

# OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOMATERIAIS HÍBRIDOS A BASE DE SILICATO FIBROSO E PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO

Elaine S. M. Cutrim<sup>1</sup>, Fernanda G. Corrêa<sup>1</sup>, Hernane S. Barud<sup>2</sup>, Ana C. S. Alcântara<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Grupo de Pesquisa em Materiais Híbridos e Bionanocompósitos – Bionanos, Universidade Federal do Maranhão, Departamento de Química, São Luís - MA, Brasil.

<sup>2</sup>Universidade de Araraquara, São Paulo, Brasil

**Palavras-Chave:** Sepiolita, carbon quantum dots, material híbrido.

## Introdução

As argilas são amplamente combinadas com outros nanomateriais para melhorar propriedades e criar nanomateriais híbridos multifuncionais. Estes materiais oferecem diversas vantagens melhorando propriedades (mecânicas, reológicas), reduzindo a toxicidade, e promovendo práticas da química verde, que as fazem plataformas ideais para incorporar outros materiais funcionais nanoestruturados.

Os pontos quânticos de carbono (do inglês *carbon quantum dots*, CQD) são nanomateriais bastante atrativos devido as suas propriedades de fotoluminescência ajustável, elevada solubilidade em água, boa estabilidade química, baixa toxicidade, grande compatibilidade com outros materiais, e fácil modificação de superfície (DORDEVIC et al., 2022). São tipicamente formados por um núcleo de carbono, que é constituído principalmente por átomos de carbono  $sp^2$ , rodeados por grupos funcionais. A presença de tais grupos (hidroxila, carboxila, amino) desempenha um papel fundamental nas propriedades ópticas, além de fornecer sítios de interações para modificação da superfície com moléculas orgânicas, poliméricas e biologicamente ativas. A combinação de propriedades estruturais, de absorção e de emissão, e de sua superfície funcionalizada, fazem deles um nanomaterial versátil.

Combinando argilas com os pontos do quantum do carbono é possível criar nanomateriais híbridos interessantes que podem ser explorados para uma ampla gama de aplicação em biomedicina, fotocatalise, processos adsorptivos etc. Portanto, o objetivo deste trabalho é desenvolver nanomateriais híbridos a base de argila fibrosa e pontos quânticos de carbono utilizando diferentes rotas de síntese.

## Material e Métodos

- Síntese de pontos quânticos de carbono

Os CQDs foram obtidos segundo procedimento relatado por QU et al., 2016. De forma detalhada, ácido cítrico (1 g) e ureia (2 g) foram adicionados em 10 mL de dimetilformamida e sonificados até serem completamente dissolvidos. A solução obtida foi transferida para uma autoclave de aço inoxidável revestida de Teflon com capacidade de 15 mL e, em seguida, aquecida a 160 °C por 6 h. A solução marrom obtida foi resfriada à temperatura ambiente naturalmente antes de ser misturado 20 mL de solução aquosa de NaOH ( $50 \text{ mg.mL}^{-1}$ ) e

centrifugado a 15000 RPM por 30 min. O precipitado foi coletado, suspenso em água deionizada e centrifugado duas vezes nas mesmas condições descritas acima, e então liofilizado a  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 72 h.

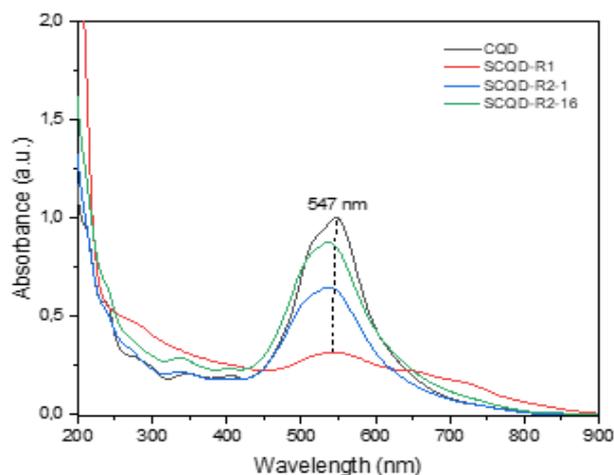
- Preparação de nanomateriais híbridos a base de argila fibrosa e pontos quânticos de carbono

Duas rotas foram exploradas na tentativa de sintetizar diferentes materiais híbridos argila-pontos quânticos de carbono. Na primeira rota sintética, 10 mg de CQD previamente preparado segundo metodologia descrita anteriormente, e 50 mg da argila fibrosa sepiolita foram dispersados separadamente em 25 mL de água deionizada e agitados por 1 h. A solução de CQD preparada foi misturada a dispersão argilosa e agitada continuamente por 24 h. Após o tempo de reação, o sistema foi centrifugado por 10 min a 8000 RPM, lavado duas vezes com água deionizada e então seco a  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  para caracterizações seguintes. Na segunda rota sintética, os CQD foram preparados *in situ*, ou seja, na presença da argila fibrosa. Para isso, a mistura de ácido cítrico, ureia e dimetilformamida foi adicionado 50 mg de sepiolita e agitou-se por 1 h ou 16 h, e então a dispersão foi transferida para autoclave de aço inoxidável com revestimento de Teflon, e aquecido a  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 6 h. As etapas seguintes desta rota seguiram o procedimento descrito para a síntese de CQD. Os nanomateriais híbridos obtidos foram nomeados de SCQD-R1 e SCQD-R2-1 e SCQD-R2-16 com respectivo as rotas 1 e 2 de síntese.

### Resultados e Discussão

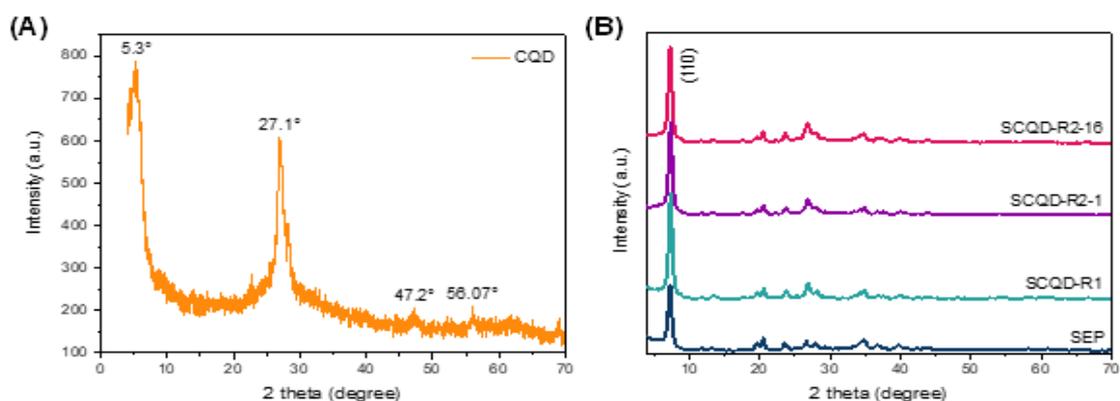
As propriedades ópticas dos materiais foram caracterizadas por espectroscopia de UV-Vis. Como mostrado na Figura 1, o CQD exibe três bandas proeminentes a 239 nm, 348 nm e 547 nm. A primeira banda está associada com transições de ligação C=C no centro aromático dos CQD, enquanto a segunda e terceira banda são atribuídas às transições  $\pi\text{-}\pi^*$  e  $n\text{-}\pi^*$  das ligações C=O e C=N, respectivamente. Em geral, as bandas de absorção do CQD estão associadas aos domínios aromáticos, relativos com uma rede de carbono  $\text{sp}^2$ , e o estado molecular.

Comparado à banda em 547 nm associado com CQD puro, deslocamentos são observados para 543 nm para SCQD-R1, e em 536 nm para ambas as amostras SCQD-R2-1 e de SCQD-R2-16. O nanomaterial híbrido SCQD-R1 mostra o aumento da absorção na faixa de 600-800 nm, que poderia indicar o surgimento de um novo estado molecular. Estes resultados também indicam que a presença da sepiolita no meio reacional não afeta a formação dos CQD, sendo observados indicativos de pequenas alterações nos estados eletrônicos dos nanomateriais híbridos.



**Figura 1** – Espectros de absorção na região UV-Visível de CQD, SCQD-R1, SCQD-R2-1 e SCQD-R2-16 dispersos em água

Para avaliar o efeito de diferentes rotas sintéticas na estrutura dos materiais, foram realizadas análises por DRX da sepiolita, CQD e seus respectivos nanomateriais híbridos. O difratograma de CQD (Figura 2A), mostra picos de difração em  $2\theta = 5.3^\circ$  ( $d_{001} = 1.7$  nm) e  $2\theta = 47.2^\circ$  ( $d_{100} = 0.19$  nm), que são semelhantes aos observados para óxido de grafeno puro ( $2\theta = 9.9^\circ$ ,  $d_{001} = 0.89$  nm;  $2\theta = 42.0^\circ$ ,  $d_{100} = 0.21$  nm). A presença desses picos sugere grupos contendo oxigênio na estrutura carbonácea. Além disso, o deslocamento em  $2\theta$  para ângulos mais baixos ( $2\theta = 5,3^\circ$ ) do CQD em comparação com o óxido de grafeno é resultado do aumento do espaço interplanar, que pode estar associado à formação de vários grupos funcionais nas bordas dos planos basais como hidroxila, carbonila, íon carboxilato e grupos amino durante o processo de síntese de CQD (AIN et al., 2019).

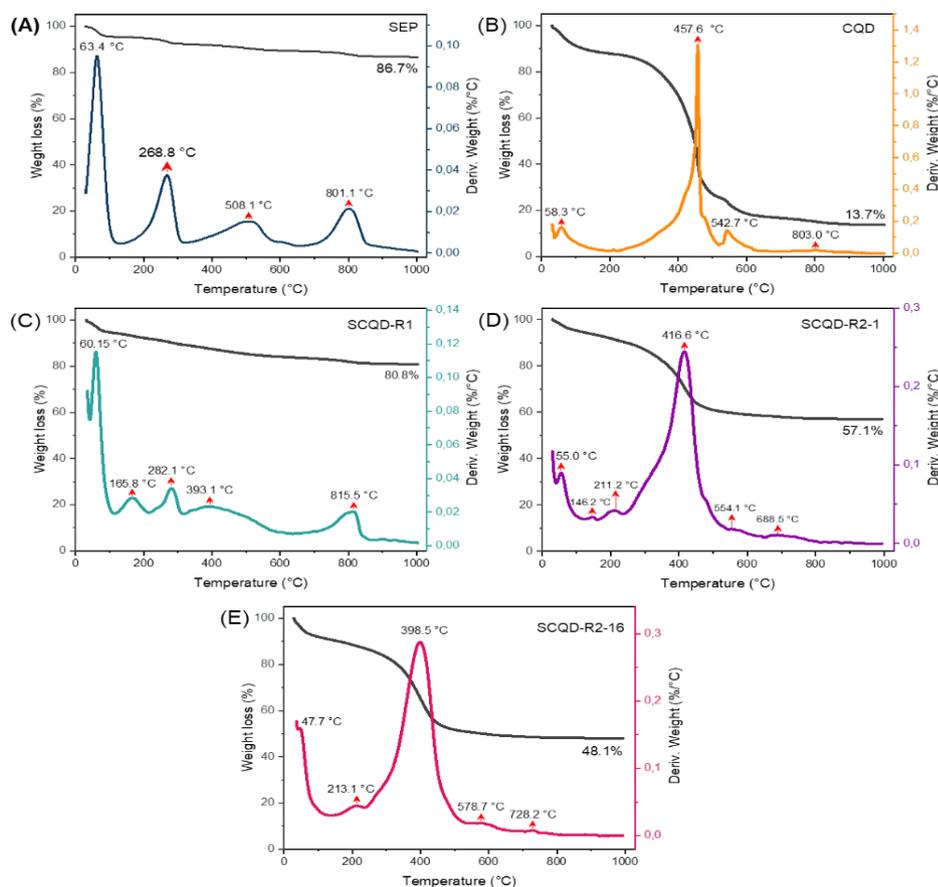


**Figura 2-** Padrões de difração para (A) CQD e para os (B) nanomateriais híbridos SCQD-R1 e SCQD-R2-1 e SCQD-R2-16

Os picos exibidos em  $2\theta = 27,1^\circ$  ( $d_{002} = 0,33$  nm) e  $2\theta = 56,1^\circ$  ( $d_{004} = 0,16$  nm) estão em concordância com os observados para a grafite ( $2\theta = 26,5^\circ$ ,  $d_{002} = 0,35$  nm;  $2\theta = 54,5^\circ$ ,  $d_{004} = 0,19$  nm) (AIN et al., 2019) com pequenos deslocamentos que podem ser justificados pela formação de carbonos desordenados ( $sp^3$ ) e diminuição no espaçamento entre as camadas  $sp^2$  durante o processo de síntese. Além disso, a base larga dos picos pode ser indicativa de grafitação parcial e da presença de carbono altamente desordenado na estrutura do CQD. Esses resultados apontam que o CQD obtido apresenta baixa cristalinidade, apesar de possuir

certo grau de organização estrutural. Como mostrado na Figura 2B, os padrões de difração dos nanomateriais híbridos são muito semelhantes ao da sepiolita pura onde o plano de reflexão (110) mantém sua posição, confirmando a preservação da estrutura da argila. Pelos padrões de difração, não foi observada modificação estrutural significativa quando sepiolita está associada ao CQD, sugerindo que as condições no processo de síntese (como tratamento térmico, meio básico) não modificam a estrutura da argila. Além disso, não se observam picos significativos associados ao CQD, provavelmente porque são sobrepostos por aqueles relacionados à argila, como possível resultado de efeito de diluição causado pelo silicato.

Sepiolita demonstrou uma perda de peso da temperatura ambiente a 100 °C com  $T_{max}$  a 63,4 °C que corresponde à remoção de água adsorvida (etapa 1), perdendo aproximadamente 4,1% em peso (Figura 3A). A perda de peso seguinte concluída antes de 300 °C está associada à eliminação da água zeolítica da sepiolita (etapa 2). As moléculas de água coordenadas na estrutura da sepiolita (etapa 3) são eliminadas na faixa de 400-650 °C. Estas moléculas de água são encontradas coordenadas com átomos de magnésio localizados nos túneis da sepiolita. A última perda de massa associada com o  $T_{max}$  a 801,1 °C na curva do DTG corresponde à recristalização interna da fase desidroxilada para se tornar protoenstatita ( $MgSiO_3$ ). Mesmo a análise térmica sendo realizada até 1000 °C, sepiolita degradou apenas 13,3% em peso, gerando um resíduo de 86,70%.



**Figura 3** - A análise termogravimétrica e derivada da análise termogravimétrica dos (A) CQD, (B) sepiolita, (C) SCQD-R1, (D) SCQD-R2-1 e (E) SCQD-R2-16 realizada com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> sob atmosfera de ar sintético

CQD (Figura 3B) passam por um processo de degradação em três etapas. De 30 °C a 100 °C o material perdeu 11,2% de peso. Esta etapa está associada com o  $T_{max}$  a 58,33 °C na curva DTG, e ocorre devido à eliminação de água fisicamente adsorvida. A segunda etapa ocorre na faixa de 200-500 °C, onde pode ser observada uma perda gradual de peso de 62,6% em correspondência ao pico intenso a 457,59 °C na curva DTG, indicando a temperatura onde ocorre a máxima perda de peso. Esta etapa e a seguinte com  $T_{max}$  em 542,7 °C está relacionada à remoção de grupos funcionais da superfície do CQD (hidroxila, carbonila e íon carboxilato). A perda de massa acima dos 650 °C é associada com o pico em 803,03 °C pode ser atribuída à decomposição do carbono  $sp^2$  no núcleo aromático do CQD. Ao final deste processo, há um resíduo gerado por CQD de aproximadamente 13,71%.

No híbrido SCQD-R1 pode ser observado um processo de degradação em três etapas. De 30 °C a 100 °C ocorre a eliminação da água fisicamente adsorvida que está associada com o  $T_{max}$  a 60,15 °C na curva DTG. A próxima etapa está relacionada com três perdas de massa com máximos em 166,4 °C, 280,5 °C, que pode ser atribuído à eliminação de água zeolítica da sepiolita, e em 393,36 °C é atribuído à degradação dos grupos funcionais na superfície do CQD. No entanto, o  $T_{max}$  a 813,2 °C observado na curva DTG indica que a temperatura da recristalização interna para  $MgSiO_3$  tornou-se maior, o que significa um ganho de estabilidade térmica. SCQD-R1 resultou em um resíduo de 80,77%, menor que sepiolita devido à presença de CQD.

No híbrido SCQD-R2 e SCQD-R2-16 é observado perfil térmico mais semelhante ao CQD do que a sepiolita. Em  $T_{max}$  próximo a 50,0 °C na curva de DTG ocorre a remoção da água fisicamente adsorvida, e perto de  $T_{max}$  210 °C há eliminação da água zeolítica da sepiolita que ocorre em temperatura mais baixa. O pico intenso em 416,6 °C e 398,5 °C pode ser associado com a degradação de grupos funcionais na superfície do CQD para SCQD-R2-1 e SCQD-R2-16, respectivamente. Os picos com máximo próximo de 700 °C são difíceis de avaliar, uma vez que poderiam estar relacionados à remoção de moléculas coordenadas de água na sepiolita ou à decomposição do carbono  $sp^2$  no núcleo grafítico do CQD. Análise de calorimetria diferencial por varredura pode ser útil nesse sentido. SCQD-R2-1 e SCQD-R2-16 resultam em resíduo de 57,12% e 48,09%, respectivamente.

## Conclusões

Os resultados obtidos demonstram o desenvolvimento bem-sucedido de nanomateriais híbridos baseado na argila fibrosa sepiolita e pontos quânticos de carbono. A partir do DRX, foi possível observar que os CQD obtidos apresentam baixa cristalinidade, apesar de possuírem um certo grau de organização estrutural, e que a presença da sepiolita não afetou a formação dos CQD na rota de síntese de síntese *in situ*. No entanto, foi possível observar pequenas alterações nos estados eletrônicos dos nanomateriais híbridos em comparação ao CQD puro.

## Agradecimentos

A FAPEMA, CNPq e CAPES pelo auxílio financeiro. Central Analítica de Materiais – UFMA. ESMC e FGC agradecem à FAPEMA e a CAPES pela bolsa de doutorado e mestrado, respectivamente.

## Referências

AIN, Q. T.; HAQ, S. H.; ALSHAMMARI, A.; AL-MUTLAQ, M. A.; ANJUM, M. N. The Systemic Effect of PEG-NGO-Induced Oxidative Stress in Vivo in a Rodent Model. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 10, 901–911, 2019.

DORĐEVIĆ, L.; ARCUDI, F.; CACIOPPO, M.; PRATO, M. A multifunctional chemical toolbox to engineer carbon dots for biomedical and energy applications, *Nature Nanotechnol.* 17, 112–130, 2022.

QU, S.; ZHOU, D.; LI, D.; JI, W. JING, P.; HAN, D.; LIU, L.; ZENG, H.; SHEN, D. Toward Efficient Orange Emissive Carbon Nanodots through Conjugated Sp<sup>2</sup>-Domain Controlling and Surface Charges Engineering. *Advanced Materials*, 28 (18), 3516–3521, 2016.