

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS - CAMPUS A.C. SIMÕES
FÍSICA BACHARELADO

RAYSSA GABRIELLA SOARES DE OLIVEIRA

**EFEITO DA ADIÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS DE
CARBONO NA FOTOESTABILIDADE DO CRISTAL
LÍQUIDO 8CB.**

MACEIÓ - AL

2025

RAYSSA GABRIELLA SOARES DE OLIVEIRA

**EFEITO DA ADIÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO NA
FOTOESTABILIDADE DO CRISTAL LÍQUIDO 8CB.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Física Bacharelado da Universidade Federal de Alagoas - Campus A.C. Simões para a obtenção do título de Bacharelado em Física.

Orientador: Prof. Dr. Italo Nunes de Oliveira

MACEIÓ - AL
2025

Catálogo na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

O48e

Oliveira, Rayssa Gabriella Soares de.

Efeito da adição de pontos quânticos de carbono na fotoestabilidade do cristal líquido 8CB / Rayssa Gabriella Soares de Oliveira. – 2025.
52 f. : il.

Orientador: Italo Nunes de Oliveira.

Monografia (Trabalho de conclusão de curso em física : bacharelado) –
Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2025.

Bibliografia: f. 48-52.

1. Cristais líquidos - Transições de fase. 2. Pontos quânticos de carbono. I.
Título.

CDU: 544.252

À Rayssa criança que sonhava em ser cientista.
Obrigada por não desistir.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, gostaria de agradecer a Deus, por me dar forças para continuar em meio às dificuldades. Além disso, várias pessoas foram importantes na minha trajetória.

Agradeço aos meus pais, Célia e Oliveira, por todo o apoio, pela educação e por me proporcionarem realizar a faculdade de Física. Amo vocês incondicionalmente. Sem vocês, eu não teria chegado até aqui.

Aos meus irmãos, Laisa e Heitor, pelos momentos de lazer, pelas boas gargalhadas, pelo carinho e pelo apoio nos momentos difíceis. Sou grata por ser a irmã mais velha de vocês. Amo muito vocês.

Aos meus familiares — meus avós, tios, tias e primos (são muitos) —, em especial meu querido Vovô Balbino (*in memoriam*), que nos deixou durante a realização deste trabalho. Obrigada pelo apoio, amor e carinho desde quando eu era apenas uma menininha tagarela. Amo vocês.

Ao meu namorado Igor, que conheci durante o curso de Física e que tornou meus dias mais alegres. Obrigada por me dar suporte quando precisei, ouvir minhas constantes lamentações nos últimos anos, e por toda paciência e cumplicidade. Você foi fundamental nessa jornada. Eu te amo.

A minha sogra Nora, minha cunhada Luana e a Tia Beth. Obrigada por me acolherem com tanto carinho e por todo o incentivo.

Aos colegas que iniciaram a graduação comigo, aos amigos que fiz ao longo do caminho e aos meus companheiros de guerra, que compartilharam momentos bons e ruins durante essa jornada — em especial: Airton, Badú, Eloísa, Igor, Iago, Jordan, Júlia, Laís, Lavínia, Mari, Miquéias, Messias, Ramsés e Samuel. Obrigada pelas risadas, pelos bons momentos durante o conturbado período da pandemia, pelos momentos de descontração, pelos grupos de estudo e pelos conselhos, até aqueles referenciando "Naruto" (Messias). Vocês tornaram a vida na universidade mais leve.

As minhas amigas Kelly e Vitória, que conheci no início da graduação e que agora são minhas amigas de vida, mesmo com a distância. Obrigada por ouvirem minhas lamentações, me acalmarem nos momentos de crise, e por todos os momentos incríveis que compartilhamos durante esses anos.

A minha amiga Eva e a minha parceira diária Thayse, obrigada pelas conversas profundas, pelo apoio, pela sinceridade e pelo companheirismo. Foi um prazer evoluir com vocês ao longo desses 10 anos. Vocês foram essenciais.

À família GLAP e aos amigos da “Sala 6”, obrigada pelos conselhos, ensinamentos, almoços no RU, confraternizações, pelos eventos e por todos os momentos de acolhimento, es-

pecialmente quando eu era apenas uma IC tímida. Em particular, gostaria de agradecer à Pâmela, que me auxiliou durante a pesquisa, me ajudou diversas vezes dentro e fora da universidade, e que tornou a rotina no laboratório mais leve, juntamente com o Waltinho, o Raul e a Lavínia. Obrigada por tudo, vocês foram muito importantes nessa jornada.

Ao meu orientador, Professor Ítalo, que me auxiliou e me deu suporte desde o início da pesquisa. Obrigada pelos ensinamentos, pelas conversas sobre cultura pop, pelos conselhos e por ser compreensivo em diversos momentos.

Aos demais professores que fizeram parte da minha formação acadêmica, em especial a professora Socorro, com quem tive a primeira aula da graduação e que me indicou ao Professor Ítalo para ser estudante de iniciação científica. Obrigada pelas conversas, pela generosidade, e pelo carinho durante esses anos.

A todos os amigos que fiz ao longo da vida, obrigada pelas lições e pelos bons momentos que vivi com vocês.

E por fim, à agência de fomento CNPq, pela ajuda financeira durante esses anos como bolsista de iniciação científica.

RESUMO

Este trabalho se dedicou a investigar as propriedades termo-ópticas de fluídos complexos, com ênfase na adição de pontos quânticos de carbono ao cristal líquido 8CB. Utilizando nanopartículas sintetizadas a partir do cloreto de dansila (CD-DsCl) e do corante vermelho de metila (CD-MR), foi possível analisar as modificações nas propriedades térmicas, ópticas e morfológicas do sistema. Os pontos quânticos de carbono CD-DsCl promoveram alterações na textura e reduziram as temperaturas de transição de fase, mostrando-se promissores para aplicações em dopagem de cristais líquidos. Em contraste, os pontos quânticos CD-MR induziram degradação do material sob exposição luminosa, evidenciando sua inadequação para essa finalidade. Os resultados obtidos reforçam a importância de estudos adicionais, com diferentes concentrações e técnicas, a fim de contribuir para a compreensão de sistemas líquido-cristalinos dopados.

Palavras-chave: Cristal Líquido, Transições de Fase, Pontos Quânticos de Carbono.

ABSTRACT

This work focused on investigating the thermo-optical properties of complex fluids, with an emphasis on the addition of carbon dots to the 8CB liquid crystal. Using nanoparticles synthesized from dansyl chloride (CD-DsCl) and methyl red dye (CD-MR), it was possible to analyze the changes in the system's thermal, optical, and morphological properties. The CD-DsCl carbon dots promoted alterations in the texture and reduced the phase transition temperatures, showing promise for applications in liquid crystal doping. In contrast, the CD-MR carbon dots induced material degradation under light exposure, highlighting their unsuitability for this purpose. The results obtained reinforce the importance of further studies, using different concentrations and techniques, in order to contribute to the understanding of doped liquid crystal systems.

Keywords: Liquid Crystal, Phase Transitions, Carbon Dots.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema ilustrativo das moléculas nas fases sólido cristalino, líquido-cristalino e líquido isotrópico.	9
Figura 2 – Estrutura geométrica ilustrativa das moléculas calamíticas e discóticas. . . .	11
Figura 3 – Estrutura química de uma molécula calamítica: A e B representam os grupos cíclicos, R a cadeia lateral, X a cadeia de ligação dos grupos cíclicos e Z o grupo terminal.	11
Figura 4 – Estrutura química de uma molécula discótica.	12
Figura 5 – Representação molecular dos cristais líquidos liotrópicos. Aglomerados de moléculas anfifílicas formando micelas e micelas reversas.	13
Figura 6 – (a) Cristal líquido liotrópico na fase lamelar e (b) Representação esquemática de uma membrana celular.	14
Figura 7 – Representação molecular dos cristais líquidos poliméricos de cadeia lateral e de cadeia principal.	15
Figura 8 – Representação da organização molecular da fase nemática para moléculas calamíticas.	16
Figura 9 – Representação da organização molecular da fase colestérica para moléculas calamíticas.	17
Figura 10 – Representação da organização molecular da fase esmética para moléculas calamíticas.	18
Figura 11 – Representação esquemática das rotas de síntese dos pontos quânticos de carbono <i>top-down</i> e <i>bottom-up</i>	20
Figura 12 – Dependência do parâmetro de ordem ψ com a temperatura T (a) contínuo e (b) descontínuo.	22
Figura 13 – Sistema de coordenadas utilizado na representação do parâmetro de ordem dos cristais líquidos.	23
Figura 14 – Energia livre de Helmholtz F em função do parâmetro de ordem ϕ , em uma transição de fase contínua. As curvas representam a função para diferentes temperaturas, em que T_c é a temperatura crítica e $\pm\phi_c$ são os parâmetros de ordem críticos.	27
Figura 15 – Energia livre de Helmholtz F em função do parâmetro de ordem ϕ , em uma transição de fase descontínua. As curvas representam a função para diferentes temperaturas, em que T_c é a temperatura crítica e ϕ_c é o parâmetro de ordem crítico.	28
Figura 16 – Representação ilustrativa de um experimento de absorção.	31
Figura 17 – Microscópio óptico de luz polarizada.	32
Figura 18 – Esquema do funcionamento de um microscópio óptico de luz polarizada. . .	32
Figura 19 – Esquema da montagem de um porta-amostra.	34

Figura 20 – Representação esquemática da síntese dos pontos quânticos de carbono CD-DsCl e sua dispersão no cristal líquido 8CB.	36
Figura 21 – (a) Espectro de absorção dos pontos quânticos de carbono sintetizados a partir do cloreto de dansila (CD-DsCl); (b) Espectro de absorção da amostra de cristal líquido esmético 8CB puro (curva preta) e da amostra de cristal líquido esmético 8CB dopado com CD-DsCl (curva vermelha). No espectro de absorção da amostra dopada, é possível observar uma flutuação na região entre 360-420 nm, região característica da absorção do CD-DsCl.	37
Figura 22 – Microscopia das amostras de cristal líquido esmético 8CB: (a) amostra pura aproximando-se da transição nemática-isotrópica, em $T = 39,9\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) amostra pura na fase esmética-A, em $T = 31\text{ }^{\circ}\text{C}$; (c) amostra dopada com 1,6% de CD-DsCl na fase nemática, em $T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$; e (d) amostra dopada com 1,6% de CD-DsCl na fase esmética-A, em $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$	38
Figura 23 – (a) Temperatura de transição nemática-isotrópica, T_{NI} , e (b) Temperatura de transição esmética-A-nemática, T_{AN} , em função da concentração em massa de CD-DsCl. Em ambos os casos, observa-se uma diminuição linear na temperatura de transição.	39
Figura 24 – (a) Representação esquemática da síntese dos pontos quânticos de carbono CD-MR; (b) Solução aquosa do CD-MR; (c) Solução aquosa do CD-MR sob excitação com laser de 488 nm.	40
Figura 25 – (a) Espectro de absorção dos pontos quânticos de carbono sintetizados a partir do corante vermelho de metila (CD-MR); (b) Espectro de absorção da amostra de cristal líquido esmético 8CB puro (curva preta) e da amostra de cristal líquido esmético 8CB dopado com CD-MR (curva vermelha). No espectro de absorção da amostra dopada, é possível observar algumas flutuações e um pico na região entre 500-600 nm, região característica da absorção do CD-MR.	41
Figura 26 – Microscopia das amostras de cristal líquido esmético 8CB: (a) amostra pura na transição nemática-isotrópica, em $T = 40,5\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) amostra pura na fase esmética-A, em $T = 33\text{ }^{\circ}\text{C}$; (c) amostra dopada com 1% do CD-MR aproximando-se da transição nemática-isotrópica, em $T = 40,5\text{ }^{\circ}\text{C}$; e (d) amostra dopada com 1% do CD-MR na transição esmética-A-nemática, em $T = 31,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. . .	42
Figura 27 – Microscopia da amostra de cristal líquido esmético 8CB dopada com 1% do CD-MR, após diferentes tempos de exposição ao laser de 532 nm: (a) amostra com 10 min de exposição próximo da transição nemática-isotrópica, em $T = 40,5\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) amostra com 10 min de exposição na fase esmética-A, em $T = 31,5\text{ }^{\circ}\text{C}$; (c) amostra com 40 min de exposição na transição nemática-isotrópica, em $T = 40,3\text{ }^{\circ}\text{C}$; e (d) amostra com 40 min de exposição na fase esmética-A, em $T = 31\text{ }^{\circ}\text{C}$	43

Figura 28 – Microscopia da amostra de cristal líquido esmétrico 8CB dopada com 1% do CD-MR, após diferentes tempos de exposição ao laser de 532 nm: **(a)** amostra após 1 h 40 min de exposição, apresentando coexistência de fases nemática e isotrópica em $T = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$; **(b)** amostra com 1 h 40 min de exposição, apresentando coexistência de fases esmétrica-A e nemática em $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$; **(c)** amostra com 2 h 40 min de exposição, apresentando coexistência de fases nemática e isotrópica em $T = 39,3\text{ }^{\circ}\text{C}$; e **(d)** amostra com 2 h 40 min de exposição, apresentando coexistência de fases esmétrica-A e nemática em $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 44

Figura 29 – Microscopia da amostra de cristal líquido esmétrico 8CB dopada com 0,5% do CD-MR, sem exposição e após 2 h 40 min de exposição ao laser de 532 nm: **(a)** amostra dopada aproximando-se da transição nemática-isotrópica, em $T = 38,5\text{ }^{\circ}\text{C}$; **(b)** amostra dopada na fase esmétrica-A, em $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$; **(c)** amostra com exposição aproximando-se da transição nemática-isotrópica, em $T = 38,5\text{ }^{\circ}\text{C}$; **(d)** e **(e)** amostra com exposição apresentando coexistência de fase nemática e isotrópica, em temperaturas distintas abaixo da transição; **(f)** amostra com exposição aproximando-se da transição esmétrica-nemática, em $T = 32,2\text{ }^{\circ}\text{C}$; **(g)** e **(h)** amostra com exposição apresentando coexistência de fase nemática e esmétrica, em temperaturas distintas abaixo da transição. . 45

SUMÁRIO

1	CRISTAIS LÍQUIDOS	9
1.1	Contexto Histórico	10
1.2	Estrutura Molecular dos Cristais Líquidos	10
1.3	Classificação dos Cristais Líquidos	12
1.3.1	Cristais Líquidos Liotrópicos	12
1.3.2	Cristais Líquidos Poliméricos	14
1.3.3	Cristais Líquidos Termotrópicos	15
1.4	Fases Líquido-Cristalinas	15
1.4.1	Fase Nemática	16
1.4.2	Fase Colestérica	16
1.4.3	Fase Esmética	17
1.5	Dopantes em Cristais Líquidos	18
1.5.1	Pontos Quânticos de Carbono	19
2	TRANSIÇÕES DE FASE EM CRISTAIS LÍQUIDOS	21
2.1	Parâmetro de Ordem	21
2.1.1	Parâmetro de ordem nemático	22
2.1.2	Parâmetro de ordem esmético	24
2.2	Teoria de Ginzburg-Landau	25
2.2.1	Transição de fase contínua	25
2.2.2	Transição de fase descontínua	27
3	TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	30
3.1	Espectroscopia de Absorção	30
3.2	Microscopia de Luz Polarizada	31
3.3	Porta-amostra	33
4	EFEITOS DA ADIÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO EM CRISTAIS LÍQUIDOS	35
4.1	Análise das Propriedades Hidrodinâmicas de um Cristal Líquido Cia- nobifenil Dopado com Pontos Quânticos de Carbono	35

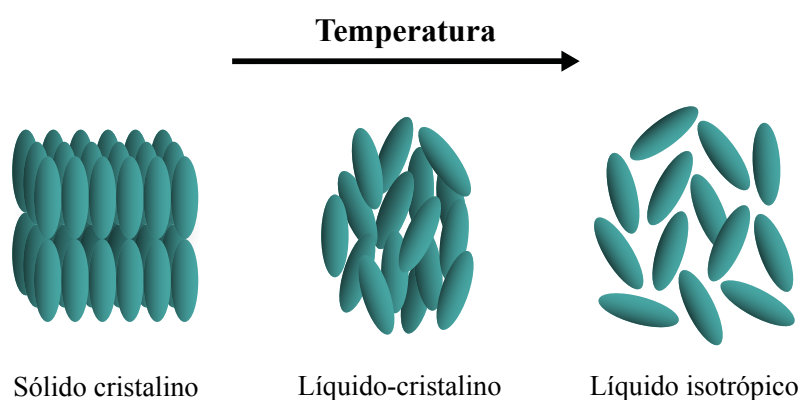
4.1.1	Materiais e Métodos	35
4.1.2	Resultados e Discussões	37
4.2	Análise da Fotodegradação de um Cristal Líquido Cianobifenil Dopado com Pontos Quânticos de Carbono	39
4.2.1	Materiais e Métodos	40
4.2.2	Resultados e Discussões	41
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	47
	Referências	49

1. Cristais Líquidos

Aprendemos na escola que os estados físicos da matéria são três: sólido, líquido e gasoso. Entretanto, existem alguns compostos orgânicos que apresentam estados de agregação da matéria intermediários entre as fases sólida cristalina e líquida isotrópica. Essas mesofases recebem o nome de *Cristais Líquidos*, ou fases líquido-cristalinas, pois suas propriedades mecânicas se assemelham a de um líquido isotrópico, como a capacidade de fluir e de se adequar ao recipiente que o comporta, enquanto suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas se assemelham a de um sólido cristalino, como o fato de possuírem birrefringência¹ e anisotropia (suas propriedades físicas não são uniformes em todas as direções) [1]. Embora o termo se refira aos estados físicos da matéria, é comum chamarmos de cristais líquidos os compostos que apresentam essas fases.

A Figura 1 mostra um esquema ilustrativo das moléculas nas fases cristalina, líquido-cristalina e isotrópica. No sólido cristalino, as moléculas estão regularmente espaçadas e seus centros de massa estão organizados em uma rede periódica tridimensional, assim, as moléculas possuem uma ordem posicional e orientacional de longo alcance. No líquido isotrópico, as moléculas estão “livres”, não possuem posição e orientação fixas. Já no líquido-cristalino, as moléculas apresentam um grau de ordem intermediário entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico [2]. Essas mesofases podem ser encontradas em alguns compostos orgânicos, em cadeias poliméricas, em soluções micelares de surfactantes e até mesmo em sistemas biológicos.

Figura 1 – Esquema ilustrativo das moléculas nas fases sólido cristalino, líquido-cristalino e líquido isotrópico.



Fonte: Autora, 2025.

¹ Capacidade do feixe de luz se dividir em dois, com índices de refração diferentes.

Devido a suas propriedades ópticas não-lineares, os cristais líquidos possuem uma vasta aplicabilidade tecnológica, que tem despertado o interesse da comunidade científica nos últimos anos. Alguns desses estudos investigam fenômenos como a fotorrefratividade [3, 4], a propagação de ondas solitárias [5, 6], além da produção de moduladores de luz espacial opticamente endereçados [3]. Quanto às aplicações tecnológicas, esses materiais podem ser utilizados na fabricação de *displays* de alta resolução [7], interferômetros [8], armazenamento holográfico de dados [9], sensores de fibras ópticas [10], processamento óptico de sinais e comunicações [5, 11].

1.1 Contexto Histórico

As fases líquido-cristalinas foram descobertas no século XIX pelo botânico austríaco Friedrich Reinitz (1858-1927), durante suas investigações a respeito do colesterol encontrado em raízes de plantas [12, 13]. Enquanto analisava o benzoato de colesterila, Reinitz notou que ao aquecer a amostra na fase cristalina, o material obteve uma aparência turva de um líquido translúcido, diferente da transparência da fase líquida isotrópica. De início, ele suspeitou que poderia ser proveniente de alguma impureza na amostra. Entretanto, quando Reinitz aqueceu o material mais um pouco, o éster apresentou uma aparência clara e transparente.

Intrigado com seu experimento, Friedrich Reinitz enviou suas amostras para o físico alemão Otto Lehmann (1855-1922) para realizar uma investigação mais detalhada do material. Lehmann, por sua vez, concluiu que não havia contaminação na amostra e que se tratava de um novo material que tinha características tanto de um líquido (como a fluidez), quanto de um sólido (como a reflexão seletiva da luz). Em 1889, em seu trabalho a respeito dessas investigações, Lehmann nomeou os “novos materiais” de *Cristais Fluidos*, ou Cristais Líquidos [14].

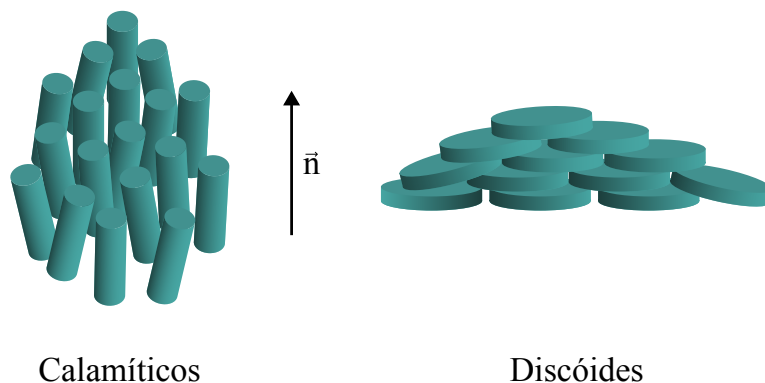
Tempos depois, em 1922, o cristalógrafo francês Georges Friedel (1865-1933) publicou um estudo a respeito dos cristais líquidos, detalhando e distinguindo as diferentes mesofases [15]. Nesse trabalho, intitulado *Les états mésomorphes de la matière* (“Os estados mesomorfos da matéria”), Friedel determina que os cristais líquidos são estados intermediários da matéria, possuindo características tanto de um sólido cristalino quanto de um líquido isotrópico [16], além de atribuir a classificação das fases nemática, esméctica e colestérica. Nos anos seguintes, diversos estudos foram desenvolvidos com o objetivo de complementar o entendimento sobre o funcionamento desses sistemas.

1.2 Estrutura Molecular dos Cristais Líquidos

Os compostos orgânicos que possuem as fases líquido-cristalinas são constituídos por moléculas, ou agregados moleculares, que apresentam anisotropia de forma. Sendo assim, podemos classificar esses materiais quanto a sua geometria molecular. Os materiais constituídos

por moléculas alongadas em formato de bastão são chamados de calamíticos e os materiais constituídos de moléculas achatadas em formato de disco são denominados de discóides [2]. A Figura 2 mostra uma representação ilustrativa dessas moléculas.

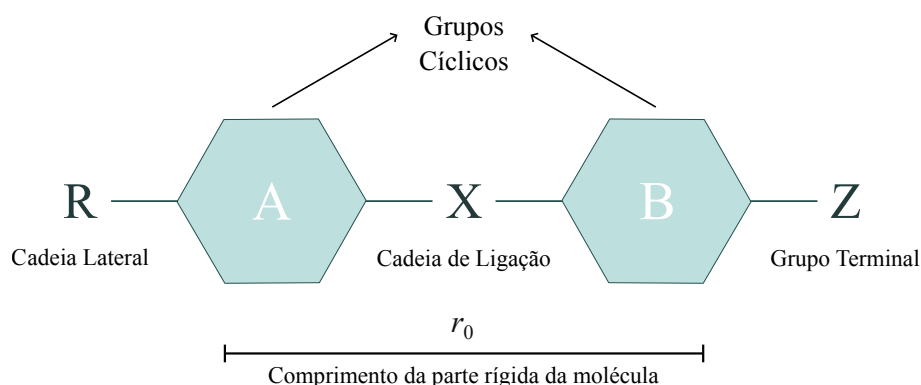
Figura 2 – Estrutura geométrica ilustrativa das moléculas calamíticas e discóides.



Fonte: Autora, 2025.

A estrutura química das moléculas calamíticas é retratada como mostra a Figura 3. Na Figura, a cadeia lateral R representa uma cadeia orgânica aberta que pode ser polar ou apolar, em que os grupos mais usuais são alquênica, alkoxy e alquila. O grupo terminal Z, assim como a cadeia lateral R, pode ser polar ou apolar e auxilia na anisotropia dielétrica da molécula. Os dois grupos cíclicos A e B são anéis aromáticos responsáveis por determinar as propriedades eletromagnéticas desses compostos. Por fim, a cadeia de ligação X é responsável por manter a forma alongada da molécula, além de auxiliar nas propriedades físicas e nas temperaturas de transição líquido-cristalinas [17].

Figura 3 – Estrutura química de uma molécula calamítica: A e B representam os grupos cíclicos, R a cadeia lateral, X a cadeia de ligação dos grupos cíclicos e Z o grupo terminal.



Fonte: Autora, 2025.

A flexibilidade e o comprimento das cadeias laterais influenciam na temperatura de transição e nos tipos de mesofases. A série homóloga cianobifenil (*n*-CB) é um exemplo dessa

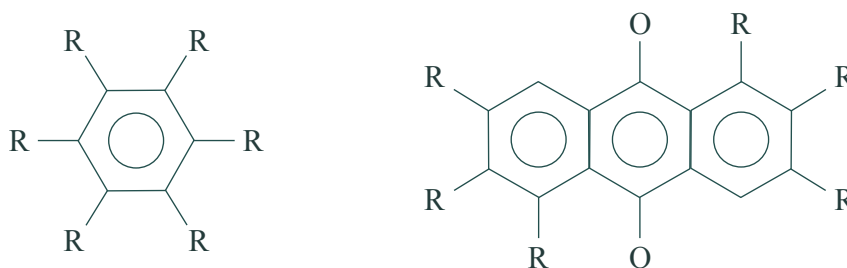
influência, como mostra a Tabela 1. Nos casos em que $n = 1$ o composto não apresenta fases líquido-cristalinas, enquanto para $n \geq 3$ as mesofases aparecem. Neste trabalho utilizamos um material da série homóloga cianobifenil, o composto orgânico 8CB (*4'-n-octil-bifenil-4-carbonitrila*).

Tabela 1 – Transição de fase da série homóloga dos cianobifenil.

Compostos	Temperaturas de transição					Mesofases
	Sólido-Iso	Sólido-N	Sólido-SmA	SmA-N	N-Iso	
1CB	109 °C	-	-	-	-	0
3CB	-	66 °C	-	-	25,5 °C	1
5CB	-	24 °C	-	-	35,3 °C	1
8CB	-	-	22 °C	33,5 °C	40,5 °C	2

A estrutura química das moléculas discóticas é composta por um núcleo plano, rígido e diversos anéis aromáticos fortemente ligados, como mostrado na Figura 4. Para os discóides, existe um conjunto de cadeias alifáticas que se assemelha à função da cadeia lateral dos calamíticos.

Figura 4 – Estrutura química de uma molécula discótica.



Fonte: Autora, 2025.

1.3 Classificação dos Cristais Líquidos

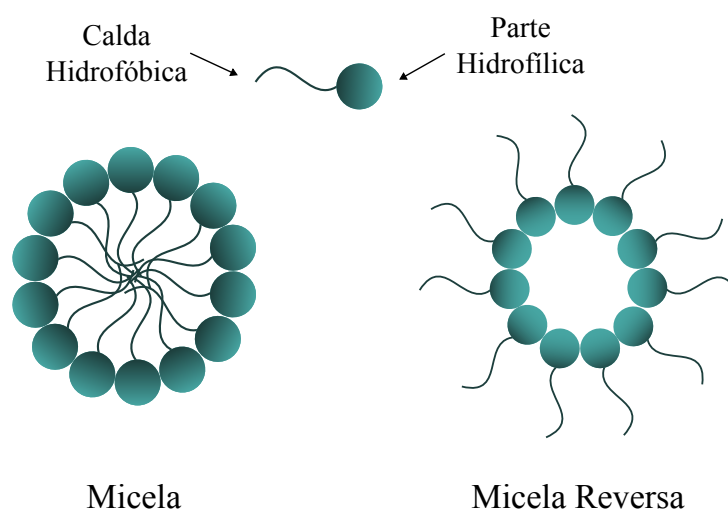
Os cristais líquidos podem ser categorizados em relação aos parâmetros físicos que regem as mesofases. Essa classificação é dada da seguinte forma: os cristais líquidos liotrópicos, os poliméricos e os termotrópicos.

1.3.1 Cristais Líquidos Liotrópicos

Os cristais líquidos *liotrópicos* são constituídos de moléculas anfifílicas, que possuem uma parte hidrofílica e outra parte hidrofóbica, dissolvidas em um solvente a uma determinada concentração [18]. As mesofases aparecem de acordo com a variação da temperatura, da pressão e principalmente das concentrações relativas dos diferentes componentes da mistura. Sua

principal característica é a automontagem das moléculas anfifílicas como estruturas supramoleculares. Essas estruturas são as unidades básicas das fases líquido-cristalinas nos liotrópicos [19]. Quando essa mistura atinge uma concentração superior à concentração micelar crítica, surgem aglomerados de moléculas anfifílicas chamadas de *micelas*. A depender do meio em que o composto anfifílico esteja inserido, pode haver mudanças nesses aglomerados. Se o composto estiver dissolvido em um solvente polar, a parte hidrofílica da molécula fica em contato com o solvente, enquanto as caudas hidrofóbicas ficam unidas sem entrar em contato com o meio. No caso em que este solvente seja apolar, serão formadas *micelas reversas*, em que as caudas hidrofóbicas ficam em contato com o meio e as partes polares se unem no interior da micela [17]. A Figura 5 mostra uma representação desses aglomerados moleculares.

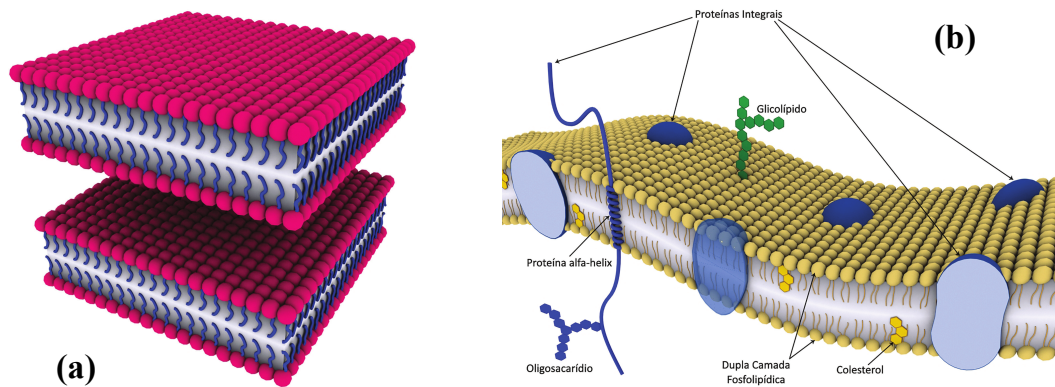
Figura 5 – Representação molecular dos cristais líquidos liotrópicos. Aglomerados de moléculas anfifílicas formando micelas e micelas reversas.



Fonte: Autora, 2025.

Além disso, podemos obter estruturas mais complexas aumentando a concentração de moléculas anfifílicas, como agregados cilíndricos e estruturas lamelares, Figura 6 (a). Em particular, na fase lamelar, as moléculas se organizam em camadas semelhantes à estrutura da membrana celular, Figura 6 (b), o que acarreta em estudos interdisciplinares em áreas como a da biologia [16]. Compreender como os cristais líquidos liotrópicos funcionam tem sido importante não só para pesquisas em diversas áreas, mas também para aplicações tecnológicas, como realizar melhorias em cosméticos, sabões, detergentes, alimentos e recuperação de petróleo bruto [19].

Figura 6 – (a) Cristal líquido liotrópico na fase lamelar e (b) Representação esquemática de uma membrana celular.



Fonte: Modificado de [16].

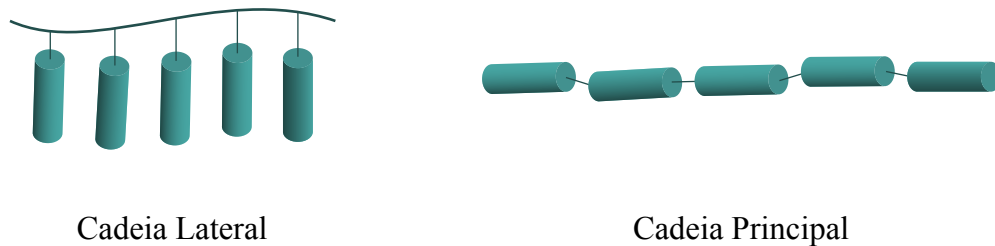
1.3.2 Cristais Líquidos Poliméricos

Os cristais líquidos *poliméricos* são derivados de sistemas gerados por dispersões coloidais de macromoléculas, em que essas longas cadeias moleculares são formadas pela repetição de certas unidades básicas chamadas de monômeros. Esses materiais podem ser compostos por um único tipo de monômero, os homopolímeros, ou por mais de um tipo de monômero, os copolímeros, sendo estes arranjados em sequência aleatória ou não [17].

Os polímeros são caracterizados de acordo com o seu grau de flexibilidade, possuindo cadeias poliméricas flexíveis ou cadeias poliméricas rígidas [18]. Estruturas poliméricas rígidas tendem a sofrer rupturas com o aumento da temperatura, dificultando assim a formação das mesofases. Entretanto, ao inserir partes flexíveis nessas estruturas, é possível minimizar a sensibilidade térmica [20].

Existem dois tipos de cristais líquidos poliméricos que são classificados quanto ao seu arranjo molecular: os de cadeia principal e os de cadeia lateral (Figura 7). Nos cristais líquidos poliméricos de cadeia principal, os monômeros são constituídos por macromoléculas rígidas, ligadas umas às outras com ligações flexíveis, que determinam a formação das mesofases [1]. Por outro lado, os cristais líquidos poliméricos de cadeia lateral são formados por grupos mesogênicos inseridos lateralmente na cadeia principal do polímero, ligados por espaçadores flexíveis. O que determina a formação das fases líquido-cristalinas neste caso é a estrutura individual dos monômeros.

Figura 7 – Representação molecular dos cristais líquidos poliméricos de cadeia lateral e de cadeia principal.



Fonte: Autora, 2025.

Devido à grande aplicabilidade desses materiais, diversos cristais líquidos poliméricos já foram sintetizados e continuam sendo gerados ao longo dos anos. Dentre as aplicações, podemos mencionar a produção de fibras de alta resistência, na produção de plásticos utilizados na indústria automobilística, de aviação e espacial, além de serem utilizados na fabricação de peças de alta precisão para equipamentos tecnológicos [20, 21].

1.3.3 Cristais Líquidos Termotrópicos

Os cristais líquidos mais comuns são os *termotrópicos*, constituídos por substâncias puras ou por misturas de moléculas que apresentam anisotropia de forma. As moléculas possuem uma geometria alongada, como por exemplo em formato de bastão (calamíticos) ou de disco (discóides), e podem apresentar, ou não, um caráter anfifílico [1]. As transições de fase nesses compostos ocorrem por meio da variação da pressão e, principalmente, por meio da variação da temperatura. Os cristais líquidos termotrópicos são amplamente estudados devido a sua aplicabilidade tecnológica, como em *displays* de baixo custo e em dispositivos de sensores [19].

Existem várias fases líquido-cristalinas que foram atribuídas inicialmente aos cristais líquidos termotrópicos. A seguir, discutiremos a respeito das principais mesofases termotrópicas.

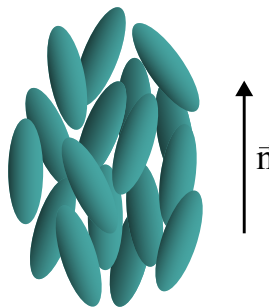
1.4 Fases Líquido-Cristalinas

Dentre os cristais líquidos termotrópicos, as fases líquido-cristalinas são distinguidas de acordo com a organização de suas moléculas constituintes (grau de liberdade translacional e orientacional). As principais mesofases em compostos termotrópicos, levando em consideração moléculas calamíticas, são: a fase nemática, a fase colestérica e a fase esméctica.

1.4.1 Fase Nemática

A fase *nemática* é considerada a fase líquido-cristalina mais simples devido a sua organização molecular. O nome “nemática” vem do Grego que significa fio, por causa da textura que essa fase apresenta, semelhante a fios entrelaçados [1]. Nesta fase, as moléculas tendem a manter uma certa ordem orientacional preferencial, paralelas a algum eixo comum como mostra a Figura 8. Esse alinhamento bem definido é descrito por um vetor diretor $\vec{n}$, que representa uma quebra de simetria no sistema caracterizada pela existência de uma ordem orientacional de longo alcance. Como as moléculas são aquirais (centrossimétricas), suas propriedades físicas são as mesmas nas direções $+\vec{n}$ e $-\vec{n}$. Por outro lado, os centros de massa das moléculas não possuem ordem posicional de longo alcance, ou seja, não possuem uma ordem posicional preferencial. Desta forma, temos um certo grau de desordem característico dos líquidos isotrópicos convivendo com um grau de ordem proveniente dos sólidos cristalinos [16].

Figura 8 – Representação da organização molecular da fase nemática para moléculas calamíticas.



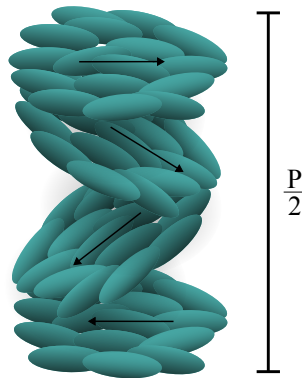
Fonte: Autora, 2025.

A grande maioria dos cristais líquidos nemáticos são uniaxiais, no qual o vetor diretor $\vec{n}$ que descreve a ordem orientacional das moléculas possui um eixo de simetria infinita. Suas propriedades macroscópicas são as mesmas ao longo de qualquer direção perpendicular ao vetor $\vec{n}$. Entretanto, existem também cristais líquidos nemáticos biaxiais, que têm origem na quebra de simetria rotacional do sistema em torno do vetor diretor $\vec{n}$.

1.4.2 Fase Colestérica

Na fase *colestérica*, a organização das moléculas se assemelha à fase nemática, porém essas moléculas são estruturadas em planos superpostos, exemplificado na Figura 9. Assim como na fase nemática, as moléculas seguem uma ordem orientacional preferencial, contudo, essa orientação varia de um plano para o outro segundo uma conformação helicoidal. Essa estrutura possui um passo de hélice ou *pitch* P . O passo de hélice é a distância medida ao longo do eixo helicoidal, no qual o vetor diretor completa uma rotação de 2π radianos.

Figura 9 – Representação da organização molecular da fase colestérica para moléculas calamíticas.



Fonte: Autora, 2025.

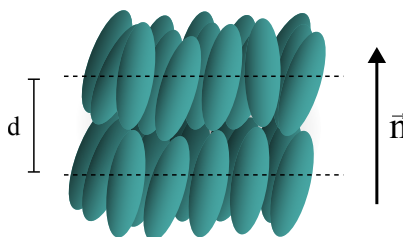
Podemos obter essa fase líquido-cristalina adicionando moléculas quirais ao cristal líquido na fase nemática, ou seja, moléculas que não possuem uma simetria especular. Desta forma, podemos dizer que a fase colestérica é uma fase nemática quiral.

1.4.3 Fase Esmética

A fase *esméctica* é a mesofase mais ordenada, na qual as transições de fases ocorrem em temperaturas inferiores à fase nemática [1]. As moléculas são organizadas em camadas líquidas bidimensionais com espaçamento bem definido, exemplificado na Figura 10. Em cada camada, as moléculas constituintes possuem uma ordem orientacional preferencial, representada por um vetor diretor $\vec{n}$, e os centros de massa das moléculas apresentam uma ordem posicional de quase longo alcance [16].

Existem várias fases esmécticas que se diferenciam umas das outras de acordo com a organização molecular existente dentro das camadas. As principais mesofases esmécticas são a fase esméctica-A e a fase esméctica-C. A fase esméctica-A (SmA) é constituída de moléculas não quirais apolares, no qual essas moléculas possuem um alinhamento médio perpendicular ao plano das camadas. Por outro lado, o centro de massa das moléculas dentro das camadas não apresentam ordem posicional, de maneira que cada camada forma um líquido bidimensional. Além disso, as moléculas podem se difundir entre as camadas por meio de um processo chamado *permeação*. Como esse é um processo muito lento, a densidade molecular por camada é considerada constante.

Figura 10 – Representação da organização molecular da fase esméctica para moléculas calamíticas.



Fonte: Autora, 2025.

A fase esméctica-C (SmC) é semelhante à fase esméctica-A, em que cada camada pode ser considerada como um líquido bidimensional. Porém, na fase esméctica-C as moléculas de cada camada estão orientadas preferencialmente formando um ângulo θ em relação à normal do plano das camadas. Esse ângulo de inclinação é conhecido como *ângulo de cone esméctico* ou *ângulo de inclinação esméctica*, em que θ depende da temperatura e constitui um parâmetro de ordem para essa fase, que varia entre 0° e 50° [17].

1.5 Dopantes em Cristais Líquidos

Nos últimos anos, estudos relacionados à adição de nanopartículas em amostras líquido-cristalinas têm crescido significativamente devido ao potencial de projetar uma nova geração de dispositivos ópticos baseados em materiais ativos com propriedades eletro-ópticas ajustáveis. Trabalhos recentes investigaram que algumas nanopartículas podem alterar significativamente propriedades importantes de cristais líquidos, como as temperaturas de transição de fase em amostras líquido-cristalinas dopadas com fulereno [22]. Além disso, em estudos com nanopartículas de ouro, foi observado que as propriedades termo-ópticas dos cristais líquidos são sensíveis ao formato geométrico dessas nanopartículas [23]. Outros trabalhos também mostraram que o índice de refração não linear e as constantes elásticas de amostras líquido-cristalinas foram alterados devido à inserção de nanotubos de ouro [24, 25].

Apesar de existirem diversas pesquisas relacionadas à dopagem de cristais líquidos com nanopartículas, poucos estudos têm explorado como os pontos quânticos de carbono afetam as propriedades térmicas de amostras líquido-cristalinas sem comprometer a resposta óptica desses materiais. Neste trabalho, analisaremos as propriedades termo-ópticas de cristais líquidos dopados com pontos quânticos de carbono nas proximidades das transições de fase.

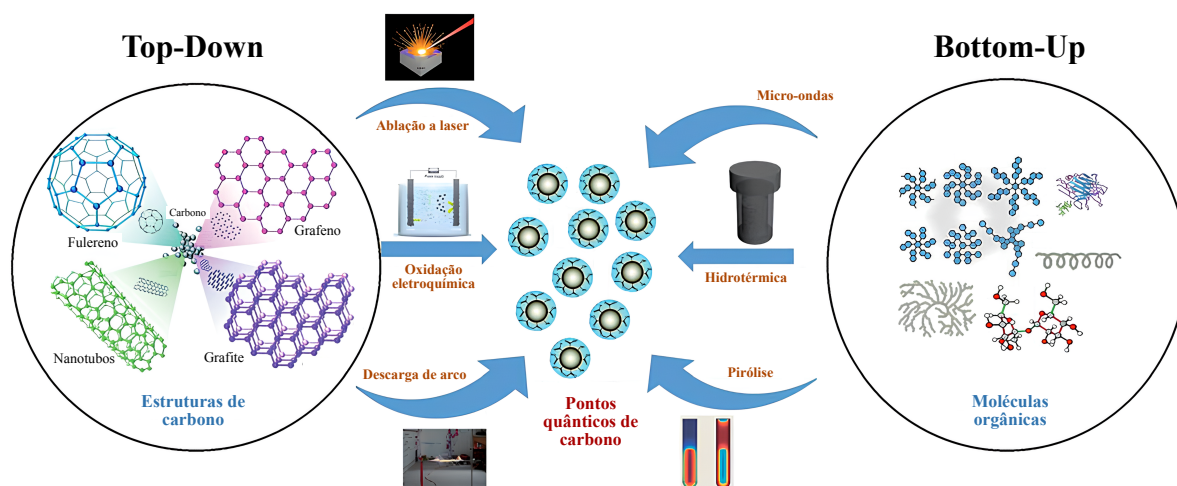
1.5.1 Pontos Quânticos de Carbono

Os pontos quânticos de carbono (*carbon dots*) são nanopartículas fluorescentes que se caracterizam por terem uma geometria quase esférica, podendo variar de tamanho com um diâmetro inferior a 10 nm [26]. Eles são constituídos por um núcleo de grafite coberto por uma casca amorfa, que é formada por grupos funcionais e fragmentos moleculares derivados do seu precursor. Essas nanopartículas foram descobertas durante a purificação de nanotubos de carbono, quando Xiaoyou Xu e colaboradores observaram duas novas classes de materiais misturados às várias impurezas contidas na fuligem bruta, sendo uma delas nanopartículas fluorescentes [27]. Devido a suas propriedades serem semelhantes aos *quantum dots*, nanopartículas de material semicondutor, eles nomearam esses novos materiais de *carbon quantum dots* e, posteriormente, de *carbon dots*. Porém, diferentemente dos *quantum dots*, os *carbon dots* são biocompatíveis e com baixa toxicidade, o que ampliou os estudos na área dos nanomateriais [28]. Trabalhos posteriores investigaram essa nova gama de materiais fluorescentes buscando melhorar seu rendimento e sua emissão [29].

A síntese dos pontos quânticos de carbono pode ser realizada a partir de duas rotas principais: o método *top-down* e o método *bottom-up* (ver Figura 11) [30]. O método *top-down* é baseado na decomposição de grandes estruturas de carbono através de técnicas como a oxidação eletroquímica, descarga de arco e ablação a laser. Já o método *bottom-up* produz os pontos quânticos de carbono por meio de precursores moleculares através de reações químicas, como o processo de combustão, oxidação hidrotérmica, síntese com suporte e métodos de micro-ondas. Além dessas técnicas, os pontos quânticos de carbono podem ser obtidos pelo método de síntese hidrotérmica, um processo termoquímico onde um composto orgânico precursor é submetido a altas temperaturas sob pressão controlada. A depender dos grupos funcionais presentes no precursor orgânico e do método de síntese escolhido, é possível sintetizar pontos quânticos de carbono com características diferentes [31].

Uma das características dessas nanopartículas é a fluorescência. Entende-se como fluorescência a emissão de radiação que ocorre quando os elétrons excitados dos átomos ou moléculas de um material perdem energia ao emitir fótons, voltando para o estado fundamental [30]. Nos pontos quânticos de carbono, a depender do comprimento de onda de excitação, é possível observar cores diversas, no qual a emissão adquire intensidades diferentes a depender da janela de excitação das nanopartículas. O espectro de absorção dos pontos quânticos de carbono é na faixa da região UV e do visível, em que apresentam alguns picos de absorbância devido a sua estrutura molecular. Dentre suas diversas aplicações, destacam-se áreas como óptica eletrônica e biomedicina, no qual os pontos quânticos de carbono se mostram promissores na terapia fotodinâmica [32, 33, 34], na produção de sondas biomédicas [35], na fabricação de biossensores e supercapacitores [31].

Figura 11 – Representação esquemática das rotas de síntese dos pontos quânticos de carbono *top-down* e *bottom-up*.



Fonte: Modificado de [36].

No Capítulo seguinte daremos continuidade ao estudo dos sistemas líquido-cristalinos, em que abordaremos os principais conceitos da teoria fenomenológica de transições de fase.

2. Transições de Fase em Cristais Líquidos

Ao estudarmos os estados físicos da matéria, entendemos que um sistema pode apresentar fases distintas a depender da organização de suas moléculas constituintes. Nesses casos, algumas propriedades do sistema são alteradas ao passar por uma transição de fase, em que o material sofre mudanças causadas por variações controladas de parâmetros macroscópicos [37, 38]. As transições de fase são descritas pelo comportamento de funções de estado que dependem de variáveis termodinâmicas, chamadas de potenciais termodinâmicos, como a energia livre de Gibbs e a energia livre de Helmholtz [39]. No equilíbrio, as transições de fase são caracterizadas pela descontinuidade ou singularidade das funções termodinâmicas no ponto de transição, em que o sistema atinge a temperatura crítica T_c . Assim, o sistema pode sair de um estado menos ordenado, de maior simetria, para um estado mais ordenado, de menor simetria e vice-versa [40]. Quanto maior for a simetria¹, maior será a temperatura do sistema e menor será o grau de ordenação das moléculas.

Neste Capítulo, faremos um apanhado geral dos principais conceitos e definições acerca da teoria de transição de fase direcionada aos cristais líquidos, mais especificamente os termodinâmicos (abordados no Capítulo 1) nas fases nemática e esmética.

2.1 Parâmetro de Ordem

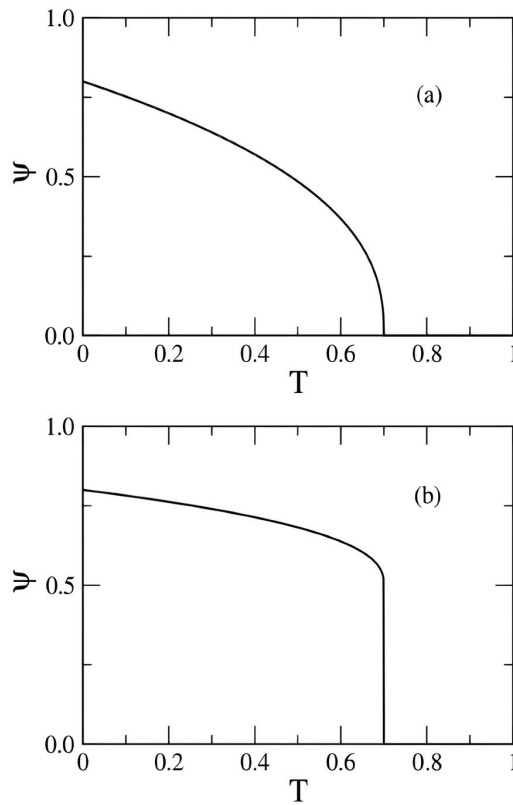
No Capítulo 1 foi discutido que uma das propriedades dos cristais líquidos é a presença de uma ordem orientacional de longo alcance, ou seja, uma orientação preferencial de suas moléculas constituintes em escalas macroscópicas [16]. Entretanto, a ordem posicional é limitada, no caso da fase esmética, ou inexistente, no caso da fase nemática [17]. Como a simetria exibida por cada fase líquido-cristalina é diferente, as propriedades termodinâmicas não são uniformes ao longo das transições [38]. Desta forma, para descrever as propriedades termodinâmicas do sistema na região de temperaturas menores que a temperatura de transição T_c , são introduzidas variáveis termodinâmicas denominadas de *Parâmetros de Ordem* [41].

Em geral, um parâmetro de ordem pode ser medido experimentalmente, adquirindo valores diferentes de zero em $T < T_c$, e nulo em regiões que $T > T_c$. Em uma transição de fase, o comportamento do parâmetro de ordem descreve o tipo de transição que o sistema apresenta.

¹ Referente à simetria molecular e/ou à simetria das propriedades físicas que o sistema apresenta. Na fase isotrópica, como as moléculas estão mais “bagunçadas”, o sistema é igual em todas as direções, diferentemente da fase cristalina. Assim, a fase isotrópica possui maior simetria mesmo sendo menos ordenada.

Quando o parâmetro de ordem decresce continuamente próximo de $T = T_c$, a transição de fase é classificada como contínua. Porém, quando o parâmetro de ordem decresce descontinuamente, a transição de fase é dita descontínua (ver seção 2.2) [42]. A Figura 12 mostra a dependência do parâmetro de ordem ψ com a temperatura, cujo comportamento determina o tipo de transição de fase que ocorre no sistema.

Figura 12 – Dependência do parâmetro de ordem ψ com a temperatura T (a) contínuo e (b) descontínuo.



Fonte: [42].

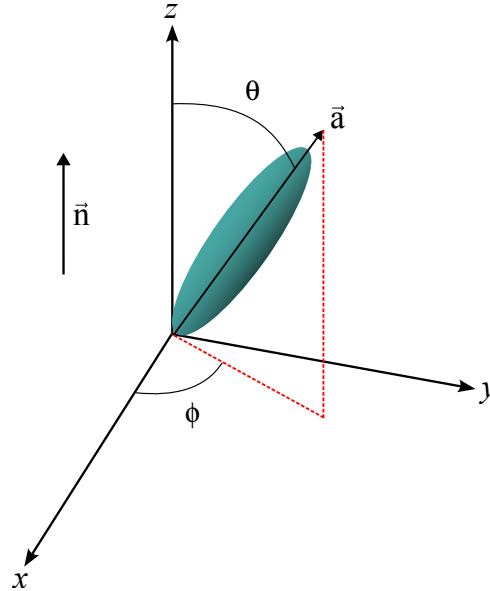
A seguir, serão discutidos os parâmetros de ordem utilizados para representar as fases nemática e esmética.

2.1.1 Parâmetro de ordem nemático

Primeiramente, vamos estudar o parâmetro de ordem da fase nemática. Por simplicidade, consideramos um cristal líquido constituído de moléculas calamíticas, que possuem uma estrutura alongada e apresentam comportamento nemático. A Figura 13 mostra a representação de uma molécula calamítica em um sistema de coordenadas esféricas, em que o eixo maior da

molécula é indicado pelo vetor $\vec{a}$, e a orientação média do alinhamento das moléculas, dada pelo vetor diretor $\vec{n}$, é representada pelo eixo z [1].

Figura 13 – Sistema de coordenadas utilizado na representação do parâmetro de ordem dos cristais líquidos.



Fonte: Autora, 2025.

O vetor $\vec{a}$ é definido em termos dos ângulos θ e ϕ da seguinte forma:

$$\begin{aligned} a_x &= \sin \theta \cos \phi, \\ a_y &= \sin \theta \sin \phi, \\ a_z &= \cos \theta. \end{aligned} \tag{2.1}$$

O alinhamento das moléculas pode ser descrito por uma função de distribuição $f(\theta, \phi)d\Omega$. Essa função representa a probabilidade² de encontrar as moléculas dentro de um pequeno ângulo sólido $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$ em torno da direção (θ, ϕ) . Como a fase nemática possui simetria cilíndrica completamente em volta do vetor diretor $\vec{n}$, $f(\theta, \phi)$ independe de ϕ . Além disso, na fase nemática as direções $-\vec{n}$ e $+\vec{n}$ são equivalentes, não há distinção entre as extremidades da molécula, ou seja, elas devem ocorrer com a mesma probabilidade.

A fase nemática apresenta uma simetria menor do que o líquido isotrópico em alta temperatura. Deste modo, dizemos que as moléculas na fase nemática são mais ordenadas. Para melhor representar essa mudança na simetria, e por simplicidade, é definido um parâmetro de ordem que seja diferente de zero em uma fase mais ordenada, com menor simetria, e nulo em uma fase menos ordenada, com maior simetria [1]. Em 1942, o parâmetro de ordem nemático foi introduzido por Tsvetkov da seguinte forma [43]:

² Lembre-se que a soma de todas as probabilidades é 1, ou seja: $\int f(\theta)d\Omega = 1$.

$$s = \left\langle \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right\rangle = \int f(\theta) \underbrace{\left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right)}_{P_2(\theta)} d\Omega, \quad (2.2)$$

em que $P_2(\cos \theta)$ é o polinômio de Legendre de segunda ordem e $\langle \rangle$ é a média sobre todas as orientações moleculares [39].

No caso em que a função $f(\theta)$ possui picos em torno de $\theta = 0$ e $\theta = \pi$ (alinhamento paralelo):

$$s = \int f(\theta) \left(\frac{3}{2} (\pm 1)^2 - \frac{1}{2} \right) d\Omega = \int f(\theta) d\Omega = 1.$$

Então, quando $\cos \theta = \pm 1$, $s = 1$. Se $f(\theta)$ estiver centrada em $\theta = \frac{\pi}{2}$ (alinhamento perpendicular):

$$s = \int f(\theta) \left(\frac{3}{2} \cos^2 \frac{\pi}{2} - \frac{1}{2} \right) d\Omega = -\frac{1}{2} \int f(\theta) d\Omega = -\frac{1}{2}.$$

Assim, quando $\cos \theta = 0$, $s = -\frac{1}{2}$. Por fim, se $f(\theta)$ for independente de θ (orientação aleatória):

$$\begin{aligned} s &= \int f(\theta) \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) \sin \theta d\theta d\phi = \frac{1}{2} \left[\int_0^\pi 3 \cos^2 \theta \sin \theta d\theta - \int_0^\pi \sin \theta d\theta \right] \int_0^{2\pi} d\phi \\ s &= \pi \left[-\int_1^{-1} 3u^2 du + \int_1^{-1} du \right] = 0, \end{aligned}$$

considerando a substituição $u = \cos \theta$. Então, quando a orientação for aleatória, $s = 0$.

2.1.2 Parâmetro de ordem esmético

Agora, vamos estudar o parâmetro de ordem da fase esmética. Nessa fase, as moléculas constituintes possuem uma ordem orientacional semelhante à fase nemática, porém estão organizadas em camadas bidimensionais de quase longo alcance com espaçamento bem definido. Assim, consideramos um segundo parâmetro de ordem que representa uma medida da variação de densidade das camadas esméticas [17]. O parâmetro de ordem esmético é definido da seguinte forma:

$$\sigma = \left\langle \left(\cos \frac{2\pi z}{d} \right) \underbrace{\left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right)}_s \right\rangle, \quad (2.3)$$

em que d é a espessura das camadas, cujo plano é ortogonal a direção z . Desta forma:

- Quando $s = 0 = \sigma$, a fase é isotrópica;
- Quando $s \neq 0$ e $\sigma = 0$, a fase é nemática;
- Quando $s \neq 0$ e $\sigma \neq 0$, a fase é esmética.

2.2 Teoria de Ginzburg-Landau

Os físicos russos Lev Landau³ e Vitaly L. Ginzburg⁴ formularam uma teoria de campo médio que permite descrever as transições de fase relacionando o parâmetro de ordem com a simetria do sistema [46]. Proposta no final da década de 1930, a teoria de Ginzburg-Landau estabelece a energia livre como uma série de potências do parâmetro de ordem nas proximidades da temperatura de transição, de modo que sua forma final seja compatível com a simetria apresentada pela fase do sistema [42].

Sendo φ o parâmetro de ordem que representa a quebra de simetria do sistema durante a transição de fase, a energia livre de Helmholtz⁵ $F(\varphi)$ pode ser escrita da seguinte forma:

$$F(\varphi) = F_0 + \alpha_1(T)\varphi + \alpha_2(T)\varphi^2 + \alpha_3(T)\varphi^3 + \alpha_4(T)\varphi^4 + \dots \quad (2.4)$$

F_0 é uma função que representa as contribuições da energia livre que não são relacionadas ao parâmetro de ordem φ , e $\alpha_n(T)$ são os coeficientes de expansão ($n = 1, 2, 3, 4, \dots$).

A teoria de Ginzburg-Landau é fenomenológica, ou seja, os termos da série são escolhidos de acordo com a fenomenologia do sistema. Desta forma, podemos considerar a série truncada:

$$F(\varphi) = F_0 + \alpha_1(T)\varphi + \alpha_2(T)\varphi^2. \quad (2.5)$$

Como o estado de equilíbrio é aquele que minimiza a energia livre de Helmholtz:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial \varphi} \right)_{\varphi=\varphi_c} &= \alpha_1(T) + 2\alpha_2(T)\varphi_c = 0 \\ \varphi_c &= -\frac{\alpha_1(T)}{2\alpha_2(T)}. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Sabendo que o parâmetro de ordem deve ser zero em temperaturas maiores que a temperatura de transição T_c , para que haja um valor de φ nulo que minimize a energia livre de Helmholtz, $\alpha_1(T) = 0$.

2.2.1 Transição de fase contínua

Na seção 2.1 foi mencionado que em uma transição de fase contínua, também chamada de transição de fase de segunda ordem, o parâmetro de ordem decresce continuamente quando T se aproxima de T_c . Nesse tipo de transição, as primeiras derivadas da energia livre são contínuas, porém as derivadas de alta ordem, como o calor específico⁶ e a susceptibilidade mag-

³ Landau ganhou o Prêmio Nobel de Física em 1962 por suas teorias pioneiras sobre matéria condensada [44].

⁴ Ginzburg ganhou o Prêmio Nobel de Física em 2003 por suas contribuições pioneiras à teoria de supercondutores e superfluidos [45].

⁵ A energia livre de Helmholtz é definida como: $F = U - TS$.

⁶ A definição de calor específico é dada por: $C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V$.

nética⁷, apresentam descontinuidades [39]. Assim, devido à entropia mudar continuamente, o calor latente é nulo e, consequentemente, a transição de fase ocorre de maneira gradual.

Pela teoria de Ginzburg-Landau, uma transição de fase contínua ocorre quando a expansão da energia livre não possui termo cúbico [46]:

$$F(\varphi) = F_0 + \alpha_2(T)\varphi^2 + \alpha_4(T)\varphi^4. \quad (2.7)$$

No equilíbrio:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \varphi}\right)_{\varphi=\varphi_c} = 2\alpha_2\varphi_c + 4\alpha_4\varphi_c^3 = 0, \quad (2.8)$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \varphi^2}\right)_{\varphi=\varphi_c} \geq 0. \quad (2.9)$$

A partir da equação 2.8, os possíveis pontos críticos φ_c que minimizam a energia livre de Helmholtz são:

$$\varphi_0 = 0, \quad (2.10)$$

$$\varphi_{\pm} = \pm \sqrt{-\frac{\alpha_2}{2\alpha_4}}. \quad (2.11)$$

Devemos escolher α_2 de modo que $\varphi = 0$ em $T > T_c$ e $\varphi \neq 0$ em $T < T_c$. Desta forma, uma possível função que reflete essas condições é:

$$\alpha_2 = \alpha_0[T - T_c], \quad (2.12)$$

com $\alpha_0 > 0$. Como o coeficiente α_4 está associado ao termo φ^4 , para garantir que a energia livre continue a aumentar conforme o parâmetro de ordem φ assuma valores grandes, consideramos $\alpha_4 > 0$.

Ao analisar os pontos críticos no intervalo em que $T > T_c$, observa-se que as soluções da equação 2.11 são complexas, de forma que não representam um estado termodinâmico. Logo, a única solução válida é $\varphi_0 = 0$. Quando $T = T_c$, as soluções são $\varphi_0 = \varphi_{\pm} = 0$. Por fim, quando $T < T_c$, as três soluções são possíveis. Agora, analisando esse último caso a partir da equação 2.9, temos:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \varphi^2} = 2\alpha_0[T - T_c] + 12\alpha_4\varphi_c^2. \quad (2.13)$$

Para a solução $\varphi_0 = 0$:

$$2\alpha_0[T - T_c] < 0.$$

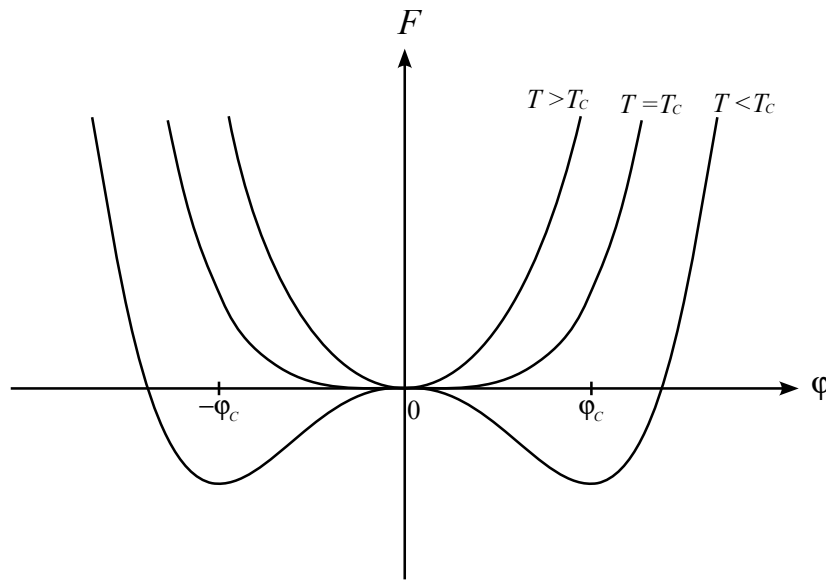
Já para a solução $\varphi_{\pm} = \pm \sqrt{-\frac{\alpha_0[T - T_c]}{2\alpha_4}}$:

$$-4\alpha_0[T - T_c] > 0.$$

⁷ A susceptibilidade magnética é definida como: $\chi = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial H^2}\right)_T$, em que H é o campo magnético.

Portanto, em $T < T_c$, $\varphi_0 = 0$ é um máximo local e $\varphi_{\pm}$ correspondem à mínimos locais, ou seja, $\varphi_{\pm}$ são soluções que minimizam a energia livre de Helmholtz. Essa análise é vista na Figura 14, em que mostra a dependência da energia livre de Helmholtz com o parâmetro de ordem φ , para diferentes temperaturas.

Figura 14 – Energia livre de Helmholtz F em função do parâmetro de ordem φ , em uma transição de fase contínua. As curvas representam a função para diferentes temperaturas, em que T_c é a temperatura crítica e $\pm\varphi_c$ são os parâmetros de ordem críticos.



Fonte: Autora, 2025.

2.2.2 Transição de fase descontínua

Na transição de fase descontínua, conhecida como transição de fase de primeira ordem, as primeiras derivadas da energia livre apresentam descontinuidades⁸, assim como o parâmetro de ordem [39]. Neste caso, o salto na entropia resulta em um calor latente diferente de zero [47]. Logo, durante a transição de fase, o sistema pode absorver ou liberar calor mesmo em temperatura constante. Diferentemente da transição de fase de segunda ordem, as moléculas se organizam de forma abrupta, o que leva a apresentar coexistência de fases na mesma temperatura [46].

A teoria de Ginzburg-Landau descreve a transição de primeira ordem considerando o termo φ^3 na expansão da energia livre de Helmholtz F [46]:

$$F(\varphi) = F_0 + \alpha_2(T)\varphi^2 + \alpha_3(T)\varphi^3 + \alpha_4(T)\varphi^4, \quad (2.14)$$

⁸ A entropia é uma das primeiras derivadas da energia livre de Helmholtz F , definida como: $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$.

onde $\alpha_2(T) = \alpha_0[T - T_c]$ e $\alpha_4(T) > 0$. Sendo $\frac{\partial F}{\partial \varphi} = 0$ a condição de equilíbrio que minimiza a energia livre de Helmholtz, as soluções possíveis são:

$$\begin{aligned} 2\alpha_0[T - T_c]\varphi_c + 3\alpha_3\varphi_c^2 + 4\alpha_4\varphi_c^3 &= 0, \\ \varphi_c(2\alpha_0[T - T_c] + 3\alpha_3\varphi_c + 4\alpha_4\varphi_c^2) &= 0. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Com isso, temos:

$$\varphi_0 = 0, \quad (2.16)$$

$$\varphi_{\pm} = \frac{-3\alpha_3 \pm \sqrt{9\alpha_3^2 - 32\alpha_4\alpha_0[T - T_c]}}{8\alpha_4}. \quad (2.17)$$

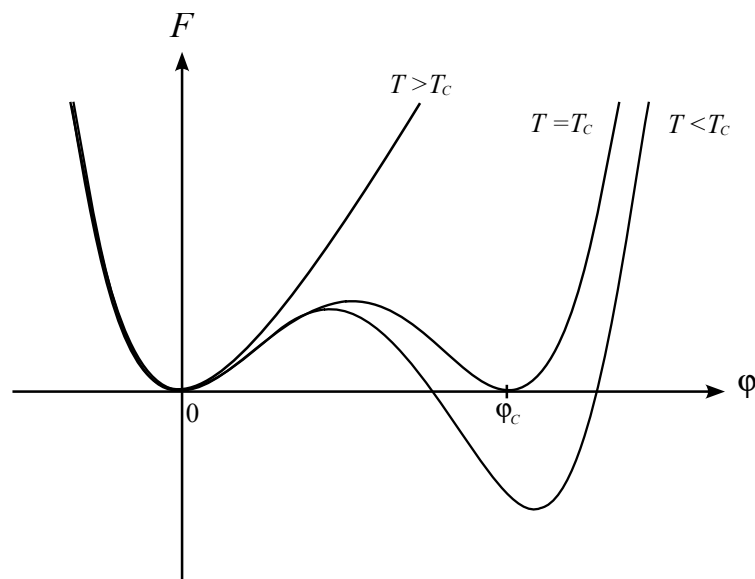
Nota-se que quando o termo $9\alpha_3^2 - 32\alpha_4\alpha_0 < 0$, em $T > T_c$, as soluções são complexas. Deste modo, a única solução válida é $\varphi_0 = 0$, correspondente à fase menos ordenada (mais simétrica). Para $T = T_c$, as soluções são:

$$\varphi_0 = \varphi_+ = 0, \quad (2.18)$$

$$\varphi_- = \frac{-3\alpha_3}{4\alpha_4}. \quad (2.19)$$

Os dois mínimos φ_0 e φ_+ correspondem a estados equivalentes, em que o sistema pode saltar de um para o outro de forma abrupta, ocasionando o fenômeno de coexistência de fases. Já em $T < T_c$, as três soluções são válidas, podendo existir dois mínimos e um máximo. A Figura 15 mostra esse comportamento da energia livre de Helmholtz F em função do parâmetro de ordem φ para diferentes temperaturas.

Figura 15 – Energia livre de Helmholtz F em função do parâmetro de ordem φ , em uma transição de fase descontínua. As curvas representam a função para diferentes temperaturas, em que T_c é a temperatura crítica e φ_c é o parâmetro de ordem crítico.



Nos cristais líquidos, a transição de fase Isotrópica-Nemática é definida como uma transição de primeira ordem, no qual o parâmetro de ordem decai descontínuamente com a temperatura. Porém, a transição Nemática-Esmética-A não é tão bem estabelecida, podendo ser considerada uma transição de segunda ordem ou uma transição de primeira ordem [17]. No caso do cristal líquido 8CB, que foi utilizado neste trabalho, a transição Nemática-Esmética-A é uma transição de primeira ordem [48], em que a descontinuidade acontece em uma janela de tempo muito curta, sendo quase imperceptível observar experimentalmente a coexistência de fases no ponto de transição $T = T_c$. No cenário experimental, conseguimos analisar as mudanças do sistema em uma transição de fase analisando a textura do material antes, durante e depois do ponto crítico. Nos capítulos seguintes, abordaremos os procedimentos experimentais realizados e discutiremos os resultados obtidos com base na teoria de transição de fase.

3. Técnicas e Procedimentos Experimentais

No presente trabalho, observamos o comportamento da dopagem de pontos quânticos de carbono em amostras líquido-cristalinas através de mecanismos que permitem investigar e caracterizar esses sistemas. Neste Capítulo, faremos um breve apanhado a respeito das técnicas e procedimentos experimentais realizados.

3.1 Espectroscopia de Absorção

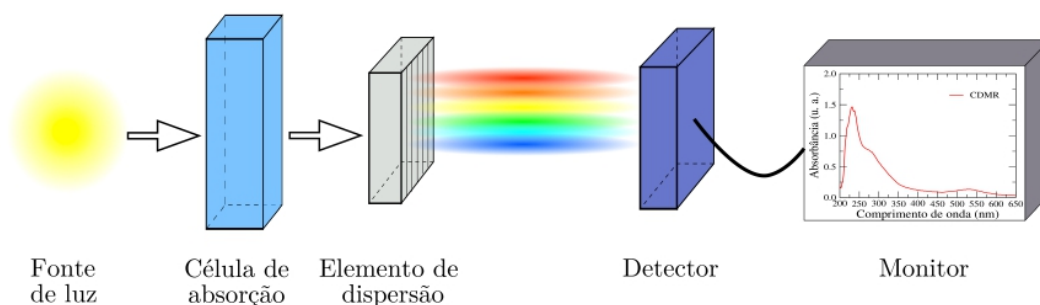
A espectroscopia de absorção é uma técnica fundamental utilizada na caracterização de materiais, que permite identificar algumas de suas propriedades físicas e químicas em todas as regiões do espectro eletromagnético [49]. Quando uma radiação com espectro contínuo incide em um meio transparente, de modo que parte dessa radiação é absorvida, o feixe transmitido produzirá um espectro diferente daquele que foi incidido. As regiões transparentes desse espectro representa o chamado *espectro de absorção*. Os elétrons dos átomos do material passam do estado fundamental (menor energia) para um estado excitado (maior energia) devido à absorção de energia do feixe incidente. Na espectroscopia de absorção UV-Vis, em que se avalia a absorção na região do ultravioleta e do visível, é possível relacionar as bandas espectrais aos estados eletrônicos dos átomos e moléculas do composto analisado [50]. No caso dos compostos orgânicos, as transições eletrônicas estão relacionadas ao orbital molecular, região em que ocorre o compartilhamento de elétrons através de ligações covalentes [30].

A Figura 16 ilustra o esquema do funcionamento da espectroscopia de absorção UV-Vis. Nesse procedimento, é geralmente utilizado como fonte de luz uma lâmpada de deutério, que emite radiação ultravioleta, e uma segunda lâmpada de tungstênio, que emite comprimentos de onda no visível [49]. Para a célula de absorção, utiliza-se uma cubeta de quartzo, pois materiais como o vidro e o plástico absorvem radiação ultravioleta. O elemento de dispersão é utilizado como um mecanismo para separar os comprimentos de onda do feixe transmitido ao passar pela amostra. Em seguida, é colocado um detector que registra a intensidade da luz transmitida. Por fim, os dados são enviados para um computador com software apropriado que efetua a análise da absorbância em função do comprimento de onda.

Neste trabalho, foi utilizado um espectrômetro UV-Vis USB2000 da Ocean Optics. O arranjo é constituído por duas fibras que são fixadas uma de frente para outra, no qual uma delas é a saída de luz e a outra a fonte de coleta. Entre as duas fibras foi posicionado um forno INSTEC

HCS-412W conectado a um controlador de temperatura MK2000, em que no forno foi colocada uma cubeta de quartzo (cubetas Hellma) contendo a amostra. A luz transmitida foi detectada pela fonte de coleta e o computador fez a leitura do espectro de absorção usando o software Spectra Suite.

Figura 16 – Representação ilustrativa de um experimento de absorção.



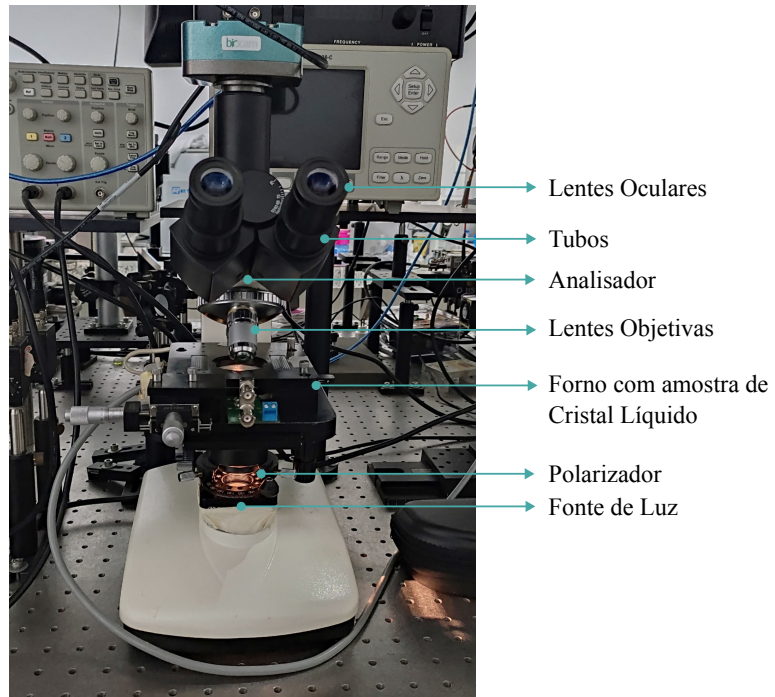
Fonte: Ferreira, 2023 [30].

3.2 Microscopia de Luz Polarizada

A microscopia de luz polarizada é uma técnica fundamental na investigação das propriedades ópticas de polímeros, cristais líquidos e sistemas biológicos, que foi inicialmente desenvolvida para o estudo de cristais inorgânicos na área da mineralogia [51, 52]. Ao contrário de outras técnicas de microscopia óptica, a microscopia de luz polarizada consiste em analisar materiais anisotrópicos através da detecção de imagens geradas a partir da polarização da luz propagada ao atravessar a amostra. Esses materiais possuem propriedades ópticas que variam a depender da orientação de suas moléculas constituintes, além da orientação da luz incidente [53]. Dentre o estudo das propriedades ópticas dos cristais líquidos, a microscopia de luz polarizada possibilita diferenciar materiais isotrópicos e anisotrópicos, investigar a birrefringência, distinguir as fases líquido-cristalinas, as temperaturas de transição de fase e observar a textura do material [48].

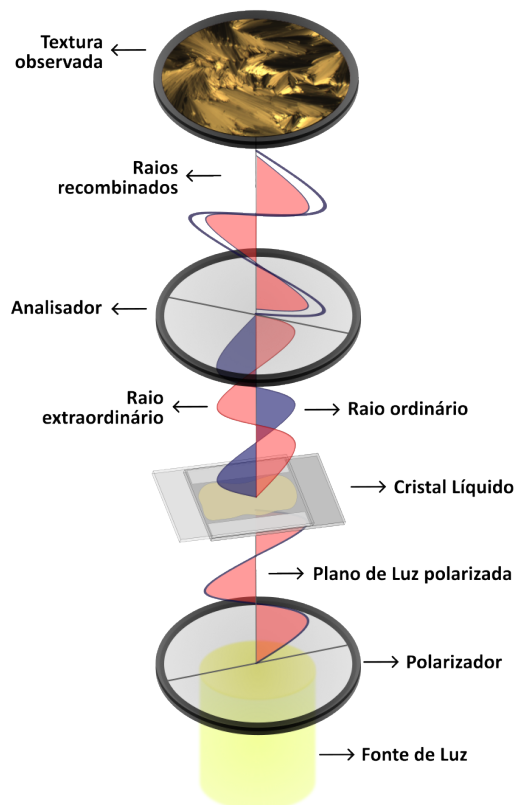
Os microscópios ópticos são constituídos por um conjunto de lentes objetivas, que gera uma imagem ampliada do material observado, e um segundo sistema de lentes oculares, que amplia a imagem para visualização (ver Figura 17) [53]. No microscópio de polarização, existem dois polarizadores cruzados, cujas direções de polarização são ortogonais. A Figura 18 mostra uma representação esquemática de como funciona a microscopia de luz polarizada. Nessa configuração, um polarizador é colocado no caminho da fonte de luz, geralmente uma lâmpada de tungstênio fixada na base do microscópio, e outro polarizador (chamado de analisador) é posicionado entre as lentes objetivas e o tubo de observação.

Figura 17 – Microscópio óptico de luz polarizada.



Fonte: Autora, 2024

Figura 18 – Esquema do funcionamento de um microscópio óptico de luz polarizada.



Fonte: Terceiro, 2024 [54].

Em um procedimento que se analisa um material birrefringente, o feixe de luz passa pelo primeiro polarizador, que ordena os raios luminosos, e atravessa a amostra. Como materiais birrefringentes funcionam como um divisor de feixes, a amostra divide a luz polarizada em dois raios, com índice de refração distintos: os raios ordinário e extraordinário. O segundo polarizador tem a função de reordenar os raios transmitidos e direcioná-los para as lentes oculares, viabilizando a formação da imagem. Para o caso em que a amostra é um material isotrópico, em que suas propriedades ópticas são as mesmas em todas as direções, nenhuma imagem seria formada. Isso acontece porque a luz polarizada, que atravessa a amostra, continuaria no mesmo plano de polarização, sem sofrer divisão ou reorientação. Desta forma, como os polarizadores estão cruzados, a luz transmitida seria bloqueada pelo analisador, gerando apenas uma imagem escura [54].

Neste trabalho, para analisar os sistemas líquido-cristalinos dopados com pontos quânticos de carbono, foi utilizado um microscópio trinocular LT2000T AC, da empresa Bioval, equipado com lentes objetivas acromáticas de 4x e 10x. As imagens que serão apresentadas no capítulos seguinte foram obtidas por meio de uma câmera de 3 megapixels e do software TS Viewer. Como mencionado na seção 3.1, foi utilizado um forno INSTEC HCS-412W, conectado a um controlador de temperatura MK2000.

3.3 Porta-amostra

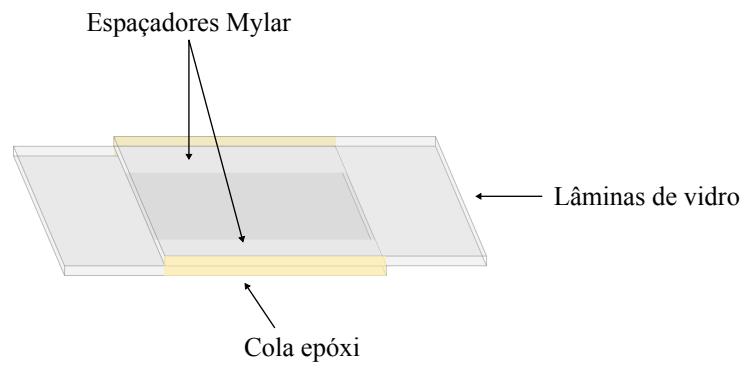
Para realizar as análises microscópicas necessárias, foram confeccionados porta-amostras com base no protocolo padrão já estabelecido no laboratório. Esse procedimento foi realizado em duas etapas: limpeza das lâminas de vidro (lâminas de vidro comuns para microscopia) e montagem dos porta-amostras.

De início, as lâminas de vidro foram colocadas em um béquer contendo água destilada e detergente neutro. Em seguida, o béquer com as lâminas foi levado ao banho ultrassônico por 30 minutos. As lâminas foram enxaguadas com água destilada e colocadas em outro béquer com álcool isopropílico, em uma quantidade suficiente para cobrir as lâminas completamente. Repetiu-se o processo anterior de levar as lâminas ao banho ultrassônico por 30 minutos. Cada lâmina foi individualmente enxaguada com água destilada e posta em uma placa de Petri revestida com papel alumínio. Por fim, a placa de Petri com as lâminas foi levada para uma estufa microprocessada a uma temperatura de 200 °C por 1 hora.

Na segunda etapa do procedimento, foram montados os porta-amostras como exemplificado na Figura 19. Para a confecção de um porta-amostra, duas lâminas de vidro são sobrepostas, no qual nas extremidades de uma das lâminas são colocadas tiras finas do espaçador Mylar, um filme de poliéster que possui resistência ao calor e propriedades isolantes [55]. Os espaçadores são utilizados para definir a espessura da amostra no porta-amostras, garantindo a formação de um filme de cristal líquido com uma espessura controlada e adequada para a realização de

análises precisas. Comumente é utilizado uma morsa para estabilizar o conjunto e facilitar a deposição de cola epóxi na lateral das lâminas. Após a secagem da cola, o preenchimento do porta-amostra é realizado por capilaridade, com a amostra na fase isotrópica. A depender da viscosidade da amostra, deve-se aquecer o material até que o porta-amostra esteja completamente preenchido.

Figura 19 – Esquema da montagem de um porta-amostra.



Fonte: Autora, 2025.

4. Efeitos da Adição de Pontos Quânticos de Carbono em Cristais Líquidos

4.1 Análise das Propriedades Hidrodinâmicas de um Cristal Líquido Cianobifenil Dopado com Pontos Quânticos de Carbono

Neste trabalho investigamos a interação dos pontos quânticos de carbono sintetizados a partir do cloreto de dansila, CD-DsCl, em um cristal líquido cianobifenil 8CB. Este estudo foi realizado no laboratório do Grupo de Líquidos Anisotrópicos e Polímeros e publicado em 2024 no *Journal of Molecular Liquids* [56]. Nas seções seguintes faremos uma descrição geral dos materiais e métodos utilizados, e na sequência mostraremos os resultados obtidos a partir das técnicas mencionadas.

4.1.1 Materiais e Métodos

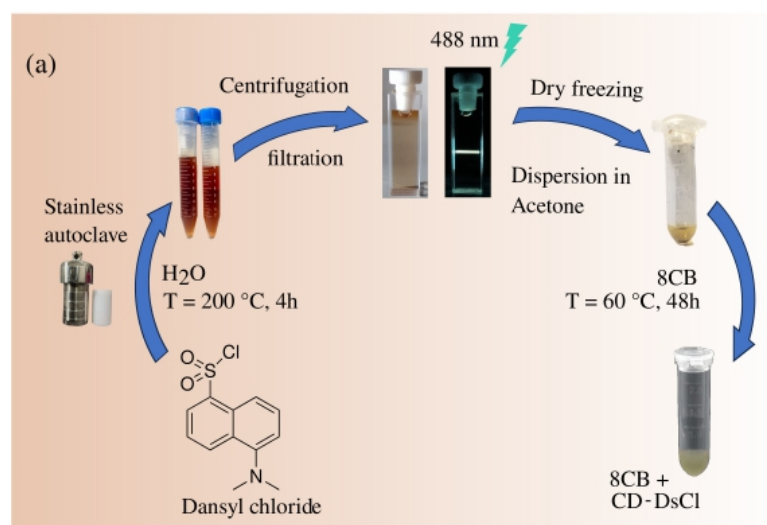
O composto orgânico utilizado neste trabalho foi o *4'-n-octil-bifenil-4-carbonitrila* (8CB), adquirido da empresa Sigma-Aldrich. Este cristal líquido termotrópico possui uma aparência fluida viscosa, com densidade de aproximadamente $0,99 \text{ g/cm}^3$ e massa molecular $291,43 \text{ g/mol}$. Nesse composto, as transições de fase são de primeira ordem e ocorrem nas seguintes temperaturas: 22°C da fase cristalina para a fase esmética-A; $33,5^\circ\text{C}$ da fase esmética-A para a fase nemática; e $40,5^\circ\text{C}$ da fase nemática para a fase isotrópica.

Os pontos quânticos de carbono utilizados para a dopagem das amostras líquido-cristalinas foram sintetizados pelo método hidrotermal, no qual o precursor utilizado foi o cloreto de dansila (*5-dimetilamino-naftaleno-1-sulfonila*), caracterizado por Ferreira *et. al.* [57]. Para a produção dos pontos quânticos de carbono, 10 mg do cloreto de dansila foram dispersos em 10 ml de água destilada e inseridos em um reator hidrotermal com câmara de teflon. O reator foi aquecido em uma estufa microprocessada e mantido a uma temperatura de 200°C por 4 horas. Finalmente, a solução resultante foi centrifugada a 15000 rpm por 10 minutos, e filtrada com uso de uma membrana de espessura $0,22 \mu\text{m}$. A síntese e a caracterização completa dos pontos quânticos de carbono CD-DsCl podem ser encontrados na Referência [57].

Antes de realizar a dopagem do cristal líquido esmético 8CB com as nanopartículas CD-DsCl, o material sintetizado foi secado através de um sistema composto por um dessecador e uma

bomba a vácuo. Depois, os pontos quânticos de carbono foram dispersados em 25 μl de acetona e adicionados a 150 μl do cristal líquido 8CB. A solução foi levada ao agitador magnético por 48 horas, em banho-maria, a uma temperatura de 60 °C (temperatura acima da temperatura de ebulição da acetona [58]) e velocidade de 20 rpm. A Figura 20 mostra uma representação esquemática da síntese do CD-DsCl e a dispersão dessas nanopartículas no cristal líquido 8CB. A concentração em peso de CD-DsCl nas amostras líquido-cristalinas variou entre 0% e 3,2% [56].

Figura 20 – Representação esquemática da síntese dos pontos quânticos de carbono CD-DsCl e sua dispersão no cristal líquido 8CB.



Fonte: Modificado de [56].

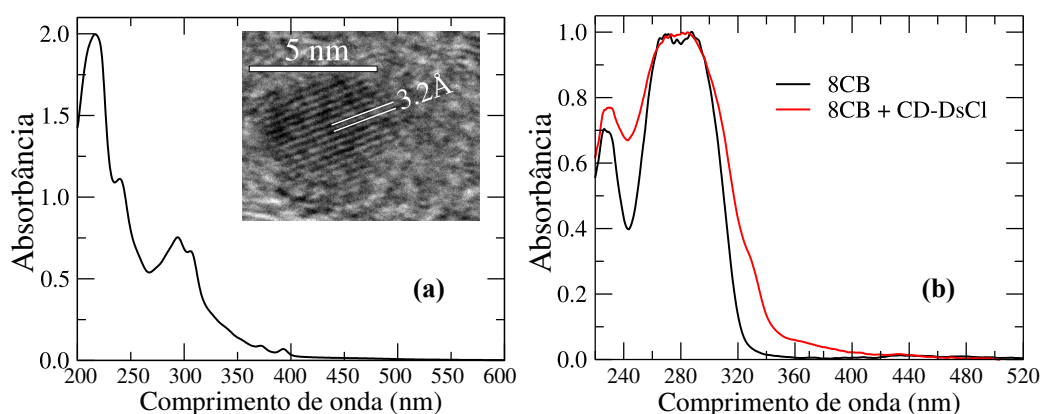
Os espectros de absorção dos pontos quânticos de carbono CD-DsCl, do cristal líquido 8CB puro e das amostras do cristal líquido 8CB dopadas com CD-DsCl foram analisados por meio do espectrômetro UV-Vis (USB2000 da Ocean Optics), como descrito na seção 3.1. A cubeta utilizada foi uma cubeta de quartzo desmontável (cubetas Hellma), com espessura de 150 μm . Nesta análise, as amostras contendo cristal líquido 8CB foram mantidas em um forno INSTECHCS-412W, com temperatura controlada. Para as análises microscópicas, foram preparados porta-amostras como descrito na seção 3.3. Os porta-amostras possuem uma espessura de 80 μm , em que cada um foi preenchido por capilaridade com a amostra na fase isotrópica (aproximadamente 50 °C). Para analisar as temperaturas de transição de fase dos sistemas líquido-cristalinos dopados com os pontos quânticos de carbono, foi utilizado um microscópio de polarização trinocular LT2000T AC da empresa Bioval (seção 3.2).

4.1.2 Resultados e Discussões

Nesta seção abordaremos os principais resultados obtidos da investigação dos efeitos térmicos na resposta não linear do cristal líquido esmétrico 8CB dopado com os pontos quânticos de carbono CD-DsCl [56].

Inicialmente foi realizado o espectro de absorção dos pontos quânticos de carbono CD-DsCl dispersos em água e em temperatura ambiente, no qual observou-se a estrutura de bandas espectrais características dessas nanopartículas [57]. Na Figura 21 (a) é possível notar uma banda de absorção centrada em 218 nm, associada às transições eletrônicas dentro do núcleo grafítico, e outra banda centrada em 295 nm, correspondente às transições eletrônicas de orbitais não ligados de heteroátomos presentes na borda do núcleo grafítico. Além disso, o espectro de absorção do CD-DsCl apresenta uma cauda longa entre 320 nm e 550 nm devido aos estados de superfície, típico em outros *carbon dots* [35, 59]. A Figura 21 (a) também mostra uma imagem da microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM) de um único *carbon dot* derivado do cloreto de dansila, evidenciando o espaçamento de camadas de 0,32 nm do plano $< 002 >$ do núcleo grafítico.

Figura 21 – (a) Espectro de absorção dos pontos quânticos de carbono sintetizados a partir do cloreto de dansila (CD-DsCl); (b) Espectro de absorção da amostra de cristal líquido esmétrico 8CB puro (curva preta) e da amostra de cristal líquido esmétrico 8CB dopado com CD-DsCl (curva vermelha). No espectro de absorção da amostra dopada, é possível observar uma flutuação na região entre 360-420 nm, região característica da absorção do CD-DsCl.

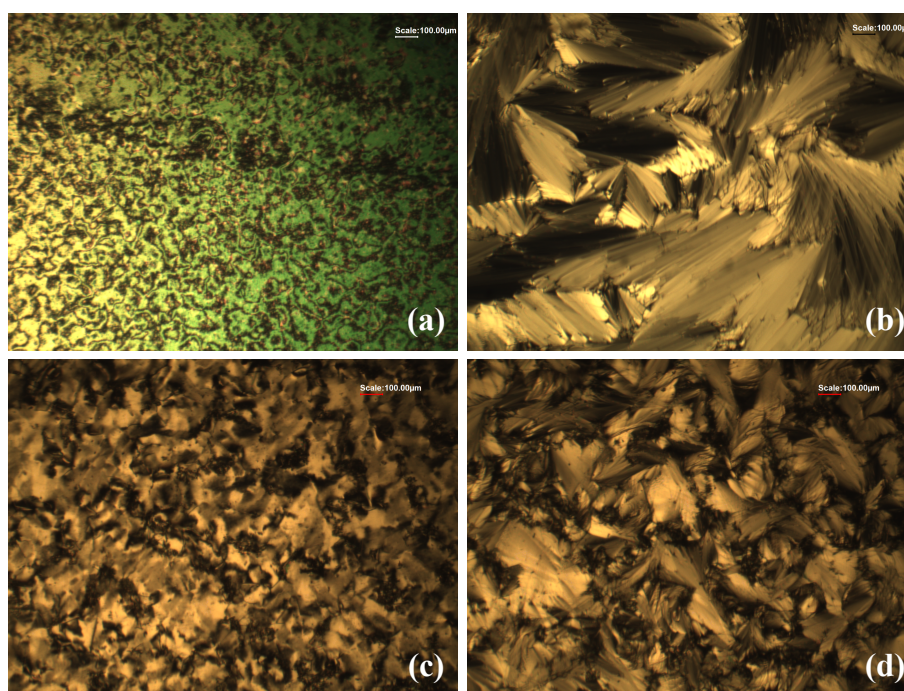


Fonte: Terceiro, 2024 [56].

A Figura 21 (b) apresenta o espectro de absorção da amostra de 8CB puro e de 8CB dopado com 1,6% do CD-DsCl, ambas as amostras na fase isotrópica em $T = 45^{\circ}\text{C}$. A curva em preto, que representa o espectro de absorção da amostra de 8CB puro, mostra duas bandas centradas em 230 nm e 280 nm, correspondentes às transições eletrônicas do grupo cianobifenila [18]. No espectro de absorção da amostra de 8CB dopada (curva em vermelho), além de identi-

ficar essas mesmas bandas, nota-se o surgimento de uma pequena banda em 330 nm devido às transições provenientes das nanopartículas. Também é possível observar uma flutuação com alguns picos na região de 360 nm a 420 nm, decorrente da cauda de absorção ampla do CD-DsCl. Essas alterações no espectro de absorção do cristal líquido são influência direta dos pontos quânticos de carbono, evidenciando que as nanopartículas CD-DsCl ampliaram a resposta do cristal líquido esmétrico 8CB.

Figura 22 – Microscopia das amostras de cristal líquido esmétrico 8CB: (a) amostra pura aproximando-se da transição nemática-isotrópica, em $T = 39,9\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) amostra pura na fase esmétrica-A, em $T = 31\text{ }^{\circ}\text{C}$; (c) amostra dopada com 1,6% de CD-DsCl na fase nemática, em $T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$; e (d) amostra dopada com 1,6% de CD-DsCl na fase esmétrica-A, em $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

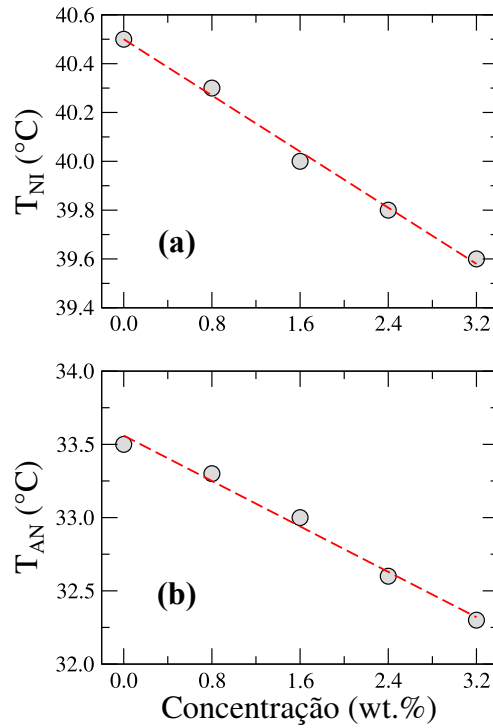


Fonte: Terceiro, 2024 [56].

Para analisar os efeitos da adição de CD-DsCl nas propriedades térmicas do cristal líquido esmétrico 8CB, foi utilizada a técnica da microscopia de luz polarizada. Na Figura 22 observa-se que as nanopartículas modificaram a morfologia do cristal líquido significativamente, tanto na fase nemática quanto na fase esmétrica-A. É notória a alteração da textura do cristal líquido 8CB, principalmente na fase esmétrica-A, onde na Figura 22 (b), o 8CB puro exibe uma textura cônica em formato de “leques” mais abertos, característico dessa fase, enquanto na Figura 22 (d) (8CB dopado) esses “leques” estão mais fechados e menos espaçados. Além disso, o CD-DsCl foi eficiente para mudar as temperaturas de transição de fase do cristal líquido 8CB. A Figura 23 (a) mostra a diminuição linear na temperatura de transição de fase nemática-isotrópica (T_{NI}) com o aumento da concentração de CD-DsCl. Esse comportamento é um indicativo de que a adição dessas nanopartículas induziu o surgimento de desordem no parâmetro de ordem

orientacional da fase nemática, acarretando na redução da temperatura de transição nemática-isotrópica [60]. O mesmo acontece na Figura 23 (b), em que a temperatura de transição de fase esmética-nemática (T_{AN}) diminui linearmente quando aumenta a concentração de CD-DsCl.

Figura 23 – (a) Temperatura de transição nemática-isotrópica, T_{NI} , e (b) Temperatura de transição esmética-A-nemática, T_{AN} , em função da concentração em massa de CD-DsCl. Em ambos os casos, observa-se uma diminuição linear na temperatura de transição.



Fonte: Terceiro, 2024 [56].

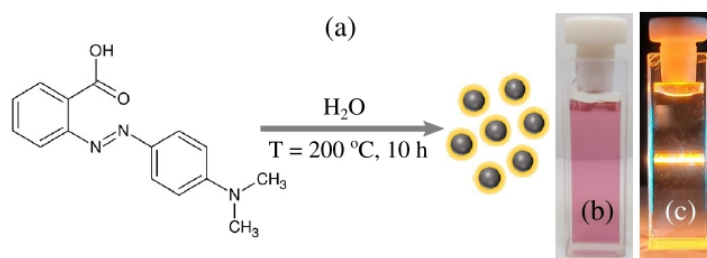
4.2 Análise da Fotodegradação de um Cristal Líquido Cianobifenil Dopado com Pontos Quânticos de Carbono

Durante o estudo da interação de pontos quânticos de carbono em sistemas líquido-cristalinos, observamos que as nanopartículas derivadas do azocorante vermelho de metila, CD-MR, modificam significativamente as propriedades desses sistemas. Nas análises realizadas, foi identificado que as amostras do cristal líquido esmético 8CB dopados com CD-MR sofreram alterações a longo prazo após serem expostas ao laser de 532 nm. Dentro deste contexto, este trabalho foi dedicado a investigar o efeito de fotodegradação em amostras líquido-cristalinas a partir da adição de pontos quânticos de carbono derivados do azocorante vermelho de metila.

4.2.1 Materiais e Métodos

Como mencionado na seção 4.1.1, o composto orgânico utilizado foi o 4'-*n*-octil-bifenil-4-carbonitrila (8CB), adquirido da empresa Sigma-Aldrich. Os pontos quânticos de carbono utilizados para a dopagem das amostras de cristal líquido foram sintetizados utilizando como precursor o corante vermelho de metila (4-Dimetilamino Azobenzeno-2'-carboxílico), caracterizado por Ferreira *et. al.* [61]. A síntese foi realizada a partir do método hidrotermal, em que 10 mg do corante foram dispersos em 10 ml de água destilada e inseridos em um reator hidrotermal com câmara de teflon. O reator foi aquecido em uma estufa microprocessada e mantido a uma temperatura de 200 °C por 10 horas. A Figura 24 mostra uma representação esquemática da síntese do CD-MR. Por fim, a solução resultante foi centrifugada a 15000 rpm por 10 minutos, e filtrada com uso de uma membrana 0,22 μm . A síntese e a caracterização completa dos pontos quânticos de carbono CD-MR podem ser encontradas na Referência [61].

Figura 24 – (a) Representação esquemática da síntese dos pontos quânticos de carbono CD-MR; (b) Solução aquosa do CD-MR; (c) Solução aquosa do CD-MR sob excitação com laser de 488 nm.



Fonte: Ferreira, 2023 [61].

Para realizar a dopagem do cristal líquido 8CB com as nanopartículas CD-MR, foi necessário secar o material sintetizado. Neste processo, um *eppendorf* contendo 2 ml do material resultante foi colocado em um béquer vedado com grânulos de sílica gel. Após a evaporação da água, os pontos quânticos de carbono foram dispersados em 1 ml de acetona e adicionados a 150 μl do cristal líquido 8CB. A solução foi colocada em banho maria no agitador magnético por 48 horas, a uma temperatura de aproximadamente 80 °C e velocidade de 40 rpm. Para que a amostra não fosse exposta à luz do laboratório, o *eppendorf* foi coberto com um béquer revestido de papel alumínio. A concentração em peso de CD-MR nas amostras líquido-cristalinas foi de 0,5% e 1%.

A análise dos espectros de absorção das amostras contendo os pontos quânticos de carbono CD-MR, assim como o preenchimento dos porta-amostras, com espessura de aproximadamente 80 μm , foram realizados da mesma forma como foi descrito na seção 4.1.1. No que diz respeito à análise do efeito de fotodegradação em sistemas líquido-cristalinos dopados com os pontos quânticos de carbono CD-MR, a amostra foi excitada utilizando um laser de diodo com

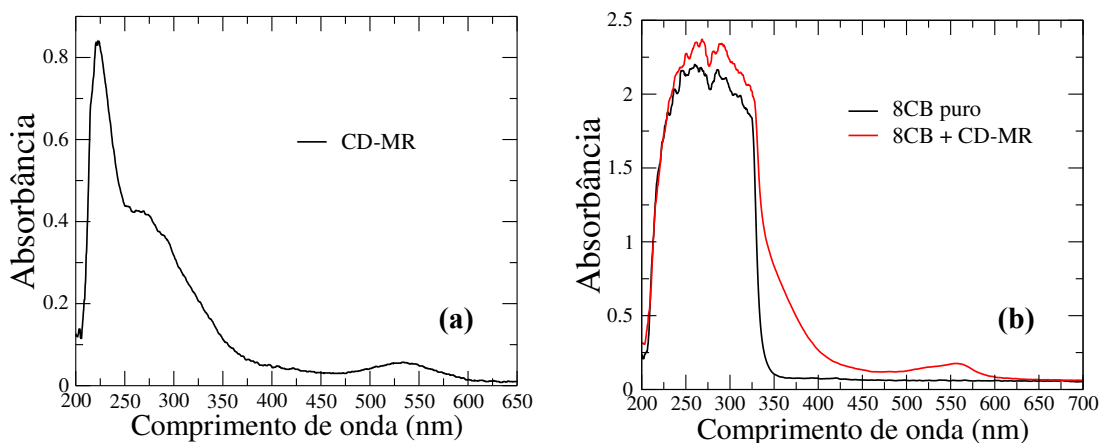
comprimento de onda de 532 nm. No arranjo, um espelho foi posicionado no caminho óptico do laser de forma que o feixe fosse desviado e focalizado na amostra. O forno contendo a amostra de cristal líquido 8CB dopado com CD-MR foi mantido a uma temperatura de 45 °C, para garantir que a amostra estivesse na fase isotrópica, e foi fixado a duas hastes metálicas presas à mesa óptica. Um filtro foi colocado entre o espelho e o forno para que a potência do feixe incidente fosse de 10 mW. Os efeitos da dopagem e da exposição foram analisados microscopicamente nas proximidades da transição de fase esmética-nemática e nemática-isotrópica após a exposição.

4.2.2 Resultados e Discussões

Nesta seção, mostraremos os resultados obtidos durante a investigação do efeito de fotodegradação em amostras líquido-cristalinas dopadas com os pontos quânticos de carbono derivados do azocorante vermelho de metila (CD-MR).

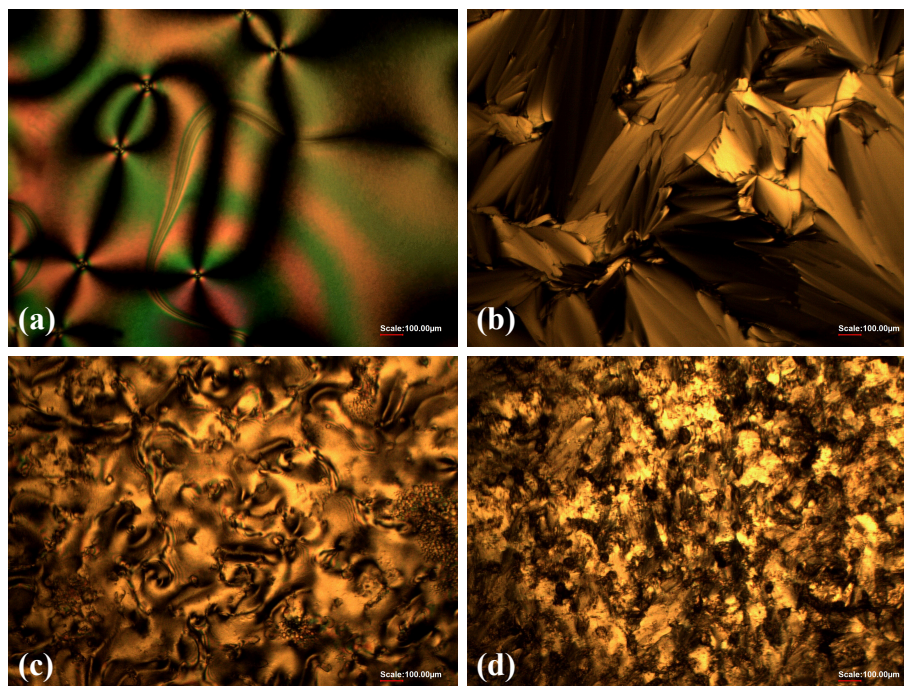
De início, foi analisado o espectro de absorção dos pontos quânticos de carbono CD-MR dispersos em água destilada, à temperatura ambiente. A Figura 25 (a) mostra uma banda de absorção centrada em 230 nm e uma segunda banda centrada em 275 nm, que são associadas às transições eletrônicas presentes nessas nanopartículas [61]. Assim como em outros pontos quânticos de carbono encontrados na literatura [62], o espectro de absorção do CD-MR apresenta uma cauda que se estende por todo o espectro visível. Além disso, observa-se uma banda centrada em 530 nm, relacionada aos estados de superfície decorrentes dos fragmentos do material precursor, que se agregam à superfície dos pontos quânticos de carbono [35].

Figura 25 – (a) Espectro de absorção dos pontos quânticos de carbono sintetizados a partir do corante vermelho de metila (CD-MR); (b) Espectro de absorção da amostra de cristal líquido esmético 8CB puro (curva preta) e da amostra de cristal líquido esmético 8CB dopado com CD-MR (curva vermelha). No espectro de absorção da amostra dopada, é possível observar algumas flutuações e um pico na região entre 500-600 nm, região característica da absorção do CD-MR.



A Figura 25 (b) apresenta o espectro de absorção das amostras de 8CB puro (curva em preto) e de 8CB dopado com 1% de CD-MR (curva em vermelho), ambas as amostras na fase isotrópica em $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ao analisar a absorção da amostra dopada, notam-se algumas flutuações em regiões comuns do espectro de absorção da amostra pura, além do surgimento de um pico em torno de 560 nm.

Figura 26 – Microscopia das amostras de cristal líquido esmétrico 8CB: **(a)** amostra pura na transição nemática-isotrópica, em $T = 40,5\text{ }^{\circ}\text{C}$; **(b)** amostra pura na fase esmétrica-A, em $T = 33\text{ }^{\circ}\text{C}$; **(c)** amostra dopada com 1% do CD-MR aproximando-se da transição nemática-isotrópica, em $T = 40,5\text{ }^{\circ}\text{C}$; e **(d)** amostra dopada com 1% do CD-MR na transição esmétrica-A-nemática, em $T = 31,5\text{ }^{\circ}\text{C}$.



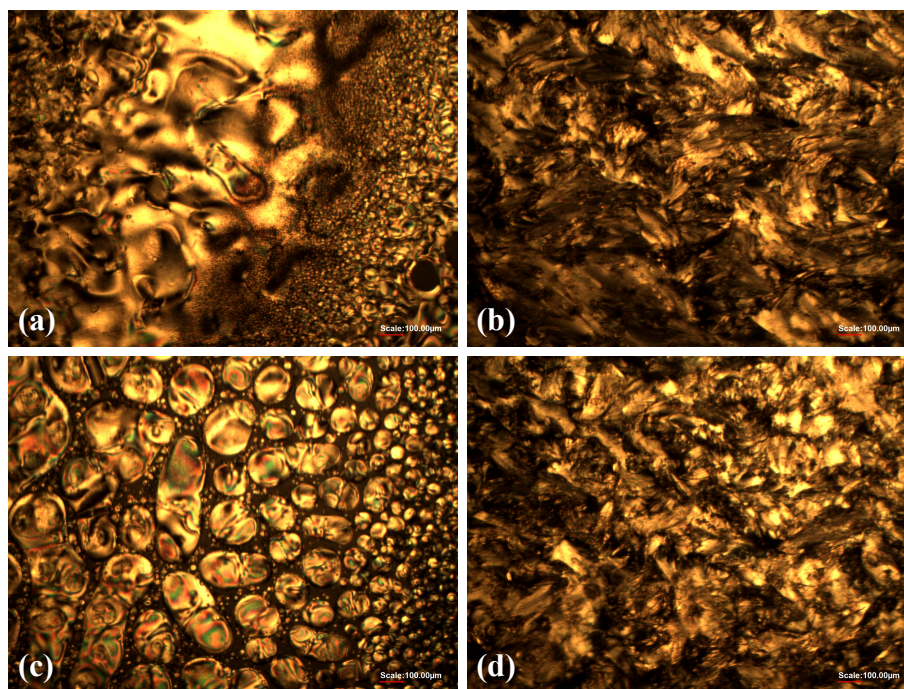
Fonte: Autora, 2025.

Os efeitos da adição do CD-MR nas propriedades térmicas do cristal líquido esmétrico 8CB foram observados através da técnica de microscopia de luz polarizada. A primeira análise realizada consistiu em avaliar a amostra de 8CB dopado com 1% de CD-MR, sem exposição ao laser de 532 nm. Na Figura 26, em que mostra um comparativo entre as microscopias da amostra pura ((a) e (b)) e da amostra dopada ((c) e (d)), nota-se que a adição das nanopartículas modificou a morfologia do cristal líquido 8CB significativamente. Essa alteração foi evidenciada principalmente na fase esmétrica-A. Na amostra pura é perceptível a textura cônica em formato de "leques" mais abertos, característico desta fase (Figura 26 (b)), enquanto a amostra dopada apresenta uma estrutura de leques mais fechados e menos espaçados (Figura 26 (d)), além de ser possível identificar regiões concentradas mais escurecidas, que são associadas aos aglomerados de CD-MR. Outro ponto importante foi a eficiência dos pontos quânticos de carbono em diminuir as temperaturas de transição de fase do cristal líquido 8CB. A amostra dopada não apresentou

mudanças significativas quanto à temperatura de transição nemática-isotrópica, porém mostrou uma diferença de aproximadamente 2 °C na temperatura de transição esmética-nemática, no qual passou a ser 31,5 °C.

Para analisar o efeito de fotodegradação em sistemas líquido-cristalinos, a amostra de 8CB dopada com 1% do CD-MR foi mantida na fase isotrópica, a uma temperatura de 45 °C. Nessa etapa, quatro medidas foram realizadas com tempos diferentes de exposição ao laser de 532 nm, a fim de identificar a degradação da amostra gradativamente. A primeira análise foi feita após 10 min de exposição (Figura 27 (a) e (b)), em que não mostrou alterações relevantes na textura e nas temperaturas de transição da amostra. Já na análise seguinte, realizada após 40 min de exposição (Figura 27 (c) e (d)), foram observadas mudanças na temperatura de transição esmética-nemática da amostra, que passou a ser 32,2 °C.

Figura 27 – Microscopia da amostra de cristal líquido esmético 8CB dopada com 1% do CD-MR, após diferentes tempos de exposição ao laser de 532 nm: **(a)** amostra com 10 min de exposição próximo da transição nemática-isotrópica, em $T = 40,5$ °C; **(b)** amostra com 10 min de exposição na fase esmética-A, em $T = 31,5$ °C; **(c)** amostra com 40 min de exposição na transição nemática-isotrópica, em $T = 40,3$ °C; e **(d)** amostra com 40 min de exposição na fase esmética-A, em $T = 31$ °C.

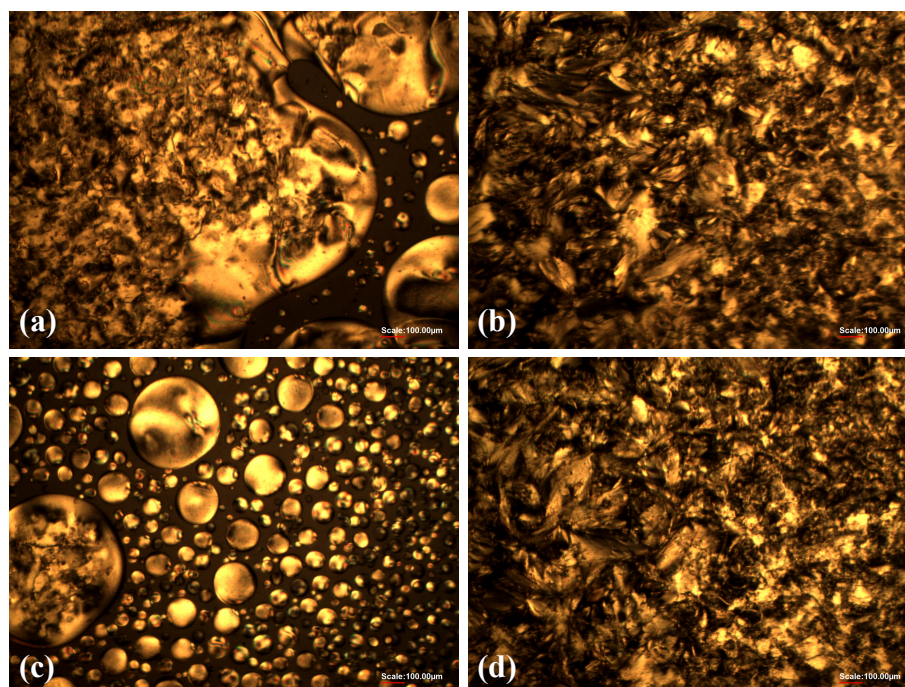


Fonte: Autora, 2025.

As Figuras 28 (a) e (b) mostram os resultados obtidos após 1 h 40 min de exposição. Nessa análise, a amostra sofreu alterações significativas, evidenciando um comportamento irregular ao longo da medida. A temperatura de transição nemática-isotrópica consolidou em 40 °C, entretanto, quando comparada à análise sem exposição ao laser, a amostra levou mais tempo

para ficar completamente uniforme. Na Figura 28 (a) a amostra apresenta coexistência de fases, possuindo aspectos tanto da fase nemática quanto da fase isotrópica a uma temperatura de 37 °C. Apesar da coexistência de fases ser uma peculiaridade das transições de primeira ordem, como é o caso da transição nemática-isotrópica (ver Capítulo 2), é incomum esse fenômeno acontecer em temperaturas muito abaixo da temperatura de transição, já que ocorre nas proximidades de $T = T_c$. Ao analisar a transição esmética-nemática (Figura 28 (b)), foi observado indícios da textura cônica característica da fase esmética-A em $T = 31,2$ °C. No entanto, mesmo com a diminuição da temperatura para 30 °C e com o aumento do tempo de termalização, a amostra manteve as propriedades da fase nemática e da fase esmética-A. Resultados semelhantes foram obtidos após 2 h 40 min de exposição, como mostram as Figuras 28 (c) e (d). A amostra dopada permaneceu instável, apresentando coexistência de fases muito depois da transição. Isso impossibilitou a identificação das temperaturas de transição nemática-isotrópica e esmética-nemática.

Figura 28 – Microscopia da amostra de cristal líquido esmético 8CB dopada com 1% do CD-MR, após diferentes tempos de exposição ao laser de 532 nm: **(a)** amostra após 1 h 40 min de exposição, apresentando coexistência de fases nemática e isotrópica em $T = 37$ °C; **(b)** amostra com 1 h 40 min de exposição, apresentando coexistência de fases esmética-A e nemática em $T = 30$ °C; **(c)** amostra com 2 h 40 min de exposição, apresentando coexistência de fases nemática e isotrópica em $T = 39,3$ °C; e **(d)** amostra com 2 h 40 min de exposição, apresentando coexistência de fases esmética-A e nemática em $T = 30$ °C.

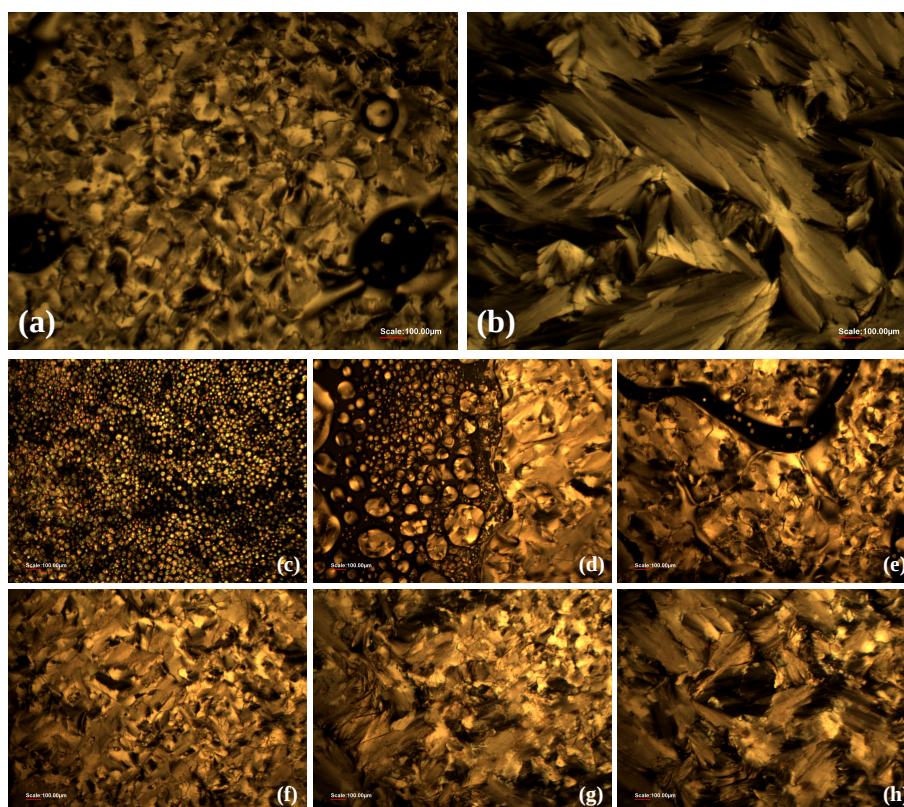


Fonte: Autora, 2025.

Essa investigação também foi realizada para uma amostra de 8CB dopado com 0,5% dos pontos quânticos de carbono CD-MR. A Figura 29 mostra essa análise em diferentes tempera-

turas, comparando a amostra antes e depois das 2 h 40 min de exposição ao laser de 532 nm. Embora seja uma concentração reduzida, a amostra dopada apresentou os mesmos aspectos de instabilidade e desuniformidade verificados na amostra com concentração de 1% de CD-MR.

Figura 29 – Microscopia da amostra de cristal líquido esmético 8CB dopada com 0,5% do CD-MR, sem exposição e após 2 h 40 min de exposição ao laser de 532 nm: **(a)** amostra dopada aproximando-se da transição nemática-isotrópica, em $T = 38,5\text{ }^{\circ}\text{C}$; **(b)** amostra dopada na fase esmética-A, em $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$; **(c)** amostra com exposição aproximando-se da transição nemática-isotrópica, em $T = 38,5\text{ }^{\circ}\text{C}$; **(d)** e **(e)** amostra com exposição apresentando coexistência de fase nemática e isotrópica, em temperaturas distintas abaixo da transição; **(f)** amostra com exposição aproximando-se da transição esmética-nemática, em $T = 32,2\text{ }^{\circ}\text{C}$; **(g)** e **(h)** amostra com exposição apresentando coexistência de fase nemática e esmética, em temperaturas distintas abaixo da transição.



Fonte: Autora, 2025.

De acordo com esses resultados, identificamos que as amostras de cristal líquido 8CB dopadas com CD-MR sofreram uma degradação estimulada pelo laser de 532 nm, uma vez que as amostras sem exposição não apresentaram modificações ao longo do tempo. Isso ocorre devido à presença das nanopartículas CD-MR em sistemas líquido-cristalinos, que produzem oxigênio singlete¹ (ver referência [61]) ao serem excitadas pelo laser de 532 nm, nocivos a compostos orgânicos como o 8CB. A fotodegradação do 8CB mediada pelo CD-MR gera fragmentos

¹ Forma reativa do O_2 .

moleculares não mesogênicos², modificando a temperatura de transição. Como o tempo de termalização para observação muda, é possível que haja alterações no calor latente. No entanto, este efeito ainda precisa ser investigado usando calorimetria.

² São partes resultantes da quebra das moléculas anisotrópicas que, por não apresentarem estrutura rígida ou alongada o suficiente, não mantêm o comportamento líquido-cristalino.

5. Considerações Finais

Neste trabalho, propomos investigar os efeitos da adição de pontos quânticos de carbono no cristal líquido 8CB, especialmente nas proximidades das transições de fase. Inicialmente, vimos que os cristais líquidos correspondem aos estados de agregação da matéria, observados em alguns compostos orgânicos, que apresentam propriedades ópticas, mecânicas e estruturais intermediárias entre as fases sólida cristalina e líquida isotrópica. A classificação desses materiais pode ser realizada com base em sua estrutura molecular e nos parâmetros físicos que regem as mesofases. O composto orgânico utilizado foi o 8CB (4'-n-octil-bifenil-4-carbonitrila), um cristal líquido termotrópico calamítico, que apresenta as fases isotrópica, nemática, esmética-A e cristalina. Para realizar a dopagem do cristal líquido 8CB, utilizamos pontos quânticos de carbono sintetizados pelo método hidrotermal. Pontos quânticos de carbono são nanopartículas fluorescentes, de geometria quase esférica, compostas por um núcleo grafítico revestido por uma casca amorfa formada por grupos funcionais e fragmentos moleculares derivados do precursor utilizado.

No primeiro estudo realizado, utilizamos os pontos quânticos de carbono sintetizados a partir do cloreto de dansila (CD-DsCl) [57]. Após o processo de síntese e de secagem, as nanopartículas foram adicionadas ao cristal líquido 8CB. O espectro de absorção da amostra dopada revelou que os pontos quânticos de carbono CD-DsCl ampliaram a resposta do cristal líquido 8CB, devido ao surgimento de flutuações que são características dessas nanopartículas. Por meio da técnica de microscopia de luz polarizada, foi possível observar os efeitos da dopagem nas propriedades térmicas da amostra líquido-cristalina. Nessa análise, determinou-se que os pontos quânticos de carbono CD-DsCl modificaram a textura do cristal líquido 8CB, além de diminuir linearmente as temperaturas de transição de fase nemática-isotrópica e esmética-A-nemática, indicando que o CD-DsCl induziu o surgimento de desordem no parâmetro de ordem orientacional das moléculas.

No segundo estudo realizado, utilizamos os pontos quânticos de carbono sintetizados a partir do corante vermelho de metila (CD-MR) [61]. Assim como no estudo anterior, adicionamos as nanopartículas ao cristal líquido 8CB e analisamos o espectro de absorção da amostra dopada. Nessa análise, foram observados alguns picos e flutuações em regiões características do espectro de absorção dos pontos quânticos de carbono CD-MR. Para investigar mais profundamente os efeitos dessa dopagem, realizamos a técnica de microscopia de luz polarizada. Os resultados iniciais mostraram uma resposta significativa na interação das nanopartículas com o cristal líquido 8CB, em que observamos modificações na morfologia do material nas fases

nemática e esméctica-A, além de alterações nas temperaturas de transição de fase. Entretanto, ao submeter a amostra dopada a um comprimento de onda de 532 nm, por determinado tempo, observou-se a degradação do composto orgânico na região onde o feixe foi incidido. Esse efeito é atribuído à produção de oxigênio singlete, gerada pela excitação das nanopartículas pelo laser de diodo de 532 nm, uma vez que os pontos quânticos de carbono podem produzir espécies reativas de oxigênio após a fotoexcitação em comprimentos de onda específicos, como é o caso do CD-MR [61].

De modo geral, concluímos que os pontos quânticos de carbono CD-DsCl se mostram materiais promissores para a dopagem de cristais líquidos, promovendo melhorias nas propriedades térmicas, ópticas e viscoelásticas desses sistemas. Em contrapartida, os resultados obtidos com os pontos quânticos de carbono CD-MR indicaram que essas nanopartículas não são adequadas para essa aplicação, devido aos efeitos degradativos observados sob exposição luminosa. Para aprofundar este estudo, faz-se necessário realizar novas análises, bem como investigar amostras com diferentes concentrações de dopantes. Estudos como este são fundamentais para ampliar a compreensão dos sistemas líquido-cristalinos dopados com pontos quânticos de carbono e para o desenvolvimento de novos dispositivos ópticos avançados, baseados nas propriedades modificadas dessas amostras.

Referências

- [1] Pierre-Gilles De Gennes e Jacques Prost. *The physics of liquid crystals*. 83. Oxford university press, 1993.
- [2] Shri Singh. *Liquid crystals: fundamentals*. World Scientific, 2002.
- [3] Iam Choon Khoo. “Nonlinear optics of liquid crystalline materials”. Em: *Physics Reports* 471.5-6 (2009), pp. 221–267.
- [4] Iam Choon Khoo, Chun-Wei Chen e Tsung-Jui Ho. “Observation of photorefractive effects in blue-phase liquid crystal containing fullerene-C60”. Em: *Optics Letters* 41.1 (2015), pp. 123–126.
- [5] Claudio Conti, Marco Peccianti e Gaetano Assanto. “Observation of optical spatial solitons in a highly nonlocal medium”. Em: *Physical review letters* 92.11 (2004), p. 113902.
- [6] Yuan Shen e Ingo Dierking. “Electrically tunable collective motion of dissipative solitons in chiral nematic films”. Em: *Nature Communications* 13.1 (2022), p. 2122.
- [7] Fangwang Gou et al. “Submillisecond-response liquid crystal for high-resolution virtual reality displays”. Em: *Optics express* 25.7 (2017), pp. 7984–7997.
- [8] S Residori, U Bortolozzo e JP Huignard. “Liquid crystal light valves as optically addressed liquid crystal spatial light modulators: optical wave mixing and sensing applications”. Em: *Liquid Crystals Reviews* 6.1 (2018), pp. 1–16.
- [9] Pengcheng Zhou et al. “Holographic display and storage based on photo-responsive liquid crystals”. Em: *Liquid Crystals Reviews* 4.2 (2016), pp. 83–100.
- [10] Yunhe Yang et al. “Optical fiber sensor based on a cholesteric liquid crystal film for mixed VOC sensing”. Em: *Optics Express* 28.21 (2020), pp. 31872–31881.
- [11] Youngno Youn et al. “Liquid Crystal-driven Reconfigurable Intelligent Surface with Cognitive Sensors for Self-Sustainable Operation”. Em: *IEEE Transactions on Antennas and Propagation* (2023).
- [12] Friedrich Reinitzer. “Beiträge zur kenntniss des cholesterins”. Em: *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* 9 (1888), pp. 421–441.
- [13] Friedrich Reinitzer. “Contributions to the knowledge of cholesterol”. Em: *Liquid Crystals* 5.1 (1989), pp. 7–18.
- [14] Otto Lehmann. “Über fließende krystalle”. Em: *Zeitschrift für physikalische Chemie* 4.1 (1889), pp. 462–472.

- [15] Georges Friedel. “Les états mésomorphes de la matière”. Em: *Annales de physique*. Vol. 9. 18. 1922, pp. 273–474.
- [16] Antônio Martins Figueiredo Neto. “Complex fluids in condensed matter: The liquid crystals”. Em: *Revista Brasileira de Ensino de Física* 43 (2021), e20200300.
- [17] Maria Socorro Seixas Pereira et al. “Transições de fase e efeitos da adição de nanopartículas em sistemas líquido-cristalinos”. Em: (2011).
- [18] Iam-Choon Khoo. *Liquid crystals*. John Wiley & Sons, 2022.
- [19] Antônio M Figueiredo Neto e Silvio RA Salinas. *The physics of lyotropic liquid crystals: phase transitions and structural properties*. Vol. 62. OUP Oxford, 2005.
- [20] Valery P Shibaev e Alexey Yu Bobrovsky. “Liquid crystalline polymers: development trends and photocontrollable materials”. Em: *Russian Chemical Reviews* 86.11 (2017), p. 1024.
- [21] Prosenjit Saha et al. “A brief review on the chemical modifications of lignocellulosic fibers for durable engineering composites”. Em: *Polymer Bulletin* 73 (2016), pp. 587–620.
- [22] Lidiane Omena et al. “Effects of fullerene addition on the thermo-optical properties of smectic liquid crystals at the vicinity of the nematic–smectic-A phase transition”. Em: *Physical Review E* 89.5 (2014), p. 052511.
- [23] PB De Melo et al. “Thermo-optical properties and nonlinear optical response of smectic liquid crystals containing gold nanoparticles”. Em: *Physical Review E* 92.4 (2015), p. 042504.
- [24] RS Silva et al. “Temperature dependence of the nonlinear optical response of smectic liquid crystals containing gold nanorods”. Em: *Physical Review E* 96.6 (2017), p. 062703.
- [25] RV dos Santos et al. “Electro-optical switching in twisted nematic samples doped with gold nanorods”. Em: *Journal of Molecular Liquids* 295 (2019), p. 111704.
- [26] Claudia Emanuele Machado et al. “Pontos quânticos de carbono: Síntese química, propriedades e aplicações”. Em: *Revista Virtual de Química* 7.4 (2015), pp. 1306–1346.
- [27] Xiaoyou Xu et al. “Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments”. Em: *Journal of the American Chemical Society* 126.40 (2004), pp. 12736–12737.
- [28] Pyng Yu et al. “Temperature-dependent fluorescence in carbon dots”. Em: *The Journal of Physical Chemistry C* 116.48 (2012), pp. 25552–25557.
- [29] Ya-Ping Sun et al. “Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence”. Em: *Journal of the American Chemical Society* 128.24 (2006), pp. 7756–7757.
- [30] Raul Lima Ferreira et al. “Propriedades ópticas de sistemas orgânicos com características multifuncionais”. Em: (2023).

- [31] Youfu Wang e Aiguo Hu. “Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications”. Em: *Journal of Materials Chemistry C* 2.34 (2014), pp. 6921–6939.
- [32] Jiechao Ge et al. “A graphene quantum dot photodynamic therapy agent with high singlet oxygen generation”. Em: *Nature communications* 5.1 (2014), p. 4596.
- [33] Yalan Xu et al. “Phosphate-assisted transformation of methylene blue to red-emissive carbon dots with enhanced singlet oxygen generation for photodynamic therapy”. Em: *ACS Applied Nano Materials* 4.5 (2021), pp. 4820–4828.
- [34] Jing Wang et al. “Carbon nanodots featuring efficient FRET for two-photon photodynamic cancer therapy with a low fs laser power density”. Em: *Biomaterials* 35.34 (2014), pp. 9372–9381.
- [35] Hui Ding et al. “Full-color light-emitting carbon dots with a surface-state-controlled luminescence mechanism”. Em: *ACS nano* 10.1 (2016), pp. 484–491.
- [36] Bibekananda De e Niranjan Karak. “Recent progress in carbon dot–metal based nanohybrids for photochemical and electrochemical applications”. Em: *Journal of Materials Chemistry A* 5.5 (2017), pp. 1826–1859.
- [37] Wenbin Li, Xiaofeng Qian e Ju Li. “Phase transitions in 2D materials”. Em: *Nature Reviews Materials* 6.9 (2021), pp. 829–846.
- [38] Pâmela Santos Terceiro et al. “Transição por redução de camadas em filmes esméticos livremente suspensos nas proximidades de transição SmA-N”. Em: (2020).
- [39] Maurice Klemen e Oleg D Lavrentovich. *Soft matter physics: an introduction*. Springer, 2003.
- [40] Shri Singh. “Phase transitions in liquid crystals”. Em: *Physics Reports* 324.2-4 (2000), pp. 107–269.
- [41] Kerson Huang. “em Statistical Mechanics, editado por John Wiley and Sons”. Em: *Inc., New York* (1987).
- [42] Italo Marcos Nunes de Oliveira et al. “Efeitos de superfície nas propriedades térmicas e dinâmicas de filmes de cristais líquidos esméticos.” Em: (2007).
- [43] V Tsvetkov. “On molecular order in the anisotropic liquid phase”. Em: *Acta Physicochim. URSS* 16.132-147 (1942), p. 6.
- [44] *All Nobel Prizes in Physics* — [nobelprize.org](https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1962/landau/facts/). <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1962/landau/facts/>. [Accessed 05-04-2025].
- [45] *All Nobel Prizes in Physics* — [nobelprize.org](https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2003/ginzburg/facts/). <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2003/ginzburg/facts/>. [Accessed 05-04-2025].
- [46] Linda E Reichl. *A modern course in statistical physics*. Wiley, 1998.
- [47] Julia M Yeomans. *Statistical mechanics of phase transitions*. Clarendon Press, 1992.

- [48] Lidiane Maria Omena da Silva et al. “Efeitos da adição de fulereno nas propriedades ópticas, térmicas e eletrônicas de cristais líquidos esméticos”. Em: (2014).
- [49] Donald L Pavia et al. *Introdução à espectroscopia*. Cengage Learning, 2010.
- [50] Heinz-Helmut Perkampus. *UV-VIS Spectroscopy and its Applications*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [51] C Viney. “Using the optical microscope to characterize molecular ordering in polymers”. Em: *Polymer Engineering & Science* 26.15 (1986), pp. 1021–1032.
- [52] Werner Kaminsky, Kacey Claborn e Bart Kahr. “Polarimetric imaging of crystals”. Em: *Chemical Society Reviews* 33.8 (2004), pp. 514–525.
- [53] Toralf Scharf. *Polarized light in liquid crystals and polymers*. John Wiley & Sons, 2006.
- [54] Pâmela Santos Terceiro. “Propriedades não lineares de materiais nanoestruturados”. Em: (2024).
- [55] Professional Plastics. *Filme de poliéster Mylar® (filme PET)*. <https://www.professionalplastics.com/pt/MYLARFILM.html>. [Accessed 20-11-2024].
- [56] PS Terceiro et al. “Thermal and electric field effects on the nonlinear optical response of a cyanobiphenyl liquid crystal doped with carbon dots”. Em: *Journal of Molecular Liquids* 395 (2024), p. 123870.
- [57] LBO Davi et al. “Multifunctional carbon dots derived from dansyl chloride for ratiometric thermal sensor and reactive oxygen generation”. Em: *Dyes and Pigments* 194 (2021), p. 109549.
- [58] Rauter Química. *Acetona Ficha Técnica*. <https://www.rauter.com.br/wp-content/uploads/2021/03/ACETONA-FICHA-TECNICA-022-REV-03.docx.pdf>. [Accessed 20-11-2024]. 2019.
- [59] Claas J Reckmeier et al. “Influence of doping and temperature on solvatochromic shifts in optical spectra of carbon dots”. Em: *The Journal of Physical Chemistry C* 120.19 (2016), pp. 10591–10604.
- [60] Katleen Denolf et al. “Effect of Nonmesogenic Impurities on the Order of the Nematic to Smectic-A Phase Transition in Liquid Crystals”. Em: *Physical review letters* 97.10 (2006), p. 107801.
- [61] Raul L Ferreira et al. “Harnessing Efficient ROS Generation in Carbon Dots Derived from Methyl Red for Antimicrobial Photodynamic Therapy”. Em: *ACS Applied Bio Materials* 6.10 (2023), pp. 4345–4357.
- [62] Sheila N Baker e Gary A Baker. “Luminescent carbon nanodots: emergent nanolights”. Em: *Angewandte Chemie International Edition* 49.38 (2010), pp. 6726–6744.
- [63] Ivan Helmuth Bechtold. “Cristais líquidos: um sistema complexo de simples aplicação”. Em: *Revista Brasileira de Ensino de Física* 27 (2005), pp. 333–342.

-
- [64] Pedro Juvencio de Souza Júnior et al. “Propriedades ópticas não lineares de cristais líquidos dopados com azocorantes nas proximidades da transição nemática-esmética-A de primeira ordem.” Em: (2013).