



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS BLUMENAU
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIA, PROCESSOS E
MATERIAIS AVANÇADOS

Julliany Louise Silva Hurbano Carvalho

**Estudo de estruturas auto-organizadas baseadas em pontos quânticos de
carbono**

Blumenau - SC

2022

Julliany Louise Silva Hurbano Carvalho

Estudo 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 e Nanotecnologia.

Orientador(a): Prof.(a) Lara Fernandes dos Santos Lavelli, Dr.(a)

Coorientador(a): Prof. Lucas Natálio Chavero, Dr.

Blumenau - SC

2023

Carvalho Hurbano, Julliany Louise Silva
Estudo de estruturas auto-organizadas baseadas em
pontos quânticos de carbono / Julliany Louise Silva
Carvalho Hurbano ; orientador, Lara Fernandes dos Santos
Lavelli, coorientador, Lucas Natálio Chavero, 2023.
85 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. Nanociência e nanotecnologia. 4. Cdots. 5.
Estruturas auto-organizadas. I. Fernandes dos Santos
Lavelli, Lara . II. Natálio Chavero, Lucas. III.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós
Graduação em Nanociência, Processos e Materiais Avançados.
IV. Título.

Julliany Louise Silva Hurbano Carvalho

Estudo de estruturas auto-organizadas baseadas em pontos quânticos de carbono

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado, em 01 de fevereiro de 2023, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.(a) Lara Fernandes dos Santos Lavelli, Dr.(a)
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.(a) Larissa Nardini Carli, Dr.(a)
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.(a) Nara Rubiano da Silva, Dr.(a)
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.(a) João Batista Rodrigues Neto, Dr.(a)
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.

Insira neste espaço a
assinatura digital

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Insira neste espaço a
assinatura digital

Prof.(a) Lara Fernandes dos Santos Lavelli, Dr.(a)
Orientador(a)

Blumenau - SC, 2023.

Dedico este trabalho a minha vó Dona Dalva e a minha mãe Raquel, duas mulheres que me mostraram que a vida é para ser vivida intensamente mesmo em dias cinzas.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida e por colocar ar em meus pulmões todos os dias, sem Ele eu nada sou e nada posso fazer. Agradeço também aos meus orientadores Dra. Lara Fernandes dos Santos Lavelli e Dr. Lucas Natálio Chavero por toda orientação, instrução, aconselhamento, tempo investido e paciência na realização deste trabalho, vocês me ensinaram muito mais que ciência, ensinaram-se sobre como um ser humano pode evoluir e me tornaram possível a carreira acadêmica.

Um agradecimento especial ao meu esposo, Brendo do Nascimento Carvalho por está comigo nos dias de empolgação e também nos dias de choro, quando tudo parecia perdido ele foi meu pilar, sustentou-me em minhas emoções e me encorajou sempre que necessário. Agradeço a minha mãe, Raquel de Paula Silva, pelas palavras de incentivo e conselhos, mesmo existindo uma distância de 5.000 km entre nós, nunca me deixou só e sempre esteve comigo.

Agradeço aos meus amigos Gisa e Samuel, por todo apoio e incentivo, é claro por sempre me ouvirem falar sobre como a ciência é linda, em breve eles também terão um cientista em casa. Um obrigado aos meus pastores Bárbara e Vânio e aos meus discipuladores Andrione e Karla, por toda cobertura espiritual, orações e palavras de ânimo.

Por fim, agradeço a todos aqueles que de alguma maneira me ajudaram na realização deste trabalho.

“Assim, quer vocês comam, quer bebam, quer façam qualquer outra coisa,
façam tudo para a glória de Deus.”
I Coríntios 10:31 (Bíblia Sagrada)

“I promise, I'll do better with Every heartbeat I have left.”
Sleeping at Last

RESUMO

Estruturas auto-organizadas (SA, do inglês, Self-Assembled), são estruturas formadas a partir de processos de auto-organização, em que partículas, moléculas, polímeros, nanopartículas, entre outros componentes se organizam, por meio de interações específicas, em estruturas maiores e bem organizadas. Quando auto-organizadas, nanopartículas com funcionalidades específicas podem apresentar características melhoradas ou ainda novas funcionalidades em comparação aos sistemas desorganizados. Um dos métodos mais fáceis e econômicos de auto-organizar nanopartículas em um substrato sólido se dá a partir da auto-organização induzida por evaporação. Neste processo, nanopartículas coloidais agregam-se sobre um substrato sólido na transição de fase líquido-vapor, quando a espessura do solvente se torna comparável ao diâmetro das partículas, sendo que as características das estruturas resultantes dependem de um conjunto de mecanismos, como processos convectivos, auto-difusão das partículas, dinâmica de evaporação e interações interparticulares. Dentre as diversas nanopartículas que são capazes de formar SAs, pode-se destacar os pontos quânticos de carbono (Cdots). Os Cdots são nanopartículas semicondutoras fotoluminescentes do tipo casca-núcleo e que apresentam excelentes propriedades óticas, como: foto-estabilidade, energia de emissão dependente do tamanho e intensidade da fotoluminescência sensível à agregação de partículas. Desta maneira, a organização de Cdots individuais em estruturas ordenadas sobre substratos sólidos possui potencial para possíveis nanodispositivos na área de biosensores, catálises, optoeletrônica e armazenamento de dados. Este trabalho se dedicou a investigar a formação de estruturas auto-organizadas de Cdots luminescentes sobre substratos de silício. Os Cdots foram sintetizados pela esfoliação eletroquímica de um eletrodo de grafite e as estruturas SA foram obtidas pelo método de evaporação induzida, sob temperatura controlada. Foram investigados efeitos de temperatura, de volume e concentração de solução de Cdots, no substrato, na formação das SA. Imagens de microscopias ótica e de fluorescência mostraram a formação de estruturas SA de até 1 mm e na maior parte das vezes, com emissão luminescente e em diversos padrões como: como agregação por difusão limitada, fractal do tipo rio, fractal do tipo folha de samambaia, filmes e padrões bifurcados. A variação dos parâmetros provocou significativas mudanças nas características das estruturas SA, como: aumento da intensidade da emissão fotoluminescente (PL) ou sua aniquilação e mudança nos padrões de auto-organização. Acredita-se que os resultados obtidos neste trabalho possam fornecer um panorama preliminar dos diversos padrões de estruturas SA que se obter tendo como blocos de construção Cdots fotoluminescentes.

Palavras-chave: Nanopartículas; Cdots; Auto-organização, Estruturas Auto-organizadas, Fractais.

ABSTRACT

Self-Assembled (SA) structures are formed via self-organizing processes in which particles, molecules, polymers, nanoparticles, among other components organize themselves, through specific interactions, into well-organized macroscopic structures. When self-assembled, nanoparticles with specific functionalities can show improved characteristics or even new functionalities compared to disorganized systems. One of the easiest and most economical methods of self-assembling of nanoparticles onto a solid substrate is through evaporation-induced self organization. In this process, colloidal nanoparticles aggregate on a solid substrate in the liquid-vapour phase transition, when the thickness of the solvent becomes comparable to the diameter of the particles. The characteristics of the resulting structures depend on a set of mechanisms, such as convective processes, particle self-diffusion, evaporation dynamics and interparticle interactions. Among the various nanoparticles that are capable to form SAs, we highlight the quantum carbon dots (Cdots). Cdots are photoluminescent core/shell semiconductor nanoparticles having excellent optical properties, such as: photo-stability, size-dependent emission energy and intensity sensitive to particle aggregation. In this way, the organization of individual Cdots in ordered structures on solid substrates has the potential for possible nanodevices in area of biosensors, catalysis, optoelectronics, and data storage. In this work, we produced SA- structures of Cdots and subsequently study their morphological, structural, and optical properties. The Cdots were obtained by electrochemical exfoliation of a graphite electrode and the SA structures were obtained by the induced evaporation method, under controlled temperature. We investigated the effects of temperature, volume and concentration of the Cdot solution dropped onto the substrate on the formation of SA. Optical and fluorescence microscopy images showed the formation of SA structures of up to 1 mm with different patterns such as: aggregation by limited diffusion, river-type fractal, fern-leaf-type fractal, films and bifurcated patterns. The variation of the parameters caused significant changes in the characteristics of the SA structures, such as: increase in the intensity of the photoluminescent, PL, or its annihilation and change in the patterns of self-organization. It is believed that the results obtained in this work provide a preliminary

overview of the different patterns of SA structures obtained using photoluminescent Cdots as building blocks.

Keywords: Nanoparticles; Cdots; Self-assembly, Fractals

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Apresentação esquemática de partículas se auto-organizando num processo conduzido pelo fluxo de líquido.....	21
Figura 2 – Representação esquemática: em (a) padrão “anel de café”: mancha formada após a secagem de gotas de café e em (b - adaptado) evolução temporal do crescimento da evaporação da borda e formação de estruturas auto-organizadas.....	22
Figura 3 – Representação esquemática: Estruturas auto-organizadas formadas após evaporação homogênea de solvente.....	24
Figura 4 Adaptada – Representação esquemática: Estruturas auto-organizadas formadas após evaporação heterogênea de solvente.....	25
Figura 5: Representações esquemáticas de a) um átomo eletricamente simétrico e b) um dipolo atômico induzido.....	26
Figura 6 Adaptada: Gráficos do potencial de Lennard-Jones de duas partículas esféricas.....	28
Figura 7 Adaptada - Diferentes nanopartículas auto-organizadas por interações de Van der Waals.....	29
Figura 8 Adaptada – Representação esquemática de auto-organizado formado por agregação de difusão limitada: auto-organizado em duas dimensões.....	31
Figura 9 Adaptada - Imagens de microscopia óptica de polarização (POM) dos filmes formados pela secagem de suspensões de nanocristais de celulose (CNCs) e ácido l-(+)-tartárico [l-(+)-TA] com composições variadas.....	32
Figura 10: Representação de estruturas auto-organizadas do tipo folha de samambaia.....	33

Figura 11 - Representação esquemática de um ponto quântico de carbono.....	36
Figura 12: Efeito de passivação na emissão fotoluminescente de Cdots.....	37
Figura 13 – Representação esquemática: a relação entre o espectro de absorção e a transição eletrônica de CDs.....	39
Figura 14 Adaptada: Diagrama esquemático mostrando estruturas de banda de energia de um material 3-dimensional e de um QD de diferentes tamanhos	40
Figura 15: representação esquemática para possíveis mecanismos de absorção e emissão de fotoluminescência em Cdots.....	41
Figura 16: Sistema de síntese de C-dots por método potencioestático.....	43
Figura 17: Sistema para medida de espectroscopia de fotoluminescência.....	45
Figura 18: representação do processo de deposição de solução e formação de estruturas auto-organizadas.....	48
Figura 19 – Secagem de amostras em temperatura controlada.....	48
Figura 20: Imagem do outline de um fractal obtido a partir da binarização de imagem de microscopia ótica.....	50
Figura 21 – Adaptada: Representação gráfica da dimensão de fractal para dois fractais diferentes.....	50
Figura 22: Espectros de absorbância para as sínteses S2, linha preta, e S4, linha vermelha.....	52
Figura 23: Espectros de absorbância com plot de Tauc para as sínteses S2, linha preta, e S4, linha vermelha.....	53
Figura 24: Espectros de emissão fotoluminescente das sínteses S2, linha preta, e S4, linha vermelha.....	54
Figura 25: Estruturas auto-organizadas formadas com temperatura de secagem em 10 °C.....	56

Figura 26: Estruturas auto-organizadas formadas com temperatura de secagem em 18 °C.....	59
Figura 27: Principais padrões das redes de drenagem.....	60
Figura 28 - Estruturas auto-organizadas formadas com temperatura de secagem em 23 °C.....	63
Figura 29 - Estruturas auto-organizadas formadas com volume de solução 120 µL e temperatura de secagem constante em 18 °C.....	67
Figura 30 - Estruturas auto-organizadas formadas com volume de solução 180 µL e temperatura de secagem constante em 18 °C.....	71
Figura 31 - Estruturas auto-organizadas formadas com volume de solução 60 µL, diluída na proporção 1/2 solução e 1/2 água deionizada, e temperatura de secagem constante em 18 °C.....	75

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	16
OBJETIVOS.....	17
1.1.1 Objetivo geral	17
1.1.2 Objetivos Específicos	17
REFERENCIAL TEÓRICO	19
2.1 A AUTO-ORGANIZAÇÃO	19
2.2 MECANISMOS DE AUTO-ORGANIZAÇÃO.....	20
2.3 INTERAÇÕES INTER-PARTÍCULAS.....	25
2.4 PADRÕES DE AGREGAÇÃO.....	30
2.4.1 AGREGAÇÃO POR DIFUSÃO LIMITADA (DLA)	30
2.4.2 AGREGAÇÃO DE LIESEGANG	32
2.4.3 AUTO-ORGANIZAÇÃO DO TIPO FOLHA DE SAMAMBAIA	33
2.5 PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO (CDOTS)	34
3. METODOLOGIA	42
2.3 SÍNTESE DE CDOTS	42
3.1.1. Materiais	42
3.1.2. Síntese de Cdots em meio aquoso	43
3.2 CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES ÓTICAS DOS CDOTS.....	44
3.2.1. Espectroscopia de fotoluminescência	44
3.2.2 Espectroscopia de absorção	45
3.3 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS DE SILÍCIO	47
3.4 DEPOSIÇÃO DE SOLUÇÃO COM CDOTS EM SUBSTRATOS DE SILÍCIO PARA FORMAÇÃO DE SA.....	47
3.5 ESTIMATIVA DE DIMENSIONAMENTO DE FRACTAL POR <i>BOX COUNTING</i> ..	49
3.6 CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADE ÓTICAS DAS ESTRUTURAS AUTO- ORGANIZADAS FORMADAS.....	50
3.6.1. Microscopia ótica	51
3.6.2. Microscopia de fluorescência	51
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORBÂNCIA.. ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.	
4.2 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA DOS CDOTS EM SOLUÇÃO.	53
4.3 ESTUDO DA FORMAÇÃO DE ESTRUTURAS AUTO-ORGANIZADAS	55

4.3.1 Efeitos de temperatura de secagem	55
4.3.2 Considerações a respeito da temperatura de secagem na formação das estruturas SA	64
4.3.3 Efeitos do volume da solução depositada	66
4.3.4 Considerações a respeito do volume da solução depositada na formação das estruturas SA	72
4.3.5 Efeitos da redução da concentração de Cdots na solução.....	73
5. CONCLUSÃO	76
REFERÊNCIAS	78

INTRODUÇÃO

Estruturas auto-organizadas, comumente abreviadas por SA, do inglês *Self-Assembly*, são oriundas de processos de auto-organização, em que componentes discretos, moléculas, partículas, nanopartículas, entre outros organizam-se, por meio de interações específicas em estruturas maiores. Essa organização pode ocorrer de forma espontânea ou com a ação de agentes externos, como campo elétrico, indução magnética, catalisadores, entre outros. Estruturas SAs podem ainda ser dinâmicas ou estar em equilíbrio, sendo esse equilíbrio definido pela termodinâmica (GRZYBOWSKI et al., 2009); (GRZELCZAK et al., 2010).

Quando auto-organizadas, nanopartículas com funcionalidades específicas, como catálise, repostas a pH, interações biológicas, entre outras, podem apresentar eficiências, em relação as suas funcionalidades, muito melhores em comparação àquelas encontradas em sistemas desorganizados (STUPP; PALMER, 2014) (WANG; BEN 2019), com potenciais aplicações em eletrônica, biotecnologia, óptica, tratamento de água, sensores, catálise, entre outros (HUSSEIN, 2016) (SILVA et al., 2020) (STUPP; PALMER, 2014). No entanto, a fabricação de estruturas padronizadas a partir de partículas de escalas nanométricas com a morfologia desejada e através de um processo fácil, simples e barato ainda é uma tarefa desafiadora. Um dos métodos mais fáceis e econômicos de auto-organizar nanopartículas em um substrato sólido se dá a partir da auto-organização induzida por evaporação. Neste processo, nanopartículas coloidais agregam-se sobre um substrato sólido na transição de fase líquido-vapor, quando a espessura do solvente se torna comparável ao diâmetro das partículas (DENKOVE, 1993), sendo que as características das estruturas resultantes dependem de um conjunto de mecanismos, como processos convectivos, auto-difusão das partículas, dinâmica de evaporação e interações interparticulares (RABANI, 2003), (POPOVE, 2008).

O presente trabalho teve como objetivo investigar a formação de estruturas auto-organizadas a partir da deposição de Cdots fotoluminescentes

dispersos em água, sob a variação de parâmetros como solução utilizada nas sínteses, temperatura de evaporação, volume e concentração da solução depositada. A escolha dos Cdots para este estudo se deu devido às suas excelentes propriedades: energia de fotoluminescência (PL) dependente do tamanho e da energia de excitação, fácil modificação da superfície, biocompatibilidade, fácil obtenção e de baixo custo, entre outros (BAKER; BAKER, 2010) (LI et al., 2012) (LIU, 2020).

Ressalta-se, que não esteve no escopo do projeto a análise sistemática e minuciosa da dependência dos parâmetros mencionados, mas sim a construção de um panorama das possibilidades de formação de SA de Cdots, das morfologias possíveis de serem obtidas e a conservação ou não da emissão fotoluminescente dos Cdots.

OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é o estudo das propriedades ópticas e morfológicas de estruturas auto-organizadas baseadas em Cdots, com foco na obtenção de estruturas estáveis e macroscópicas, pelo método de evaporação induzida. Serão investigados efeitos de temperatura, de volume e concentração de solução, no substrato, na formação das SA.

1.1.2 Objetivos Específicos

- ❖ Obter C-dots não passivados via síntese eletroquímica em solução aquosa.
- ❖ Caracterizar opticamente os Cdots obtidos por meio de medidas de espectroscopia de fotoluminescência e absorvância.

- ❖ Obter estruturas auto-organizadas a partir da deposição de Cdots sobre substratos de silício sob diferentes temperaturas, volume e concentração, de solução.
- ❖ Verificar os padrões de formação e a emissão fotoluminescente das SA formadas a partir de imagens de microscopia de fluorescência e microscopia ótica.

REFERENCIAL TEÓRICO

Nessa parte do trabalho está descrito todo o referencial teórico que foi base para esse trabalho. A discussão partirá dos conceitos de auto-organização e os mecanismos desse fenômeno, em seguida têm-se algumas interações e fatores que influenciam no padrão de auto-organização que é formado, que também é discutido aqui.

2.1 A AUTO-ORGANIZAÇÃO

A auto-organização é o processo no qual os componentes de um sistema organizam-se em estruturas ordenadas e/ou funcionais sem a intervenção humana. Essas estruturas são formadas a partir de elementos discretos, nanopartículas, partículas, polímeros, moléculas e outros, que interagem diretamente ou indiretamente entre si (GRZYBOWSKI et al., 2009). Como exemplo de estruturas SA, pode-se citar micelas formadas a partir de surfactantes monoméricos e diméricos (BAI et al., 2001), fractais formados por cloreto de sódio (ALIPOUR,2022), nanopartículas metálicas (JI,2008), pontos quânticos (RABANI,2003), entre outros.

Devido a suas potenciais aplicações, nas duas últimas décadas essas estruturas têm sido objeto de estudo de cientistas e de diversos ramos da indústria, como a biomedicina e tecnológica. Materiais a base de celulose oriundas do processo de auto-organização são utilizados na biomedicina, pois respondem a diversos estímulos e podem ser utilizados, como por exemplo, para a entrega de medicamentos e genes (YANG, LI., 2018). Na área energética, nanocompósitos ordenados de óxido de metal-grafeno auto-organizados são utilizados para o armazenamento de energia eletroquímica (WANG et al., 2010). Na microeletrônica, polímeros SA foram utilizados para melhorar o desempenho de dispositivos semicondutores (BLACK et al., 2006). Estruturas SA baseadas em estruturas metal-orgânicas eletricamente condutoras, do inglês *metal-organic framework*, (MOFs) foram estudadas para a criação de sensores quimio-resistentes de baixa dimensão (SMITH et al., 2016).

Estruturas SA podem ser classificadas em estáticas, do inglês *static self assembly*, (SSAs), e dinâmicas, do inglês *dynamic self-assembly*, (DySAs),

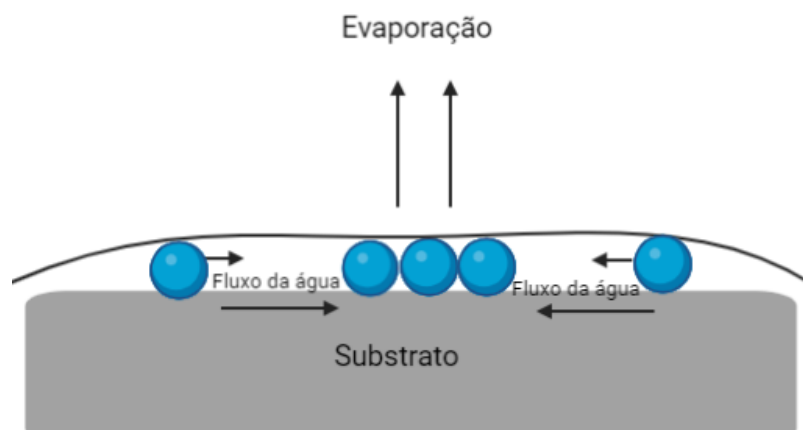
(GRZYBOWSKI et al., 2017). A partir dessa separação pode-se entender melhor as interações que as formam, as suas propriedades e possíveis aplicações. As estruturas cujo produto não pode ser modificado são consideradas estáticas e as estruturas que são passíveis às mudanças, com estímulos de forças externas, temperatura, diferenças de pH, entre outros estímulos (HARTGERINK; BENIASH; STUPP, 2001), (SHEVCHENKO et al., 2006), são consideradas dinâmicas. Tanto as SSAs quanto as DySAs são diferenciadas a partir do equilíbrio termodinâmico (FIALKOWSKI et al., 2006).

2.2 MECANISMOS DE AUTO-ORGANIZAÇÃO

Dentre todos os métodos para a obtenção de sistemas SA, a auto-organização induzida por evaporação é o mais fácil e econômico. Neste método, suspensões de partículas ou nanopartículas são depositadas em superfícies sólidas na forma de gota ou de um filme fino e, quando evaporam, agregam-se durante o processo de evaporação.

O mecanismo de formação de estruturas auto-organizadas de partículas coloidais depositadas em um substrato sólido pode ser compreendido a partir do modelo descrito por Denkov e colaboradores (DENKOV, 1993). Neste modelo, considera-se uma situação de evaporação não homogênea do solvente, que leva à formação de uma camada levemente côncava. Devido à contínua evaporação, esta camada gradualmente se afina e, quando sua espessura se torna igual ao diâmetro da partícula, um núcleo de cristal bidimensional de repente se forma (Figura 1) e as partículas das camadas mais espessas que envolvem o núcleo começam a se mover em direção à zona ordenada e prendem-se ao atingir o limite da matriz (Fig. 1).

Figura 1 - Adaptada: Apresentação esquemática de partículas se auto-organizando num processo conduzido pelo fluxo de líquido.

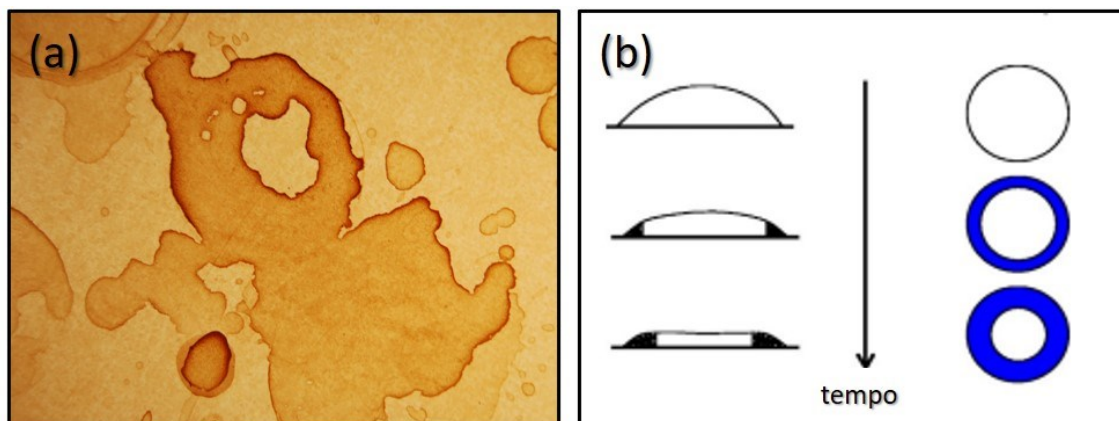


Fonte: Denkov, et.al; Nature 361, 26 (1993)

Embora neste modelo as forças de interação inter-partículas, antes blindadas pelo potencial químico do solvente, se tornam mais relevantes, a descrição de Denkov atribui a agregação à atração capilar, pois em todos seus experimentos a nucleação sempre começou quando a espessura da camada de solvente tornou-se igual ao diâmetro da partícula. Esta observação o levou à conclusão de que os núcleos de cristal 2D são formados sob a atração capilar, que surge quando os topos das partículas se projetam para cima da camada de água (Fig. 1). Neste caso, a energia de atração pode ser muito maior do que a energia térmica ($k_B T$), mesmo em partículas nanométricas.

Uma outra consequência da evaporação não-homogênea na deposição de partículas coloidais é a formação do padrão de secagem conhecido como “anel de café”. Este nome se dá ao típico padrão de bordas mais escuras e centro mais claro (Figura 2.a), que é observado quando, por exemplo, gotas de café são derramadas sobre uma bancada. Neste processo, é considerado que as bordas da gota evaporam a uma taxa maior que o centro. Assim, para repor o fluido evaporado, é criado um fluxo convectivo que acaba por arrastar as partículas do centro até as bordas, gerando um acúmulo de partículas na linha de contato entre as fases líquido-vapor. A Figura 2.b) mostra uma representação esquemática da evolução temporal do crescimento da evaporação da borda e o acúmulo de partículas (parte azul).

Figura 2 – Representação esquemática: em (a) padrão “anel de café”: mancha formada após a secagem de gotas de café e em (b - adaptado) evolução temporal do crescimento da evaporação da borda e formação de estruturas auto-organizadas: vista lateral (esquerda) e vista superior (direita). Apenas a borda é mostrada.



Fonte: (a) wikipédia e (b) Popov; Física Rev. E 71, 036313; (2005)

Além do fluxo convectivo, as partículas podem se mover por auto-difusão. A difusão de partículas suspensas em líquidos newtonianos pode ser descrita pela equação de Stokes- Einstein $D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}$, sendo D o coeficiente de difusão, k_B a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, η a viscosidade dinâmica e R o raio da partícula. Assim, pode-se afirmar que, no limite de baixa viscosidade, o coeficiente de difusão aumenta linearmente com a temperatura, o que deve ocorrer no regime em que ainda há uma quantidade relativamente grande de solvente sem evaporar. Desta forma, pode-se afirmar que há uma importante competição entre o deslocamento das partículas através do solvente e o próprio processo de evaporação.

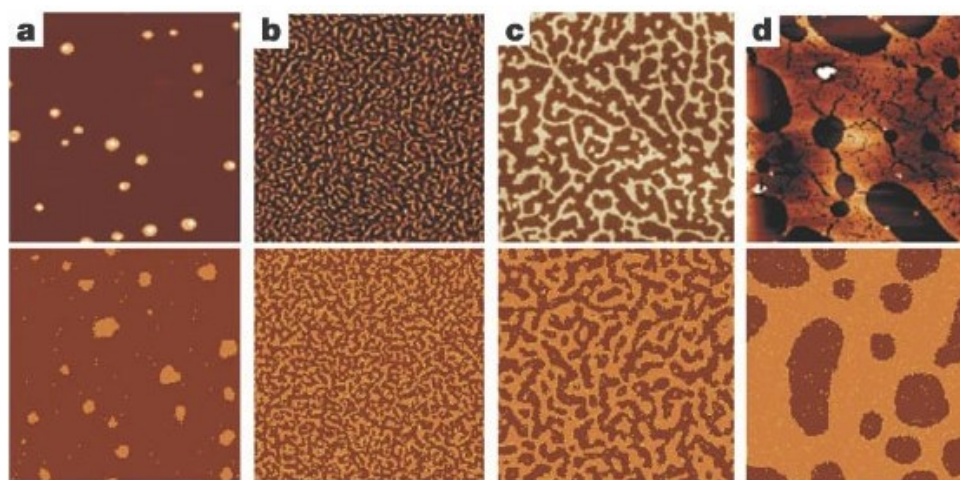
A dinâmica da evaporação do solvente e as flutuações dos limites do domínio de nanopartículas também foram contadas como aspectos importantes no processo de agregação. Rabani (RABANI et. al, 2003) resumiu a dinâmica da auto-organização de nanopartículas mediadas por secagem em quatro regimes básicos: (i) Quando a evaporação é espacialmente homogênea com limites de domínio estacionários, uma simples agregação resulta em domínios em forma de disco ou em forma de fita já no estágio inicial, uma vez que a evaporação completa do solvente interrompe a difusão de partículas e, conseqüentemente, o desenvolvimento de auto-organizados é interrompido. (ii) Se ao invés disso, os

limites dos domínios ainda estiverem úmidos, os agregados permanecerão fluxonais e continuarão crescendo de maneira autossimilar. (iii) Já em regimes de evaporação não homogênea, ocorre a formação de agregados à medida que os núcleos de vapor se encontram e as estruturas finais dependem da razão $\frac{\tau}{\tau_D}$, sendo τ e τ_D definidos como os tempos característicos de evaporação e de difusão, respectivamente. Se $\frac{\tau}{\tau_D}$ for grande, os limites do domínio se rearranjam antes que o solvente evapore, resultando em bordas suaves. Por outro lado, pequenos valores de $\frac{\tau}{\tau_D}$ (evaporação muito rápida quando comparado ao movimento das partículas) faz com que as bordas do domínio sejam fixadas à medida que são formadas, resultando em redes altamente ramificadas com aparência de fractal. Embora neste modelo a mobilidade das nanopartículas variasse através da escolha de diferentes solventes a uma temperatura fixa, obviamente τ e τ_D também são dependentes da temperatura. A escala de tempo de difusão τ_D é inversamente proporcional ao coeficiente de difusão e, conseqüentemente, pode diminuir com o aumento da temperatura. Malaquin e colaboradores demonstraram que parâmetros relacionados à evaporação, como a taxa de evaporação, podem ser ajustados pela temperatura do substrato e influenciam, entre outros aspectos, a velocidade de auto-organização (MALAQUIN, 2007).

A Figura 3 mostra uma simulação, feita por Rabani (RABANI et. al, 2003), de morfologias de auto-organização resultantes da evaporação homogênea e domínios de nanopartículas ainda úmidos, para coberturas de 5% (a), 30% (b), 40% (c) e 60% (d). Embora os tempos característicos de evaporação e difusão, τ e τ_D , dependam da cobertura, foi mantida uma razão aproximadamente constante de $\frac{\tau}{\tau_D} < 200$. O tamanho dos domínios mostrou-se fortemente determinado pela mobilidade da nanopartícula e pela janela de tempo τ_S antes do crescimento dos domínios ser freado. Discos contendo centenas de nanopartículas formaram-se para a menor cobertura em $\frac{\tau_S}{\tau} \approx 2500$. Para cobertura de 30%, se formaram pequenos domínios em $\frac{\tau_S}{\tau} \approx 4$. Grandes

agregados apareceram quando $\frac{\tau_s}{\tau} \approx 50$ com cobertura de 40% e em $\frac{\tau_s}{\tau} \approx 500$ com cobertura de 60%.

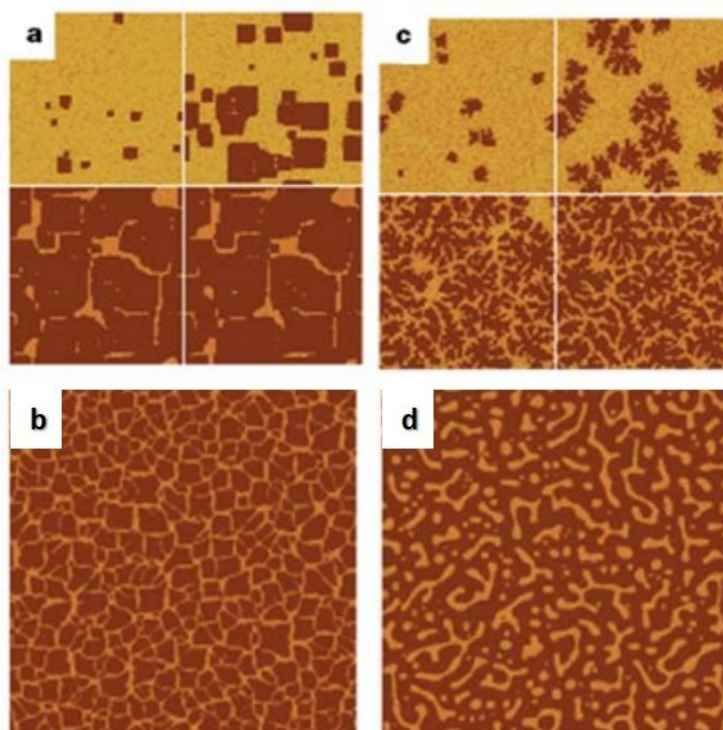
Figura 3 – Representação esquemática: Estruturas auto-organizadas formadas após evaporação homogênea de solvente. Em coberturas de a) cobertura de 5%, b) 30%, c) 40% e d) 60%. Na parte superior imagens de microscopia otica e na parte inferior imagens simuladas.



Fonte: Rabani, Nature volume 426, pág. 271–274 (2003).

A Figura 4 mostra uma simulação de morfologias de auto-organização, feita por Rabani, utilizando o mesmo modelo anteriormente descrito, no regime de evaporação não-homogênea, para coberturas de 10% (a), 20% (b) e (d) e 30% (c). Nas coberturas 10%, 20% e 30% as bordas dos domínios são não fluxonais. Os tempos de evaporação são comparáveis nesses casos, mas a mobilidade das partículas foi significativamente variada, fornecendo $\frac{\tau}{\tau_D} \approx 6500$ em 10% (a), $\frac{\tau}{\tau_D} \approx 800$ em 20% (b) e $\frac{\tau}{\tau_D} \approx 150$ em (c). Quando os domínios permanecem fluxonais seguindo a evaporação heterogênea, as células se rompem conforme a difusão concentra nanopartículas ao longo das estruturas, levando à domínios alongados parecidos com minhoca.

Figura 4 Adaptada – Representação esquemática: Estruturas auto-organizadas formadas após evaporação heterogênea de solvente com coberturas de 10% (a), 20% (b) e (d) e 30% (c). Os tempos de evaporação são comparáveis nesses casos, mas a mobilidade das partículas foi significativamente variada, fornecendo $\frac{\tau}{\tau_D} \approx 6500$ em 10% (a), $\frac{\tau}{\tau_D} \approx 800$ em 20% (b) e $\frac{\tau}{\tau_D} \approx 150$ em (c). Em a) e c) na parte superior imagens de microscopia ótica e na parte inferior imagens simuladas. Em b) e d) imagens simuladas.



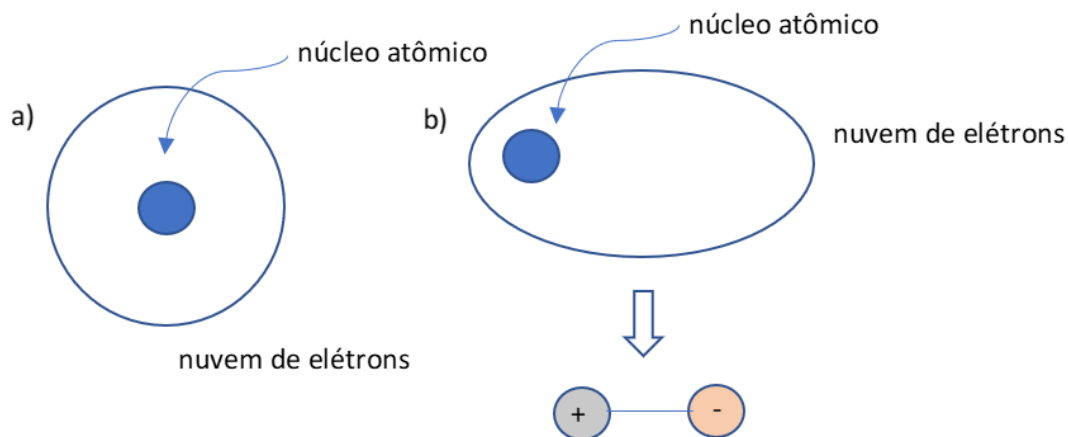
Fonte: Rabani, Nature volume 426, pág. 271–274 (2003)

2.3 INTERAÇÕES INTER-PARTÍCULAS

Além da influência termodinâmica e dos potenciais termodinâmicos, as interações entre os componentes que irão formar as SA também possuem forte influência na estrutura final que será formada. Como discutido acima, o processo de agregação de nanopartículas coloidais em substratos sólidos ocorre na transição de fase líquido-vapor, quando a espessura do fluido se torna igual ao diâmetro da partícula (DENKOV 1993). Nesse regime, as forças de interação interpartículas - uma vez blindadas pelo potencial químico do fluido - tornam-se mais evidentes, dando origem a estruturas de padrões diferentes, como estruturas semelhantes a discos, estruturas semelhantes a fitas, estruturas semelhantes a vermes (RABANI, 2003), filmes porosos (CAI, 2005), fractais e outras estruturas dendríticas.

Uma das interações mais relevantes na formação das SA (BISHOP et al., 2009) são as interações de Van der Waals, sendo a forma mais onipresente de interação em nanoescala. A magnitude dessas interações pode ser considerável – de até centenas de vezes maior que $k_B T$ – mesmo entre componentes nanoscópicos. Estas provem de potenciais de componentes atrativas e repulsivas, que têm sua origem nas flutuações eletromagnéticas devidos aos movimentos de cargas positivas e negativas dos corpos, estando presente entre quaisquer dois corpos materiais, geralmente agindo de forma atrativa para aproximar os corpos. Existem diferentes tipos de ligações de Van der Waals, que são classificadas de acordo com a origem da atração (CALLIESTER, 2011).

Figura 5: Representações esquemáticas de a) um átomo eletricamente simétrico e b) um dipolo atômico induzido.



Fonte: Callister, 2012

As forças de dispersão de London referem-se à um tipo de interação de Van der Waals gerada pela interação entre dois dipolos induzidos. Um dipolo pode ser criado ou induzido em um átomo ou molécula que normalmente é eletricamente simétrico, isto é, a distribuição espacial geral dos elétrons é simétrica em relação ao núcleo carregado positivamente, como mostrado na Figura 5.a). Contudo, a ligação entre dois dipolos induzidos acontece devido à probabilidade não nula dos elétrons ocuparem uma distribuição assimétrica na nuvem eletrônica, o que pode criar dipolos momentâneos. Esse fenômeno pode interferir na distribuição eletrônica de uma molécula ou átomo vizinho, induzindo

a formação de um dipolo, conforme representado na Figura 5.b). Um desses dipolos pode, por sua vez, produzir um deslocamento da distribuição de elétrons de uma molécula ou átomo adjacente, o que induz o segundo a se tornar também um dipolo que é então fracamente atraído ou ligado ao primeiro.

Um outro tipo de interação de Van der Waals, conhecido como Forças de Debye, surge da interação entre um dipolo permanente-induzido e ocorre quando as moléculas já possuem uma distribuição assimétrica entre seus elétrons e prótons, sendo denominada de molécula polar. Quando uma molécula polar se aproxima de uma molécula neutra, ela pode gerar um dipolo induzido, realizando uma ligação devido às forças de atração entre as partes positivas e negativas das moléculas. Já as forças de Keesom, são interações de Van der Waals que atuam entre dois dipolos permanentes, possuindo intensidade maior do que entre dipolos induzidos, fazendo dessa, o tipo de ligação mais forte de todas as forças de Van der Waals (KITTEL, 2014).

Desta forma, a interação entre dois átomos é bem descrita pelo potencial de Lennard-Jones (LJ), que contabiliza as forças atrativas de Van der Waals e as interações de trocas repulsivas das sobreposições dos orbitais de elétrons, por meio da expressão 3.

$$u_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma^{12}}{r} \right) - \left(\frac{\sigma^6}{r} \right) \right] \quad (3)$$

onde, r é a distância entre os centros dos átomos, ε é a profundidade do poço de potencial e σ é um diâmetro atômico característico de tal modo que $u_{LJ}(\sigma) = 0$. Para componentes maiores compreendendo muitos átomos, pode-se derivar um potencial interpartícula análogo somando a interação LJ em todos os pares átomo-átomo dentro de duas partículas. Este procedimento pode ser realizado analiticamente (HENDERSON, 1997) para o caso de duas partículas esféricas

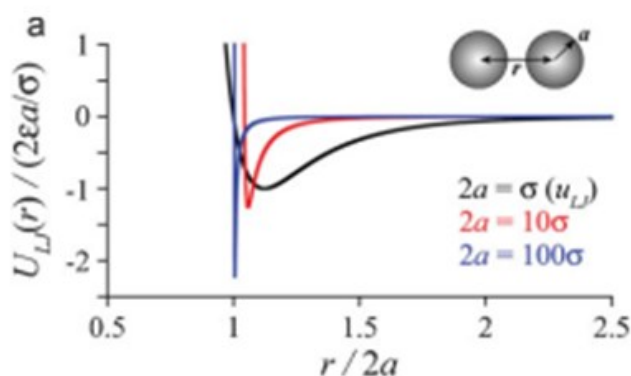
de raios a_1 e a_2 , e o potencial resultante é - para pequenas separações - aproximadamente:

$$U_{LJ}(L) = \frac{2\pi a_1 a_2}{(a_1 + a_2)} \left[\frac{\pi \epsilon (\sigma^6 - 210L^6)}{630L^7} \right] \text{ para } L \ll \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} \quad (4)$$

sendo $L = r - (a_1 - a_2)$ a distância entre as superfícies das partículas.

A Figura 6.a) ilustra como este potencial (para esferas de tamanhos iguais) varia conforme o raio da partícula aumenta de dimensões atômicas ($a = \sigma/2$, poucos Å) a dimensões nanométricas ($a = 5\sigma$ poucos nm; $a = 50\sigma$, dezenas de nm). É possível observar que, independentemente do tamanho da partícula, o potencial alcança seu valor mínimo quando as superfícies estão separadas por $\sim 0,6\sigma$, indicando que a escala de comprimento das interações é sempre em dimensões atômicas. Por outro lado, a magnitude das interações aumenta linearmente com o tamanho da partícula e a razão entre a escala de comprimento da interação e o tamanho da nanopartícula diminui com a^{-1} , o que influencia na capacidade ou não das nanopartículas se auto-organizarem em estruturas maiores.

Figura 6 Adaptada: Gráficos do potencial de Lennard-Jones de duas partículas esféricas: os gráficos são apresentados na forma adimensional em que a energia é medida em unidades de $2\epsilon a/\sigma$ e a distância em unidades de diâmetro de partícula.

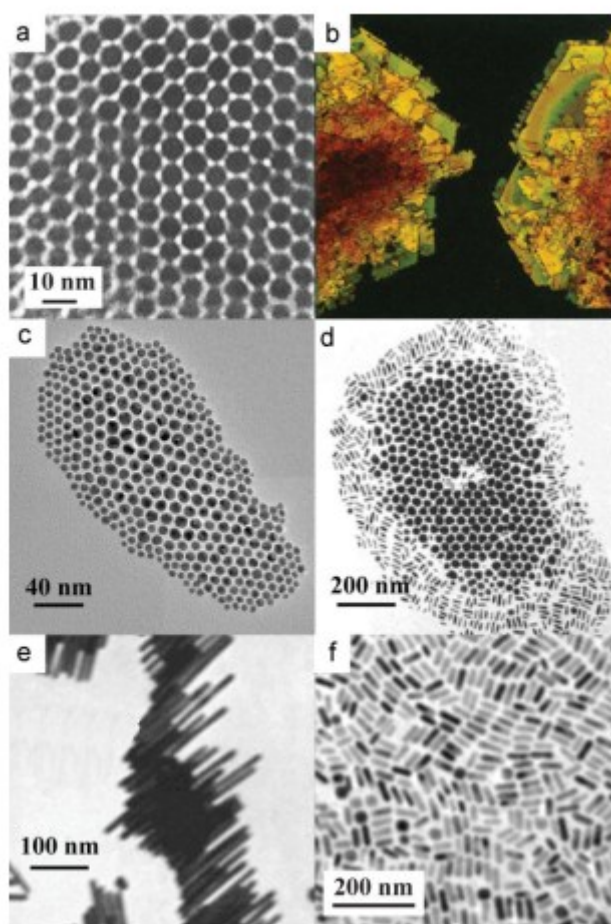


Fonte Bishop, Nano, Micro, Small, 5, Nº 14, 1600–1630 (2009)

A Figura 7 (BISHOP, et.al, 2009) mostra diferentes auto-organizações de nanopartículas, cuja formação é ocasionada principalmente por interações de

Van der Waals: estrutura hexagonal compacta bidimensional de nanopartículas de Ag de 5 nm (a), nanopartículas de CdSe de 2 nm auto-organizados em uma rede FCC (b), auto-organizado bidimensional segregado por tamanho de nanopartículas de ouro (c), um outro exemplo de segregação de partículas ocasionada por interações de Van der Waals com base no tamanho e na forma com separação de nanopartículas de ouro de nanobastões menores (d); organização lado a lado de nanobastões de ouro (15 nm por 200 nm) levando a “fitas” contínuas de partículas, observado para hastes com razão de aspecto maior que cinco (e) e f) conjunto isotrópico de nanobastões de ouro mas com uma proporção de 3.2.

Figura 7 Adaptada - Diferentes nanopartículas auto-organizadas por interações de Van der Waals.



Fonte Bishop, Nano, Micro, Small, 5, N° 14, 1600–1630 (2009)

2.4 PADRÕES DE AGREGAÇÃO

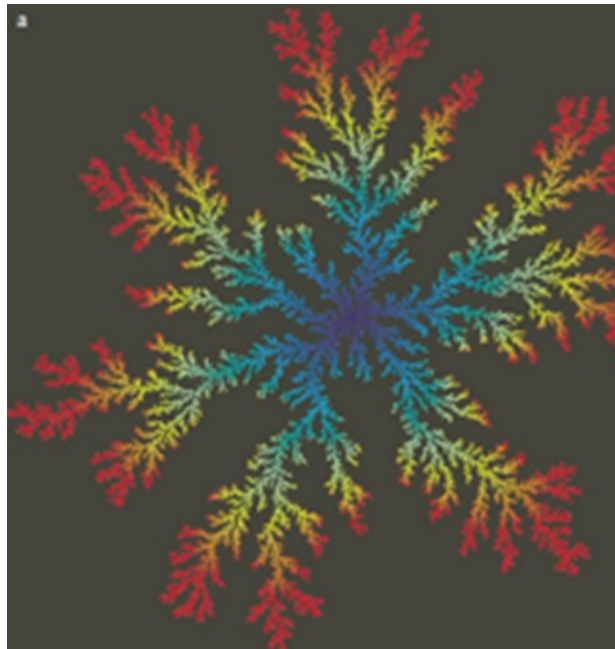
Até agora, foi mostrado pelas Figuras 3, 4 e 7, padrões de auto-organização do tipo discos, estruturas alongadas do tipo minhoca, estruturas hexagonais e redes FCC. Contudo, na literatura é possível encontrar trabalhos que relatam a existência de estruturas SA de diversos outros padrões, como por exemplo do tipo agregação por difusão limitada, anéis de Liesegang, folha de samambaia e membrana porosa. A seguir, será feita uma breve discussão a respeito de alguns desses padrões de agregação, que são comumente observados na formação de sistemas SA.

2.4.1 Agregação por difusão limitada (DLA)

A agregação por difusão limitada, do inglês *diffusion-limited aggregation* (DLA), foi proposta por Witten e Sander (WITTEN,1981; PATERSON,1984), quando trabalhavam com processos de agregação. O modelo DLA é uma boa representação de processos em que partículas se conectam por simples contato. Diversos estudos foram explicados por simulações baseadas no modelo DLA, como comportamento polimérico em um meio viscoso (USAITIS, 1997), fenômenos de eletrodeposição (ARGOUL,1988; ALVES,2007), crescimento de neurônios e reações químicas (LEE, 1994). Nesse tipo de agregação, as partículas são adicionadas uma a uma para formar um agregado maior ou se juntar a um agregado em crescimento.

Figura 8 Adaptada – Representação esquemática de auto-organizado formado por agregação de difusão limitada: auto-organizado em duas dimensões. As partículas vermelhas aderiram mais recentemente a estrutura e estão concentradas nas pontas dos ramos em crescimento.

Em contraste, relativamente poucas partículas penetram no núcleo.



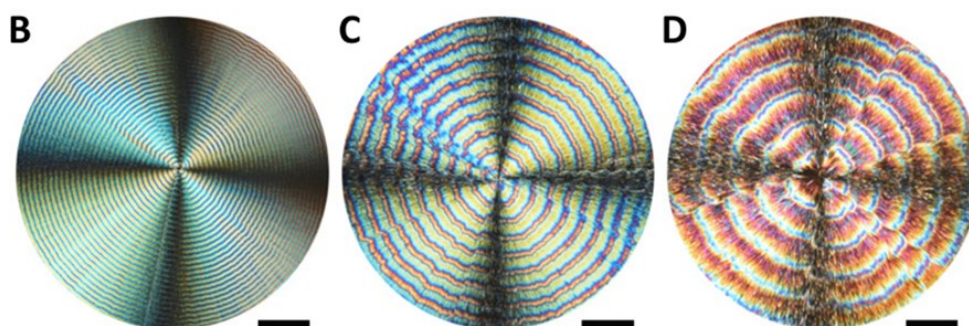
Fonte: Halsey, Physics Today 53, 11, 36 (2000)

Considerando partículas em movimento aleatório, ao fixarmos uma delas em uma rede 2D, as primeiras partículas que interagem e se agregam irão formar uma espécie de núcleo, sendo que partículas que estão na ponta irão blindar o acesso de novas partículas ao núcleo. Assim, as partículas que serão atraídas irão se juntar às partículas da borda, formando ramificados em torno do núcleo como mostra a Figura 8, em que a cor vermelha indica partículas que se aderiram mais recentemente e facilmente ao agregado, em contraste com a cor azul indicando que poucas partículas penetram no núcleo. Assim, pode-se afirmar que nesse tipo de agregação é mais fácil uma partícula se juntar as pontas dos agregados que ao centro dele (HALSEY, 2000).

2.4.2 Agregação de Liesegang

A agregação de Liesegang é uma classe de sistemas reação-difusão que se forma em um padrão de precipitação. Foi descoberto no final do século XIX, quando Liesegang realizava experimentos de difusão de reação, uma reação entre dois eletrólitos solúveis em água, que resultaram na formação de auto-organizados em formato de anéis (Figura 9). Esses auto-organizados podem ser divididos em dois grupos (ACKROYD et al., 2021), que serão discutidos a seguir.

Figura 9 Adaptada - Imagens de microscopia óptica de polarização (POM) dos filmes formados pela secagem de suspensões de nanocristais de celulose (CNCs) e ácido l-(-)-tartárico [l-(-)-TA] com composições variadas.



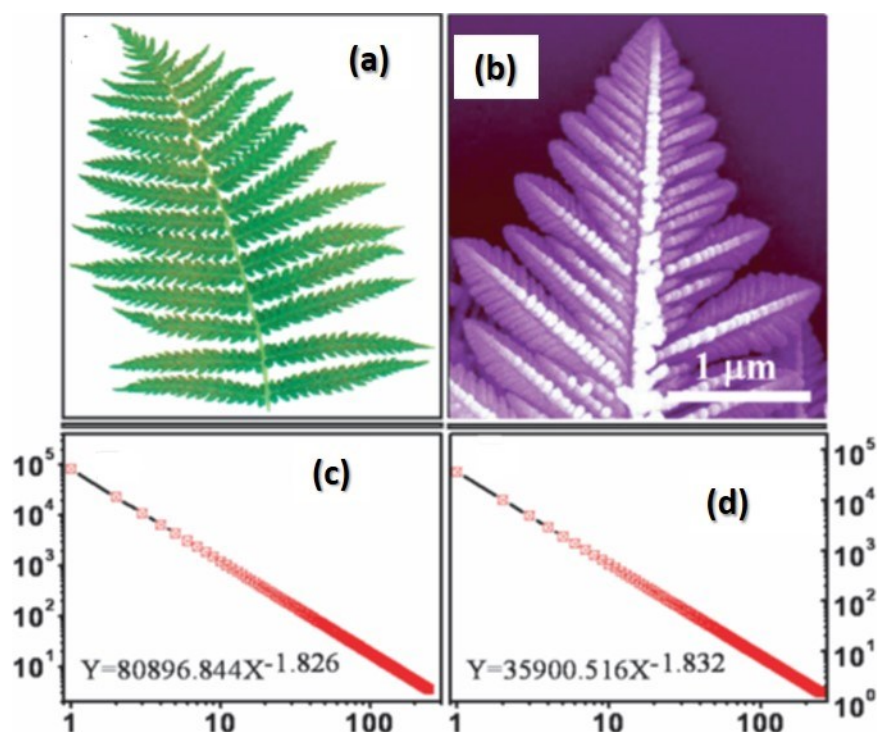
Fonte: Ackroyd et al., science advances, vol 7, issue 16 (2021)

No modelo clássico de Liesegang têm-se duas nanopartículas de cargas opostas e que estão espacialmente separadas, a formação dos auto-organizados acontece devido a difusão dessas nanopartículas. Uma banda de precipitação é formada quando o produto dos reagentes excede o produto da solubilidade, esse processo reduz a concentração de reagentes mais rápido que a difusão pode aumentá-los. Esse processo ocorre diversas vezes produzindo bandas periódicas de precipitação, os auto-organizados (NABIKA et al., 2020). No segundo grupo, têm-se que quando há uma distribuição espacial uniforme dessas nanopartículas, no processo há uma separação de fase ou cristalização fazendo com que as bandas de precipitação se auto-organizem em formato de anéis (KOVÁCS et al., 2019).

2.4.3 Auto-organização do tipo folha de samambaia

O padrão folha de samambaia, também conhecido como samambaia de Barnsley, é um dos exemplos básicos de conjuntos auto-similares, isto é, um padrão matematicamente gerado que pode ser reproduzido em qualquer magnificação ou redução, mostrando como que estruturas graficamente belas podem ser construídas pelo uso repetitivo de fórmulas matemáticas, a partir de cálculos computacionais.

Figura 10: Representação de estruturas auto-organizadas do tipo folha de samambaia em (a) folhas naturais de uma samambaia e em (b) dendritos auto-organizados por nanopartículas de Cu. Cálculo da dimensão fractal de uma (c) folha de samambaias naturais e (d) de uma formada pelos dendritos de Cu auto-organizados; ambas as dimensões fractais são calculadas em torno de 1,82–1,83.



Fonte: Adaptado de Ji et al 2008 Nanotechnology 19 135602

Além das folhas de samambaia naturais, já foi reportada a formação deste padrão nas arquiteturas hierárquicas do dióxido de estanho, SnO_2 , (JAMATHE; et.al, 2021) e do Sulfeto de Chumbo, PbS , (DAI; et.al, 2019), e também na agregação de nanopartículas metálicas (JI; et.al, 2008). No trabalho de Ji e

colaboradores (JI, et.al, 2008), nanopartículas de cobre se auto-organizaram em estruturas do tipo folha de samambaia, a partir de processos de reações de substituições (em que ocorre a troca de átomos ou grupos funcionais da cadeia). Em solução de sulfato de cobre II, CuSO_4 , foram adicionados átomos de Zinco (Zn). O Cu da solução foi substituído por Zn e durante a evaporação da solução, em substratos de silício, vidro e vidro condutor, os átomos de Cu foram se ligando uns aos outros por DLA. A Figura 10 mostra uma representação de estruturas SA do tipo folha de samambaia em (a) folhas naturais de uma samambaia e em (b) dendritos auto-organizados por nanopartículas de Cu obtidos pelo Ji e colaboradores (JI, et.al, 2008). O cálculo da dimensão fractal de uma (c) folha de samambaia natural e (d) de uma formada pelos dendritos de Cu auto-organizados resultaram ambos em valores entre 1,82–1,83.

A seguir, a discussão será direcionada para as propriedades dos Cdots, nanopartículas escolhidas como blocos de construção para o estudo da formação de estruturas SA desenvolvido neste projeto de mestrado.

2.5 PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO (CDOTS)

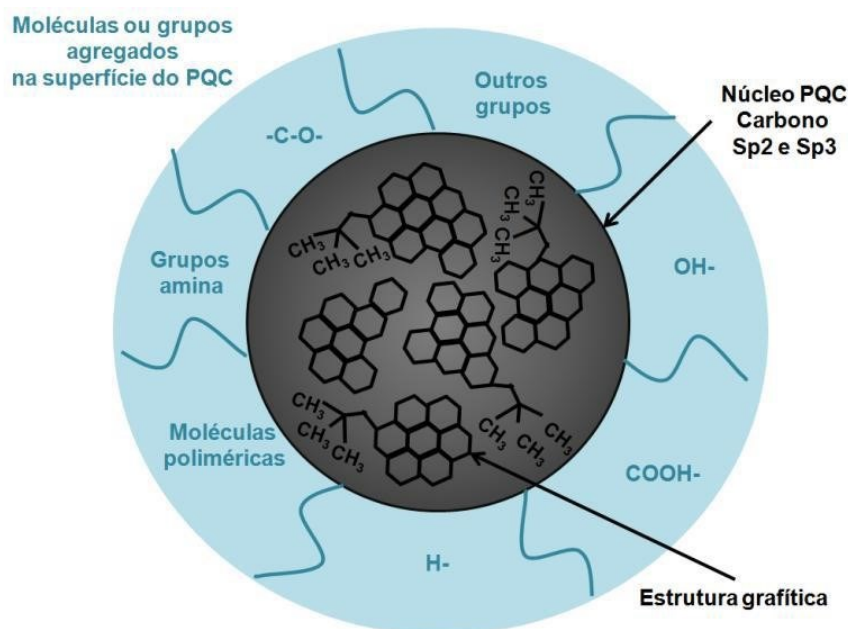
Pontos quânticos (QD, do inglês *quantum dots*), são nanopartículas semicondutoras quase-esféricas do tipo casca-núcleo, com tamanho que pode variar entre aproximadamente 2 e 10 nm. Feito a partir de semicondutores inorgânicos, como o telureto de cádmio (CdTe), arseneto de gálio (GaAs), entre outros (ROGACH, 2008), a obtenção de QDs envolve geralmente processos de síntese complexos e rigorosos. Ao longo das últimas décadas, os QDs têm chamado a atenção devido suas excelentes propriedades óticas, como: emissão fotoluminescente, fotoestabilidade e alta eficiência quântica. Como um resultado do confinamento quântico, o gap de energia dos QDs é inversamente proporcional ao tamanho das partículas, possibilitando a obtenção de QDs que emitem desde do ultravioleta (UV) até o infravermelho (IR), de acordo com a aplicação desejada.

Contudo, embora suas propriedades óticas resultantes ofereçam grande potencial de aplicação (BERNARDO et al., 2014; ROCHA, 2017), esses

materiais podem ser prejudiciais ao homem e ao meio ambiente. Estudos da citotoxicidade de pontos quânticos, principalmente CdTe, demonstram que a citotoxicidade se dá pela liberação de Cd^{2+} nas células (SU et al., 2010). No trabalho desenvolvido por López e colaboradores (LÓPEZ et al., 2003), a liberação do cádmio em culturas celulares de neurônios provoca apoptose em pequenas quantidades e até a morte das células em concentrações maiores. Um estudo sobre a citotoxicidade de QD em células RAW 264.7 (RAELE, 2013) mostrou que a liberação de cádmio nas células afeta a permeabilidade da membrana, dificultando a respiração celular. No meio ambiente, a liberação de cádmio e chumbo afetam as plantações, como por exemplo a de tomate, onde observou-se a redução na absorção de nutrientes essenciais como potássio (K), cálcio (Ca), manganês (Mn) e zinco (Zn) e de mostarda. A liberação de cádmio e chumbo nessa cultura afeta o crescimento da planta, seu processo de fotossíntese, mitose e absorção de água (DOS SANTOS AUGUSTO et al., 2014).

Nesse contexto, os pontos quânticos de carbono (Cdots) surgem como uma alternativa mais viável e menos nociva em relação aos convencionais QDs, pois sua síntese pode ocorrer de forma mais fácil e barata, com baixa toxicidade e menos riscos ambientais. Esses materiais também são nanopartículas semicondutoras, quase-esféricas e do tipo casca-núcleo (JELINEK, 2017), porém, compostos por núcleo grafitico de carbono sp^2 e sp^3 e na superfície grupos carboxílicos que se ligam facilmente com diversos grupos funcionais, espécies orgânicas, poliméricas, inorgânicas ou biológicas (LI et al., 2012), conforme ilustrado na Figura 11. A síntese de Cdots pode ocorrer tanto pelo método “bottom-up”, como a síntese por microondas, decomposição térmica e irradiação por ultrassom, como pelo “top-down”, como a ablação a laser, síntese eletroquímica e arco de descarga (LI et al., 2012; MIAO et al., 2015).

Figura 11: Representação esquemática de um Cdot.



Fonte: Machado, 2019.

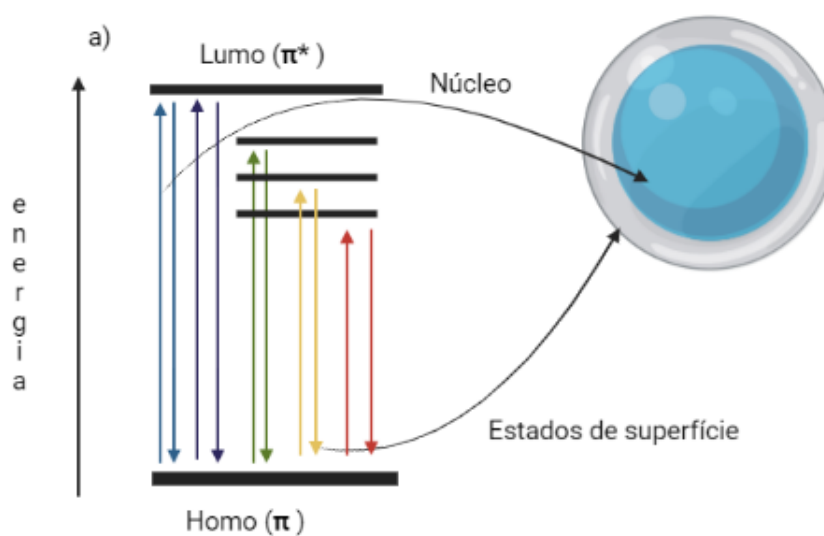
Depois de sintetizados, as superfícies dos Cdots podem apresentar ligações de carbono incompletas, que acabam por ligar-se aos diversos grupos funcionais presentes na região.

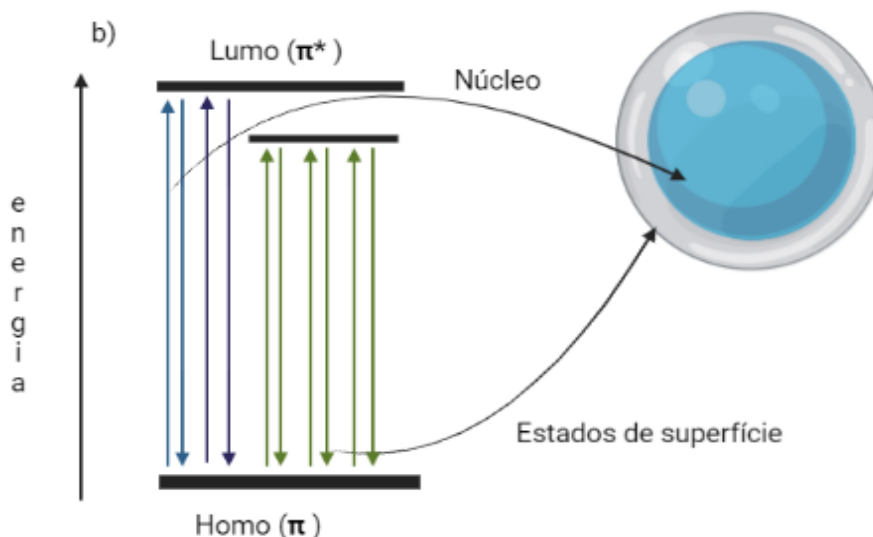
Estes defeitos de superfície têm como resultado a geração de uma série de estados de energia rasos dentro do gap de banda, que podem atuar como armadilhas de portadores, dando origem à novos canais de recombinação ótica. Conforme será discutido mais adiante, a presença de múltiplos estados dentro do gap pode resultar em espectros mais largos e menos intensos, efeito não desejável dependendo da aplicação pretendida, sendo assim, necessária a realização de processos de passivação da superfície. Estes processos tem por objetivo eliminar as ligações não terminadas de carbono da superfície, diminuindo os estados relacionados aos defeitos dentro do gap e, conseqüentemente, alterando as propriedades óticas. A Figura 12 ilustra uma comparação entre os diagramas de energia de um Cdot antes (a) e após (b) o processo de passivação, onde setas para cima indicam processos de absorção e setas para baixo, processos de emissão, mostrando assim uma das diversas

vantagens dos Cdots, que é a possibilidade de modificação de suas superfícies e, conseqüentemente, de suas propriedades óticas.

São reportadas na literatura diferentes rotas destinadas a processos de passivação, como utilização de ácidos e incorporação de heteroátomos (LI; DONG, 2018). Contudo, essas rotas têm a desvantagem de, na maioria das vezes, aumentarem a toxicidade dos Cdots e/ou ocorrerem por vias bastante complexas, demoradas e caras. Entretanto, é importante destacar que, por serem orgânicos, estes nanomateriais possuem grupos de oxigênio ligados à sua superfície, de forma que o processo de passivação possa ocorrer utilizando-se de moléculas orgânicas (DIMOS, 2016).

Figura 12: Efeito de passivação na emissão fotoluminescente de Cdots – em a) Cdots não passivados e em b) Cdots passivados





Fonte: Autor.

Os Cdots possuem propriedades óticas similares à dos QDs convencionais, como fotoluminescência, absorção no espectro visível e no ultravioleta e luminescência eletroquímica (BAKER; BAKER, 2010; LI et al., 2012). Assim, esses materiais possuem potencial de aplicabilidade em diversas áreas da medicina, na utilização para biomagens (MIAO et al., 2015) e desenvolvimento de biosensores (XU et al., 2018). Os Cdots são promissores também para a indústria energética, com aplicação em células solares (YANG et al., 2017) e em materiais fotocatalisadores (SHARMA et al., 2019).

No tópico seguinte, será discutida algumas de suas principais propriedades óticas.

2.6.1 Propriedades óticas de Cdots

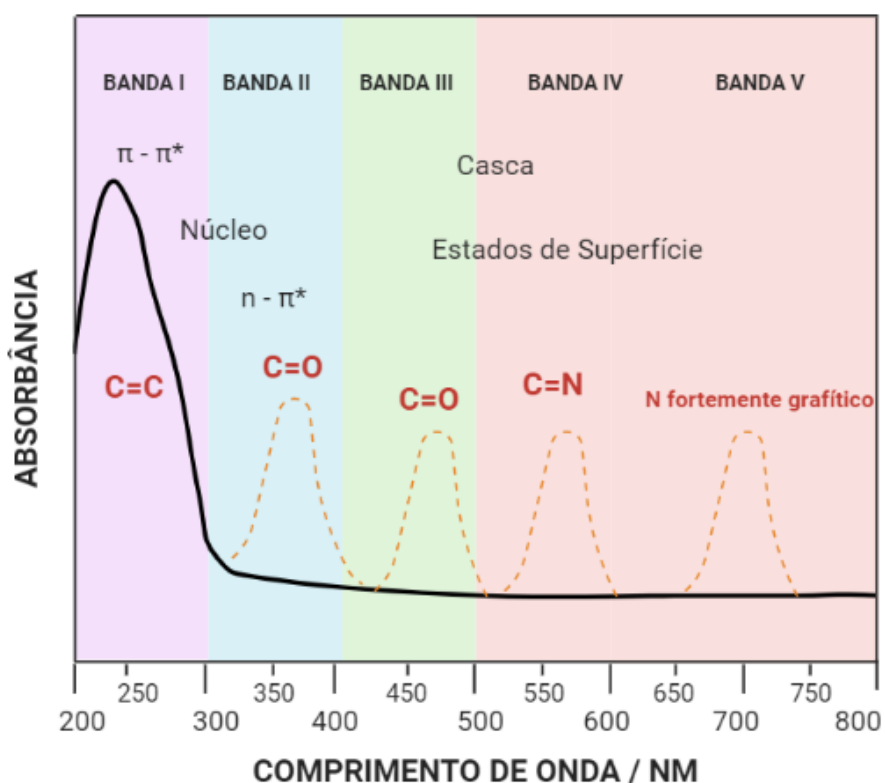
Uma das grandes vantagens dos Cdots, em comparação com nanopartículas metálicas, são suas propriedades óticas. A seguir, serão brevemente discutidas duas delas, que é a absorção e a fotoluminescência, do inglês *Photoluminescence* (PL).

2.6.1.1 Absorção

Entre as diversas propriedades óticas que os Cdots possuem, encontra-se a absorção da luz. Estes materiais possuem a capacidade de absorção

luminosa em uma faixa que vai do ultravioleta (UV) até o visível, 200 nm ~ 800 nm. Geralmente, o espectro de absorbância desses materiais é mais intenso na região do UV e seguem com uma “cauda” longa até o visível (LIU, 2020), dependendo da presença de grupos funcionais em sua superfície. A Figura 13 ilustra um espectro de absorbância UV-Vis de um Cdot, mostrando a origem de cada banda de absorção. A banda que abrange o intervalo entre 200 e 300 nm corresponde à absorção entre estados HOMO-LUMO, relacionados ao núcleo dos Cdots, onde há somente ligações carbônicas do tipo $\pi-\pi^*$. A “cauda” longa, banda entre 300 nm e 800 nm, corresponde às transições do tipo $n-\pi^*$, que surgem devido à presença de diversos grupos funcionais, com ligações entre carbonos e oxigênio, carbono e nitrogênio ou carbono e qualquer outro elemento químico (CHEN, et.al, 2016). Vale ressaltar, que as bandas de absorção para a faixa do visível são sobrepostas umas às outras, isso significa que não há separação na emissão, resultando em um gradiente de cores suave conforme a variação de comprimento de onda de excitação (WANG, et.al, 2014).

Figura 13 Adaptada – Representação esquemática: a relação entre o espectro de absorção e a transição eletrônica de Cdots.

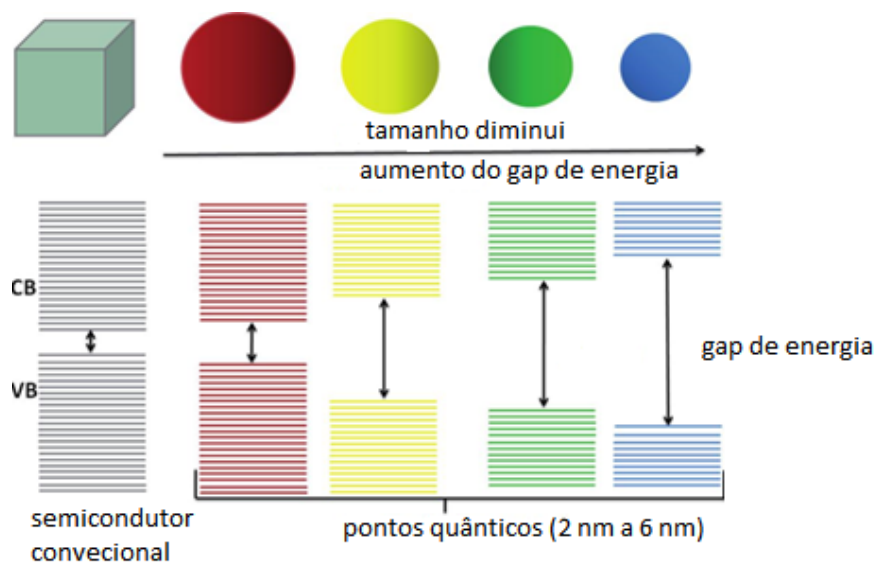


2.6.1.1 Emissão fotoluminescente

A emissão fotoluminescente dos Cdots pode ter diferentes origens, que depende dos estados em que as recombinações entre elétrons e buracos ocorrem. Dentre as principais contribuições para PL, pode-se destacar duas: recombinação entre estados relacionados ao núcleo, também conhecida como transição (HOMO-LUMO ou π - π^*) e recombinação entre estados de superfície (n - π^*) (WANG, et. al, 2014; BAKER, 2010; MING 2012; JELINEK 2017).

Sendo a mais energética, a recombinação que envolve o núcleo do Cdot é sensível aos efeitos de confinamento espacial e por isto apresenta energia dependente do tamanho do Cdot e do comprimento de onda de excitação. Assim, em um conjunto de Cdots com tamanhos distintos, ocorre uma seletividade da absorção ótica de acordo com o tamanho. Os pontos quânticos inorgânicos, QDs, também exibem PL dependente do comprimento de onda de excitação, pois o efeito de quantização espacial é uma propriedade de todos os nanomateriais e não apenas dos Cdots. A Figura 14 ilustra um diagrama esquemático para as estruturas de banda de energia de um material 3-dimensional e um QD, onde é possível observar a dependência do gap de energia com o tamanho do QD.

Figura 14 Adaptada: Diagrama esquemático mostrando estruturas de banda de energia de um material 3-dimensional e de um QD de diferentes tamanhos. A energia do gap do QD depende do seu tamanho.

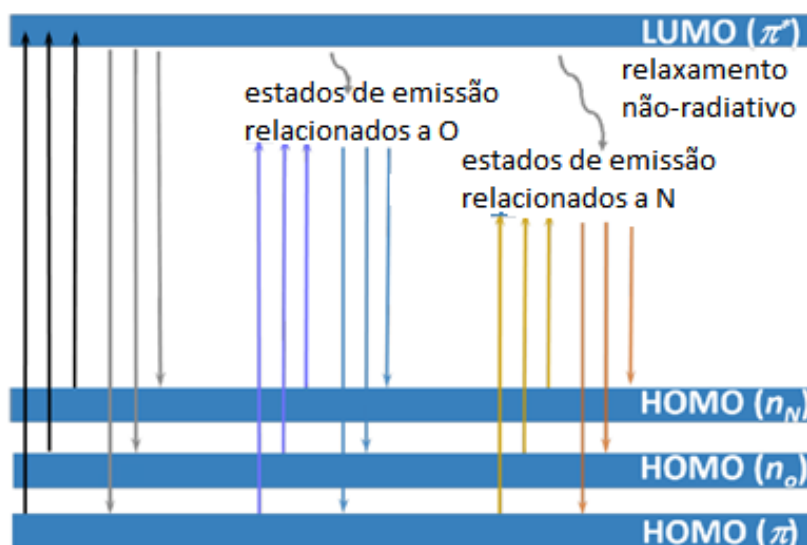


Fonte: (RAMALINGAN, 2020)

A emissão da PL nos Cdots difere daquela observada nos QDs, devido à presença dos diversos grupos funcionais em sua superfície, que dá origem à novas contribuições para a PL devido recombinação entre estados de superfície $n-\pi^*$. Conforme já discutido, estados n são gerados entre o HOMO e o LUMO devido à oxidação de grupos funcionais contendo oxigênio, que levam à criação de defeitos, assim também como diversos grupos funcionais contendo nitrogênio ou outro elemento químico.

A presença desses defeitos, associados aos grupos funcionais do tipo C=N e C=O, fornece uma contribuição à emissão PL, com bandas deslocadas para o vermelho em relação à emissão $\pi-\pi^*$, conforme ilustra a Figura 15.

Figura 15 Adaptada: representação esquemática para possíveis mecanismos de absorção e emissão de fotoluminescência em Cdots.



Fonte: Liu, Nanoarchitectonics, Volume 1 Issue 1 (2020), 1-52

3. METODOLOGIA

Nesta parte do trabalho estão descritos os materiais e métodos para a síntese e caracterização dos Cdots, além da formação de estruturas auto-organizadas baseadas nestes. A fabricação dessas estruturas incluiu as seguintes etapas: síntese dos Cdots, tratamento dos substratos de silício e deposição dos Cdots nos substratos. Os Cdots obtidos tiveram suas propriedades óticas caracterizadas por medidas de fotoluminescência (PL) e absorbância. As estruturas auto-organizadas foram caracterizados por microscopia ótica e microscopia de fluorescência.

2.3 SÍNTESE DE CDOTS

Os Cdots foram fabricados utilizando síntese eletroquímica, através do método potenciostático, a partir de eletrodos de grafite ultra-puro imersos em água destilada deionizada. Nenhum sal foi adicionado na água, a fim de evitar a precipitação e cristalização de partículas durante o processo de fabricação das estruturas auto-organizadas nos substratos de silício. Em consequência disso, foi necessária a utilização de potenciais de síntese relativamente altos em comparação com aqueles comumente utilizados em sínteses eletroquímicas a partir de soluções salinas.

3.1.1. Materiais

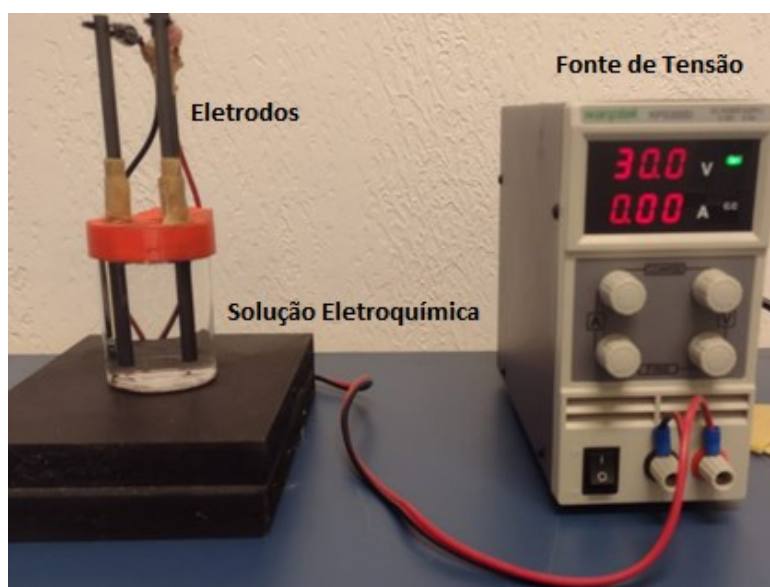
- ❖ Eletrodos de grafite com pureza de 99,9995% carbono e dimensões de 6,15 mm de diâmetro e 152 mm de comprimento (Alfa Aesar).
- ❖ Fonte de tensão da marca Wanptek modelo KPS305D.
- ❖ Água destilada deionizada com resistividade de 500 - 125 k Ω .cm em temperatura ambiente.
- ❖ Suporte dos eletrodos desenvolvido em Poli (ácido lático) (PLA) por manufatura aditiva (impressão 3D).
- ❖ Filtro de membrana de seringa de celulose com porosidade de 200 nm.

3.1.2. Síntese de Cdots em meio aquoso

A obtenção de Cdots ocorreu por meio das reações de oxidação e redução do grafite pelo método potenciostático. Os eletrodos de grafite dispostos paralelamente a uma distância de 2,3 cm um do outro, foram imersos em uma solução aquosa sob um potencial de 30 V, conforme mostra a Figura 16. Antes de cada síntese foram realizadas medidas de pH e condutividade na solução usada na síntese.

Os Cdots não passivados foram sintetizados em água deionizada, de pH = $6,33 \pm 0,03$ e condutividade $7,2 \sim 7,6 \mu\text{S}/\text{cm}$, por 50 horas. Esta rota já tem sido realizada pelo grupo de pesquisa (MACHADO, 2019) e foi adaptada de Ming e colaboradores (MING et al., 2012). Após cada síntese, a solução com os Cdots foi centrifugada, por 20 min com rotação de 3.000 rpm, filtrada, primeiramente, em um filtro de papel e em seguida em um filtro de membrana. Por fim, as soluções foram armazenadas sob refrigeração a aproximadamente 10 °C para garantir sua estabilidade coloidal, durabilidade e integridade. A montagem do sistema é mostrada na Figura 16.

Figura 16: Sistema de síntese de Cdots por método potenciostático.



Fonte: Autor.

As etapas de síntese e filtragem das amostras foi realizada no Laboratório de Nanoestruturas Optoeletrônicas (LabNano) da UFSC Campus Blumenau, e

o processo de centrifugação foi realizado no Laboratório de Química Orgânica B011 da UFSC Campus Blumenau.

Embora neste trabalho não tenha sido possível realizar uma caracterização morfológica dos Cdots sintetizados por microscopia eletrônica de transmissão, esses procedimentos de síntese são bastante reprodutíveis, de modo que medidas de trabalhos anteriores do LabNanO (MACHADO, 2019), realizadas em amostras com os mesmos parâmetros de síntese mostrados acima, revelaram tamanhos médios de 2 nm para Cdots sintetizados em água deionizada.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES ÓTICAS DOS CDOTS

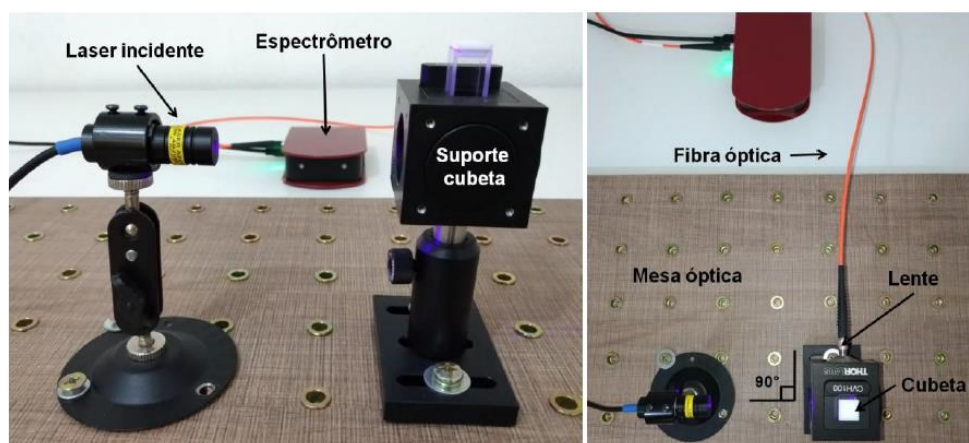
Os Cdots foram caracterizados óticamente, por meio da espectroscopia de fotoluminescência e espectroscopia de absorbância no UV-Vis.

3.2.1. Espectroscopia de fotoluminescência

Para realizar esta caracterização, a solução de Cdots foi colocada em um cubeta de quartzo de caminho ótico de 10 mm. A excitação ótica ocorreu pela incidência de um laser de diodo de 405 nm e 450 nm. Uma lente colimadora em 90 graus do feixe de incidência foi responsável por coletar a luz emitida pela amostra e convergi-lo até a fibra óptica, que conduz a onda eletromagnética até o espectrômetro. O sinal de emissão da amostra foi captado pelo espectrômetro compacto da marca Thorlabs com uma resolução de 2 nm e que capta sinais de emissão entre 200-1000 nm, gerando gráficos de intensidade de fotoluminescência em unidades arbitrárias por comprimento de onda em nanômetros. O sistema descrito está ilustrado na Figura 17.

As medidas de espectroscopia de fotoluminescência foram realizadas no LabNanO da UFSC Campus Blumenau.

Figura 17: Sistema para medida de espectroscopia de fotoluminescência.



Fonte: Machado, 2019

3.2.2 Espectroscopia de absorção

Medidas espectroscópicas na região do UV e visível são utilizadas para identificar grupos funcionais presente em compostos tanto orgânicos como inorgânicos por meio da interação da radiação eletromagnética com a matéria. A energia da luz UV-Visível fornece energia suficiente para promover ou excitar elétrons para um estado orbital ou banda de maior energia por meio de transições eletrônicas do tipo $\pi-\pi^*$ e $n-\pi^*$ (PAVIA, et.al, 2015). A espectroscopia de absorbância mede a quantidade de luz, um tipo de radiação eletromagnética, recebida conforme a lei de Beer, quando um feixe de luz atinge, com energia P_0 atinge uma determinada amostra duas coisas acontecem, parte do feixe é absorvido pela amostra e parte do feixe atravessa a amostra (PAVIA, et.al, 2015; SKOOOG, et.al, 2014). A absorbância, fração do feixe que é absorvido pela amostra pode ser medida por:

$$A = -\log \frac{P}{P_0} \quad (6)$$

O espectro de absorvância nos fornece um gráfico de bandas com dois picos, um indicando a absorção da luz na região do UV, transições eletrônicas $\pi-\pi^*$, e outro indicando a absorção da luz na região do visível, transições eletrônicas $n-\pi^*$. O comprimento de onda está relacionado com a energia de excitação dos elétrons, a largura da banda está relacionada com excitação vibracional que acompanha a excitação dos elétrons e a intensidade da banda está relacionada ao número de fótons que são absorvidos pela amostra (PAVIA, et. al, 2015, BRONDANI 2019).

As medidas de espectroscopia de absorção foram realizadas utilizando o espectrômetro UV-VIS – 1800 da marca Shimadzu em uma faixa de comprimento de onda de 190 – 1100 nm, precisão de comprimento de onda $\pm 0,1$ nm, mudança de comprimento de onda de 6000 nm/min, velocidade de varredura de 2 a 3000 nm/min e como fontes de radiação uma lâmpada halógena de 20 W e uma lâmpada de arco de D2. Para estas análises será utilizada uma cubeta de quartzo que permite medidas em comprimentos de onda abaixo de 300 nm.

As medidas de espectroscopia de absorção foram realizadas no Laboratório de Química Orgânica B011 da UFSC Campus Blumenau.

3.2.3 Plot de Tauc

A partir dos espectros obtidos na espectroscopia de absorção, foi realizado o plot de Tauc, que nos permite mensurar a energia de gaps e subgaps por meio da expressão proposta por Tauc (Wood; Tauc, 1972)

$$(\alpha h\nu)^n = K(h\nu - E_g) \quad (7)$$

em que “ α ” é a absorvância, “ $h\nu$ ” é a energia do fóton incidente, “ K ” é uma constante energia independente, “ n ” representa a natureza das transições eletrônicas (se o material for de gap direto $n = 1/2$, se o material for de gap indireto $n = 2$ e “ E_g ” é a energia do gap. O gráfico para o plot de Tauc foi feito utilizando o software OriginPro 8.0.

3.3 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS DE SILÍCIO

Substratos de silício foram utilizados para a deposição da solução de Cdots para a formação das SA. Com a ajuda de uma malha quadriculada, os substratos foram cortados em forma de quadrados, medindo 1,5 cm x 1,5 cm, e para a limpeza destes foram utilizadas água deionizada e acetona. Após os cortes, os substratos foram lavados com água e detergente, depois lavados com água destilada deionizada, em seguida foram mergulhados em um béquer com acetona por 1 min e por fim mergulhados novamente em um béquer com água destilada. Os substratos foram secos com a ajuda de um papel toalha, tomando os devidos cuidados para não tocar a sua superfície. Após a secagem dos substratos eles foram colocados em uma placa de Petri para a deposição da solução de Cdots.

A limpeza e secagem dos substratos de silício foram realizadas no Laboratório de Química Orgânica B011 da UFSC Campus Blumenau.

3.4 DEPOSIÇÃO DE SOLUÇÃO COM CDOTS EM SUBSTRATOS DE SILÍCIO PARA FORMAÇÃO DE SA

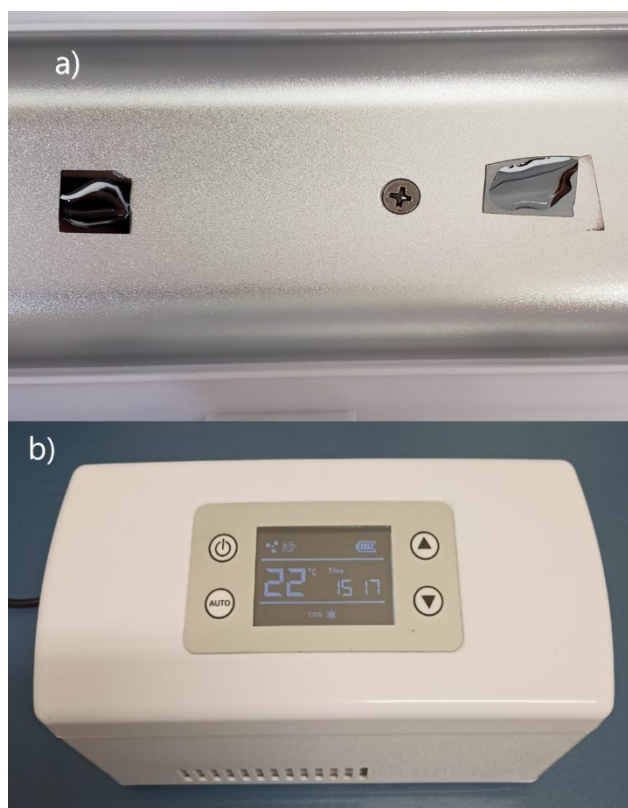
O método escolhido para a obtenção das estruturas SA foi o método molhado de auto-organização induzida por evaporação, onde os Cdots coloidais se agregam sobre um substrato sólido na transição de fase líquido-vapor, quando a espessura do solvente se torna comparável ao diâmetro das partículas. Para isto, utilizou-se uma pipeta para depositar volumes de 60 μL , 120 μL e 180 μL das soluções nos substratos (Figura 19 a)) para secagem e formação das SA. Após a deposição, os substratos foram colocados em uma mini geladeira para a secagem em temperatura controlada (Figura 19 b)). Núcleos de agregação começaram a se formar com o início da evaporação da água (Figura 18) e as estruturas finais foram obtidas a partir da secagem completa. Este processo levou de 1 a 4 dias, dependendo do volume depositado.

Figura 18: representação do processo de deposição de solução e formação de estruturas auto-organizadas.



Fonte: Autor.

Figura 19 – Secagem de amostras em temperatura controlada: em a) amostras em ambiente refrigerado após deposição e em b) imagem da tela, informando a temperatura, no interior da mini geladeira.



Fonte: LabNano

A deposição da solução com Cdots nos substratos de silício e a secagem em temperatura controlada foram realizadas no LabNanO da UFSC Campus Blumenau.

3.5 ESTIMATIVA DE DIMENSIONAMENTO DE FRACTAL POR *BOX COUNTING*

As estruturas SAs obtidas com padrões do tipo fractal foram também analisadas com o objetivo de estimar sua dimensão. Esta análise foi feita em colaboração com Gustavo Fernandes Gali, pesquisador graduando do LabNanO.

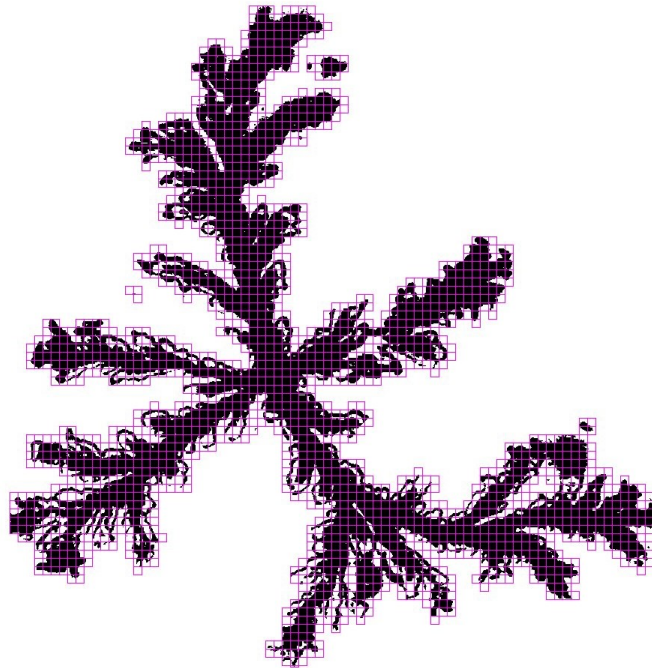
É possível dimensionar fractais por meio do método de *box counting*, que pode ser realizada a partir da subdivisão de imagens fornecidas por microscopia ótica e tratamento por meio de softwares específicos. Como os fractais não podem ser descritos pela geometria euclidiana, este método fornece o nível de ocupação de espaço pelos fractais, de acordo com a expressão 5, onde “D” é a dimensão do fractal, “N” é o número de *grid*, espaço a ser ocupado, e “ε” é o tamanho do *grid*.

$$D = \frac{\log\left(\frac{N_2}{N_1}\right)}{\log\left(\frac{1/\varepsilon_2}{1/\varepsilon_1}\right)} \quad (5)$$

Neste trabalho, fractais foram dimensionados pelo método *box counting* utilizando imagens de microscopia ótica que foram tratadas no software ImageJ, com extensão Fraclac. Num primeiro momento, as imagens de microscopia ótica foram cortadas para se obter um único fractal. A seguir, as imagens passaram por um processo de binarização, pois o software realiza somente leitura de imagens binarizadas, obtendo-se assim o “*outline*” da imagem (figura 20). A partir do “*outline*” que os fractais foram dimensionados. O software leu as imagens e voltou a leitura com um gráfico de linearização por logaritmos (figura 21) com dois valores, um contendo a dimensão de fractal e outro com o erro quadrático

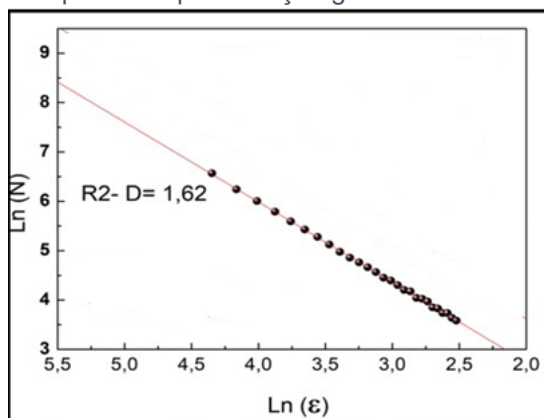
da linearização. A dimensão do fractal corresponde ao coeficiente angular da reta.

Figura 20: Imagem do *outline* de um fractal obtido a partir da binarização de imagem de microscopia ótica.



Fonte: LabNano

Figura 21 – Adaptada: Representação gráfica da dimensão de fractal.



Fonte: LabNano

3.6 CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADE ÓTICAS DAS ESTRUTURAS AUTO-ORGANIZADAS FORMADAS.

As estruturas auto-organizadas formadas foram caracterizadas óticamente por meio de microscopia ótica e microscopia de fluorescência.

3.6.1. Microscopia ótica

As imagens de microscopia ótica das estruturas formadas foram obtidas utilizando um microscópio triocular, tipo metalúrgica, com revolver para quatro objetivas e com uma ocular de 10x.

As imagens de microscopia ótica foram obtidas no Laboratório de Microscopia e Análise Estrutural (LAMAE) da UFSC Campus Blumenau.

3.6.2. Microscopia de fluorescência

As imagens de microscopia de fluorescências das estruturas formadas foram obtidas utilizando o microscópio de imunofluorescência modelo N125TLED-IM da marca Coleman, com lâmpada de mercúrio esférica de alta pressão. Foram utilizados dois filtros de onda de excitação, filtro B (luz azul, excitação entre 450 nm e 480 nm) e filtro G (luz verde, excitação entre 510 nm e 550 nm). Os espectros de fluorescência podem ser obtidos entre 420 nm e 650 nm.

As imagens de microscopia de fluorescência foram obtidas no LabNano da UFSC Campus Blumenau.

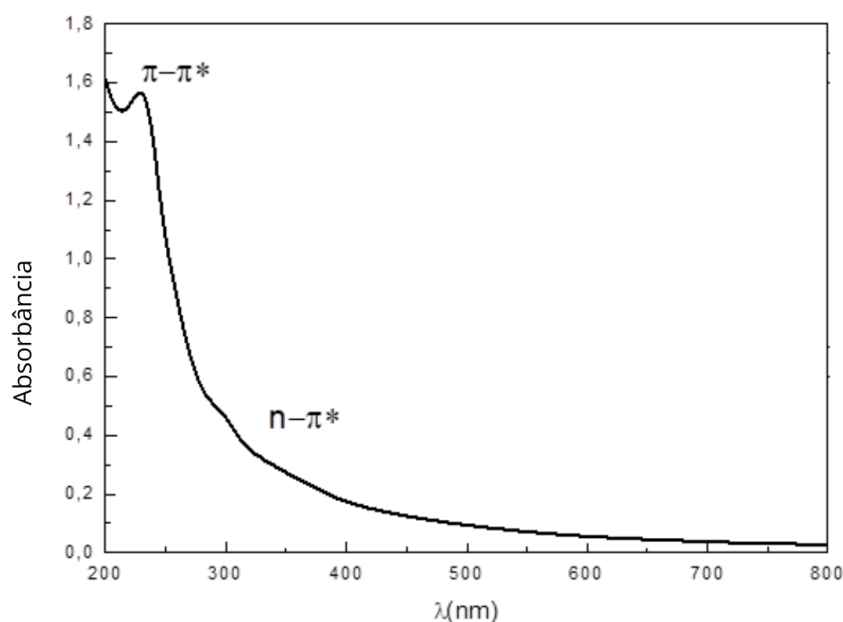
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Aqui serão descritos os resultados obtidos nas medidas de espectroscopia de absorção e de espectroscopia fotoluminescências, realizadas para a caracterização dos Cdots, e os resultados obtidos nas microscopia ótica e microscopia de fluorescência, realizadas para a caracterização das estruturas auto-organizadas formadas. Também será discutido como os parâmetros descritos na metodologia e realizados em laboratório influenciaram na formação das estruturas auto-organizadas formadas.

4.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO

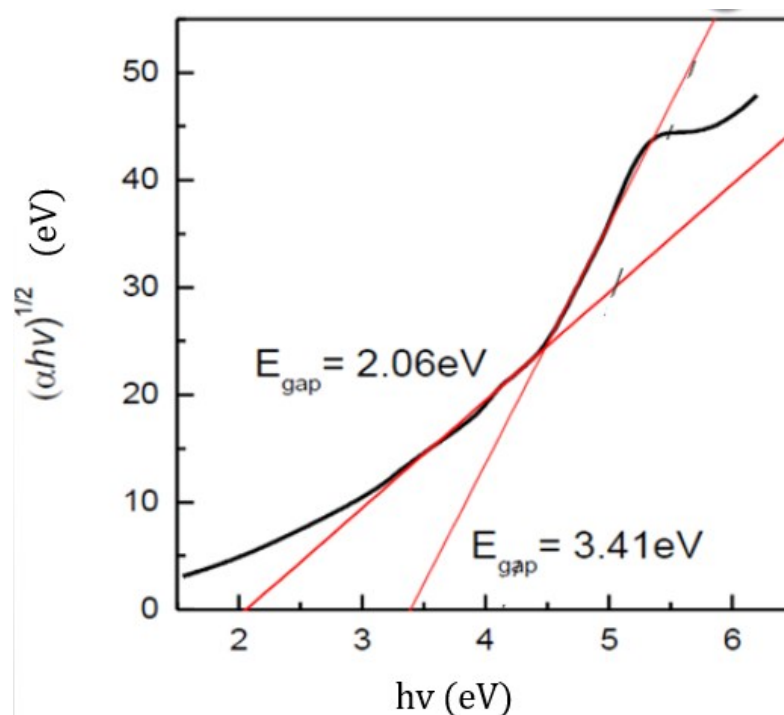
Na figura 22 tem-se o espectro de absorbância dos Cdots sintetizadas em água deionizada. O espectro apresentou um pico em aproximadamente 250 nm, relacionado às transições $\pi-\pi^*$ no núcleo dos Cdots e uma cauda que se estende à região do visível. Esta banda larga, que ocorre em menor intensidade foi relacionada à transição $n-\pi^*$, que ocorre entre os diversos estados relacionados aos defeitos de superfície. A partir desse espectro de absorbância foi obtido o Plot de Tauc, como mostra a figura 23.

Figura 22: Espectros de absorbância para Cdots obtidos pela síntese em água deionizada.



Fonte: Autor.

Figura 23: Espectros de absorbância com plot de Tauc para a síntese de Cdots em água deionizada.



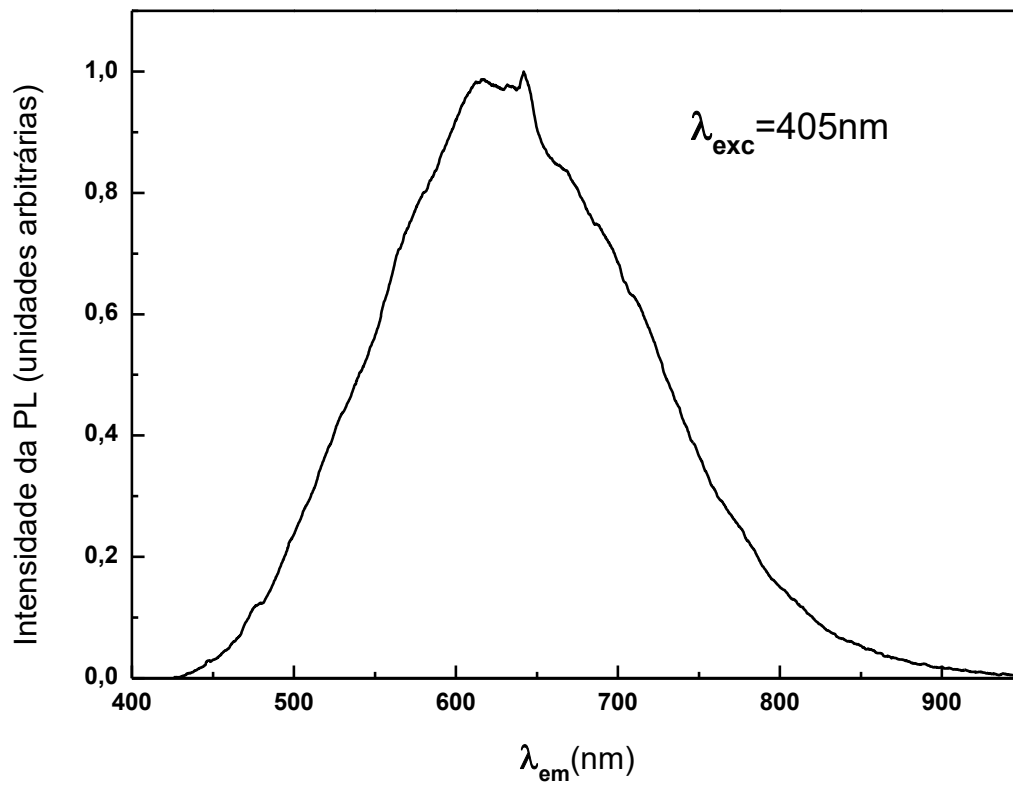
Fonte: Autor.

A partir do plot de Tauc, foi possível estimar dois valores de gap ótico: 3,41 e 2,06 eV, sendo o mais energético relacionado ao gap HOMO-LUMO e o menos energético resultado da sobreposição dos diversos estados de superfície.

4.2 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA DOS CDOTS EM SOLUÇÃO.

A Figura 24 exibe o espectro de PL dos Cdots, quando excitados por um laser de 405 nm. É importante ressaltar que, uma excitação de 405 nm corresponde à fótons com energia de aproximadamente 3,06 eV, ou seja, abaixo da energia do gap HOMO-LUMO. Assim, a PL obtida refere-se apenas às transições relacionadas aos múltiplos estados de superfície dentro do gap. Como resultado, tem-se um espectro largo entre aproximadamente 450 e 900 nm, onde foi possível identificar a presença de diversos “ombros”. Contudo, observou-se um pico principal em aproximadamente 600 nm (2,06 eV) que corresponde ao gap ótico estimado do pelo gráfico de Tauc (Figura 23).

Figura 24: PL de Cdots obtidos pela síntese em água deionizada sob excitação de 405 nm.



Fonte: Autor.

4.3 ESTUDO DA FORMAÇÃO DE ESTRUTURAS AUTO-ORGANIZADAS

Nesta seção será analisada a formação de estruturas auto-organizadas a partir das medidas de espectroscopia ótica e de fluorescência e de dimensão de fractal, considerando as seguintes condições: a temperatura secagem dos substratos, o volume de solução nos substratos e a concentração de solução.

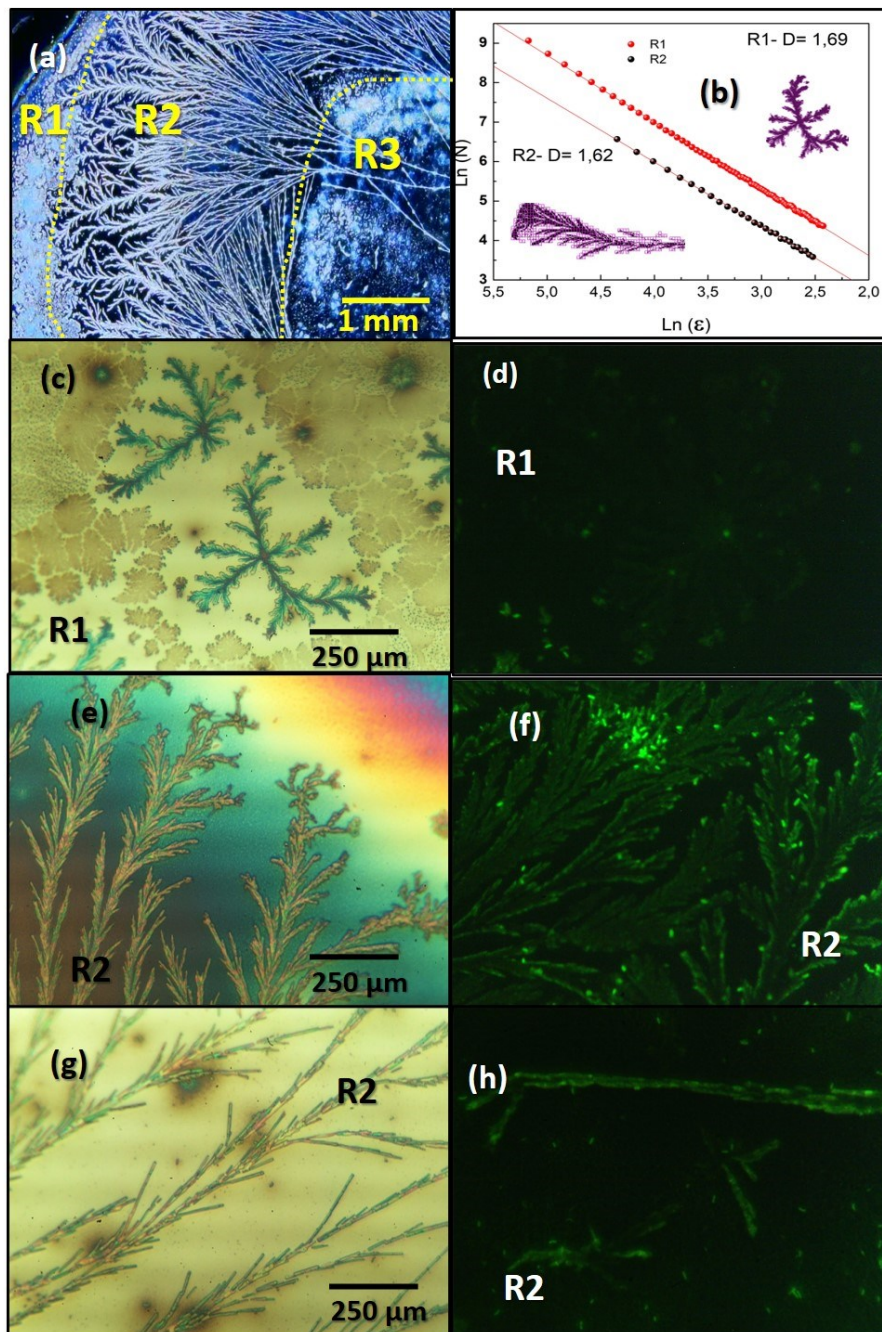
O primeiro parâmetro a ser analisado é a temperatura. A seguir serão analisados os parâmetros de volume de solução nos substratos e concentração de solução. Em todos os casos serão discutidos os resultados obtidos nas espectroscopias ótica, de fluorescência e dimensão de fractal.

4.3.1 Efeitos de temperatura de secagem

4.3.1.1 *Temperatura de secagem em 10 °C*

A Figura 25 (a) mostra uma visão macroscópica da distribuição das estruturas SA no substrato da amostra que teve sua temperatura de evaporação fixada em 10 °C. Após o processo de evaporação, as estruturas ficaram distribuídas em um espaço de aproximadamente 1 cm de diâmetro. A imagem foi dividida em 3 regiões, baseadas na cobertura e no padrão das estruturas SA. As linhas pontilhadas amarelas demarcam as fronteiras entre a região 1 (R1), região 2 (R2) e região 3 (R3). De forma geral, observou-se que as estruturas tendem a se acumular em R1, deixando uma ocupação menos densa em R2 e R3. Este padrão de deposição é conhecido como efeito “anel de café”, e é uma consequência da evaporação não-homogênea do solvente, que ocorre mais fortemente nas bordas e gera um fluxo convectivo do centro para as bordas da gota, que acaba por arrastar as partículas para a linha de contato entre as duas fases, líquido e vapor.

Figura 25 - Estruturas auto-organizadas formadas com temperatura de secagem em 10 °C: em a) imagem macro de microscopia ótica determinando três diferentes regiões, em b) representação gráfica por linearização logarítmica da dimensão de fractal, em c), e) e g) imagens de microscopia ótica das estruturas auto-organizadas formadas, e em d), f) e h) imagens de microscopia de fluorescência das estruturas auto-organizadas formadas.



Fonte: Autor.

A Figura 25 (c) mostra uma imagem de microscopia ótica representativa das estruturas encontradas em R1. Observa-se a formação de estruturas com o padrão de agregação por difusão limitada (DLA), cercado por filmes descontínuos (de coloração amarronzada). DLA é um padrão de auto-organização bem discutido na literatura e que tem sido relacionado à anexação irreversível de partículas coloidais que se movem em movimento Browniano em um fluido (HALSEY, 2000). Acredita-se que as condições nas bordas, como a alta densidade de Cdots e o caráter não-fluxional, tenha favorecido a formação de estruturas neste padrão. A Figura 25 (b) mostra a estimativa da dimensão do fractal pelo método *box-counting*, que é dado pelo coeficiente angular da dependência logarítmica do número de quadrados (N) necessários para cobrir a figura com o tamanho de cada quadrado (ϵ). A imagem escolhida para o cálculo está representada dentro do gráfico, sendo sua dimensão estimada em $D=1,69$, valor consistente ao reportado na literatura para este tipo de auto-organização (ALIPOUR, 2022).

Uma característica interessante das estruturas do tipo DLA encontradas, é que a emissão fotoluminescente é bastante baixa quando comparada à de estruturas de outros padrões nesta mesma amostra, conforme pode-se observar na Figura 25 (d). Uma vez que todas as estruturas SA são formadas pelos Cdots de uma mesma síntese e que, demonstraram emitir fotoluminescência, acredita-se que este tipo de agregação esteja induzindo à um fenômeno conhecido como “*quenching*” da PL. Na literatura, o “*quenching*” da PL está associado à diferentes origens, como o surgimento de canais de recombinação não-radiativos (MINTZ, et.al, 2019) e o transporte de portadores de carga (MINTZ; et.al, 2019). No presente estudo, acredita-se que a baixa temperatura de evaporação, com conseqüente redução do coeficiente de difusão das partículas, além do regime não fluxional da região, possa ter contribuído para um maior acoplamento entre os Cdots, facilitando o transporte de portadores de carga. Assim, os pares elétron-buraco fotogerados são espacialmente separados, o que concorre com os processos de recombinação. Desta forma, relaciona-se as emissões observadas nas pontas das estruturas à um possível acúmulo de portadores nesta região.

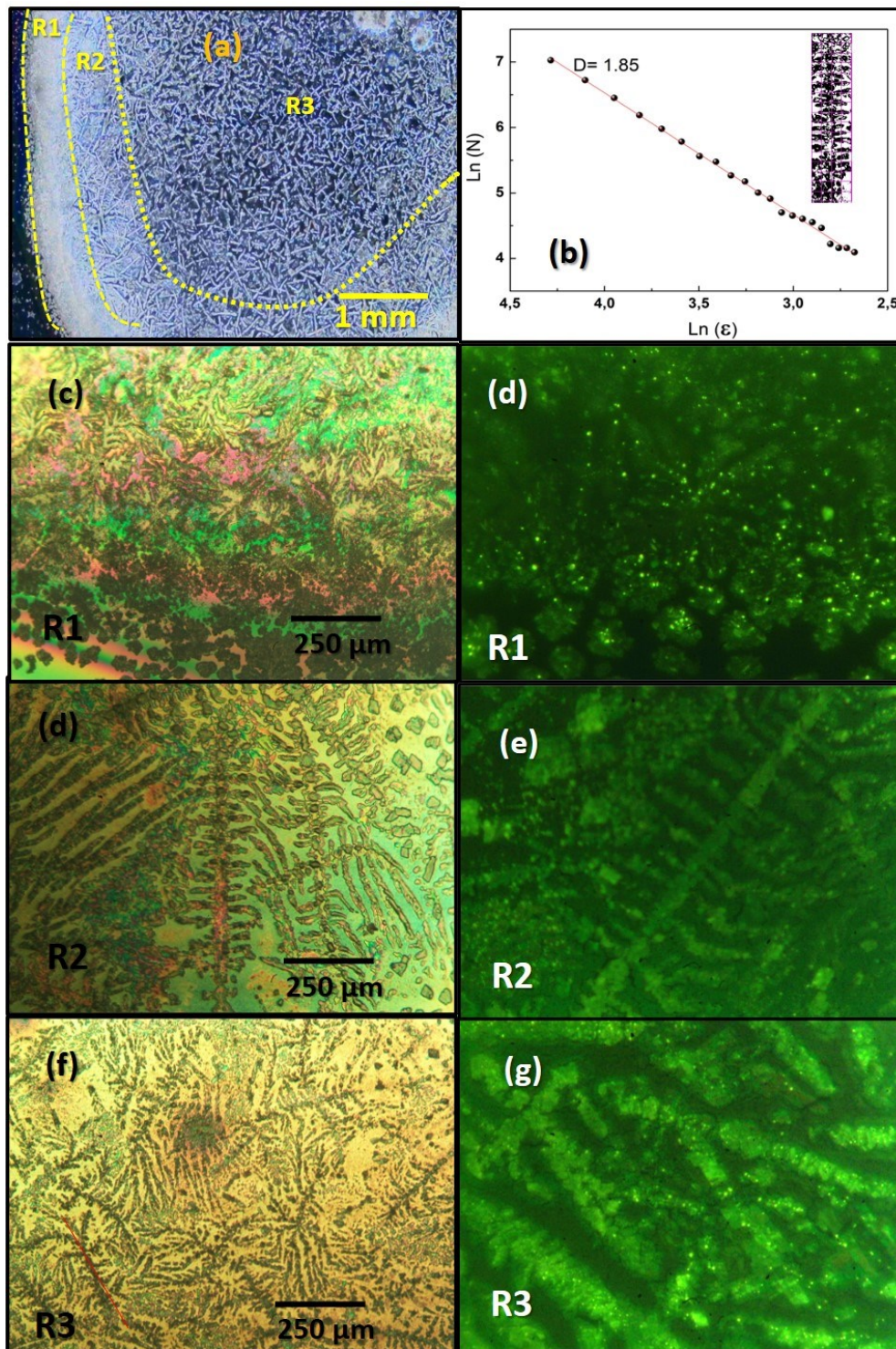
As figuras 25 (e) e 25 (d) mostram, respectivamente, imagens de microscopia ótica e de fluorescência de estruturas típicas formadas em R2 próximo à fronteira com R1. É possível observar que as estruturas se tornam mais espessas e ramificadas à medida que se aproximam de R1 (ou seja, mais próximo às bordas), com uma emissão mais intensa nas bordas das estruturas.

Este padrão difere daquele observado mais ao centro da amostra, próximo à fronteira com a região R3 (figuras 25 (f) e 25 (g)). Nesta região, foram encontradas estruturas menos ramificadas e outras menores, com padrões do tipo cruz. É interessante observar que, assim como em R1, as estruturas formadas em R3 não apresentam um caráter fluxonal, contudo, são de morfologia mais simples devido à baixa densidade de Cdots.

4.3.1.2 Temperatura de secagem em 18 °C

A seguir, serão discutidos os resultados obtidos sob temperatura de secagem de 18 °C, que são exibidos na Figura 26. É possível afirmar que o acréscimo na temperatura de secagem não influenciou a distribuição geral das estruturas ao longo do substrato, conforme podemos observar na Figura 26 (a), com linhas amarelas pontilhadas demarcando as fronteiras entre R1, R2 e R3. Assim como observado anteriormente, obteve-se uma tendência de acúmulo das estruturas SA próximo à borda da gota, com um decréscimo mais ao centro, repetindo o padrão “anel de café”. Assim, acredita-se que o fluxo convectivo do centro para a borda ainda é presente durante o período de evaporação. No entanto, observou-se que o acréscimo na temperatura provocou o aparecimento de estruturas SA diferentes das observadas nas amostras de 10°C. As Figuras 26 (c) e 26 (d) mostram que R1 apresenta estruturas auto-organizadas aproximadamente arredondas e que emitem fluorescência. Essas estruturas aparecem bastante próximas umas às outras, formando uma espécie de sub-filme em algumas regiões de R1.

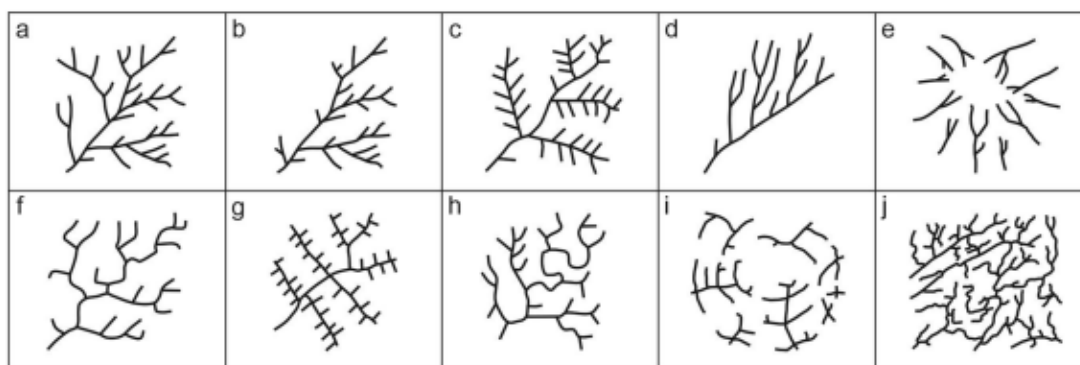
Figura 26 - Estruturas auto-organizadas formadas com temperatura de secagem em 18 °C: em a) imagem macro de microscopia ótica determinando três diferentes regiões, em b) representação gráfica por linearização logarítmica da dimensão de fractal, em c), e) e g) imagens de microscopia ótica das estruturas auto-organizadas formadas, e em d), f) e h) imagens de microscopia de fluorescência das estruturas auto-organizadas formadas.



Fonte: Autor

A Figura 26 (d) mostra estruturas bastante representativas da região R2, que consistem em SA alongados de quase 1 mm de comprimento, em um padrão fractal do tipo rio. De acordo com o mais novo trabalho (DONADIO; et.al, 2021) de classificação de redes terrestre de drenagem, os principais padrões são: dendritico, sub-dendritico, pinado, paralelo, radial, retangular, treliça, angular, anular e contornado, conforme ilustra a Figura 27. Considerando esta classificação, pode-se afirmar que a estrutura SA exibida na Figura 26 (d) possui um padrão parecido ao do tipo pinado (Figura 27 (c)).

Figura 27: Principais padrões das redes de drenagem: (a) dendríticas; (b) subdendrítico; (c) pinada; (d) paralelo; (e) radial; (f) retangular; (g) treliça; (h) angular; (i) anular e (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, Scientific Reports volume 11, 5875 (2021)

A formação de padrões do tipo rio na auto-agregação de sistemas discretos tem sido associada à uma evaporação mais rápida na linha de contato (das fases líquido-vapor), o que faz com que a nucleação comece nas bordas das estruturas, resultando na formação de ramos semelhantes a rios perpendiculares à linha de contato (ALIPOUR; et.al, 2022). Um recente estudo (ALIPOUR; et.al, 2022) investigou a formação de estruturas auto-organizadas após evaporação de uma solução com cloreto de sódio e observou a formação de estruturas em diversas morfologias, incluindo a fractal do tipo rio. A Figura 26 (b) mostra a estimativa da dimensão do fractal de uma estrutura da região R2 pelo método *box-counting*, com a imagem escolhida para o cálculo representada dentro do gráfico. A dimensão estimada para esta estrutura foi de $D=1,85$, valor este que está entre os reportados na literatura para as morfologias de diversos rios (DONADIO; et.al, 2015). Donadio e seus

colaboradores (DONADIO; et.al, 2015) aplicaram a análise de geometria fractal à rede de drenagem de três grandes cursos de água na América e na Europa, tendo obtido valores para suas dimensões que variaram de 1,08 a 1,90, observando que rios com padrões do tipo pinado possuem dimensões maiores que 1,60.

A Figura 26 (e) exibe uma imagem de microscopia de fluorescência da mesma região R2, mostrando que a auto-organização neste padrão fractal preservou a propriedade fotoluminescente dos blocos de construção a qual é formada, ou seja, dos Cdots. Mais ao centro da amostra, na região R3, também houve a formação de estruturas SA fotoluminescentes no padrão fractal do tipo rio pinado, conforme pode-se observar nas Figuras 26 (f) e 26 (g). Contudo, devido à menor concentração de Cdots nessa região, essas estruturas são menores e aparentemente mais estreitas quando comparadas às encontradas em R2.

4.3.1.3 Temperatura de secagem em 23 °C

A seguir, serão discutidos os resultados obtidos sob temperatura de secagem de 23 °C, que são exibidos na Figura 28. Assim como observado para as temperaturas de 10 °C e 18 °C, as estruturas ficaram mais concentradas nas regiões próximas às bordas (R1 e R2), deixando uma área menos densa mais ao centro, em R3. Desta forma, é possível afirmar que este aumento da temperatura, em relação às amostras anteriores, não alterou significativamente o regime de secagem da amostra, mantendo o mesmo padrão para a distribuição geral das estruturas ao longo do substrato.

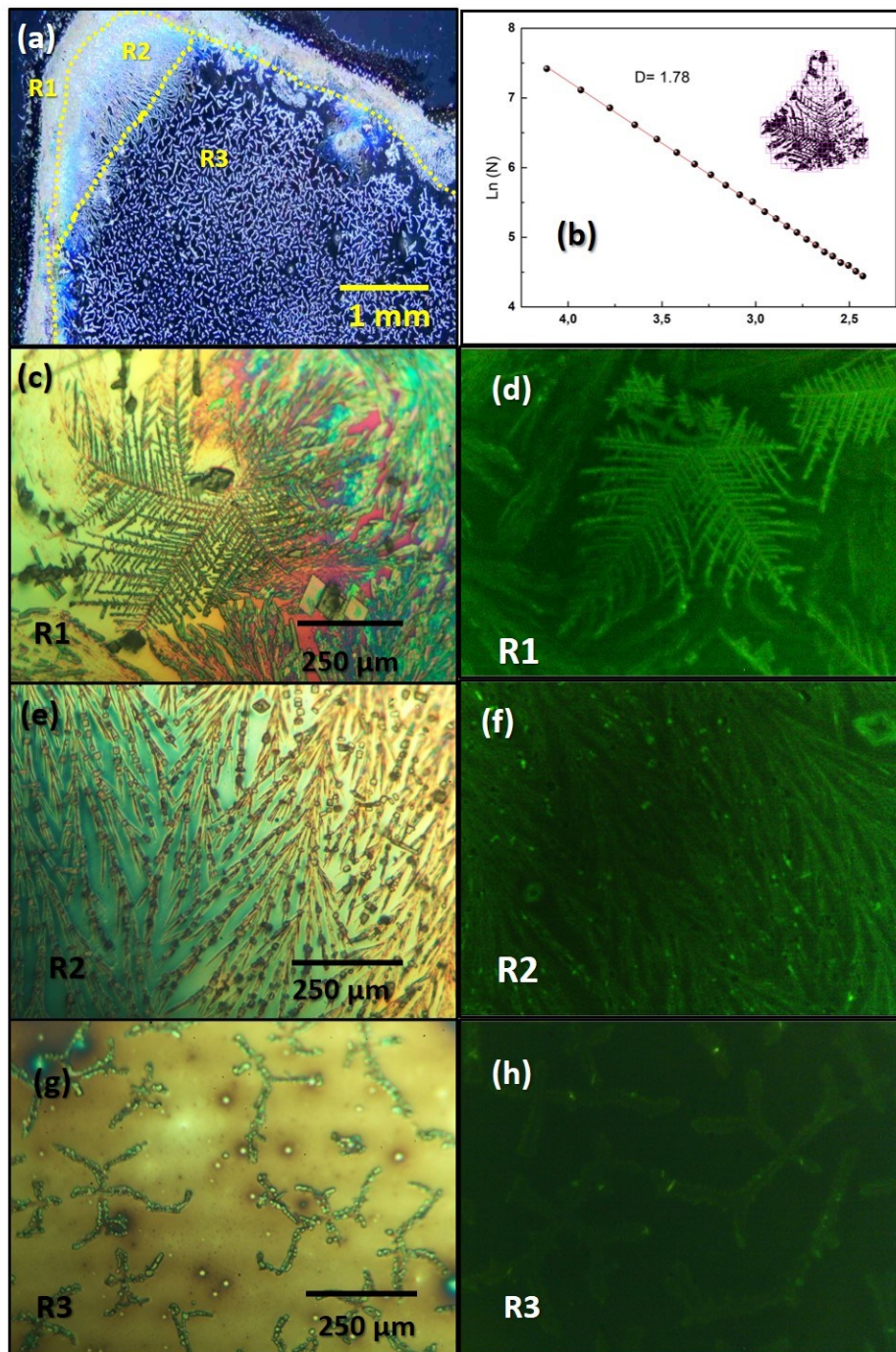
Na região R1, observou-se a formação de estruturas auto-organizadas não fluxonais e com morfologias dendríticas. A Figura 28 (c) mostra uma imagem de microscopia ótica de uma estrutura bastante representativa desta região, em que é possível observar a formação de uma estrutura SA do padrão fractal do tipo folha de samambaia de aproximadamente 0,5 mm de diâmetro. O padrão fractal do tipo folha de samambaia, também conhecido como samambaia de Barnsley, é bastante explorado em simulações matemáticas, sendo um dos exemplos de conjuntos de auto-similares, ou seja, padrões que podem ser

gerados matematicamente e que podem ser reproduzidos por ampliação ou redução (BARNSELY; Rising, 1993). Além das folhas de samambaias naturais encontradas na natureza, este padrão já foi encontrado na SA de nanopartículas de cobre (JI; et.al, 2008) com dimensão de 1,83 - valor aproximadamente igual ao de folhas naturais de samambaia - e nas arquiteturas hierárquicas do SnO₂ (JAMATHE; et.al, 2021), com dimensão de 1,78, e do PbS (Dai; et.al, 2019) (neste trabalho a dimensão dos fractais não foi estimada). A Figura 28 (b) mostra a estimativa da dimensão do fractal para a estrutura do tipo folha de samambaia encontrada no presente trabalho, em R1. A imagem escolhida para o cálculo está representada dentro do gráfico e o valor encontrado foi de 1,78.

Essas formações conservaram a propriedades fotoluminescente dos Cdots e resultaram e emissões bastante intensas, conforme pode-se observar na Figura 28 (d). Ou seja, pode-se afirmar que foram obtidas folhas de samambaia luminescentes, formadas por Cdots.

As Figuras 28 (e) e 28 (f) mostram, respectivamente, imagens de microscopia ótica e de fluorescência de estruturas formadas na região R2. São estruturas fluxonais bastante ramificadas, em um padrão fractal do tipo rio, assim como aquelas formadas sob temperatura de evaporação de 18°C. Contudo, de acordo com a Figura 27, que mostra os principais padrões de redes de drenagem (DONADIO; et.al, 2021), as estruturas exibidas na Figura 28 (e) podem ser classificadas em dendríticas ou sub-dendríticas. Em R3, região mais central e menos densa da amostra, é possível observar a formação de estruturas menos complexas em formatos bifurcados e que possuem emissão luminescente, como é possível observar nas Figuras 28 (g) e 28 (h).

Figura 28 - Estruturas auto-organizadas formadas com temperatura de secagem em 23 °C: em a) imagem macro de microscopia ótica determinando três diferentes regiões, em b) representação gráfica por linearização logarítmica da dimensão de fractal, em c), e) e g) imagens de microscopia ótica das estruturas auto-organizadas formadas, e em d), f) e h) imagens de microscopia de fluorescência das estruturas auto-organizadas formadas.



Fonte: Autor.

4.3.2 Considerações a respeito da temperatura de secagem na formação das estruturas SA

Embora esta análise não tenha sido feita com uma variação minuciosa da temperatura, os resultados acima discutidos podem trazer uma ideia geral da variedade de estruturas SA de Cdots que se pode obter e como elas podem ser afetadas pela temperatura, para um volume fixo de 60 μ L de solução depositada, conforme Tabela 2.

Em relação à distribuição geral das estruturas ao longo da amostra, é possível afirmar que, dentro do intervalo de variação escolhido, manteve-se o padrão “anel de café”, em que há maior concentração nas bordas devido ao fluxo convectivo do centro para as bordas, mostrando assim que para as três amostras, a evaporação ocorreu no regime heterogêneo. Assim, observou-se padrões de auto-organização não fluxonais nas bordas, com padrões fractais do tipo DLA para amostras com temperatura de evaporação de 10 °C e 18 °C. O acréscimo da temperatura para 23 °C promoveu o auto-organização no padrão fractal do tipo folha de samambaia. É também interessante ressaltar que o aumento da temperatura contribuiu para o aumento da emissão luminescente dessas estruturas em R1. Embora investigações adicionais sejam necessárias, pode-se aventar a possibilidade da diminuição da PL aqui observada estar relacionada a um maior acoplamento entre os Cdots, devido à redução do coeficiente de difusão, promovendo o transporte de portadores fotogerados, que concorre com os processos de recombinação radiativa dos pares elétron-buraco.

Em relação às regiões intermediárias das amostras, que foram denominadas como R2, foram observadas auto-organizações de caráter bastante fluxonal, todas em padrões fractais do tipo rio. No entanto, a variação da temperatura contribuiu para uma mudança no padrão, que se apresentou como dendrítico (10 °C), dendrítico pinado (18 °C) ou subdendrítico (23 °C). Foi também possível notar que os contornos dessas estruturas se formaram de forma mais arredondada para as amostras de 18 °C, contrastando com as bordas irregulares e ramificadas da amostra de 10 °C e as não tão irregulares, porém bastante ramificadas da amostra de 23 °C.

A amostra obtida sob temperatura de secagem de 18 °C foi a única que apresentou estruturas com características fluxonais até mesmo em R3, com padrão fractal do tipo rio dendrítico pinado. Em contraste, as outras amostras apresentaram estruturas pequenas sem padrão definido (10 °C) e estruturas em padrões bifurcados (23 °C).

Conforme discutido na seção teórica, as estruturas finais dependem, entre outros fatores, da razão entre os tempos característicos de evaporação (τ) e de difusão (τ_D) $\frac{\tau}{\tau_D}$. Se $\frac{\tau}{\tau_D}$ for grande, os limites dos domínios devem se rearranjar antes que o solvente evapore, resultando em bordas suaves. Por outro lado, pequenos valores de $\frac{\tau}{\tau_D}$ (evaporação muito rápida quando comparado ao movimento das partículas) faz com que as bordas do domínio sejam fixadas à medida que são formadas, resultando em redes altamente ramificadas.

Pela equação de auto-difusão das partículas, dada pela equação de Stokes-Einstein, é possível assumir que τ_D seja diretamente proporcional com a temperatura. Assim, com o aumento da temperatura os Cdots devem se difundir mais pelo solvente. Contudo, a taxa de evaporação também deve aumentar com o acréscimo da temperatura, sendo difícil controlar a razão $\frac{\tau}{\tau_D}$ a partir da variação da temperatura. Assim, conclui-se que para realizar um ajuste fino das características das bordas dessas estruturas, deve-se realizar experimentos em que seja possível fixar a taxa de evaporação, de forma a não ser influenciado pelo parâmetro temperatura.

Tabela 1: Informações gerais de estruturas auto-organizadas formadas a partir de Cdots, com diferentes temperaturas de secagem controladas.

Temperatura (°C)	Padrão de SA	Tamanho (μm)	Dimensão	Emissão fotoluminescente
10	DLA	370	1,69	Fraca
	Fractal do tipo rio dendrítico	>1000	1,62	Sim
	Não definido	50	-	Sim
18	DLA	50	-	Sim
	Fractal do tipo rio dendrítico pinado	1000	1,85	Sim

	Fractal do tipo rio dendrítico pinado	250		Sim
23	Folha de samambaia	500	1,78	Sim
	Fractal do tipo rio sub-dendrítico	>1000	-	Sim
	Bifurcado	225	-	Sim

Fonte: Autor.

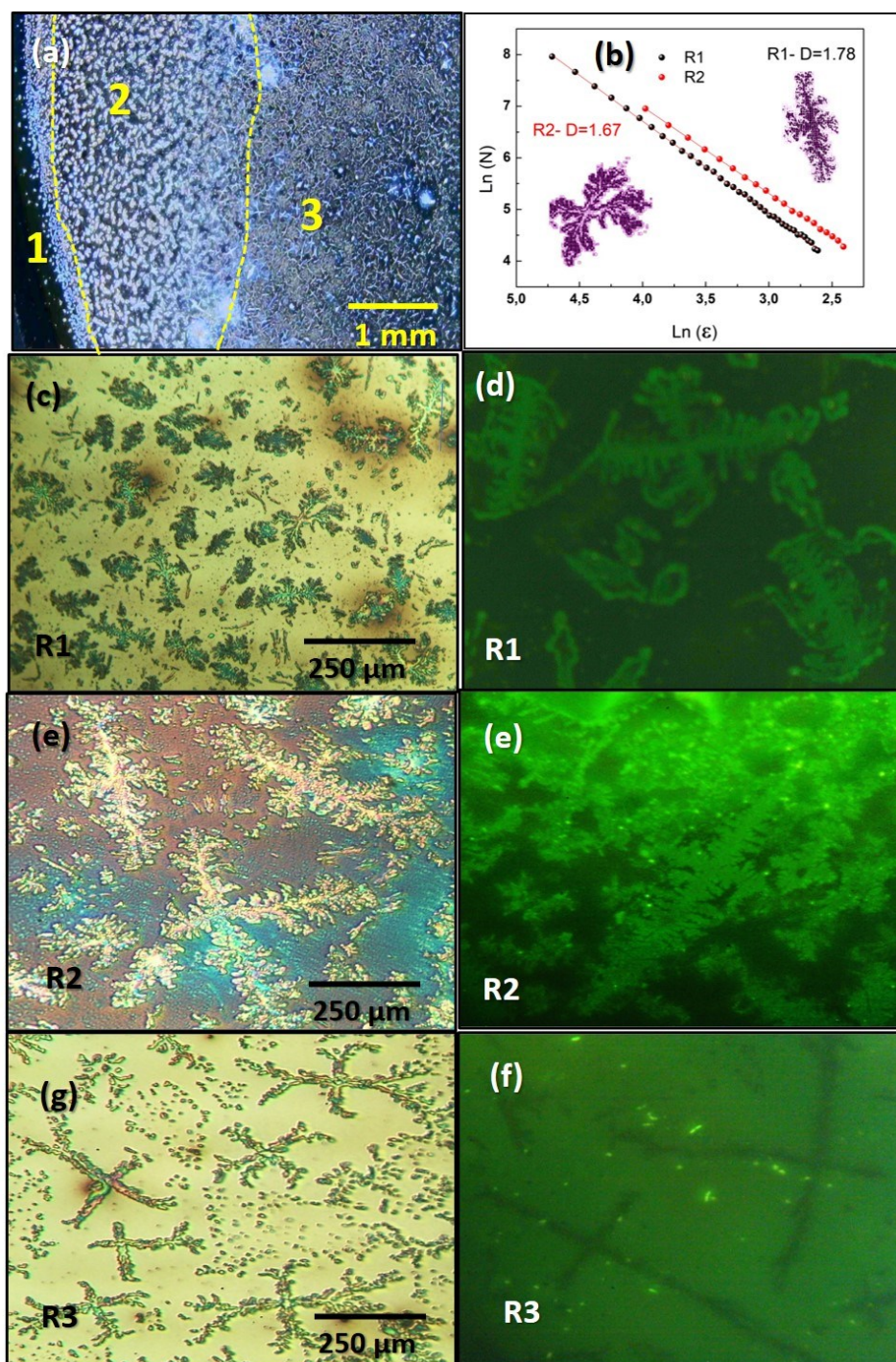
4.3.3 Efeitos do volume da solução depositada

Foi também realizado um estudo a respeito dos efeitos do aumento do volume de solução que é depositada sobre o substrato. Para isto, manteve-se a temperatura de secagem fixa em 18 °C para todas as amostras

4.3.3.1 Volume 120 μL

A Figura 29 exibe os resultados obtidos quando é depositado 120 μL de solução, valor correspondente ao dobro depositado nas amostras discutidas nas seções precedentes. A Figura 29 (a) mostra a distribuição geral das estruturas ao longo do substrato, com linhas amarelas pontilhadas demarcando as regiões R1 (próxima às bordas, R2 (intermediária) e R3 (mais central). Assim como nas amostras anteriormente analisadas, foi possível identificar 3 regiões distintas, com densidade e padrões de estruturas diferentes. Contudo, já é possível perceber que neste caso a região mais central aparenta ter densidade maior quando comparada com as regiões centrais das outras amostras, com a presença de um sub-filme de Cdots, conforme discutiremos mais adiante. Outra diferença observada, foi que nenhuma das regiões apresentou estruturas fluxonais, como foi comum observar nas regiões R2 das amostras obtidas com apenas 60 μL .

Figura 29 - Estruturas auto-organizadas formadas com volume de solução 120 μL e temperatura de secagem constante em 18 $^{\circ}\text{C}$: em a) imagem macro de microscopia ótica determinando três diferentes regiões, em b) representação gráfica por linearização logarítmica da dimensão de fractal, em c), e) e g) imagens de microscopia ótica das estruturas auto-organizadas formadas, e em d), f) e h) imagens de microscopia de fluorescência das estruturas auto-organizadas formadas.



Fonte: Autor.

A Figura 29 (c) mostra uma imagem de microscopia ótica de estruturas tipicamente encontradas em R1, sendo possível observar a presença de estruturas fractais auto-organizadas em um padrão do tipo cruz de até aproximadamente 0,1 mm. Estruturas em padrão semelhante também foram encontradas na região R2, porém, em maiores tamanhos, que chegam a até 0,5 mm, conforme pode-se observar na Figura 29 (e). As imagens de microscopia de fluorescência (Figuras 29 (d) e 29 (f)) mostram que as auto-organizações formadas nessas duas regiões apresentaram boa emissão fotoluminescente.

A Figura 29 (e) mostra uma imagem de microscopia ótica de estruturas tipicamente encontradas em R1, sendo possível observar a presença de estruturas SA em um padrão do tipo cruz de até 0,5 mm. O método *box-counting* foi utilizado para estimar as dimensões das estruturas fractais, obtendo os valores de 1,67 e 1,78 para as estruturas das regiões R1 e R2, respectivamente.

Em um dos estudos já mencionados acima, Alipour e colaboradores (ALIPOUR; et.al, 2022) mostraram que a cristalização do cloreto de sódio pode resultar na formação de estruturas fractais do tipo cruz e que o número e tamanho dessas estruturas dependem fortemente da taxa de evaporação. Eles observaram que uma maior taxa de evaporação leva a formação de mais núcleos, que são mais próximos e conseqüentemente menores. Esta explicação é consistente ao observado neste presente trabalho com Cdots em regime de evaporação heterogênea: estruturas menores foram encontradas próximas às bordas da gota (R1) que possuem taxa de evaporação maior quando comparada à R2.

O padrão de cruz, porém, dendrítico, também é observado em R3 (Figura 29 (g)). Uma característica interessante é que as análises realizadas por microscopia de fluorescência (Figura 29 (f)) mostram que essas estruturas aparecem como sombras sobre um filme luminescente. Um dos motivos prováveis é que o alto volume de solução atuou como um repositório das partículas que se deslocaram (por convecção junto com o solvente e por difusão), provendo quantidade suficiente de Cdots para a formação de um filme. As estruturas, que parecem ter sido formadas sobre este filme exibem um

quenching da PL devido ao transporte de portadores nelas foto-gerados para a superfície deste filme.

Destaca-se, contudo, que a confirmação dessas hipóteses requer caracterizações adicionais, como microscopia eletrônica de varredura.

4.3.3.2 Volume 180 μL

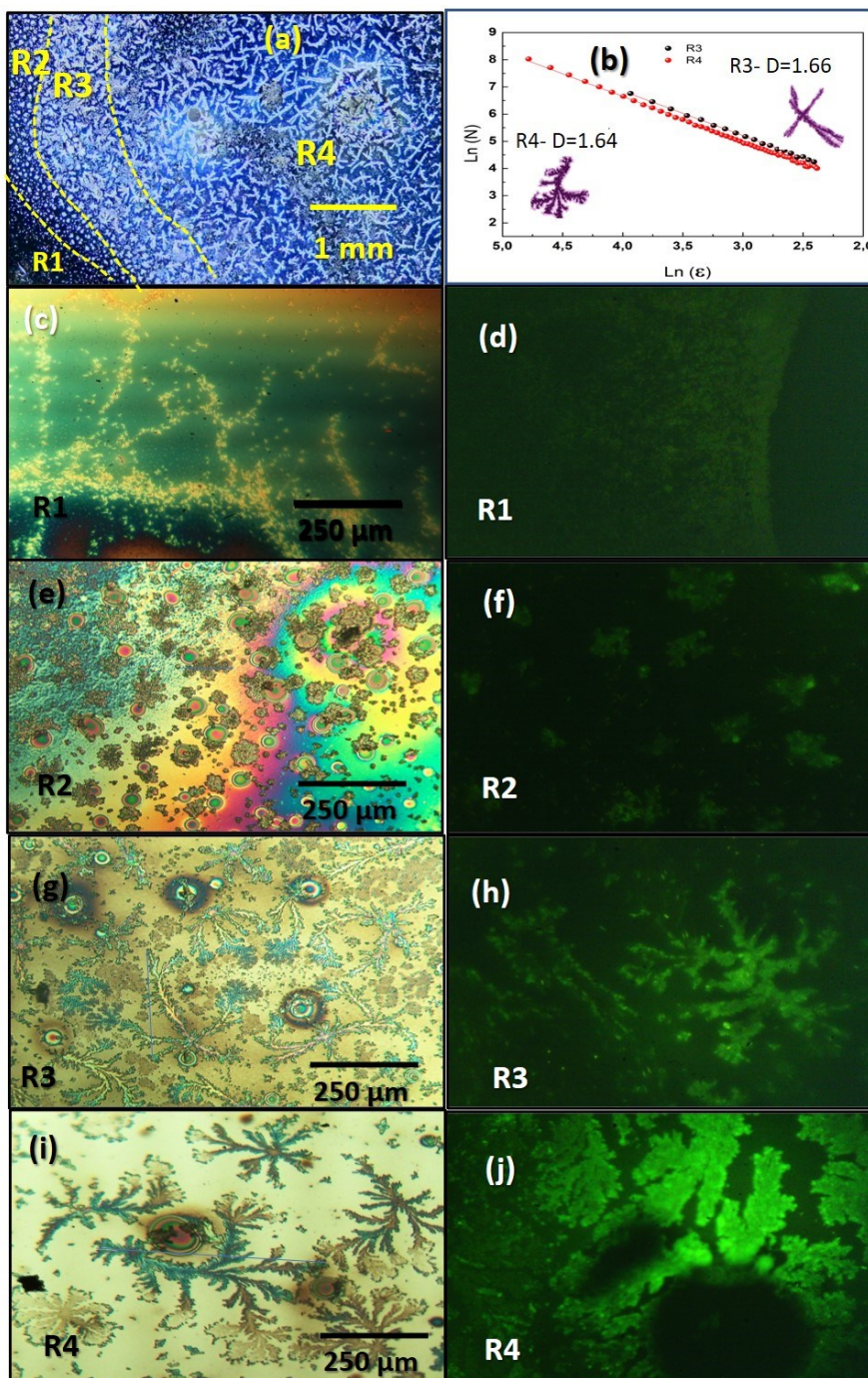
No prosseguimento da análise dos efeitos da variação do volume na formação das estruturas SA, realizou-se uma deposição com 180 μL , mantendo a temperatura de secagem em 18 °C, cujos resultados são exibidos na Figura 30. Este foi o maior volume depositado, pois com este valor a gota já apresentou um tamanho relativamente grande quando comparada ao substrato. Nesta amostra, foi possível identificar 4 regiões distintas em distribuição e padrão de auto-organização, delimitadas por linhas pontilhadas amarelas na Figura 30 a). As aparências das imagens das regiões R1 e R2 indicam que essas regiões apresentam baixa concentração de estruturas SA quando comparadas às regiões R3 e R4. Contudo, as imagens de microscopia ótica em R1 e R2, exemplificadas nas Figuras 30 c) e 30 d), mostram diferentes colorações na superfície, indicando uma variação na espessura do material que ficou depositado após a evaporação. Assim, acredita-se que as estruturas presentes em R1 e R2 formaram-se sobre um filme de Cdots. Como a evaporação deve ocorrer mais rápido nas bordas, Cdots adicionais chegaram por convecção e/ou difusão, após a evaporação do solvente que já estava nessas regiões. Entre as regiões R3 e R4, não houve uma variação significativa na ocupação do substrato, porém, as estruturas tornaram-se maiores na região mais central, o que levou à uma divisão entre essas duas regiões.

A Figura 30 c) mostra estruturas típicas da região R1, que consistem em pequenos agregados em formato de bastões de aproximadamente 10 μm de comprimento. Esses pequenos bastões se acumulam próximos à borda da gota, na linha de contato entre as fases líquido-gasoso, região na qual é esperada a maior taxa de evaporação. Como já discutido anteriormente, altas taxas de evaporação tendem a promover a formação de uma maior quantidade de núcleos de agregação, que são menores devido à rápida secagem do solvente e,

consequentemente, freamento da difusão das partículas. A partir de uma imagem de microscopia de fluorescência desta região (Figura 30 d)) é possível observar que estes pequenos agregados conservam a propriedade de fotoluminescência dos Cdots. Conforme mostram as Figuras 30 e) e 30 f), em R2, percebe-se, além dos pequenos bastões, a formação de estruturas fotoluminescentes maiores, de até aproximadamente 100 μm em padrão provavelmente de DLA, porém, não muito bem definidos pelos equipamentos utilizados.

Uma característica que chamou a atenção nesta amostra, foi o aparecimento de círculos concêntricos coloridos similares aos anéis de Liesegang, não apenas em R2 mas também em R3 e R4. Embora anéis de Liesegang tenham sido originalmente produzidos a partir de experimentos de difusão-reação entre dois eletrólitos solúveis em água, estudos recentes mostraram a formação desse padrão com nanopartículas carregadas (ACKROYD,2021). Contudo, a confirmação da natureza dos anéis aqui observados depende de futuras investigações da estrutura e topografia dessas estruturas. O que se pode afirmar até o momento é que essas estruturas em círculos concêntricos não possuem emissão de PL em nenhum dos casos observados, mostrando-se como sombras nas imagens de microscopia de fluorescência quando localizadas em uma região de agregados fotoluminescentes, como será discutido adiante. As Figuras 30 g) e 30 h) mostram, respectivamente, a imagem de microscopia ótica e de fluorescência de estruturas típicas da região R3. Nesta região, foram encontradas estruturas SA fotoluminescentes do tipo DLA de até aproximadamente 0,3 mm de comprimento. É interessante observar que as estruturas mais alongadas e ramificadas apresentam coloração azulada nas imagens de microscopia ótica, indicando uma possível formação de camadas mais finas nessas partes. Esta interpretação, contudo, não é consistente com a teoria da formação da DLA, que prevê maior concentração de partículas nas pontas do que no núcleo da estrutura, uma vez que o núcleo é blindado pelas partículas já presentes nas pontas por atraírem as outras partículas que passam por movimento browniano. Desta forma, é reconhecida a necessidade de caracterizações adicionais, como de microscopia eletrônica de varredura ou microscopia de força atômica.

Figura 30 - Estruturas auto-organizadas formadas com volume de solução 180 μL e temperatura de secagem constante em 18 $^{\circ}\text{C}$: em a) imagem macro de microscopia ótica determinando três diferentes regiões, em b) representação gráfica por linearização logarítmica da dimensão de fractal, em c), e), g) e i) imagens de microscopia ótica das estruturas auto-organizadas formadas, e em d), f), h) e j) imagens de microscopia de fluorescência das estruturas auto-organizadas formadas.



Fonte: Autor.

Em R4, também foi observada a formação de estruturas SA aparentemente do tipo DLA, mas que são maiores (0,5 mm) e mais largas que as encontradas em R3. Há também nesta região indicativos de que as espessuras dessas estruturas variam, aparentando ser menos espessas nas pontas. Essas estruturas possuem forte emissão luminescente, que é suprimida quando sobrepostas aos anéis, conforme mostra a Figura 30 j). As estruturas SA das regiões R3 e R4 tiveram suas dimensões estimadas em 1,66 e 1,64, respectivamente (Figura 30 b)).

4.3.4 Considerações a respeito do volume da solução depositada na formação das estruturas SA

Embora este trabalho não tenha objetivado a realização de uma descrição detalhada dos efeitos do volume da solução depositada, os resultados aqui discutidos podem trazer alguns esclarecimentos sobre como este parâmetro pode influenciar na formação das estruturas auto-organizadas. A Tabela 2 sumariza alguma das características discutidas acima.

Para as três amostras, com diferentes volumes de solução depositada, observou-se a formação de estruturas menores em regiões mais próximas às bordas, e com características não fluxionais. Na amostra de 60 μL , as outras regiões apresentaram estruturas do tipo rio, com características fluxionais. Essas características não foram observadas em nenhuma das regiões das amostras de 120 μL e 180 μL , provavelmente devido à reposição de partículas devido ao maior tamanho da gota. Desta forma, pode-se afirmar que dentro dos valores analisados, um aumento no volume da solução depositada tende a modificar o padrão fluxional das estruturas. Isto pode ocorrer devido à reposição local das partículas que se moveram por fluxo convectivo.

Na amostra de 120 μL , observou-se apenas estruturas com auto-organização no padrão fractal do tipo cruz, com características que variaram dependendo da região. A aniquilação da PL foi observada na região central da amostra de 120 μL , em estruturas formadas sobre um filme luminescente, indicando o acolamento entre os C-dots e subsequente transporte de portadores nessa região, promovido pelo aumento do volume da solução. Este efeito não foi

mais observado em 180 μL , que promoveu a formação de estruturas não antes observadas: pequenos bastões luminescentes nas bordas e círculos concêntricos não-luminescentes ao longo de toda a amostra. Ao centro da amostra, observou-se a formação de estruturas do tipo DLA, observadas até então apenas nas bordas das outras amostras.

Esses resultados indicam que o volume da solução depositada é um parâmetro importante, que pode regular as características fluxonais das estruturas, modificar o padrão da auto-organização e induzir ao acoplamento dos Cdots, alterando suas propriedades óticas e de transporte das estruturas por eles formadas.

Tabela 2: Informações gerais de estruturas auto-organizadas formadas a partir de Cdots, com diferentes volumes de solução depositada e temperatura de secagem constante em 18 °C.

Volume	Padrão de AS	Tamanho (μm)	Dimensão	Emissão fotoluminescente
60 μL	DLA	50		Sim
	Fractal do tipo rio	1000	1,85	Sim
	Fractal do tipo rio	250		Sim
120 μL	Fractal do tipo cruz (dendrítica)	100	1,67	Sim
	Fractal do tipo cruz (dendrítica)	500	1,78	Sim
	Fractal do tipo cruz	400		Não
	Filme	-		Sim
180 μL	Bastões	10		Sim
	DLA	100		Sim
	Anéis concêntricos	125		Não
	DLA	300	1,66	Sim
	DLA	500	1,64	Sim

Fonte: Autor.

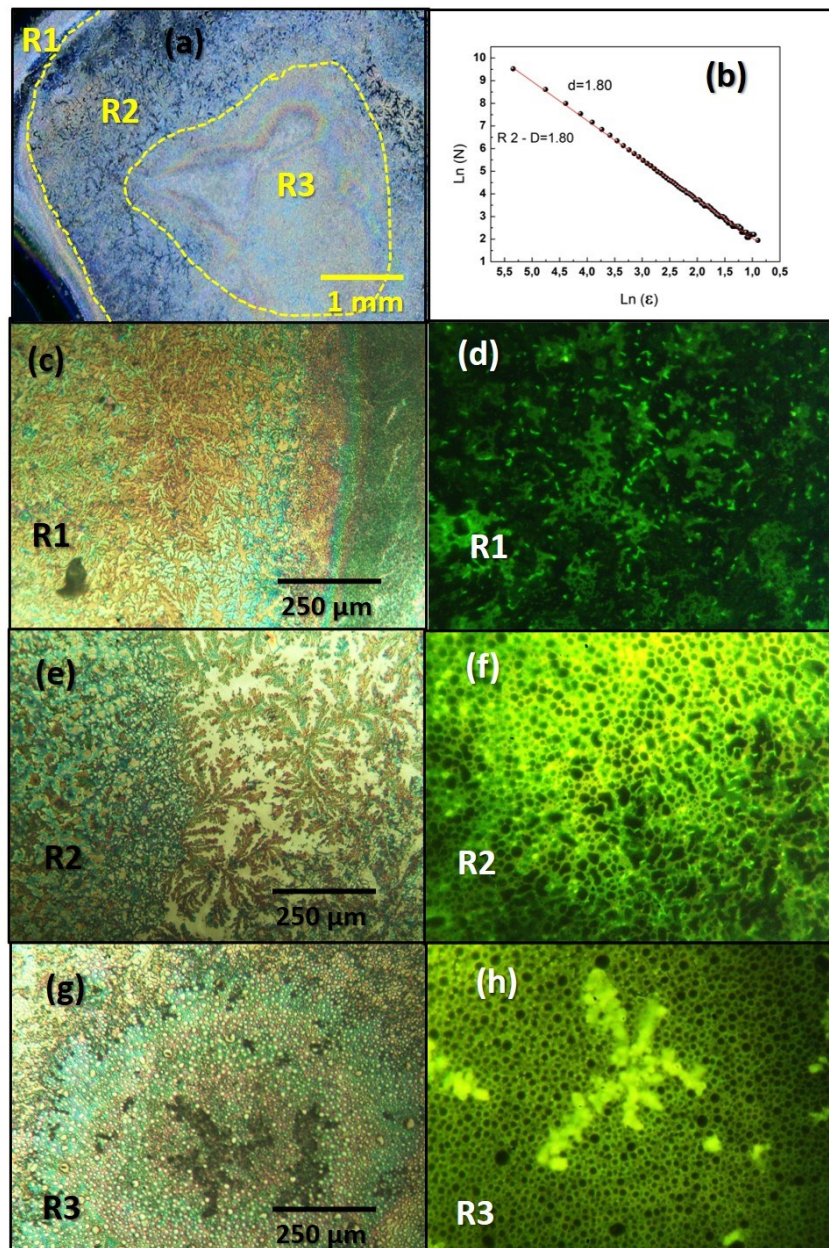
4.3.5 Efeitos da redução da concentração de Cdots na solução

No presente trabalho, não foi realizada a estimativa da concentração de Cdots na solução. Contudo, ainda foi possível alterar este parâmetro através da diluição da solução em água deionizada. A discussão abaixo se baseia na análise dos resultados obtidos para a deposição de 60 μL na proporção de 1:2

entre a solução de Cdots usada nas outras amostras e água deionizada. A temperatura de secagem foi fixada em 18 °C.

A Figura 31 a) mostra a distribuição geral das estruturas, com linhas amarelas pontilhadas demarcando as regiões R1, R2 e R3, em que já é possível notar uma sobreposição de camadas praticamente em todas as regiões. Com isto, em algumas regiões não foi possível identificar exatamente o padrão da estrutura que se auto-organizou. Este é o caso das estruturas mostradas na Figura 30 c), para a região R1. A imagem de microscopia ótica revela a formação da cobertura do substrato em espessuras variadas, o que é comum ocorrer próximo às bordas. Estruturas SA dendrítica, aparentemente em padrão do tipo DLA são identificadas sobre essas camadas (em tons avermelhados na imagem). Ao verificar a resposta ótica nesta região, encontra-se a emissão de sub-filmes porosos e pequenos bastões, conforme mostra a Figura 31 d). Em R2 (Figura 31 e)) observa-se também a presença de estruturas do dendríticas do tipo DLA (cores vermelhadas) cobertas parcialmente por estruturas porosas (em azul). As estruturas do tipo DLA não mostraram emissão fotoluminescente, enquanto que estruturas porosas exibiram uma boa resposta à excitação ótica (Figura 31 f)). Ao observar as Figuras 31 g) e 31 f) percebe-se que em R3, região mais central da amostra, há uma clara predominância na formação de um filme poroso luminescente, com a presença de algumas estruturas também luminescentes.

Figura 31 - Estruturas auto-organizadas formadas com volume de solução 60 μL , diluída na proporção $\frac{1}{2}$ solução e $\frac{1}{2}$ água deionizada, e temperatura de secagem constante em 18 $^{\circ}\text{C}$: em a) imagem macro de microscopia ótica determinando três diferentes regiões, em b) representação gráfica por linearização logarítmica da dimensão de fractal, em c), e) e g) imagens de microscopia ótica das estruturas auto-organizadas formadas, e em d), f) e h) imagens de microscopia de fluorescência das estruturas auto-



Fonte: Autor.

5. CONCLUSÃO

Este trabalho se dedicou a analisar a formação de estruturas auto-organizadas a partir de Cdots luminescentes. Para isto, Cdots foram sintetizados via síntese eletroquímica, pelo método pontenciostático, a partir de eletrodos de grafite ultrapuros em solução de água destilada deionizada. Vale ressaltar que um dos objetivos iniciais deste trabalho era o de utilizar acetona durante o processo de síntese e analisar o efeito da passivação dos grupos de superfície promovidas por esta na agregação dos Cdots. Contudo, testes preliminares com os Cdots passivados não mostraram resultados promissores para o estudo da formação de SA, possivelmente devido à baixa concentração de Cdots obtidos nessas sínteses ou ainda à redução das interações inter-particulares promovida pela passivação da superfície dos Cdots. Diante da possibilidade e necessidade de investigação de diversos outros parâmetros, optou-se por focar o estudo na utilização de Cdots sintetizados apenas em água deionizada, sem qualquer passivação simultânea ou posterior à síntese.

Assim, foi investigada a possibilidade de formação de estruturas auto-organizadas formadas a partir da deposição de 60 μL de Cdots em água sob três regimes de temperaturas de evaporação: 10 °C, 18 °C e 23 °C. Nesta etapa foi possível verificar a formação de estruturas auto-organizadas fotoluminescentes, na maioria dos casos, de até 1 mm e com diversos padrões como: agregação por difusão limitada, fractal do tipo rio (dendrítico, subdendrítico e dendrítico pinado), fractal do tipo folha de samambaia e padrões bifurcados. Dentre as principais modificações obtidas com a variação da temperatura destacam-se: o aumento da intensidade da PL com o aumento da temperatura, mudança nos padrões de agregação e nas características das bordas dos domínios, revelando que a temperatura é um parâmetro importante que pode ser variado para controlar as características das estruturas obtidas.

Contudo, 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 inter-particular, fatores que influenciam as características das estruturas. Sendo assim, um estudo mais detalhado com a temperatura e envolvendo técnicas de

caracterização estrutural e topografia, como a microscopia eletrônica de varredura, é extremamente requerido.

Foi também realizado o estudo da formação de estruturas auto-organizadas com a variação do volume de solução depositada, sob temperatura constante, a partir dos valores de 60 μL , 120 μL e 180 μL . Notou-se que a variação do volume pode alterar significativamente as propriedades óticas e morfológicas das amostras, modificando as características fluxionais das estruturas, provocando a aniquilação da PL para determinadas regiões e promovendo o surgimento de SA não antes formadas, como filmes luminescentes e círculos concêntricos que não emitem PL. Acredita-se que o aumento do volume de solução pode promover reposição local das partículas que se moveram por fluxo convectivo, modificando o padrão fluxional das estruturas e possibilitando um maior acoplamento entre os Cdots.

Por fim, a redução da concentração de Cdots pela diluição da solução de deposição mostrou que é possível obter, de forma mais espontânea, filmes porosos com excelente emissão fotoluminescente e de dimensão milimétrica.

Ressalta-se, mais uma vez, que o objetivo principal desse trabalho não foi realizar um estudo sistemático da dependência da formação das SA com a temperatura, o volume e a concentração, mas sim obter um panorama preliminar da possibilidade de formação dessas estruturas e a possível influência desses parâmetros, tendo como blocos de construção Cdots fotoluminescentes. Como resposta, abriu-se diante dos nossos olhos um mundo auto-organizado luminescente, passível de ser projetado, modificado e redesenhado a partir de parâmetros específicos.

REFERÊNCIAS

- Usaitis, Arunas; MAUNU, Sirkka Liisa; TENHU, Heikki. Aggregation Of The Interpolymer Complex Of Poly (Methacrylic Acid) And Poly (Vinyl Pyrrolidone) In Aqueous Solutions. *Eur. Polym. J.* Vol. 33, No. 2, pp. 219-223, 1997.
- ACKROYD, A. J; HOLLÓ, G; MUNDOOR, H; ZHANG, H; GANG, O; SMALYUKH, I. I., Lagzi, I; KUMACHEVA, E. Self-organization of nanoparticles and molecules in periodic Liesegang-type structures. In *Sci. Adv* (Vol. 7), 2021. <https://www.science.org>
- ALIPOUR, Alireza; ABEDI, Majid; HABIBI, Mehdi. Controlling salt crystallization in evaporating thin films of colloidal liquids, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 636, 2022
- ARGOUL, F; ARNEODO, A; GRASSEAU, G; SWINNEY, Harry L. Self-Similarity of Diffusion-Limited Aggregates and Electrodeposition Clusters. *Phys. Rev. Lett*, volume 61, 22, 2558—2561, 1988.
- ASSIS, L. M. de; ZAVAREZE, E. da R; PRENTICE-Hernández, C; SOUZA-SOARES, L. A de. Revisão: características de nanopartículas e potenciais em aplicações alimentos. *Brazilian Journal of Food Technology*, 15(2), 99–109, 2012. <https://doi.org/10.1590/s1981-67232012005000004>
- Bai, G; et al. Enthalpies of micellization of double chain and gemini cationic surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 240, n. 1, p. 375–377, 2001.
- BAKER, S. N; BAKER, G. A. Luminescent carbon nanodots: Emergent nanolights. In *Angewandte Chemie - International Edition* (Vol. 49, Issue 38, pp. 6726–6744), 2010. <https://doi.org/10.1002/anie.200906623>
- BARNSLEY, Michael Fielding; RISING, Hawley. *Fractals Everywhere*, Boston, MA: Academic Press, 1993, ISBN 0-12-079062-9.
- BERNARDO, C; Moura, I; FERNÁNDEZ, Y. N; NUNES-PEREIRA, E. J; COUTINHO, P. J. G; GARCIA, A. M. F; SCHELLENBERG, P; BELSLEY, M; COSTA, M. F; STAUBER, T; VASILEVSKIY, M. I. Energy transfer via exciton transport in quantum dot based self-assembled fractal structures. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(9), 4982–4990, 2014. <https://doi.org/10.1021/jp411456m>

- BISHOP, K. J. M; WILMER, C. E; SOH, S; GRZYBOWSKI, B. A. Nanoscale forces and their uses in self-assembly. In *Small* (Vol. 5, Issue 14, pp. 1600–1630), 2009. <https://doi.org/10.1002/sml.200900358>
- BLACK, C. T; et al. Polymer self-assembly in semiconductor microelectronics. Technical Digest - International Electron Devices Meeting, IEDM, p. 9–12, 2006.
- BRONDANI, Patrícia Bulegon, Notas de aula, UFSC 2019. <https://patyqmc.paginas.ufsc.br/files/2019/07/Aula-UV-Vis.pdf>
- CHEN DQ; Wu WW; YUAN YJ; et al. Intense multi-state visible absorption and full-color luminescence of nitrogen-doped carbon quantum dots for blue-light-excitable solid-state-lighting. *Journal of Materials Chemistry C*. 2016; 4(38): 9027-9035.
- CHEN YQ; LIAN HZ; WEI Y; et al. Concentration-induced multi-colored emissions in carbon dots: origination from triple fluorescent centers. *Nanoscale*. 2018; 10(14): 6734-6743.
- CHUNG-KUNG, Lee; SHYI-LONG, Lee. Multifractal scaling analysis of the selectivity behavior of a multi-step reaction over DLA surfaces. *Chemical Physics Letters* 226 (1994) 88-92
- DIMOS, Konstantinos. Carbon Quantum Dots: Surface Passivation and Functionalization. Ioannina, Greece. *Current Organic Chemistry*, 2016, V20, 682-695.
- 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). <https://doi.org/10.1007/s00024-014-0910-z>
- DOS SANTOS, Augusto A; et al. Evaluation of the toxic effects of Cd and Pb in the crop of mustard (*Brassica juncea*). *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 19, p. 61–68, 2014.
- FENG, L; et al. Re-entrant solidification in polymer-colloid mixtures as a

consequence of competing entropic and enthalpic attractions. *Nature Materials*, v. 14, n. 1, p. 61–65, 2015.

FIALKOWSKI, M. et al. Principles and implementations of dissipative (dynamic) self-assembly. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 6, p. 2482–2496, 2006.

G. Ramalingam; P. Kathirgamanathan; G. Ravi; T. Elangovan; B. A. kumar; N. Manivannan; K. Kasinathan. "Quantum Confinement Effect of 2D Nanomaterials", in *Quantum Dots - Fundamental and Applications*. London, United Kingdom: IntechOpen, 2020 [Online]. Available: <https://www.intechopen.com/chapters/70534> doi: 10.5772/int

GE, G; BRUS, L. E Fast Surface Diffusion of Large Disk-Shaped Nanocrystal Aggregates. *Nano Letters*, 1(4), 219–222. 2001. <https://doi.org/10.1021/nl015520m>

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

GRZYBOWSKI, B. A; et al. Electrostatic self-assembly of macroscopic crystals using contact electrification. *Nature Materials*, v. 2, n. 4, p. 241–245, 2003.

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.

GRZYBOWSKI, B. A; STONE, H. A; WHITESIDES, G. M. Dynamic self-assembly of magnetized, millimetre-sized objects rotating at a liquid-air interface. *Nature*, v. 405, n. 6790, p. 1033–1036, 2000.

HARTGERINK, J. D; BENIASH, E; STUPP, S. I. Self-assembly and mineralization of peptide-amphiphile nanofibers. *Science*, 294(5547), 1684–1688, 2001. <https://doi.org/10.1126/science.1063187>

HELLER, I. M. J., Us, C. A., Esener, S. C., & Beach, S. (2003). *US6652808B1*. 1(12).

HU SL; TRINCHI A; ATKIN P; et al. Tunable photoluminescence across the entire visible spectrum from carbon dots excited by white light. *Angewandte Chemie International Edition*. 2015; 54(10): 2970-2974.

HUSSEIN, A. K. Applications of nanotechnology to improve the performance of solar collectors - Recent advances and overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 62, 767–792, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.04.050>

J. Tauc, A. Menth, States in the gap, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Volumes 8–10, 1972, Pages 569-585, ISSN 0022-3093. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(72\)90194-9](https://doi.org/10.1016/0022-3093(72)90194-9).

JELINEK, R. (2017). *Carbon Quantum Dots. Synthesis, Properties and Applicatons*.

JI Z; LI H; LIU Y; HU W; LIU Y. The replacement reaction controlling the fractal assembly of copper nanoparticles. *Nanotechnology*. 2008 Apr 2;19(13):135602. doi: 10.1088/0957-4484/19/13/135602.

JIA XF; LI J; WANG EK. One-pot green synthesis of optically pH-sensitive carbon dots with upconversion luminescence. *Nanoscale*. 2012; 4(18): 5572-5575.

JR, T; J Opt, J. W; DENKOV, N. D; VELEV A Kralchevsky I B Ivanov, D. P; YOSHIMURA NAGAYAMA, H. K. Two-dimensional crystallization Checkpoint check. In *Nagayama, K. Nanobiology* (Vol. 44), 1993.

KAMATHE, V; NAGAR, R. Beilstein J. *Nanotechnol*. 2021, 12, 1187–1208. doi:10.3762/bjnano.12.88

KALSIN, A. M; FIALKOWSKI, M; PASZEWSKI, M; SMOUKOV, S. K; BISHOP, K. J. M; GRZYBOWSKI, B. A. Electrostatic self-assembly of binary nanoparticle crystals with a diamond-like lattice. *Science*, 312(5772), 420–424, 2006. <https://doi.org/10.1126/science.1125124>

KOVÁCS, T; SZÜCS, R; HOLLÓ, G; ZUBA, Z; MOLNÁR, J; CHRISTENSON, H. K; LAGZI, I. Self-Assembly of Chiral Menthol Molecules from a Liquid Film into Ring-Banded Spherulites. *Crystal Growth and Design*, 19(7), 4063–4069, 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00465>

LI, H; KANG, Z; LIU, Y; LEE, S. T. Carbon nanodots: Synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry*, 22(46), 24230–24253, 2012. <https://doi.org/10.1039/c2jm34690g>

LI, Linbo; DONG, Tao. Photoluminescence tuning in carbon dots: surface passivation or/and functionalization, heteroatom doping. *Journal Of Materials Chemistry C*, [S.I.], v. 6, n. 30, p.7944-7970, 2018. Royal Society of Chemistry (RSC).

LIM, I. I. S. et al. Interparticle interactions in glutathione mediated assembly of gold nanoparticles. *Langmuir*, v. 24, n. 16, p. 8857–8863, 2008.

LIU WD; XU SM; LI ZX; et al. Layer-by-layer assembly of carbon dots-based ultrathin films with enhanced quantum yield and temperature sensing performance. *Chemistry of Materials*. 2016; 28(15): 5426-5431.

LIU, M. Optical Properties of Carbon Dots: A Review. *Nanoarchitectonics*, Volume 1 Issue 1 (2020), 1-52. <https://doi.org/10.37256/nat.112020124.1-12>

LÓPEZ, E; et al. Apoptosis and necrosis: Two distinct events induced by cadmium in cortical neurons in culture. *British Journal of Pharmacology*, v. 138, n. 5, p. 901–911, 2003.

MACHADO, Thais Rosana Cugnier. Síntese e caracterização de pontos quânticos de Carbono e produção de nanocompósitos poliméricos fotoluminescentes. Universidade Federal de Santa Catarina, Blumenau, 2019.

MCMURRY, John. Química orgânica, combo / John McMurry; tradução All Tasks; revisão técnica Robson Mendes Matos. -- São Paulo: Cengage Learning, 2014.

MIAO, P; HAN, K; TANG, Y; WANG, B; LIN, T; CHENG, W. Recent advances in carbon nanodots: Synthesis, properties and biomedical applications. In *Nanoscale* (Vol. 7, Issue 5, pp. 1586–1595), 2015. Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c4nr05712k>

MING, H; MA, Z; LIU, Y; PAN, K; YU, H; WANG, F; KANG, Z. Large scale electrochemical synthesis of high quality carbon nanodots and their photocatalytic property. *Dalton Transactions*, 41(31), 9526–9531, 2012. <https://doi.org/10.1039/c2dt30985h>

MINTZ, K. J; ZHOU Y; LEBLANC, R. M. Recent development of carbon quantum dots regarding their optical properties, photoluminescence mechanism, and core structure. *Nanoscale*. 2019 Mar 14;11(11):4634-4652.

MOULTON, B; ZAWOROTKO, M. J. From molecules to crystal engineering: Supramolecular isomerism and polymorphism in network solids. *Chemical Reviews*, 101(6), 1629–1658, 2001. <https://doi.org/10.1021/cr9900432>

NABIKA, H; ITATANI, M; LAGZI, I. Pattern Formation in Precipitation Reactions: The Liesegang Phenomenon. *Langmuir*, 36(2), 481–49, 2020. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b03018>

PAVIA, D. L; LAMPMAN, G. M; KRIZ, G. S; VYVYAN J. Introduction to spectroscopy, 5 ed., 2015, Cengage Learning.

PATERSON, Lincoln. Diffusion-Limited Aggregation and Two-Fluid Displacements in Porous Media. *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 18. OI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.52.1621>

POPOV, Y. O. (2005). Evaporative deposition patterns: Spatial dimensions of the deposit. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 71(3). <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.71.036313>

Raele, R. A. Avaliação da citotoxicidade de quantum dots, in vitro, em células RAW 264.7. Universidade Federal de Pernambuco, 2013.

RABANI, Eran; REICHMAN, David R; GEISLER, Phillip L; BRUS, Louis E. Drying-mediated self-assembly of nanoparticles. *Nature*, Volume 426, Issue 6964, pp. 271-274 (2003)

ROCHA, G. D. A. Da. Síntese e caracterização de Pontos Quânticos Coloidais de Seleneto de Cádmio e sua Modificação Superficial para Aplicações em dispositivos fotovoltaicos. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, p. 58, 2017.

ROGACH, A. L. *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots: Synthesis, Assembly, Spectroscopy and Applications* (SpringerWienNewYork, Ed.), 2008. <https://doi.org/10.1021/ja809158b>

S G Alves; F L Braga; M L Martins. Symmetry break in ferromagnetic electrocrystallization: the interplay between dipolar interactions and Laplacian growth. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, Volume 2007 P10015. DOI 10.1088/1742-5468/2007/10/P10015

SHARMA, S; et al. Fabrication of novel carbon quantum dots modified bismuth oxide (α -Bi₂O₃/C-dots): Material properties and catalytic applications. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 533, p. 227–237, 2019.

SHEVCHENKO, E. V; et al. Structural diversity in binary nanoparticle superlattices. *Nature*, v. 439, n. 7072, p. 55–59, 2006.

SHEN, P; XIA, Y. Synthesis-modification integration: One-step fabrication of boronic acid functionalized carbon dots for fluorescent blood sugar sensing. *Analytical Chemistry*, v. 86, n. 11, p. 5323–5329, 2014.

SILVA, B; et al. New nanoparticles for topical ocular delivery of erythropoietin. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 576, n. August 2019, p. 119020, 2020.

SMITH, M. K.; et al. Direct Self-Assembly of Conductive Nanorods of Metal-Organic Frameworks into Chemiresistive Devices on Shrinkable Polymer Films. *Chemistry of Materials*, v. 28, n. 15, p. 5264–5268, 2016.

SKOOG, D. A; Crouch, S. R; HOLLER, J. *Fundamentos de Química Analítica - Tradução da 9ª Ed norte américa.*, 2014, Cengage Learning.

STUPP, S. I; PALMER, L. C. Supramolecular chemistry and self-assembly in organic materials design. *Chemistry of Materials*, v. 26, n. 1, p. 507–518, 2014.

T.A. Witten, L.M. Sander. Diffusion-Limited Aggregation, a Kinetic Critical Phenomenon. *Phys. Rev. Lett.* 47 (1981) 19.
DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.47.1400>

TAN, R; ZHU, H; CAO, C; CHEN, O. Multi-component superstructures self-Assembled from nanocrystal building blocks. *Nanoscale*, 8(19), 9944–9961, (2016). <https://doi.org/10.1039/c6nr01662f>

TRETIAKOV, K, V; BISHOP, K. J. M; GRZYBOWSKI, B. A. The dependence between forces and dissipation rates mediating dynamic self-assembly. *Soft Matter*, 5(6), 1279–1284, (2009).<https://doi.org/10.1039/b811254a>

VAN, Herrikhuyzen, J; et al. Fractal-like self-assembly of oligo(p-phenylene vinylene) capped gold nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, n. 3, p. 686–687, 2006.

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; KALYTCHUK, S; ZHANG; Y; et al. Thickness-dependent full-color emission tunability in a flexible carbon dot ionogel. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2014; 5(8): 1412-1420.

WANG, G; et al. The fabrication of a supra-amphiphile for dissipative self-assembly. *Chemical Science*, v. 7, n. 2, p. 1151–1155, 2016.

WANG C, Hu TT, WEN Zq; et al. Concentration-dependent color tunability of nitrogen-doped carbon dots and their application for iron(III) detection and multicolor bioimaging. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2018; 521(1): 33-41.

YE, X; ZHU, C; ERCIUS, P; RAJA, S. N., HE, B; JONES, M. R; HAUWILLER, M. R; LIU, Y; XU, T; ALIVISATOS, A. P. (2015). Structural diversity in binary

superlattices self-assembled from polymer-grafted nanocrystals. *Nature Communications*, 6, 1–10. <https://doi.org/10.1038/ncomms10052>

XU, S. et al. A fluorescence resonance energy transfer biosensor based on carbon dots and gold nanoparticles for the detection of trypsin. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 273, n. July, p. 1015–1021, 2018.

YAN, X; Li BS, CUI X; et al. Independent tuning of the band gap and redox potential of graphene quantum dots. *Journal of Physical Chemistry Letters*. 2011; 2(10): 1119-1124.

YUMING, Dai; WANG, Changchun; ZHANG, Chuanxiang; HUANG, Hehe Shenhu; ZUO, Peng; RUIDI, Xia; YAXIN, Gao; MENG, Xiangkang. Fractal fern-like PbS hierarchical architectures for supercapacitors with excellent long-term cycling stability, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 805, 2019, Pages 631-637.

ZHANG, YJ; YUAN, RR; He ML. Multicolour nitrogen-doped carbon dots: tunable photoluminescence and sandwich fluorescent glass-based light-emitting diodes. *Nanoscale*. 2017; 9(45): 17849-17858.

WANG, Ben; ZHANG, Yabin; GUO, Zhiguang; ZHANG, Li. Self-assembly of nanoparticles: Static and dynamic. *Materials Today*, 25 112-113, 2019.