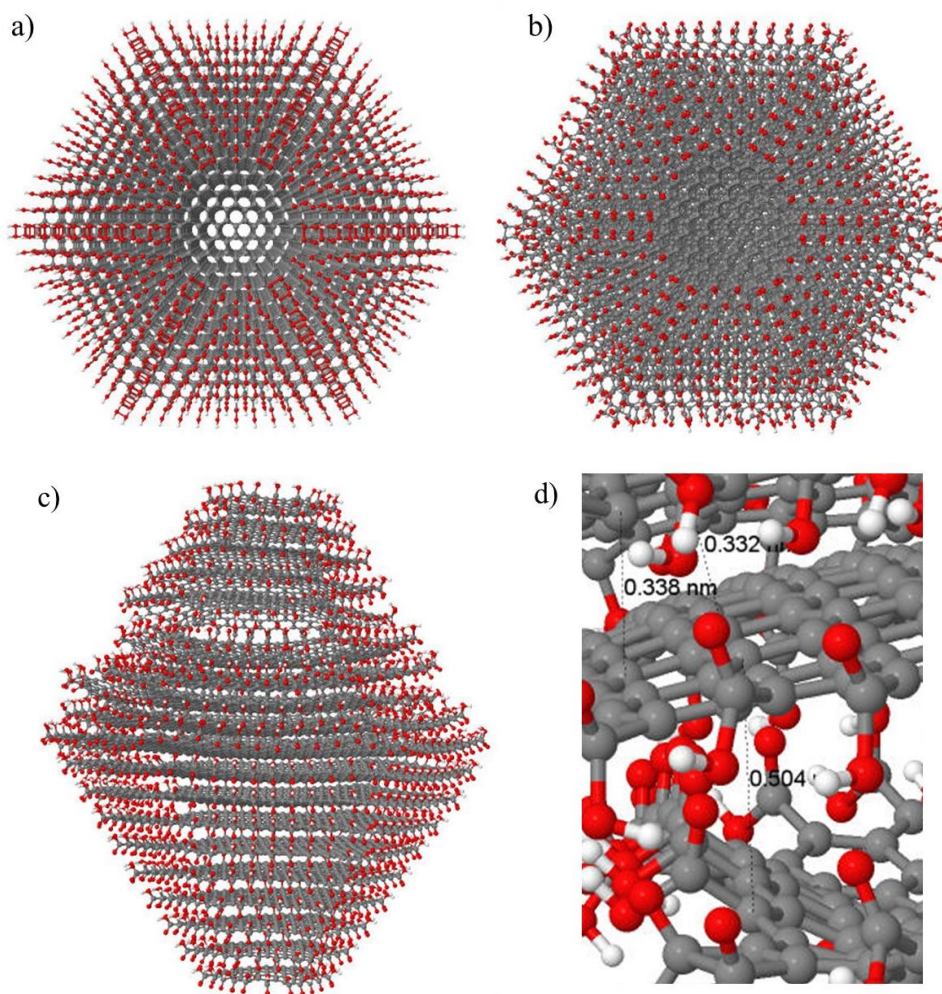


Figura 4.25 – Estrutura de um C-dot de 6 nm de diâmetro, formado por fragmentos com um átomo no centro e passivado nas bordas com ácido carboxílico: (a) condição inicial, vista frontal, (b) estrutura relaxada, vista frontal, permitindo observar a orientação turbostrática entre camadas, (c) vista lateral após a relaxação estrutural e (d) vista lateral destacando o espaçamento interplanar dos *nanoflakes* de grafeno.

Observam-se nas Figuras 4.25 e 4.26 as mesmas características gerais discutidas anteriormente, ou seja, a morfologia se mantém, com espaçamento entre as camadas próximo ao do grafite, e orientação turbostrática entre as mesmas. Entretanto, é possível notar na estrutura relaxada (Figura 4.25c) que alguns *nanoflakes* de grafeno parecem querer se desprender do C-dot passivado puramente com ácido carboxílico (-COOH) nas bordas. Acredita-se que em função de um excesso de grupos funcionais nas bordas, sendo este mais volumoso que um hidroxila (-OH), as camadas apresentem maior interação próximas as bordas, promovendo distorções nos planos. Além disso, quando comparamos essas nanopartículas com os C-dots anteriores (Figura 4.23c e Figura 4.24c) com hidrogênio e hidroxilas nas bordas nota-



se (Figura 4.25c) que os *nanoflakes* de grafeno também ficaram bem alinhados como no C-dot anterior com hidroxila nas bordas (Figura 4.24c) ao contrário do que aconteceu com o C-dot com hidrogênio nas bordas (Figura 4.23b) que mostrou pequenas curvaturas. Além disso, outra observação importante é em relação ao espaçamento interplanar que, com exceção dos *nanoflakes* querendo se desprender (com valores  $\sim 0,5$  nm), mostram resultados em torno de  $\sim 0,34$  nm, espaçamento interplanar característico do grafite.

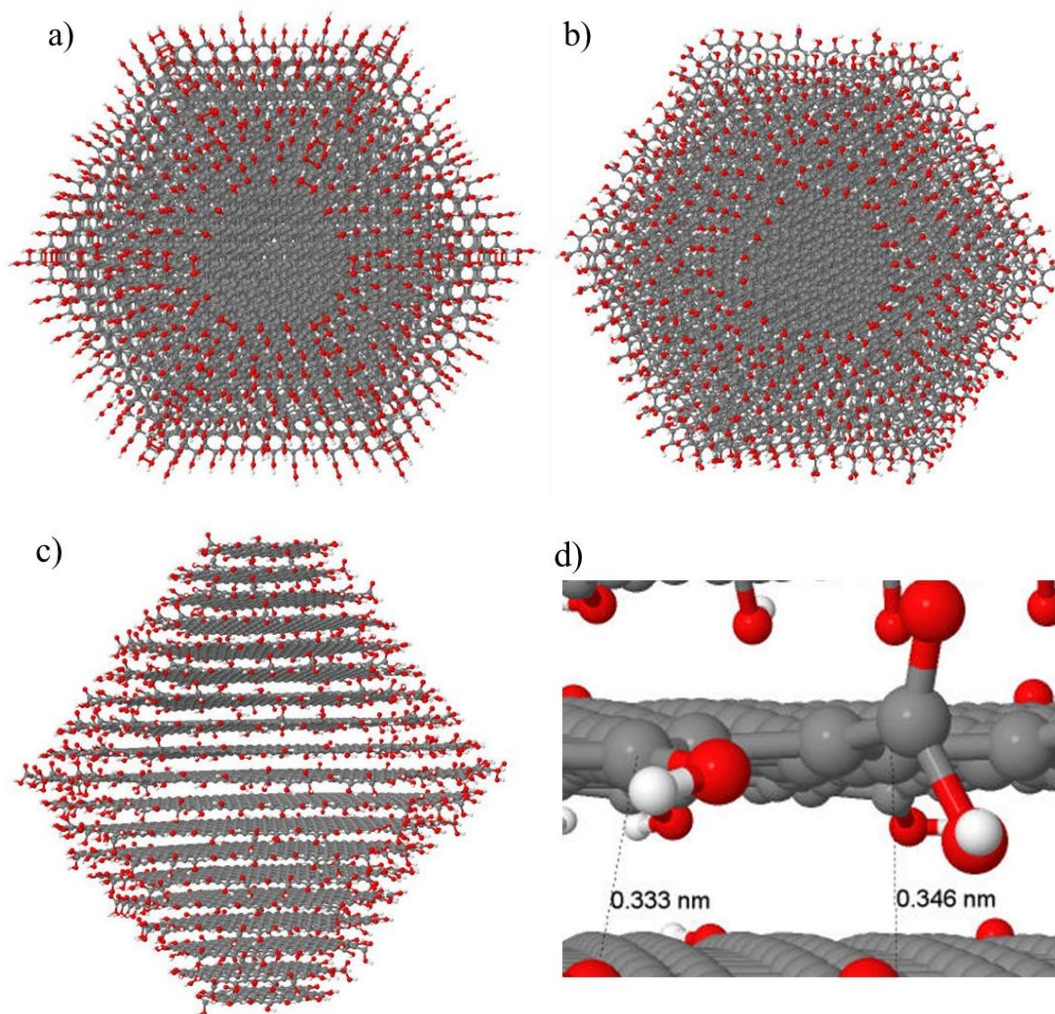


Figura 4.26 – Estrutura de um C-dot de 6 nm de diâmetro, formado por fragmentos com um átomo no centro e passivado nas bordas com hidroxilas e ácido carboxílico: (a) condição inicial, vista frontal, (b) estrutura relaxada, vista frontal, permitindo observar a orientação turbostrática entre camadas, (c) vista lateral após a relaxação estrutural e (d) vista lateral destacando o espaçamento interplanar dos *nanoflakes* de grafeno.

Novamente, as estruturas propostas como *nanoflakes* de grafeno empilhados apresentam grande parte das características observadas em estudos experimentais (Li et al., 2011; Bao et al., 2011; Hsu et al., 2012; Zheng et al., 2015), ou seja, morfologia quase-esférica, presença de

planos grafíticos com alinhamento turbostrático, e adicionalmente, presença de grupos funcionais oxigenados nas bordas. Foi observado também que estas estruturas se mantêm intactas quando submetidas ao aquecimento, o que demonstram sua estabilidade intrínseca. Nas próximas seções, serão avaliadas ainda diferentes possíveis características estruturais e composicionais adicionais para os C-dots, que possam representar de forma ainda mais apropriada a estrutura de C-dots sintetizados a partir de diferentes processos.

### 4.3.3 Análise elementar dos C-dots como *nanoflakes* de grafeno empilhados

Como visto anteriormente (seção 2.4) os C-dots são compostos principalmente por átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio porém também já foram registrados a presença de átomos de nitrogênio e outros. A proporção desses elementos podem variar significativamente dependendo do material utilizado como ponto de partida, do método utilizado na síntese e se são puros ou purificados. Liu et al., (2007) após purificar os C-dots (sintetizados a partir de fuligem de vela) chegaram a uma análise elementar com valores em torno de 36,8% C, 5,9% H, 9,6% N, 44,7% O. Já, Dong et al., (2012) sintetizaram C-dots a partir de ácido cítrico e obtiveram resultados com aproximadamente 46% C, 50% O e 4% H. E ainda, Liu et al. (2016) encontraram na fabricação de C-dots com melamina e ácido cítrico como precursores, uma análise elementar por volta de 34% C, 3,% H, 24% N e 39% O. Como é possível notar os três experimentos apresentam valores diferentes na análise elementar porém indicam sempre uma fração mássica maior de oxigênio do que de carbono na estrutura dos C-dots evidenciando a presença de grupos funcionais oxigenados em sua estrutura.

Com o intuito de comparar a estrutura dos C-dots criados nas seções 4.3.2.2 e 4.3.2.3 (com hidroxilas e ácido carboxílicos nas bordas) com resultados experimentais, calculou-se a composição elementar das nanopartículas formadas. Conforme discutido em diversos estudos (Li et al., 2010; Wang et al.;2012) as propostas de C-dots até então contemplam apenas a presença de elementos e grupos na superfície. Logo, para este cálculo, além das estruturas obtidas na seção 4.3.2.1 e 4.3.2.2, também criamos mais três estruturas de C-dots funcionalizados de 1, 2 e 3 nm de diâmetro, ou com hidroxilas ou com ácido carboxílico nas bordas . Os resultados da análise elementar destas estruturas encontram-se na Figura 4.27.

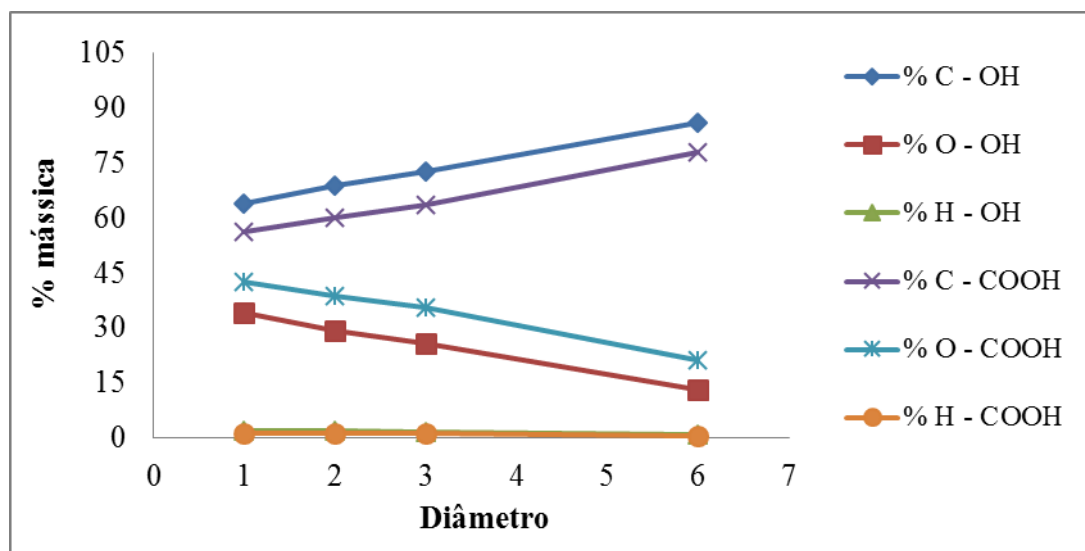


Figura 4.27 – Porcentagem mássica dos C-dots passivados com COOH e OH nas bordas.

Como observa-se na Figura 4.27, os C-dots funcionalizados com hidroxilas nas bordas possuem uma faixa de mais ou menos 64 a 86,0% de C enquanto que nos C-dots funcionalizados com ácido carboxílico essa faixa é em torno de 56,0 a 78% de C, ou seja, a fração mássica de carbono das estruturas com hidroxilas nas bordas é superior as estruturas com ácido carboxílico nas bordas. Porém em ambos os casos, essa faixa de valores ultrapassa os resultados encontrados em experimentos.

Ademais, a fração mássica do oxigênio nos C-dots com hidroxilas é de 34 a 13% e nos C-dots com ácido carboxílico é de 42% a 21% mostrando que a presença do ácido carboxílico nas bordas aumenta mais a quantidade de oxigênio nas estruturas do que a presença de hidroxilas. Mas, novamente essa faixa de valores não corresponde com os dados experimentais pois são inferiores a quantidade de carbono e segundo experimentos (Dong et al., 2012; Liu et al., 2007; Liu et al., 2016) a fração mássica de oxigênio deve ser superior a de carbono nos C-dots, indicando que talvez possa existir a presença de grupos funcionais no interior das nanopartículas, ou camadas externas adicionais ricas em oxigênio.

A fração mássica do hidrogênio é aproximadamente 1,33 a 0,6% nas estruturas com ácido carboxílico e em torno de 2 a 0,8% nas estruturas com hidroxilas mostrando que existem mais hidrogênios nos C-dots com apenas hidroxilas nas bordas. Os valores não foram exatamente os mesmos encontrados na literatura mas de um modo geral obedecem o comportamento de que a fração mássica de hidrogênio é muito inferior a fração mássica do oxigênio e carbono.

#### 4.3.4 C-dots como nanoflakes de grafeno empilhados e grupos funcionais no interior e nas bordas

Como os resultados da análise elementar mostrado na seção anterior sugerem que há a possibilidade da presença de grupos funcionais no interior da nanopartícula, de forma a tornar a composição elementar mais próxima da experimental, incluiu-se grupos funcionais oxigenados no interior dos *nanoflakes* de grafeno criados na seção 3.2. Foram incluídos grupos carbonila (C=O) e éter (C-O-C), motivados por observações em amostras de óxido de grafeno, os quais apresentam tipicamente estes grupos no seu interior e grupos hidroxila e ácido carboxílico nas bordas (Szabó et al., 2006; Bagri et al., 2010). A Figura 4.28 ilustra alguns *nanoflakes* funcionalizados no seu interior.

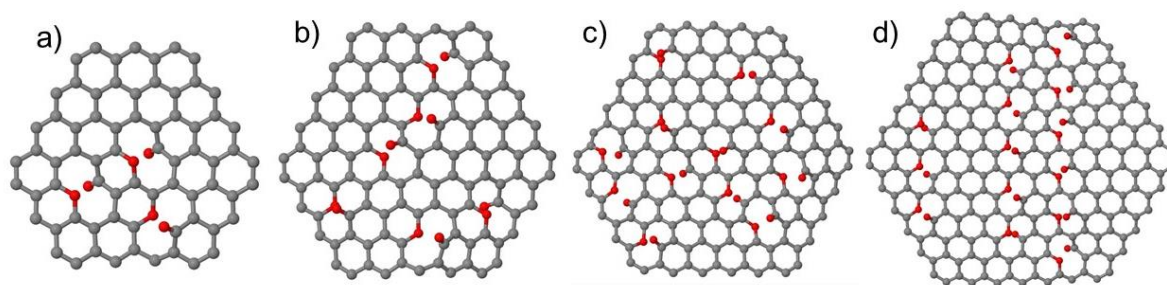


Figura 4.28 – *Nanoflakes* com grupos funcionalizados no interior (a) ~1 nm, (b) ~2 nm, (c) ~3 nm e (d) ~6 nm.

Com os *nanoflakes* de grafeno desta natureza, criou-se um C-dot com 2,8 nm de diâmetro e passivado com ácido carboxílico nas bordas para analisar a estrutura final após a relaxação da molécula e após aquecimento (300 K). Os resultados são mostrados nas Figuras 4.29 e 4.30 que ilustram o C-dot com grupos oxigenados no interior e nas bordas da nanopartícula após aquecimento.



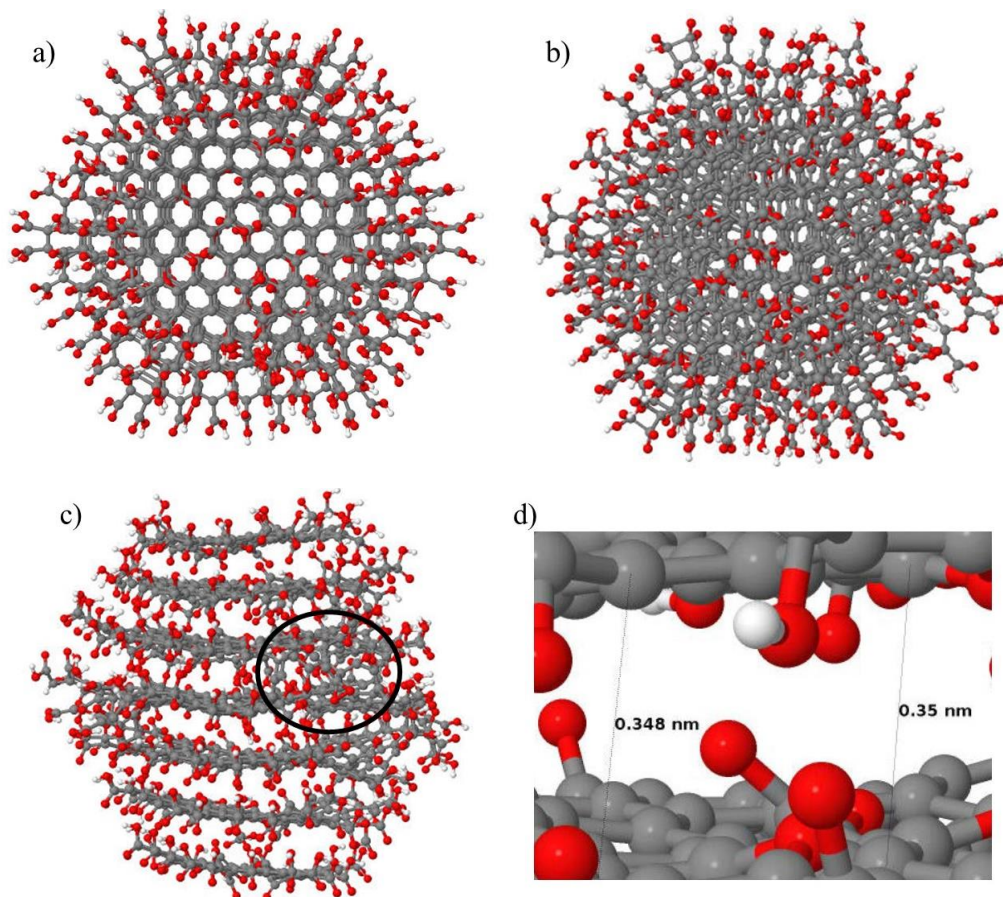


Figura 4.29 – Estrutura de um C-dot de 2,8 nm de diâmetro, formado por fragmentos do tipo I e passivado nas bordas com ácido carboxílico: (a) condição inicial, vista frontal, (b) estrutura relaxada, vista frontal, permitindo observar a orientação turbostrática entre camadas, (c) vista lateral após a relaxação estrutural e (d) vista lateral destacando o espaçamento interplanar dos nanoflakes de grafeno.

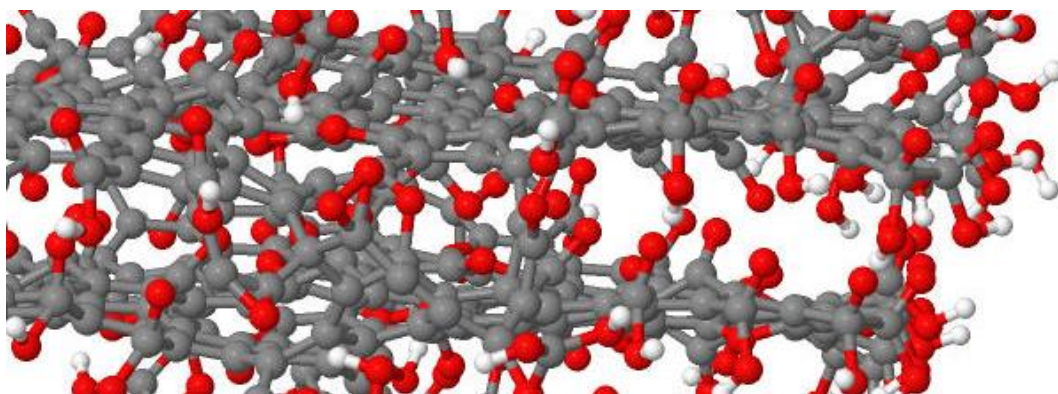


Figura 4.30 – Estrutura do C-dot mostrando ligações covalentes entre os carbonos da borda, formadas de forma espontânea na relaxação (ampliação da Figura 4.29c) com a presença de carbono gráfico  $sp^2$  e carbono na forma desordenada ( $sp^2$  e  $sp^3$ ).

Na Figura 4.29 observa-se que mesmo com a adição de grupos oxigenados no interior dos *nanoflakes* de grafeno o C-dot continuou se mantendo aproximadamente esférico, com uma estrutura ainda multicamada e com espaçamento interplanar ainda semelhante ao espaçamento do grafite (0,344 - 0,360 nm) e analogamente aos resultados anteriores, as camadas após aquecimento ficaram empilhadas de forma turbostrática. Isto mostra que é possível encontrar átomos de O no interior das partículas, além da sua superfície, sem afetar as características gerais.

A composição elementar do C-dot criado possui 62% de carbono, 37% de oxigênio e 1 % de hidrogênio (um pouco mais próxima da experimental comparada a anterior). Não é possível adicionar mais átomos de oxigênio no interior da nanopartícula pois a estrutura gráfitica seria destruída parcialmente. Acreditamos que para atingir a composição mais próxima da experimental, deva haver mais átomos de oxigênio nas bordas do C-dot, em domínios que se estenderiam além das camadas gráficas, formando uma camada de passivação da partícula.

Estudos experimentais de espectroscopia de Raman mostram que além do carbono gráfitico  $sp^2$  (como os que formam os nanoflocos), há a presença de carbono na forma desordenada ( $sp^2$  e  $sp^3$ ), conforme discutido na Seção 2.3. Devido à presença de grupos funcionais no interior, além das bordas, temos uma coexistência de átomos de C hibridizados em ambos  $sp^2$  e  $sp^3$ . Os grupos funcionais no interior dos nanoflocos naturalmente criam defeitos na estrutura gráfitica, que pode contribuir ao surgimento das bandas D tipicamente observadas no espectro de Raman de amostras de C-dots. Interessante observar na Figura 4.30 a formação espontânea de ligações covalentes entre as camadas adjacentes dos C-dots (hibridizadas em  $sp^3$  ou  $sp^2$ ) ao final das simulações. Paralelamente às interações intermoleculares entre grupos funcionais, estas ligações covalentes tenderiam a ajudar a manter a integridade e estabilidade da estrutura, quando comparada ao caso anterior onde as camadas são unidas somente por forças de VdW. Deve-se ressaltar que estas ligações  $sp^3$  nas bordas também contribuiriam ao surgimento de carbono desordenado, observado nos experimentos. Uma maior investigação da possibilidade de existência de ligações covalentes entre as camadas gráficas será apresentada na seção 4.4.

#### 4.3.5 Estabilidade dos C-dots como *nanoflakes* de grafeno empilhados

Para analisar a estabilidade dessas configurações, avaliamos a energia de adesão entre as camadas dos C-dots com e sem grupos oxigenados no seu interior. Esta energia foi calculada

para o grafite, conforme reportado na Tabela 4.4. Este parâmetro está relacionado com a energia necessária para remover uma das camadas do C-dot, sendo que quanto maior este valor, mais estável a nanopartícula. Como foi mostrado na seção 4.3.2.1, em algumas simulações observou-se o desligamento de algumas camadas da estrutura (as de menor diâmetro).

Para esta análise, partiram-se de C-dots com 6 nm de diâmetro e 10 fragmentos de tamanhos diferentes, totalizando 19 camadas. Calculou-se a energia do C-dot completo ( $E_{\text{completo}}$ ) e então, foram retirando-se os fragmentos das pontas e calculando a energia potencial de cada estrutura ( $E_{\text{sfe}}$ ) até que restasse apenas um fragmento, como ilustra a Figura 4.31. Paralelamente, também calculamos a energia potencial de cada fragmento isoladamente ( $E_{\text{pfi}}$ ) para os cálculos. A variação de energia na remoção das camadas foi definida pela diferença entre a energia potencial do C-dot com N camadas ( $E_{\text{completo}}$ ) e a soma das energias do C-dot com N-2 camadas ( $E_{\text{sfe}}$ ) e das 2 camadas individuais ( $E_{\text{pfi}}$ ), ou seja,  $\Delta EP = (E_{\text{sfe}}) + 2 * (E_{\text{pfi}}) - (E_{\text{completo}})$ .

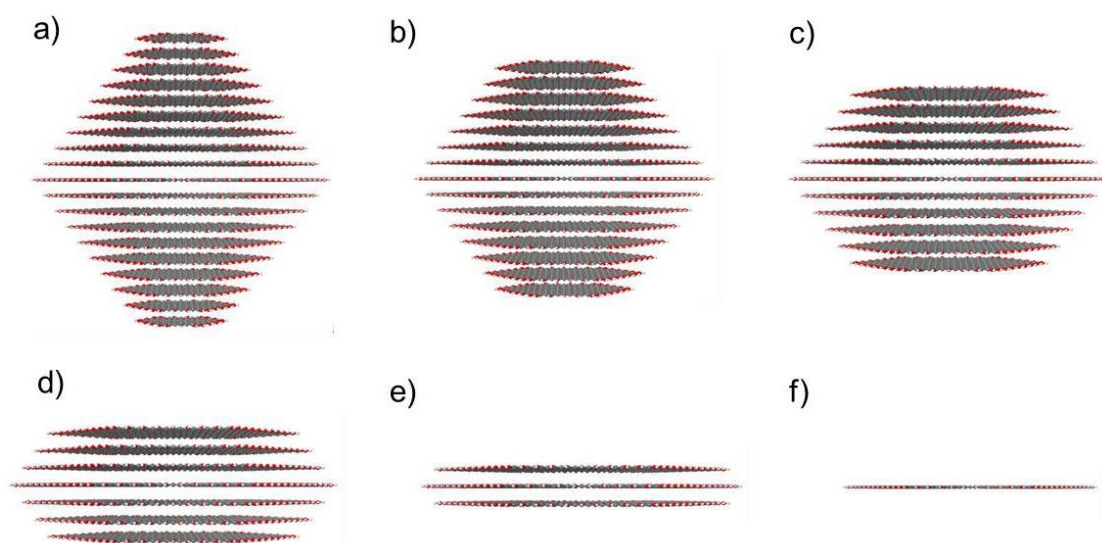


Figura 4.31 – Exemplo de C-dot com 6 nm de diâmetro, retirando os fragmentos do C-dot (a) completo com 19 camadas, (b) 15 camadas, (c) 11 camadas, (d) 7 camadas, (e) 3 camadas e (f) 1 camada.

A Figura 4.32 mostra a variação de energia necessária para remover duas camadas do C-dot (uma equivalente de cada lado) em função da área total normalizada (definida pela razão entre a área do fragmento e a área de um hexágono da estrutura *honeycomb* da lâmina de grafeno, ou seja, corresponde ao número de anéis na estrutura). Nota-se que quanto menor a área do fragmento, menor a energia necessária para removê-lo da estrutura. Isto foi observado

nas simulações apresentadas na seção 4.3.2.1. Entretanto, a dependência linear dos dados observada indica que esta energia é diretamente proporcional à área do fragmento. A inclinação da reta que se ajusta aos pontos destas curvas está diretamente ligada à energia de adesão entre as camadas, que conforme definido anteriormente, corresponde à energia necessária para separar duas superfícies, normalizada pela área gerada (na verdade, deve ser multiplicada por um fator de 2, devido à geração de duas superfícies pela separação e duas camadas, por definição). Basta converter esta energia (eV/área normalizada) nas unidades convencionais (em  $J/m^2$ ) ao usar a área de um hexágono (assumidos como  $5,46 \text{ \AA}^2$ ) e considerando que  $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$  e  $1 \text{ m}^2 = 1 \cdot 10^{20} \text{ \AA}^2$ , conforme equação 4.1

$$\gamma = \frac{\Delta EP \text{ (eV)}}{n^{\circ} \text{ de hexágonos}} \times \frac{1 \text{ hexágono}}{5,46 \text{ (\AA}^2\text{)}} \times \frac{1,602 \cdot 10^{-19} \text{ (J)}}{1 \text{ (eV)}} \times \frac{1 \cdot 10^{20} \text{ (\AA}^2\text{)}}{1 \text{ (m}^2\text{)}} \quad (4.1)$$

A Tabela 4.8 reporta os valores obtidos para esta energia de adesão a partir dos dados apresentados na Figura 4.32.

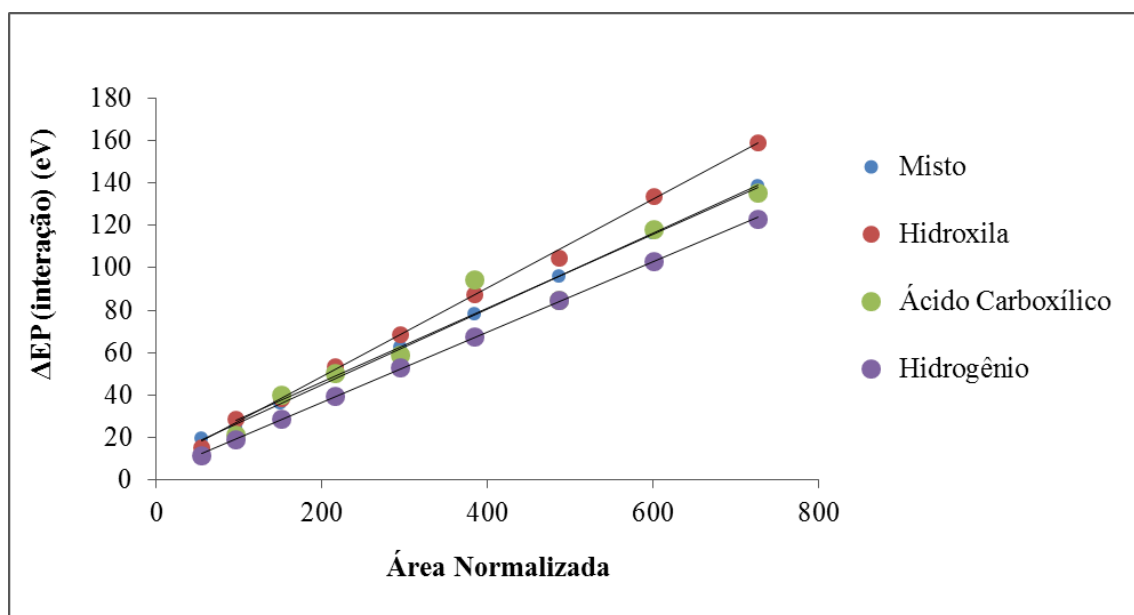


Figura 4.32 – Estabilidade através da energia de adesão dos fragmentos passivados nas bordas em função da área.

Tabela 4.8 – Energia de adesão ( $\gamma$ ) para os fragmentos funcionalizados calculados pelo potencial ReaxFF-Ig. O valor calculado para o grafite é colocado para fins de referência.

|         | $\Delta EP/$ área normalizada<br>(eV/n° de hexágonos) | $\gamma$ (J/m <sup>2</sup> ) |
|---------|---|------------------------------|
| H       | 0,166   | 0,51                         |
| OH      | 0,210   | 0,64                         |
| COOH    | 0,175   | 0,53                         |
| Misto   | 0,179   | 0,55                         |
| OH-int  | 0,122   | 0,37                         |
| H-int   | 0,105   | 0,32                         |
| grafite | -   | 0,48                         |

A partir da Figura 4.32 e dos resultados da Tabela 4.8, verifica-se que a energia de adesão obtida para os fragmentos funcionalizados com hidrogênio resultou em valores muito próximos aos calculados para o grafite, devido à similaridade na natureza das interações (van der Waals, entre as camadas). O mesmo foi observado quando o potencial AIREBO foi usado (0,34 e 0,32 J/m<sup>2</sup> para C-dots hidrogenados e grafite, respectivamente). Este potencial apresenta valores mais próximos aos experimentais (Seção 4.1), mas sua aplicação é restrita a sistemas com H e C, conforme já discutido. Os resultados mostram que a presença de grupos funcionais oxigenados nas bordas melhora a adesão entre as camadas quando comparado com a passivação com hidrogênio, indicando a presença de interações adicionais nestas bordas, devido à formação de ligações de hidrogênio, por exemplo. O C-dot passivado com grupos hidroxilas nas bordas foi o mais estável com maior energia de adesão entre as camadas, com um aumento de 26% em relação ao caso base (funcionalizado com H). Já com grupos ácido carboxílico, houve um aumento menor (5% em relação ao hidrogenado) e sofreu algumas variações, possivelmente devido ao excesso de grupos nas bordas (mais volumosos comparados aos -OH) e maior deformação das camadas, e isso pode explicar os fragmentos querendo se desprender do C-dot conforme observado na Figura 4.25c. O C-dot com ambos grupos funcionais na borda (hidroxila e ácido carboxílico) foi o segundo mais estável, visto que há uma menor deformação dos planos.

Com o intuito de analisar se a presença dos grupos funcionais no interior dos *nanoflakes* provocaria alguma mudança na estabilidade dos C-dots, realizamos o mesmo estudo, com fragmentos similares aos mostrados na Figura 4.31, porém funcionalizados nas bordas ou com átomos de hidrogênio ou com hidroxilas. A Figura 4.33 ilustra os resultados para a variação de energia para remoção de camadas em função da área normalizada, para C-dots contendo grupos

oxigenados nos seus planos gráfiticos. As energias de adesão correspondentes são mostradas na Tabela 4.8. Como é possível observar, a presença de grupos funcionais no interior diminui a energia de adesão quando comparadas com as estruturas puramente gráficas no interior. Mais especificamente, a energia de adesão calculada para os fragmentos contendo grupos funcionais no seu interior apresentou uma redução de 42 e 36% para bordas funcionalizadas com OH e H respectivamente, em relação ao caso original (interior puramente gráfico). Entretanto, as energias de adesão ainda são significativas, indicando que as estruturas formadas pelo empilhamento de fragmentos com grupos funcionais no interior tendem a ser estáveis.

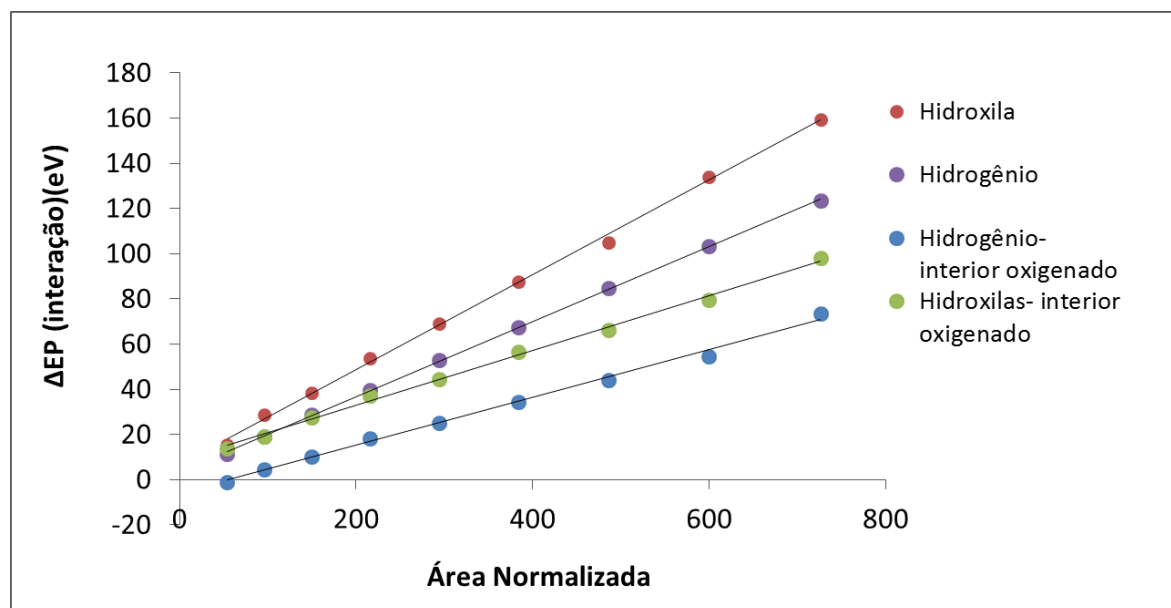


Figura 4.33 – Estabilidade através da energia de adesão dos fragmentos oxigenados internamente e passivados nas bordas (com hidrogênio e hidroxilas) em função da área.

#### 4.4 C-dots Como *Nanoflakes* de Grafeno + Ligações Covalentes Entre-Camadas

Como discutido na seção 2.4, resultados experimentais sugerem que as interações entre as camadas adjacentes dos C-dots sejam mais complexas do que as discutidas na seção anterior. Alguns resultados obtidos na relaxação de estruturas contendo grupos oxigenados (seção 4.3) mostraram a formação espontânea de ligações covalentes conectando átomos de diferentes camadas junto à borda, paralelamente às interações entre grupos funcionais. Resultados experimentais (Liu et al., 2009, Kobayashi et al., 2005) mostram que em amostras de grafeno



de poucas camadas e grafite podem existir a presença de ligações covalentes junto às bordas conectando duas folhas, levando a coexistência de bordas fechadas e abertas. As ligações nas bordas levam a reconstrução das superfícies dos flocos e se mostra favorável, pois também podem minimizar o número de ligações de carbono pendentes (*dangling bonds*) e assim a energia do sistema.

Conforme discutido no Capítulo 2, existem diferentes métodos de síntese de C-dots, mas ainda não há um entendimento dos mecanismos de formação envolvidos, apenas resultados detalhados de caracterização, que destacam por exemplo, a presença de planos grafíticos no interior da partícula. Devido à presença de carbono em excesso no meio reacional nestes processos, pode-se esperar que estes átomos (na forma de radicais ou espécies moleculares) interajam com as bordas, formando ligações de natureza diferente comparado ao seu interior. Um efeito natural de se esperar neste processo é a reconstrução das bordas dos planos grafíticos, paralelamente à sua passivação com grupos funcionais, de forma a buscar estruturas de menor energia.

A fim de analisar a possibilidade de formação de ligações desta natureza nas bordas dos C-dots e as características das estruturas que seriam formadas, criaram-se modelos de estrutura para os C-dots semelhantes aos anteriores, inserindo átomos de carbono (radicais isolados (-C\*), contendo hidrogênio (-HC\*) e hidroxilas (-HO\*)) próximos às bordas dos *nanoflakes*, utilizando-se um método híbrido de MC/MD. Neste método, usamos etapas de simulação MC para buscar a redistribuição de átomos da borda em posições mais favoráveis, sendo que em passos intermediários, conduziram-se simulações MD para uma relaxação estrutural. A aplicação de simulações MD diretamente na estrutura inicial proposta leva o sistema a mínimos locais de energia, com configurações não realísticas em alguns casos. O uso de passos de MC permite uma melhor exploração do espaço de configurações, gerando estruturas de mais baixa energia (mais prováveis de serem formadas). As etapas de MD aplicadas em etapas intermediárias permitiram acelerar o processo de relaxação, visto que a relaxação puramente com MC requer um número muito grande de iterações (devido à sua natureza estocástica) para convergência. Ou seja, uma vez que o método MC encontra uma configuração favorável para os átomos da borda, o método MD apenas finaliza o processo de forma mais eficiente.

Para ajustar os parâmetros utilizados no método híbrido de MC/MD foram realizados vários testes preliminares com diferentes temperaturas e deslocamentos. Deve-se buscar um percentual razoável de passos aceitos, mas que levem o sistema a estados de menor energia com

o menor custo possível. O deslocamento imposto em cada passo ( $\Delta$ ) influi significativamente na fração de passos aceitos, visto que deslocamentos grandes podem fazer com que ocorra maior rejeição, e deslocamentos pequenos tendem a permitir maior aceitação, porém requer um número de passos muito grande para atingir a convergência. Altas temperaturas favorecem a taxa de aceitação, mas se houver um número excessivo de aceites em direção à configurações de mais alta energia (lembrando que a probabilidade é proporcional ao fator de Boltzmann), a simulação pode se direcionar à estados finais não favoráveis (de mais alta energia). Os melhores resultados nos testes MC preliminares (levando em conta menor energia e taxa de aceitação e movimentos) foram encontrados na temperatura de 1900 K e  $\Delta = 0,05 \text{ \AA}$

#### 4.4.1 Adição de átomos de carbono nas bordas dos *nanoflakes* de grafeno

Para analisar a possibilidade da criação de ligações covalentes entre átomos de camadas adjacentes (*interlayer bonds* – ligações entre-camadas), adicionou-se átomos de carbono próximos as bordas dos *nanoflakes* de grafeno não funcionalizados. Criou-se três estruturas semelhantes a do estudo anterior (seção 4.3), contendo diferentes números de camadas, e quantidades diferentes de átomos de carbono distribuídos de maneira uniforme próximos as bordas dos *nanoflakes*, em alturas intermediárias entre dois fragmentos. As Figuras 4.34, 4.35 e 4.36 ilustram as estruturas iniciais criadas e as obtidas após a relaxação estrutural com o método híbrido de MC/MD.

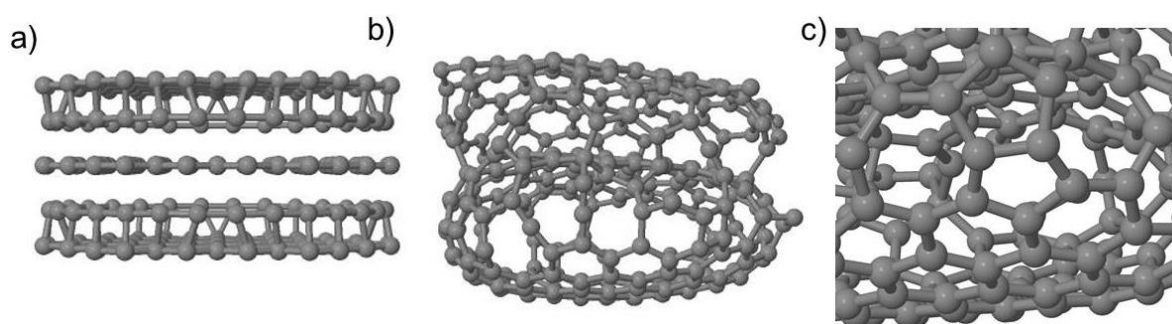


Figura 4.34 – Estrutura simplificada de um C-dot com 3 camadas e 60 átomos de carbono nas bordas, sendo (a) a condição inicial e (b) a estrutura final, após a realização do cálculo MD/MC. Uma visão ampliada é mostrada em (c), destacando a presença de hexágonos, heptágonos e pentágonos gerados pela reconstrução das bordas.



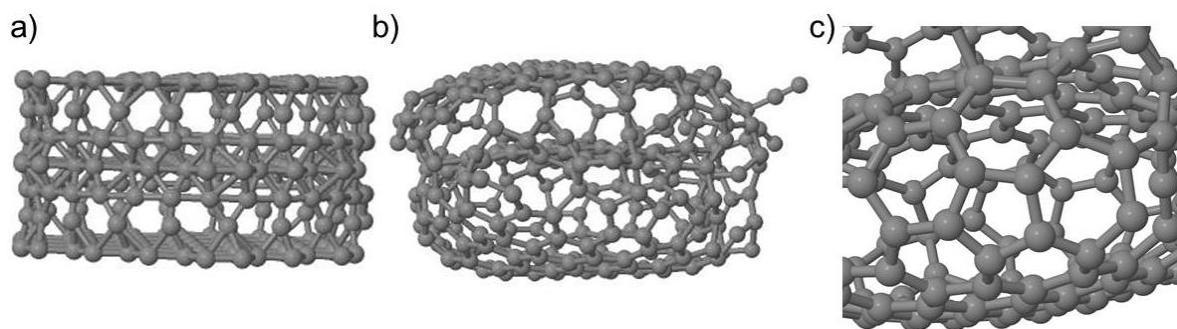


Figura 4.35 – Estrutura simplificada de um C-dot com 3 camadas e 100 átomos de carbono nas bordas, sendo (a) a condição inicial e (b) a estrutura final, após a realização do cálculo MD/MC. Uma visão ampliada é mostrada em (c), destacando a presença de hexágonos, heptágonos e pentágonos gerados pela reconstrução das bordas.

Observa-se nas Figuras 4.34 e 4.35, que com a inclusão artificial de átomos de carbono próximo às bordas dos *nanoflakes* e aplicação do processo de relaxação estrutural, houve a formação espontânea de ligações covalentes (Figura 4.34b e 4.35b) entre as bordas dos fragmentos indicando que esse tipo de ligação é favorável de ocorrer. Além disso, pelo seu reduzido tamanho, observa-se (Figura 4.34b e 4.35b) que a estrutura final apresentou semelhanças a estruturas de fulerenos interligados, como observado no experimento de Li et al. (2011). Também é visível (Figura 4.34c e 4.35c) a formação de estruturas cíclicas com 5, 7 e 8 átomos de carbono juntamente com as mais estáveis (6 carbonos) nas bordas da estrutura, assim como poros de maiores dimensões, confirmando a presença de defeitos e carbono na forma desordenada como reportado em diversos experimentos (Hu et al., 2009; Hsu et al., 2013). Defeitos relativos a pares de anéis com 5-7 átomos são bastante comuns em grafite e nanoestruturas de carbono relacionadas (grafeno, nanotubos). Ao comparar as duas estruturas (Figura 4.34 e 4.35), verifica-se que com a adição de mais átomos de carbono a superfície externa ficou mais suave, com uma geometria geral mais arredondada, similares à superfície de fulerenos (Figura 4.35). Quanto maior a quantidade de carbono disponível, melhor a reconstrução da borda.

Em ambos os casos realizamos a simulação por 150.000 iterações, sempre observando se este era adequado para que a estrutura atingisse o seu estado de menor energia. As curvas de energia do sistema em função do passo MC encontram-se na Figura 4.36. Como é possível observar, há uma queda brusca no início, devido às configurações iniciais serem bem desfavoráveis, porém com a aplicação da relaxação, a energia tende a atingir um valor mais baixo. Curvas similares foram observadas para as outras simulações a serem apresentadas,

entretanto requerendo diferentes números de passos de MC e MD para convergência, dependendo do número de átomos no sistema e complexidade da estrutura gerada.

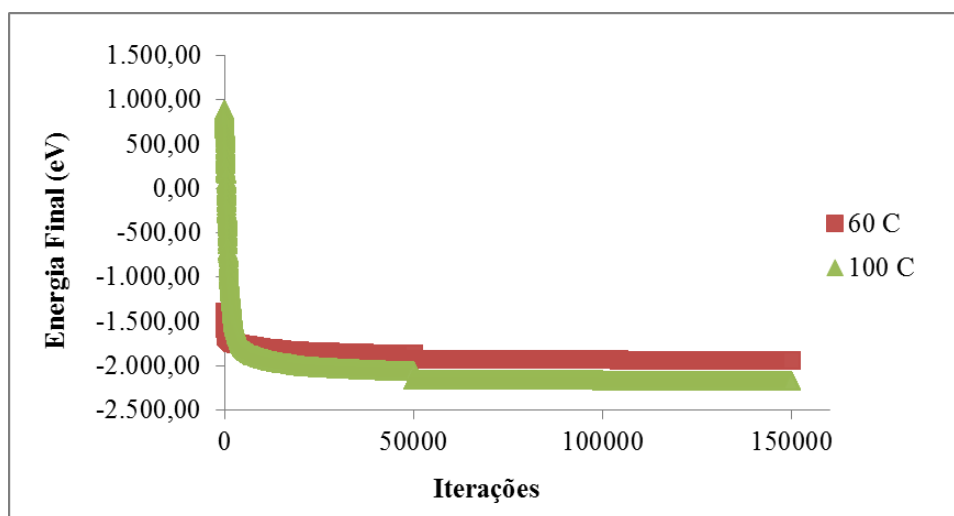


Figura 4.36 – Evolução das estruturas ao longo das iterações, partindo de 60 e 100 átomos de carbono nas bordas dos *nanoflakes* de grafeno.

Por fim, com o intuito de analisar uma estrutura mais semelhante às criadas na seção 4.3, criamos um C-dot com aproximadamente 3 nm de diâmetro contendo 9 camadas, e adicionamos um total de 428 átomos de carbono de maneira uniforme próximo as bordas dos *nanoflakes* de grafeno, como ilustrado na Figura 4.37.

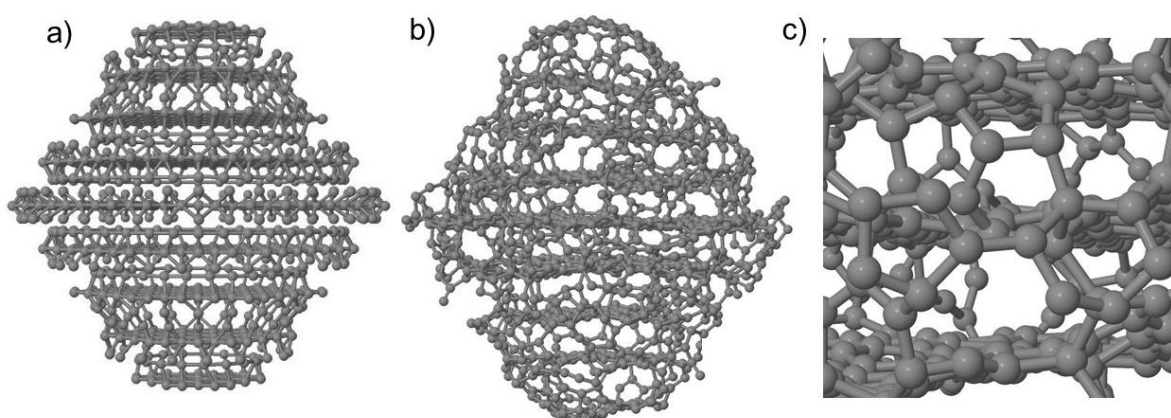


Figura 4.37 – Estrutura simplificada de um C-dot com 9 camadas e 428 átomos de carbono nas bordas, sendo (a) a condição inicial e (b) a estrutura final, após a realização do cálculo MD/MC. Uma visão ampliada é mostrada em (c), destacando a presença de hexágonos, heptágonos e pentágonos gerados pela reconstrução das bordas.

Da mesma forma que nos dois casos anteriores (Figura 4.34 e Figura 4.35) ocorreu a formação espontânea de ligações nas bordas dos fragmentos (Figura 4.37b), resultando na presença de estruturas cíclicas com 5, 7 e 8 átomos de carbono em adição às mais estáveis (6 C), poros maiores, e carbono na forma desordenada/amorfa contendo ligações  $sp^2$  e  $sp^3$  (Figura 4.37c). Além disso, no C-dot com 3 nm de diâmetro, em função do tamanho e da adição de mais átomos de carbono do que nos casos anteriores (Figura 4.34 e 4.35) foi necessário realizar a simulação com mais iterações (1.000.000) para que a estrutura efetivamente atingisse um estado de menor energia.

Portanto, esta análise mostra que as estruturas obtidas a partir da proposta inicial (Figuras 4.34b, 4.35b e 4.37b) exibem morfologias (forma, dimensões, presença de planos grafíticos empilhados) consistentes com observações experimentais, também indicando a presença não só de carbono grafítico, mas também de defeitos e de ligações C-C  $sp^3$ , como também observado (Hu et al., 2009; Hsu et al., 2013, Li et al., 2011), sugerindo que a formação de interações covalentes entre camadas provavelmente estão presentes em amostras reais. Diferentes possibilidades em relação à formação destas estruturas de borda serão apresentadas nas próximas seções.

#### **4.4.2 Adição de átomos de carbono e hidrogênio (radicais HC\*) nas bordas dos *nanoflakes* de grafeno**

Criaram-se também dois modelos equivalentes aos mostrados na seção anterior, inserindo átomos de carbono e hidrogênio (mais especificamente, átomos de carbono e radicais HC\*) próximos as bordas dos *nanoflakes* para analisar a reconstrução das bordas através da formação de ligações covalentes entre as camadas na presença adicional do hidrogênio. Conforme ilustrado na Figura 4.38, adicionamos no total 80 átomos de carbono e 25 átomos de hidrogênio próximos as bordas, em uma altura intermediária entre duas camadas adjacentes. Analogamente, na Figura 4.39 é mostrada uma estrutura similar com a adição de 70 átomos de carbono e 31 átomos de hidrogênio.

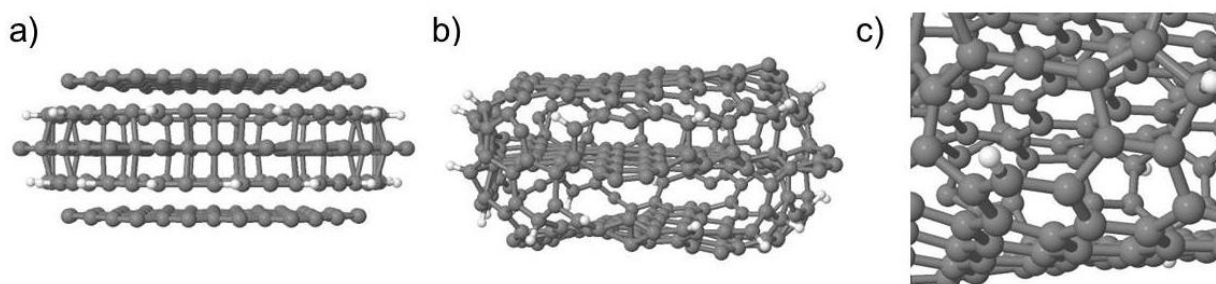


Figura 4.38 – Estrutura simplificada de um C-dot com 3 camadas, 80 átomos de carbono e 25 átomos de hidrogênio nas bordas, sendo (a) a condição inicial e (b) a estrutura final, após a realização do cálculo MD/MC. Uma visão ampliada é mostrada em (c), destacando a presença de hexágonos, heptágonos e pentágonos gerados pela reconstrução das bordas.

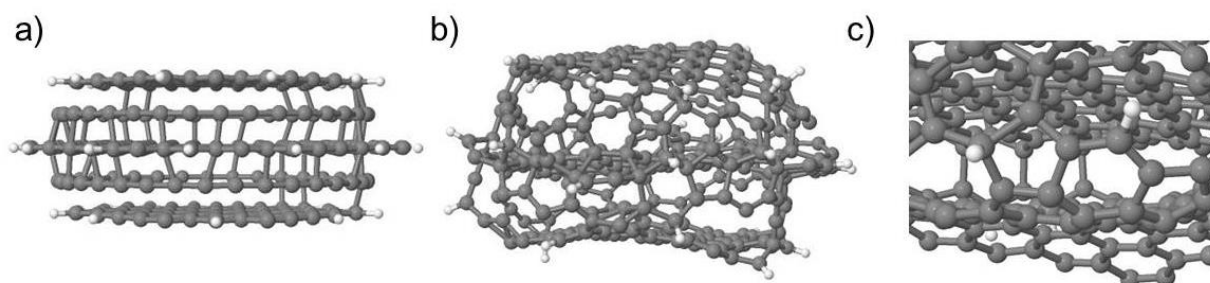


Figura 4.39 – Estrutura simplificada de um C-dot com 3 camadas, 70 átomos de carbono e 31 átomos de hidrogênio nas bordas, sendo (a) a condição inicial e (b) a estrutura final, após a realização do cálculo MD/MC. Uma visão ampliada é mostrada em (c), destacando a presença de hexágonos, heptágonos e pentágonos gerados pela reconstrução das bordas.

Os resultados mostram novamente a reconstrução das bordas com a formação de ligações covalentes entre as camadas, com a presença de carbono grafítico  $sp^2$  e carbono na forma desordenada ( $sp^2$  e  $sp^3$ ) e anéis com 5 e 7 membros, como pode ser observado nas Figuras 4.38c e 4.39c. A presença de átomos H faz com que alguns dos átomos de carbono na borda e ao redor de defeitos se apresentem funcionalizados/passivados. A morfologia das estruturas finais é semelhante às anteriores, porém estas não apresentaram formato tão arredondado e superfícies relativamente suaves como no caso anterior. Esta diferença se deve à influência dos átomos de hidrogênio na estrutura, que por formarem ligações  $sp^3$  com os átomos de carbono da superfície (buscando uma conformação mais próxima à tetraédrica), fazem com que estes se projetem para fora do plano, influenciando para uma maior deformação da estrutura, e formação de uma superfície mais irregular.

Foi também criada uma estrutura para C-dot com 3 nm de diâmetro e 9 camadas com o intuito de analisar uma estrutura mais semelhante às criadas na seção 4.3, adicionando átomos de C e H próximo as bordas dos *nanoflakes* de grafeno de forma similar à realizada no caso anterior, como ilustrado na Figura 4.40.

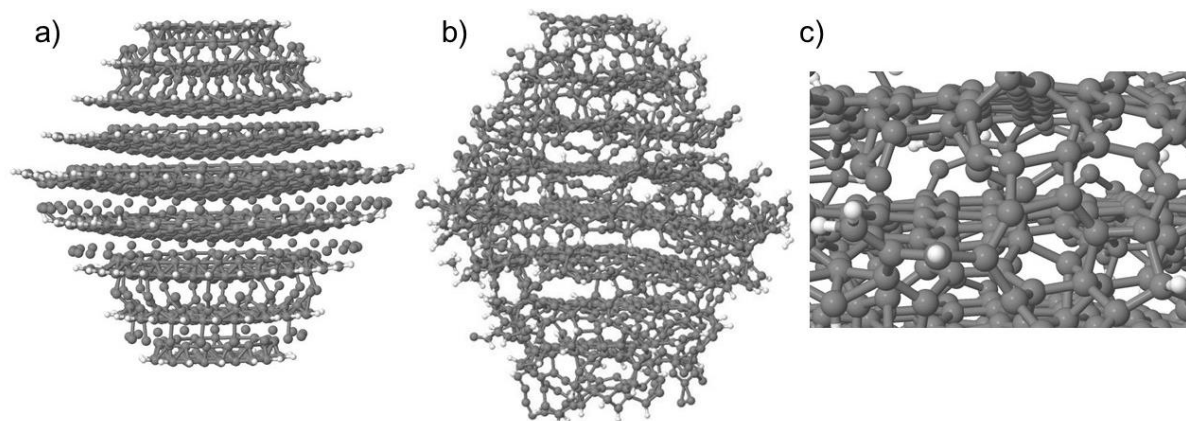


Figura 4.40 – Estrutura simplificada de um C-dot com 9 camadas, 428 átomos de carbono e 231 átomos de hidrogênio nas bordas, sendo (a) a condição inicial e (b) a estrutura final, após a realização do cálculo MD/MC. Uma visão ampliada é mostrada em (c), destacando a presença de hexágonos, heptágonos e pentágonos gerados pela reconstrução das bordas.

Analogamente aos resultados anteriores (Figura 4.38 e Figura 4.49) houve a formação espontânea de ligações nas bordas dos *nanoflakes* de grafeno (Figura 4.40b) com átomos de carbono na forma desordenada (Figura 4.40c) mostrando estruturas cíclicas com pentágonos, hexágonos e defeitos, incluindo poros de diferentes dimensões. A morfologia em geral se mostrou de acordo com as observadas em experimentos (geometria quase esférica, presença de planos gráfiticos empilhados, etc, conforme descritos na seção 2.4) reforçando que este tipo de ligação é possível de ocorrer em amostras reais. A superfície se mostrou irregular como no caso anterior, mas adicionalmente, devido às maiores dimensões e maior quantidade de átomos de carbono disponíveis, verificou-se que parte dos átomos de carbono formam pequenas cadeias/ramificações que se projetam para fora da superfície. Em um processo real, estas ramificações poderiam fornecer uma área adicional para adsorção de grupos funcionais presentes no meio, ou até mesmo facilitar o contato com outras partículas formadas no meio. Simulações adicionais poderiam avaliar a viabilidade de ocorrência destes processos.

#### 4.4.3 Adição de átomos de carbono e grupos hidroxilas nas bordas dos *nanoflakes* de grafeno

Uma análise análoga à realizada na seção anterior foi realizada usando um grupo funcional oxigenado, mais especificamente a hidroxila, cuja presença na estrutura de C-dots é observada em diversos estudos experimentais (Lim et. al, 2015; Bao et al., 2010; Wang et al.,2012). Para tanto, para analisar como a presença deste grupo influenciaria nas estruturas formadas, tomaram-se as como condições iniciais as configurações geradas na Seção 4.2.1 pela relaxação de fragmentos apenas na presença de átomos de carbono (por exemplo, a configuração da Figura 4.35, já com ligações formadas nas bordas), e adicionaram-se hidroxilas próximas as bordas da estrutura (Figuras 4.41 e 4.42). Com a aplicação da relação estrutural usando o método híbrido MC/MD, observamos se esse grupo funcional é favorável de permanecer na nanopartícula e como ele se redistribuiu na superfície.

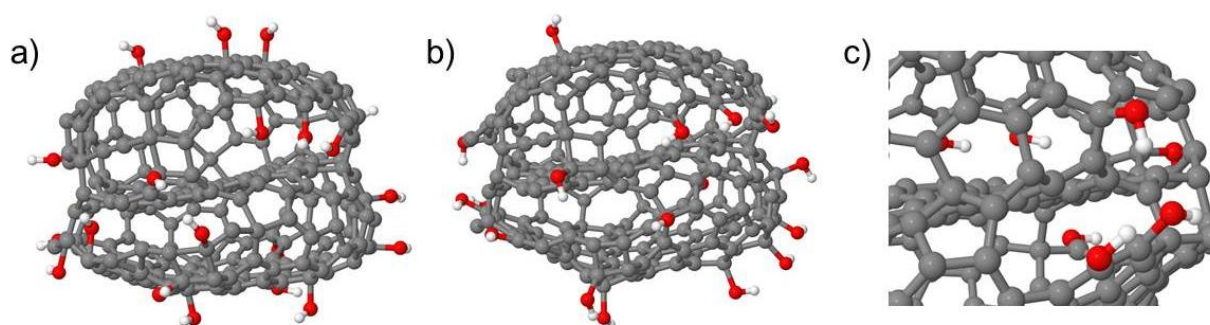


Figura 4.41– Estrutura simplificada de um C-dot com 3 camadas, já com ligações entre carbono nas bordas e 22 hidroxilas nas bordas, sendo (a) a condição inicial e (b) a estrutura final, após a realização do cálculo MD/MC. Uma visão ampliada é mostrada em (c), destacando a presença de hexágonos, heptágonos e pentágonos gerados pela reconstrução das bordas.

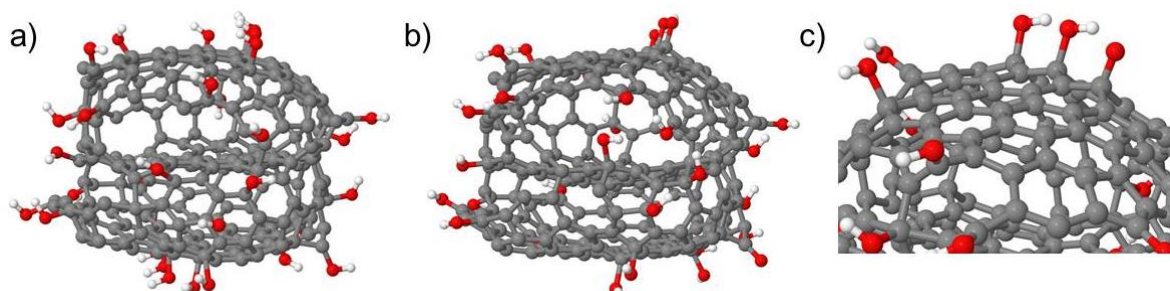




Figura 4.42 – Estrutura simplificada de um C-dot com 3 camadas, já com ligações entre carbono nas bordas e 32 hidroxilas nas bordas, sendo (a) a condição inicial e (b) a estrutura final, após a realização do cálculo MD/MC. Uma visão ampliada é mostrada em (c), destacando a presença de hexágonos, heptágonos e pentágonos gerados pela reconstrução das bordas

Os resultados foram muito similares aos anteriores (seção 4.4.1 e 4.4.2), com apenas pequenas modificações na superfície. Após análise das estruturas obtidas, foi constatado que as hidroxilas possuem a tendência a ficar na estrutura, buscando um sítio favorável para adsorção, sem afetar a morfologia geral dos C-dots, mostrando que sua presença não afeta em nada as conclusões previamente tiradas, exceto que neste caso, a superfície passa a apresentar características de composição similares às observadas em estudos de síntese e caracterização de C-dots a partir de precursores oxigenados (Lim et. al, 2015; Bao et al., 2010; Wang et al.,2012).

Por fim, para analisar as características de uma estrutura mais representativa contendo grupos hidroxila na superfície, também criamos um C-dot com 3 nm de diâmetro (9 camadas e 231 hidroxilas), porém partindo de uma estrutura inicial similar à usada na seção anterior (fragmentos empilhados + átomos de carbono e neste caso, grupos funcionais OH próximos às bordas), conforme Figura 4.43.

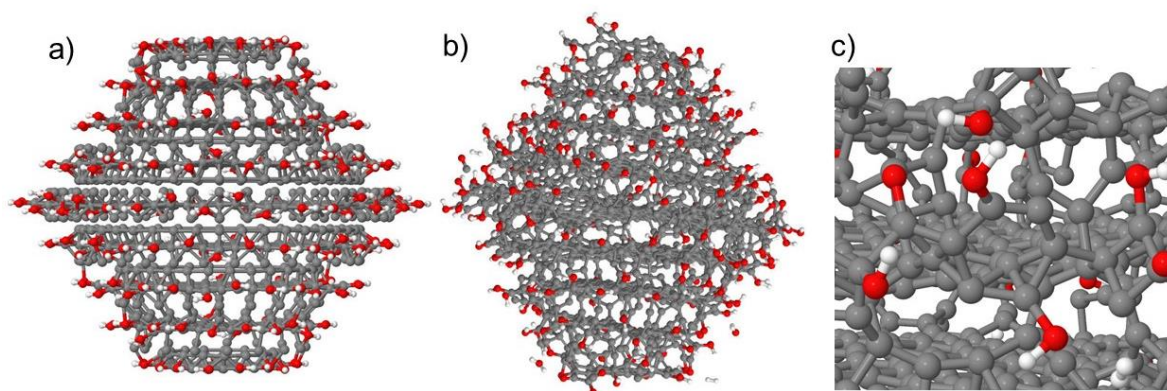


Figura 4.43 – Estrutura simplificada de um C-dot com 9 camadas, 428 átomos de carbono e 231 hidroxilas nas bordas, sendo (a) a condição inicial e (b) a estrutura final, após a realização do cálculo MD/MC. Uma visão ampliada é mostrada em (c), destacando a presença de hexágonos, heptágonos e pentágonos gerados pela reconstrução das bordas.

Assim como nos casos anteriores, percebe-se que com a adição de átomos de carbono isolados e grupos hidroxilas nas bordas, os mesmos tipos de ligações covalentes foram formados (Figura 4.43b) levando à reconstrução das bordas, sendo a superfície resultante similar à mostrada na Figura 4.41 e 4.42, com a presença de estruturas cíclicas com 5, 6 e 7 carbonos (Figura 4.43c), porém funcionalizadas com grupos OH. Este resultado reforça a conclusão anterior, de que as estruturas geradas apresentam diversas características que explicam observações experimentais (Lim et. al, 2015; Zhang et al., 2016; Hu et al., 2009; Bao et al., 2010; Wang et al.,2012).

Foi analisado também a formação destas estruturas de borda quando os planos gráfiticos contém grupos funcionais no seu interior, conforme discutido na seção 4.3.4. Usando como ponto de partida o mesmo C-dot criado na Seção 4.3.4 já relaxado, contendo *nanoflakes* empilhados, funcionalizados com grupos ácido carboxílico, adicionamos 530 átomos de carbono próximos às bordas dos *nanoflakes* conforme Figura 4.44, para analisar a formação espontânea de ligações covalentes nas bordas do C-dot funcionalizado. Utilizamos o método híbrido de MC/MD e o resultado encontra-se na Figura 4.44. As mesmas características discutidas acima foram encontradas, sendo que a única diferença se deu em alguns pontos na superfície, que devido ao excesso de átomos de carbono, apresentou pequenas cadeias projetadas para o exterior, como se fossem ramificações, conforme observado em uma simulação anterior (Figura 4.40).

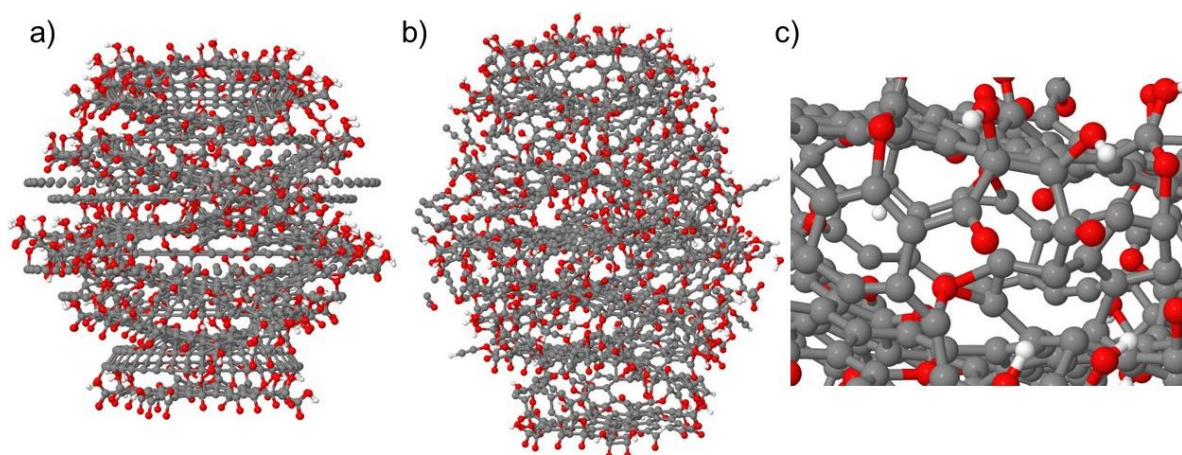


Figura 4.44 – Estrutura simplificada de um C-dot com 9 camadas, 530 átomos de carbono e átomos de ácido carboxílico nas bordas, sendo (a) a condição inicial e (b) a estrutura final, após a realização do cálculo MD/MC. Uma visão ampliada é mostrada em (c), destacando a presença de hexágonos, heptágonos e pentágonos gerados pela reconstrução das bordas.



## 4.5 Investigação da Formação Espontânea de Nanoestruturas a Partir de Fragmentos, Usando MD Reativa

De forma a buscar informações adicionais sobre detalhes estruturais dos C-dots, sem impor qualquer restrição inicial em relação à morfologia, natureza das ligações de carbono, e demais características estruturais, usamos simulações de MD reativas com o potencial ReaxFF-C para investigar a formação de nanopartículas a partir de pequenos fragmentos de carbono, com o objetivo de buscar reproduzir (parcialmente) os fenômenos que ocorrem na síntese dos C-dots através da irradiação a laser de materiais a base de carbono e processos similares envolvendo moléculas orgânicas (Li et al., 2011; Yu et al., 2016). Neste cálculo, partiu-se de uma folha de grafeno, da qual se criaram pequenos fragmentos de tamanho e forma variada conforme ilustrado na Figura 4.45, que seriam formados por algum processo físico no processo real, como discutido na seção 2.4. Criou-se uma caixa de simulação de  $100 \times 100 \times 50 \text{ \AA}^3$ , tal que esta permita a movimentação e o contato entre os radicais inicialmente dispostos, de forma que estes busquem condições favoráveis para se ligarem e formarem algum tipo de estrutura.

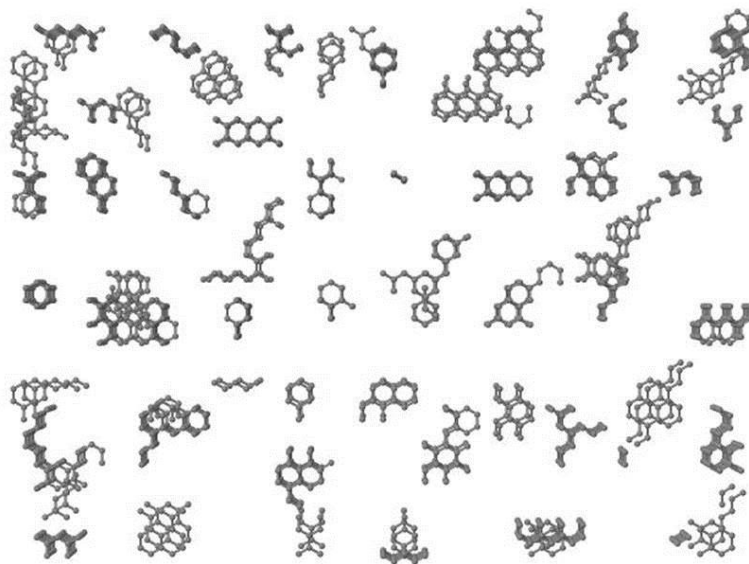


Figura 4.45 – Condição inicial para a análise da formação espontânea de estruturas a partir de pequenos fragmentos de carbono (2140 átomos de carbono).

Após, estes fragmentos foram submetidos a um processo de aquecimento a volume constante na forma de rampa até a temperatura de 2500K seguido de estabilização a 2500K,

conduzindo-se o processo por 1 ns (usando um passo de tempo de 0.2 fs). As transformações foram monitoradas através de análise visual e uma análise quantitativa das características da estrutura ao longo do tempo. Imagens da estrutura formada ao final do processo está ilustrada na Figura 4.46.

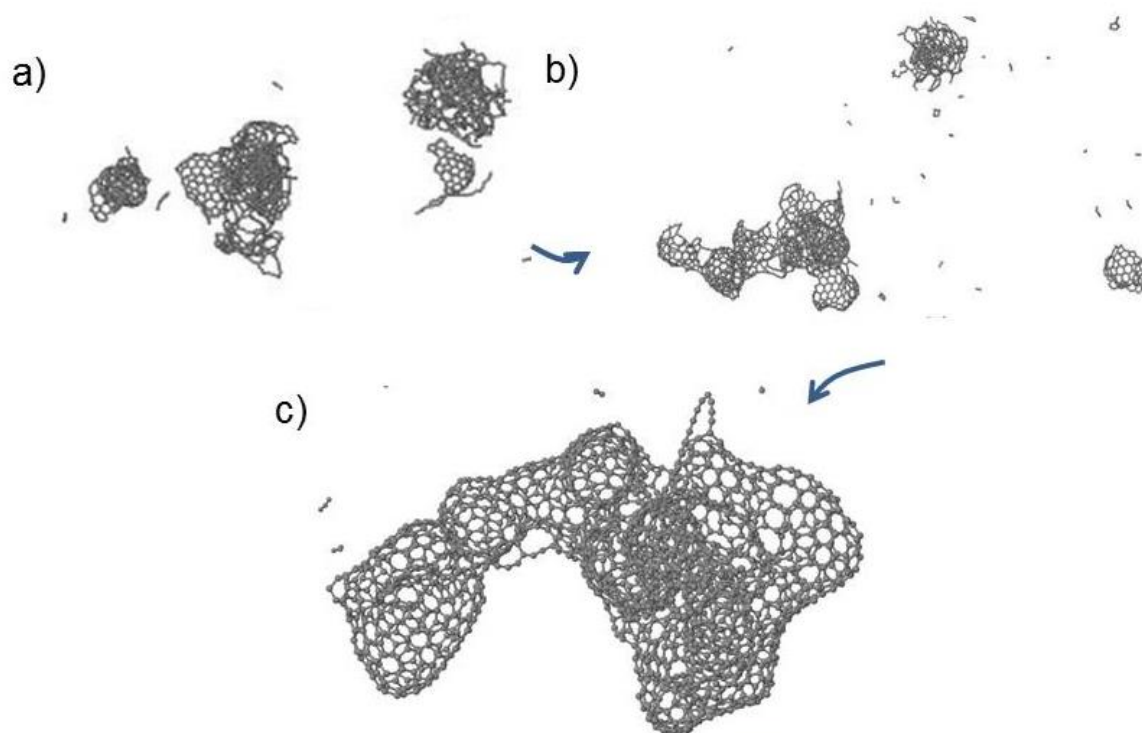


Figura 4.46 – Ilustração do processo de formação das estruturas de carbono a partir da configuração inicial descrita na Figura anterior, sendo (a-b) algumas estruturas intermediárias formadas no decorrer da simulação e (c) a estrutura final obtida, similar a várias partículas interligadas, com características de fulerenos concêntricos.

Nos resultados da Figura 4.46, pode-se observar que durante o processo, os pequenos fragmentos de carbono se agruparam e formaram configurações mais complexas, caracterizadas por uma estrutura gráfica multicamadas, com a presença de defeitos (pentágono, heptágonos, etc.), induzindo a formação de curvatura na superfície. Esta poderia ser desmembrada em estruturas esféricas individuais (que aparecem então conectadas por ligações covalentes), formadas por múltiplas camadas. Estas camadas estão interligadas umas às outras dentro de uma mesma unidade por ligações covalentes, analogamente aos resultados mostrados na seção anterior (4.4) através das relaxações MD/MC, formando estruturas fechadas muito similares a estruturas fullerênicas, inclusive lembrando a estrutura casca-núcleo com camadas dispostas como uma cebola observado em experimento, descrito por Li et al., (2011). O espaçamento

entre as camadas é muito próximo ao do grafite, conforme observado experimentalmente. A Figura 4.47 mostra uma visão ampliada de algumas regiões da estrutura destacando estas características, ilustrando a formação de superfícies gráficas curvas contendo anéis em variados número de átomos, e alguns dos espaçamentos característicos entre camadas adjacentes na formação do C-dot. De forma geral, interessante observar como as estruturas formadas espontaneamente apresentam algumas características estruturais e morfológicas muito similares às observadas nas estruturas estudadas na seção 4.4, descritos tradicionalmente em experimentos.

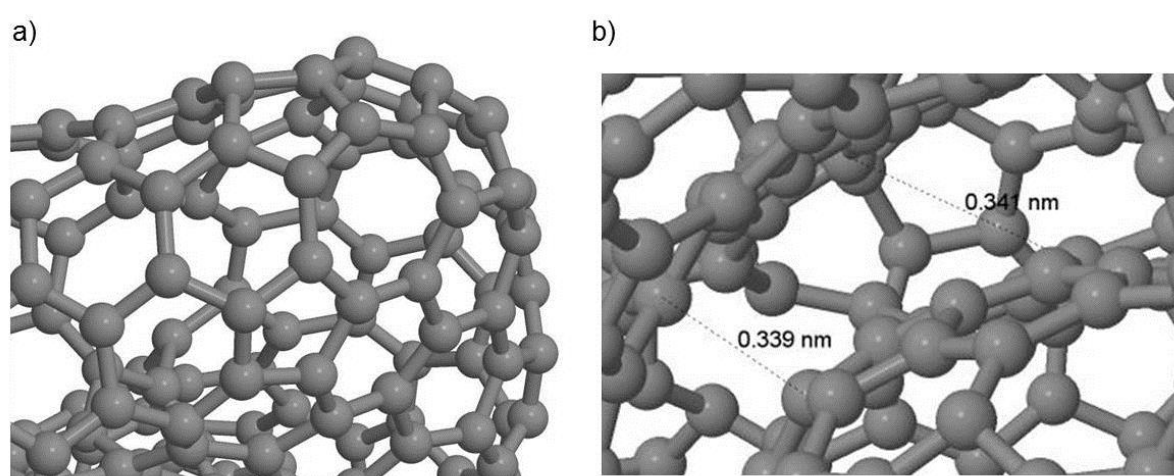


Figura 4.47 – Estrutura final com (a) pentágonos, hexágonos, heptágonos nas bordas do C-dot e (b) espaçamento entre as camadas da estrutura formada, mostrando valores próximos ao do grafite.

Nota-se na Figura 4.47 que os espaçamentos entre as camadas formadas do C-dot possuem valores com 0,339 e 0,341 nm, espaçamentos interplanares muito próximos dos resultados obtidos para o grafite (0,344 - 0,360 nm). Além disso, observa-se novamente a formação espontânea de ligações covalente com a presença de carbono gráfico  $sp^2$ , carbono na forma desordenada ( $sp^2$  e  $sp^3$ ) e ainda a formação de estruturas cíclicas com 5, 7 e 8 átomos de carbono juntamente com os hexágonos (mais estáveis).

Foi conduzida também uma análise quantitativa da evolução da estrutura formada ao longo da simulação, mais especificamente, do nº de ligações  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ , nº de anéis na estrutura e nº de átomos da maior espécie, utilizando uma rotina no software Scilab. As Figuras 4.48, 4.49 e 4.50 apresentam os resultados obtidos.

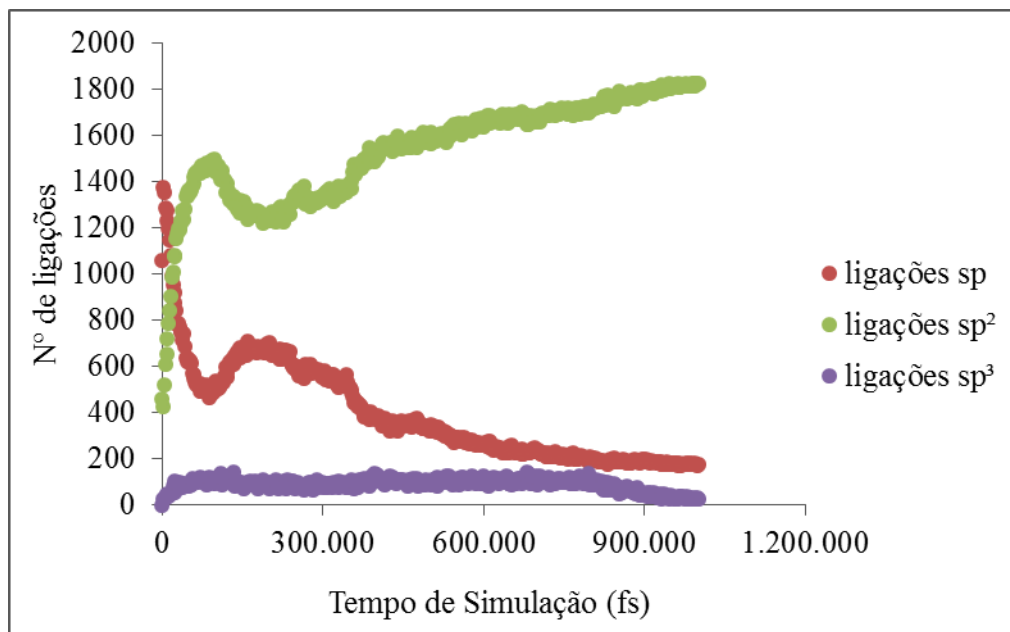


Figura 4.48 – Análise quantitativa da evolução de ligações  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$  da estrutura formada ao longo da simulação.

Como pode-se observar na Figura 4.48, inicialmente as ligações que mais estavam presentes nos pequenos fragmentos de carbono eram as ligações C-C típicas presentes em cadeias ou radicais lineares (chamadas como  $sp$ , não sendo necessariamente ligações hibridizadas  $sp$ ). Ao longo da simulação elas foram diminuindo, pois acabaram se quebrando, rearranjando, ou se juntando com outros fragmentos ao longo do tempo, formando mais ligações  $sp^2$  (1 ligação dupla e duas simples, trigonal planar). Os fragmentos na condição inicial (2140 átomos de carbono) não tinham muitas ligações  $sp^2$  porém com a evolução da simulação nota-se que estas foram as que mais cresceram, demonstrando o efeito de grafitação do material, levando à formação de estruturas contendo anéis de 6 e outros números de membros. Já as ligações  $sp^3$  (4 ligação simples, arranjo tetraédrico) sofreram oscilações desde o início da simulação, ou seja, os fragmentos iniciais não tinham muitas ligações  $sp^3$  porém com o aumento da temperatura elas foram crescendo e ao mesmo tempo se quebrando, também favorecendo a formação de ligações  $sp^2$ .

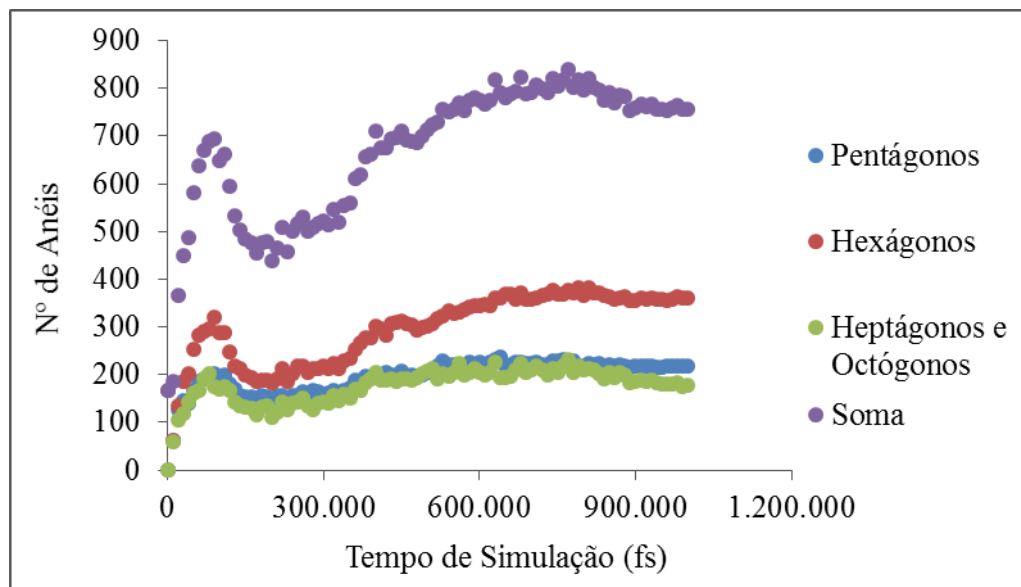


Figura 4.49 – Análise quantitativa da evolução de anéis com 5, 6 e 7 átomos de carbono da estrutura formada ao longo da simulação.

A Figura 4.49 apresenta a formação de anéis da estrutura com o tempo de simulação, associados aos átomos de carbono hibridizados em  $sp^2$  na estrutura. Na condição inicial haviam nos fragmentos apenas 166 anéis com 6 átomos de carbono e nenhum anel com 5, 7 e 8 átomos de carbono. Há uma variação brusca inicial nesta contagem, devido ao rearranjo inicial dos radicais artificialmente criados buscando configurações mais estáveis. Com o aumento da temperatura e passar do tempo, os rearranjos e reações entre os fragmentos levou à formação de pentágonos, heptágonos e octógonos, além da formação de mais hexágonos. Na estrutura final, existem 361 anéis com 6 átomos de carbono (mais estáveis), 217 anéis com 5 átomos de carbono e um total de 179 anéis que contemplam heptágonos ou octógonos. Conforme comentado anteriormente, estes anéis de 5, 7 e 8 membros são defeitos comuns em estruturas de natureza gráfica (grafite, grafeno, nanotubos), e geralmente induzem curvatura na superfície do material. A análise visual das estruturas formadas (Figuras 4.46 e 4.47, assim como das estruturas criadas por empilhamento de *nanoflakes* de grafeno e reconstrução de bordas apresentada na Seção 4.4) mostra que estes anéis estão sempre próximos às superfícies mais curvas do sistema.

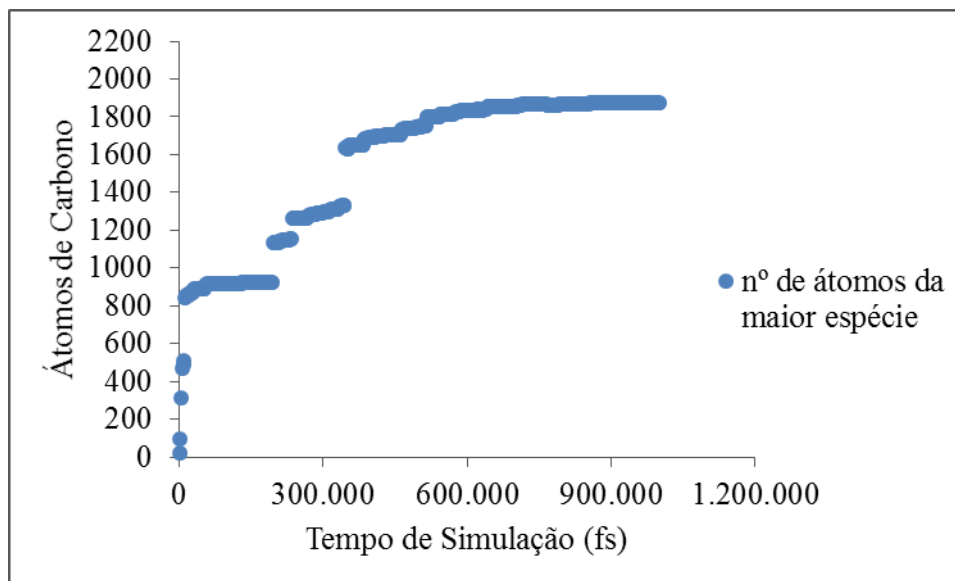


Figura 4.50 – Análise quantitativa da evolução do número de átomos da maior espécie ao longo da simulação.

Por fim, também realizamos uma análise quantitativa do número de átomos da maior espécie formada. Na Figura 4.50 é possível ver que ao longo da simulação a estrutura foi crescendo pela incorporação e novos radicais e partículas de menores dimensões já formadas. Em torno de aproximadamente 350000 fs de simulação, todas as espécies que haviam se formado começaram a se agrupar em apenas uma estrutura.

Essa análise da investigação da formação espontânea de C-dots a partir de pequenos fragmentos leva a estruturas com características similares às propostas nas seções anteriores. Pode-se dizer assim que este tipo de estrutura formada espontaneamente pode representar de forma geral a morfologia de um C-dot em estado de desenvolvimento, sendo que processos de transformação adicionais levariam o material a assumir as características observadas em experimentos. Um estudo mais detalhado e criterioso deste processo, incluindo o processo de criação dos radicais a partir de uma fonte de carbono, permitiria uma análise mais completa do processo de formação destas nanopartículas.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

O objetivo da dissertação foi de explorar detalhes da estrutura de C-dots (*carbon dots*), que apesar de diversos estudos de caracterização disponíveis na literatura, ainda permanece uma questão em aberto. Um bom entendimento dos detalhes estruturais destas nanopartículas é de fundamental importância para entender a origem das propriedades físicas interessantes que estes apresentam, e como controlá-las nos processos de síntese. Em geral, experimentos mostram que estas partículas tem morfologia quase-esférica, um interior caracterizado por camadas gráficas empilhadas, presença de carbono gráfico e desordenado, e de grupos funcionais na estrutura. Modelos muito simplificados vêm sendo usados para descrever esta estrutura, assim como para estudar propriedades em estudos teóricos.

Baseado nestas informações essenciais, foram geradas e avaliadas estruturas candidatas a representarem C-dots, desde as mais simples, baseadas no simples empilhamento de fragmentos de grafeno, até estruturas propostas pouco mais complexas, que contemplem as características mostradas. Simulações de Dinâmica Molecular e de monte Carlo empregando potenciais interatômicos confiáveis foram usadas para obter estruturas realísticas, do ponto de vista físico-químico.

Após a criação de diversas estruturas de C-dots baseadas no empilhamento de *nanoflakes* de grafeno, foi possível analisar a sua estabilidade com diferentes grupos funcionais passivando apenas as bordas dos *nanoflakes* e também o interior dos mesmos juntamente com as bordas. Além disso, considerando que experimentos sugerem que as interações entre as camadas adjacentes das nanopartículas sejam mais complexas do que apenas ligações intermoleculares, também criamos estruturas diferentes com átomos adicionais juntos às bordas de *nanoflakes*, para analisar a possibilidade de reconstrução das mesmas através da formação de ligações covalentes envolvendo átomos de camadas distintas e adjacentes nas estruturas. E, por fim, buscando obter informações básicas para analisar a formação espontânea dos C-dots, sem impor nenhuma restrição em relação à estrutura gerada, criamos pequenos fragmentos de carbono e aquecemos, para reproduzir de forma simplificada a síntese através da irradiação a laser.

A análise de estruturas formadas simplesmente pelo empilhamento de *nanoflakes* de grafeno, interagindo apenas por interações intermoleculares, indicam que depois da relaxação estrutural, independente do elemento ou grupo funcional, todos os fragmentos foram reorientados levando a um alinhamento turbostrático, com espaçamentos característicos ao do grafite, conforme resultados de experimentos. A morfologia inicial se mantém, e verificou-se através de cálculos de energia de adesão entre as camadas que estas estruturas são consideravelmente estáveis, ou seja, não tem a tendência de se desfazer em fragmentos menores individuais. Os resultados ainda sugerem que as estruturas passivadas com hidroxilas nas bordas fornecem maior estabilidade aos C-dots quando comparado com outros grupos funcionais, independentemente da existência de grupos funcionais no interior dos *nanoflakes*. A presença de grupos funcionais no interior dos planos grafíticos leva à formação de nanopartículas com uma composição elementar mais próxima às observadas em experimentos (no caso, usando apenas átomos de oxigênio em adição a C e H), sugerindo que estes não existam apenas na superfície das partículas conforme amplamente mencionado na literatura.

Observa-se também que existem grandes possibilidades de haver reconstruções junto às bordas das camadas finitas de grafeno que compõem a estrutura, através da formação de ligações covalentes entre átomos de camadas distintas. Esta reconstrução da superfície foi observada espontaneamente em relaxações estruturais na presença de um excesso de átomos em relação àqueles que compõem os planos grafíticos, levando à formação de uma superfície regular, contendo anéis com 5, 7 e 8 átomos além dos convencionais (6 átomos típicos da estrutura hexagonal), assim como defeitos e poros maiores. Considerando que muitos experimentos mostram a coexistência de carbono grafítico e desordenado na estrutura de C-dots, pode-se dizer que este tipo de interação é possível de ocorrer em amostras reais, visto que as estruturas mantêm suas características morfológicas globais, além do espaçamento e alinhamento entre camadas semelhantes ao do grafite turbostrático. Esta reestruturação das bordas ocorre na presença apenas de carbono ou na presença de grupos funcionais, com pequenas variações nas características das superfícies.

Por fim, simulações de MD reativa partindo da reação entre radicais de pequeno tamanho, sem a necessidade de pré-definir qualquer característica do material (ao contrário das demais), resultaram na formação de nanoestruturas com características muito similares às já discutidas. Os pequenos fragmentos de carbono se agruparam, levando a uma estrutura final semelhante a vários fulerenos concêntricos interligados, porém com configurações do grafite



multicamadas com defeitos, resultados também de acordo com encontrados em experimentos reais.

As simulações foram capazes de proporcionar uma melhor compreensão dos detalhes da estrutura atômica e da estabilidade dos C-dots. As estruturas geradas neste trabalho poderão ser usadas em diversos estudos futuros que visam a determinação da relação entre a estrutura e as propriedades apresentadas pelas nanopartículas, visto que esta dependência em nanoescala é muito significativa. Estudos publicados na literatura até o momento assumem formas muito simples para a estrutura destas partículas. Uma estrutura mais realística permitiria um melhor entendimento das propriedades apresentadas por esta interessante classe de materiais.

Em trabalhos futuros poderão ser explorados outros fatores:

- Estudo de caminhos de síntese com diferentes moléculas orgânicas como precursor para a síntese de C-dots utilizando MD reativa;
- Estudo com propostas de novas estruturas e morfologias diferentes das sugeridas nesse trabalho, incluindo novas características estruturais;
- Estudo da estrutura de C-dots contendo elementos e grupos funcionais diferentes desse trabalho, e amplamente observados em estudos experimentais, como por exemplo, nitrogênio.
- Uso das estruturas propostas neste trabalho para determinação de propriedades físicas do sistema (eletrônicas, por exemplo) como função da fração entre carbono grafítico e desordenado e da presença de grupos funcionais.
- Uso das estruturas propostas neste trabalho levando em consideração o ambiente/meio reacional na qual as partículas estão inseridas.

## CAPÍTULO 6

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bagri, A., Mattevi, C., Acik, M., Chabal, Y. J., Chhowalla, M., & Shenoy, V. B. **Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide.** *Nature Chemistry*, 2(7), 581–587, 2010.

Bao, L.; Zhang, Z.L.; Tian, Z.Q.; Zhang, L.; Lin, Y.; Qi, B.; Pang, D.W. **Electrochemical Tuning of Luminescent Carbon Nanodots: From Preparation to Luminescence Mechanism.** *Adv. Mater.*, 23(48): 5801–5806, 2011.

Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; van Gunsteren, W. F.; DiNola, A.; Haak, J. R. **Molecular-Dynamics with Coupling to an External Bath.** *Journal of Chemical Physics*, 81 (8): 3684–3690, 1984.

Chai L.; Zhou, J.; Feng, H.; Tang, C.; Huang, Y.; Qian, Z. **Functionalized Carbon Quantum Dots with Dopamine for Tyrosinase Activity Monitoring and Inhibitor Screening: In Vitro and Intracellular Investigation.** *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7 (42), 23564–23574, 2015.

Chenoweth, K.; van Duin, A.C.T.; Goddard, W.A. **ReaxFF reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation.** *J Phys Chem.A*, 112 (5): 1040–1053, (2008).

Dong, Y.; Shao, J.; Chen, C.; Li, H.; Wang, R.; Chi, Y.; Lin, X.; Chen, G. **Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid.** *Carbon*, vol. 50, n°. 12, 4738–4743, 2012.

Frenkel, D.; Smit, B. **Understanding Molecular Simulation: From Algorithms To Applications.** Vol. 1. Academic Press, 2001.

Gogotsi, Y.; Presser, V. **Carbon Nanomaterials.** Taylor & Francis Group, LCC, New York, USA, 2014.

Hsu, P.C.; Chen, P.C.; Ou, C.M.; Chang, H.Y.; Chang, H.T. **Extremely high inhibition activity of photoluminescent carbon nanodots toward cancer cells.** *J. Mater. Chem. B*, 1: 1774–1781, 2013.

Hsu, P.C.; Shih, Z.Y.; Lee, C.H.; Chang, H.T. **Synthesis and analytical applications of photoluminescent carbon nanodots.** *Green Chem.*, 14: 917–920, 2012.

- Hu, S.L.; Niu, K.Y.; Sun, J.; Yang, J.; Zhao, N.Q.; Du, X.W. **One-step synthesis of fluorescent carbon nanoparticles by laser irradiation.** *J. Mater. Chem.*, 19: 484-488, 2009.
- Iijima, S. **Helical microtubules of graphitic carbon.** *Nature*, 56-58, 1991.
- Kobayashi, Y.; Fukui, K.; Enoki, T.; Kusakabe, K.; Kaburagi, Y. **Observation of zigzag and armchair edges of graphite using scanning tunneling microscopy and spectroscopy.** *Phys. Rev. B* 71, 193406, 2005.
- Koren, E.; Lörtscher, E.; Rawlings, C. Armin W. Knoll, Urs Duerig. **Adhesion and friction in mesoscopic graphite contacts.** *Science* 348 (2015), 679-683.
- Kroto, H. W. *et al.* **C 60: Buckminsterfullerene.** *Nature*, V. 318, N. 6042 (1985), 162-163.
- Krueger, Anke. **Carbon Materials and Nanotechnology.** WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010.
- Kwon, W.; Do, S.; Kim, J.H.; Seok, M.; Rhee, J. & S.W. **Control of Photoluminescence of Carbon Nanodots via Surface Functionalization using Para-substituted Anilines.** *Scientific Reports* 5, N° 12604, 2015.
- Leach, A.R. **Molecular Modelling Principles and Applications.** Prentice Hall, 2° ed., 2001.
- Li, H.; He, X.; Kang, Z.; Huang, H.; Liu, Y.; Liu, J.; Lian, S.; Tsang, C. H. A.; Yang, X.; Lee, S. T. **Water-Soluble Fluorescent Carbon Quantum Dots and Photocatalyst Design.** *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49, 4430-4434, 2010.
- Li, H.; Kang, Z.; Liu, Y.; Lee, S. T. **Carbon nanodots: synthesis properties and applications.** *J. Mater. Chem.*, 22, 24230-24253, 2012.
- Li, X.; Wang, H.; Shimizu, Y.; Pyatenko, A.; Kawaguchi, K.; Koshizaki, N. **Preparation of carbon quantum dots with tunable photoluminescence by rapid laser passivation in ordinary organic solvents.** *Chem. Commu.*, 47, 932-934, 2011.
- Lim, S.Y.; Shen, W.; Gao, Z. **Carbon Quantum Dots and Their Applications.** *Chem. Soc. Rev.* 44(1): 362-381, 2015.
- Liu, H.; Ye, T.; Mao, C. **Fluorescent carbon nanoparticles derived from candle soot.** *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 6473-6475, 2007.

Liu, L.; Liu, Y.; Zybin, S.V.; Sun, H. Goddard III WA. **ReaxFF-1g: Correction of the ReaxFF Reactive Force Field for London Dispersion, with Applications to the Equations of State for Energetic Materials.** *J Phys Chem A* 115: 11016-11022, 2011

Liu, S.; Liu, R.; Xing, X.; Yang, C.; Xu, Y.; Wu, D. **Highly photoluminescent nitrogen-rich carbon dots from melamine and citric acid for the selective detection of iron(III) ion.** *RSC Adv.*, 6, 31884–31888, 2016.

Liu, Z.; Suenaga, K.; Harris, P.J.F.; Iijima, S. **Open and Closed Edges of Graphene Layers.** *The American Physical Society*, 102(1):015501, 2009.

Martin, R.M. **Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods.** Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2004.

Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. **Electric Field Effect In Atomically Thin Carbon Films.** *Science*, 306, 666-669, 2004.

Rapaport, D.C. **The Art of Molecular Dynamics Simulation.** Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2004.

Senftle, T.P.; Hong S.; Islam M.M.; Kylasa, S.B.; Zheng, Y.; Shin, Y.K.; Junkermeier C.; Engel-Herbert, R.; Janik, M.J.; Aktulga, H.M.; Verstraelen, T.; Grama, A.; van Duin, A.C.T. **The ReaxFF reactive force-field: development, applications and future directions.** *Computational Materials*, 2: 15011, 2016.

Shereema, R.M.; Sruthi, T.V.; Kumar, V.B.S.; Rao, T.P. .; Shankar, S.S. **Angiogenic Profiling of Synthesized Carbon Quantum Dots.** *Biochemistry*, 54 (41): 6352-6356, 2015.

Singh, S.K.; Srinivasan, S.G.; Neek-Amal M.; Costamagna, S.; van Duin, A.C.T.; Peeters, F.M. **Thermal properties of fluorinated graphene.** *Phys Rev B*, 87: 104114, 2013.

Srinivasan, S.G.; van Duin, A.C.T.; Ganesh, P. **Development of a ReaxFF Potential for Carbon Condensed Phases and Its Application to the Thermal Fragmentation of a Large Fullerene.** *The Journal of Physical Chemical*, 119 (4): 571-580, 2015.

Stuart, S.J.; Tutein, A.B.; Harrison, J.A. **A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions.** *J Chem Phys*, 112: 6472-6486, 2000.

Szabó, T., Berkesi, O., Forgó, P., Josepovits, K., Sanakis, Y., Petridis, D., & Dékány, I. **Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides.** *Chemistry of Materials*, 18 (11), 2740–2749, 2006.

Tagmatarchis, N. **Advances in Carbon Nanomaterials Science and Applications.** Taylor & Francis Group, LLC, EUA, 2012.

van Duin, A.C.T.; Dasgupta, S.; Lorant F.; Goddard, I.I.I. W.A. **ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons.** *J Phys Chem A*, 105 (41): 9396-9409, 2001.

Wang, Q.; Huang, X.; Long, Y.; Wang, X.; Zhang, H.; Zhu, R.; Liang, L.; Teng, P.; Zheng, H. **Hollow luminescent carbon dots for drug delivery.** *Carbon* 59, 192-199, 2013.

Wang, Q.; Liu, X.; Zhang, L.C. **Microwave-assisted synthesis of carbon nanodots through an eggshell membrane and their fluorescent application.** *Analyst* 137(22): 5392-5397, 2012.

Xu, X.; Ray, R.; Gu, Y.; Ploehn, H. J.; Gearheart, L.; Raker, K.; Scrivens, W.A. **Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments.** *Journal of the American Chemical Society*. 126 (40): 12736-12737, 2004.

Y. Hou, Q. Lu, J. Deng, H. Li, Y. Zhang. **One-pot electrochemical synthesis of functionalized fluorescent carbon dots and their selective sensing for mercury ion.** *Anal. Chim. Acta* 866, 69-74, 2015.

Yang, S.T.; Cao, L.; Luo, P.G.; Lu, F.; Wang, X.; Wang, H.; Meziani, M.J.; Liu, Y.; Qi, G.; Sun, Y.P. **Carbon Dots for Optical Imaging in Vivo.** *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (32), 11308-11309, 2009.

Yu, H.; Li, X.; Zeng, X.; Lu, Y. **Preparation of carbon dots by non-focusing pulsed laser irradiation in toluene.** *Chem. Commun.*, 52(4): 819-822, 2016.

Zhang, J.; Yu, S.H. **Carbon Dots: Large-Scale Synthesis, Sensing and Bioimaging.** *Materials Today*, Vol.19, N° 7, 382-393, 2016.

Zheng, M.; Ruan, S.; Liu, S.; Sun, T.; Qu, D.; Zhao, H.; Xie, Z.; Gao, H.; Jing, X.; Sun, Z. **Self-Targeting Fluorescent Carbon Dots for Diagnosis of Brain Cancer Cells.** *American Chemical Society*. Vol. 9, n° 11, 11455–11461, 2015.

Zhou, J.; Booker, C.; Li, R.; Zhou, X.; Sham, T.K.; Sun, X.; Ding, Z. **An Electrochemical Avenue to Blue Luminescent Nanocrystals from Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNTs)**. *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (4), 744–745, 2007.

Zhu, B.; Sun, S.; Wang, Y.; Deng, S.; Qian, G.; Wang, M.; Hu, A. **Preparation of carbon nanodots from single chain polymeric nanoparticles and theoretical investigation of the photoluminescence mechanism**. *J. Mater. Chem. C*, 1, 580–586, 2013.