



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CAMPUS BLUMENAU

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIA, PROCESSOS E MATERIAIS  
AVANÇADOS

Renan Moura Rodrigues

**Efeito da temperatura na formação de estruturas auto-organizadas baseadas em pontos  
quânticos de carbono**

BLUMENAU

2023

Renan Moura Rodrigues

**Efeito da temperatura na formação de estruturas auto-organizadas baseadas em pontos quânticos de carbono**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Nanociência, Processos e Materiais Avançados da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Nanociência, Processos e Materiais Avançados.

Orientadora: Profa. Lara Fernandes dos Santos Lavelli, Dra.

BLUMENAU

2023

Rodrigues, Renan Moura

Efeito da temperatura na formação de estruturas auto-organizadas baseadas em pontos quânticos de carbono /Renan Moura Rodrigues ; orientadora, Lara Fernandes dos Santos, 2023. 136 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau, Programa de Pós-Graduação em Nanociência, Processos e Materiais Avançados, Blumenau, 2023.

Inclui referências.

1. Nanociência, Processos e Materiais Avançados. 2. Física. 3. Temperatura. 4. Estruturas auto-organizadas. 5. C-dots. I. Santos, Lara Fernandes dos. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Nanociência, Processos e Materiais Avançados. III. Título.

Renan Moura Rodrigues

**Efeito da temperatura na formação de estruturas auto-organizadas baseadas em pontos  
quânticos de carbono**

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em 23 de novembro de 2023, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Claudio Michel Poffo, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Elie Albert Moujaess, Dr.  
Universidade Federal de Rondônia

Profa. Nara Rubiano da Silva, Dra.  
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Mestre em Nanociência, Processos e Materiais Avançados pelo Programa de Pós-Graduação em Nanociência, Processos e Materiais Avançados.

Insira neste espaço a  
assinatura digital

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Insira neste espaço a  
assinatura digital

Profa. Lara Fernandes dos Santos Lavelli, Dra.  
Orientadora

Blumenau, 2023.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à Universidade Federal de Santa Catarina por disponibilizar o Programa de Pós-Graduação em Nanociência, Processos e Materiais Avançados, o qual contribuiu na minha formação científica.

De modo especial, agradeço à minha orientadora Profa. Dra. Lara Fernandes dos Santos Lavelli, por todo conhecimento científico compartilhado, pela dedicação e participação no desenvolvimento desta pesquisa.

À Profa. Dra. Nara Rubiano da Silva pela significativa contribuição com as medidas realizadas nos laboratórios de outro campus da UFSC.

Agradeço à banca examinadora da defesa desta dissertação, Prof. Dr. Claudio Michel Poffo, Prof. Dr. Elie Albert Moujaess e Profa. Dra. Nara Rubiano da Silva.

Aos professores da banca de qualificação, Prof. Dr. Eduardo Zapp, Profa. Dra. Larissa Nardini Carli e Prof. Dr. Lucas Chavero, por todas as contribuições que possibilitaram aperfeiçoar o projeto de pesquisa.

*“Supponiamo ora di dover distribuire tra le nostre  $N$  molecole l'energia complessiva  $W = E h \nu$  ( $E =$  numero intero); indichiamo con  $N_s < Q_s$  il numero delle molecole di energia  $s h \nu$ . Si trova facilmente che i valori più probabili delle  $N_s$ , sono  $N_s = \alpha Q_s / (e^{\beta s} + \alpha)$ , dove  $\alpha$  e  $\beta$  sono delle costante dipendenti da  $W$  e da  $N$ ” (Fermi, 1926, p. 184).*

## RESUMO

A temperatura é um parâmetro que promove implicações nas características morfológicas e propriedades ópticas das estruturas auto-organizadas (SA, do inglês *Self-Assembled*). Essas características são dependentes de mecanismos correlacionados à temperatura como a dinâmica de evaporação, fluxos convectivos, processos difusivos e interações interpartículas. Conhecer os efeitos da temperatura na auto-organização possibilita realizar ajustes nesse processo, assim como na morfologia e propriedades ópticas das estruturas SA. No processo induzido por evaporação, a auto-organização ocorre na transição de fase líquido-vapor de um solvente com componentes coloidais sobre um substrato sólido. As estruturas SA são formadas por elementos discretos como nanopartículas, partículas, moléculas, entre outros componentes, por meio de processos entálpicos, entrópicos e interações entre seus componentes. Apesar de alguns estudos reportarem a auto-organização de pontos quânticos de carbono (C-dots), há lacunas no que concerne ao efeito da temperatura na formação dessas estruturas. A presente pesquisa visa identificar esses efeitos e suas implicações na formação, nas características morfológicas e propriedades ópticas das estruturas SA baseadas em C-dots, de modo a compor uma análise desses efeitos e fornecer uma explicação para essas características e propriedades influenciadas pela temperatura no processo de auto-organização. As estruturas foram obtidas pela auto-organização de C-dots, devido ao seu baixo custo, fácil obtenção, suas propriedades ópticas ajustáveis e biocompatibilidade, indicando grande potencial de aplicações como em células solares e diodos emissores de luz. Os C-dots foram obtidos por síntese eletroquímica com eletrodos de grafite ultrapuros em solução de água destilada deionizada. As caracterizações dos C-dots foram realizadas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectrofotometria no ultravioleta-visível (UV-Vis) e espectroscopia de fotoluminescência (PL). Os C-dots se revelaram fortes emissores de fotoluminescência. A auto-organização induzida por evaporação ocorreu a partir das deposições dos C-dots dispersos em solução aquosa sobre substratos de silício submetidas às temperaturas fixas de 2° C, 5 °C, 8 °C, 11 °C, 14 °C, 17 °C e 20 °C. As características morfológicas, topográficas e propriedades ópticas averiguadas por meio da caracterização sistemática das estruturas SA, por microscopia óptica e de fluorescência, micro-PL, perfilometria óptica e dimensionamento fractal por método *Box-counting*, forneceram a identificação e configuração de três regimes de secagem com evaporação não homogênea: (I) regime de baixa temperatura, com predominante fluxo de Marangoni, gerando estruturas distribuídas de modo assimétrico pelo substrato; (II) regime de temperatura intermediária próxima ao ponto de orvalho, com predomínio de processos difusivos que induzem a estruturas distribuídas assimetricamente; (III) regime de temperatura ambiente, com predominante efeito “anel de café”, formando estruturas em distribuição simétrica. Esses regimes configuram estruturas peculiares de padrões característicos, como agregação por difusão limitada, fractais do tipo rio e do tipo cruz, bastões, hastes e filmes. Desse modo, tais regimes permitem ajustar a morfologia e as propriedades ópticas da estruturas, sendo promissores para aplicação na auto-organização de estruturas baseadas em C-dots.

**Palavras-chave:** estruturas auto-organizadas; temperatura; C-dots; regimes de secagem.

## ABSTRACT

Temperature is a parameter that has implications for the morphological characteristics and optical properties of self-assembled structures (SA). These characteristics depend on temperature-related mechanisms such as evaporation dynamics, convective flows, diffusive processes, and interparticle interactions. Knowing the effects of temperature on self-assembly makes it possible to designedly control this process, in order to tune the morphology and optical properties of SA structures. In the evaporation-induced process, self-assembly occurs in the liquid-vapor phase transition of a solvent with colloidal components on a solid substrate. SA structures are formed by discrete components, including nanoparticles, particles, and molecules, through enthalpic or entropic processes and interactions among their constituents. Although some studies report the self-assembly of carbon quantum dots (C-dots), there are gaps regarding the effect of temperature on the formation of these structures. This work aims to identify these effects and their implications on the formation, morphological characteristics, and optical properties of SA structures based on C-dots, to compose a analysis of these effects and to provide an explanation on how are these characteristics and properties influenced by temperature in the self-assembly process. The structures were obtained by the self-assembly of carbon quantum dots (C-dots) due to their low cost, easy preparation, the possibility of adjustable optical properties, and biocompatibility, indicating great potential for applications such as solar cells and light-emitting diodes. The C-dots were obtained by electrochemical synthesis with ultrapure graphite electrodes in a deionized distilled water solution. The C-dots were characterized by transmission electron microscopy (TEM), Fourier transforms infrared (FTIR) spectroscopy, ultravioleta-visible (UV-Vis) spectrophotometry, and photoluminescence (PL) spectroscopy. Evaporation-induced self-assembly occurred from the depositions of C-dots dispersion in wet solution on silica substrates were subjected to fixed temperatures of 2 °C, 5 °C, 8 °C, 11 °C, 14 °C, 17 °C and 20 °C. We systematically characterized the morphological, topographical characteristics and optical properties of SA structures, by optical and fluorescence microscopy, micro-PL, optical profilometry, and fractal sizing using the box-counting method, we thus identified three drying regimes with inhomogeneous evaporation: (I) low-temperature regime with predominant Marangoni flow, yielding structures distributed asymmetrically across the substrate; (II) intermediate temperature regime close to the dew point with predominance of diffusive processes, generating asymmetrically distributed structures; (III) ambient temperature regime with predominant coffee-ring effect, leading to structures in a symmetrical distribution. These regimes configure peculiar structures of characteristic patterns, such as diffusion-limited aggregation, river-type and cross-type fractals, sticks, rods, and films. The identified regimes allow for adjusting the morphology and optical properties of the structures, which is promising for application in the self-assembly of structures based on C-dots.

**Keywords:** self-assembled; temperature; C-dots; drying regimes.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática do processo de auto-organização de partículas coordenada pelo fluxo do fluido.....	26
Figura 2 – Mecanismos de auto-organização por fluxo convectivo induzido pela evaporação. ....	27
Figura 3 – Ilustração da influência do fluxo convectivo induzido pela evaporação na auto-organização de partículas de PS de 500 nm (0,2% de conteúdo sólido) no substrato de PDMS. ....	28
Figura 4 – Estruturas auto-organizadas resultantes da evaporação homogênea do solvente. ..	31
Figura 5 – Estruturas auto-organizadas resultantes da evaporação não homogênea no espaço. ....	32
Figura 6 – Efeito anel de café e uma demonstração dos processos físicos envolvidos. ....	34
Figura 7 – Mecanismo de fluxo externo durante a evaporação. ....	35
Figura 8 – Auto-organização com a presença do efeito “anel de café”.....	36
Figura 9 – Campos de velocidade dependentes do tempo obtidos pelo método dos elementos finitos com a condição de contorno de tensão de Marangoni.....	39
Figura 10 – Potencial coloidal, $U_{LJ}(r)$ , derivado por integrações das interações atômicas de Lennard-Jones sobre o volume das duas esferas. ....	42
Figura 11 – Diferentes padrões de nanopartículas auto-organizadas por interações vdW.....	43
Figura 12 – Padrões auto-organizados de partículas coloidais.....	45
Figura 13 – Representação dos auto-organizados formados por DLA.....	47
Figura 14 – Anéis de Liesegang de hidroxiapatita biomimética (HA) em matriz de ágar. ....	48
Figura 15 – Principais padrões das redes de drenagem. ....	49
Figura 16 – Estrutura geral dos C-dots.....	50
Figura 17 – Representação esquemática da transição eletrônica direta em um semicondutor de <i>gap</i> direto.....	55
Figura 18 – Diagramas de energia (HOMO-LUMO) dos C-dots.....	56
Figura 19 – Representação esquemática entre o espectro de absorção e a transição eletrônica de C-dots.....	58
Figura 20 – Representação esquemática da emissão de PL por efeito de confinamento quântico nos C-dots. ....	61
Figura 21 – Representação esquemática de possíveis mecanismos de absorção e emissão de fotoluminescência em Cdots.....	62

Figura 22 – Nanofilmes monocamada formados pela auto-organização de C-dots.....	63
Figura 23 – Auto-organização de C-dots em camadas de carbono. ....	64
Figura 24 – c-CNQDs e suas estruturas SA. ....	65
Figura 25 – Estruturas SA formadas por C-dots com variações do volume de solução aquosa à temperatura de evaporação constante de 18 °C. ....	66
Figura 26 – Estruturas SA formadas por C-dots com variações de temperatura a volume de solução aquosa constante de 60 µL. ....	68
Figura 27 – Sistema de síntese de C-dots por método potenciostático. ....	71
Figura 28 – Aparato experimental para a indução da auto-organização por evaporação nas amostras sob temperatura controlada. ....	73
Figura 29 – Sistema para medida de espectroscopia de fotoluminescência. ....	75
Figura 30 – Microscopia eletrônica de transmissão dos C-dots sintetizados. ....	79
Figura 31 – Histograma da distribuição de tamanho médio dos C-dots sintetizados.....	80
Figura 32 – Espectros de absorção de UV-Vis para os C-dots sintetizados.....	81
Figura 33 – Espectros de UV-Vis com gráfico de Tauc para a síntese de C-dots em água deionizada.....	82
Figura 34 – Espectro de PL dos C-dots sintetizados sob excitação de 405 nm.....	83
Figura 35 – Espectros de absorção no infravermelho para os C-dots sintetizados.....	84
Figura 36 – Imagem de microscopia óptica com identificação de diferentes regiões na amostra das estruturas SA baseadas em C-dots formadas a temperatura de 2 °C.....	86
Figura 37 – Estruturas auto-organizadas baseadas em C-dots e formadas pela evaporação a temperatura de 2 °C. ....	88
Figura 38 – Representação gráfica por linearização logarítmica das dimensões de fractais presentes nas estruturas SA formadas pela evaporação a temperatura de 2 °C.....	90
Figura 39 – Imagem de microscopia óptica com identificação de diferentes regiões na amostra das estruturas SA baseadas em C-dots e formadas a temperatura de 5 °C.....	91
Figura 40 – Estruturas auto-organizadas baseadas em C-dots e formadas pela evaporação a temperatura de 5 °C.....	92
Figura 41 – Imagem de microscopia óptica com identificação de diferentes regiões na amostra das estruturas SA baseadas em C-dots e formadas a temperatura de 8 °C.....	94
Figura 42 – Estruturas auto-organizadas baseadas em C-dots formadas pela evaporação a temperatura de 8 °C. ....	95
Figura 43 – Representação gráfica por linearização logarítmica das dimensões de fractais presentes nas estruturas SA formadas pela evaporação a temperatura de 8 °C.....	96

Figura 44 – Imagem de microscopia óptica com identificação de diferentes regiões na amostra das estruturas SA baseadas em C-dots e formadas a temperatura de 11°C.....	97
Figura 45 – Estruturas auto-organizadas baseadas em C-dots formadas pela evaporação a temperatura de 11 °C.....	98
Figura 46 – Estruturas auto-organizadas baseadas em C-dots formadas pela evaporação a temperatura de 11 °C – padrão do tipo folha e fractais do tipo cruz. ....	100
Figura 47 – Representação gráfica por linearização logarítmica das dimensões de fractais presentes nas estruturas SA formadas pela evaporação a temperatura de 11 °C.....	101
Figura 48 – Imagem de microscopia óptica com identificação de diferentes regiões na amostra das estruturas SA baseadas em C-dots e formadas a temperatura de 14°C.....	102
Figura 49 – Estruturas auto-organizadas baseadas em C-dots formadas pela evaporação a temperatura de 14 °C.....	103
Figura 50 – Imagem de microscopia óptica com identificação de diferentes regiões na amostra das estruturas SA baseadas em C-dots e formadas a temperatura de 17°C.....	105
Figura 51 – Estruturas auto-organizadas baseadas em C-dots formadas pela evaporação a temperatura de 17 °C.....	106
Figura 52 – Representação gráfica por linearização logarítmica das dimensões de fractais presentes nas estruturas SA formadas pela evaporação a temperatura de 17 °C.....	108
Figura 53 – Imagem de microscopia óptica com identificação de diferentes regiões na amostra das estruturas SA baseadas em C-dots e formadas a temperatura de 20°C.....	109
Figura 54 – Estruturas auto-organizadas baseadas em C-dots formadas pela evaporação a 20 °C – Região da borda e fractais. ....	110
Figura 55 – Estruturas auto-organizadas baseadas em C-dots formadas pela evaporação a 20 °C – Fractais e estruturas losangulares. ....	111
Figura 56 – Representação gráfica por linearização logarítmica das dimensões fractais das estruturas SA formadas pela evaporação a 20 °C.....	112
Figura 57 – Espectro de micro-PL das estruturas SA baseadas em C-dots sob excitação de 405 nm e formadas sob 2 °C e 5 °C.....	114
Figura 58 – Espectro de micro-PL da estrutura SA baseada em C-dots sob excitação de 405 nm e formadas sob 11 °C.....	115
Figura 59 – Espectro de micro-PL das estruturas SA baseadas em C-dots sob excitação de 405 nm e formadas sob 14 °C.....	115
Figura 60 – Espectro de micro-PL das estruturas SA baseadas em C-dots sob excitação de 405 nm e formadas sob 17 °C e 20 °C.....	116

Figura 61 – Representação esquemática dos mecanismos físicos predominantes do regime de secagem em baixa temperatura (Regime I). .....	119
Figura 62 – Representação esquemática dos mecanismos físicos predominantes do regime de secagem em temperatura intermediária próxima ao ponto de orvalho (Regime II). .....	120
Figura 63 – Representação esquemática dos mecanismos físicos predominantes do regime de secagem em temperatura ambiente (Regime III). .....	121

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Representação das características das estruturas SA baseadas em C-dots formadas sob diferentes temperaturas controladas.....	122
---	-----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

C-dots	Pontos quânticos de Carbono (do inglês <i>Carbon Quantum Dots</i> ).
DLA	Agregação por Difusão Limitada (do inglês <i>Diffusion-Limited Aggregation</i> ).
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada Fourier (do inglês <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> ).
HOMO	Orbital mais alto ocupado (do inglês <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> ).
HRTEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (do inglês <i>High Resolution Transmission Electron Microscopy</i> ).
LABNanO	Laboratório de Nanoestruturas Optoeletrônicas.
LAMPEF	Laboratório Multiusuário de Pesquisas Físicas.
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica.
LUMO	Orbital Molecular de mais baixa energia desocupado (do inglês <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> ).
MFN	Compósitos magnético-fluorescentes de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e C-dots.
PL	Fotoluminescência (do inglês <i>Photoluminescence</i> ).
SA	Auto-organizado (a) (do inglês, <i>Self-Assembled</i> ).
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão (do inglês <i>Transmission Electron Microscopy</i> ).
UV	Ultravioleta.
UV-Vis	Ultravioleta-Visível.
vdW	van der Waals.

## LISTA DE SÍMBOLOS

$T_S$	Temperatura do substrato.
$v_C$	Velocidade de crescimento da monocamada de partículas.
$T$	Temperatura.
$T_{orvalho}$	Temperatura do ponto de orvalho.
$k_B T$	Energia térmica.
$D$	Coefficiente de difusão.
$k_B$	Constante de Boltzmann.
$\eta$	Viscosidade dinâmica do líquido.
$a$	Raio da partícula.
$t$	Tempo.
$\tau$	Tempo característico de evaporação.
$\tau_D$	Tempo característico de difusão de nanopartículas.
$\tau_s$	Janela de tempo.
$Ca$	Número capilar
$\bar{u}_r$	Velocidade radial
$\sigma$	Tensão superficial do líquido
$Bo$	Número de Bond
$\rho$	Densidade do fluido
$R$	Raio da gota
$h_0$	Altura inicial da gota
$\beta$	Coefficiente de temperatura da tensão superficial
$Ma$	Número térmico de Marangoni
$\Delta T_0$	Diferença de temperatura entre a borda e o topo da gota
$t_f$	Tempo de secagem
$r$	Distância.
$\bar{v}(r)$	Velocidade do fluxo.
$h(r)$	Altura de cada ponto da gota.
$h(r)\bar{v}(r)$	Corrente do fluxo de saída.
$J$	Fluxo de evaporação constante.
$C_{vdW}$	Constante característica das espécies que interagem.
$r^{-6}$	Separação entre as interações de Van der Waals.

$E$	Energia do estado.
$\mu$	Potencial químico.
$E_f$	Nível de Fermi.
$E_g$	Banda proibida (do inglês <i>bandgap</i> ).
$M$	Massa da partícula.
$L$	Largura.
$\hbar$	Constante reduzida de Planck ( $\hbar = h/2\pi$ ).
R1	Região 1 (Região de borda da amostra).
R2	Região 2 (Região intermediária entre a borda e o centro da amostra).
$\alpha$	Coefficiente de absorção.
$h$	Constante de Planck.
$\nu$	Frequência do fóton incidente.
$K$	Fator dependente da probabilidade de transição eletrônica.
$n$	Constante de transição eletrônica.
$N$	Número de caixas.
$\varepsilon$	Lado dos quadrados.
Df	Dimensão fractal.
R3	Região 3 (Região central ou próxima ao centro da amostra).
R4	Região 4 (Região central da amostra).

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>20</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>23</b>
2.1	OBJETIVO GERAL .....	23
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	23
<b>3</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>24</b>
3.1	ESTRUTURAS AUTO-ORGANIZADAS .....	24
3.2	TEMPERATURA E A AUTO-ORGANIZAÇÃO INDUZIDA POR EVAPORAÇÃO .....	25
<b>3.2.1</b>	<b>Implicações no fluxo convectivo e forças capilares</b> .....	<b>25</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Implicações na autodifusão</b> .....	<b>29</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Regimes de evaporação espacialmente homogênea e espacialmente não homogênea</b> .....	<b>30</b>
<b>3.2.4</b>	<b>Fluxo capilar e suas implicações na evaporação não homogênea</b> .....	<b>33</b>
<b>3.2.5</b>	<b>Fluxo de Marangoni e suas implicações</b> .....	<b>36</b>
3.3	INTERAÇÃO INTERPARTÍCULAS E O PROCESSO DE AUTO-ORGANIZAÇÃO .....	40
<b>3.3.1</b>	<b>Interações de van der Waals (vdW)</b> .....	<b>40</b>
3.4	PADRÕES DE AGREGAÇÃO DAS ESTRUTURAS AUTO-ORGANIZADAS .	44
<b>3.4.1</b>	<b>Agregação por difusão limitada (DLA)</b> .....	<b>46</b>
<b>3.4.2</b>	<b>Agregação de Liesegang</b> .....	<b>47</b>
<b>3.4.3</b>	<b>Auto-organização fractal do tipo rio</b> .....	<b>48</b>
3.5	PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO (C-DOTS).....	49
<b>3.5.1</b>	<b>Aplicações dos C-dots</b> .....	<b>50</b>
<b>3.5.2</b>	<b>Abordagens de síntese de C-dots</b> .....	<b>52</b>
<b>3.5.3</b>	<b>Propriedades ópticas dos C-dots</b> .....	<b>53</b>
3.5.3.1	<i>Absorbância</i> .....	57
3.5.3.2	<i>Fotoluminescência (PL)</i> .....	59
3.6	ESTRUTURAS AUTO-ORGANIZADAS BASEADAS EM PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO .....	63
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>70</b>
4.1	MATERIAIS .....	70
4.2	SÍNTESE DOS C-DOTS .....	71

4.3	PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS DE SILÍCIO.....	72
4.4	DEPOSIÇÃO DE SOLUÇÃO COM CDOTS EM SUBSTRATOS DE SILÍCIO PARA FORMAÇÃO DE ESTRUTURAS SA.....	72
4.5	CARACTERIZAÇÃO DOS C-DOTS .....	73
4.5.1	<b>Microscopia eletrônica de transmissão.....</b>	<b>73</b>
4.5.2	<b>Espectrofotometria UV-VIS .....</b>	<b>74</b>
4.5.3	<b>Gráfico de Tauc .....</b>	<b>74</b>
4.5.4	<b>Espectroscopia de fotoluminescência.....</b>	<b>74</b>
4.5.5	<b>Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier .....</b>	<b>75</b>
4.6	CARACTERIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS SA.....	75
4.6.1	<b>Microscopia óptica.....</b>	<b>76</b>
4.6.2	<b>Microscopia de fluorescência.....</b>	<b>76</b>
4.6.3	<b>Espectroscopia de micro-PL .....</b>	<b>76</b>
4.6.4	<b>Perfilometria de contato.....</b>	<b>77</b>
4.6.5	<b>Dimensionamento de fractal pelo método <i>Box-Counting</i>.....</b>	<b>77</b>
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>79</b>
5.1	MORFOLOGIA DOS C-DOTS .....	79
5.2	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-VIS DOS C-DOTS EM SOLUÇÃO .	80
5.3	ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA DOS C-DOTS EM SOLUÇÃO .....	82
5.4	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER.....	83
5.5	CARACTERIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS AUTO-ORGANIZADAS E O EFEITO DA TEMPERATURA EM SUA FORMAÇÃO. ....	85
5.5.1	<b>Efeitos da temperatura de secagem de 2 °C .....</b>	<b>85</b>
5.5.2	<b>Efeitos da temperatura de secagem de 5 °C .....</b>	<b>90</b>
5.5.3	<b>Efeitos da temperatura de secagem de 8 °C .....</b>	<b>93</b>
5.5.4	<b>Efeitos da temperatura de secagem de 11 °C .....</b>	<b>97</b>
5.5.5	<b>Efeitos da temperatura de secagem de 14 °C .....</b>	<b>101</b>
5.5.6	<b>Efeitos da temperatura de secagem em 17 °C .....</b>	<b>104</b>
5.5.7	<b>Efeitos da temperatura de secagem de 20 °C .....</b>	<b>108</b>
5.5.8	<b>Espectroscopia de micro-PL das estruturas formadas a partir dos C-dots obtidos pela síntese S<sub>2</sub>.....</b>	<b>113</b>

5.5.9	Considerações a respeito do efeito da temperatura e regimes de evaporação característicos na formação de estruturas SA baseadas em C-dots.....	117
6	CONCLUSÕES.....	124
	REFERÊNCIAS.....	127

## 1 INTRODUÇÃO

A comunidade científica tem demonstrado grande interesse no estudo e aplicação de estruturas auto-organizadas (SA, do inglês, *Self-Assembled*). Essas estruturas são formadas pela interação direta ou indireta de elementos discretos como nanopartículas e partículas, entre outros componentes, organizando-se em estruturas ordenadas a partir de processos entálpicos, entrópicos e diretamente influenciadas pelos potenciais termodinâmicos e pelas interações entre seus componentes, geralmente controlada pelos grupos funcionalizados específicos que levam a interações de van der Waals ou de Coulomb (Bera *et al.*, 2022; Grzybowski *et al.*, 2009). As partículas se difundem e ajustam sua orientação para formar uma estrutura específica durante a auto-organização (Chidambaram; Kasi; Muthusamy, 2013; Bera *et al.*, 2022). As interações interpartículas definem o alcance e a energia necessária para que ocorra a auto-organização e as possíveis estruturas originadas (Bishop *et al.*, 2009; Grzelczak *et al.*, 2010). Logo, a natureza dessas interações é determinante no tipo de estrutura SA que é formada, podendo originar fractais, bastões, nanofibras, surfactantes, entre outros (Grzybowski *et al.*, 2009).

Diversos sistemas discretos podem servir como blocos de construção para a formação de estruturas SA, com destaque para as nanopartículas. Dentre as nanopartículas utilizadas, os pontos quânticos de carbono (C-dots, do inglês *Carbon Quantum Dots*) tem-se destacado devido ao seu baixo custo, suas propriedades ópticas ajustáveis, biocompatibilidade e fácil obtenção, indicando grande potencial de aplicações em células solares, diodos emissores de luz, eletrocatalise, biomedicina, bioimagem, entre outros. Neste cenário, os C-dots foram escolhidos como blocos de construção para as estruturas SA investigadas no presente trabalho. Essas estruturas têm apresentado potencial para aplicações em eletrodos de alto desempenho para supercapacitores (Chen *et al.*, 2016; Gao *et al.*, 2022) e para o desenvolvimento de nanocompósitos (Xing *et al.* 2021).

Ao depositar nanopartículas em suspensões coloidais sobre substratos sólidos, o mecanismo de formação de estruturas SA envolve, além das forças interpartículas, processos de autodifusão e de convecção. Neste caso, a evaporação do solvente provoca o afinamento da camada formada pela gota no substrato, ocorrendo a formação de núcleos cristalizados quando sua espessura se torna comparável ao diâmetro das partículas (Denkov *et al.*, 1993). Quando isso ocorre, as forças interpartículas – antes blindadas pelo potencial químico do solvente – começam a desempenhar um papel importante na interação entre as partículas. Além disso, a evaporação espacialmente não homogênea do solvente cria um fluxo

convectivo, que tende a compensar a evaporação do solvente e, conseqüentemente, transporta as partículas suspensas em direção ao núcleo cristalizado que foi formado.

É possível aumentar ou reduzir a velocidade do transporte convectivo de partículas ao diminuir ou aumentar a taxa de evaporação do solvente (Denkov *et al.*, 1993), o que implicará no formato e, conseqüentemente, nas propriedades das estruturas SA obtidas. Quando a taxa de evaporação é lenta em relação à difusão longitudinal das partículas ao longo do substrato, os limites dos domínios das estruturas SA podem se rearranjar antes do solvente evaporar (Rabani *et al.*, 2003). Por outro lado, uma rápida evaporação, quando comparada à difusão, pode provocar uma fixação das bordas dos domínios à medida em que são formados, podendo resultar em estruturas altamente ramificadas e com padrões do tipo fractal (Rabani *et al.*, 2003). Desse modo, a temperatura de secagem é um parâmetro determinante durante todo processo de formação de estruturas SA, influenciando tanto na taxa de evaporação (e conseqüentemente no fluxo convectivo), como também no coeficiente de difusão das partículas (Bishop *et al.*, 2009; Denkov *et al.*, 1993; Verwey; Overbeek, 1948).

Apesar desses modelos reportados na literatura quanto à dinâmica de evaporação do solvente nos processos de auto-organização, os estudos que abordam a formação de estruturas SA induzida por evaporação não contemplam análises sistemáticas e minuciosas do efeito da temperatura nas características morfológicas e propriedades ópticas dessas estruturas e nas estruturas constituídas por C-dots.

Com vista a fornecer um panorama dos efeitos da temperatura na formação de estruturas SA baseadas em C-dots e preencher lacunas nas caracterizações dessas estruturas, este trabalho investigou de maneira sistemática o efeito e as implicações da temperatura no processo de auto-organização induzida sob temperaturas distintas, entre 2 °C a 20 °C, destacando suas características morfológicas e propriedades ópticas. Os C-dots foram obtidos via síntese eletroquímica, utilizando eletrodos de grafite ultrapuros e depositados em substratos de silício sob as diferentes temperaturas de secagem.

Uma das principais motivações deste trabalho é fornecer uma explicação para as características morfológicas e propriedades ópticas das estruturas SA baseadas em C-dots, influenciadas pela temperatura no processo de auto-organização induzida por evaporação, de modo a compor uma análise sistemática dos efeitos da temperatura.

O presente documento é organizado em capítulos. Na seqüência desta introdução são elucidados o objetivo geral e os específicos da pesquisa. No capítulo 3 é discorrido o referencial teórico que aborda os tópicos fundamentais dos conceitos relacionados à pesquisa, como as estruturas SA e seus padrões de agregação, a temperatura e suas implicações no

processo de auto-organização induzida por evaporação. Ademais, o capítulo elenca as principais características e propriedades ópticas dos C-dots, uma vez que esses são os blocos construtores das estruturas SA investigadas. No capítulo 4 são elucidadas a metodologia da pesquisa, caracterizações e análises realizadas. No capítulo 5 são expostos e discutidos os resultados. No capítulo final são apresentadas as conclusões e referências.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

- Investigar o efeito da temperatura e suas implicações na formação, nas características morfológicas e propriedades ópticas das estruturas SA baseadas em C-dots.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter C-dots via síntese eletroquímica em solução aquosa;
- Obter informações das características ópticas dos C-dots;
- Investigar a presença de grupos funcionais nos C-dots;
- Obter informações da morfologia e distribuição do tamanho dos C-dots;
- Preparar estruturas SA utilizando os C-dots sobre substratos de silício sob diferentes temperaturas de secagem;
- Obter informações das características ópticas das estruturas SA formadas;
- Obter informações da topografia e de padrões de agregação das estruturas SA.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

O presente capítulo elucida os conceitos teóricos relacionados à proposta de pesquisa e ao seu desenvolvimento. Inicia-se com o conceito de estruturas SA e as suas características (Seção 3.1). Na sequência, são elencadas as implicações promovidas pela temperatura na auto-organização induzida pela evaporação (Seção 3.2), bem como a relação da interação interpartículas e o processo de auto-organização (Seção 3.3) e os padrões de auto-organização (Seção 3.4). Após, são abordados os elementos de construção das estruturas SA estudadas sob o efeito da temperatura, os pontos quânticos de carbono (Seção 3.5), destacando suas principais propriedades ópticas. Por fim, são apresentadas algumas estruturas SA baseadas em C-dots (Seção 3.6).

#### 3.1 ESTRUTURAS AUTO-ORGANIZADAS

Estruturas SA são formadas por elementos discretos como nanopartículas, moléculas, polímeros, colóides ou partículas macroscópicas, os quais interagem entre si diretamente, por exemplo, por repulsões eletrostáticas, ou indiretamente através de seu ambiente (Grzybowski *et al.*, 2009). No processo de auto-organização, esses elementos se organizam em estruturas ordenadas a partir de processos entálpicos, entrópicos ou ambos, sendo diretamente influenciados pelos potenciais termodinâmicos e pelas interações entre seus componentes. É válido destacar algumas estruturas SA com suas aplicações tecnológicas, como por exemplo, fractais formados por pontos quânticos de CdSe/ZnS e CdTe utilizados para transferir energia (Bernardo *et al.*, 2014), nanocompósitos SA de óxido de metal-grafeno utilizados para o armazenamento de energia eletroquímica (Wang *et al.*, 2010), polímeros auto-organizados utilizados para melhorar o desempenho de dispositivos semicondutores (Black *et al.*, 2006), entre outros.

As estruturas SA podem ser classificadas em estáticas (SSA, do inglês *static self-assembly*), e dinâmicas (DySA, do inglês *dynamic self-assembly*), tal que suas diferenciações são intrínsecas ao equilíbrio termodinâmico (Grzybowski *et al.*, 2017). As estruturas SSA são aquelas que seus produtos permanecem inalterados, o que ocorre devido a estabilidade termodinâmica do sistema e seu equilíbrio nas trocas energéticas, isto é, há equilíbrio em termos de energia interna ou de entropia. As estruturas DySA são sujeitas a alterações por meio de alguma intervenção externa ou da modificação de algum parâmetro físico, como a temperatura e o pH, portanto, essas estruturas consistem em sistemas de não equilíbrio

termodinâmico. Logo, há troca de matéria com o ambiente externo e há fluxo de energia, no qual a dissipação de energia externa possibilita sua reconfiguração, o que lhes confere caráter mais funcional para a criação de materiais dinâmicos (Grzybowski *et al.*, 2017).

De modo a consolidar a investigação da formação de estruturas SA, com foco no efeito da temperatura de evaporação, é abordada a seguir a relação da temperatura no processo de auto-organização induzida pela evaporação.

### 3.2 TEMPERATURA E A AUTO-ORGANIZAÇÃO INDUZIDA POR EVAPORAÇÃO

A formação de estruturas SA pelo processo de auto-organização induzida por evaporação ocorre a partir da deposição de suspensões coloidais na forma de gota ou de filme fino sobre substratos sólidos, seguida da auto-organização durante a evaporação do solvente. Nesse processo, a temperatura é um parâmetro determinante na formação das estruturas SA, principalmente devido às suas implicações na taxa de evaporação do solvente e, conseqüentemente, nos fluxos criados pela evaporação. Esses fluxos dominam os mecanismos responsáveis pela movimentação das partículas durante a auto-organização (Malaquin *et al.*, 2007).

De acordo com o demonstrado pelo trabalho de Malaquin *et al.* (2007), o ajuste da evaporação por meio da temperatura permite controlar tanto a formação das estruturas SA quanto a velocidade da auto-organização, assim como inverter o seu processo (Malaquin *et al.*, 2007). No entanto, não são reportadas na literatura as implicações desse ajuste por meio da temperatura para as estruturas SA de C-dots, assim como não é reportada a ocorrência de auto-organização em temperaturas que foram consideradas indutoras do processo de condensação do solvente. É neste necessário que o presente trabalho visa preencher essas lacunas referentes ao efeito da temperatura na auto-organização de estruturas formadas por C-dots, apresentando a formação dessas estruturas sob várias temperaturas, incluindo em baixas temperaturas.

Algumas implicações da temperatura, por sua influência na evaporação, no processo de auto-organização são discutidas a seguir.

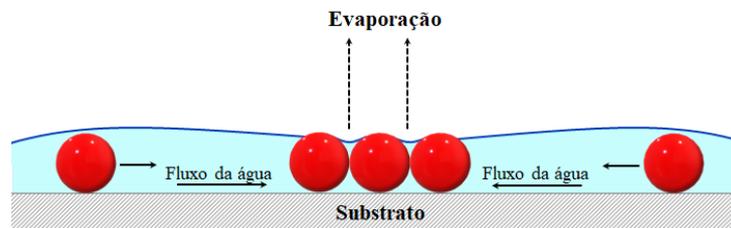
#### 3.2.1 Implicações no fluxo convectivo e forças capilares

O processo de auto-organização induzida pela evaporação é descrito por Denkov *et al.* (1993) através do modelo baseado no fluxo convectivo. A partir deste modelo, Malaquin *et al.*

(2007) apresentou os modelos de auto-organização convectiva (por fluxo convectivo) e capilar (por aumento de forças capilares na vertical), sobre substratos lisos e substratos padronizados. Esses dois modelos são baseados no confinamento de partículas induzidas na linha de contato trifásica (sólido, líquido e vapor) de uma gota que é arrastada sobre um substrato (Malaquin *et al.*, 2007).

A Figura 1 ilustra um modelo, descrito por Denkov *et al.* (1993), para a cristalização bidimensional de partículas monodispersas em solução, depositadas sobre um substrato sólido. Conforme este modelo, à medida que ocorre a evaporação, é formado um perfil de menisco no solvente próximo à linha de contato, o que promove um confinamento das partículas suspensas em uma fina película de solvente e, quando essa camada atinge uma espessura igual ao diâmetro da partícula, inicia-se o processo de auto-organização. Devido à evaporação do solvente, essa camada ligeiramente côncava se afina gradualmente, ocorrendo a repentina formação do núcleo (região central) quando sua espessura no centro do substrato se torna igual ao diâmetro da partícula (Denkov *et al.*, 1993). Logo, esses núcleos são formados sob a atração capilar que surge quando os topos das partículas se projetam da camada de solvente, promovendo um influxo intensivo de solvente das partes mais espessas da camada, o qual tende a compensar a evaporação do solvente do núcleo e transporta as partículas suspensas em sua direção (Denkov *et al.*, 1993; Malaquin *et al.*, 2007). Neste caso, a energia de atração pode ser muito maior do que a energia térmica ( $k_B T$ ), mesmo em partículas nanométricas (Denkov *et al.*, 1993).

Figura 1 – Representação esquemática do processo de auto-organização de partículas coordenada pelo fluxo do fluido.

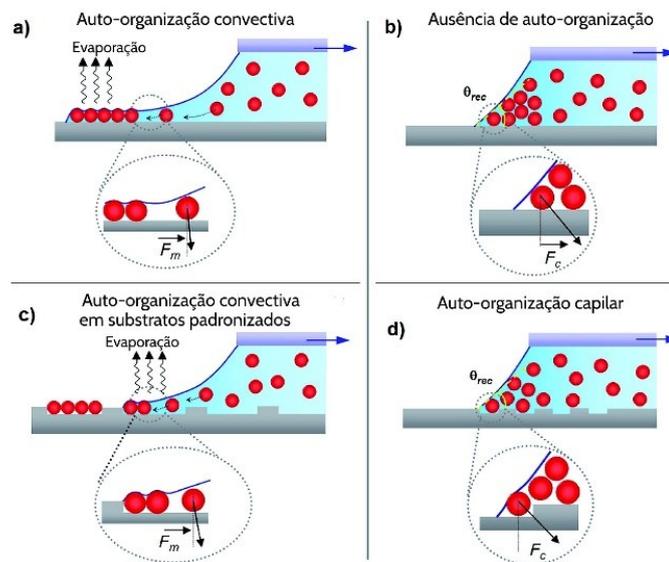


Fonte: Adaptada de Denkov *et al.*, 1993.

Os processos de auto-organização convectiva e capilar foram investigados em mais detalhes por Malaquin e seus colaboradores (Malaquin *et al.*, 2007). Utilizando um microscópio óptico para monitorar a auto-organização, eles verificaram que a formação da auto-organização convectiva ocorre apenas quando os ângulos de contato recuados ( $\theta_{rec}$ ) da

suspensão coloidal com o substrato são inferiores a  $20^\circ$ , tanto em substratos planos quanto em substratos com padronizações topológicas, conforme ilustra a Figura 2 a) - c), respectivamente. A Figura 2 b) - d) mostram que para  $\theta_{rec} > 20^\circ$ , a auto-organização foi observada apenas em substratos padronizados que têm, somado às forças capilares, o efeito da imobilização seletiva das partículas devido do confinamento geométrico induzido pelos padrões. Esse processo é denominado auto-organização capilar (Malaquin *et al.*, 2007).

Figura 2 – Mecanismos de auto-organização por fluxo convectivo induzido pela evaporação.



Representação esquemática da SA convectiva: em substrato plano com a formação de camadas 2D contínuas (a); em substrato padronizado com a formação de arranjos 2D descontínuos (c). Ausência de auto-organização (b).

Auto-organização capilar a partir da combinação entre o confinamento geométrico e forças capilares criadas quando o menisco é fixado nas estruturas de um substrato padronizado (d). Fonte: Adaptada de Malaquin *et al.*, 2007, p. 11514.

Acredita-se que as forças capilares criadas pelo menisco podem superar as flutuações térmicas, bem como as outras forças repulsivas exercidas sobre as partículas, sendo as forças capilares, as responsáveis pela deposição final das partículas na superfície (Malaquin *et al.*, 2007; Cui *et al.*, 2004; Yin *et al.*, 2001). Os resultados do trabalho de Malaquin *et al.* (2007), sugerem que as forças capilares são importantes, mas não são suficientes para explicar o aprisionamento de partículas (Malaquin *et al.*, 2007).

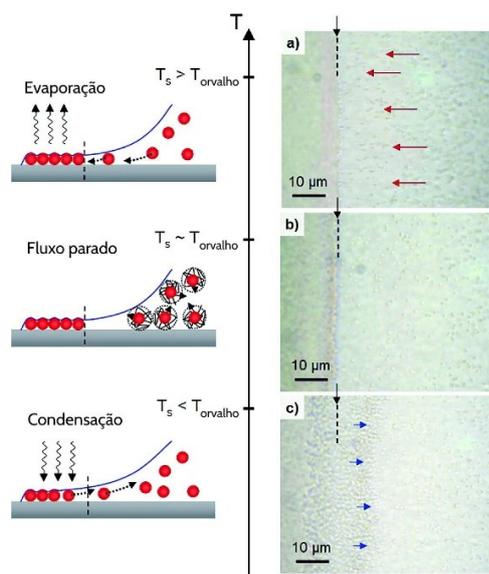
A partir do aumento ou da diminuição da temperatura, e consequente aumento e diminuição da taxa de evaporação, nota-se que o transporte convectivo das partículas será diretamente alterado. Neste viés, o ajuste da temperatura do substrato ( $T_s$ ) é uma das formas eficientes de controlar a taxa de evaporação, o que permite que o fluxo convectivo criado pela

evaporação possa ser ajustado para otimizar a velocidade de crescimento ( $v_c$ ) da monocamada de partículas, independentemente da fração volumétrica de partículas (Malaquin *et al.*, 2007).

Foi também investigada, no trabalho de Malaquin *et al.* (2007), a influência da  $T_S$  sobre a auto-organização de monocamadas usando suspensões de partículas de poliestireno (PS) de 500 nm de diâmetro em água e sobre substratos de poli(dimetilsiloxano) (PDMS), registrando a evolução da auto-organização na faixa de temperatura  $T_{orvalho} < T < 30^\circ\text{C}$ , onde  $T_{orvalho}$  é a temperatura do ponto de orvalho (Malaquin *et al.*, 2007). A partir dessas análises, foram definidos três regimes ajustáveis e acessíveis pela temperatura do substrato, o que permite iniciar ou inibir o processo de auto-organização: (I) auto-organização, quando  $T_S > T_{orvalho}$ ; (II) estagnação, para processos em que  $T_S \approx T_{orvalho}$ ; (III) desintegração, quando  $T_S < T_{orvalho}$ .

Acima da  $T_{orvalho}$ , o fluxo convectivo gerado pela evaporação induz um influxo de partículas em direção à linha de contato (Figura 3 a)) (Malaquin *et al.*, 2007). Com a diminuição da  $T_S$  ocorre a desaceleração na auto-organização das partículas, enquanto para  $T_S \approx T_{orvalho}$  há estagnação do processo de auto-organização, visto que, neste caso, não é gerado fluxo de partículas devido à evaporação do solvente na região de secagem ser quase zero (Figura 3 b)).

Figura 3 – Ilustração da influência do fluxo convectivo induzido pela evaporação na auto-organização de partículas de PS de 500 nm (0,2% de conteúdo sólido) no substrato de PDMS.



a) Para  $T_S > T_{orvalho}$ , a força hidrodinâmica criada pelo fluxo arrasta as partículas para a linha de contato. b) Para  $T_S \approx T_{orvalho}$ , a evaporação do solvente na região de secagem é próxima de zero e não há fluxo de partículas. c) Para  $T_S < T_{orvalho}$ , a condensação ocorre na camada já auto-organizada e cria um fluxo reverso que desorganiza a monocamada. Fonte: Adaptada de Malaquin *et al.*, 2007, p. 11517.

Conforme a Figura 3 c), observa-se que para valores de  $T_S$  abaixo da  $T_{orvalho}$ , ocorre a condensação na região que já estava seca, logo, um fluxo de água da camada já auto-organizada para o volume líquido induz uma desintegração progressiva da monocamada (Malaquin *et al.*, 2007).

É válido salientar que durante o processo de secagem a  $T_S$  é a mesma temperatura do ambiente ( $T_S = T_{amb}$ ), porém, localmente, na gota, a temperatura pode ser outra e apresentar variações devido a evaporação. Demais detalhes são discorridos nas seções seguintes.

### 3.2.2 Implicações na autodifusão

Além das implicações do fluxo convectivo induzido pela evaporação na auto-organização, a temperatura está fortemente relacionada ao processo de autodifusão na formação das estruturas SA. A equação de Stokes-Einstein em termos de  $k_B T$ , expressa pela Equação 1, descreve a difusão de partículas suspensas em líquidos newtonianos (Levine, 1988), em que  $D$  é o coeficiente de difusão,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura absoluta,  $\eta$  é a viscosidade dinâmica do líquido e  $a$  é o raio da partícula.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \quad (1)$$

O coeficiente de difusão também foi descrito por Einstein (1956) através da expressão apresentada na Equação 2, onde  $R$  é a constante dos gases ideais e  $N_A$  é a constante Avogadro.

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta a N_A} \quad (2)$$

Einstein obteve a expressão do deslocamento quadrático médio de uma partícula que difunde por movimento browniano a partir do  $\lim_{t \rightarrow \infty} \langle x^2 \rangle = 2Dt$  (Silva *et al.*, 2022). De modo que, o desvio quadrático médio dos deslocamentos, é proporcional ao coeficiente de difusão, comportando-se linearmente com o tempo (Salinas, 2005). A partir dessa interpretação, Einstein obteve a expressão:

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt = \frac{RT}{3\pi N_A a \eta} t \quad (3)$$

Desse modo, no limite de baixa viscosidade e enquanto há uma quantidade significativa de solvente, com um aumento da temperatura, e conseqüente aumento da evaporação, ocorre um aumento do coeficiente de difusão, com implicações na auto-organização das partículas. Esse coeficiente, que caracteriza a mobilidade das partículas, é fortemente sensível à fração volumétrica das partículas na suspensão (Malaquin *et al.*, 2007; Russel *et al.* 1989).

A redução da mobilidade das partículas se torna visível na região de acumulação, provocando efeitos ópticos como a iridescência, o que indica uma distribuição ordenada das partículas (Malaquin *et al.*, 2007; Dosho *et al.*, 2000; Ise *et al.*, 2000). O acúmulo de partículas próximo à linha de contato contribui para a redução da mobilidade e das flutuações das partículas no substrato, pouco antes da separação do líquido, e aumenta ainda mais a eficiência do aprisionamento (Malaquin *et al.*, 2007). À medida que a linha de contato é arrastada sobre o substrato, um fluxo de recirculação é induzido no líquido pela condição de não deslizamento na parede fixa (linha do menisco), isto é, devido ao arrasto de Stokes, este escoamento induz uma recirculação das partículas (Malaquin *et al.*, 2007).

### 3.2.3 Regimes de evaporação espacialmente homogênea e espacialmente não homogênea

Um outro aspecto importante na auto-organização mediada pela evaporação do solvente é a distribuição espacial desta evaporação. Desprezando os efeitos do fluxo convectivo, Rabani *et al.* (2003) resumiu esta dinâmica em quatro regimes, distintos pela uniformidade espacial da dinâmica do solvente e pelas flutuações dos limites do domínio das nanopartículas após a evaporação:

(I) evaporação espacialmente homogênea com limites de domínio estacionários, o que resulta na formação de domínios no formato de disco ou de fita reminiscentes da decomposição espinodal no estágio inicial da evaporação;

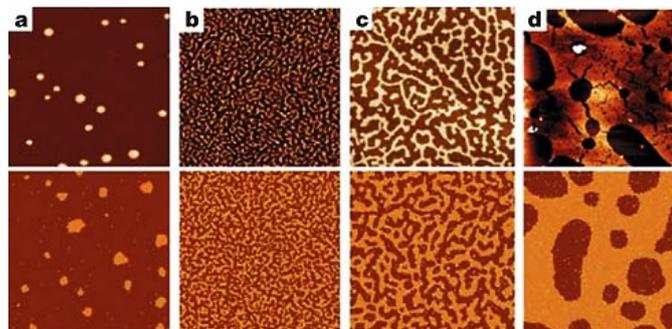
(II) evaporação homogênea com limites de domínio úmido, na qual os agregados permanecem fluxonais e continuam a evoluir de forma autossimilar, principalmente por difusão e coalescência;

(III) evaporação não homogênea, na qual há processos de nucleação, ocorrendo a formação de agregados à medida que os núcleos de vapor se encontram, sendo as estruturas SA resultantes dependentes da razão  $\frac{\tau}{\tau_D}$  ( $\tau$  é o tempo característico de evaporação,  $\tau_D$  é o tempo característico de difusão de nanopartículas), tal que, quando seguida de um resfriamento dos domínios úmidos, são ocasionadas restrições dinâmicas e a agregação cessa quando os núcleos de vapor se encontram, o que impede o crescimento fluxonal;

(IV) evaporação não homogênea na qual as arestas do domínio permanecem fluxionais, ocorrendo a quebra dos sítios de agregados à medida que a difusão concentra a densidade de nanopartículas nos nós da rede, o que forma domínios distintos e alongados.

As características morfológicas na auto-organização, implicadas pela evaporação homogênea com limites de domínio estacionários (regime I) e em domínios de nanopartículas ainda úmidos (regime II), são representadas na Figura 4 e foram desenvolvidas no trabalho de Rabani *et al.* (2003). Foram utilizadas coberturas de 5% (a), 30% (b), 40% (c) e 60% (d) e mantida uma razão constante de  $\frac{\tau}{\tau_D} < 200$ . A mobilidade das nanopartículas e a janela de tempo  $\tau_s$ , antes do crescimento ser interrompido, foram determinantes para o tamanho dos domínios. Para a cobertura de 5% em  $\frac{\tau_s}{\tau} \approx 2500$ , ocorreu a auto-organização em discos. Para a cobertura de 30%, pequenos domínios em  $\frac{\tau_s}{\tau} \approx 4$  se auto-organizaram. Com coberturas de 40% quando  $\frac{\tau_s}{\tau} \approx 50$  e 60% em  $\frac{\tau_s}{\tau} \approx 500$  foram obtidos agregados maiores (Rabani *et al.*, 2003). Os solventes usados nestes experimentos variam do hexano (Figura 4 a) - c)) ao clorofórmio (Figura 4 b) e uma mistura de 90:10 de clorofórmio e metanol (Figura 4 d) (Rabani *et al.*, 2003).

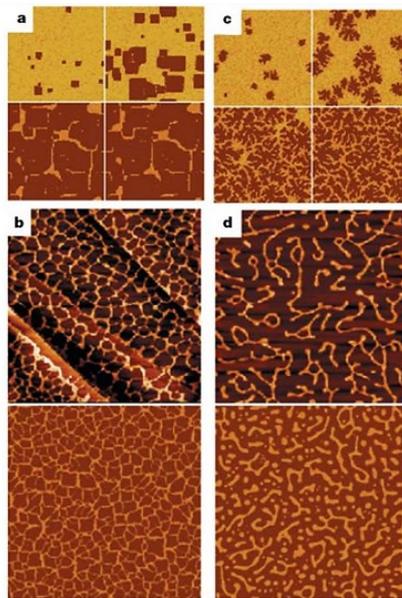
Figura 4 – Estruturas auto-organizadas resultantes da evaporação homogênea do solvente.



Os painéis inferiores mostram resultados de simulações de modelos para coberturas de 5% (a), 30% (b), 40% (c) e 60% (d). Os painéis superiores mostram as morfologias correspondentes observadas experimentalmente para nanocristais de CdSe em coberturas semelhantes. A comparação com os resultados da simulação é estritamente qualitativa. Fonte: Adaptada de Rabani *et al.*, 2003, p. 271.

As implicações da evaporação não homogênea (regimes III e IV) na morfologia das estruturas SA são representadas na Figura 5. Essas estruturas SA foram desenvolvidas no trabalho de Rabani *et al.* (2003), utilizando coberturas de 10% (a), 20% (b) e (d) e 30% (c). Nesses casos, os tempos característicos de evaporação são comparáveis, porém a mobilidade das partículas foi significativamente variada devido ao solvente e a cobertura utilizados, promovendo  $\frac{\tau}{\tau_D} \approx 6500$  em 10% (a),  $\frac{\tau}{\tau_D} \approx 800$  em 20% (b) e  $\frac{\tau}{\tau_D} \approx 150$  em (c) (Rabani *et al.*, 2003).

Figura 5 – Estruturas auto-organizadas resultantes da evaporação não homogênea no espaço.



Resultados para coberturas de 10% (a), 20% (b, superior, e d, superior) e 30% (c). Nos painéis a – c as bordas do domínio não são fluxonais. Estrutura de rede em experimentos com nanocristais de CdSe em hexano (b), superior. O resultado da simulação correspondente é mostrado em (b), inferior. Domínios distintos ocasionados por bordas fluxonais (d), inferior. Estruturas semelhantes a minhocas em experimentos com nanocristais de CdSe em clorofórmio (d), superior. Fonte: Adaptada de Rabani *et al.*, 2003, p. 271.

A Figura 5 a) - c) exemplifica a formação da rede quando as bordas do domínio são efetivamente resfriadas após a evaporação, de modo que a agregação essencialmente cessa quando os núcleos de vapor se encontram (regime III) (Rabani *et al.*, 2003). Na Figura 5 b) e c), cada sítio das estruturas de rede marca um evento de nucleação independente, cuja frente empurrou as nanopartículas para os limites dos sítios adjacentes (Rabani *et al.*, 2003). Na Figura 5 d) é apresentado o resultado de quando as bordas dos domínios permanecem fluxonais após a evaporação não homogênea, os sítios se quebram à medida que a difusão concentra a densidade de nanopartículas nos nós da rede, deixando domínios distintos (regime IV).

Identifica-se uma competição entre o  $\tau$  e  $\tau_D$ , sendo ambos dependentes da temperatura e da cobertura. O parâmetro  $\tau_D$  é inversamente proporcional ao coeficiente de difusão, logo, diminuirá com o aumento da temperatura. Para valores grandes da razão  $\frac{\tau}{\tau_D}$ , as bordas dos domínios das nanopartículas podem se reorganizar antes que a evaporação do solvente os torne imóveis, resultando nas bordas lisas dos agregados (conforme exibido na Figura 5 a) e nos limites dos sítios da rede (Figura 5 b). Para valores pequenos de  $\frac{\tau}{\tau_D}$ , as bordas do domínio são efetivamente resfriadas à medida que são formadas, resultando em redes altamente ramificadas e de aparência fractal (Figura 5 c). A aparência fractal dessas estruturas se origina em dinâmicas que são localmente semelhantes a DLA (Rabani *et al.*, 2003).

Diante dessas considerações, Rabani *et al.* (2003) ressaltam que é quase irreversível a ligação de nanopartículas a domínios em crescimento à medida que a frente de um núcleo de vapor se move, e essa ligação estritamente irreversível de nanopartículas em movimentos aleatórios é conhecida por gerar estruturas fractais.

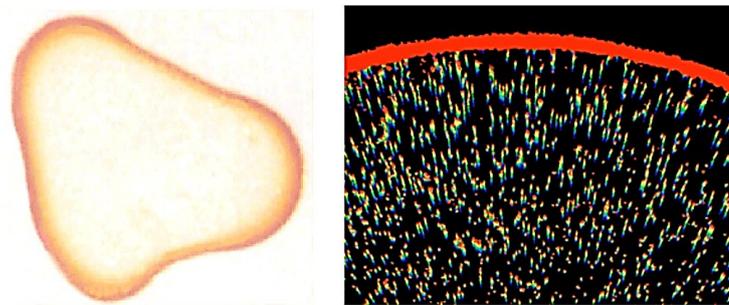
A dimensão fractal depende fortemente da mobilidade e cobertura promovida pelas partículas, considerando que a condição mais importante para a formação fractal é a existência de uma frente de secagem móvel, recuando em direção ao centro do domínio aberto (Crivoi; Duan, 2011). Nas condições experimentais reais, a agregação simétrica não é tão comum de ser obtida devido à secagem não uniforme. As possíveis razões da irregularidade da estrutura podem ser a agregação de nanopartículas na fase líquida (Crivoi; Duan, 2011; Duan *et al.*, 2011), ou a convecção induzida por gradiente de temperatura (Nguyen; Stebe 2002; Xu; Kumacheva 2002; Crivoi; Duan, 2011). Nos experimentos de Crivoi e Duan (2011), as estruturas SA obtidas possuíam cerca de 1 a 3 micrometro.

### 3.2.4 Fluxo capilar e suas implicações na evaporação não homogênea

A evaporação não homogênea do solvente em deposições de partículas coloidais, no formato de gotas sobre substratos sólidos, pode resultar, além dos padrões fractais ou dendríticos, em padrões de secagem denominado “anel de café” (Sommer *et al.*, 2004; Chon *et al.*, 2007). O termo “anel de café” refere-se à conhecida mancha que fica após a secagem de uma gota de café que é derramada sobre alguma superfície. Quando uma gota contendo partículas coloidais seca em uma superfície sólida, é formado um depósito denso em forma de anel ao longo do perímetro, concentrando as partículas inicialmente dispersas em toda a gota, em uma pequena fração na região de borda (Deegan *et al.*, 1997), conforme exhibe a Figura 6.

Esse padrão característico de deposição foi inicialmente atribuído por Deegan *et al.* (1997) a uma forma de fluxo capilar, no qual, a fixação da linha de contato da gota que seca, garante que o líquido que evapora da borda seja reabastecido pelo líquido do interior da gota (Figura 6) (Deegan *et al.*,1997). Esse fluxo capilar é promovido pela contração vertical da altura da gota no decorrer da evaporação, o que o difere das forças capilares transversais criadas pela linha de menisco resultante da linha de contato líquido-vapor na auto-organização capilar apresentada por Malaquin *et al.* (2007).

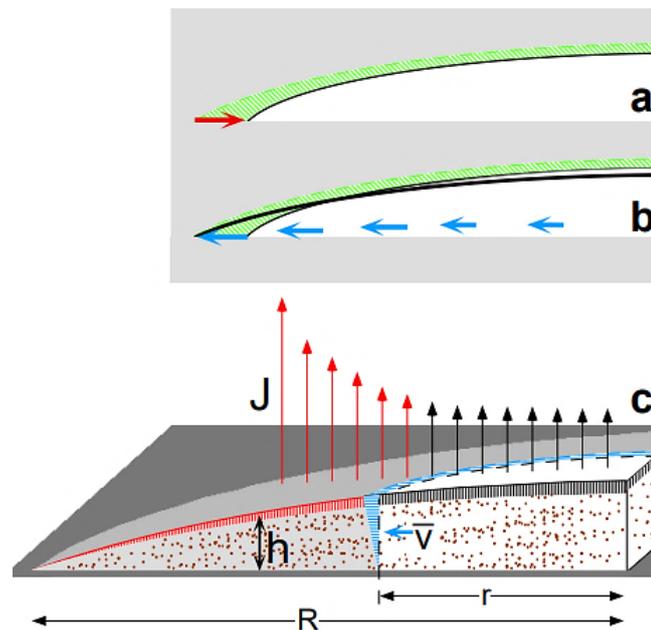
Figura 6 – Efeito anel de café e uma demonstração dos processos físicos envolvidos.



(À esquerda) uma gota de café de 2 cm de diâmetro contendo 1% em peso de sólidos secou para formar um anel na borda, acentuado nas regiões de alta curvatura. (À direita) videomicrografia mostrando a dispersão de microesferas fluorescentes de poliestireno de  $1\mu\text{m}$  em água durante a evaporação. Exposições múltiplas são sobrepostas para indicar o movimento das microesferas. O azul corresponde a 3 segundos antes do estágio final (vermelho). Fonte: Deegan *et al.*, 1997, p.1.

Para explicar este mecanismo, Deegan *et al.* (1997) propõe um modelo descrito na Figura 7. Se não houvesse fluxo em uma gota secando lentamente sobre uma superfície sólida, a evaporação alteraria o perfil de altura, conforme exibe a Figura 7 a), e no perímetro (borda), todo o líquido seria removido e a gota encolheria. Para evitar o encolhimento, o líquido deve fluir para fora como exibe a Figura 7 b). O mecanismo completo do fluxo de evaporação é ilustrado na Figura 7 c). Nesse modelo, o fluxo de evaporação  $J(r)$  reduz a altura  $h(r)$  em cada ponto  $r$  da gota e  $\bar{v}(r)$  é o valor médio da velocidade do fluxo. Foi teorizado que à medida que o tempo ( $t$ ) se aproxima do tempo de secagem ( $t_f$ ), a altura  $h(r)$  de cada ponto  $r$  da gota diminui para zero com  $(t_f - t)$ . No entanto, a corrente do fluxo de saída  $h(r)\bar{v}(r)$  deve permanecer constante com o tempo para reabastecer o fluxo de evaporação  $J$  constante. Deste modo,  $\bar{v}$  aumenta com  $(t_f - t)^{-1}$  e leva a um deslocamento para o perímetro antes do tempo de secagem  $t_f$  (Deegan *et al.*,1997).

Figura 7 – Mecanismo de fluxo externo durante a evaporação.



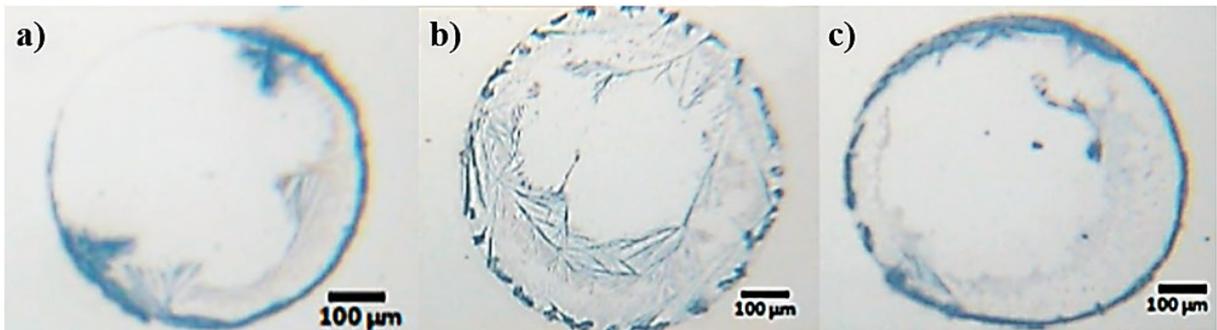
a) e b) mostram um incremento de evaporação visto em corte transversal. a) resultado da evaporação sem fluxo: a gota encolhe. b) fluxo de compensação necessário para manter a linha de contato fixa. Em (c), o vapor sai a uma taxa por unidade de área  $J(r)$ , o líquido removido contrai a altura  $h(r)$  verticalmente. O volume da região listrada é igual ao volume removido por  $J$ . Na região anelar sombreada, o volume (listras vermelhas) é menor que o volume removido nesta região por  $J$  (setas vermelhas). Deste modo, o líquido flui para fora para suprir o volume deficitário: o fluido em  $r$  varre a região horizontalmente listrada no tempo  $\Delta t$ .

Fonte: Deegan *et al.*, 1997, p.1.

Existem fatores que modificam a teorização simplificada descrita, como por exemplo, as gotas não circulares apresentam taxas desiguais de deposição de suas partículas coloidais no anel (regiões altamente convexas têm um fluxo de evaporação mais forte e, portanto, depósitos mais densos), assim como os gradientes térmicos e de concentração causados pela evaporação podem interferir com o fluxo de evaporação (Deegan *et al.*, 1997). Nos experimentos de Deegan *et al.* (1997), houve segregação superficial de soluto e fluxos de Marangoni (fluxos recirculantes ocasionados por gradientes térmicos com a evaporação e impulsionados pela tensão superficial), porém seu efeito foi menor. Deste modo, o modelo explica de maneira natural o transporte quase completo do soluto para a borda e prevê que é possível controlar a forma e a espessura do depósito (agregado de partículas) controlando a velocidade e a variação espacial da evaporação (Deegan *et al.*, 1997). Esse controle, notadamente evidencia a influência e importância da temperatura no processo.

Uma característica notável é que, quando há formação de estruturas SA, este padrão de secagem induz que essas estruturas se auto-organizem em uma faixa circular um pouco afastada da borda da gota e em direção à região central, ocorrendo logo após o término da evaporação completa na região da borda (Paria *et al.*, 2014), conforme mostra a Figura 8.

Figura 8 – Auto-organização com a presença do efeito “anel de café”.



Imagens das gotas, após evaporação, com padrões auto-organizados de partículas coloidais de enxofre sintetizadas em meio de ácidos: a) nítrico; b) oxálico; c) cítrico; utilizando tiosulfato na concentração de 10 mM e 1  $\mu$ L de volume da solução para a deposição em gota. Fonte: Adaptada de Paria *et al.*, 2014.

O modelo proposto por Deegan *et al* (1997) assume uma rápida difusão vertical de partículas coloidais, no entanto, faz-se necessário uma teoria que trate do fluxo axissimétrico localmente em uma gota de evaporação lenta com uma linha de contato fixada (Hu; Larson, 2005a). Desta necessidade, são reportadas na literatura teorias e modelos que incluem o fluxo de Marangoni, descrito na sequência.

### 3.2.5 Fluxo de Marangoni e suas implicações

Em uma evaporação lenta de uma gota sobre o substrato e com conseqüente fluxo muito lento do fluido, o número capilar ( $Ca$ ) que representa a contribuição do arrasto viscoso, expresso por  $Ca = \mu \bar{u}_r / \sigma$ , é pequeno e a tensão superficial domina o equilíbrio de tensão normal, de modo que configura a forma de uma gota estática (Hu; Larson, 2005a). Gotas pequenas assumem a forma de uma calota esférica e são expressas por pequenos valores do número de Bond,  $Bo = \rho g R h_0 / \sigma$ , que leva em conta o equilíbrio da tensão superficial e da força gravitacional, isto é, mensura a magnitude das forças gravitacionais em comparação com as forças de tensão superficial para o movimento da frente líquida. Nessas relações,  $\rho$  é a densidade do fluido,  $g$  é a constante gravitacional,  $R$  é o raio da gota,  $h_0$  é a altura inicial da gota,  $\sigma$  é a tensão superficial do líquido,  $\mu$  é a viscosidade do líquido e  $\bar{u}_r$  é o valor médio da

velocidade radial. Para gotas pequenas de água com raios de 0,8 a 1,0 mm e alturas de 0,3 a 0,4 mm e fluxos lentos (em torno de 1  $\mu\text{m/s}$ ), o número de Bond está na faixa de 0,03 a 0,04 e o número capilar está em torno de  $10^{-8}$ , o que confere um formato característico de calota esférica (Hu; Larson, 2005a).

O movimento de uma superfície líquida induzido por um gradiente de tensão superficial, gerado por uma variação da composição ou por uma variação de temperatura ao longo da superfície livre, denomina-se fluxo de Marangoni (Hu; Larson, 2005b). Esse gradiente de tensão, conhecido por tensão de Marangoni deve ser equilibrado por uma tensão de cisalhamento no líquido, que impulsiona um fluxo de recirculação, o fluxo de Marangoni (Hu; Larson, 2005b).

A tensão superficial varia ao longo da superfície livre da gota, pois a temperatura na superfície da gota em evaporação é reduzida de maneira não uniforme pelo resfriamento evaporativo (Hu; Larson, 2005b). Para a maioria dos líquidos, a tensão superficial diminui com o aumento da temperatura, ocorrendo linearmente para pequenas variações de temperatura, tal que,  $d\sigma/dT = \beta$ , onde  $\beta$  é coeficiente de temperatura da tensão superficial, uma propriedade do líquido; para a água,  $\beta = -0,1657 \text{ dyn cm}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  (Hu; Larson, 2005b).

Em razão da tensão superficial diminuir com o aumento da temperatura, seus efeitos como o gradiente de tensão, também se tornam menos expressivos com esse aumento, o que contribui para a predominância de fluxos que não dependem do gradiente de tensão superficial, como o fluxo capilar presente no efeito “anel de café”. Essa relação foi considerada por Deegan *et al* (1997) em seu modelo e em seus resultados para a rápida evaporação, dependente do aumento de temperatura para isso.

O número térmico de Marangoni ( $Ma$ ) é definido como a razão entre a força de Marangoni e a força viscosa, expresso por (Hu; Larson, 2005b):

$$Ma \equiv -\frac{\beta \Delta T_0 t_f}{\mu R}. \quad (4)$$

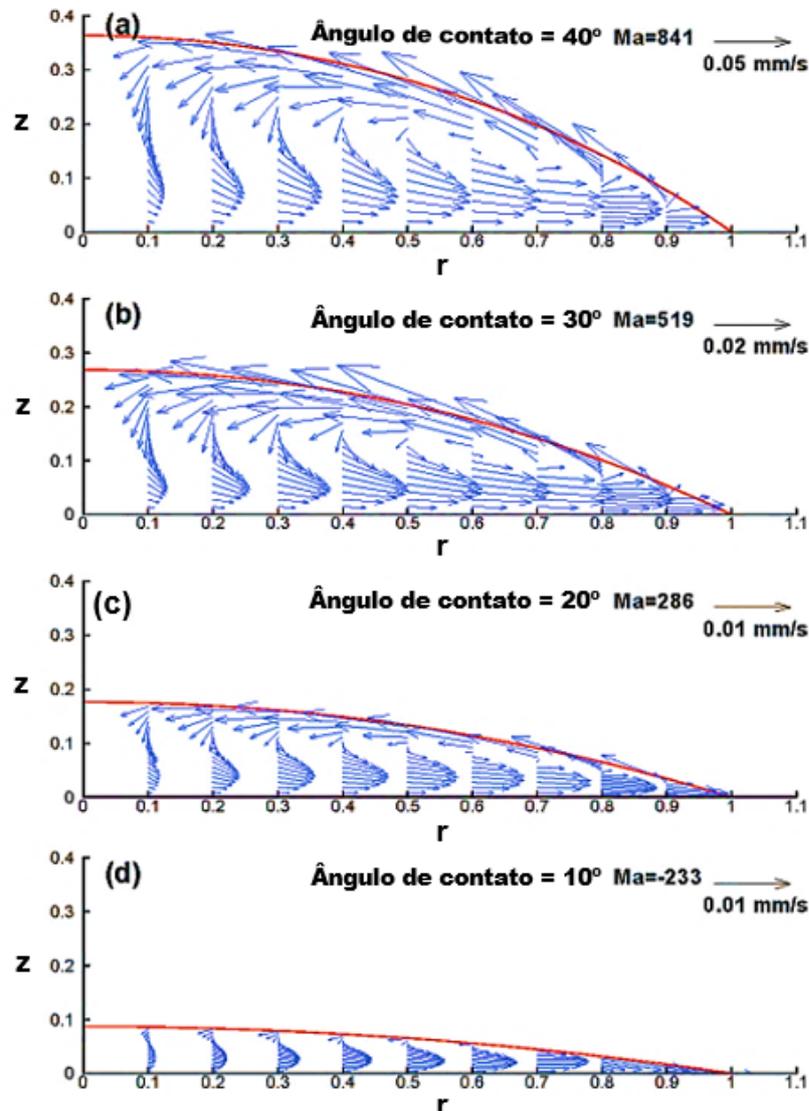
Na Equação 5,  $\beta$  é coeficiente de temperatura da tensão superficial,  $\Delta T_0$  é a diferença de temperatura entre a borda e o topo da gota,  $t_f$  é o tempo de secagem,  $\mu$  é a viscosidade do solvente e  $R$  é o raio da gota. Valores pequenos para o número de Marangoni indicam um fraco fluxo recirculante, enquanto valores grandes caracterizam uma forte recirculação. Quando não há tensão de Marangoni ao longo da superfície da gota,  $Ma$  é zero (Hu; Larson, 2005b).

Desprezando os efeitos do fluxo induzido pela flutuabilidade, por este ser muito fraco quando comparado com o fluxo de Marangoni na gota em evaporação, Hu e Larson (2005b) estudaram os efeitos das tensões de Marangoni no fluxo em uma gota em evaporação. A partir da análise de elementos finitos foram obtidas as distribuições de temperatura em uma gota com raio de 1 mm e altura inicial de 0,364 mm para ângulos de contato de 40° e 10°. Foi observado que, para o ângulo de contato inicial de 40°, a temperatura aumenta do topo para a base da gota e do centro para a borda da gota, enquanto no ângulo de contato de 10° a temperatura diminui do centro até a borda da gota. Deste modo, o campo térmico na gota muda significativamente com o tempo de evaporação, e seu gradiente radial inverte até mesmo de direção (Hu; Larson, 2005b). A inversão da direção do gradiente de temperatura ocorre porque, no estágio inicial da evaporação, o caminho de condução térmica mais longo, da base do substrato até o topo da gota, faz com que a temperatura seja mais baixa no topo da gota do que em outras regiões, enquanto nos estágios finais da evaporação, a taxa de evaporação mais rápida na borda da gota a torna mais fria nesta região (Hu; Larson, 2005b).

Além disso, foram obtidos por Hu e Larson (2005b), a partir da análise de elementos finitos, os campos de velocidade dependentes do tempo associados aos campos térmicos, conforme exhibe a Figura 9. No ângulo de contato inicial de 40° o número de Marangoni  $Ma = 841$  é grande e, portanto, produz uma forte recirculação na gota. Quando o ângulo de contato diminui para valores abaixo de 14°, a recirculação desaparece e todos os vetores de velocidade apontam para a borda da gota, uma vez que neste ângulo de contato, a tensão de cisalhamento na superfície muda de sinal de negativo para positivo. Assim, o sinal de  $Ma$  muda em um ângulo de contato de 14° (Hu; Larson, 2005b).

A análise de elementos finitos realizada por Hu e Larson (2005b), mostra que o calor da vaporização, os comprimentos não uniformes do caminho para a condução de calor e a taxa de evaporação não uniforme promovem uma distribuição não uniforme de temperatura ao longo da interface líquido-vapor e, portanto, uma tensão superficial não uniforme, que impulsiona um fluxo térmico de Marangoni. A não uniformidade nos comprimentos do caminho de condução de calor produz  $Ma$  positivo em um grande ângulo de contato, levando a um fluxo radial para dentro ao longo da superfície da gota, enquanto a não uniformidade na taxa de evaporação produz um número de Marangoni negativo em pequenos ângulos de contato, produzindo um fluxo para fora (Hu; Larson, 2005b).

Figura 9 – Campos de velocidade dependentes do tempo obtidos pelo método dos elementos finitos com a condição de contorno de tensão de Marangoni.



Os gráficos de fluxos são expressos para os ângulos de contato de: a)  $40^\circ$ , b)  $30^\circ$ , c)  $20^\circ$  e d)  $10^\circ$ ;  $r$  é a coordenada radial local (eixo horizontal); o eixo vertical  $z$  representa a altura  $h$  da gota em função do tempo e da coordenada radial  $r$ , tal que  $z = h(r, t)$ . Fonte: Adaptada de Hu e Larson, 2005b.

Visto que a auto-organização a partir de suspensões coloidais em substratos sólidos ocorre na transição de fase líquido-vapor, induzida também pelo confinamento das partículas, as forças de interações interpartículas tornam-se mais evidentes à medida que a evaporação do solvente ocorre. Nesta perspectiva, na seção seguinte é abordada a influência da interação interpartículas predominante no mecanismo de auto-organização.

### 3.3 INTERAÇÃO INTERPARTÍCULAS E O PROCESSO DE AUTO-ORGANIZAÇÃO

As interações interpartículas também podem influenciar fortemente na estrutura final resultante do processo de auto-organização, assim como a escala de comprimento e a magnitude das interações são fulcrais no processo de obtenção das estruturas SA. Um exemplo disso é que estruturas em nanoescala apresentam interações entre seus componentes substancialmente diferentes das interações moleculares das quais derivam (Bishop *et al.*, 2009).

A forma mais onipresente de interações em nanoescala são as interações de van der Waals, sendo estas, cruciais na formação das estruturas SA (Bishop *et al.*, 2009). Apesar de causarem a precipitação indesejada de nanopartículas da solução, as interações de van der Waals podem ser controladas por meio da utilização de ligantes estabilizadores ou solventes apropriados, para orientar os processos de auto-organização (Bishop *et al.*, 2009). Portanto, será dada ênfase a essas interações, abordando-as a seguir.

#### 3.3.1 Interações de van der Waals (vdW)

As cargas elétricas positivas e negativas presentes nos materiais promovem flutuações eletromagnéticas ao se movimentarem, tais flutuações interferem nos potenciais de atração e repulsão, originando as denominadas interações de Van der Waals (vdW), sendo a sua energia dependente do contato entre os átomos e das propriedades dielétricas dos materiais. Em escalas nanométricas, essas interações são de magnitude poucas centenas de vezes maiores do que a energia térmica  $k_B T$ , e devido a isto, são responsáveis pela formação de agregados em nanopartículas (Bishop *et al.*, 2009). Grzybowski *et al.* (2009), destacam que as interações de vdW possuem um alcance entre 1-10 nm.

A interação de vdW entre átomos ou moléculas é expressa por

$$u_{vdW}(r) = -\frac{C_{vdW}}{r^6} \quad (5)$$

Na Equação 5,  $r$  é a distância entre átomos/moléculas e  $C_{vdW}$  é a constante que caracteriza as espécies que interagem e o meio circundante. Esta constante deriva da soma das três distintas interações de vdW, as quais escalam com separação  $r^{-6}$  (todas as três interações dependem do inverso da sexta potência da distância): (I) interações dipolo-dipolo

termicamente médias (interação Keesom), (II) interações dipolo-dipolo induzido (interação Debye), e (III) as interações sempre presente entre dipolos transitórios de corpos polarizáveis (interações de dispersão de London) (Bishop *et al.*, 2009).

A Equação 6 mostra o potencial de interação de Lennard-Jones (LJ),  $u_{LJ}(r)$ , entre átomos obtido a partir da soma das forças atrativas de vdW, e das interações de troca repulsivas devido à sobreposição de orbitais de elétrons, sendo  $\varepsilon$  a profundidade do poço potencial e  $\sigma$  é o diâmetro atômico característico, para o qual  $u_{LJ}(\sigma) = 0$ .

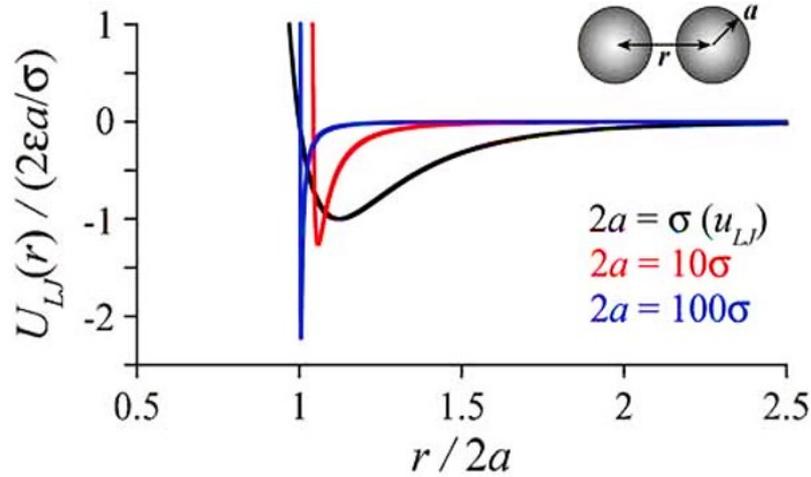
$$u_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (6)$$

Para uma grande quantidade de átomos, pode-se derivar um potencial intermolecular análogo, somando a interação LJ em todos os pares átomo-átomo dentro das duas partículas (Bishop *et al.* 2009), resultando na Equação 7, em que  $a_1$  e  $a_2$  são os raios de duas partículas esféricas,  $L = r - (a_1 + a_2)$  a distância entre as superfícies das partículas. O potencial resultante para pequenas separações para  $L \ll \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2}$  é aproximado como

$$U_{LJ}(L) = \frac{2\pi a_1 a_2}{(a_1 + a_2)} \left[ \frac{\pi\varepsilon(\sigma^6 - 210L^6)}{630L^7} \right]. \quad (7)$$

A Figura 10 exhibe o potencial coloidal padrão  $u_{LJ}(r)$  e ilustra como esse potencial varia à medida que o raio da partícula aumenta de um raio atômico ( $a = \sigma/2$ , poucos Å) para dimensões nanoscópicas (de  $a = 5\sigma$ , poucos nm a  $a = 50\sigma$ , dezenas de nm), em esferas de tamanhos iguais (Bishop *et al.* 2009).

Figura 10 – Potencial coloidal,  $U_{LJ}(r)$ , derivado por integrações das interações atômicas de Lennard-Jones sobre o volume das duas esferas.



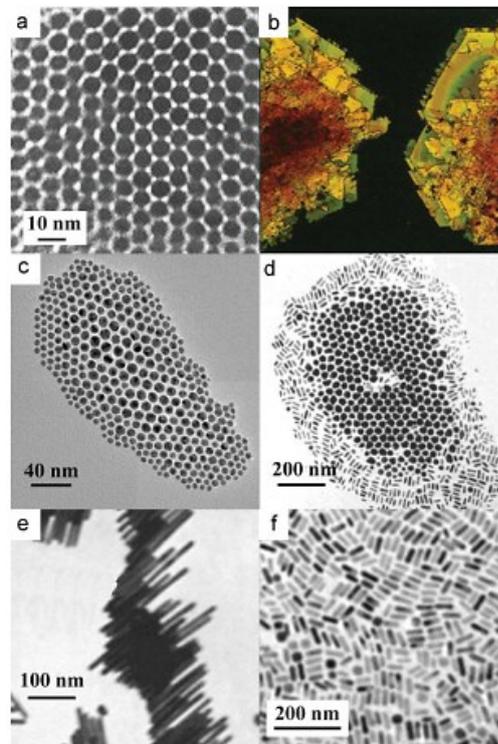
Os gráficos são apresentados de forma adimensional, onde a energia é medida em unidades de  $2\epsilon a/\sigma$  e a distância em unidades de diâmetro de partícula,  $2a$ . Fonte: Bishop *et al.*, 2009, p. 1602.

Identifica-se ao analisar a Figura 10 e a Equação 7 que, independentemente do tamanho da partícula, o potencial atinge seu valor mínimo quando as partículas são separadas pelo fator 0,6 do seu diâmetro. Por outro lado, o tamanho das partículas influencia na magnitude das interações, que aumenta linearmente com o tamanho das partículas ( $\sim 5\epsilon a/\sigma$ ).

A Figura 11 ilustra alguns exemplos de auto-organização que podem ocorrer mediadas por interações de vdW. Na Figura 11 a) - b), ocorre a auto-organização de nanopartículas (NPs) esféricas monodispersas em estruturas compactas, como arranjos hexagonais em duas dimensões (hcp, do inglês, *hexagonal close-packed lattice*) e cristais compactados em três dimensões (fcc, do inglês, *face centered cubic lattice*). Essa ordenação é alcançada ao aumentar a fração do volume de NPs (por exemplo, através da evaporação do solvente) até atingir um limiar de solubilidade (determinado pela magnitude da atração). Deste modo, as NPs se nucleiam e crescem para formar estruturas de equilíbrio ordenadas (Bishop *et al.* 2009).

Na Figura 11 c) é visualizado o efeito em duas dimensões da auto-organização de NPs polidispersas em estruturas compactas, ordenada pelas interações de vdW por meio da classificação seletiva de tamanho. Este exemplo ilustra como a magnitude das interações de vdW são dependentes do tamanho (escala  $U_{vdW} \sim a$  para pequenas separações e  $U_{vdW} \sim a^6$  para longas separações) (Bishop *et al.* 2009).

Figura 11 – Diferentes padrões de nanopartículas auto-organizadas por interações vdW.



a) Estrutura hexagonal compacta de nanopartículas de Ag de 5 nm; b) Cristais facetados de até 50 nm de tamanho, formados por nanopartículas de CdSe. c) Estrutura SA de nanopartículas de ouro polidispersas. As NPs adotam esta configuração para minimizar a energia total vdW do agregado; d) Segregação de partículas orientada por interações vdW; e) Auto-organização lado a lado de nanobastões de ouro (15 nm por 200 nm) levando a contínuas “fitas”. f) Auto-organização isotrópica de nanobastões de ouro com proporção de 3,2. Fonte: Bishop *et al.*, 2009, p. 1605.

A Figura 11 d) exibe a segregação de NPs com base no tamanho – dependência da força de interação, o que tem sido utilizado para separar NPs de diferentes formas (por exemplo, hastes e esferas) (Bishop *et al.* 2009).

Na Figura 11 e), nanobastões com proporções para a razão de aspecto maior que cinco ( $h/2a > 5$ ) se organizam lado a lado para criar grandes “fitas”. Esta configuração é fortemente preferida devido às interações de vdW maiores em comparação com a organização alternativa de ponta a ponta (Bishop *et al.* 2009). Portanto, as interações de vdW podem resultar em interações altamente direcionais também entre partículas como nanobastões e NPs retangulares, assim como ocorre no caso mais simples de partículas esféricas (Bishop *et al.* 2009). A auto-organização se torna mais complicada com arranjos lado a lado e ponta a ponta competindo na mesma organização, conforme exibido na Figura 11 f) (Bishop *et al.* 2009).

No caso específico de redes 2D de tamanho finito, conforme exibido na Figura 11 c), Bishop *et al.* (2009) destacam que a energia potencial geral do sistema é minimizada quando

partículas maiores estão no centro da matriz e as partículas menores na periferia, o que é aplicável ao modelo adotado no presente estudo para a auto-organização de C-dots, configurado em rede 2D.

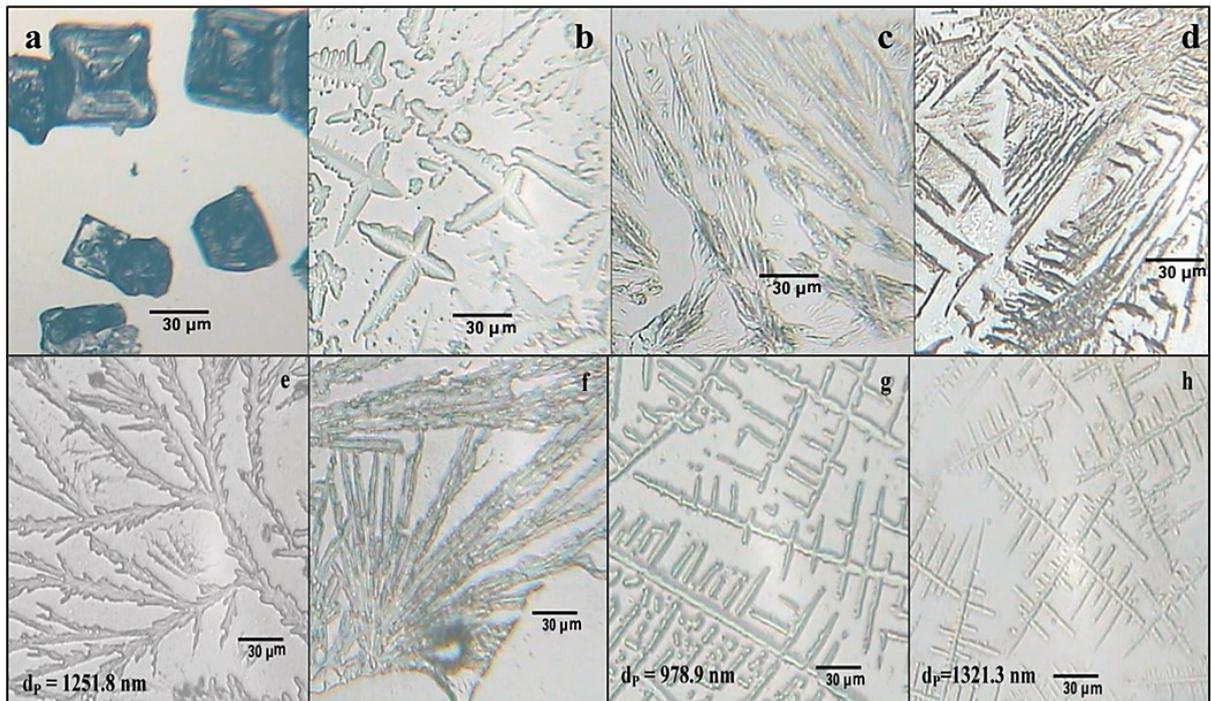
Observa-se que as estruturas SA apresentam diversos padrões de agregação, conforme ilustrado nas figuras desta seção, como os padrões do tipo discos e do tipo fractal (Rabani *et al.*, 2003), estruturas hexagonais, fitas e redes fcc (Bishop *et al.*, 2009), entre outros. Nesse âmbito, na seção a seguir é realizada uma breve elucidação de alguns dos notáveis padrões das estruturas SA.

### 3.4 PADRÕES DE AGREGAÇÃO DAS ESTRUTURAS AUTO-ORGANIZADAS

Os padrões de agregação das estruturas SA estão diretamente relacionados, como visto nas seções anteriores, ao seu mecanismo de formação, interações interpartículas, propriedades físico-química de seus componentes (Bishop *et al.*, 2009; Grzybowski *et al.*, 2017; Rabani *et al.*, 2003), entre outras. Os padrões apresentados nas seções seguintes, em sua maioria, se assemelham aos padrões revelados pelas estruturas SA baseadas em C-dots, apesar de se tratar de padrões obtidos por auto-organização de partículas coloidais diferentes, e algumas com interações iônicas envolvidas, ou até mesmo a nível escalar macroscópico na natureza. Desse modo, são apresentados alguns desses padrões como embasamento para fins de classificação da morfologia dos sistemas SA, ou seja, o objetivo é usar nomenclaturas comuns para os padrões observados nas estruturas SA de C-dots, não considerando semelhança de interações interpartículas dos padrões com aquelas presentes nas estruturas de C-dots.

Na literatura são encontrados trabalhos que relatam a existência de estruturas SA de diversos padrões, como no trabalho de Paria *et al.* (2014), em que foi investigada a auto-organização de partículas coloidais de enxofre em uma superfície de vidro a partir da evaporação, conforme exibe a Figura 12. Neste trabalho de Paria *et al.* (2014), são observados padrões piramidais de base quadrada (Figura 12 a)), ramificados espessos do tipo estrela (Figura 12 b)), bastões (Figura 12 c)), bem como formas indiscrimináveis (Figura 12 d)) (Paria *et al.*, 2014). Além destes, são apresentados os padrões em hastes longas (Figura 12 f)) e com ramificações laterais (Figura 12 e)) e em grade (Figura 12 g) - h)).

Figura 12 – Padrões auto-organizados de partículas coloidais.



Morfologias de diferentes sais de uma gota em evaporação na superfície do vidro: (a) cloreto de sódio, (b) nitrato de sódio, (c) sulfato de sódio e (d) fosfato de sódio na concentração de 10 mM. Padrões auto-organizados de partículas coloidais de enxofre e suas respectivas concentrações em meio sulfúrico (e) 10 Mm, (f) 30 mM, e em meio clorídrico (g) 5 Mm, (h) 10 mM. Fonte: Adaptada de Paria *et al.*, 2014, p. 5946, 5950.

É válido salientar que nesse processo de auto-organização investigada por Paria *et al.* (2014), por se tratar de uma solução salina (condutora), a interação DLVO (*Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek*) e as forças convectivas de Marangoni no interior da gota em evaporação (em que a direção do fluxo depende das condutividades térmicas relativas do substrato e da solução), têm um efeito direto no padrão auto-organizado que é formado (Ristenpart *et al.*, 2007), ou seja, há influência das interações entre as partículas e o substrato. O modelo DLVO inclui as energias potenciais de interação de atração, devido às forças de van der Waals, e de repulsão eletrostática, devido à sobreposição da dupla camada elétrica das partículas coloidais e a superfície do substrato (Ristenpart *et al.*, 2007).

A Figura 12 a) exhibe a morfologia piramidal quadrada atribuída à característica geométrica do NaCl resultante da evaporação (Paria *et al.*, 2014). Na Figura 12 b) são identificados padrões aleatórios onde as ramificações espessas se estendem em diferentes direções. Os ramos se estendem principalmente em quatro direções como estrelas com crescimento desigual dos ramos, sendo observado que um ramo cresce mais espesso do que o outros três ramos, bem como há uma ramificação lateral menor do que o ramo principal mais

longo (Paria *et al.*, 2014). A Figura 12 c) apresenta a morfologia reta de bastões de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, que se agregam para formar dendritos, enquanto na Figura 12 d) não há forma discriminável.

Identificam-se na Figura 12 e) - f), padrões em hastes longas e com ramificações laterais formando o padrão de cacto. Nesse processo da auto-organização, a presença de partículas na suspensão auxilia na fixação da linha de contato da gota (pois há maior concentração da massa de partículas próximo a linha de contato) durante a evaporação, bem como fornece locais para a nucleação heterogênea, pois essa nucleação é energeticamente mais favorável do que a nucleação homogênea. (Paria *et al.*, 2014). Considera-se como nucleação heterogênea, a formação de um núcleo (pelo aumento gradual da concentração efetiva da partícula dentro da gota), contendo mais de uma partícula, antes da evaporação completa do solvente (Paria *et al.*, 2014).

Em concentrações mais altas, acredita-se que as bordas se fundem e resultam em uma estrutura linear contínua suave, de múltiplas ramificações laterais, e com o crescimento eventualmente adicional, isto é, as bordas dos domínios permanecem fluxonais, ocorre a formação de uma estrutura semelhante a uma grade (Paria *et al.*, 2014), como as exibidas na Figura 12 g) - h). No entanto, quando a concentração de partículas é insuficiente (muito baixa), a depender da suspensão coloidal, os padrões tipo grade se revelam fragmentados (Figura 12 g) (Paria *et al.*, 2014).

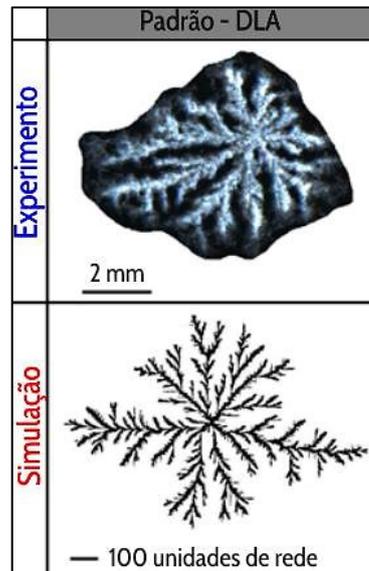
Além dos padrões elencados, o padrão de agregação por difusão limitada se faz notável em estruturas SA, o qual é descrito na próxima seção.

### **3.4.1 Agregação por difusão limitada (DLA)**

Dentre os padrões de agregação das estruturas SA, destaca-se o do tipo agregação por difusão limitada (DLA, do inglês *diffusion-limited aggregation*), comumente observado na formação dos sistemas SA (Alipour *et al.*, 2022; Bernardo *et al.*, 2014; Witten; Sander, 1981). Na auto-organização por DLA, as partículas coloidais, em movimento browniano no fluido, se agregam inicialmente em um ponto na forma de um núcleo, e as partículas que são atraídas aderem-se às partículas da borda formando aglomerados ramificados e fractais (Halsey, 2000). Isso ocorre porque as partes que crescem mais rápido do aglomerado blindam as outras partes, que, portanto, se tornam menos acessíveis às partículas que chegam, logo, a probabilidade de se aderirem a uma das pontas do aglomerado é maior (Halsey, 2000).

A Figura 13 apresenta o padrão DLA resultante da auto-organização de NaCl em suspensão coloidal sobre substrato de vidro, e a sua representação obtida por uma simulação numérica, ambas desenvolvidas no trabalho de Alipour *et al.* (2022).

Figura 13 – Representação dos auto-organizados formados por DLA.



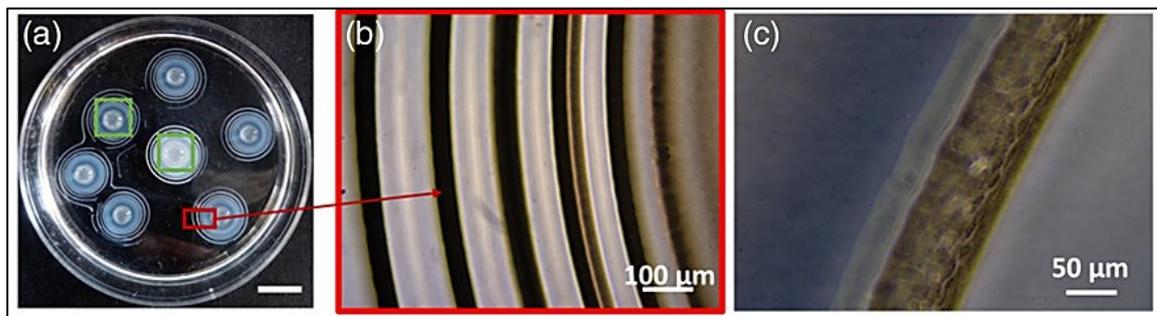
À medida que o solvente evapora, a probabilidade de interação por colisão entre os íons em movimento aleatório é aumentada e, portanto, os padrões se ramificam em todas as direções. Fonte: Adaptada de Alipour *et al.*, 2022.

### 3.4.2 Agregação de Liesegang

A agregação de Liesegang é caracterizada como a formação de um padrão periódico por precipitação, com auto-organizados em formato de anéis concêntricos, a partir do sistema reação-difusão. A precipitação periódica que ocorre quando as concentrações locais dos reagentes de difusão atingem a constante de solubilidade do produto resulta na formação da estrutura padrão em formato de anéis concêntricos (Eltantawy *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2014). Pela teoria da supersaturação de Ostwald (Toramaro *et al.*, 2003; Wagner, 1949), com base na pré-nucleação e supersaturação do meio, é apresentado um mecanismo, geralmente aceito, que fundamenta a auto-organização observada por Liesegang: partículas nucleantes esgotam seus arredores, o que causa uma queda no nível local de supersaturação de tal forma que a taxa de nucleação reduz na área vizinha, levando naturalmente a um espaçamento entre regiões de nucleação que dá origem a anéis, ou bandas, dependendo da geometria do sistema (Eltantawy *et al.*, 2021).

No trabalho de Eltantawy *et al.* (2021), foram desenvolvidas estruturas periódicas em anel de Liesegang com hidroxiapatita biomimética (HA) em matriz de ágar. Essas estruturas são fabricadas por meio de um processo de DLA, envolvendo a difusão gradual de íons e transições de fase de fosfatos de cálcio. Os padrões são formados como estruturas periódicas através da reação de precipitação e surgem durante a difusão do reagente em uma matriz polimérica, conforme ilustra a Figura 14 (Eltantawy *et al.*, 2021). Esses padrões influenciam o crescimento das células C2C12 (linhagem celular de mioblastos) e permitem obter os padrões formados pelo tecido celular (Eltantawy *et al.*, 2021).

Figura 14 – Anéis de Liesegang de hidroxiapatita biomimética (HA) em matriz de ágar.



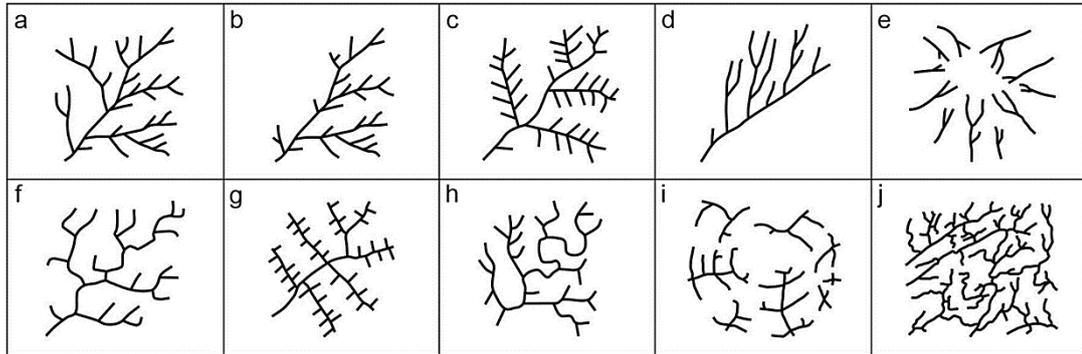
a) Imagem da placa de Petri com os anéis de Liesegang de HA formados em matriz de ágar PBS. A barra de escala é de 1 cm. O contorno vermelho mostra a região entre os anéis. b) microscopia de fluorescência dos anéis iniciais de fosfato de cálcio. c) microscopia de fluorescência focalizando a parte do anel de fosfato de cálcio. Fonte: Adaptada de Eltantawy *et al.*, 2021, p.7.

### 3.4.3 Auto-organização fractal do tipo rio

A formação de estruturas SA em padrões fractais do tipo rio é atribuída a evaporação mais rápida na linha de contato das fases líquido-vapor (Deegan *et al.*, 1997, 2000), portanto, a nucleação começa na borda das estruturas (Desarnaud; Shahidzadeh-Bonn, 2011; Shahidzadeh-Bonn *et al.*, 2008) e resulta na formação de ramos semelhantes a rios perpendiculares à linha de contato (Alipour *et al.*, 2022).

Os fractais do tipo rio constituintes da fisiografia hidrográfica são caracterizados a partir da classificação de redes terrestres de drenagem e, nesta abordagem, o trabalho de Donadio *et al.* (2021) apresenta os principais padrões para classificação: dendrítico, subdendrítico, pinado, paralelo, radial, retangular, treliça, angular, anular e contorcido, conforme ilustra a Figura 15.

Figura 15 – Principais padrões das redes de drenagem.



a) Dendríticos; b) Subdendrítico; c) Pinado; d) Paralelo; e) Radial. f) Retangular. g) Treliça. h) Angular. i) Anular; j) Contorcido. Os padrões de (a) até (c) são relacionados a formas dendríticas (D) e de (d) até (j) a formas não dendríticas (ND). Fonte: Donadio *et al.*, 2021, p. 5875.

Uma vez elencados os padrões de agregação das estruturas SA e, tendo em vista que as estruturas SA estudadas neste trabalho se originam a partir da auto-organização de C-dots, será realizada, a seguir, uma breve elucidação teórica a respeito dos principais aspectos e propriedades dessas nanopartículas.

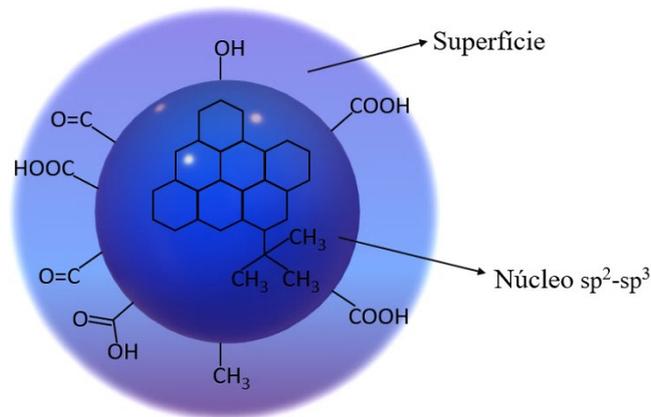
### 3.5 PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO (C-DOTS)

Os C-dots são nanopartículas esféricas semicondutoras, quase isotrópicas, que possuem uma estrutura casca-núcleo e de tamanhos menores que 10 nm (Essner; Baker, 2017; Sun *et al.*, 2006; Xu *et al.*, 2004). A Figura 16 ilustra a estrutura geral dos C-dots.

A superfície dos C-dots apresenta grupos funcionais como hidroxila, carboxila, carbonila, entre outros. Normalmente, os C-dots contêm muitas porções do grupo carboxila e carbonila em sua superfície, conferindo-lhes excelente solubilidade em água, baixa toxicidade e adequação para funcionalização com várias espécies orgânicas, poliméricas, inorgânicas ou biológicas (Baker; Baker, 2010; Park *et al.*, 2016). Os grupos funcionais presentes na superfície dos C-dots, dependem dos materiais precursores ou espécies dopantes, envolvidos na sua síntese (Tang *et al.*, 2012). Deste modo, os C-dots adquirem propriedades hidrofílicas ou hidrofóbicas que determinam a sua estabilidade termodinâmica em diferentes solventes, especialmente em água, portanto, a química da superfície do invólucro controla a estabilidade da solução aquosa de C-dots (Singh *et al.*, 2018). A superfície dos C-dots define as suas propriedades ópticas e a sua capacidade de atuar como doador/receptor de elétrons (Keenan; Zhou; Lebalnc, 2019). Por meio da superfície dos C-dots é possível identificar o grau de

repulsão eletrostática entre os C-dots, caracterizado pela magnitude do potencial zeta de sua superfície, de modo que quanto menor a magnitude do potencial zeta, menor é o valor eletrostático de repulsão, o que sugere menor estabilidade da solução aquosa de C-dots e a tendência dos C-dots em se agregar (Keenan; Zhou; Lebalnc, 2019).

Figura 16 – Estrutura geral dos C-dots.



Fonte: O autor, 2023.

Os núcleos dos C-dots possuem tamanho na ordem de até 2-3 nm com espaçamento de rede de  $\sim 0,2$  nm (Zhang *et al.*, 2015) e, com base no grau de presença de carbono  $sp^2$ , o núcleo dos C-dots pode ser grafitico cristalino ( $sp^2$ ) ou amorfo ( $sp^2/sp^3$  misturados) (Hola *et al.*, 2014; Zhu *et al.*, 2015).

As dimensões ultrafinas dos C-dots, a sua forte emissão fotoluminescente, suas funcionalidades que podem ser ajustadas, somadas a sua fácil obtenção e a sua baixa toxicidade, são atributos que os tornam um nanomaterial promissor à várias aplicações (Essner; Baker, 2017). Uma breve elucidação de algumas dessas aplicações reportadas na literatura é realizada na seção seguinte.

### 3.5.1 Aplicações dos C-dots

Os C-dots são utilizados em diversas aplicações como indicadores em bioimagem, catálise, supercapacitores, em tintas invisíveis, dispositivos emissores de luz, e em células solares (Mondal; Saha, 2019), uma vez que apresentam propriedades elétricas (podem se comportar como doadores ou aceitadores de elétrons) (Qin *et al.*, 2017), bem como propriedades ópticas de fotoluminescência e, dependendo da técnica de síntese empregada,

podem exibir alta absorção óptica em grande parte da faixa de luz visível (Baker; Baker, 2010). Ademais, é de grande interesse o estudo e a utilização de C-dots, tanto em questões ambientais como biológicas, uma vez que pode ser substituto dos pontos quânticos metálicos, os quais geralmente apresentam toxicidade (associada a íons de metais pesados do seu núcleo) à saúde humana (Baker; Baker, 2010).

No que tange à utilização dos C-dots como indicadores em bioimagem, pode-se citar a incubação de células em solução aquosa de C-dots por um intervalo de tempo e, após o período de incubação (característico para cada célula), as células são submetidas a procedimentos de limpeza e remoção dos C-dots extracelulares e, então, é realizada a microscopia de fluorescência dessas células marcadas (Ray *et al.*, 2009; Sun *et al.*, 2006). Identificou-se que os C-dots são internalizados nas células, provavelmente, através de endocitose e que o núcleo celular não é infiltrado significativamente (Sun *et al.*, 2006).

Uma outra destacável aplicação dos C-dots é a sua utilização em células solares. Os C-dots facilitam uma coleta eficiente de elétrons, apresentando propriedades de injeção/separação de carga e, devido a isso, são potenciais componentes sensibilizadores em dispositivos de óxidos metálicos, podendo configurar células solares ou funcionar como dopante em eletrólitos ou contra eletrodo no sistema fotovoltaico (Essner; Baker, 2017). No entanto, para que ocorra o efeito fotovoltaico é necessário que os materiais empregados possuam alinhamentos de banda, de modo que possibilitem a formação de portadores de carga e de um fluxo de corrente no sentido adequado; neste caso, os C-dots devem promover a injeção de elétrons através da interface do corante na banda de condução de um outro semicondutor e sofrer redução no eletrólito, resultando ao fluxo contínuo da corrente (Essner; Baker, 2017).

Nesse cenário de potenciais aplicações, a toxicidade dos C-dots é uma preocupação regular, no entanto, os C-dots têm revelado baixa toxicidade. Em testes de viabilidade celular, realizados por Ray e colaboradores (Ray *et al.*, 2009) em células HepG2 (células de carcinoma hepático humano), utilizando ensaios de MTT e azul de Triptano, foi verificado que a taxa de sobrevivência celular para uma exposição a C-dots inferior a  $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$  variou entre 90 e 100%, e que os níveis mais elevados investigados foram  $10^2$  a  $10^3$  vezes superiores ao necessário para estudos de bioimagem, sugerindo que os C-dots apresentam efeitos de toxicidade mínimos em concentrações úteis para bioimagem (Ray *et al.*, 2009). Outros estudos quanto à toxicidade dos C-dots também são reportados na literatura, como o de Sun e colaboradores (Sun *et al.*, 2006), que obteve resultados semelhantes aos

relatados por Ray *et al.* (2009), porém encontraram, em geral, taxa de viabilidade celular superior a 80% para concentrações de C-dots de até 0,1 mg mL<sup>-1</sup> (Sun *et al.*, 2006).

### 3.5.2 Abordagens de síntese de C-dots

Os métodos para a síntese de C-dots são categorizados em abordagens *bottom-up* e *top-down*. Na abordagem *bottom-up*, a estrutura dos C-dots é formada pelo processo de nucleação a partir do crescimento gradual do núcleo (estados intrínsecos). Nesse processo, as nanoestruturas são construídas a partir de moléculas orgânicas, como carboidratos e ácidos orgânicos ou precursores de polímeros por métodos hidrotérmicos/solvotérmicos, micro-ondas ou pirólise (Kumar *et al.*, 2022).

Na abordagem *top-down*, as nanopartículas são obtidas ao clivar ou cortar uma grande estrutura de aglomerado de carbono, através das técnicas químicas ou físicas como ablação a laser, descarga de arco, ablação química ou pelo método eletroquímico (Paulo; Palomares; Ferrero, 2016; Liu *et al.*, 2020; Kumar *et al.*, 2022), ocorrendo a esfoliação (oxirredução) da partícula da macroestrutura base (por exemplo, eletrodos de grafite).

A abordagem *top-down* facilita a síntese de C-dots cristalinos, enquanto a abordagem *bottom-up* tende a produzir C-dots com núcleos de carbono amorfo e com sítios de dopagem e grupos funcionais abundantes (Kumar *et al.*, 2022; Liu *et al.*, 2020). No entanto, a estrutura e o tamanho dos C-dots dependem de fatores como a estrutura molecular dos precursores, o solvente e as condições de reação, o tempo de reação, a temperatura, a pressão, entre outros. Tais condições são cruciais pois afetam os reagentes e o processo de nucleação e crescimento altamente aleatório dos C-dots (Kumar *et al.*, 2022).

Com o propósito de modificar os grupos funcionais da superfície e melhorar o desempenho dos C-dots, pode ser realizado o pós-tratamento em ambas as abordagens, assim como podem ser realizadas modificações durante a síntese (Kumar *et al.*, 2022). A passivação dos C-dots remove as armadilhas emissivas da superfície, o que aumenta o seu rendimento quântico (Kumar *et al.*, 2022). A dopagem com heteroátomos, como N e P, ou com metais, como Au ou Mg, pode ser realizada para melhorar a condutividade elétrica e a solubilidade dos C-dots (Paulo; Palomares; Ferrero, 2016).

É válido destacar as características da síntese pela abordagem *top-down*, a partir do método potenciostático (eletroquímico), o qual foi empregado para a síntese dos C-dots utilizados neste trabalho e adaptado de Ming *et al.* (2012). A síntese eletroquímica pelo método potenciostático consiste no processo de clivagem/corte químico não seletivo de um

material de carbono como grafite, nanotubos de carbono ou fibra de carbono, os quais funcionam como os eletrodos da célula eletroquímica (Kumar *et al.*, 2022). O eletrodo de trabalho é feito de carbono e, ressalta-se que, em alguns trabalhos, foram utilizados contra eletrodo de platina (Deng *et al.*, 2014; Zheng *et al.*, 2009; Zhou *et al.*, 2007); no entanto, ambos os eletrodos podem ser de carbono (Ming, *et al.*, 2012). É identificado na literatura que o potencial aplicado varia de acordo com o material de carbono e o eletrólito utilizado e, conseqüentemente, com o tempo de síntese. Ming *et al.* (2012) utilizou água deionizada como eletrólito e a aplicação de potenciais de 15,0 a 60,0 V por até 120 horas. Por outro lado, em sua síntese eletroquímica, Deng *et al.* (2014) utilizou como eletrólito o NaOH/EtOH, com o potencial de 3,0 a 9,0 V durante o tempo de 3 a 4 horas. Ao aplicar a diferença de potencial nos eletrodos, um deles funciona como o cátodo e o outro como o ânodo, iniciando reações de oxirredução. Aqui, em particular, no eletrodo de grafite em oxidação, as ligações químicas entre os átomos de carbono são quebradas e a sua estrutura é esfoliada, desintegrando-se aos poucos e dando origem aos C-dots (Ming, *et al.*, 2012).

A síntese eletroquímica de C-dots resulta na mudança da cor da solução eletrolítica entre o amarelo e o marrom escuro. Essa síntese permite o ajuste fino do tamanho e da nanoestrutura através do controle da tensão e da corrente aplicada (Wang; Hu, 2014). Essa observação também é realizada por Deng *et al.* (2014), destacando que o tamanho dos C-dots pode ser ajustado pela variação do potencial aplicado, sendo observados em seu trabalho os diâmetros de 2,1, 2,9, 3,5 e 4,3 nm, para 3,0, 4,0, 6,0 e 7,5 V, respectivamente, logo, ocorre o aumento do diâmetro com o potencial aplicado (Deng *et al.*, 2014).

### 3.5.3 Propriedades ópticas dos C-dots

Os C-dots apresentam excelentes propriedades ópticas, como absorbância e fotoluminescência (PL, do inglês *Photoluminescence*), motivo pelo qual atraíram a atenção imediata dos pesquisadores após sua descoberta (Kumar *et al.*, 2022), assim como também motivou, neste trabalho, a sua utilização na formação de estruturas SA. Nesta seção, serão abordadas brevemente essas duas propriedades ópticas dos C-dots.

Inicialmente, é essencial salientar que as propriedades ópticas de pontos quânticos estão associadas com a sua estrutura de bandas de energia, originadas da superposição dos níveis de energia dos átomos ao se agruparem para formar um sólido (Laureto *et al.*, 2005). A ocupação dos orbitais em bandas é estabelecida pela distribuição de Fermi-Dirac, com a

restrição de ocupação de apenas dois elétrons por nível e expressa pela Equação 8 (uma função sigmóide), em que  $E$  é a energia do estado,  $\mu$  é o potencial químico total dos elétrons,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta do sistema em Kelvin (Reif, 1965). Logo,  $f(E)$  expressa a probabilidade de um estado de energia  $E$  estar ocupado por um elétron.

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-\mu)/kT}} \quad (8)$$

A probabilidade atinge 50% quando a energia é equivalente ao potencial químico do sistema ( $E = \mu$ ), caracterizando o então denominado nível de Fermi ( $E_f$ ) (Baccaro; Gutz, 2018). A banda localizada imediatamente acima do nível de Fermi é denominada banda de condução e apresenta baixa probabilidade de ocupação, em consequência de ser constituída de orbitais de maior energia. Por outro lado, a banda localizada imediatamente abaixo do nível de Fermi é denominada banda de valência, possuindo maior probabilidade de ocupação devido a constituir-se de orbitais de menor energia (Baccaro; Gutz, 2018).

Os estados de energia bem definidos, conhecidos também pela denominação orbitais moleculares de energia, apresentam um orbital molecular ocupado de mais alta energia (dentre os níveis menos energéticos da banda de valência), denominado HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*), e um orbital molecular desocupado de mais baixa energia (dentre os níveis mais energéticos da banda de condução), denominado LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), (VAZ *et al.*, 2015).

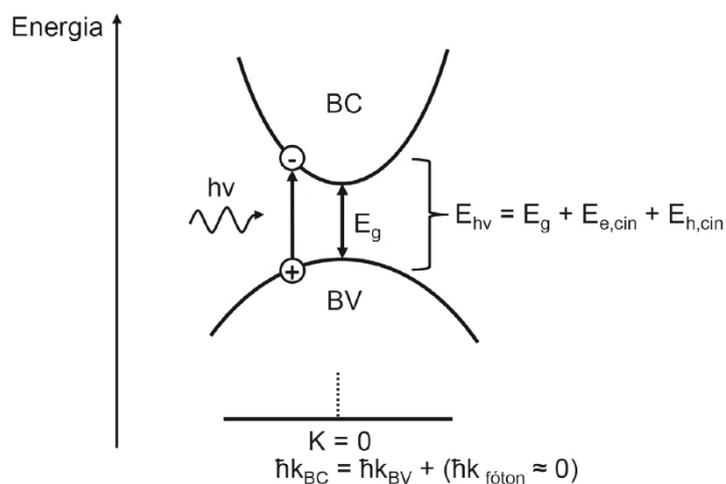
A região de energia existente entre o limite superior da banda de valência e o limite inferior da banda de condução é denominada de banda proibida ( $E_g$ ) ou *bandgap* e, quando a energia dessa banda proibida (“*gap*” fundamental) possuir um valor maior que zero e menor que aproximadamente 3 eV, o material é considerado um semicondutor (Laureto *et al.*, 2005), uma das características dos C-dots.

Ao receber uma quantidade suficiente de energia de excitação (energia maior ou igual à energia da banda proibida), advinda de uma fonte como a luz (absorção de um fóton), os elétrons presentes na banda de valência podem ser promovidos para a banda de condução, deixando estados vazios (buracos) na banda de valência, criando o par elétron-buraco. Após a excitação, os elétrons se transformam em transportadores de carga ( $e^-_{BC}$ ), bem como os buracos na banda de valência ( $h^+_{BV}$ ). O par-elétron buraco interage por força de Coulomb, podendo ser tratado unitariamente como uma quase-partícula denominada éxciton (Gaponenko, 2010). No entanto, o elétron tende a retornar à sua energia inicial, com a

possibilidade de emissão de um fóton, configurando o mecanismo denominado por recombinação banda-banda ou transição HOMO-LUMO. Quando este mecanismo de recombinação do par elétron-buraco é acompanhado pela emissão de fótons, tem-se o que se conhece como emissão fotoluminescente, fenômeno presente nos pontos quânticos. Demais detalhes do mecanismo da PL dos C-dots são discutidos adiante (Seção 3.5.3.2).

Os materiais semicondutores possuem diagramas de bandas classificados em *gap* de transição direta e *gap* de transição indireta. Os C-dots são semicondutores de *gap* direto. Neste caso, o mínimo (vetor de onda do nível mais baixo) da banda de condução (LUMO) em um diagrama de energia versus vetor de onda/momento é acima do máximo (vetor de onda do nível mais alto) da banda de valência (HOMO) e, a recombinação do par elétron-buraco, ocorre seguida da emissão de um fóton e em estados de momento linear muito próximos, logo a diferença de momento é pequena. Por outro lado, em um *gap* de transição indireta, há um deslocamento no eixo  $k$  (vetor de onda  $k$ ) do mínimo da banda de condução em relação ao máximo da banda de valência, promovendo uma grande diferença de momento linear durante a recombinação do elétron, a qual exige que a emissão do fóton seja mediada por um fônon para transferência de momento, o que reduz a probabilidade de ocorrência do fenômeno, portanto são pobres emissores de luz (López; Gómez, 2012). A Figura 17 ilustra o *gap* de transição direta presente em alguns semicondutores.

Figura 17 – Representação esquemática da transição eletrônica direta em um semiconductor de *gap* direto.

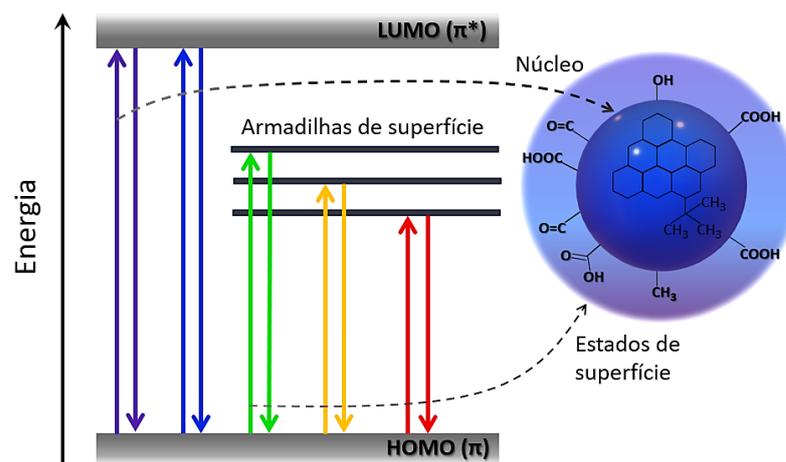


Transição eletrônica direta de um elétron da banda de valência ( $B_V$ ) à banda de condução ( $B_C$ ), em que:  $E_{hv}$  = energia do fóton;  $E_g$  = energia do *bandgap*;  $E_{e,cin}$  = energia cinética do elétron na  $B_C$ ;  $E_{h,cin}$  = energia cinética do buraco na  $B_V$ ;  $\hbar$  constante reduzida de Planck ( $\hbar = h/2\pi$ );  $k_{BC}$ ,  $k_{BV}$  e  $k_{fóton}$  = vetor de onda do elétron na banda de condução, do buraco banda de valência e do fóton. Fonte: Baccaro; Gutz, 2018.

Os grupos funcionais presentes nas superfícies dos C-dots podem formar estados de superfície amplamente distribuídos e, portanto, pode ocorrer um processo de transferência de energia entre o núcleo de carbono e os estados de superfície, principalmente quando há ligações incompletas de carbono com os diversos grupos funcionais presentes, originando os defeitos de superfície (Liu *et al.*, 2020). Conseqüentemente, são inseridos múltiplos estados de energia na banda proibida, que levam a mudanças nos espectros de excitação e emissão dos C-dots, como espectros mais largos e menos intensos (Liu *et al.*, 2020). Esses estados de energia inseridos na banda proibida podem se comportar como armadilhas de portadores, originando a transições adicionais de recombinação óptica. A passivação/funcionalização da superfície estabiliza esses defeitos e, assim, facilita a recombinação radiativa mais eficaz de elétrons e buracos ligados à superfície (Jhonsi, 2018).

A Figura 18 representa os diagramas de energia (HOMO-LUMO) dos C-dots, ilustrando como os defeitos e grupos funcionais afetam a sua estrutura eletrônica, tendo em vista que as propriedades ópticas são resultados dessa estrutura eletrônica. Na recombinação do par elétron-buraco, há outras transições possíveis para o elétron, devido às armadilhas na banda proibida. O sentido das setas para cima indicam processos de absorção e o sentido das setas para baixo indica o processos de emissão.

Figura 18 – Diagramas de energia (HOMO-LUMO) dos C-dots.



Fonte: O autor, 2023.

A conjugação  $\pi$  atua diretamente nas propriedades eletrônicas do semiconductor (C-dots), com a conjugação entre os orbitais  $p$  dividindo a energia conjunta dos orbitais nas duas bandas (HOMO-LUMO), orbitais  $\pi$  ligante e  $\pi$  antiligante ( $\pi^*$ ) (Santos, 2011).

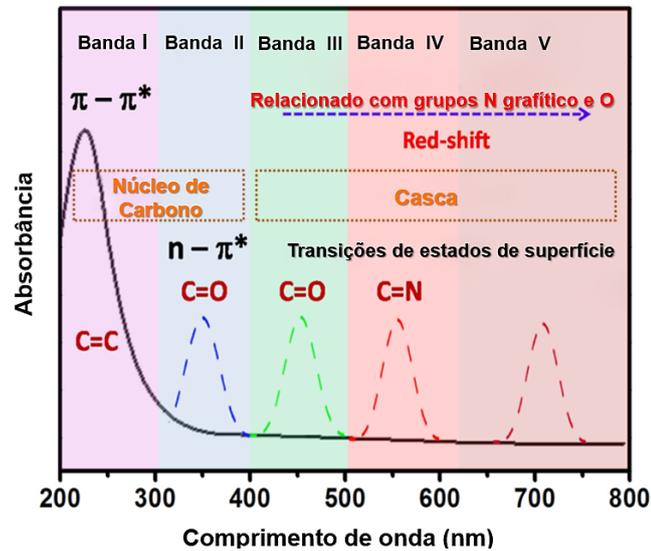
A incidência de um espectro de radiação contínuo sobre uma amostra de material promove a transição eletrônica entre os orbitais HOMO e LUMO. Ao se desejar coletar um espectro de absorção por meio da técnica de espectroscopia, uma parcela da radiação pode ser absorvida e a outra parcela não absorvida pode ser difratada por um componente óptico, a qual é responsável pelo espectro de absorção (VAZ *et al.*, 2015). A propriedade óptica de absorção dos C-dots é abordada na seção seguinte.

### 3.5.3.1 Absorbância

Tipicamente, os C-dots exibem forte absorção óptica na região ultravioleta (UV) (250-350 nm) e uma cauda de absorção fraca no espectro visível. Todo o espectro de absorção pode ser distribuído em três bandas principais: a banda central, correspondente à região de transição eletrônica  $\pi - \pi^*$  da rede de carbono  $sp^2$ ; a banda molecular, correspondente à região de transição eletrônica  $n - \pi^*$  de grupos contendo O e N; a banda de superfície, correspondente aos estados de energia mais baixos de grupos funcionais da superfície (Sharma *et al.*, 2017). Uma subdivisão dessas três principais bandas, com vista a destacar as transições eletrônicas do núcleo e dos grupos de superfície, é reportada no trabalho de Liu (2020) e ilustrada na Figura 19.

O pico de absorção aparece em torno de  $\sim 240$  nm devido às transições de ligações  $\pi - \pi^*$  de C=C, com carbono principal  $sp^2$  (Banda I, Figura 19), enquanto a cauda que inicia em  $\sim 300$  nm a 400 nm (Banda II, Figura 19) corresponde à absorção intrínseca da transição  $n - \pi^*$  das ligações C=O nos núcleos de carbono. As bandas de absorção acima de 400 nm, expressas pela cauda longa estendida na região visível do espectro (Banda III – V, Figura 19), surgem dos estados de superfície de energia mais baixa (Carbonaro *et al.*, 2019). O desvio para o vermelho (*Red shift*) no espectro de UV-Vis é atribuído à presença de nitrogênio na rede de carbono  $sp^2$  (Banda III – V, Figura 19), o que promove a injeção do excesso de elétrons nos orbitais  $\pi^*$  desocupados e reduz, acentuadamente a lacuna HOMO-LUMO, bem como, as energias das transições ópticas correspondentes (Liu, 2020). Há casos da presença de um ombro no espectro a  $\sim 280$  nm devido às transições de ligações  $\pi - \pi^*$  de C=N em anéis aromáticos (Ding *et al.*, 2016). Os grupos funcionais oxigenados (hidroxila, carboxila e epóxi) presentes nas superfícies dos C-dots podem estreitar os níveis de energia, o que resulta à absorção deslocada para o vermelho (Liu, 2020).

Figura 19 – Representação esquemática entre o espectro de absorção e a transição eletrônica de C-dots.



Fonte: Adaptada de Liu, 2020.

Os defeitos presentes na superfície dos C-dots promovem diversas características espectrais em seu espectro de absorção (Sharma *et al.*, 2017). Ademais, as propriedades ópticas dos C-dots podem ser modificadas por: agentes passivadores; grupos funcionais; dopagem/co-dopagem com heteroátomos (Jhonsi, 2018).

A passivação da superfície dos C-dots envolve a formação de uma fina camada isolante e protetora, de materiais de revestimento, como oligômeros (polietilenoglicol-PEG), cloreto de tionil, tióis e espiropiranos, entre outros, promovendo aumento do rendimento quântico dos C-dots para o máximo de 55 a 60% (Jhonsi, 2018).

A funcionalização da superfície introduz grupos funcionais como carbonila, carboxila, hidroxila, aminas, entre outros, na superfície dos C-dots, o que pode em muito contribuir para a absorção e emissão na região do UV-Vis, podendo ser realizada por coordenação, interações  $\pi - \pi$  e ligações covalentes viabilizadas pela natureza oxigenada dos C-dots (Jhonsi, 2018; Kumar *et al.*, 2022). Como predito, os processos de funcionalização e passivação estabilizam os defeitos, facilitando a recombinação radiativa mais eficaz de elétrons e buracos ligados à superfície (Jhonsi, 2018).

Por outro lado, a dopagem é uma maneira eficaz de alterar o espectro de absorção de C-dots, em que o dopante (heteroátomos como nitrogênio, boro, flúor, fósforo e enxofre) alteram o nível  $\pi - \pi^*$  de energia, associado com carbono principal  $sp^2$ , modificando a

estrutura eletrônica, banda proibida e, portanto, as propriedades ópticas dos C-dots (Kandasamy, 2019). Na sequência é abordada a propriedade óptica de PL dos C-dots.

### 3.5.3.2 Fotoluminescência (PL)

A PL é a emissão de luz de um material após a absorção de um fóton por um elétron e posterior recombinação do par elétron-buraco. Há discordâncias na literatura sobre os mecanismos de PL dos C-dots, as quais se originam dos diferentes fenômenos observados em um mesmo tipo de material, da diversidade de métodos de síntese, dos precursores e outros parâmetros que afetam tanto a estrutura quanto a composição dos C-dots (Carbonaro *et al.*; 2019; Kumar *et al.*, 2022).

Há dois tipos de PL: fosforescência e fluorescência. A fosforescência é uma fotoluminescência de longa duração que continua por muito tempo após a fotoexcitação ter cessado, na qual a transição radiativa envolve uma alteração na multiplicidade de spin. A fosforescência é uma das propriedades recentemente descobertas dos C-dots, observadas quando C-dots são dispersos em uma matriz de álcool polivinílico (PVA) à temperatura ambiente e excitados com luz UV, de modo que as moléculas da matriz de PVA protegem o estado tripleto excitado da perda rotacional ou vibracional, tornando os grupos carbonila inflexíveis com ligações de hidrogênio (Wang; HU, 2014). Várias investigações sugeriram que grupos carbonila ligados à superfície dos C-dots fornecem estados tripletos excitados que são responsáveis pela fosforescência em C-dots (Kumar *et al.*, 2022).

A fosforescência de C-dots, emergente das carbonilas aromáticas C=O presentes na sua superfície, foi observada no trabalho de Deng *et al.* (2013) à temperatura ambiente em uma matriz de álcool polivinílico (PVA). A matriz de PVA efetivamente protegeu os estados tripletos de serem extintos por movimentos intramoleculares e pelo oxigênio (Deng *et al.*, 2013). O resultado obtido foi um pico de fosforescência em 500 nm com um tempo de vida médio de 380 ms sob a excitação de 325 nm (Deng *et al.*, 2013).

A fluorescência é a PL imediata, que ocorre rapidamente após a fotoexcitação, na qual a transição radioativa não requer mudança na multiplicidade de spin, portanto, o que se vê frequentemente nos C-dots, é a sua fluorescência (Kumar *et al.*, 2022).

Os dois principais mecanismos envolvidos na emissão da PL nos C-dots são: (I) emissão por efeito de confinamento quântico, também denominada por emissão banda-banda (entre HOMO-LUMO), sendo dependente do tamanho dos C-dots e relacionada com o domínio  $\pi$  conjugado no carbono  $sp^2$  do núcleo (Liu *et al.*, 2019; Keenan; Zhou; Lebalnc,

2019); (II) emissão por estados de superfície, promovida pelas transições entre defeitos de superfície e relacionada com a presença de grupos funcionais ligados à rede de carbono, não sendo dependente do tamanho dos C-dots (Liu *et al.*, 2019; Keenan; Zhou; Lebalnc, 2019).

A emissão de PL por efeito de confinamento quântico (mecanismo I), resulta às propriedades como energia de emissão dependente do tamanho da partícula e do comprimento de onda de excitação. Isso ocorre devido à dependência da energia da banda proibida (energia do *gap*) com o tamanho dos C-dots, comportamento que pode ser compreendido por meio do modelo simples da partícula em uma caixa. Neste modelo, uma partícula de massa  $M$ , com aproximadamente a massa de um elétron, está confinada em uma caixa bidimensional quadrada com lados  $L$  e, com os níveis de energia expressos pela Equação 9, onde  $m$  e  $n$  são números inteiros 1, 2, 3,... e,  $\hbar$  é a constante de Planck dividida por  $2\pi$  (Young; Freedman, 2016).

$$E_{m,n} = (m^2 + n^2) \left( \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ML^2} \right) \quad (9)$$

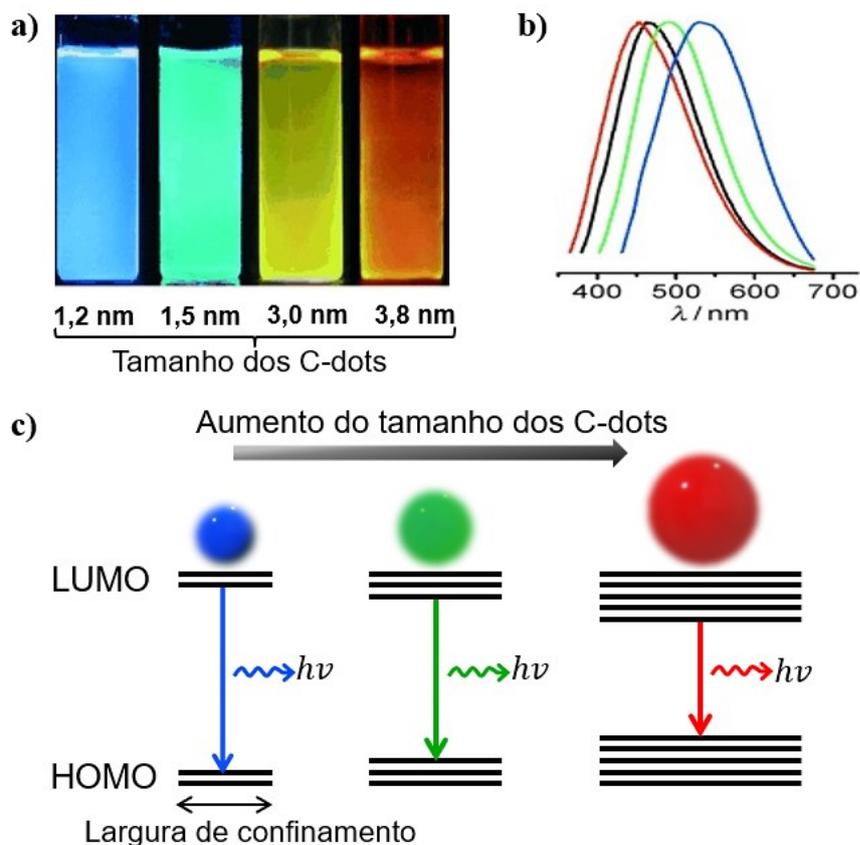
Com o aumento do valor de  $L$ , a energia dos níveis diminui e, portanto, o espaçamento entre eles, o que consequentemente, provoca uma diminuição na energia e um aumento no comprimento de onda dos fótons emitidos (Young; Freedman, 2016). Logo, o aumento do tamanho dos C-dots diminui o grau de confinamento, tal que o orbital ocupado de mais alta energia (HOMO) muda para um nível de energia mais alto e o orbital desocupado de mais baixa energia (LUMO) muda para um nível de energia mais baixo, diminuindo assim a lacuna de energia HOMO-LUMO (Semeniuk *et al.*, 2019).

Um elétron no interior dos C-dots se comporta como uma partícula confinada no poço de potencial finito com uma largura  $L$  igual ao tamanho do C-dots. Como predito, esses elétrons absorvem fótons (quando os C-dots são iluminados) e são excitados a níveis de energia mais altos na banda de condução (LUMO), com a formação do par elétron-buraco, sendo necessário que a energia absorvida do fóton seja igual ou maior que a energia da banda proibida. Quando o elétron retorna a níveis de energia na banda de valência (LUMO), configurando a recombinação par elétron-buraco, ocorre a emissão de um fóton de luz visível.

A Figura 20 representa o mecanismo de emissão de PL por efeito de confinamento quântico, ilustrando a relação entre o comprimento de onda de emissão com o tamanho médio dos C-dots. A Figura 20 a) exibe imagens ópticas de C-dots (em solução) de quatro tamanhos distintos, iluminados sob luz UV (365 nm). A Figura 20 b) ilustra a dependência da energia de

emissão com o tamanho dos C-dots, revelada nos espectros de emissão correspondentes aos C-dots de diferentes tamanhos (Li et al., 2010). Na Figura 20 c) é ilustrada a dependência do *gap* com o tamanho dos C-dots, em que, com o aumento do tamanho dos C-dots, a diferença entre as bandas diminui e, conseqüentemente, também diminui a energia de emissão da PL.

Figura 20 – Representação esquemática da emissão de PL por efeito de confinamento quântico nos C-dots.



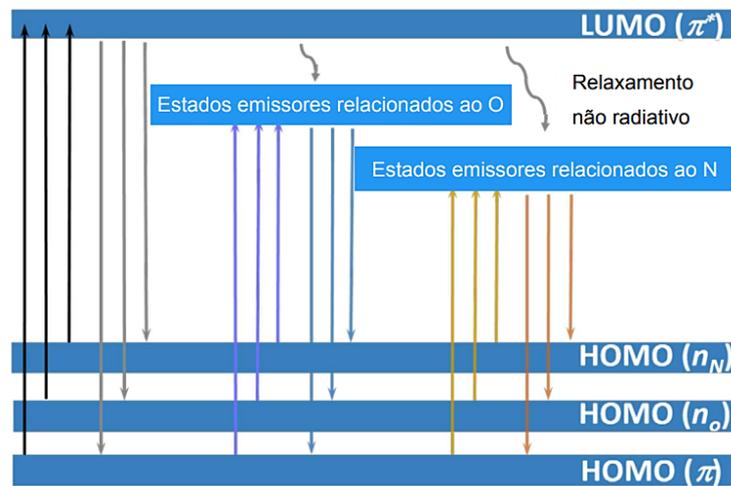
a) Imagem óptica dos C-dots sob iluminação UV. b) Espectros de PL dos C-dots observados em (a): as curvas vermelha, preta, verde e azul são os espectros PL para os C-dots de emissão azul, verde, amarela e vermelha, respectivamente. c) Representação do tamanho médio relacionado ao comprimento de onda emitido sob excitação UV (emissão por efeito do confinamento quântico).

Fonte: Adaptada de Li *et al.*, 2010.

A emissão de PL por estados de superfície (mecanismo II) é consequente da recombinação entre elétrons e buracos fotoexcitados com os múltiplos estados de energia inseridos na banda proibida, emitindo radiação de energia menor, quando comparada com a energia emitida na transição HOMO-LUMO. Esse mecanismo de PL é o resultado da emissão por meio da recombinação envolvendo estados de superfície dos C-dots (Cayuela *et al.*, 2016).

A Figura 21 exibe mecanismos de absorção e emissão, em que os estados do núcleo de carbono participam da PL dos C-dots por recombinação radiativa de elétrons e buracos no núcleo, o que resulta das transições  $\pi - \pi^*$  dos aglomerados  $sp^2$  sob o efeito de confinamento quântico (Carbonaro *et al.*, 2019). A Figura 21 exibe também que grupos relacionados ao oxigênio (C=O) e relacionados ao nitrogênio (C=N) podem introduzir dois novos níveis de energia (HOMO -  $n_o$  e HOMO -  $n_N$ ).

Figura 21 – Representação esquemática de possíveis mecanismos de absorção e emissão de fotoluminescência em Cdots.



Fonte: Adaptada de Liu, 2020, p. 3.

A dependência da PL com a temperatura foi pouco relatada, porém pode contribuir para a compreensão do mecanismo de luminescência dos C-dots (Yu *et al.*, 2012; Liu, 2020). De modo geral, a intensidade fluorescente dos C-dots apresenta uma diminuição monótona com o aumento da temperatura, a dinâmica de relaxamento torna-se mais rápida em temperaturas mais altas, o que pode ser principalmente devido à ocorrência de processos de decaimento não radiativos, considerando que a ativação térmica do aprisionamento não radiativo pode ser responsável pelo relaxamento não radiativo (Yu *et al.*, 2012).

É importante destacar que alguns mecanismos promovem a diminuição ou o aniquilamento (*quenching*) da intensidade da PL. O efeito do tempo sobre a intensidade de emissão, o surgimento de canais de recombinação não radiativos (por exemplo, por variação da concentração de dopante), o transporte de portadores de carga e a influência da temperatura podem levar à diminuição da intensidade de luminescência (Viana *et al.*, 2005; Mintz; *et al.*, 2019).

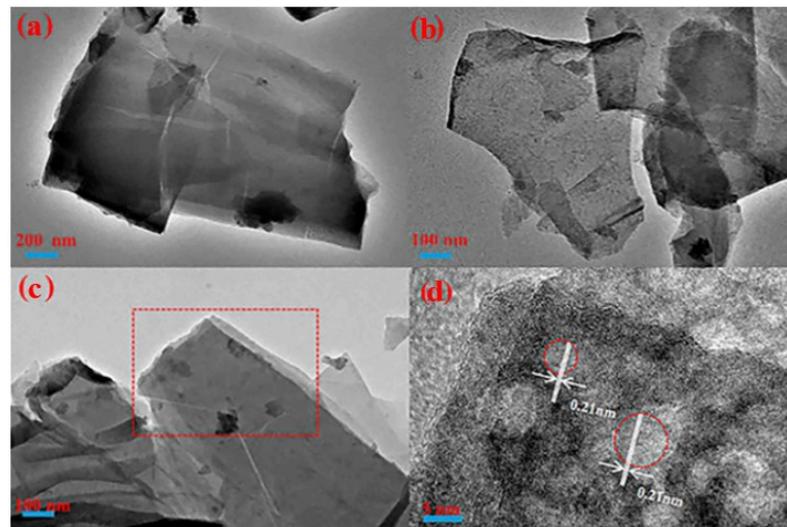
Uma vez evidenciadas as principais características e propriedades dos C-dots, sendo estes as nanopartículas utilizadas para a formação das estruturas SA estudadas neste trabalho, é apresentado a seguir uma breve elucidação quanto às estruturas SA baseadas em C-dots.

### 3.6 ESTRUTURAS AUTO-ORGANIZADAS BASEADAS EM PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO

A agregação de C-dots em estruturas SA foi investigada em pesquisas anteriores pelo grupo de pesquisa de atuação do autor, com destaque no estudo de Carvalho *et al.* (2023), bem como são encontradas algumas pesquisas de estruturas SA baseadas em C-dots na literatura.

Gao *et al.* (2022) demonstraram que, sob ação de um catalisador, C-dots podem se auto-organizar em monocamadas de nanofilmes com grande potencial para aplicações em eletrodos de alto desempenho para supercapacitores, o que foi constatado pela capacitância específica de  $218,00 \text{ F g}^{-1}$  na densidade de corrente de  $2 \text{ A g}^{-1}$  desses nanofilmes. A Figura 22 exhibe essa auto-organização dos C-dots em nanofilmes.

Figura 22 – Nanofilmes monocamada formados pela auto-organização de C-dots.

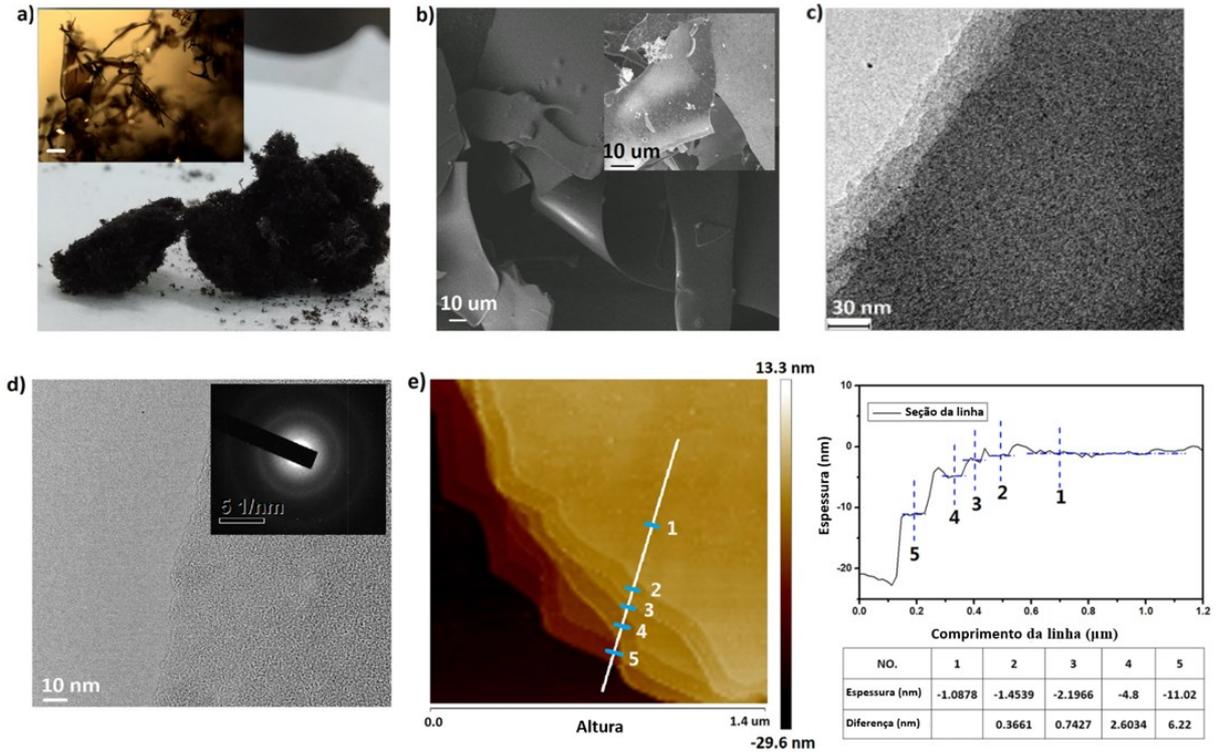


a - c) Imagens HRTEM dos nanofilmes em diferentes ampliações. d) Diagrama de rede correspondente à região da borda, contornada de vermelho em (c). Fonte: Adaptado de Gao *et al.*, 2022, p. 3.

A auto-organização de C-dots em camadas utilizadas para o desenvolvimento de eletrodos para supercapacitores também foi demonstrada por Chen *et al.* (2016). Os eletrodos de supercapacitores preparados em sua pesquisa, apresentaram desempenho promissor com

uma capacitância volumétrica de  $157,4 \text{ F cm}^{-3}$  e uma capacitância de área de  $0,66 \text{ F cm}^{-2}$  a uma densidade de corrente de  $0,5 \text{ A g}^{-1}$  (Chen *et al.*, 2016). A Figura 23 exhibe a auto-organização de C-dots obtida na pesquisa de Chen *et al.* (2016).

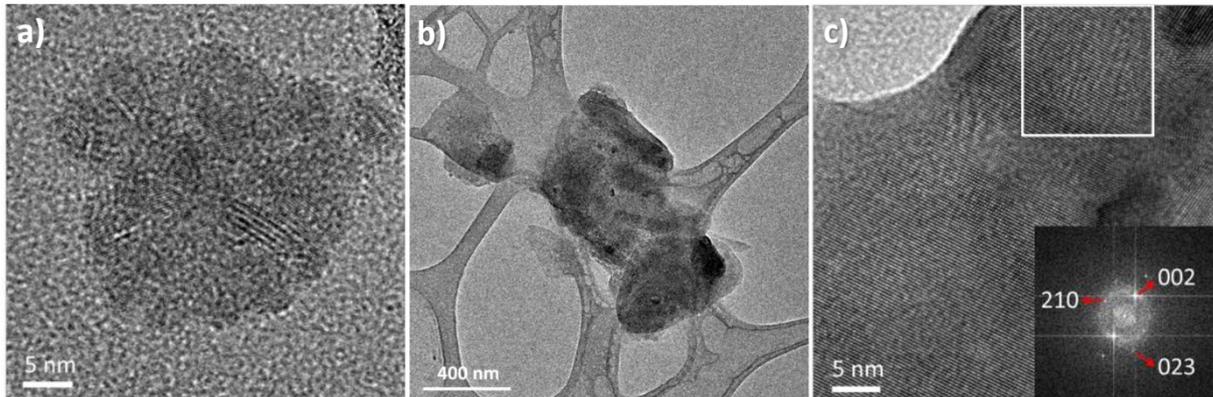
Figura 23 – Auto-organização de C-dots em camadas de carbono.



a) Imagem óptica do auto-organizado de C-dots após a liofilização. A barra de escala é de  $100 \mu\text{m}$ . b) MEV da auto-organização resultante após tratamento térmico a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . MET de (c) multicamadas e (d) camada única de C-dots. e) Microscopia de força atômica (MFA) da estrutura auto-organizada em camadas. O painel direito mostra a seção da linha branca na imagem MFA e a relação de alturas na posição marcada por 1, 2, 3, 4 e 5 na linha. Fonte: Adaptada de Chen *et al.*, 2016, p. 3.

Na pesquisa de Xing *et al.* (2021) é demonstrada a auto-organização por fotoindução de pontos quânticos de nitreto de carbono cristalinos (c-CNQDs, do inglês *Crystalline Carbon nitride quantum dots*) para o desenvolvimento de nanoestruturas/nanocompósitos. Nesse processo de auto-organização, os fótons incidentes induzem a agregação de c-CNQDs adjacentes por meio de uma reação de “grupo OH - grupo  $\text{NH}_2$ ” presentes na superfície dos c-CNQDs. Após a iluminação por 20 min, foi observada uma auto-organização em pequenos aglomerados de c-CNQDs (Figura 24 a)) e, à medida que a auto-organização se desenvolveu, gradualmente, foram formadas estruturas planas maiores (Figura 24 b) e c)) (Xing *et al.*, 2021).

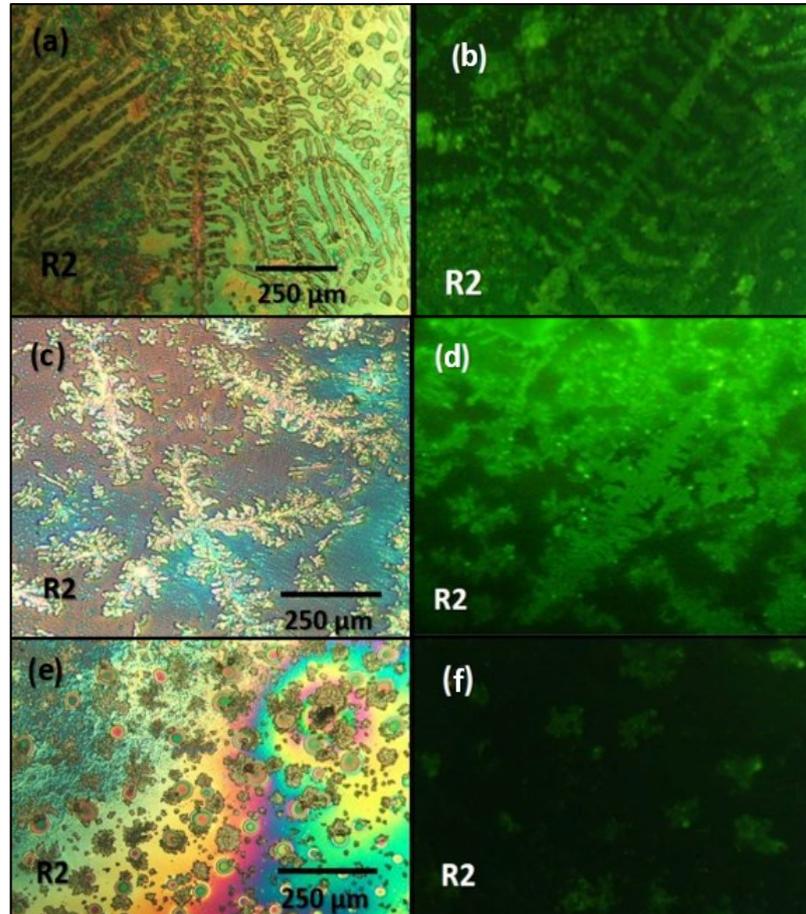
Figura 24 – c-CNQDs e suas estruturas SA.



Imagens de TEM: c-CNQDs que foram iluminados por lâmpada de arco Xe de 300 W por (a) 20 min, (b) 6 h e (c) 14 h (com transformada rápida de Fourier -FFT na inserção). Fonte: Adaptada de Xing *et al.*, 2021.

No estudo Carvalho *et al.* (2023), as estruturas SA baseadas em C-dots foram obtidas a partir da variação de alguns parâmetros. O volume da solução depositada foi variado em 60  $\mu\text{L}$ , 120  $\mu\text{L}$  e 180  $\mu\text{L}$ , com secagem sob temperatura constante de 18  $^{\circ}\text{C}$ . Foi observado que essa variação pode alterar significativamente as propriedades ópticas e morfológicas, como a aniquilação da PL em determinadas regiões e o surgimento de estruturas SA no formato de filmes luminescentes e círculos concêntricos que não emitem PL (Carvalho, 2023). As estruturas SA originadas nesse processo de variação do volume, da solução depositada, são apresentadas na Figura 25. São observadas as características morfológicas e fotoluminescentes das estruturas SA resultantes para os três volumes depositados, 60  $\mu\text{L}$ , 120  $\mu\text{L}$  e 180  $\mu\text{L}$  na região intermediária da amostra, denominada R2 (região entre a borda e o centro da amostra). Nota-se que, para o volume de 60  $\mu\text{L}$  (Figura 25 a) - b)), há formação de estruturas SA alongadas de quase 1 mm de comprimento, em padrão fractal do tipo rio pinado, preservando a propriedade fotoluminescente dos Cdots que as formaram (Carvalho, 2023). Para o volume de 120  $\mu\text{L}$  (Figura 25 c) - d)), as estruturas SA são de padrão fractal do tipo cruz com tamanhos de até 0,5 mm e apresentam boa emissão fotoluminescente. O volume de 180  $\mu\text{L}$  (Figura 25 e) - f)) resultou na formação de estruturas SA fotoluminescentes de até aproximadamente 100  $\mu\text{m}$  em padrão provavelmente de DLA e em pequenos bastões, acredita-se que essas estruturas se formaram sobre um filme de C-dots (Carvalho, 2023).

Figura 25 – Estruturas SA formadas por C-dots com variações do volume de solução aquosa à temperatura de evaporação constante de 18 °C.



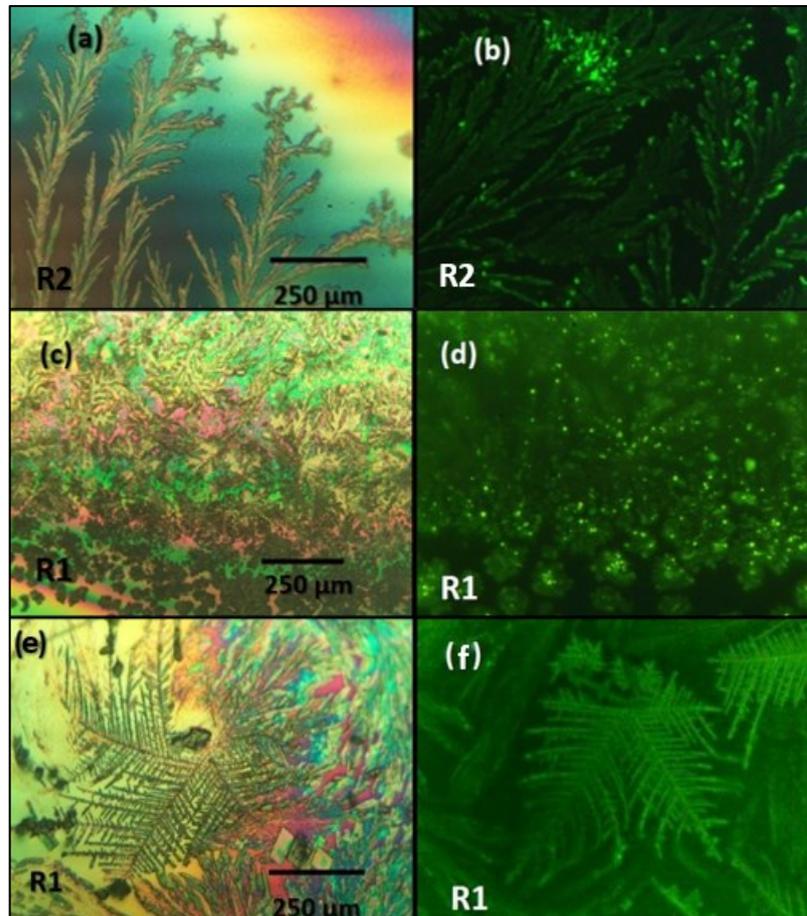
Imagens de microscopia óptica à esquerda e de microscopia de fluorescência à direita para os volumes de: a) e b) 60  $\mu\text{L}$ ; c) e d) 120  $\mu\text{L}$ ; e) e f) 180  $\mu\text{L}$ . A região da amostra está identificada como R2, denominando a região intermediária (entre a borda e o centro da amostra). Fonte: Adaptada de Carvalho, 2023.

A formação de estruturas SA baseadas em C-dots sob três temperaturas de evaporação, 10 °C, 18 °C e 23 °C, também é demonstrada no trabalho de Carvalho *et al.* (2023). Foi verificada a formação de estruturas SA predominantemente fotoluminescentes, de até 1mm e com diversos padrões como DLA, fractais do tipo rio (dendrítico, subdendrítico e dendrítico pinado), fractal do tipo folha de samambaia e padrões bifurcados (Carvalho *et al.* , 2023). Destaca-se que, com a variação da temperatura de evaporação do solvente, mudanças nos padrões de agregação e nas características das bordas dos domínios são identificadas, e que o aumento da temperatura de secagem resultou em aumento da intensidade da PL nas estruturas formadas. Portanto, Carvalho *et al.* (2023) identificaram que a temperatura é um parâmetro importante que pode ser variado para controlar as características das estruturas obtidas, o que

está de acordo com o destacado por Alipour *et al.* (2022), Malaquin *et al.* (2007) e Deegan *et al.* (1997).

A Figura 26 exhibe diferentes estruturas SA originadas a volume constante de 60  $\mu\text{L}$  com a variação da temperatura de evaporação em 10 °C, 18 °C e 23 °C, na região da proximidade da borda, denominada de R1 e, na região intermédia, R2. Como explanado por Carvalho (2023), observa-se que em 10 °C (Figura 26 a) - b)), as estruturas SA apresentam padrões ramificados à medida que se aproximam das bordas (R1), com uma emissão fotoluminescente mais intensa nas bordas das estruturas. Para a temperatura de evaporação em 18 °C (Figura 26 c) - d)), são identificadas a formação de estruturas SA aproximadamente arredondadas, emissoras de fluorescência, e que aparecem bastante próximas umas às outras, formando uma espécie de sub-filme em algumas regiões de R1 (Carvalho, 2023). Com a evaporação realizada a 23 °C, a estrutura SA formada apresentou um padrão fractal do tipo folha de samambaia de aproximadamente 0,5 mm de diâmetro (Figura 26 e) - f)), conservando a propriedade fotoluminescente dos C-dots que as originaram, com emissões bastante intensas (Carvalho, 2023). É ressaltado por Carvalho *et al.* (2023) que, embora não tenha sido realizada a análise com uma variação minuciosa da temperatura em seu trabalho, os resultados apresentados fornecem uma ideia geral da variedade de estruturas SA de C-dots possíveis de serem obtidas e como elas podem ser afetadas pela temperatura, para um volume fixo de 60  $\mu\text{L}$  de solução depositada (Carvalho, 2023).

Figura 26 – Estruturas SA formadas por C-dots com variações de temperatura a volume de solução aquosa constante de 60  $\mu\text{L}$ .



Imagens de microscopia óptica à esquerda e de microscopia de fluorescência à direita para as temperatura de secagem em: a) e b) 10 °C; c) e d) 18 °C; e) e f) 23 °C. A região da amostra está identificada como R2, denominando a região intermediária (entre a borda e o centro da amostra). Fonte: Adaptada de Carvalho, 2023.

Quanto ao parâmetro temperatura para o processo de auto-organização, especialmente quando induzida por evaporação, como nesta dissertação, percebe-se que são desenvolvidas pesquisas considerando a importância e influência da temperatura. No entanto, há poucos estudos que avaliam o efeito da temperatura de evaporação do solvente na formação de estruturas SA baseadas em C-dots, com suas implicações nas propriedades dessas estruturas. Em seu trabalho, Carvalho *et al.* (2023) pontua a requisição e significância de um estudo mais detalhado com a temperatura e o envolvimento de técnicas de caracterização estrutural e topografia, visto que a variação da temperatura implica simultaneamente na variação do coeficiente de difusão limitada das partículas, na taxa de evaporação e na relação entre a energia térmica e energia de interação interpartículas, fatores que influenciam as características das estruturas (Carvalho *et al.*, 2023).

Por conseguinte, torna-se essencial avaliar o efeito da temperatura de evaporação na formação das SA baseadas em C-dots e suas implicações nas propriedades ópticas e características morfológicas dessas estruturas, sobretudo, visando o contínuo desenvolvimento do estudo das estruturas SA baseadas em C-dots e suas aplicações. Para tanto, a atual pesquisa visa sanar parte das lacunas no que tange o efeito da temperatura na formação dessas estruturas, seguindo a metodologia que é descrita no capítulo seguinte.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos detalhes sobre o modo como a pesquisa foi conduzida, discriminando a preparação das estruturas SA baseadas em C-dots, as microscopias e análises realizadas para cada técnica de caracterização.

As estruturas SA do presente trabalho foram formadas a partir das deposições dos C-dots em solução aquosa (água deionizada) seguidas da evaporação em sete temperaturas distintas: 2 °C, 5 °C, 8 °C, 11 °C, 14 °C, 17 °C e 20 °C. Os incrementos de 3 °C nas temperaturas foram definidos ao considerar que os refrigeradores utilizados para a secagem variam a sua temperatura nessa margem para estabilizarem uma temperatura selecionada. Além disso, considerou-se satisfatório analisar os padrões das estruturas SA formadas nesses incrementos, o que permite identificar se houve mudanças contrastantes e significativas em sua formação. O ponto de partida foi estabelecido em 2 °C, levando-se em consideração o ponto de solidificação da água, solvente da solução, ser em 0 °C. O estudo foi realizado até a temperatura de 20 °C, ao considerar que essa temperatura é representativa para a temperatura ambiente e que acima desse valor ocorre mais rapidamente a evaporação do solvente, o que não se torna muito favorável para a obtenção das estruturas SA baseadas em C-dots em solução aquosa, uma vez que estas necessitam de tempo para que a auto-organização ocorra.

Além disso, foram feitas análises e caracterizações das estruturas SA obtidas sob as diferentes temperaturas de evaporação empregadas, bem como dos C-dots em solução aquosa. Maiores detalhes dos procedimentos são discriminados nas seções abaixo.

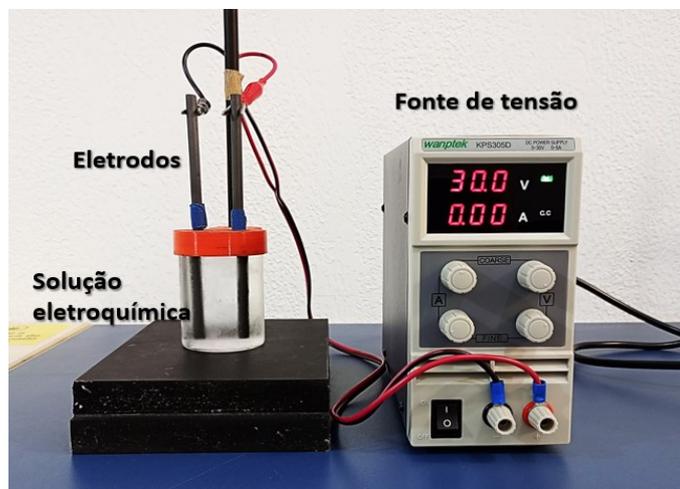
### 4.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados para a síntese dos C-dots foram: água deionizada com resistividade de 500 -125 k $\Omega$  cm, pH de  $6,33 \pm 0,03$  e condutividade 7,2 ~ 7,6  $\mu$ S/cm em temperatura ambiente; eletrodos de grafite de pureza de 99,9995% carbono com dimensões 6,15 mm de diâmetro e 152 mm de comprimento da marca Alfa Aesar; fonte de tensão da marca Wanptek modelo KPS305D; suporte dos eletrodos desenvolvido em Poli (ácido láctico) (PLA) por manufatura aditiva (impressão 3D); filtro de papel quantitativo de com porosidade de 2,0  $\mu$ m; filtro de membrana de seringa de celulose com porosidade de 200 nm. Foram utilizados, para a deposição dos C-dots em solução aquosa, substratos de silício tipo n (100) com resistividade de 6 – 9  $\Omega$  cm dopado com fósforo, e para a preparação desses substratos foi utilizada acetona teor 99,5% (massa molar 58,08 g/mol) da marca NEON.

## 4.2 SÍNTESE DOS C-DOTS

A obtenção dos C-dots ocorreu pela abordagem *top-down*, por meio da síntese eletroquímica a partir do método potenciostático, adaptada de Ming *et al.* (2012). Neste método, os eletrodos (hastes gráficas), dispostos paralelamente a uma distância de 2,3 cm um do outro e imersos em água deionizada (80 mL) sob potencial de 30 V, foram submetidos a reações de oxirredução durante 50 horas, Figura 27.

Figura 27 – Sistema de síntese de C-dots por método potenciostático.



Fonte: O autor, 2023.

Transcorrido este tempo, a solução com os C-dots foi centrifugada, por 20 min com rotação de 3000 rpm, em seguida, foi filtrada em um filtro de papel e, por fim, em um filtro de membrana. Após esse processo, as soluções foram armazenadas sob refrigeração em  $\sim 10\text{ }^{\circ}\text{C}$  para garantir a sua estabilidade coloidal e durabilidade. No entanto, os C-dots contêm grupos carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ) em abundância na sua superfície, o que não só confere-lhes alta solubilidade em água, mas também leva à agregação (Park *et al.*, 2016), portanto, mesmo sob essas condições de armazenamento, pode haver agregados de C-dots na solução obtida.

Os procedimentos de síntese dos C-dots e a filtragem da solução foram realizados no Laboratório de Nanoestruturas Optoeletrônicas (LabNanO) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) Campus Blumenau, e o processo de centrifugação foi realizado no Laboratório de Química Orgânica da UFSC Campus Blumenau.

### 4.3 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS DE SILÍCIO

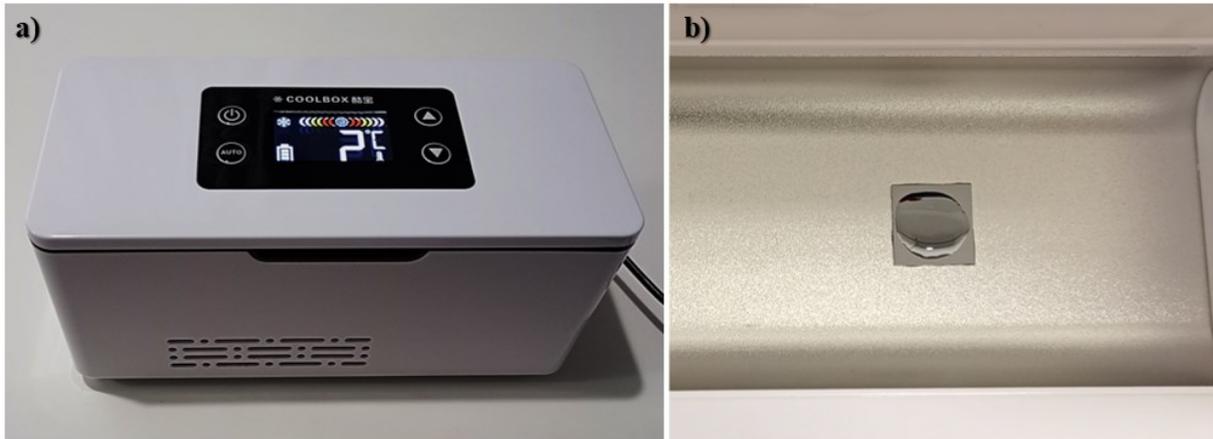
Os substratos de silício utilizados para a deposição dos C-dots em solução aquosa foram cortados em forma de quadrado, medindo 1,5 x 1,5 cm. Anteriormente a cada deposição, a limpeza dos substratos foi realizada lavando-os com água e detergente, em seguida, foram lavados com água deionizada e depois imersos em um béquer com 15 ml de acetona por 3 min e, por fim, imersos novamente em um béquer com água deionizada. Após secos, os substratos foram utilizados de imediato para as deposições.

A limpeza e secagem dos substratos de silício foram realizadas no Laboratório de Química Orgânica da UFSC Campus Blumenau.

### 4.4 DEPOSIÇÃO DE SOLUÇÃO COM CDOTS EM SUBSTRATOS DE SILÍCIO PARA FORMAÇÃO DE ESTRUTURAS SA

A deposição da solução com C-dots ocorreu pelo método denominado *drop-casting*, o qual consiste na deposição de um volume controlado sobre um substrato, seguido da evaporação do solvente. Anteriormente a cada deposição, foram realizadas nova filtração em filtro de papel, seguida da centrifugação (por 20 min com rotação de 3000 rpm), filtração por filtro de membrana e imersão em banho ultrassônico (por 10 min com frequência ultrassônica de 42 kHz). Este procedimento foi realizado com vista a dispersar os possíveis aglomerados de C-dots coloidais, uma vez que, nem todas as deposições foram realizadas no mesmo dia da síntese, e que esta ficou armazenada. Foi padronizado o volume de 60  $\mu\text{L}$  para cada deposição. Os substratos de silício foram colocados em um minirrefrigerador para a evaporação ocorrer em temperatura controlada, e em seguida a solução foi depositada sobre o substrato com uma micropipeta (Figura 28). As amostras com as deposições permaneceram imóveis até a completa evaporação. A auto-organização das estruturas é induzida pela evaporação, na qual os C-dots coloidais sobre o substrato de silício se agregam na transição de fase líquido-vapor.

Figura 28 – Aparato experimental para a indução da auto-organização por evaporação nas amostras sob temperatura controlada.



- a) Mini-refrigerador utilizado no processo para controlar a temperatura de evaporação.  
 b) Amostra com a deposição por *drop-casting* no substrato de silício sob refrigeração, de modo a atingir a evaporação em temperatura de 2 °C. Fonte: O autor, 2023.

As deposições da solução com Cdots nos substratos de silício para a obtenção das estruturas SA, induzida por evaporação em temperatura controlada, foram realizadas no LabNanO da UFSC Campus Blumenau.

## 4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS C-DOTS

Com o intuito de investigar as características morfológicas dos C-dots, suas propriedades ópticas, bem como a presença de grupos funcionais em sua superfície, algumas técnicas foram utilizadas, conforme descrito nas seções abaixo.

### 4.5.1 Microscopia eletrônica de transmissão

Para a realização da microscopia eletrônica de transmissão (TEM, do inglês *Transmission Electron Microscopy*), que revelou o tamanho, a distribuição e a morfologia dos C-dots, utilizou-se o equipamento JEM-1011 (TEM 100 kV), no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC Campus de Florianópolis. A análise das imagens, de modo a obter a distribuição de tamanho dos C-dots, foi realizada através do software ImageJ®.

#### 4.5.2 Espectrofotometria UV-VIS

As medidas de espectroscopia na região do Ultravioleta-visível (UV-Vis) foram realizadas no Laboratório de Química Orgânica da UFSC Campus Blumenau, utilizando o espectrofotômetro UV – 1800 da marca Shimadzu com precisão de comprimento de onda  $\pm 0,1$  nm. A solução de C-dots foi colocada em um cubeta de quartzo de caminho óptico de 10 mm e as medidas de absorvância foram realizadas no intervalo de 200 a 800 nm.

#### 4.5.3 Gráfico de Tauc

O cálculo da energia de gaps ( $E_g$ ) e subgaps foi obtido por meio da Equação de Tauc (Equação 10), proposta por Tauc (Tauc; Menth, 1972), a partir dos espectros obtidos por espectroscopia no UV-Vis.

$$(\alpha hv)^n = K(hv - E_g) \quad (10)$$

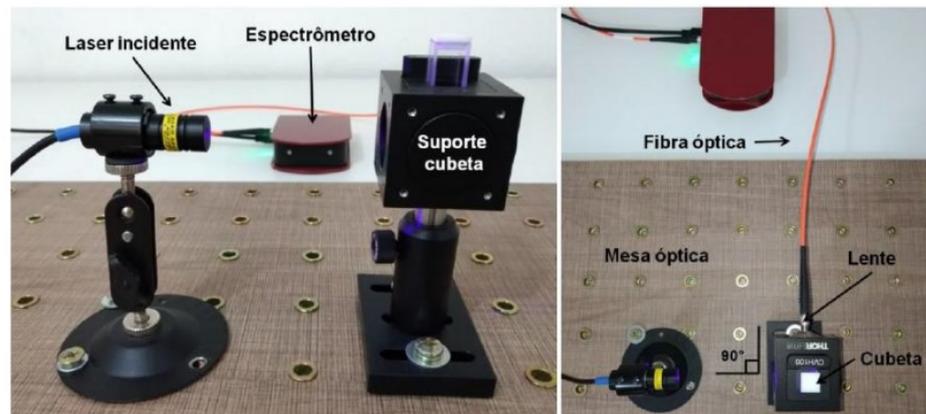
Na Equação 8,  $\alpha$  representa o coeficiente de absorção,  $h$  a constante de Planck,  $v$  é a frequência do fóton incidente,  $K$  é um fator que depende da probabilidade de transição e deve ser uma constante dentro da faixa de frequência óptica,  $E_g$  é o valor da energia do gap e,  $n$  descreve o processo de transição eletrônica, tal que,  $n$  assume valores discretos 1/2, 3/2, 2 e 3 para transições indiretas permitidas, indiretas proibidas, diretas permitidas e diretas proibidas, respectivamente (Mir *et al.*, 2014). O valor utilizado nos cálculos foi de  $n = 2$ , uma vez que os C-dots apresentam transição eletrônica direta permitida (*gap* direto), como elucidado na Seção 3.5.3. Após os cálculos, os resultados foram tratados de modo a compor o gráfico de Tauc, realizado no software OriginPro.

#### 4.5.4 Espectroscopia de fotoluminescência

Para obter as medidas de espectroscopia de fotoluminescência, a solução de C-dots foi colocada em um cubeta de quartzo de caminho óptico de 10 mm e excitada pela incidência de um laser de diodo de 405 nm, em ângulo de 90° com a lente colimadora. Esta lente coletou a luz emitida pela amostra, convergiu-a para fibra óptica, a qual conduziu a onda eletromagnética até o espectrômetro da marca Thorlabs com resolução de 2 nm e captação de

sinais de emissão entre 200-1000 nm. A Figura 29 ilustra o sistema descrito. A espectroscopia de fotoluminescência foi realizada no LabNano da UFSC Campus Blumenau.

Figura 29 – Sistema para medida de espectroscopia de fotoluminescência.



Fonte: Machado, 2019.

#### 4.5.5 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A caracterização estrutural dos C-dots sintetizados com vista a identificar os grupos funcionais de sua superfície, a partir dos valores de absorção de cada elemento, foi realizada por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier transform infrared*). Os espectros na região do infravermelho foram gerados em um espectrofotômetro de absorção Frontier FTIR, fabricante Perkin Elmer®, medidos em um comprimento de onda de 4000 a 450  $\text{cm}^{-1}$  com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , no Laboratório de Análises Térmicas e Espectroscopia (LTE) da UFSC Campus Blumenau.

#### 4.6 CARACTERIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS SA

As estruturas SA baseadas em C-dots obtidas sob as diferentes temperaturas de evaporação, foram caracterizadas com vista a identificar a sua morfologia, topografia, distribuição sobre o substrato, assim como as suas propriedades ópticas. As técnicas utilizadas para estas caracterizações são descritas a seguir.

#### **4.6.1 Microscopia óptica**

As análises de microscopia óptica das estruturas SA foram realizadas no microscópio de luz refletida ZEISS, modelo AxioVert.A1, o qual se encontra no Laboratório de Microscopia e Análise Estrutural (LAMAE) da UFSC Campus Blumenau. As imagens foram obtidas utilizando lentes objetivas de 10x, 50x e 100x para cada amostra. Além dessas, também foram obtidas imagens de microscopia óptica, utilizadas para identificar regiões das amostras, com o microscópio USB digital Jungre, modelo 315 W, com emissão de luz por leds brancos, e captação da luz refletida pela amostra através da câmera fotográfica do próprio microscópio. Este procedimento foi realizado no LabNanO da UFSC Campus Blumenau.

#### **4.6.2 Microscopia de fluorescência**

As análises de microscopia de fluorescência das estruturas SA foram realizadas utilizando o microscópio de imunofluorescência modelo N125TLED-IM da marca Coleman, com lâmpada de mercúrio esférica de alta pressão, localizado no LabNanO da UFSC Campus Blumenau. Foi utilizado o filtro de onda de excitação (luz azul, excitação entre 450 nm e 480 nm). A fluorescência emitida foi coletada por uma lente objetiva de 40x e passou por um filtro de barreira em 515 nm.

#### **4.6.3 Espectroscopia de micro-PL**

As medidas de espectroscopia de micro-PL das estruturas SA foram obtidas por um sistema composto pelo microscópio de imunofluorescência modelo N125TLED-IM da marca Coleman, conectado por fibra óptica ao espectrômetro da marca Thorlabs com resolução de 2 nm e captação de sinais de emissão entre 200-1000 nm. A excitação da amostra contendo as estruturas SA foi realizada por meio da incidência de um laser de diodo de 405 nm, com medida do feixe de diâmetro de aproximadamente 500  $\mu\text{m}$ . A luz emitida pela amostra foi filtrada por um filtro passa alta, com corte de 405 nm e coletada pela lente colimadora do microscópio, convergindo-a para fibra óptica e, por conseguinte, até o espectrômetro. Os gráficos de intensidade de PL em unidades arbitrárias por comprimento de onda em nanômetros foram gerados pelo espectrômetro. A espectroscopia de PL foi realizada no LabNanO da UFSC Campus Blumenau.

#### 4.6.4 Perfilometria de contato

As análises topográficas por perfilometria contato das estruturas SA foram realizadas com o perfilômetro da marca Bruker, modelo DektakXT Profilometer, localizado no Laboratório Multiusuário de Pesquisas Físicas (LAMPEF) da UFSC Campus Florianópolis. O comprimento de análise foi de 2 mm, comprimento de amostragem (*cut off*) de 0,14 mm e velocidade de 30 segundos.

#### 4.6.5 Dimensionamento de fractal pelo método *Box-Counting*

A análise de padrões fractais das estruturas SA foi realizada pelo método *Box-Counting*, de modo a obter a estimativa de dimensão fractal, a partir da subdivisão das imagens obtidas por microscopia óptica. Esse método permite caracterizar fractais que não são bem definidos, motivo pelo qual foi selecionado para estimar a dimensão fractal.

A dimensão fractal *Box-Counting* fornece uma medida sistemática do nível de ocupação de espaço pelos fractais, baseada na partição da imagem em quadrados de lado  $\varepsilon$  e na contagem do número  $N(\varepsilon)$  de caixas, contendo no mínimo uma parte da imagem. Ao variar o valor de  $\varepsilon$ , é possível obter um gráfico  $\log(N) \times \log(\varepsilon)$ , tal que, o valor de Df pode ser calculado em relação ao valor absoluto do coeficiente angular da reta interpolada nos pontos do gráfico *log-log*. A equação que relaciona a dimensão fractal Df com esses dados (Falconer, 1990; Coelho; Costa, 1995; Shroeder, 1996) é expressa por:

$$Df = \frac{\log\left(\frac{N_2}{N_1}\right)}{\log\left(\frac{1/\varepsilon_2}{1/\varepsilon_1}\right)} \quad (11)$$

O tratamento das imagens dos fractais e a sua leitura foram realizados no software ImageJ®, com a extensão Fraclac. Os fractais foram selecionados e recortados das imagens de microscopia óptica e então submetidos a conversão em imagem binarizada para serem lidos pelo software, o qual, após a leitura, forneceu a dimensão de fractal, o erro quadrático da linearização, bem como os valores de  $\varepsilon$  e  $N$ . Em seguida, os dados resultantes foram tratados para compor o gráfico  $\log(N) \times \log(\varepsilon)$  com a dimensão fractal.

Uma vez descritos os materiais e os métodos de caracterização utilizados para o desenvolvimento desta pesquisa, são abordadas, a seguir, as elucidações e discussões dos resultados obtidos.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

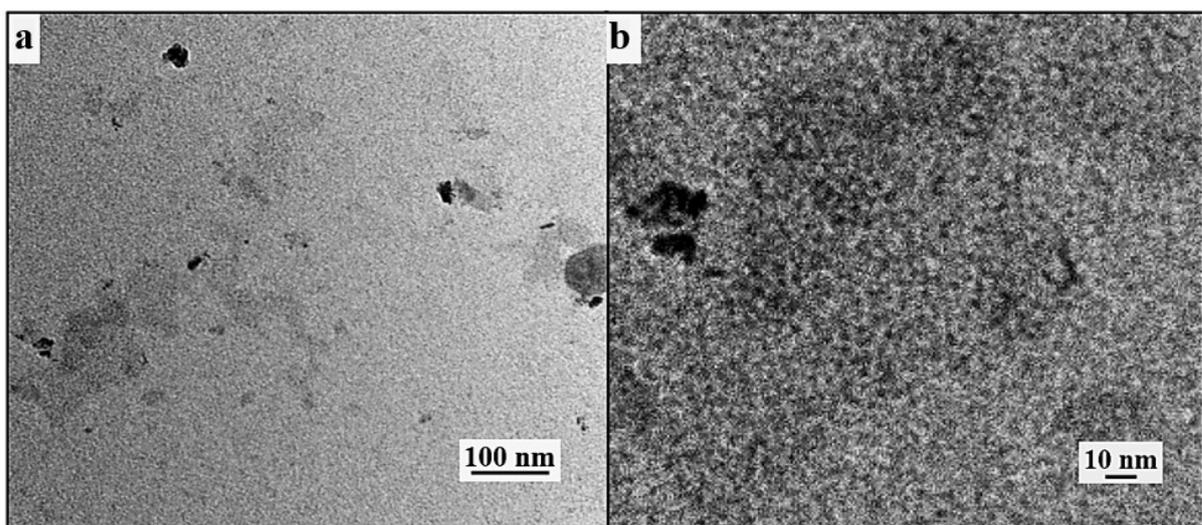
Neste capítulo são abordados os resultados obtidos no decorrer da pesquisa. Para tanto, inicialmente são explanadas as caracterizações obtidas para os C-dots, seguida dos resultados das caracterizações das estruturas SA formadas no intervalo de variação de temperatura escolhido. Os resultados estão dispostos em seções de acordo com as propriedades analisadas, iniciando pelas análises da morfologia, seguida pelas propriedades ópticas e características de padrões formados nas estruturas SA sob implicações das diferentes temperaturas aplicadas no estudo.

### 5.1 MORFOLOGIA DOS C-DOTS

As micrografias obtidas via TEM para o tamanho (diâmetro) e a morfologia dos C-dots são destacadas na Figura 30. Esses resultados foram tratados de modo a compor o histograma para a distribuição de tamanho médio dos diâmetros, Figura 31. Foram contadas e mensuradas 375 nanopartículas para compor o histograma.

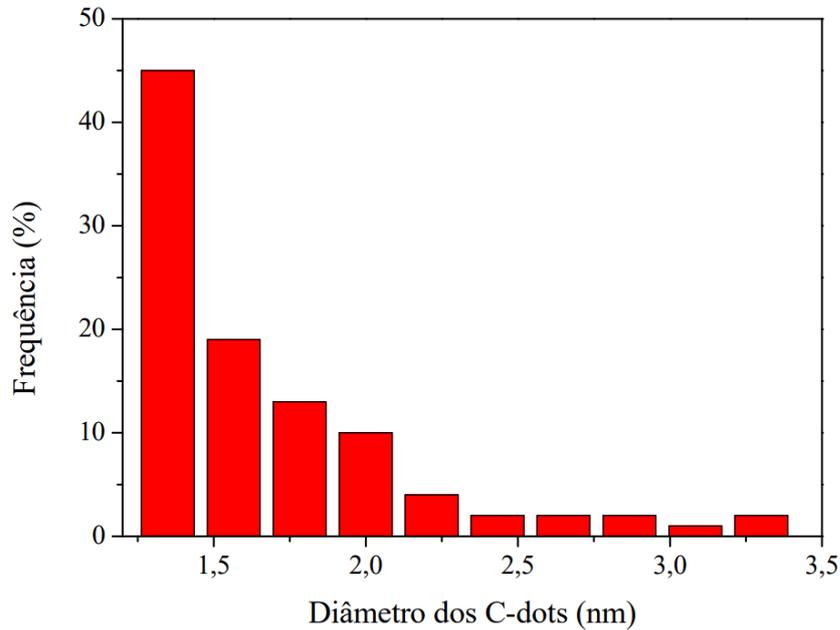
Nota-se, conforme a Figura 30, que os C-dots obtidos pela síntese realizada são estruturas quase esféricas com diâmetros de  $\sim 1,2$  a  $3,3$  nm, como ilustra a Figura 31.

Figura 30 – Microscopia eletrônica de transmissão dos C-dots sintetizados.



a) Estrutura quase esférica dos C-dots sintetizados, magnificação de 150 kX; b) ampliação em 200% da imagem (a). Fonte: O autor, 2023.

Figura 31 – Histograma da distribuição de tamanho médio dos C-dots sintetizados.



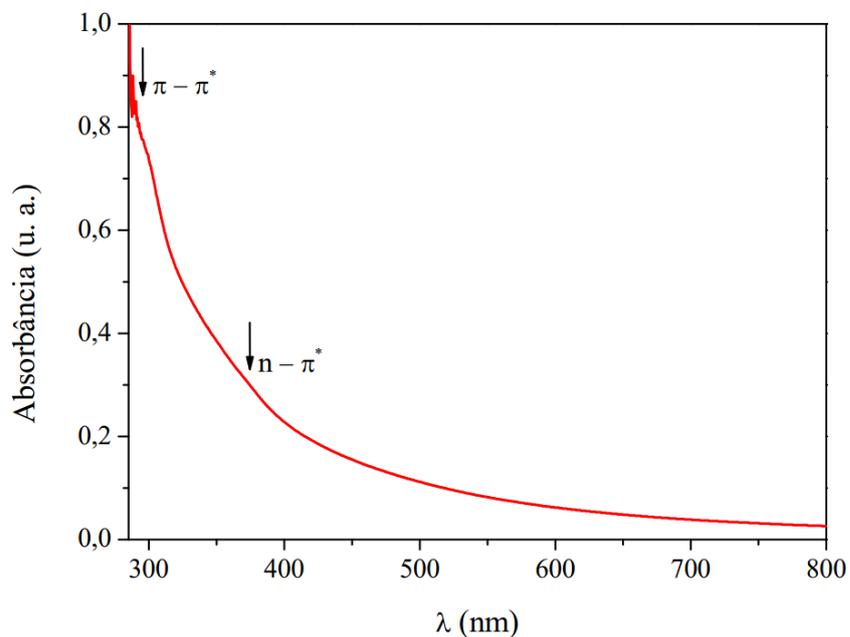
Distribuição média para o tamanho do diâmetro: 1,2 nm. Fonte: O autor, 2023.

A distribuição do tamanho médio dos C-dots sintetizados mostra que essas nanopartículas obtidas possuem tamanhos muito próximos. Esta característica é uma consequência do potencial aplicado, o qual foi fixo durante todo o processo da síntese eletroquímica. Além disso, identifica-se a presença de aglomerados de C-dots na forma de estruturas maiores, conforme exhibe a Figura 30, o que é esperado devido à presença dos grupos carbonila (C=O) na superfície dos C-dots, o que promove a sua agregação, conforme reportado na literatura (Park *et al.*, 2016).

## 5.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-VIS DOS C-DOTS EM SOLUÇÃO

Observa-se na Figura 32 o espectro de absorção de UV-Vis para os C-dots em solução aquosa obtidos pela síntese realizada. A presença do pico em  $\sim 291$  nm (banda central) é devido às transições  $\pi - \pi^*$  de C=C no núcleo dos C-dots (Liu, 2020; Sharma *et al.*, 2017). A banda larga de menor intensidade (banda molecular), região de  $\sim 370$  nm, está relacionada às transições  $n - \pi^*$  promovidas por defeitos de superfície nos C-dots, enquanto a cauda longa na região do espectro visível é proveniente dos estados de superfície de energia mais baixa, isto é, ocasionada pelos grupos funcionais de superfície (Liu, 2020; Sharma *et al.*, 2017). Verifica-se, conforme os espectros, que os C-dots obtidos absorvem fortemente o UV.

Figura 32 – Espectros de absorção de UV-Vis para os C-dots sintetizados.

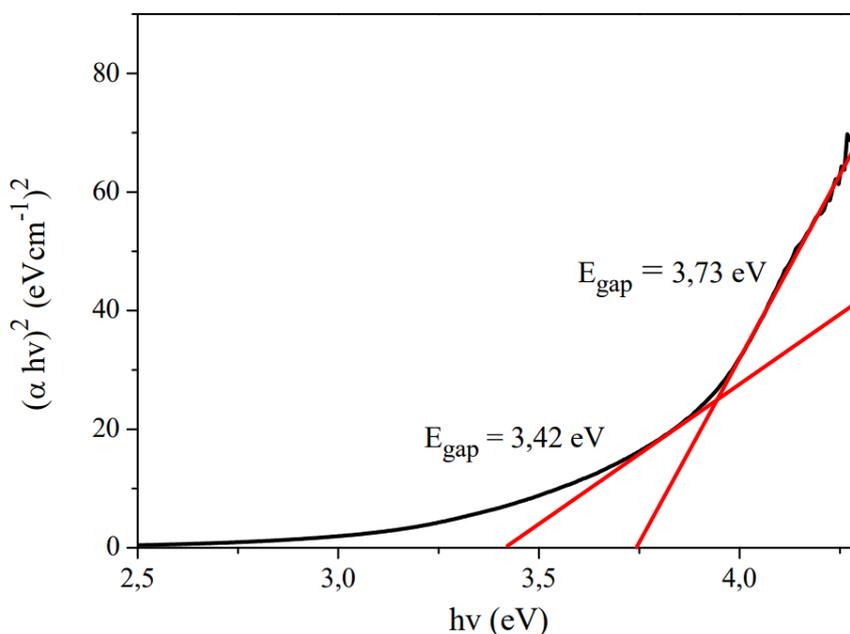


Fonte: O autor, 2023.

A partir dos espectros de absorção de UV-Vis para os C-dots foi obtido o gráfico de Tauc (Figura 33), identificando o valor para a energia de *gaps*, assim como a sua característica de transição direta ( $n = 2$ ). Para isto, foi verificado se um valor diferente para  $n$  (expoente que descreve o processo de transição eletrônica na Equação de Tauc) leva a resultados mais lineares, indicando um *gap* indireto ou de outro tipo, no entanto, não foram observadas regiões lineares no gráfico de Tauc com  $n$  diferente de 2.

A presença de múltiplos estados de superfície entre o HOMO e o LUMO promovem a existência de mais de um *gap* óptico. Logo, foi possível estimar valores para o *gap* mais energético relacionado ao *gap* HOMO-LUMO, em 3,73 eV, bem como estimar os valores para o *gap* menos energético resultante da sobreposição dos diversos estados de superfície, em 3,42 eV.

Figura 33 – Espectros de UV-Vis com gráfico de Tauc para a síntese de C-dots em água deionizada.

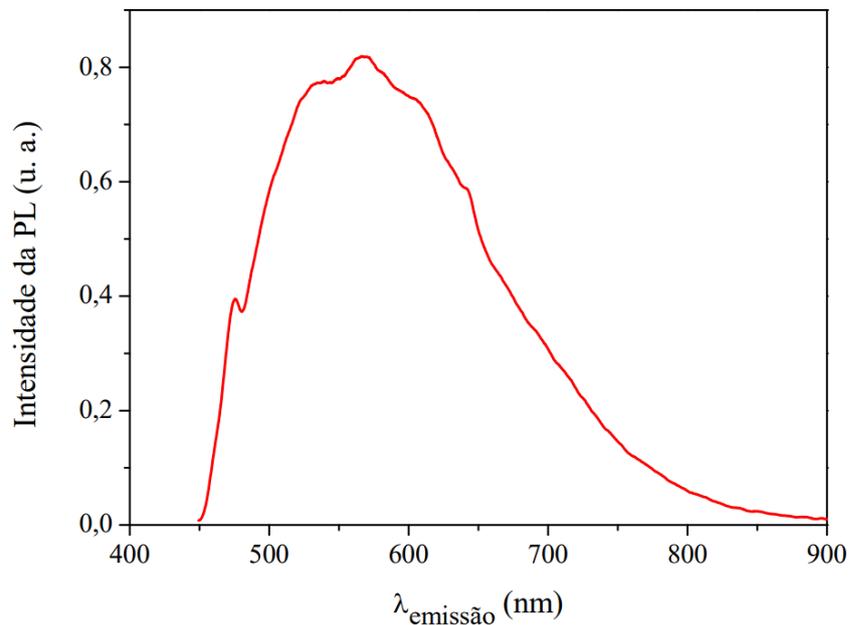


Fonte: O autor, 2023.

### 5.3 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA DOS C-DOTS EM SOLUÇÃO

O espectro de PL dos C-dots em solução obtidos pela síntese realizada é exibido pela Figura 34. Considerando que o comprimento de onda de excitação, 405 nm, corresponde a fótons com energia de  $\sim 3,06$  eV, neste experimento não foram promovidas transições HOMO-LUMO, cujo valor de energia do *gap* foi estimado em 3,73 eV para os C-dots sintetizados. Desta forma, o espectro obtido está associado às transições relacionadas aos múltiplos estados de superfície dentro do *gap*. Observa-se um pico principal em  $\sim 571$  nm (2,71 eV).

Figura 34 – Espectro de PL dos C-dots sintetizados sob excitação de 405 nm.

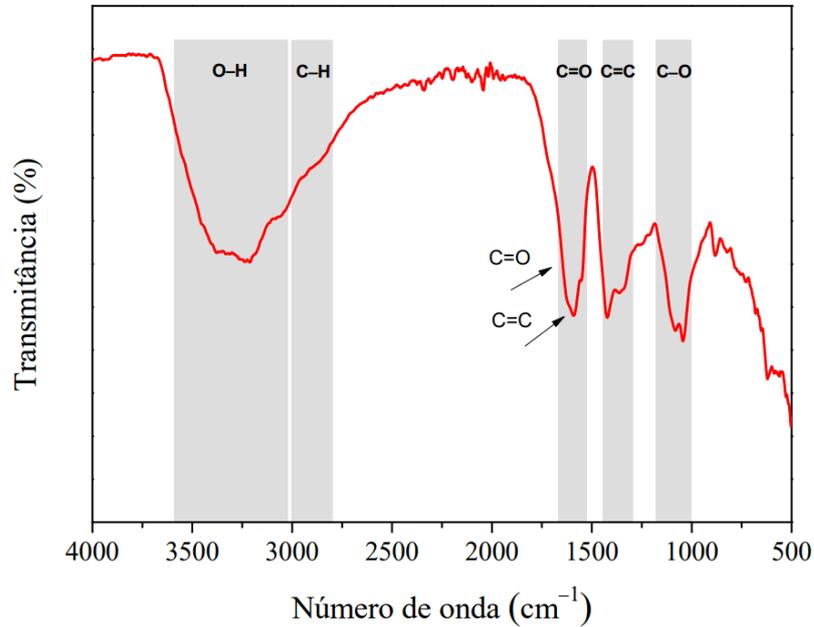


Fonte: O autor, 2023.

#### 5.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

A identificação dos grupos funcionais presentes na superfície dos C-dots sintetizados, caracterizando a sua composição, é exibida pelo espectro de FTIR na Figura 35. Como esperado, os C-dots obtidos por meio da esfoliação eletroquímica do grafite, realizada na presente pesquisa, apresentam bandas associadas a grupos oxigenados, uma vez que, os materiais precursores empregados em sua síntese foram apenas o grafite e a água deionizada. Por conseguinte, a composição desses C-dots apresenta oxigênio, hidrogênio e carbono. A presença dos grupos oxigenados melhoram a hidrofiliabilidade e estabilidade dos C-dots em meio aquoso (Bayat; Saievar-Iranizad, 2018).

Figura 35 – Espectros de absorção no infravermelho para os C-dots sintetizados.



Fonte: O autor, 2023.

A banda principal observada em  $3213\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento O–H (Pavia *et al.*, 2015). Uma pequena banda referente às vibrações de estiramento C–H  $sp^3$  é identificada em  $\sim 2870\text{ cm}^{-1}$  e indica a presença de C–H alifática, uma vez que a ocorrência desta se dá à direita de  $3000\text{ cm}^{-1}$  (Pavia *et al.*, 2015). Normalmente, a banda larga do estiramento O–H se sobrepõe ao estiramento C–H (Pavia *et al.*, 2015). Algumas bandas também podem se sobrepor na região de  $1850\text{ cm}^{-1}$  a  $1495\text{ cm}^{-1}$ , como ocorre para as ligações C=C e C=O (Pavia *et al.*, 2015; Wei *et al.*, 2022). A Ligação dupla C=C dá origem a uma banda fraca próxima a  $1650\text{ cm}^{-1}$ , deste modo, as bandas em  $1630\text{ cm}^{-1}$  e  $1576\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao alongamento da ligação C=C conjugada simétrica e assimétrica, respectivamente (Chen *et al.*, 2017; Pavia *et al.*, 2015). Ademais, a banda em  $1650\text{ cm}^{-1}$  também pode ser atribuída ao alongamento C=O da porção carboxila (Wei *et al.*, 2022). A banda em  $1253\text{ cm}^{-1}$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento C–O (Pavia *et al.*, 2015; Whang; Zhou, 2014).

## 5.5 CARACTERIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS AUTO-ORGANIZADAS E O EFEITO DA TEMPERATURA EM SUA FORMAÇÃO.

Neste capítulo são apresentadas as características morfológicas e as principais propriedades ópticas das estruturas SA baseadas em C-dots obtidas sob temperaturas variadas, identificando o seu efeito na formação dessas estruturas, conforme proposto no presente trabalho.

É fundamental destacar e considerar a influência do parâmetro umidade sobre o parâmetro temperatura para o processo de auto-organização induzida por evaporação. Isto é, de acordo com os experimentos e monitoramento da umidade do ar realizados neste trabalho, o teor de umidade do ar considerado adequado, depende do ponto de orvalho e varia de acordo com cada temperatura, o que também é reportado na literatura por Malaquin *et al.* (2007).

As deposições dos C-dots em solução aquosa, a volume fixo de 60  $\mu\text{L}$ , sobre os substratos de silício foram submetidas às temperaturas fixas de 2 °C, 5 °C, 8 °C, 11 °C, 14 °C, 17 °C e 20 °C. Após o processo de auto-organização induzida por evaporação, as estruturas ficaram distribuídas em um espaço de  $\sim 1$  cm de diâmetro. Esta característica também foi identificada no estudo de Carvalho (2023) e, em consonância com seu estudo, a região próxima à borda foi denominada de R1, a região intermediária entre a borda e o centro da amostra recebeu a denominação de R2, ao passo que R3 e R4 representam as regiões mais centrais da amostra. Essas regiões foram delimitadas por linhas tracejadas em amarelo nas imagens de microscopia óptica mostradas neste capítulo. A imagem das amostras sobre o substrato, com a linha indicando o segmento analisado pelo perfilômetro, encontram-se inseridas nos gráficos de perfilometria.

A seguir, são discutidos os efeitos de cada uma das temperaturas selecionadas para o desenvolvimento desta pesquisa.

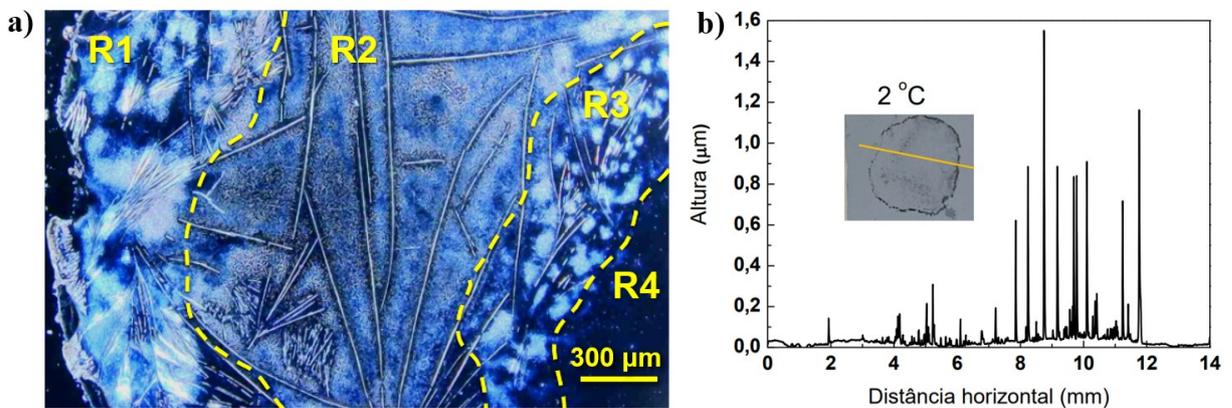
### 5.5.1 Efeitos da temperatura de secagem de 2 °C

A Figura 36 exibe a distribuição das estruturas SA obtidas sob temperatura de 2 °C. Foram consideradas quatro regiões para esta amostra (Figura 36 a)). Ressalta-se que foi considerado para esta identificação a altura e o tamanho das estruturas e, não a existência de padrões de agregação exclusivos por região, uma vez que alguns padrões encontrados mais

próximos da borda, também são identificados na região intermediária e nas proximidades da região mais central.

É possível observar que a gota secou de forma assimétrica sobre o substrato, o que resultou à uma borda com maior concentração do que a outra. Esse comportamento é corroborado pelas medidas de perfilometria (Figura 36 b)), onde se identifica que uma região da borda apresenta estruturas de alturas em  $\sim 1 \mu\text{m}$ , enquanto a outra região da borda apresenta estruturas com altura de  $\sim 0,2 \mu\text{m}$ .

Figura 36 – Imagem de microscopia óptica com identificação de diferentes regiões na amostra das estruturas SA baseadas em C-dots formadas a temperatura de  $2^\circ\text{C}$ .



a) Imagem macro de microscopia óptica com identificação de quatro regiões. b) Gráfico de perfilometria com a relação entre a distância horizontal (mm) ocupada pelas estruturas SA na amostra e a respectiva altura ( $\mu\text{m}$ ) dessas estruturas. Fonte: O autor, 2023.

Nota-se a existência de estruturas no formato de hastes em tamanhos variados ( $> 50 \mu\text{m}$ ), dispostas em direções aleatórias. As hastes de tamanhos milimétricos ( $\sim 1,25 \text{ mm}$ ) são mais espessas. Essas estruturas se dispõem por uma grande região da amostra, e se apresentam mais concentradas lado a lado, principalmente, quando em tamanhos de  $\sim 50$  a  $200 \mu\text{m}$ . A partir da perfilometria, é também possível quantificar que a maioria das hastes longas possuem altura entre  $\sim 0,7$  e  $1,5 \mu\text{m}$ . As hastes encontrados na região R2 possuem altura de  $0,9 \mu\text{m}$ , podendo chegar a até  $1,5 \mu\text{m}$ , portanto, caracterizam-se como as estruturas mais altas e maiores. Visto que a auto-organização ocorreu de modo assimétrico sobre o substrato, uma parte de R1 apresenta hastes de altura de  $\sim 0,7$  até  $1,2 \mu\text{m}$  (identificada à direita na curva de perfilometria (Figura 36 b)), enquanto a região de R1 oposta (à esquerda) não possui essas estruturas. É também identificado que as estruturas ramificadas presentes em R3 possuem altura de até  $\sim 0,4 \mu\text{m}$  para o segmento escolhido, o que é exibido na

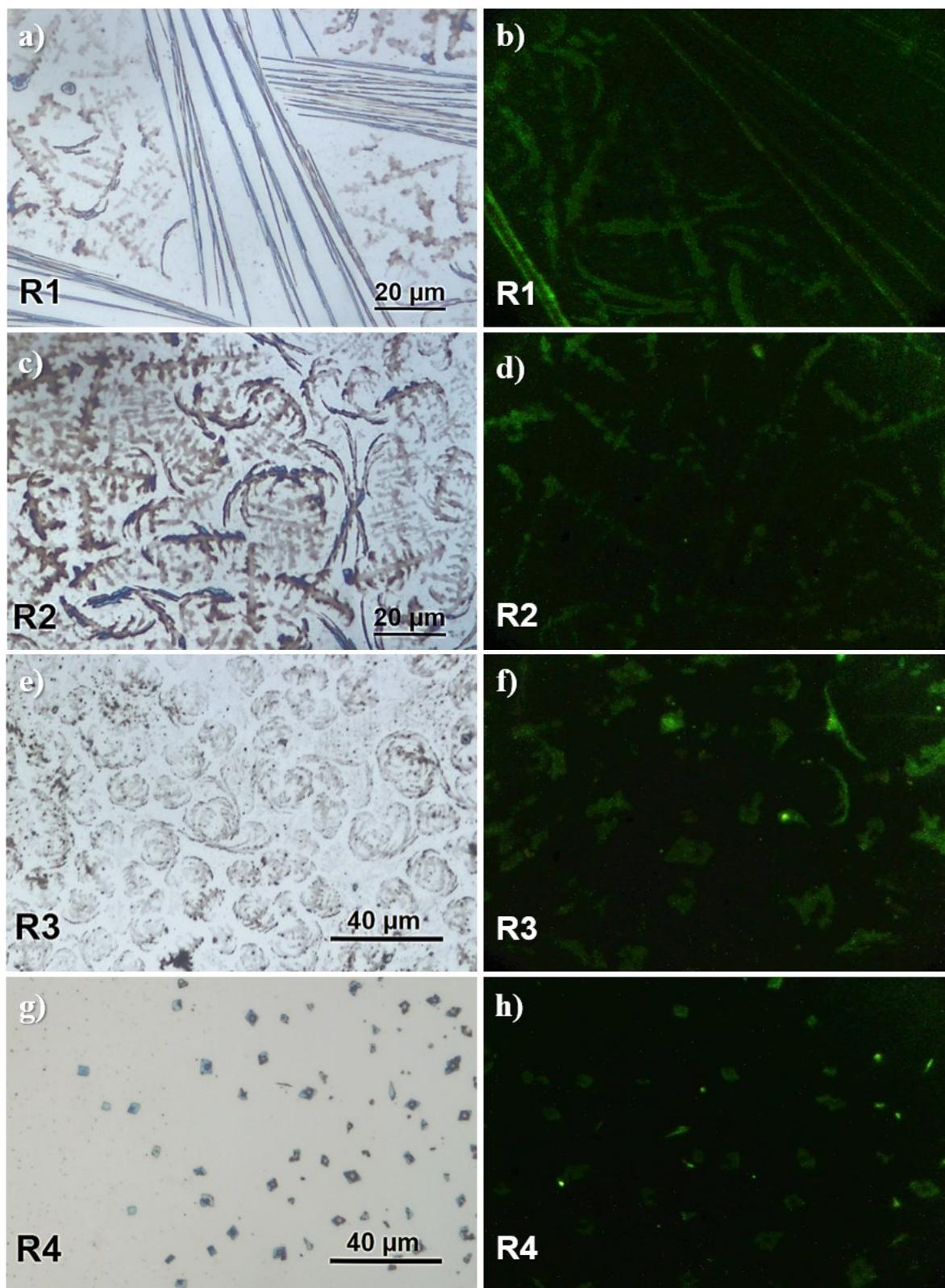
proximidade de 5 mm para a distância horizontal na curva de perfilometria (Figura 36 b)). Os valores diferente de zero entre os picos de altura indicam a formação de um filme, presente em quase toda a extensão do segmento (linha) analisado.

Observam-se seções de maior concentração de estruturas pela amostra, intermediadas por espaços vazios, o que sugere o processo de nucleação (formação de agregados em partes da amostra) característico da evaporação não homogênea do solvente. Por se tratar de uma evaporação em baixa temperatura, é coerente que o fluxo convectivo induzido por efeito capilar, dependente diretamente da temperatura/taxa de evaporação, o qual configura o efeito “anel de café”, seja pouco expressivo e os processos de auto-organização ocorram por difusão. A configuração de algumas estruturas sobre o substrato, como as hastes e padrões fractais angulares, sugerem que fluxos de Marangoni contribuíram significativamente neste regime de evaporação. Como discutido anteriormente, o fluxo de Marangoni é um fluxo ocasionado pela variação de tensão superficial induzida pelos gradientes térmicos e de concentração. Isto é, um gradiente de tensão superficial em uma superfície líquida livre induzido por um gradiente de temperatura, deve ser equilibrado por uma tensão de cisalhamento no líquido, que impulsiona um fluxo de recirculação (Hu; Larson, 2005). Como a temperatura na superfície da gota em evaporação é reduzida de maneira não uniforme pelo resfriamento evaporativo, a tensão superficial varia ao longo da superfície livre da gota (Hu; Larson, 2005). Esse fluxo de recirculação direcionou a auto-organização das estruturas.

Apesar do fluxo de Marangoni ser atribuído também à convecção, o que o diferencia do fluxo convectivo característico do efeito “anel de café”, é que a sua convecção é recirculante e diretamente dependente da tensão superficial, enquanto aquele do efeito “anel de café” não a considera e se direciona de modo não recirculante à borda da amostra, sendo induzido por efeito capilar. É válido salientar que ambos dependem da temperatura, porém o fluxo de Marangoni considera o gradiente térmico na gota para gerar gradiente de tensão superficial, enquanto o fluxo convectivo do efeito “anel de café” considera o efeito capilar e a evaporação rápida na dinâmica de sua velocidade.

Evaporações lentas, o que é propiciado pela baixa temperatura de 2 °C, são bem representadas e teorizadas por modelos que incluem o fluxo de Marangoni, visto que a tensão superficial é maior com a diminuição da temperatura, assim como o tempo de secagem da gota. Esses fatores potencializam o fluxo de Marangoni, vista a sua relação direta com o número térmico de Marangoni, expresso por  $Ma \equiv -\beta \Delta T_0 t_f / \mu R$ , como discutido na seção teórica (3.2.5), resultando a valores grandes para  $Ma$ , o que denota uma forte recirculação do fluido.

Figura 37 – Estruturas auto-organizadas baseadas em C-dots e formadas pela evaporação a temperatura de 2 °C.



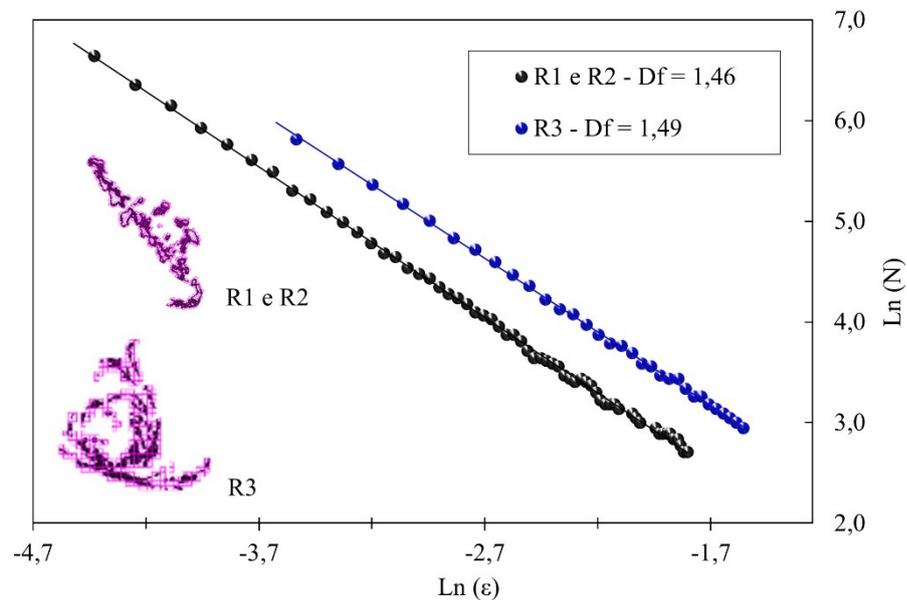
Imagens de microscopia óptica em (a), (c), (e), (g) das estruturas SA formadas. Imagens de microscopia de fluorescência em (b), (d), (f), (h) das estruturas SA formadas. Fonte: O autor, 2023.

Nas regiões R1, R2 e R3 da amostra, foram formadas estruturas SA ramificadas com padrões fractais. As estruturas ramificadas presentes em R1 (Figura 37 a)) apresentam padrão semelhante a fractal do tipo rio com variações de treliça a dendrítico, conforme a classificação proposta por Donadio *et al.* (2021), e possuem tamanhos de  $\sim 37 \mu\text{m}$ . Verifica-se que essas estruturas emitem fluorescência (Figura 37 b)). Esses padrões do tipo rio treliça-dendrítico também se fazem presentes em R2, e alguns deles apresentam variações do tipo treliça ao angular, o que é observado na Figura 37 c). Os padrões do tipo rio angular apresentaram tamanhos médios de  $\sim 35 \mu\text{m}$ .

Na região R3, conforme exibe a Figura 37 e), observa-se a formação de estruturas em padrões fractais do tipo rio angular com variações ao tipo anular, e de tamanhos médios de  $\sim 30 \mu\text{m}$ . A emissão fotoluminescente dessas estruturas presentes nas regiões R2 e R3 são verificadas na Figura 37 f) - h). A formação desses padrões fractais do tipo rio é um indício de uma evaporação mais rápida na linha de contato bifásica líquido-vapor, iniciando a nucleação nas bordas das estruturas, o que resulta na formação dos ramos semelhantes a rios perpendiculares à linha de contato, como abordado na literatura por Alipour *et.al* (2022). Na região R4, identifica-se pequenas estruturas fotoluminescentes de formato aproximadamente losangular (Figura 37 h) - g)).

Na Figura 38 são apresentadas as dimensões fractais ( $D_f$ ) estimadas pelo método *Box-Counting*, o qual as determinam pelo coeficiente angular da dependência logarítmica do número de quadrados ( $N$ ) necessários para cobrir a imagem fractal com o tamanho do lado dos quadrados ( $\epsilon$ ). As imagens dos fractais selecionados para a estimativa estão inseridas no gráfico. Os fractais do tipo rio treliça-dendrítico presentes em R1 apresentam  $D_f = 1,46$ , valor consistente ao reportado na literatura, por Donadio *et al.* (2015), para este tipo de auto-organização. A dimensão fractal estimada para os padrões do tipo rio angular-anular é de 1,57 1,49.

Figura 38 – Representação gráfica por linearização logarítmica das dimensões de fractais presentes nas estruturas SA formadas pela evaporação a temperatura de 2 °C.



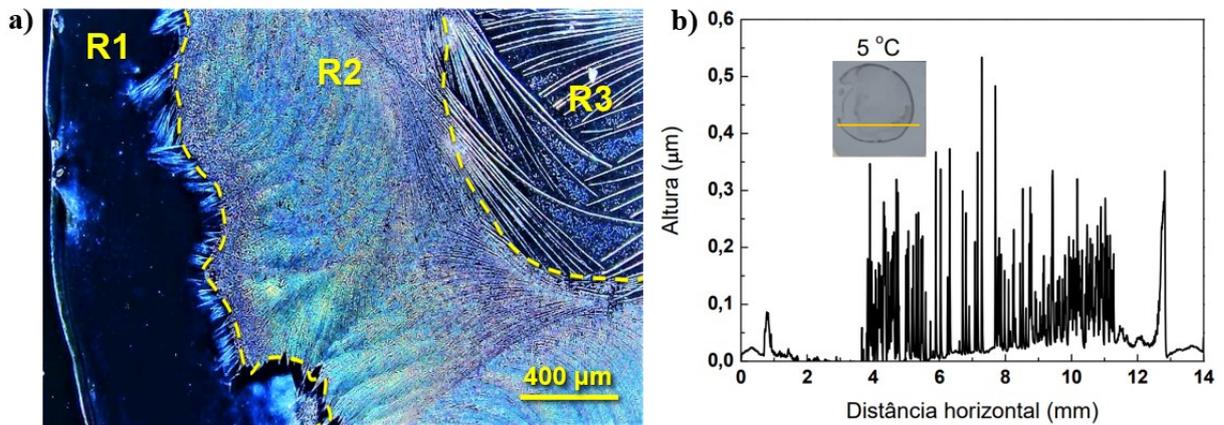
Fonte: O autor, 2023.

### 5.5.2 Efeitos da temperatura de secagem de 5 °C

A Figura 39 destaca a delimitação das três regiões identificadas de acordo com a distribuição das estruturas na amostra sobre o substrato. Na região R1 é predominante a formação de um filme tênue com bastões na região de transição para R2. A região R2 é a mais densa. A formação de estruturas SA em bastões é um padrão notável nessa auto-organização.

A gota secou de forma um pouco mais simétrica nesta temperatura quando comparada à que foi seca em 2 °C, com estruturas de alturas mais baixas com  $\sim 0,1 \mu\text{m}$  em algumas seções das bordas e estruturas com altura entre  $\sim 0,35$  a  $0,55 \mu\text{m}$  nas regiões mais centrais como em R2 e R3. Nessas regiões, a curva de perfilometria indica a formação de um filme de espessura variável, de até  $0,05 \mu\text{m}$  (Figura 39 b)).

Figura 39 – Imagem de microscopia óptica com identificação de diferentes regiões na amostra das estruturas SA baseadas em C-dots e formadas a temperatura de 5 °C.

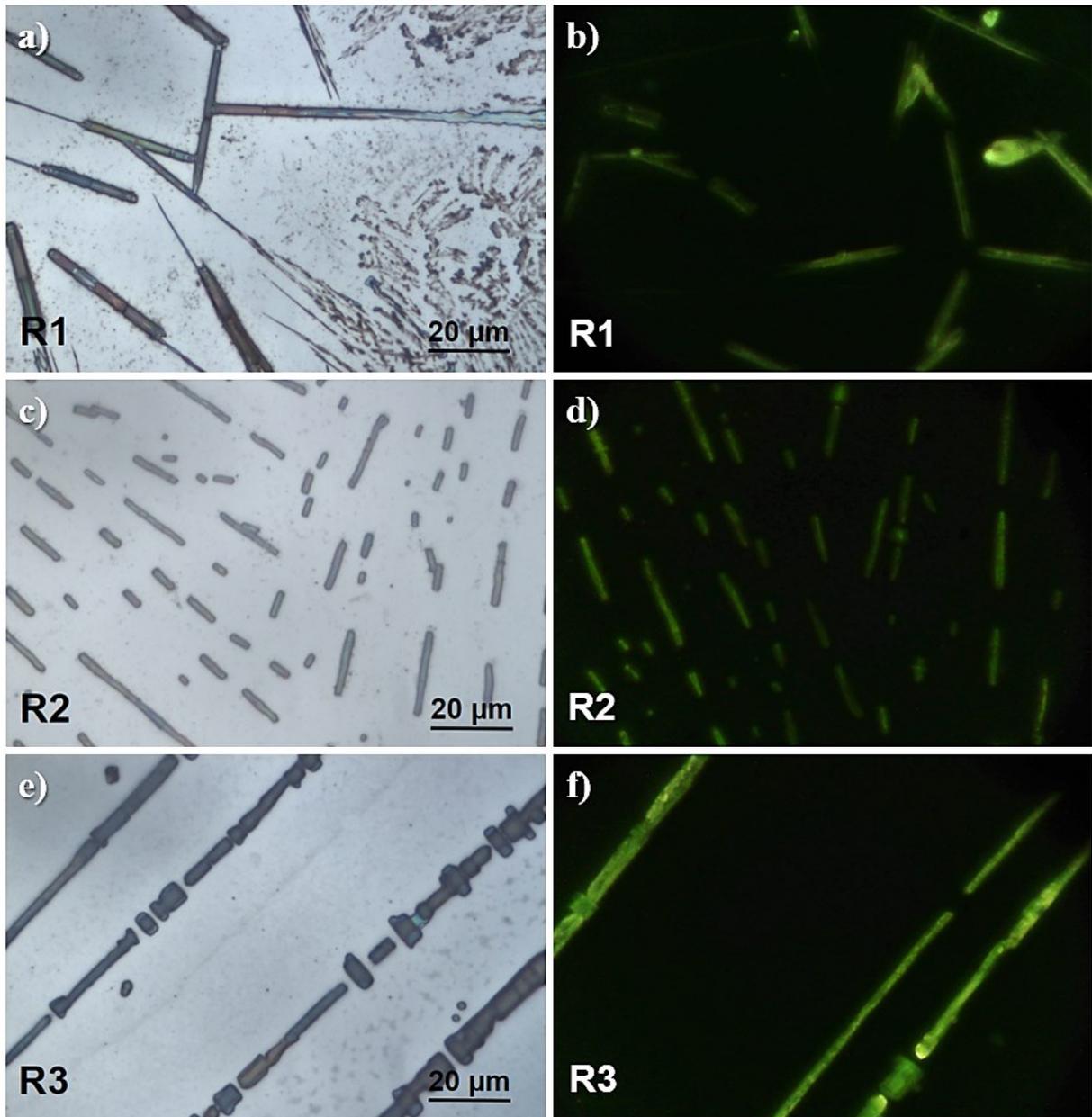


Fonte: O autor, 2023.

A distribuição das estruturas sobre o substrato revela uma evaporação não homogênea, com padrões SA resultantes de processos difusivos e a ocorrência de um maior fluxo recirculante (fluxo de Marangoni) na região R2. Como a evaporação ocorre em baixa temperatura, o fluxo convectivo induzido por efeito capilar e atribuído ao efeito “anel de café” é pouco expressivo, assim como em 2 °C, visto que este depende de temperaturas mais altas para ser intenso. Em baixas temperaturas a tensão superficial é maior, assim como o tempo de secagem da gota. Logo, nessas condições o número térmico de Marangoni  $Ma$  assume valores grandes, indicando uma forte recirculação. Portanto, ocorre o predomínio dos processos difusivos e do fluxo de Marangoni. Em temperatura de 5 °C, esse fluxo se demonstrou mais intenso do que em 2 °C, como observado em R2 na Figura 39 a), o que possivelmente se deve a um aumento do gradiente térmico entre a borda e o topo da gota durante a secagem, quando comparado a temperatura em 2 °C.

Nesse cenário, a tensão superficial varia ao longo da superfície livre da gota induzida pela temperatura (reduzida de maneira não uniforme pelo resfriamento evaporativo), e deve ser equilibrada por uma tensão de cisalhamento no líquido, que impulsiona o fluxo de recirculação (Hu; Larson, 2005). Por conseguinte, observa-se que os C-dots iniciaram a sua auto-organização em algumas regiões do substrato, mais próximas à borda, e parecem retornar ao centro da amostra no decorrer da auto-organização, induzidos pelo fluxo recirculante. À medida que o ângulo de contato diminui abaixo de 14°, ocorre a transição da recirculação no sentido anti-horário para o sentido horário, e à medida que o ângulo de contato diminui, o gradiente de temperatura na superfície da gota é atenuado (Hu; Larson, 2005).

Figura 40 – Estruturas auto-organizadas baseadas em C-dots e formadas pela evaporação a temperatura de 5 °C.



Imagens de microscopia óptica em (a), (c), (e) das estruturas SA formadas. Imagens de microscopia de fluorescência em (b), (d), (f) das estruturas SA formadas. Fonte: O autor, 2023.

Os bastões presentes no filme de R1 são de tamanhos variados ( $\sim 2$  a  $25 \mu\text{m}$ ), conforme mostram as Figura 40 a) e b). Encontra-se também, pequenas estruturas ramificadas em R1, Figura 40 a), as quais não emitem fluorescência, como verificado na Figura 40 b). Na Figura 40 c), observa-se a disposição dos bastões em modo representativo do trajeto do fluxo observado no decorrer da evaporação. A observada alteração do padrão “anel de café” indica que o fluxo de recirculação pode ter sido mais intenso em R2. Os bastões da região R1

(Figura 40 b)) e da região R2 (Figura 40 d)) emitem fluorescência. Em R3 são observadas estruturas SA no formato de hastes longas e emissoras de fluorescência, como exibe a Figura 40 e) - f). É possível notar que as hastes são prolongamentos de bastões presentes em R2, como é destacado na Figura 39. Esse prolongamento, possivelmente é formado pela agregação dos C-dots por difusão, direcionada por fluxos de Marangoni, a qual se estende pela região central quando o fluxo é reduzido na etapa final da evaporação do solvente.

### 5.5.3 Efeitos da temperatura de secagem de 8 °C

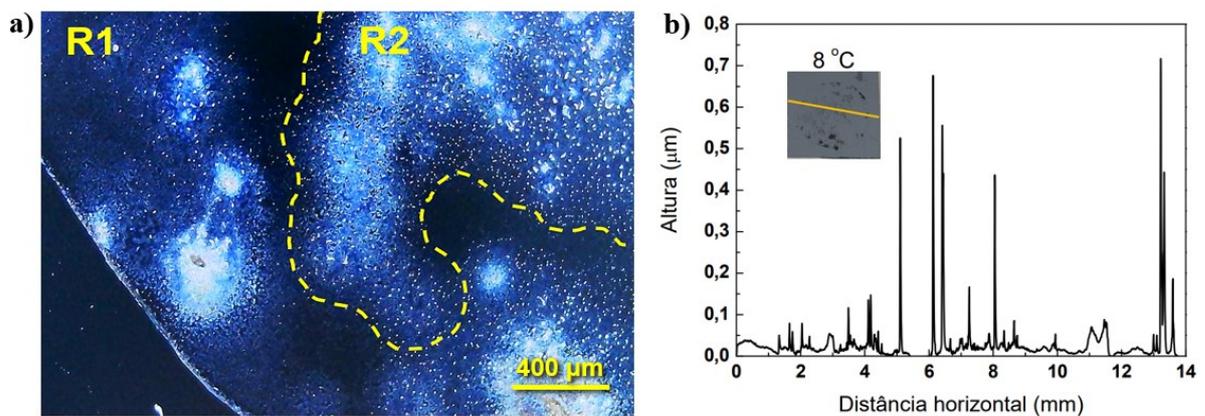
A Figura 41 exibe a distribuição das estruturas SA obtidas em temperatura de 8 °C. É perceptível que a distribuição geral das estruturas ao longo do substrato consistiu em duas regiões com diferenças em densidade e cobertura, intermediadas por um filme. O efeito “anel de café” é tênue, indicando uma redução no fluxo convectivo induzido por efeito capilar. Na auto-organização induzida por evaporação a temperatura de 8 °C, foram observadas relações peculiares entre a temperatura do substrato ( $T_S$ ) e a temperatura de orvalho ( $T_{orvalho}$ ). Ocorreram condições favoráveis a  $T_S \approx T_{orvalho}$ , em que a taxa de evaporação do solvente na região de secagem é próxima de zero e não há fluxo de partículas, resultando no regime de estagnação, como abordado por Malaquin *et al.* (2007). Outra condição que se destacou foi a  $T_S < T_{orvalho}$ , onde a condensação ocorre na camada já auto-organizada e cria um fluxo reverso que desorganiza a monocamada, o que é reportado na literatura, também por Malaquin *et al.* (2007). Essas condições contribuíram para a redução dos fluxos de Marangoni, assim como do fluxo convectivo induzido pelo efeito capilar, o que foi refletido no sutil efeito “anel de café” presente nessa auto-organização.

Nesse cenário, foram realizadas quatro deposições até ser possível obter a auto-organização. Isto ocorreu pois em 8 °C e com as condições de umidade do ar no ambiente (laboratório), houve a condição  $T_S \approx T_{orvalho}$  no interior do refrigerador no qual a amostra é acondicionada para a secagem, uma vez que a umidade do ar no interior do refrigerador é afetada pela umidade do seu exterior. Por conseguinte, resultou por algumas vezes no regime de condensação sobre a camada já auto-organizada, como demonstrado por Malaquin *et al.* (2007) em seu estudo. O ajuste dessas condições de secagem foi realizado com o controle da umidade do ar no laboratório a partir da regulagem constante da temperatura do ambiente por meio do aparelho de ar refrigerado. Destaca-se que, quando a temperatura do ambiente atingiu de 15 °C a 16° C com a umidade do ar em ~ 65%, bem como 18 °C a 20 °C a ~ 50% de umidade do ar, a temperatura de 8 °C no interior do refrigerador com a amostra correspondeu

a *Torvalho*, portanto, houve condensação. Fez-se necessário um constante monitoramento da temperatura ambiente e da umidade do ar, assim como o seu controle.

É identificada a presença de estruturas que exibem alturas mais baixas de  $\sim 0,5$  a  $0,1 \mu\text{m}$  em uma das regiões de borda, enquanto na outra é observável estruturas com altura de  $\sim 0,7 \mu\text{m}$ , conforme exibe a Figura 41 b). Na região mais central da amostra, são encontradas estruturas com alturas de  $\sim 0,45$  a  $0,7 \mu\text{m}$ . Logo, a secagem da gota ocorreu de modo um tanto assimétrico.

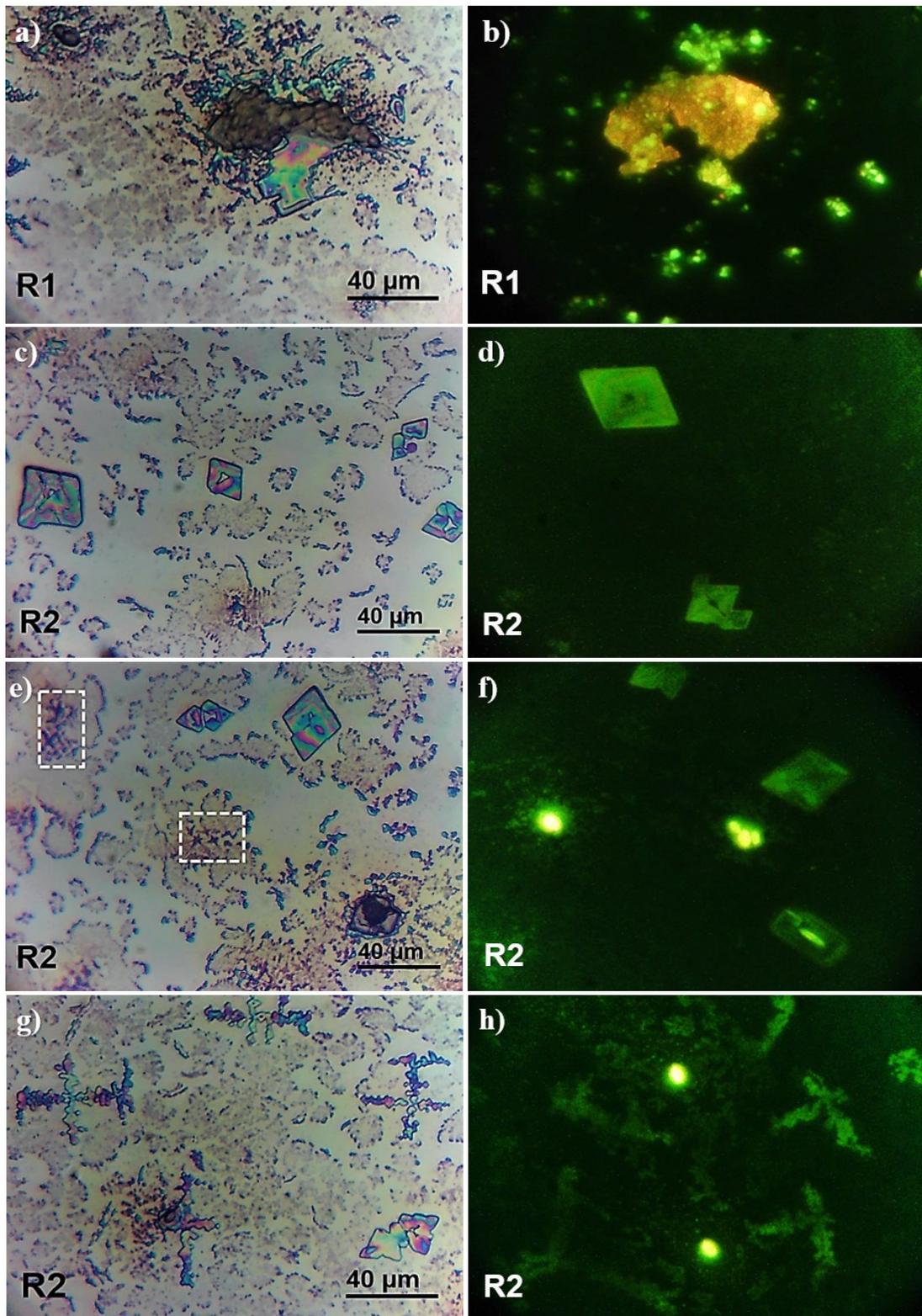
Figura 41 – Imagem de microscopia óptica com identificação de diferentes regiões na amostra das estruturas SA baseadas em C-dots e formadas a temperatura de  $8^\circ\text{C}$ .



Fonte: O autor, 2023.

Observa-se a formação de múltiplos agregados por todo o filme formado na auto-organização induzida por evaporação em  $8^\circ\text{C}$ . Alguns desses agregados, na região R1, são bastante densos e de forte emissão fluorescente, como mostra a Figura 42 a) - b). Além desses, notam-se agregados com as bordas de seus domínios suavemente ramificadas e que exibem fraca fluorescência, os quais se estendem pelas regiões R1 e R2, como exibe a Figura 42 a) - h). Por se tratar de uma auto-organização em regime de evaporação não homogênea, a formação de agregados ocorre à medida em que os núcleos de vapor se encontram, como discutido por Rabani *et al.* (2003).

Figura 42 – Estruturas auto-organizadas baseadas em C-dots formadas pela evaporação a temperatura de 8 °C.



Imagens de microscopia óptica em (a), (c), (e), (g) das estruturas SA formadas. Os contornos tracejados de branco em (e) destacam pequenos padrões em cruz. Imagens de microscopia de fluorescência em (b), (d), (f), (h) das estruturas SA formadas. Fonte: O autor, 2023.

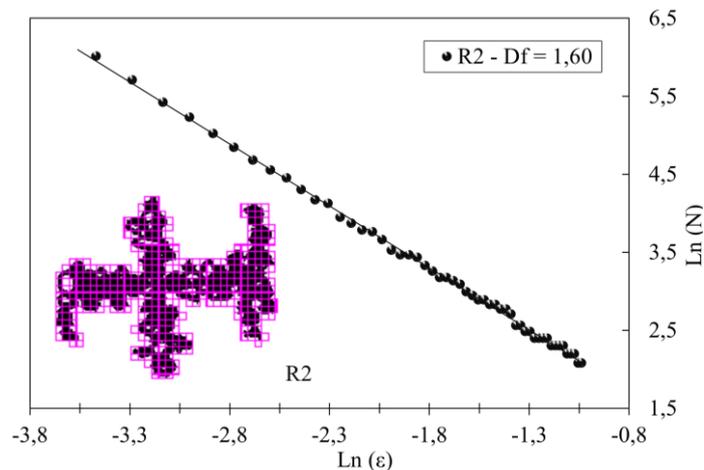
Na região R2 ocorreu a formação de estruturas losangulares, como mostra a Figura 42 c) - e), bem como a formação de fractais do tipo cruz-dendrítico (Figura 42 g)). As estruturas losangulares e esses fractais do tipo cruz-dendrítico emitem fluorescência, como é possível verificar na Figura 42 d) - f) - h), respectivamente.

Em alguns dos agregados que apresentam as bordas de seus domínios suavemente ramificadas, é possível identificar pequenos padrões do tipo cruz, bem menores do que aqueles do tipo cruz-dendrítico, como mostram os contornos tracejados em branco na Figura 42 e).

Algumas estruturas que se assemelham a manchas escuras na microscopia óptica, como mostra a Figura 42 e), se revelam fortemente fluorescentes, como observado nas imagens de microscopia de fluorescência (Figura 42 f) - h)).

As estruturas losangulares SA formadas são de tamanho de até  $\sim 38 \mu\text{m}$ . Os fractais do tipo cruz-dendrítico são de tamanho de até  $\sim 50 \mu\text{m}$  e, sua dimensão fractal estimada, resultou à  $D_f = 1,60$ , conforme exhibe a Figura 43. A imagem escolhida para o cálculo está representada no interior do gráfico.

Figura 43 – Representação gráfica por linearização logarítmica das dimensões de fractais presentes nas estruturas SA formadas pela evaporação a temperatura de  $8^\circ\text{C}$ .



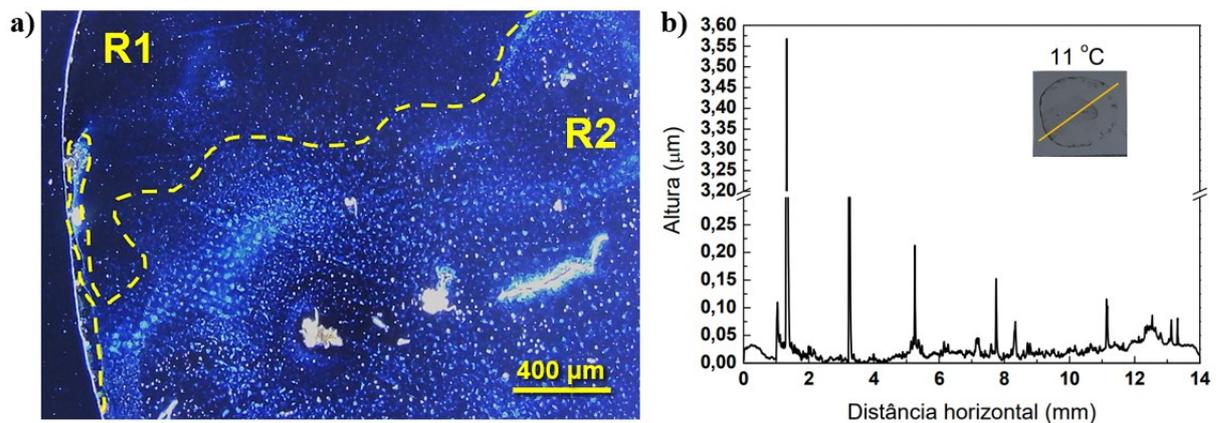
Fonte: O autor, 2023.

#### 5.5.4 Efeitos da temperatura de secagem de 11 °C

Na Figura 44 observa-se a distribuição geral das estruturas ao longo do substrato e, de modo similar a amostra de 8° C, consistiu em duas regiões com a presença de um filme fino formado e com inexpressivos efeito “anel de café” e fluxo de Marangoni, condicionados pelas relações estabelecidas entre a temperatura do substrato ( $T_s$ ) e temperatura de orvalho ( $T_{orvalho}$ ).

Nota-se de acordo com os dados da perfilometria, exibidos na Figura 44 b), que as estruturas da região mais central apresentam uma maior uniformidade, em contraste com as bordas, onde uma delas apresenta estruturas com altura de  $\sim 0,5 \mu\text{m}$ , enquanto em outra região da borda há estruturas com altura de  $\sim 3,55 \mu\text{m}$ .

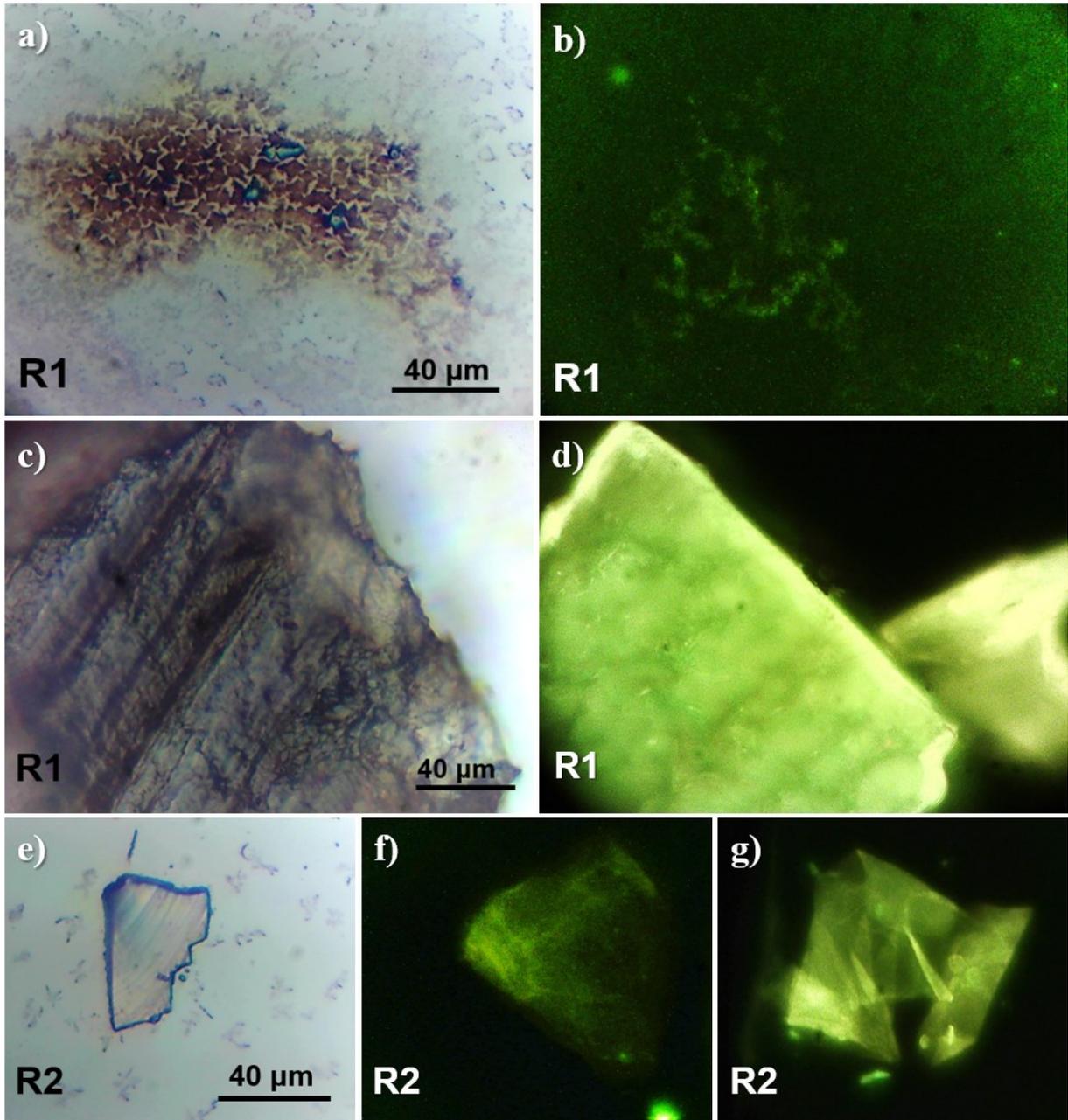
Figura 44 – Imagem de microscopia óptica com identificação de diferentes regiões na amostra das estruturas SA baseadas em C-dots e formadas a temperatura de 11°C.



Fonte: O autor, 2023.

As características morfológicas e propriedades ópticas das estruturas formadas sob temperatura de 11° C são expressas na Figura 45. Nota-se padrões que remetem ao tipo cruz, porém mais espesso em sua região central, nos agregados das estruturas SA presentes no filme fino descontínuo da região R1 (Figura 45 a)).

Figura 45 – Estruturas auto-organizadas baseadas em C-dots formadas pela evaporação a temperatura de 11 °C.



Imagens de microscopia óptica em (a), (c), (e) das estruturas SA formadas. Imagens de microscopia de fluorescência em (b), (d), (f), (g) das estruturas SA formadas. Fonte: O autor, 2023.

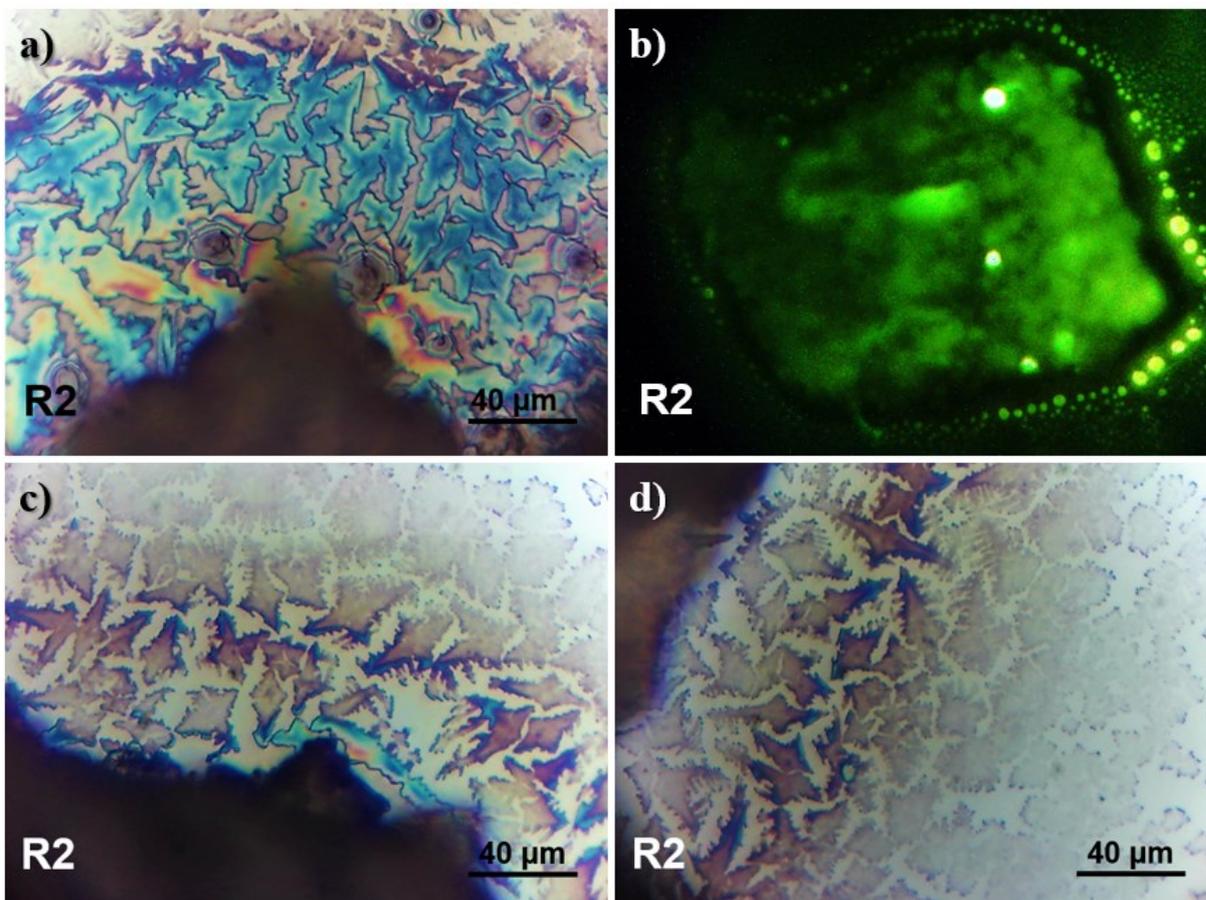
A emissão de fluorescência dos agregados presentes na região R1 é exibida na Figura 45 b). Essas estruturas resultam do processo de nucleação independente, conforme Rabani *et al.* (2003), no qual a frente de secagem empurra os C-dots para os limites dos sítios adjacentes.

Nas regiões R1 e R2, observa-se padrões que sugerem um formato do tipo folha. Essas estruturas se apresentam com bordas do domínio aproximadamente lisas, principalmente em tamanhos maiores, presentes em R1, como exhibe a Figura 45 c) - d). Uma vez que, no regime de evaporação não homogênea, a temperatura influencia diretamente no tempo característico de evaporação ( $\tau$ ) e no tempo característico de difusão das nanopartículas ( $\tau_D$ ), as estruturas SA resultantes dependem da razão  $\frac{\tau}{\tau_D}$ , manifestando uma competição entre o  $\tau$  e  $\tau_D$ . O parâmetro  $\tau_D$  é inversamente proporcional ao coeficiente de difusão. Quando a evaporação é seguida de um resfriamento dos domínios úmidos, são ocasionadas restrições dinâmicas e a agregação cessa quando os núcleos de vapor se encontram, o que impede o crescimento fluxonal, como reportado por Rabani *et al.* (2003). Neste cenário, as estruturas SA que apresentam domínios lisos ou aproximadamente lisos, é uma indicação de valores grandes da razão  $\frac{\tau}{\tau_D}$ , onde as bordas dos domínios podem se reorganizar antes que a evaporação do solvente os torne imóveis (tempo característico de evaporação ( $\tau$ ) maior), isto é, a evaporação é lenta em relação à difusão longitudinal das partículas ao longo do substrato, resultando nas bordas lisas dos agregados, conforme exibido na Figura 45 d) - g).

As estruturas que sugerem o tipo folha na região R2 apresentam características peculiares em seu entorno, como se observa na Figura 46. Essas estruturas, com tamanhos de até  $\sim 1$  mm, se apresentam de cor amarronzada na microscopia óptica, contudo, se revelam emissoras de fluorescência, Figura 46 b), e com forte emissão quando em tamanhos maiores, conforme exibido na Figura 45 d).

Estruturas circulares com diâmetros de tamanhos variados em até  $\sim 7$   $\mu\text{m}$ , contornadas por círculos concêntricos (Figura 46 a)), e fortemente luminescentes são encontradas ao redor de algumas estruturas do tipo folha de tamanhos maiores (Figura 46 b)). Ademais, nota-se que fractais do tipo cruz se estendem ao redor dessas estruturas e, à medida que se aproximam do filme, mais ao centro da amostra, sua morfologia se transmuta para ramificações que se tornam espessas em sua região central, com as bordas de seu domínio ramificadas reduzindo em tamanho, Figura 46 d). Ainda com base na razão  $\frac{\tau}{\tau_D}$ , domínios ramificados resultam de valores pequenos de  $\frac{\tau}{\tau_D}$  (Rabani *et al.*, 2003), onde as bordas do domínio são efetivamente resfriadas à medida que são formadas. Deste modo, interpreta-se que os fractais foram se formando à medida que a razão  $\frac{\tau}{\tau_D}$  assumiu valores menores no decorrer da evaporação do solvente.

Figura 46 – Estruturas auto-organizadas baseadas em C-dots formadas pela evaporação a temperatura de 11 °C – padrão do tipo folha e fractais do tipo cruz.

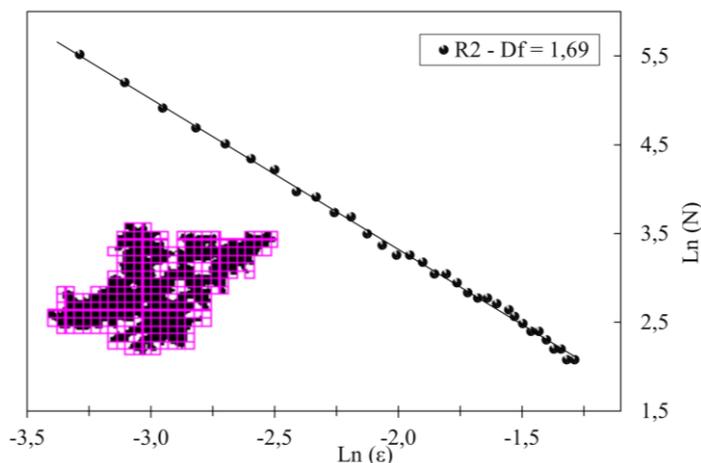


Imagens de microscopia óptica em (a), (c), (d) das estruturas SA formadas. Imagens de microscopia de fluorescência em (b) da estrutura SA formada. Fonte: O autor, 2023.

Os fractais do tipo cruz possuem tamanho médio de até  $\sim 60 \mu\text{m}$  e a estimativa de sua dimensão fractal é de 1,69. A Figura 47 retrata essa estimativa, com a imagem escolhida para o cálculo representada no interior do gráfico.

Acredita-se que as estruturas maiores que se assemelham a folhas, bem como as estruturas circulares que aparentam se tratar de regiões mais concentradas de C-dots, estejam induzindo ao *quenching* da PL nos fractais do tipo cruz presentes ao seu redor.

Figura 47 – Representação gráfica por linearização logarítmica das dimensões de fractais presentes nas estruturas SA formadas pela evaporação a temperatura de 11 °C.



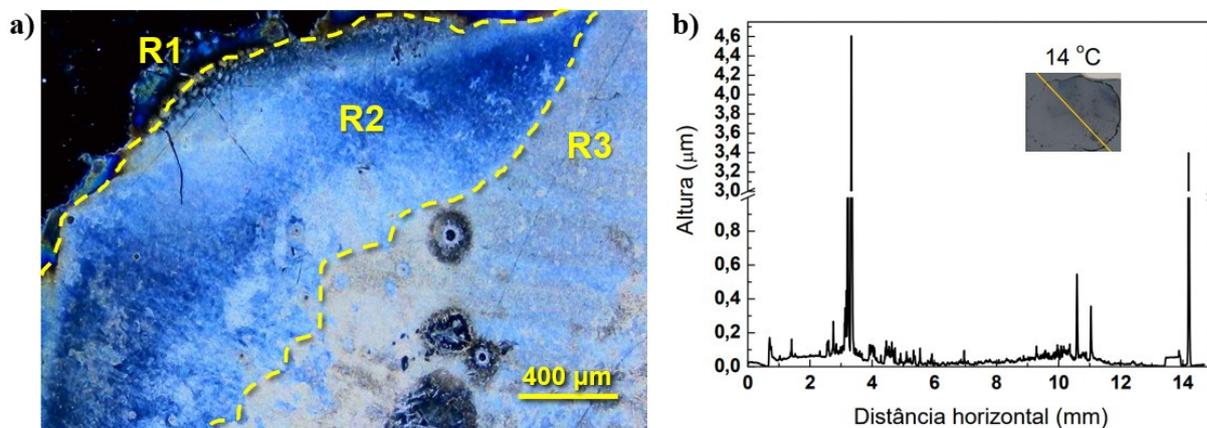
Fonte: O autor, 2023.

### 5.5.5 Efeitos da temperatura de secagem de 14 °C

A Figura 48 mostra as três regiões no substrato da amostra de acordo com a distribuição e densidade das estruturas SA formadas em temperatura de 14 °C. A região R2 se apresentou como região de maior densidade. A gota sobre o substrato secou de modo assimétrico. Como é identificado que o efeito “anel de café” se mantém pouco expressivo, assim como o fluxo de Marangoni, para essa temperatura em estudo, os processos difusivos predominaram na auto-organização.

Uma das regiões de borda se caracteriza com maior concentração de aglomerados do que as outras, apresentando altura de  $\sim 3,4 \mu\text{m}$ , como ilustra o gráfico de perfil topográfico na Figura 48 b). Estruturas de maior altura em  $\sim 4,6 \mu\text{m}$ , são identificadas em algumas partes da região R2. As região mais central (R3), por outro lado, apresenta estruturas com alturas em  $\sim 0,15 \mu\text{m}$ , conferindo melhor uniformidade para esta região.

Figura 48 – Imagem de microscopia óptica com identificação de diferentes regiões na amostra das estruturas SA baseadas em C-dots e formadas a temperatura de 14°C.



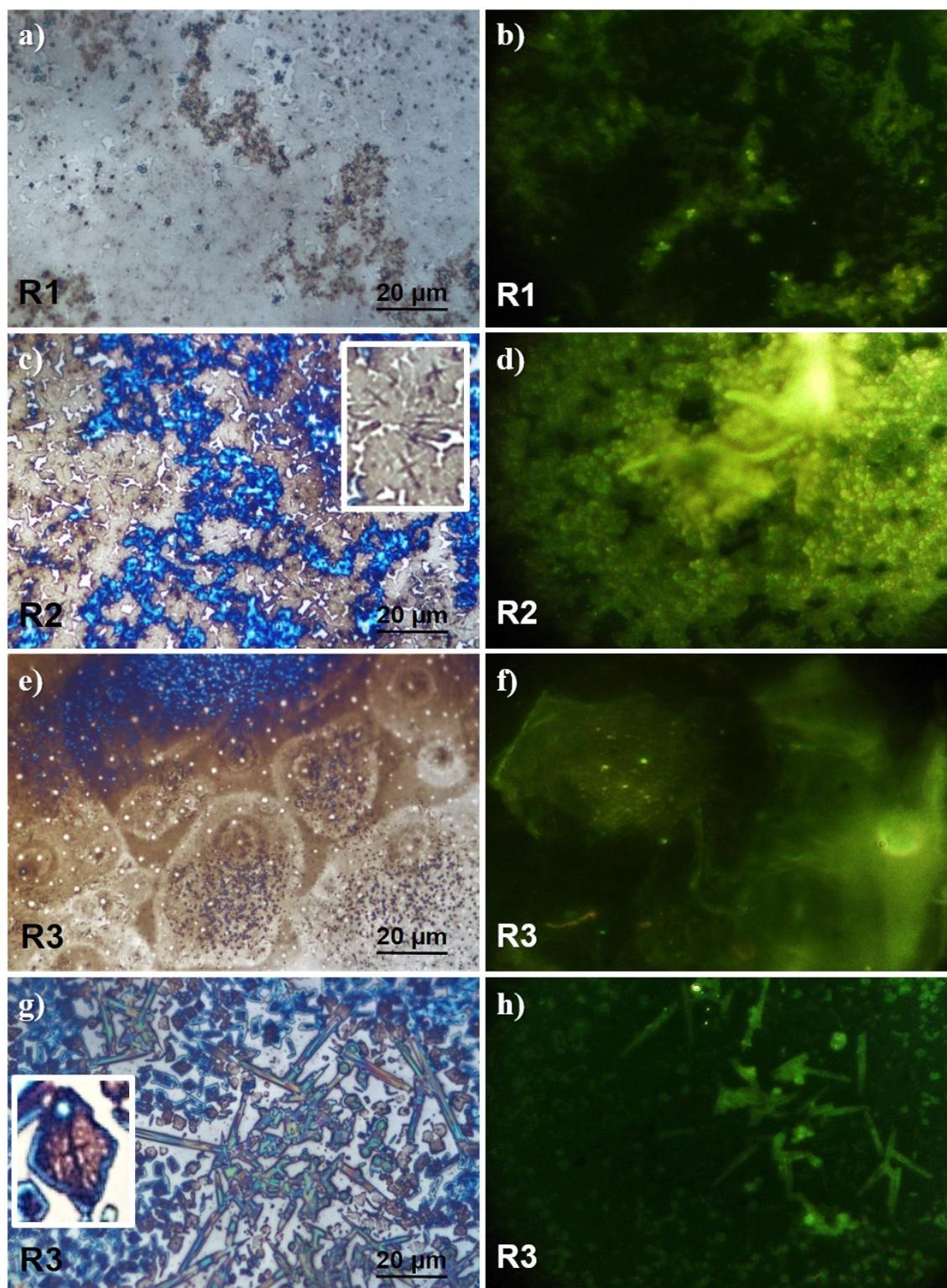
Fonte: O autor, 2023.

De acordo com a curva de perfilometria (Figura 48 b)) e com as análises de microscopia óptica retratadas na Figura 49, predominou-se na temperatura de 14 °C a formação de um filme de espessura variável de até  $\sim 0,08 \mu\text{m}$ , com a presença de bastões na região mais central (em R3). O filme presente na região R1 é descontínuo e se mostra de cor amarronzada nas porções em que se torna mais denso na região (Figura 49 a)). Nessas regiões em que o filme é mais denso, há emissão de fluorescência, como mostra a Figura 49 b). Na região R2 o filme se torna ainda mais denso do que na região R1 e possui pequenas estruturas em padrão de cruz, porém não identificáveis como fractais, conforme exhibe a Figura 49 c), com a ampliação do formato na inserção.

Os agregados de pequenas estruturas na região R2 são emissores de forte fluorescência, como mostra a Figura 49 d). Essa morfologia dos agregados na região R2 ocorre quando as bordas dos domínios permanecem fluxonais após a evaporação não homogênea, onde os agregados se quebram à medida que a difusão concentra a densidade dos C-dots, promovendo domínios distintos, conforme discutido por Rabani *et al.* (2003).

Identifica-se na região R3 a existência de círculos concêntricos que se assemelham aos anéis de Liesegang, como exibido na Figura 48 e na Figura 49 e). Diferentemente dos formatos em anéis discutidos até o momento, esses anéis da região R3 não possuem estruturas centrais como microesferas ou agregados, e o filme ao seu redor possui forte emissão de fluorescência.

Figura 49 – Estruturas auto-organizadas baseadas em C-dots formadas pela evaporação a temperatura de 14 °C.



Imagens de microscopia óptica em (a), (c), (e), (g) das estruturas SA formadas. Os contornos em branco nas inserções em (c) e (g) destacam pequenos padrões em cruz. Imagens de microscopia de fluorescência em (b), (d), (f), (h) das estruturas SA formadas. Fonte: O autor, 2023.

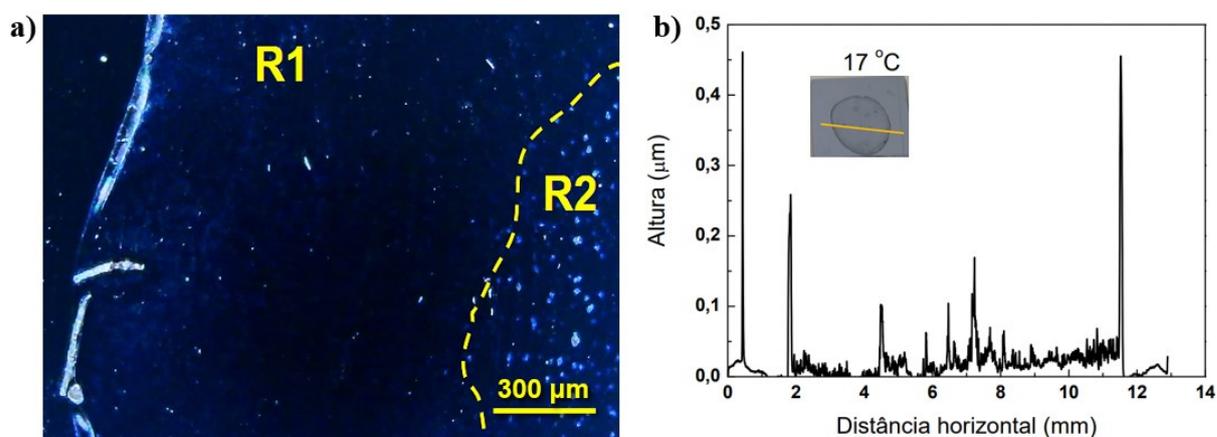
As pequenas estruturas na região R3 encontram-se bastante próximas umas às outras, compondo uma espécie de sub-filme fluorescente (Figura 49 h)). Essas pequenas estruturas em R3, reminiscentes das estruturas losangulares formadas em 8 °C, também revelam, assim como em R2, um padrão em cruz em sua região central, conforme mostra a inserção com a sua ampliação na Figura 49 g). Logo, nota-se que a principal diferença entre essas estruturas nas regiões R2 e R3 está nas bordas de seus domínios, em R2 são mais fluxonais, enquanto em R3 são similares as estruturas losangulares, com as bordas dos domínios aproximadamente mais lisas. As morfologias nas bordas dos domínios são atribuídas aos efeitos da razão  $\frac{\tau}{\tau_D}$  influenciada pela temperatura, característica da evaporação não homogênea. Destaca-se que, como em R2 os domínios permanecem fluxonais após a evaporação, é esperado essa forma que suas estruturas apresentam nas bordas. As estruturas de aspecto losangular em R3 são de tamanhos de  $\sim 8 \mu\text{m}$ . Os bastões presentes na região R3 são exibidos na Figura 49 g). Esses bastões emitem fluorescência, como mostrado na Figura 49 h), e possuem tamanho de  $\sim 35 \mu\text{m}$ .

### **5.5.6 Efeitos da temperatura de secagem em 17 °C**

Observa-se na imagem macro de microscopia óptica (Figura 50) a predominância de um filme na região R1 e uma distribuição um pouco mais densa em R2. Nos limites da borda há uma concentração de C-dots que se configura como uma linha de contorno. No entanto, o efeito “anel de café” se revela tênue.

A secagem da gota ocorreu de modo predominantemente simétrico e, conforme o gráfico da perfilometria (Figura 50 b)), observa-se que a distribuição das estruturas se apresenta mais uniforme sobre o substrato, revelando uma aglomeração de C-dots que se apresenta mais alta com  $\sim 0,46 \mu\text{m}$  nos limites (perímetro) da borda e estruturas que apresentam alturas mais baixas de  $\sim 0,02$  a  $0,17 \mu\text{m}$  na região central.

Figura 50 – Imagem de microscopia óptica com identificação de diferentes regiões na amostra das estruturas SA baseadas em C-dots e formadas a temperatura de 17°C.



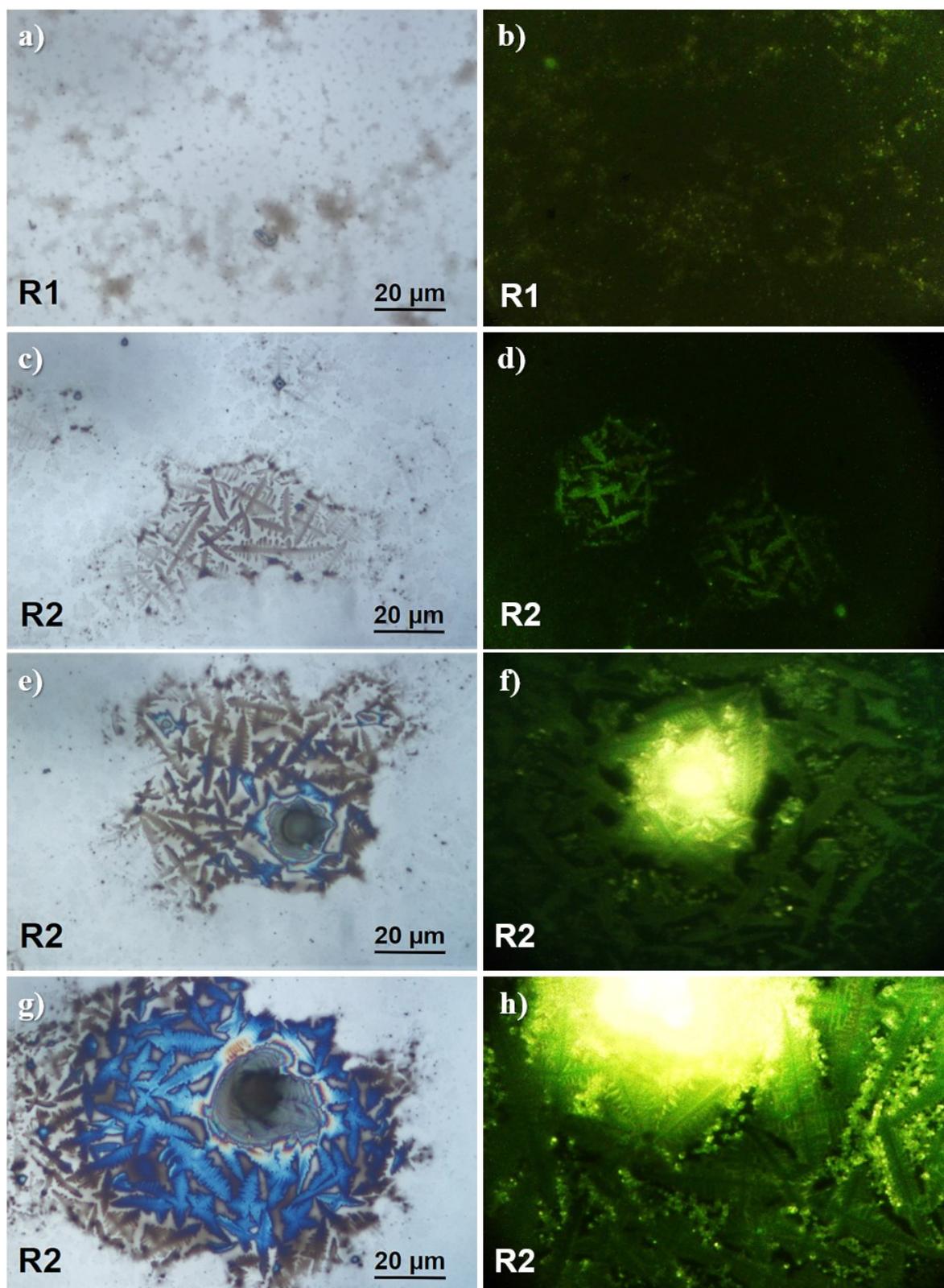
Fonte: O autor, 2023.

O filme disposto em R1 se apresenta descontínuo e com as suas porções de maior densidade em coloração amarronzada, conforme se observa na Figura 51 a). Esse filme revela emissão de fluorescência em suas porções mais densas, isto é, as quais possuem maior concentração de C-dots, como mostra a Figura 51 b).

Nas transições entre as regiões R1 e R2 são identificados aglomerados fractais em padrão de cruz formando uma estrutura semelhante a uma grade, como exibe a Figura 51 c). Estruturas SA nesse formato são verificadas no trabalho de Paria *et al.* (2014). Algumas dessas estruturas em grades são de menor densidade, e outras configuram-se mais densas. Uma vez que, na evaporação não homogênea, a existência de uma frente de secagem móvel, recuando em direção ao centro do domínio da estrutura em formação, resulta na formação fractal (Rabani *et al.*, 2003), interpreta-se que esses aglomerados de fractais mais densos compõem as regiões de encontro dos núcleos de vapor para valores pequenos de  $\frac{\tau}{\tau_D}$ , isto é, o tempo característico de evaporação ( $\tau$ ) foi menor (evaporação mais rápida) que o tempo característico de difusão ( $\tau_D$ ) nesta região. O que promove o resfriamento das bordas do domínio à medida que são formadas, resultando nas redes ramificadas, como exibe a Figura 51 c).

Estruturas SA distribuídas ao redor de regiões aproximadamente circulares, com alta concentração dos C-dots fotoluminescentes, são identificadas na região R2. Essas regiões de concentração de C-dots se apresentam de cor amarronzada nas imagens de microscopia óptica, como mostra a Figura 51 e) - g), contudo, revelam-se emissoras de forte fluorescência (Figura 51 f) - h)).

Figura 51 – Estruturas auto-organizadas baseadas em C-dots formadas pela evaporação a temperatura de 17 °C.



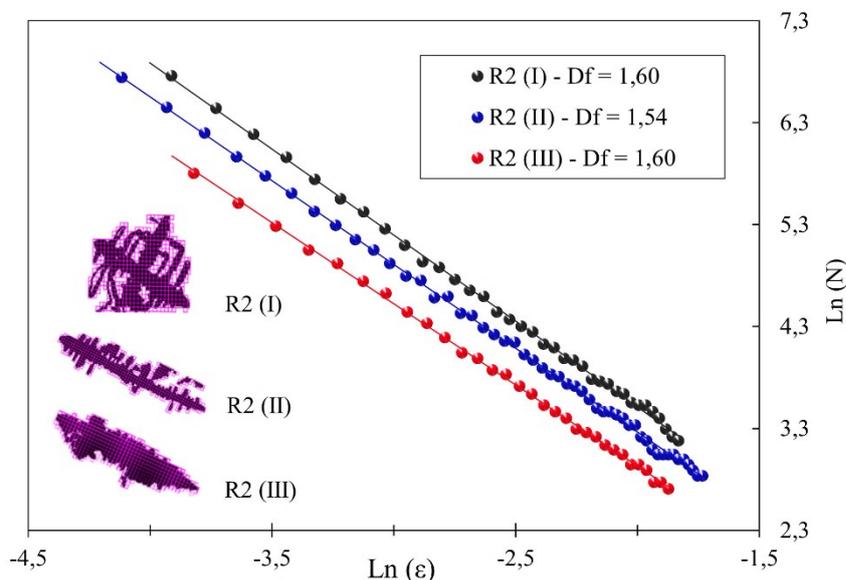
Imagens de microscopia óptica em (a), (c), (e), (g) das estruturas SA formadas. Imagens de microscopia de fluorescência em (b), (d), (f), (h) das estruturas SA formadas. Fonte: O autor, 2023.

As estruturas SA no em torno das regiões de concentração de C-dots, apresentam formatos em cruz com o padrão caracterizado como estrela, no trabalho de Paria *et al.* (2014). Esse padrão estrela, como mostrado na Figura 51 e) - g), apresenta ramos espessos que se estendem principalmente em quatro direções como estrelas e com crescimento desigual dos ramos. Nota-se que um ramo cresce mais espesso do que o outros três ramos, ocorrendo uma ramificação lateral menor do que o ramo principal mais longo (Paria *et al.*,2014).

Ressalta-se que o fenômeno *quenching* da PL é observado nas estruturas SA em padrão estrela (Figura 51 f) - h)). Isso ocorre devido ao transporte de portadores de carga fotogerados nessas estruturas para a superfície do filme ao seu redor. Por conseguinte, ocorrem emissões fotoluminescentes em seu entorno. Acredita-se que a temperatura de evaporação em 17 °C, com consequentes valores pequenos de  $\frac{\tau}{\tau_D}$ , bem como o regime não fluxonal da região após a evaporação, tenha promovido um maior acoplamento entre os Cdots, o que facilitou o transporte de portadores de carga, induzindo ao *quenching*.

As estruturas SA em padrão similar a grade possuem tamanhos de até ~ 12  $\mu\text{m}$  e sua dimensão fractal foi estimada em  $D_f = 1,60$ , como mostra a Figura 52 em R2 (I). As estruturas de dimensões representativas do padrão de agregação do tipo cruz e estrela, uma vez que seus tamanhos são variados, foram selecionadas para estimar as dimensões fractais, revelando  $D_f = 1,54$  com tamanho de ~ 30  $\mu\text{m}$  e  $D_f = 1,60$  com tamanho de ~ 22  $\mu\text{m}$ , para R2 (II) e R2 (III), respectivamente, como ilustra a Figura 52. As imagens selecionadas para o cálculo estão representadas no interior do gráfico.

Figura 52 – Representação gráfica por linearização logarítmica das dimensões de fractais presentes nas estruturas SA formadas pela evaporação a temperatura de 17 °C.



Fonte: O autor, 2023.

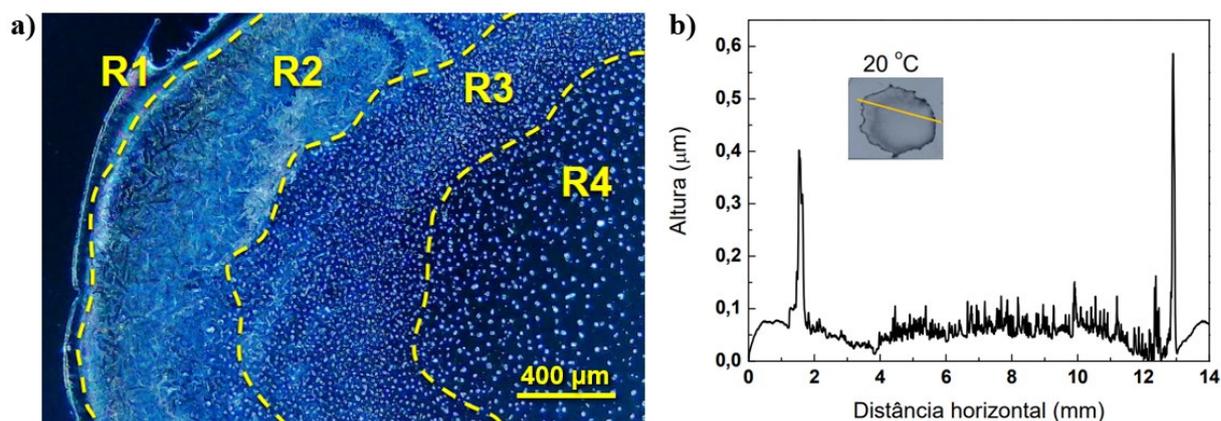
### 5.5.7 Efeitos da temperatura de secagem de 20 °C

A Figura 53 exibe as quatro regiões identificadas para a distribuição geral das estruturas SA no substrato da amostra, de acordo com a morfologia e os padrões resultantes. O efeito “anel de café” é bem destacado e a região R2 apresenta maior densidade, logo, o fluxo convectivo induzido por efeito capilar se manifestou com maior intensidade nessa temperatura. Nota-se mais claramente aqui, a competição existente entre o fluxo capilar e o fluxo de Marangoni para a indução da convecção (fluxo convectivo). Uma vez que, com o acréscimo da temperatura, a evaporação é mais rápida (menor tempo de secagem  $t_f$ ) e a tensão superficial diminui, o que influencia a valores de número térmico de Marangoni  $Ma$  reduzidos, enquanto favorece o fluxo capilar que se torna mais intenso para compensar o líquido evaporado nas bordas da gota.

A secagem da gota ocorreu de forma predominantemente simétrica, como também observado no gráfico de perfilometria (Figura 53b)). As regiões de borda apresentam aglomerados que se concentraram exibindo alturas de  $\sim 0,4$  a  $0,58 \mu\text{m}$ , enquanto as estruturas nas regiões mais centrais possuem alturas de  $\sim 0,12 \mu\text{m}$ , conferindo características de uniformidade no que tange à altura e a distribuição das estruturas pelo substrato. É possível

observar a imagem da amostra sobre o substrato na inserção no gráfico, destacando o segmento analisado pelo perfilômetro na linha em amarelo.

Figura 53 – Imagem de microscopia óptica com identificação de diferentes regiões na amostra das estruturas SA baseadas em C-dots e formadas a temperatura de 20°C.



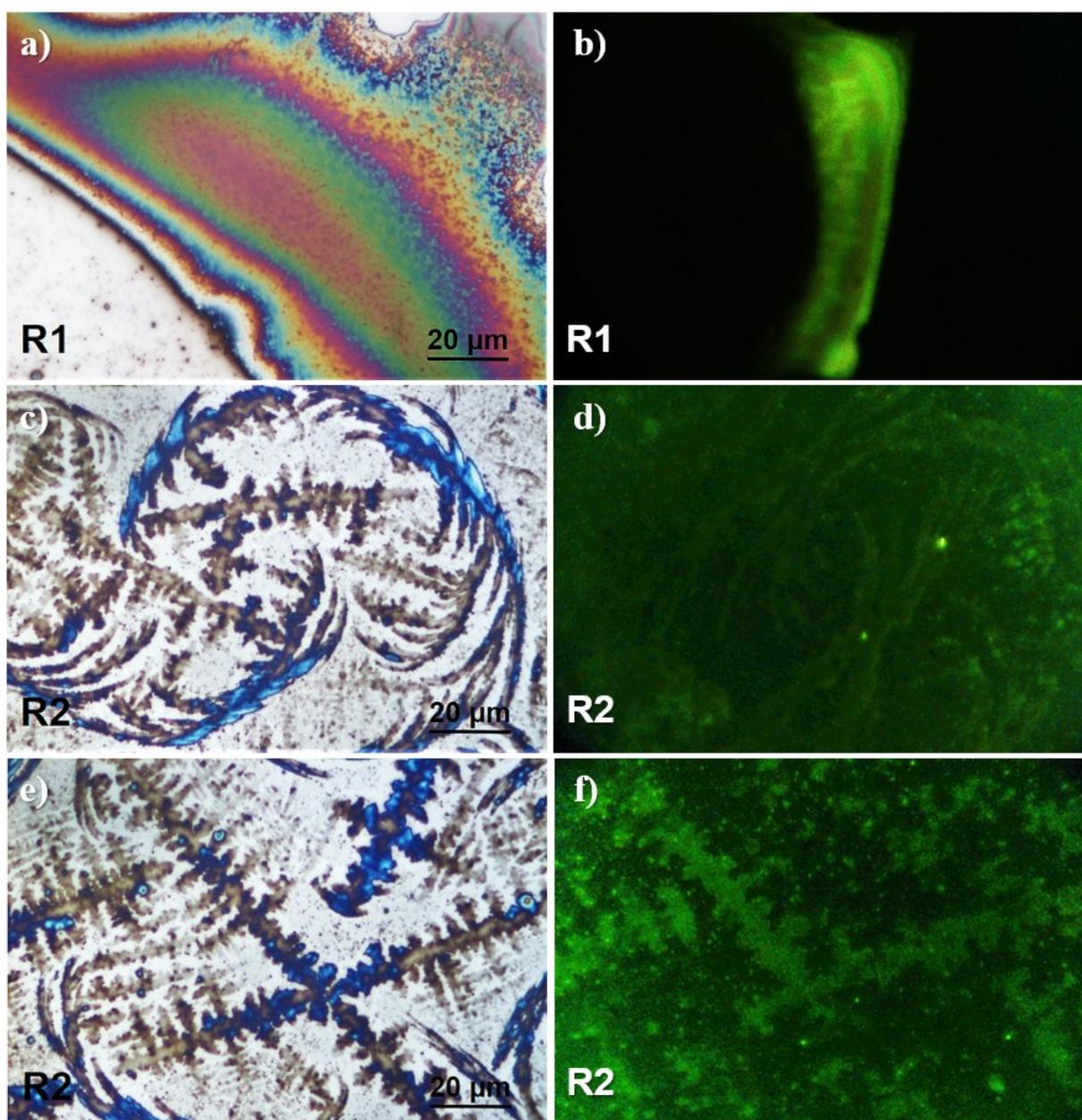
Fonte: O autor, 2023.

A região da borda se configurou como uma camada de forte fotoluminescência, como mostra a Figura 54 a) - b). Na região R2 são identificadas estruturas fractais ramificadas e curvilíneas, as quais sugerem um padrão fractal do tipo rio angular, baseada na classificação proposta por Donadio *et al.* (2021), conforme exibe a Figura 54 c). Ressalta-se que esse padrão é remanescente das estruturas SA obtidas por evaporação a 2° C, no entanto, em 20 °C seus tamanhos são maiores, de  $\sim 78 \mu\text{m}$ , enquanto aqueles formados a 2° C possuem tamanhos de  $\sim 35 \mu\text{m}$ . Logo, o aumento da temperatura e consequente aumento do coeficiente de difusão, contribuíram para o aumento do tamanho dos fractais resultantes. Essas estruturas em padrão fractal do tipo rio angular revelaram fraca emissão fluorescente, como mostra a Figura 54 d), o que pode ser atribuído ao *quenching* da PL, devido ao transporte de portadores de carga fotogerados nessas estruturas para a superfície do filme fino ao seu entorno.

Além disso, na região R2 são encontradas estruturas fractais ramificadas em padrão do tipo rio treliça, nos quais os ramos secundários formam ângulos retos com o ramo principal, como exibe a Figura 54 e). Alguns desses fractais ainda exibem um formato de cruz. Esses fractais com padrões do tipo treliça e em cruz exibiram forte fluorescência, como destacado na Figura 54 f).

Na região R3 são observadas estruturas ramificadas que exibem um padrão fractal do tipo rio anular, presentes em um filme fino da região, como mostra a Figura 55. Essas estruturas do tipo rio anular revelaram fraca emissão fotoluminescente, no entanto, algumas outras estruturas ramificadas e o filme presente ao seu redor, ambos fotoluminescentes, como mostra a Figura 55 b), possivelmente contribuem para esse *quenching* da PL.

Figura 54 – Estruturas auto-organizadas baseadas em C-dots formadas pela evaporação a 20 °C – Região da borda e fractais.

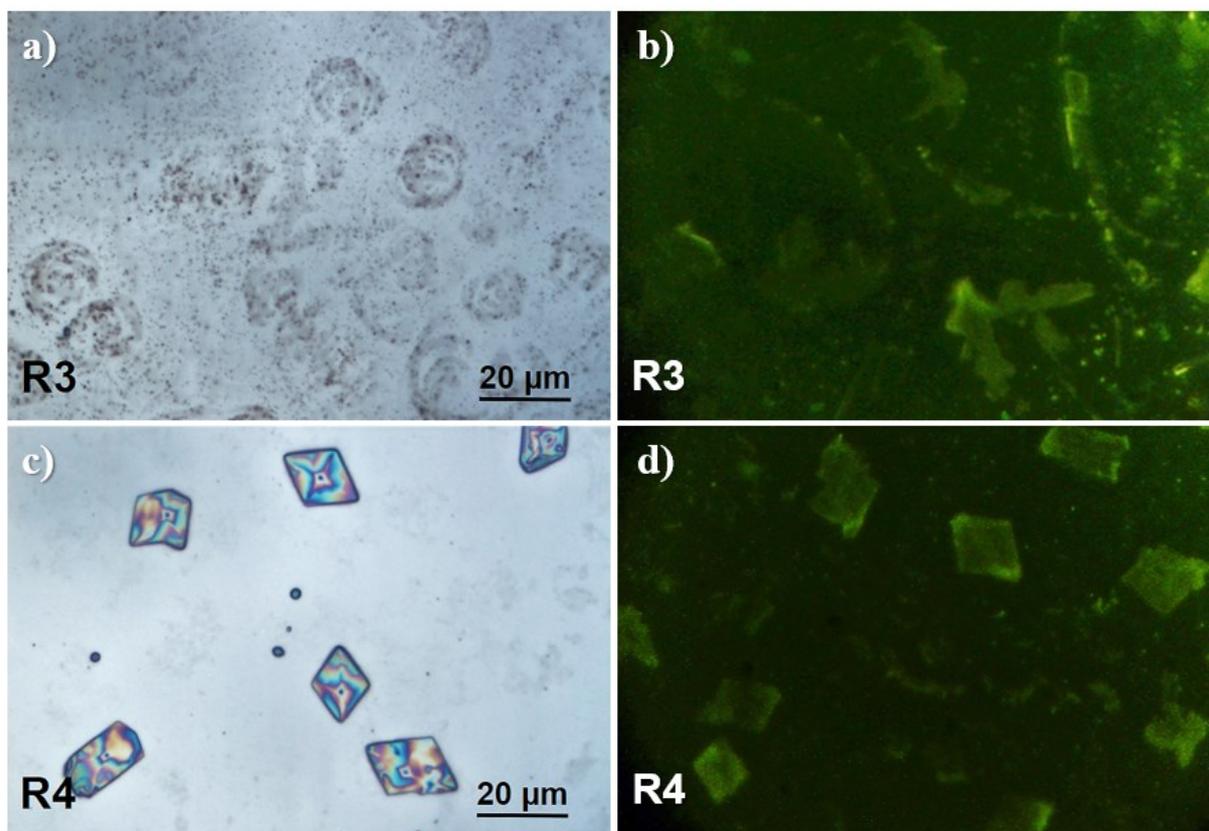


Imagens de microscopia óptica em (a), (c), (e) das estruturas SA formadas. Imagens de microscopia de fluorescência em (b), (d), (f) das estruturas SA formadas. Fonte: O autor, 2023.

É válido salientar que essas estruturas SA formadas em padrão do tipo rio, são o resultado da rápida evaporação na linha de contato bifásica líquido-vapor, iniciando a nucleação nas bordas das estruturas e formando ramos semelhantes a rios perpendiculares à linha de contato, como abordado na literatura por Alipour *et.al* (2022).

Estruturas losangulares fotoluminescentes com tamanho de  $\sim 19 \mu\text{m}$  são encontradas na região central R4 (Figura 55 c) - d)). Assim como na amostra da auto-organização induzida por evaporação a  $8^\circ\text{C}$ , essas estruturas losangulares foram formadas na região mais central da amostra. Contudo, essas estruturas diferem em tamanho quando comparadas àquelas resultantes da evaporação a  $8^\circ\text{C}$ , as quais possuem tamanhos de até  $\sim 38 \mu\text{m}$ . Portanto, para essas estruturas de domínios lisos no formato losangular, o aumento da temperatura, aparentemente, não contribuiu para o aumento de seus tamanhos.

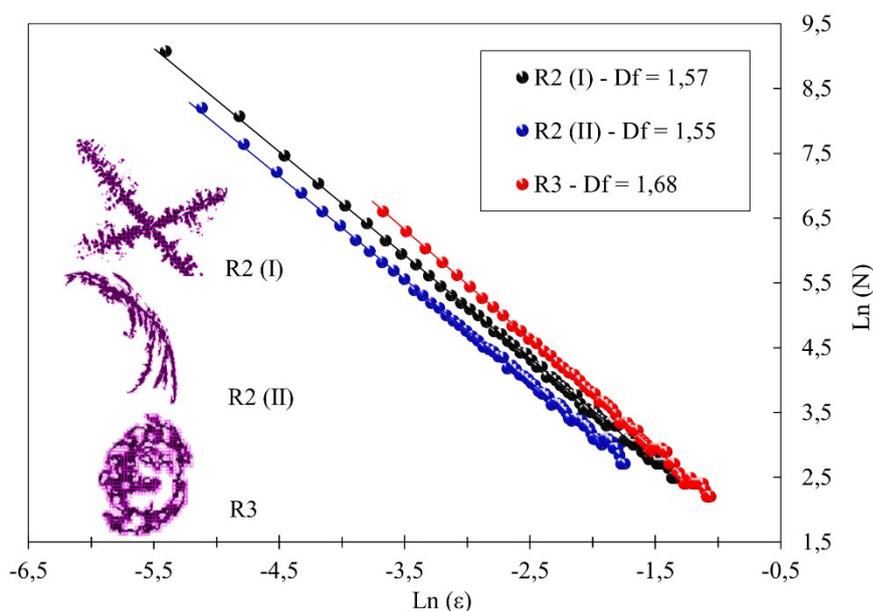
Figura 55 – Estruturas auto-organizadas baseadas em C-dots formadas pela evaporação a  $20^\circ\text{C}$  – Fractais e estruturas losangulares.



Imagens de microscopia óptica em (a) e (c) das estruturas SA formadas. Imagens de microscopia de fluorescência em (b) e (d) das estruturas SA formadas. Fonte: O autor, 2023.

As dimensões fractais para as estruturas SA formadas foram estimadas, conforme ilustra a Figura 56, resultando à:  $D_f = 1,57$  para a estrutura em padrão fractal do tipo rio angular em R2, com tamanhos de  $\sim 78 \mu\text{m}$ ;  $D_f = 1,55$  para a estrutura em padrão fractal do tipo rio treliça e em cruz, apresentando tamanhos de  $\sim 83 \mu\text{m}$ ;  $D_f = 1,68$  para o padrão do tipo rio anular em R3, com tamanhos de  $\sim 18 \mu\text{m}$ . As imagens selecionadas para o cálculo estão representadas no interior do gráfico na Figura 56.

Figura 56 – Representação gráfica por linearização logarítmica das dimensões fractais das estruturas SA formadas pela evaporação a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Fonte: O autor, 2023.

Após a discussão das características morfológicas e padrões de formação das estruturas SA obtidas sob as diferentes temperaturas selecionadas, bem como das suas características ópticas, elucidções quanto às medidas de espectroscopia de micro-PL dessas estruturas são realizados na sequência.

### 5.5.8 Espectroscopia de micro-PL das estruturas formadas a partir dos C-dots obtidos pela síntese S<sub>2</sub>

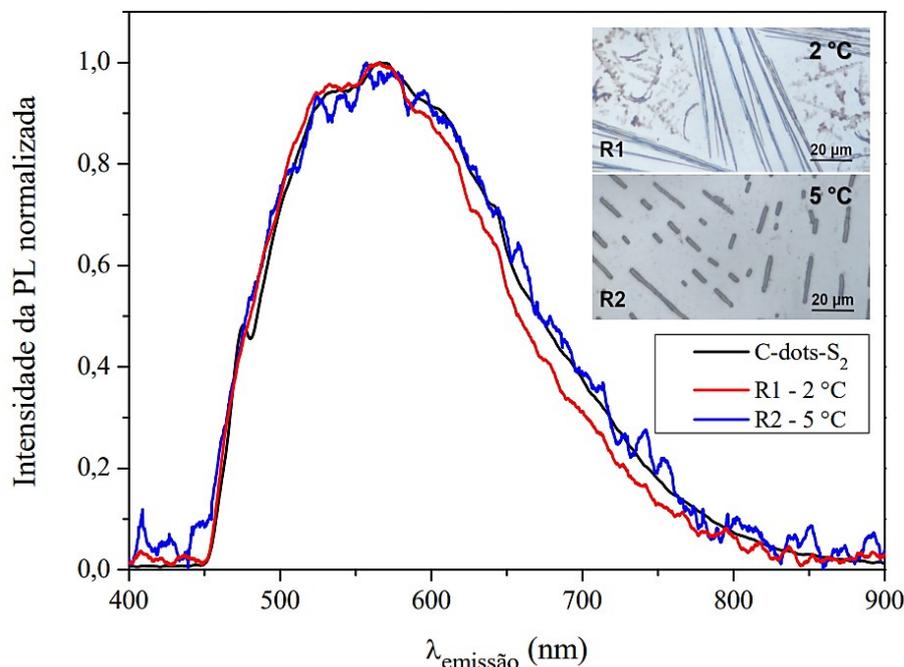
Com o objetivo de verificar a influência da formação da auto-organização na PL, foram realizadas medidas de micro-PL, a partir da incidência de um laser de comprimento de onda de 405 nm em regiões específicas da amostra. Como o feixe do laser é de  $\sim 500 \mu\text{m}$ , pode ocorrer a excitação e coleção simultânea de diversas estruturas, a depender do tamanho e da distribuição dessas estruturas. Nestes casos, a PL é uma soma da PL de estruturas individuais. Além disto, ressalta-se que, ao comprimento de onda de excitação utilizado nesses experimentos, nem todas as estruturas que exibiram emissão fluorescente na microscopia de fluorescência puderam ser investigadas. Portanto, as regiões que não emitiram PL nessas condições não são apresentadas nos espectros e nessa discussão.

É essencial destacar que a intensidade da PL é um resultado dependente de diversos parâmetros, incluindo a concentração de C-dots, a montagem do equipamento experimental e o comprimento de onda de excitação, portanto, a análise de micro-PL foi realizada a partir das curvas normalizadas. Desta forma, pode-se endereçar a atenção ao formato dos espectros, que é um resultado da recombinação entre elétrons e buracos através dos múltiplos estados dentro do *gap* HOMO-LUMO. Acredita-se que agregação de múltiplos C-dots possa modificar esses estados, resultando em espectros diferentes daqueles observados para os C-dots em solução.

A curva preta exibida na Figura 34 mostra que os C-dots em solução obtidos pela síntese S<sub>2</sub> emitem PL em toda a região do visível, com pico principal em  $\sim 571 \text{ nm}$ , quando excitados por um laser de 405 nm.

Observa-se que as estruturas da região R1 obtidas sob 2 °C, e da região R2 obtidas a 5 °C apresentam espectro de PL bastante similar ao emitido pelos C-dots em solução. Em ambos os casos, as estruturas SA são relativamente pequenas quando comparadas ao diâmetro do feixe do laser, conforme mostrado nas imagens inseridas na Figura 57, e estão sobre um filme de C-dots. Desta forma, é possível afirmar que a PL por elas emitida pode ser o resultado da soma da emissão das múltiplas estruturas e dos filmes.

Figura 57 – Espectro de micro-PL das estruturas SA baseadas em C-dots sob excitação de 405 nm e formadas sob 2 °C e 5 °C.

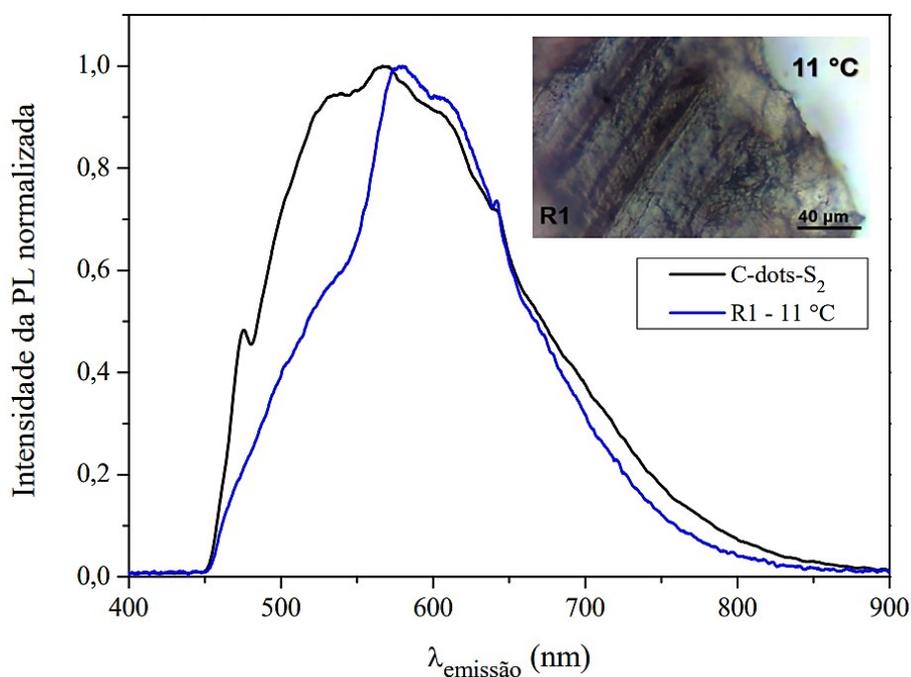


Fonte: O autor, 2023.

Por outro lado, a Figura 63 mostra a análise realizada em uma estrutura relativamente grande. Esta estrutura, cuja imagem de microscopia óptica está inserida na Figura 63, foi encontrada na região R1 da amostra obtida a 11 °C. Embora possuam larguras de banda similares, a PL emitida pela estrutura SA apresentou pico de intensidade com deslocamento para maiores comprimentos de onda, em 590 nm. É importante observar que ainda há uma contribuição para a PL entre 450 e 590 nm, porém as transições envolvendo níveis de energia mais baixos foram favorecidas pela agregação, sugerindo uma parcial passivação dos estados de superfície mais energéticos.

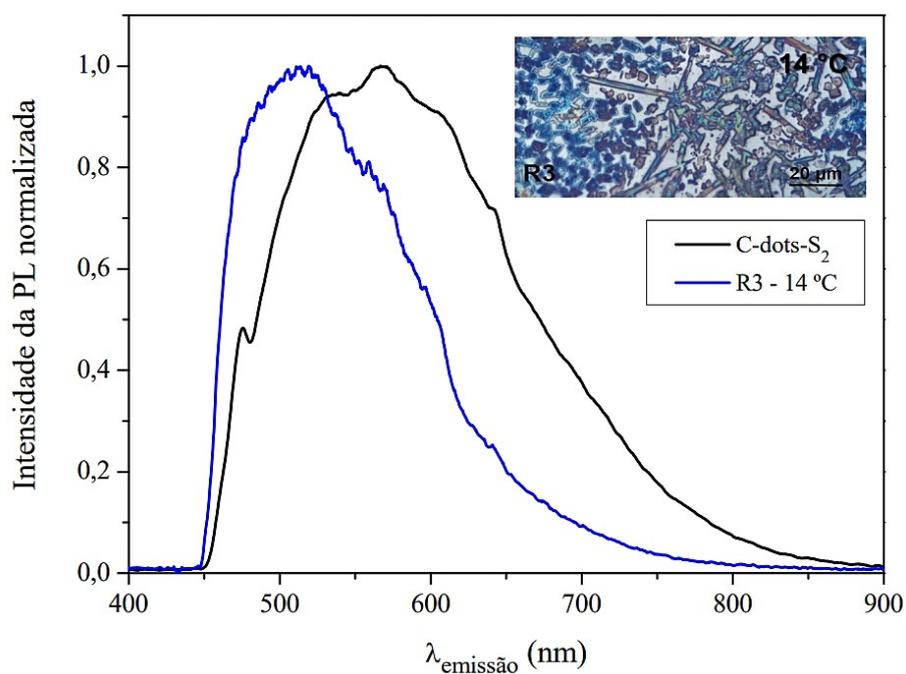
Observou-se também, o favorecimento de transições relacionadas aos estados mais energéticos, como ocorreu na região R3 da amostra obtida a 14°C, conforme mostra a Figura 64.

Figura 58 – Espectro de micro-PL da estrutura SA baseada em C-dots sob excitação de 405 nm e formadas sob 11 °C.



Fonte: O autor, 2023.

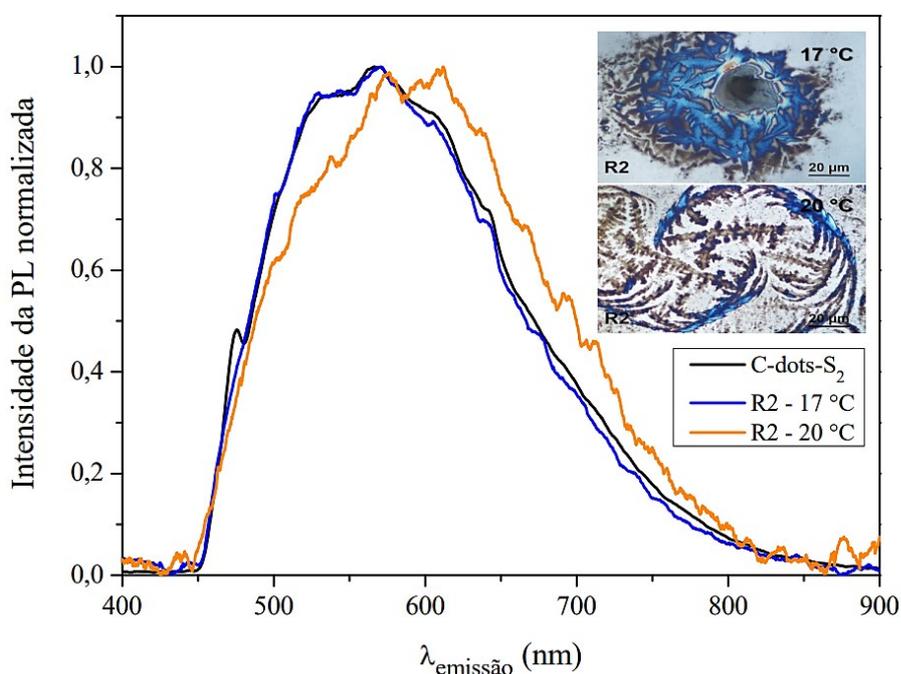
Figura 59 – Espectro de micro-PL das estruturas SA baseadas em C-dots sob excitação de 405 nm e formadas sob 14 °C.



Fonte: O autor, 2023.

Verifica-se que as estruturas das regiões R2 obtidas sob temperatura de 17 °C e de 20 °C, exibem emissão mais intensa da PL nos comprimentos de onda de 571 nm e 611 nm (Figura 60), respectivamente. Ou seja, as estruturas de R2 obtidas a 17 °C apresentam espectro de PL similar ao emitido pelos C-dots em solução, enquanto para as aquelas de R2 formadas sob 20 °C, a emissão mais intensa deslocou-se para comprimentos de onda muito próximos ao comprimento da banda principal dos C-dots.

Figura 60 – Espectro de micro-PL das estruturas SA baseadas em C-dots sob excitação de 405 nm e formadas sob 17 °C e 20 °C.



Fonte: O autor, 2023.

Uma vez que foram discutidas as características e variações na morfologia e nas propriedades ópticas observadas nas estruturas SA baseadas em C-dots, formadas sob diferentes temperaturas, na sequência considera-se, em conjunto, os resultados obtidos, visando compreender e compor um panorama do efeito da temperatura na formação dessas estruturas.

### 5.5.9 Considerações a respeito do efeito da temperatura e regimes de evaporação característicos na formação de estruturas SA baseadas em C-dots

Os resultados obtidos permitem compor um panorama dos efeitos da temperatura na formação de estruturas SA baseadas em C-dots para um volume fixo de 60  $\mu\text{L}$  de solução depositada. Infere-se que regimes distintos de secagem operam na auto-organização induzida por evaporação, sendo possível caracterizá-los. Processos difusivos acompanhados por convecção recirculante característica dos fluxos de Marangoni foram predominantes nas temperaturas mais baixas, ao passo que em temperaturas mais altas prevaleceu o fluxo convectivo longitudinalmente para a borda da gota, induzido pelo efeito capilar, o qual é impulsionado pela rápida evaporação.

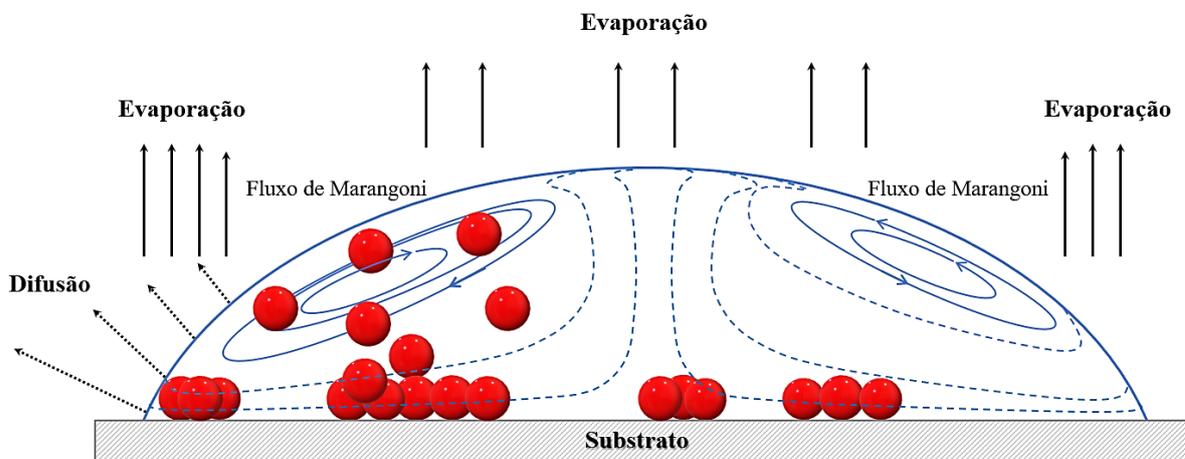
Embora as curvas do perfil topográfico dependam também do segmento (linha) escolhido no momento das medidas de perfilometria, os seus resultados corroboram as interpretações de que há regimes distintos de secagem que dependem da temperatura. Nas amostras obtidas em baixas temperaturas, as estruturas estão mais distribuídas na região central da amostra, o que é bem evidente na amostra submetida a temperatura de 5  $^{\circ}\text{C}$ , enquanto na amostra submetida a 2  $^{\circ}\text{C}$  a distribuição é mais assimétrica. Nas amostras obtidas em temperaturas um pouco mais altas quando comparadas a estas e próximas da temperatura ambiente em 20 $^{\circ}\text{C}$ , as estruturas mais altas estão mais distribuídas nas bordas da gota. Na amostra submetida a temperatura de 20  $^{\circ}\text{C}$ , existe um valor quase constante de altura no centro, em  $\sim 0,8 \mu\text{m}$ , indicando a presença de um sub-filme.

É possível compor três regimes distintos de secagem que foram caracterizados do seguinte modo: (I) Regime de baixa temperatura acompanhando de evaporação espacialmente não homogênea e com predomínio do fluxo de Marangoni; (II) Regime de temperatura intermediária próxima ao ponto de orvalho, com evaporação espacialmente não homogênea e predomínio de processos difusivos; (III) Regime de temperatura ambiente, com evaporação espacialmente não homogênea e predomínio do efeito “anel de café”. Cada um desses regimes é detalhado e ilustrado conforme se segue.

O regime (I) de baixa temperatura promoveu a auto-organização de estruturas com distribuição mais assimétrica pela substrato da amostra, induzida por uma evaporação espacialmente não homogênea e por processos difusivos. A convecção neste regime se manifesta por fluxos de Marangoni, representada pela relação expressa pelo número térmico de Marangoni,  $Ma \equiv -\beta\Delta T_0 t_f / \mu R$ , e potencializada pelo aumento da tensão superficial com a diminuição da temperatura, assim como pelo aumento do tempo de secagem da gota.

Os fluxos de Marangoni desempenharam papel crucial nessa auto-organização, configurando uma recirculação dos C-dots, em retorno da margem para o centro durante a evaporação. Essa recirculação é promovida pela variação de tensão superficial e considera o gradiente de concentração ao longo da superfície da gota, sendo induzida pela temperatura que se reduz de maneira não uniforme através do resfriamento evaporativo. A transição da recirculação do fluxo no sentido anti-horário para o sentido horário, em relação à altura da gota (eixo vertical) em função do tempo, ocorre à medida que o ângulo de contato diminui e, concomitantemente a sua diminuição, o gradiente de temperatura na superfície da gota é atenuado (Hu; Larson, 2005). Este regime foi identificado nas temperaturas de 2 °C e 5 °C. A Figura 61 ilustra o processo. Na auto-organização induzida por evaporação a 2 °C, quando nos casos de uma menor concentração de C-dots, como na solução aquosa resultante da síntese S<sub>2</sub>, houve uma maior mobilidade dos C-dots e a formação de domínios fluxonais, configurando estruturas ramificadas do tipo rio treliça-dendrítico e tipo rio angular nas regiões próximas à borda. Essas foram as regiões de fluxo recirculante e processos difusivos mais intensos durante o processo de evaporação a 2 °C. Sob a temperatura de 5 °C, a auto-organização a partir de C-dots resultou de modo predominante na formação de bastões de tamanhos variados. Essa formação em bastões é favorecida por serem mais fortes as interações vdW, como reportado por Bishop *et al.* (2009). É perceptível nas regiões de maior densidade em cobertura, que esses bastões se configuram em sentido fluxonal e nas direções das trajetórias de ocorrência dos fluxos recirculantes do solvente no decorrer de sua evaporação. Quando em concentração menor de C-dots na solução aquosa, cenário propiciado pelas soluções diluídas e pela solução obtida na síntese S<sub>2</sub>, a mobilidade dos C-dots é facilitada, permitindo a formação de domínios fluxonais que contribuem para agregações mais espessas e alongadas, formando de bastões a hastes.

Figura 61 – Representação esquemática dos mecanismos físicos predominantes do regime de secagem em baixa temperatura (Regime I).

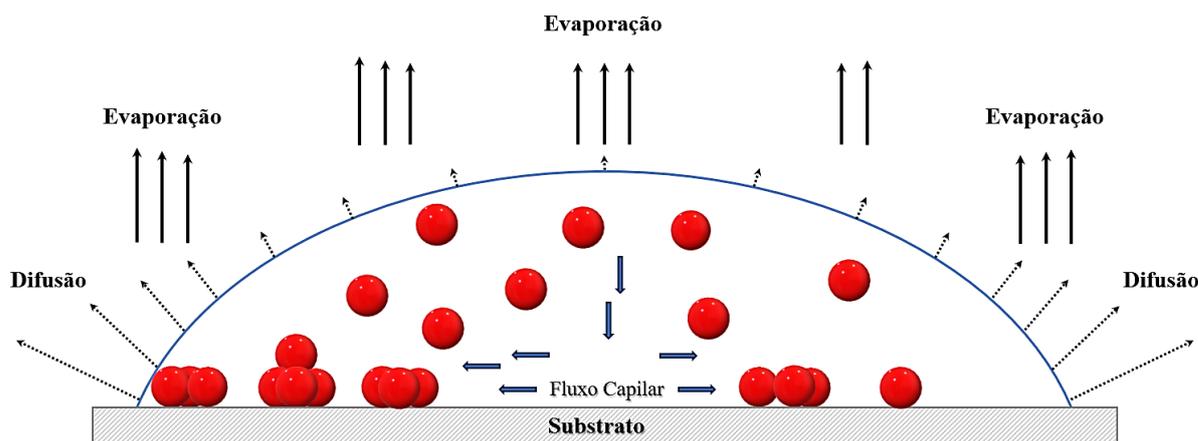


A evaporação é mais lenta e branda. Processos difusivos e os fluxos de Marangoni configuram a auto-organização. Fonte: O autor, 2023.

No regime (II), as temperaturas do substrato ( $T_S$ ) sob influência da umidade do ar, se aproximaram da temperatura de orvalho ( $T_{orvalho}$ ), propiciando condições como  $T_S \approx T_{orvalho}$  ou  $T_S < T_{orvalho}$ , que atenuam os fluxos convectivos e prevalecem os processos difusivos. Esses parâmetros orientam a auto-organização com uma distribuição assimétrica ao longo do substrato e com evaporação não homogênea, porém muito próxima ou tendendo à homogeneidade. A competição entre o tempo característico de evaporação ( $\tau$ ) e o tempo característico de difusão ( $\tau_D$ ) é significativa, resultando às estruturas com bordas de seus domínios ramificadas quando a razão  $\frac{\tau}{\tau_D}$  é pequena (Rabani *et al.*, 2003), característica de um tempo de difusão maior quando comparado a  $\tau$  e, uma vez que  $\tau_D$  é inversamente proporcional ao coeficiente de difusão ( $D$ ),  $\tau_D$  terá um aumento com temperaturas mais baixas. Esse regime se demonstrou presente nas temperaturas de 8 °C, 11 °C e 14 °C. A Figura 62 ilustra o processo. A auto-organização em 8 °C revelou redução no fluxo convectivo do centro para a borda da amostra, predominando processos difusivos com a formação de fractais do tipo cruz-dendrítico e estruturas losangulares de domínios bem definidos. A redução do fluxo convectivo nesse sentido e predomínio da difusão foi também identificada para as evaporações em 11 °C e 14 °C. Sob a temperatura de 11 °C, a auto-organização resultou em estruturas diversificadas, variando suas formas de fractais do tipo cruz a estruturas que sugerem um formato do tipo folha. Com a evaporação a 14 °C, destacou-se na auto-organização a formação de bastões na região central da amostra, com aglomerados de

pequenas estruturas, reminiscentes das estruturas losangulares formadas em 8 °C, revelando um padrão em cruz em sua região central.

Figura 62 – Representação esquemática dos mecanismos físicos predominantes do regime de secagem em temperatura intermediária próxima ao ponto de orvalho (Regime II).

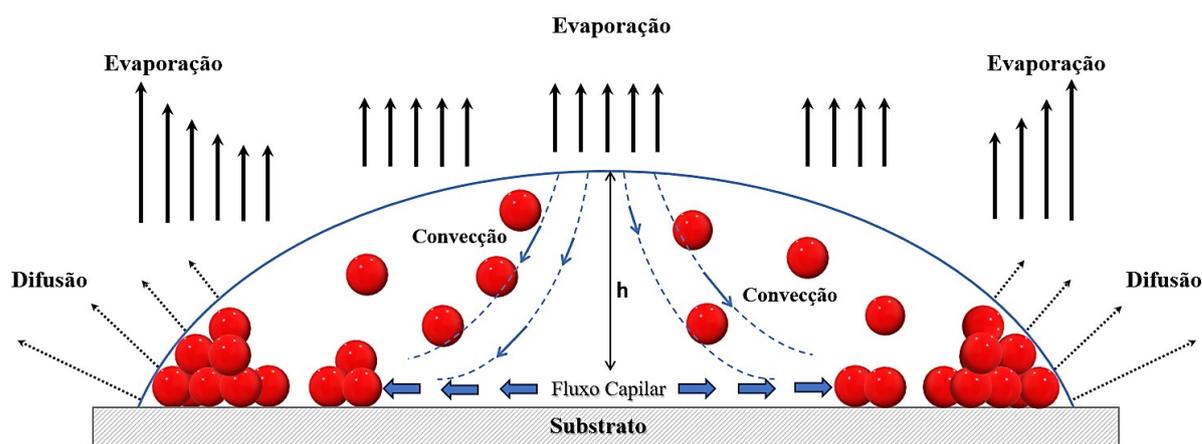


A evaporação é tenuemente acentuada. Processos difusivos e contribuições sutis do fluxo capilar configuram a auto-organização. Fonte: O autor, 2023.

O regime (III) característico de temperaturas próxima a média de 20 °C - 21°C, promoveu condições a uma auto-organização de caráter mais uniforme, com distribuição simétrica das estruturas ao longo do substrato, com a presença do efeito “anel de café” e evaporação espacialmente não homogênea. À medida em que ocorreu incremento na temperatura, o fluxo convectivo longitudinal induzido por efeito capilar demonstrou-se mais intenso. Ou seja, é gerado um fluxo de compensação necessário para manter fixa a linha de contato da gota. À medida que o vapor é eliminando, o líquido removido contrai a altura da gota. Logo, o líquido interno da gota flui horizontalmente do centro para as bordas e arrasta os C-dots para a linha de contato entre as fases líquido-vapor, bem como, gera um fluxo capilar, induzindo as estruturas a se auto-organizarem em uma faixa circular um pouco afastada da borda da gota (Paria *et al.*, 2014). Esse regime contempla os resultados obtidos nas temperaturas de 17 °C e 20 °C. A Figura 63 ilustra o processo. Com o incremento na temperatura para 17 °C, a auto-organização revelou padrões fractais do tipo grade e dos tipos cruz e cruz-estrelado. A auto-organização induzida por evaporação a 20 °C apresentou estruturas SA ramificadas com formas fractais do tipo rio angular, tipo rio treliça e tipo rio anular, além das estruturas losangulares em sua região central com a metade do tamanho (~ 19 μm) daquelas obtidas em 8 °C. Esses padrões indicam uma rápida evaporação na região,

quando comparada à difusão, promovendo a fixação das bordas dos domínios à medida em que são formadas, logo, o tempo característico de evaporação ( $\tau$ ) foi menor que o tempo característico de difusão ( $\tau_D$ ).

Figura 63 – Representação esquemática dos mecanismos físicos predominantes do regime de secagem em temperatura ambiente (Regime III).



A evaporação é intensa e mais rápida. O líquido removido contrai a altura  $h$  verticalmente e intensifica o fluxo capilar que induz a convecção longitudinal. O líquido flui em direção à borda da gota para suprir o volume deficitário, arrastando os C-dots para regiões da borda. Fonte: O autor, 2023.

Nesse cenário, nota-se que a temperatura não alterou diretamente o formato das estruturas SA, mas sim os seus tamanhos. Um aumento na temperatura no processo de auto-organização induzida por evaporação, favoreceu a formação das estruturas ramificadas do tipo fractal e de padrão DLA de maiores dimensões. Esses efeitos da temperatura na formação das estruturas SA, são coerentes e correspondentes com a equação de autodifusão das partículas, definida pela equação de Stokes-Einstein. Isto é, com o aumento da temperatura ocorre o aumento da taxa de evaporação e maior difusão dos C-dots pelo solvente e, conseqüentemente, resulta a estruturas de maiores dimensões. A Tabela 1 sumariza as características identificadas para as estruturas obtidas sob as diferentes temperaturas empregadas.

Tabela 1 – Representação das características das estruturas SA baseadas em C-dots formadas sob diferentes temperaturas controladas.

Auto-organização induzida por evaporação					
Estruturas SA baseadas em C-dots					
Regime de secagem	Temperatura (°C)	Padrão de auto-organização ou formação resultante *	Tamanho (µm)	Dimensão fractal	Emissão fotoluminescente
I	2	Fractal do tipo rio angular-anular	35	1,49	Média *
		Fractal do tipo rio treliça-dendrítico	37	1,46	Média a forte
		Hastes	> 50	-	Forte
		Não definidos/aproximadamente losangular	> 5	-	Média a forte
I	5	Bastões	2 a 25	-	Média a forte
		Filme	-	-	Fraca
		Hastes	> 50	-	Forte
II	8	Aglomerados não definidos	-	-	Forte
		Losangular	38	-	Forte
		Fractal do tipo cruz-dendrítico	50	1,60	Forte
II	11	Aglomerados do tipo cruz	-	-	Média
		Circulares	7	-	Forte
		Folha de bordas suaves	> 47	-	Forte
		Folha de borda ramificada	> 130	-	Forte
		Fractal do tipo cruz	60	1,69	*
II	14	Bastões	35	-	Forte
		Filme e sub-filme	-	-	Forte
		Losangular	8	-	Média
III	17	Filme	-	-	Fraca a média
		Fractal do tipo grade	12	1,60	Forte
		Fractal do tipo cruz	30	1,54	Forte
		Fractal do tipo cruz-estrela	22	1,60	Fraca a média *
III	20	Fractal do tipo rio angular	78	1,57	Fraca
		Fractal do tipo rio anular	18	1,68	Fraca
		Fractal do tipo rio treliça	83	1,55	Forte
		Losangular	19	-	Forte

\* Interferência do *quenching* da PL.

Fonte: O autor, 2023.

Contudo, por se tratar de um regime de evaporação não homogênea, a razão entre os tempos característicos de evaporação ( $\tau$ ) e de difusão ( $\tau_D$ ),  $\frac{\tau}{\tau_D}$ , fornecem implicações nas estruturas finais SA, como discutido na literatura por Rabani *et al.* (2003). Devido a isso, são formadas estruturas de diferentes domínios em uma mesma amostra sob uma determinada temperatura. Quando a evaporação, em uma das regiões da amostra, é mais lenta quando comparada ao movimento das nanopartículas, resulta à bordas lisas ou suaves, o que caracteriza valores grandes para a razão  $\frac{\tau}{\tau_D}$ . De modo oposto, pequenos valores para a razão  $\frac{\tau}{\tau_D}$ , o que indica uma evaporação mais rápida quando comparada ao movimento das nanopartículas, resulta a redes altamente ramificadas, pois promove a fixação das bordas do domínio à medida que são formadas. Quanto à forma das estruturas SA, essas demonstraram-se intrinsicamente relacionadas e dependentes da concentração de nanopartículas na solução, visto que o coeficiente de difusão é fortemente sensível à fração volumétrica das nanopartículas na suspensão (Malaquin *et al.*, 2007; Russel *et al.* 1989).

Observou-se que o aumento da temperatura contribuiu para o aumento da emissão fotoluminescente das estruturas SA. Ressalta-se que a ocorrência do *quenching* da PL também foi identificada.

## 6 CONCLUSÕES

O efeito da temperatura na formação de estruturas SA baseadas em C-dots foi estudado ao longo desta pesquisa, através da deposição de C-dots dispersos em solução aquosa sobre substratos de silício. Para isto, as amostras com essas deposições em volume fixo de 60  $\mu\text{L}$  foram submetidas a temperaturas fixas nos intervalos de 2° C, 5 °C, 8 °C, 11 °C, 14 °C, 17 °C e 20 °C, condicionando a auto-organização induzida por evaporação.

Foi comprovado de forma sistemática por meio da detecção de alterações na morfologia, distribuição das estruturas sobre os substrato (topografia) e propriedades ópticas como a absorbância e PL, os efeitos da temperatura na formação das estruturas SA, permitindo a identificação e a configuração de três regimes de secagem. O principal efeito da temperatura foi a alteração desses regimes de secagem e esses diferentes regimes influenciaram os diferentes padrões SA obtidos. Logo, a temperatura é um parâmetro significativo para controlar as características das estruturas obtidas. Essas características são influenciadas por fatores nos quais a variação de temperatura apresenta implicações, como na taxa de evaporação, na variação do coeficiente de difusão das partículas, e na relação entre a energia térmica e energia de interação interpartículas.

A temperatura alterou o regime de secagem por influenciar na taxa de evaporação e, conseqüente tempo de secagem da gota, assim como no coeficiente de difusão das nanopartículas. Em baixas temperaturas a evaporação é lenta e contribui para o aumento da tensão superficial, o que promove uma convecção recirculante mais acentuada que é expressa por meio do número térmico de Marangoni. Em temperatura próxima ao ponto de orvalho, a evaporação do solvente na região de secagem é baixa e tende a zero, portanto, o fluxo de nanopartículas é reduzido, prevalecendo processos difusivos. Por outro lado, em temperaturas mais altas que promovem uma rápida evaporação, o fluxo capilar promovido pela compressão da altura da gota à medida que o solvente evapora, induz a uma rápida difusão vertical das nanopartículas e a um acentuado fluxo convectivo longitudinal. Portanto, a variação de temperatura manifesta uma competição entre a tensão superficial que é favorecida pela lenta evaporação, e o fluxo capilar favorecido pela rápida evaporação, a qual reduz essa tensão superficial e aumenta o número capilar. Devido a essas implicações, foi observada a predominância do fluxo de Marangoni em temperaturas mais baixas, enquanto o fluxo capilar prevaleceu à medida em que ocorreu incremento de temperatura para a média ambiente de 20 – 21°C.

Os três regimes de secagem identificados apresentam características predominantes e são acompanhados de evaporação espacialmente não homogênea. O regime (I) de baixa temperatura com predomínio do fluxo de Marangoni, resultou a estruturas distribuídas de modo assimétrico pelo substrato, que se apresentam em bastões e hastes, predominantemente, e algumas ramificações fractais do tipo rio treliça-dendrítico e angular-anular. Este regime imperou nas temperatura de 2° C e 5 °C. Apesar desses resultados, o valor do gradiente de temperatura dentro da gota é um ponto em aberto a se abordar em futuros trabalhos que explorem o modelo no contexto específico da solução utilizada.

No regime (II) de temperatura intermediária próxima ao ponto de orvalho com predomínio de processos difusivos, ordenado nas temperaturas de 8 °C, 11°C e 14 °C, também ocorreu uma distribuição assimétrica das estruturas sobre o substrato. Essas estruturas resultantes exibem formatos variados como os de borda lisa, losangular e ramificadas do tipo cruz dendrítico.

O regime (III) de temperatura ambiente e predomínio do efeito “anel de café”, desenvolvido em 17 °C e 20 °C, promoveu a distribuição simétrica das estruturas ao longo do substrato. Essas estruturas se apresentaram altamente ramificadas e de padrões fractais do tipo rio angular, anular e treliça, assim como fractais do tipo cruz e grade.

Constata-se que em regime de secagem no qual imperam fluxos convectivos induzidos por efeito capilar, ocorre uma tendência de maior simetria na distribuição das estruturas sobre o substrato, como verifica-se no regime (III). Também se averigua que em regime de secagem com predomínio de processos difusos e com tênue efeito capilar, há tendência na formação de estruturas mais altas quando comparadas aos demais regimes, o que é verificado para o regime (II) que revela estruturas com alturas de ~ 3,56 e 4,6 μm para 11 °C e 14 °C, respectivamente.

As estruturas formadas sob o regime (I) apresentam emissão mais intensa de PL similar à dos C-dots precursores, e aquelas obtidas sob o regime (III) revelam um deslocamento para comprimentos de onda muito próximos ao comprimento da banda principal desses C-dots. As estruturas relativamente maiores resultantes do regime (II), sugeriram uma parcial passivação dos estados de superfície mais energéticos, uma vez que as transições envolvendo níveis de energia mais baixos foram favorecidas pela agregação.

Percebeu-se variações no aspecto óptico das estruturas de acordo com a variação da temperatura empregada no processo de auto-organização, bem como nos seus tamanhos. Isto é, o aumento da temperatura implicou em estruturas SA de maiores tamanhos e com maior emissão fotoluminescente.

Essas conclusões são significativas pois demonstram que é possível promover a auto-organização com características peculiares e desejáveis a partir do regime de secagem empregado, o que vai ao encontro das propostas de estudo do efeito da temperatura na formação de estruturas SA, de identificar as suas implicações nas características morfológicas e nas propriedades ópticas dessas estruturas.

## REFERÊNCIAS

- ALIPOUR, A.; ABEDI, M.; HABIBI, M. Controlling salt crystallization in evaporating thin films of colloidal liquids. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 636, 2022.
- BAKARO, M. T.; GAMBIN, V.; TICE, J. Integrated nanomaterials for extreme thermal management: a perspective for aerospace applications. **Nanotechnology**, 29, 2018.
- BAI, H.; LI, C.; WANG, X. L.; SHI, G. Q. A pH-sensitive graphene oxide composite hydrogel. **Chem Commun**, 46, p. 2376–2378, 2010.
- BAO, L. et al. Electrochemical tuning of luminescent carbon nanodots: from preparation to luminescence mechanism. **Advanced Materials**, v. 23, n. 48, p. 5801-5806, 2011.
- BAO, L. et al. Photoluminescence-tunable carbon nanodots: surface-state energy-gap tuning. **Advanced Materials**, v.27, n.10, p. 1663-1667, 2015.
- BASAVAPRABHU, B.; MUNIYAPPA, K.; PANGULURI, N.R.; VELADI, P.; SURESHBABU, V.V. A simple and greener approach for the amide bond formation employing FeCl<sub>3</sub> as a catalyst. **New J. Chem.**, 39, 7746–7749, 2015.
- BAYAT, A.; SAIEVAR-IRANIZAD, E. Vertically aligned rutile TiO<sub>2</sub> nanorods sensitized with sulfur and nitrogen co-doped graphene quantum dots for water splitting: An energy level study. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 755, p. 192–198, 2018.
- BERA, A. et al. Surface Diffusion Aided by a Chirality Change of Self-Assembled Oligomers under 2D Confinement. **Angew. Chem.**, 61, 2022.
- BERNARDO, C. et al. Energy transfer via exciton transport in quantum dot based self-assembled fractal structures. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 9, p. 4982–4990, 6 mar. 2014. DOI: <https://doi-org.ez46.periodicos.capes.gov.br/10.1021/jp411456m>. Disponível em: <https://pubs-acrs-org.ez46.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1021/jp411456m> . Acesso em: 25 ago. 2022.
- BISHOP, K. J. M. et al. Nanoscale forces and their uses in self-assembly. **Small**, 5, n. 14, 1600-1630 17 jul. 2009.
- BLACK, C. T. et al. Polymer self-assembly in semiconductor microelectronics. Technical Digest. **International Electron Devices Meeting**, IEDM, p. 9–12, 2006.
- CARBONARO, C. M. et al. On the Emission Properties of Carbon Dots: Reviewing Data and Discussing Models. **Journal of Carbon Research**, 5, p. 2-15, 2019.
- CAROLAN, D.; ROCKS, C.; PADMANABAN, D. B.; MAGUIRE, P. V.; SVRCEK; MARIOTTI, D. Environmentally friendly nitrogen-doped carbon quantum dots for next generation solar cells, **Sustainable Energy Fuels**, 1, p. 1611–1619, 2017.

CARVALHO, J. L. S. H. **Estudo de estruturas auto-organizadas baseadas em pontos quânticos de carbono**. 2023. 85 f. Dissertação (Mestrado em Nanociência, Processos e Materiais Avançados) – Universidade Federal de Santa Catarina, Blumenau, 2023.

CARVALHO, J. L. S. H.; GALLI, G. F.; CHAVERO, L. N.; SANTOS, L. F. Study of self-assembly structures of carbon quantum dots. **Phys. Scr.**, 98 ,105968, 2023. DOI 10.1088/1402-4896/acfa35.

CAYUELA, A. et al. Semiconductor and carbon-based fluorescent nanodots: The need for consistency. *Chemical Communications*, v. 52, n. 7, p. 1311–1326, (2016)

CHEN, Jie; WEI, Ji Shi; ZHANG, Peng; NIU, Xiao Qing; ZHAO, Wei; ZHU, Ze Yang; DING, Hui; XIONG, Huan Ming. Red-Emissive Carbon Dots for Fingerprints Detection by Spray Method: Coffee Ring Effect and Unquenched Fluorescence in Drying Process. *ACS Applied Materials and Interfaces*, [S. l.], v. 9, n. 22, p. 18429–18433, 2017.

CHEN, C. M. et al. Self-Assembled Free-Standing Graphite Oxide Membrane. **Adv Mater**, 21, 3007–3011, 2009.

CHEN, G.; WU, S.; HUI, L.; ZHAO, Y.; YE, J.; TAN, Z.; ZHU, Y. Assembling carbon quantum dots to a layered carbon for high-density supercapacitor electrodes. **Scientific Reports**, 6(1), 2016. DOI:10.1038/srep19028.

CHIDAMBARAM, S.; KASI, N.; MUTHUSAMY, S. Nanostructure, Nanosystem and Nanostructured Materials: Theory, Product and Development. In: P. M. Sivakumar, Vladimir I. Kodolov, Gennady Efremovich Zaikov, A. K. Haghi. Edition: CRC Press, Taylor and Francis Group Chapter: **Self-assembly of Nanostructures**. Publisher: Apple Academic Press Editors, 2013. p.438-460.

CHON, C.; PAIK, S.; TIPTON, J.; KIHM, K. Effect of Nanoparticle Sizes and Number Densities on the Evaporation and Dryout Characteristics for Strongly Pinned Nanofluid Droplets. **Langmuir**, 23, 2953, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1021/la061661y>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la061661y>. Acesso em: 21 jul. 2023.

COELHO, R.; COSTA, L. The BoxCounting Fractal. Dimension: Does it provide an Accurate Subsidy for Experimental Shape Characterization? If So, How to Use It??. *Anais do Sibgrapi'95*: p. 183-191, 1995. Disponível em: <http://sibgrapi.sid.inpe.br/col/sid.inpe.br/sibgrapi/2013/02.28.16.41/doc/thisInformationItemHomePage.html>. Acesso em: 25 jul. 2023.

CRIVOI, A.; DUAN, F. Evaporation-induced formation of fractal-like structures from nanofluids. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 14, 1449–1454, 2011.

CUI, Y.; BJORK, M. T. ; LIDDLE, A.; SÖNNICHSEN, C.; BOUSSERT, B.; ALIVISATOS, P. Integration of Colloidal Nanocrystals into Lithographically Patterned Devices. **Nano Letters**, 4 (6), 1093-1098, 2004. DOI: 10.1021/nl049488i. Disponível em: <https://pubs.acs.org/action/showCitFormats?doi=10.1021%2Fn1049488i&href=/doi/10.1021%2Fn1049488i>. Acesso em: 07 jul. 2023.

DARWICH, S; MOUGIN, K; HAIDARA, H. From highly ramified, large scale dendrite patterns of drying “alginate/Au NPs” solutions to capillary fabrication of lab-scale composite hydrogel microfibers. **Soft Matter**, 8, p. 1155–1162, 2012.

DEEGAN, R.; BAKAJIN, O.; DUPONT, T.; HUBER, G.; NAGEL, S.; WITTEN, T. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. **Nature**, 389, 827–829, 1997. DOI: <https://doi.org/10.1038/39827>. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/39827>. Acesso em: 15 jul. 2023.

DEEGAN, R.; BAKAJIN, O.; DUPONT, T.; HUBER, G.; NAGEL, S.; WITTEN, T. James Franck Institute, 5640 South Ellis Ave, Chicago, IL 60637, USA typeset July 15, 1997. Disponível em: <https://jfi.uchicago.edu/~tten/Coffee.drops/Nagel.7.4.pdf>. Acesso em 15 jul. 2023.

DENG, J.; LU, Q.; MI, N.; LI, H.; LIU, M.; XU, M.; TAN, L.; XIE, Q.; ZHANG, Y.; YAO, S. Electrochemical Synthesis of Carbon Nanodots Directly from Alcohols. **Chem. –Eur. J.**, 20, 4993–4999, 2014.

DENG, Y. et al. Long lifetime pure organic phosphorescence based on water soluble carbon dots, **Chem. Commun.**, v. 49, p. 5751–5753, 2013.

DENKOV, N. D. et al. Two-dimensional crystallization. **Nature**, v. 361, 1993.

DING, H.; YU, S.; WEI, J.; XIONG, H. Full-Color Light-Emitting Carbon Dots with a Surface-State-Controlled Luminescence Mechanism, **ACS Nano**, 10, p. 484–491, 2015.

DONADIO C; BRESCIA M; RICCARDO A; ANGORA G; VENERI MD; RICCIO G. A novel approach to the classification of terrestrial drainage networks based on deep learning and preliminary results on solar system bodies. **Sci Rep**. 2021 Mar 12;11(1):5875. DOI: 10.1038/s41598-021-85254-x. PMID: 33712640; PMCID: PMC7971004.

DONADIO, C; MAGDALENO, F; MAZZARELLA, A; et al. Fractal Dimension of the Hydrographic Pattern of Three Large Rivers in the Mediterranean Morphoclimatic System: Geomorphologic Interpretation of Russian (USA), Ebro (Spain) and Volturno (Italy) Fluvial Geometry. **Pure Appl. Geophys.** 172, 1975– 1984, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00024-014-0910-z>.

DOSHO, S.; ISE, N.; ITO, K.; IWAI, S.; KITANO, H.; MATSUOKA, H.; NAKAMURA, H.; OKUMURA, H.; ONO, T.; SOGAMI, I. S.; UENO, Y.; YOSHIDA, H.; YOSHIYAMA, T. Colloidal Dispersions. **Springer**, 2, 394, 2000. Disponível em: [https://link.springer.com/chapter/10.1007/3-540-27715-3\\_4](https://link.springer.com/chapter/10.1007/3-540-27715-3_4). Acesso em: 7 jul. 2023.

DUAN, F.; KWEK, D.; CRIVOI, A. Viscosity affected by nanoparticles aggregation in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-water nanofluids. **Nanoscale Res. Lett.**, 6, p. 248, 2011.

EINSTEIN, A. Investigation on the theory of the Brownian movement. [S.l.]: Dover Publications, 1956. Disponível em: [https://www.maths.usyd.edu.au/u/UG/SM/MATH3075/r/Einstein\\_1905.pdf](https://www.maths.usyd.edu.au/u/UG/SM/MATH3075/r/Einstein_1905.pdf). Acesso em: 26 set. 2023.

ELTANTAWY, M. M.; BELOKON, M. A.; LEDOVICH, O. I.; SKORB, E. V.; ULASEVICH, S. A. Anéis de Liesegang automontados de hidroxiapatita para células Cultivand. **Adv. NanoBiomed Res.** 2000048, 1, 2021.

ESSNER, J. B.; BAKER, G. A. The emerging roles of carbon dots in solar photovoltaics: A critical review. **Environmental Science: Nano**, v. 4, n. 6, p. 1216–1263, 2017.

FA M.; REHMAN, S.; ASOKAN, K.; KHAN, SH.; BHAT, GM.; DESARNAUD, J.; SHAHIDZADEH-BONN, N. Salt crystal purification by deliquescence/ crystallization cycling. **EPL (Europhys. Lett.)** 95 48002, 2011.

FALCONER, K. **Fractal Geometry - Mathematical Foundation and Applications**. John Wiley & Sons, Chichester, 1990.

FENG, Z.B.; LI, Z.L.; ZHANG, X.W.; XU, G.Q.; ZHOU, N. Fluorescent carbon dots with two absorption bands: Luminescence mechanism and ion detection. **J. Mater. Sci.** 53, p. 6459–6470, 2018.

GAO, X.; WANG, L.; SUN, C.; ZHOU, N. Research on Preparation Methods of Carbon Nanomaterials Based on Self-Assembly of Carbon Quantum Dots. **Molecules**, 2, 27, 1690, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules27051690>.

GAPONENKO, S. V. **Introduction to Nanophotonics**. Cambridge University Press: Cambridge, 2010; cap. 4.

GRZELCZAK, M. et al. Directed self-assembly of nanoparticles. **ACS Nano**, 27 jul. 2010.

GRZYBOWSKI, B. A. et al. Self-assembly: From crystals to cells. **Soft Matter**, v. 5, n. 6, p. 1110–1128, 2009.

GRZYBOWSKI, B. A. et al. From dynamic self-assembly to networked chemical systems. *Chemical Society Reviews*. **Royal Society of Chemistry**, 21 set. 2017.

GUO, Y. et al. Enhancing Impact Resistance of Polymer Blends via Self-Assembled Nanoscale Interfacial Structures. **Macromolecules**, v.51, p. 3897–3910, 2018.

Haidara, H.; VONNA, L.; VIDAL, L. Unrevealed Self-Assembly and Crystallization Structures of Na–Alginate, Induced by the Drying Dynamics of Wetting Films of the Aqueous Polymer Solution. **Macromolecules**, 43, 2421, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1021/ma902363p>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ma902363p>. Acesso em: 21 jul. 2023.

HALSEY, T. Diffusion-Limited Aggregation: A Model for Pattern Formation. **Physics Today**, 53 (11), 36–41, 2000. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1333284>.

HOLA, K.; BOURLINOS, A. B.; KOZAK, O.; BERKA, K.; SISKOVA, K.; HAVRDOVA, M.; TUCEK, J.; SAFAROVA, K.; OTYEPKA, M.; GIANNELIS, E. P.; ZBORIL, R. Photoluminescence effects of graphitic core size and surface functional groups in carbon dots: COO- induced red-shift emission. **Carbon**, 70, 279–286, 2014.

HENDERSON, B.; IMBUSCH, G. F. **Optical Spectroscopy of Inorganic Solids**, Clarendon Press: Oxford, 1989; cap. 4 e 5.

HU, H.; LARSON, R. G. Analysis of the Microfluid Flow in an Evaporating Sessile Droplet. **Langmuir**, 21, 3963-3971, 2005a. DOI: 10.1021/la047528s.

HU, H.; LARSON, R. G. Analysis of the Effects of Marangoni Stresses on the Microflow in an Evaporating Sessile Droplet. **Langmuir**, 21, 9, 2005b. DOI: 10.1021/la0475270.

HU, S. L. et al. Tunable photoluminescence across the entire visible spectrum from carbon dots excited by white light. **Angewand te Chemie International Edition**, v. 54, n. 10, p. 2970-2974, 2015

ISE, N.; MATSUOKA, H.; ITO, K.; YOSHIDA, H.; YAMANAKA, J. **Langmuir**, 2, 296, 2000.

JHONSI, M. A. State of the Art in Nano-bioimaging. **Intech**, 2018.

JOO, SH.; PARK, J. Y.; TSUNG, C. K.; YAMANDA, Y.; SOMORJAI, G. A.; Thermally stable Pt/mesoporous silica core-shell nanocatalysts for high-temperature reactions. *Nat Mater* 2009; 8. 126. 31. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nmat2329>. Acesso em: 22 abr. 2022.

KANDASAMY, G. Recent Advancements in Doped/Co-Doped Carbon Quantum Dots for Multi-Potential Applications, **Journal of Carbon Research**, 5, p.1-42,2019.

KEENAN, M.; ZHOU, Y.; LEBLANC. R. M. Recent Development of Carbon Quantum Dots Regarding their Optical Properties, Photoluminescence Mechanism, and Core Structure. **Nanoscale**, 11, p. 4634-4652, 2019.

KIM, K. J. et al. Origin of white electroluminescence in graphene quantum dots embedded host/guest polymer light emitting diodes. *Scientific Reports*, v. 5, n. 11032, p. 1-11, (2015).  
KUMAR, P. et al. A review on advancements in carbon quantum dots and their application in photovoltaics. **RSC Adv.**, 12, p. 4714-4759, 2022.

LEVINE, I.; **Physical Chemistry**, 3rd ed., McGraw-Hill: New York, 1988, p. 486.

LI, H. T.; HE, X. D.; KANG, Z. H.; HUANG, H.; LIU, Y.; LIU, J.L.; LIAN, S. Y.; TSANG C.; YANG, X.; LEE, S. T. Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design. **Angew. Chem.**, 122 , 4532, 2010. DOI: <https://doi-org.ez46.periodicos.capes.gov.br/10.1002/anie.200906154>

LIU, M. L. et al. Carbon dots: synthesis, formation mechanism, fluorescence origin and sensing applications. **Green Chemistry**, v. 21, n. 3, p. 449-471, 2019.

LIU, M. Optical Properties of Carbon Dots: A Review. **Nanoarchitectonics**, v. 1,p. 1-12, 2020.

LIU, Y. et al. Kang, Advance in carbon dots: a perspective from traditional quantum dots. **Mater. Chem. Front.**, 4, p. 1586-1613, 2020.

- LÓPEZ, R.; GÓMEZ, R. Band-Gap Energy Estimation from Diffuse Reflectance Measurements on Sol–Gel and Commercial TiO<sub>2</sub>: A Comparative Study **J. Sol-Gel. Sci. Technol.**, 61, 1, 2012
- MACHADO, T. **Síntese e caracterização de pontos quânticos de Carbono e produção de nanocompósitos poliméricos fotoluminescentes**. Universidade Federal de Santa Catarina, Blumenau, 2019.
- MALAQUIN, L.; KRAUS, T.; SCHMID, H.; DELAMARCHE, E.; WOLF, H. Controlled Particle Placement through Convective and Capillary Assembly. **Langmuir**, 23, 23, 11513–11521, 2007. DOI: 10.1021/la700852c.
- MARTINDALE, C. M. et al. Enhancing Light Absorption and Charge Transfer Efficiency in Carbon Dots through Graphitization and Core Nitrogen Doping. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 56, p. 1–6, 2017.
- MING, Hai; MA, Zheng; LIU, Yang; PAN, Keming; YU, Hang; WANG, Fang; KANG, Zhenhui. Large scale electrochemical synthesis of high quality carbon nanodots and their photocatalytic property. **Dalton Transactions**, [S.I.], v. 41, n. 31, p.9526-9531, 2012. Royal Society of Chemistry (RSC).
- MIR, F. A. Transparent wide band gap crystals follow indirect allowed transition and bipolaron hopping mechanism. **Results in Physics**, v. 4, p. 103–104, 2014.
- MONDAL, T. K.; SAHA, S. K. Facile Approach to Synthesize Nitrogen- And Oxygen-Rich Carbon Quantum Dots for pH Sensor, Fluorescent Indicator, and Invisible Ink Applications. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**. v. 7, n. 24, p. 19669–19678, 2019.
- NASCIMENTO, D. A. **Comportamento Termodinâmico de Cadeias de Dímeros**. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2016.
- NGUYEN, V. X.; STEBE, K. J. Patterning of small particles by a surfactant-enhanced Marangoni-Bénard stability. **Phys. Rev. Lett.**, 88, 2002.
- PARIA, S.; CHAUDHURI, R. G.; JASON, N. N. Self-assembly of colloidal sulfur particles on a glass surface from evaporating sessile drops: influence of different salts. **New J. Chem**, 38, 5943, 2014. DOI: 10.1039/c4nj01267d. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/nj/c4nj01267d>. Acesso em: 07 jul. 2023.
- PARK, Y.; YOO, J.; LIM, B.; KWON W.; RHEE, S.-W.. Improving the functionality of carbon nanodots: doping and surface functionalization. Royal Society of Chemistry (RSC). **Journal Of Materials Chemistry A**, [S.I.], v. 4, n. 30, p.11582-11603, 2016.
- PAULO, S.; PALOMARES, E.; FERREO, M. Graphene and Carbon Quantum Dot-Based Materials in Photovoltaic Devices: From Synthesis to Applications. **Nanomaterials**, 6, p. 1–20, 2016.

- QIN, Y. et al. Oxygen Containing Functional Groups Dominate the Electrochemiluminescence of Pristine Carbon Dots. **Journal of Physical Chemistry C**. v. 121, n. 49, p. 27546–27554, 2017.
- QIU, L.; LIU, J. Z.; CHANG, S. L. Y.; WU, Y. Z.; LI, D. Biomimetic superelastic graphene-based cellular monoliths. **Nat Commun**, 3, 1241, 2012.
- RAY, S. C.; SAHA, A.; JANA, N. R.; SARKAR, R. Fluorescent Carbon Nanoparticle: Synthesis, Characterization and Bio-imaging Application. **J. Phys. Química**. C, 113, 18546 – 18551, 2009.
- RABANI, E. et al. Drying-mediated self-assembly of nanoparticles. **Nature**, 426, p. 271–274, 2003.
- REIF, F. **Fundamentals of Statistical and Thermal Physics**. McGraw-Hill: New York, 1965, p.341.
- RISTENPART, W. D.; KIM, P. G.; DOMINGUES, C.; WAN, J.; STONE, H. A. Influence of Substrate Conductivity on Circulation Reversal in Evaporating Drops. **Phys. Rev. Lett.**, 2007, 99, 234502, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.234502>.
- RUSSEL, W. B.; SAVILLE, D. A.; SCHOWALTER, W. R. Colloidal Dispersions; Cambridge University Press: **Cambridge**, U.K., 1989. DOI: <https://doi.org/10.1017/CBO9780511608810>.
- SALINAS, S. Einstein e a teoria do movimento browniano. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 27, n. 2, p. 263 - 269, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1806-11172005000200013>.
- SANTOS, M. G. S. **Fabrico e modulação de células solares orgânicas do tipo BHJ**. Aveiro: Portugal, Universidade de Aveiro, 2011. Dissertação. Departamento de Física, Universidade de Aveiro. Aveiro, 2011.
- SEMENIUK, M. et al. Future Perspectives and Review on Organic Carbon Dots in Electronic Applications, **ACS Nano**, 13, p. 6224–6255, 2019.
- SHAHIDZADEH-BONN, N.; RAFAÍ, S.; BONN, D.; WEGDAM, G. Salt crystallization during evaporation: impact of interfacial properties. **Langmuir**, 24 (16), 8599–8605, 2008.
- SHARMA, A.; GADLY, T.; NEOGY, S.; GHOSH, S. K.; KUMBHAKAR, M. Molecular Origin and Self-Assembly of Fluorescent Carbon Nanodots in Polar Solvents, **J. Phys. Chem. Lett.**, 8, p.1044–1052, 2017.
- SHROEDER, M. **Fractals, Chaos, Power Laws – Minutes from an infinite Paradise**. New York, W. H. Freeman and Company, 1996.
- SIAS, U. **Estudo da temperatura de Implantação na Fotoluminescência de Nanocristais de Silício**. UFRGS, 2006.

- SILVA, A. S.; BRITTO, A. L. M.; FERREIRA, R. M. S. Aplicação da teoria do livre caminho médio no estudo da difusão. **Revista de Educação, Ciência e Tecnologia**, 3 ed., v. 1, 2022.
- SINGH, I. et al. Carbon Quantum Dots: Synthesis, Characterization and Biomedical Applications. **Turk. J. Pharm. Sci.**, 15, p. 219–230, 2018.
- SOHAL, N. et al. Nanomolar level detection of metal ions by improving the mono dispersity and stability of nitrogen-doped graphene quantum dots. **New J. Chem.**, 45, p. 19941-19949, 2021.
- SOMMER, A.; BEN-MOSHE, M.; MAGDASSI, S. Limits of the Impact of Gravity on Self-Organizing Nanospheres. **J. Phys. Chem. B**, 108, 2004. DOI:10.1021/jp0487049. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/231639582\\_Limits\\_of\\_the\\_Impact\\_of\\_Gravity\\_on\\_Self-Organizing\\_Nanospheres](https://www.researchgate.net/publication/231639582_Limits_of_the_Impact_of_Gravity_on_Self-Organizing_Nanospheres). Acesso em: 09 jul. 2023.
- SUN, Y. P.; ZHOU, B.; LIN, Y.; WANG, W.; FERNANDO, K. A. S.; PATHAK, P.; MEZIANI, M. J.; HARRUFF, B. A.; WANG, X.; WANG, H. F.; LUO, P. J. G.; YANG, H.; KOSE, M. E.; CHEN, B. L.; VECA, L. M.; XIE, S. Y. Quantum-sized carbon dots for bright and colorful Photoluminescence. **J. Am. Chem. Soc.**, 128 (2006) 7756–7757, 2006.
- TANG, L. et al. Deep ultraviolet photoluminescence of water-soluble self-passivated graphene quantum dots, **ACS Nano**, 6, p. 5102–5110, 2012.
- TAUC, J.; MENTH, A. States in the gap. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Volumes 8–10, 1972, Pages 569-585, ISSN 0022-3093. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(72\)90194-9](https://doi.org/10.1016/0022-3093(72)90194-9).
- TORAMARU, A; HARADA, T; OKAMURA, T. Experimental pattern transitions in a Liesegang system. **Physica D**. 183, 133–140, 2003.
- VAZ, R. et al. Preparação de pontos de carbono e sua caracterização óptica: Um experimento para introduzir nanociência na graduação. **Química Nova**, v. 38, n. 10, p. 1366–1373, 2015.
- VERWEY, E. J. W.; OVERBEEK, J. T. G. **Theory of the Stability of Lyophobic Colloids**. Dover. New York, 1948.
- WAGNER, C. Mathematical analysis of the formation of periodic precipitations. From the Ordnance Research and Development Division Suboffice. (Rocket), Fort Bliss, Texas Received November 1, 1949.
- WANG, D. et al. Ternary self-assembly of ordered metal oxide-graphene nanocomposites for electrochemical energy storage. **ACS Nano**, v. 4, n. 3, p. 1587–1595, 2010.
- WANG, Y.; HU, A. Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications. **J. Mater. Chem. C**, 2, p. 6921-6939, 2014.
- WANG, L.; ZHOU, S. E. H. Green Synthesis of Luminescent Nitrogen-Doped Carbon Dots from Milk and Its Imaging Application. **Analytical Chemistry**, 86 (18), 8902-8905, 2014. DOI: 10.1021/ac502646x

WEI, L. et al. Conductive graphene-based macroscopic membrane self-assembled at a liquid-air interface. **J Mater Chem**, 21, p. 3359–3364, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1039/C0JM02852E>.

WITTEN, T.; SANDER, L. Diffusion-Limited Aggregation, a Kinetic Critical Phenomenon. **Phys. Rev. Lett.**, 47, 1400–1403, 1981. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.47.1400>. Disponível em: <https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.47.1400> . Acesso em: 17 jul. 2023.

WOGGON, U, Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots: Tracts in Modern Physics. **Springer**, New York, vol. 136, 1996.

XING, Z.; DONG, K.; PAVLOPOULOS, N.; CHEN, Y.; AMIRAV, L. Photoinduced Self-Assembly of Carbon Nitride Quantum Dots. **Angew. Chem. Int.**, 60, p. 19413–19418, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.202107079>.

XUAN, W. et al. D-penicillamine-functionalized graphene quantum dots for fluorescent detection of Fe<sup>3+</sup> in iron supplement oral liquids. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 243, p. 211-220, 2017.

XU, S.; KUMACHEVA, E. J. Order edmorphologies in polymeric films produced by replication of convection patterns. **Am. Chem. Soc.**, 124, p. 1142–1143, 2002.

XU, Y. et al. Applications of carbon quantum dots in electrochemiluminescence: A mini review. **Electrochemistry Communications**, v. 48, p. 151–154, 2014.

YIN, Y.; LU, Y.; GATES, B.; XIA, Y. Template-Assisted Self-Assembly: A Practical Route to Complex Aggregates of Monodispersed Colloids with Well-Defined Sizes, Shapes, and Structures. **J. Am. Chem. Soc.**, 123 , 8718, 2001. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja011048v>.

YOUNG, HUGH D.; FREEDMAN, ROGER A. **FISICA IV - ÓTICA E FÍSICA MODERNA**, 14 ed. São Paulo, Addison Wesley, 2016.

YU, J.; LIU, C.; YUAN, K.; LU, Z.; CHENG, Y.; LI, L.; ZHANG, X.; JIN, P. F. MENG; LIU, H. Luminescence Mechanism of Carbon Dots by Tailoring Functional Groups for Sensing Fe<sup>3+</sup> Ions. **Nanomaterials**, 8, p. 233, 2018.

YU, P.; WEN, X. M.; TOH, Y. R. et al. Temperature-dependent fluorescence in carbon dots. **Journal of Physical Chemistry C**. 2012.

YU, T. et al. A rapid microwave synthesis of green-emissive carbon dots with solid-state fluorescence and pH-sensitive properties, **R. Soc. Open Sci.**, 5, p. 1–15, 2018.

ZHANG, H.; ZHAN, K.; CHEN, Y.; CHEN, G.; ZHOU, X.; LIU, J.; WU, M.; NI, H. Three dimension Liesegang rings of calcium hydrophosphate in gelatina. **J. Sol-Gel Sci. Tecnologia**, 71 , 597, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10971-014-3411-8>.

ZHANG, W. et al. Large area color control lable remote carbon white-light ligh temitting diodes. **Carbon**, 85, p. 344–350, 2015.

ZHI, B.; YAO, X.; CUI, Y.; ORR, G.; HAYNES, C. Synthesis, applications and potential photoluminescence mechanism of spectrally tunable carbon dots, **Nanoscale**, 11, p. 20411–20428, 2019.