



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA**  
**CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO**

FERNANDA GARCIA CORRÊA

**OBTENÇÃO DE NANOPLATAFORMAS HÍBRIDAS A BASE DE HIDROXIDO  
DUPLO LAMELAR E PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO**

São Luís

2023

FERNANDA GARCIA CORRÊA

**OBTENÇÃO DE NANOPLATAFORMAS HÍBRIDAS A BASE DE HIDROXIDO  
DUPLO LAMELAR E PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado à  
Universidade Federal do Maranhão, como requisito  
para obtenção do grau de bacharel em Química

Orientadora: Ana Clécia Santos de Alcântara

São Luís

2023

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).  
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Corrêa, Fernanda Garcia.

Obtenção de nanoplateformas a base de hidróxido duplo lamelar e pontos quânticos de carbono / Fernanda Garcia Corrêa. - 2023.

42 f.

Orientador(a): Ana Clecia Santos de Alcântara.

Curso de Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2023.

1. Amoxicilina. 2. Hidróxido duplo lamelar. 3. Nanotecnologia. 4. Pontos quânticos de carbono. I. de Alcântara, Ana Clecia Santos. II. Título.

FERNANDA GARCIA CORRÊA

**OBTENÇÃO DE NANOPLATAFORMAS HÍBRIDAS A BASE DE HIDROXIDO  
DUPLO LAMELAR E PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado à  
Universidade Federal do Maranhão, como requisito  
para obtenção do grau de bacharel em Química

Aprovado em: 21 / 07 / 2023

**BANCA EXAMINADORA**

---

Profa. Dra. Ana Clécia Santos de Alcântara (Orientadora)  
Universidade Federal do Maranhão – DEQUI

---

Profa. Dra. Geysel Adriana Corrêa Ribeiro  
Programa de Pós Graduação em Química/ SEDUC-MA CEM Vicente Maia

---

Profa. Dr. Marco Aurélio Suller Garcia  
Universidade Federal do Maranhão – DEQUI

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me dar a vida e me abençoar.

À minha família (meus pais, meu irmão e minha avó materna) pelo amor, apoio, incentivo à educação, acreditarem no meu potencial.

À minha orientadora, Profa. Dra. Ana Clécia, por me dar a oportunidade de pesquisa nesse ramo, foi bem desafiador, mas ela teve paciência e não desistiu de mim, me ensinou bastante, sou muito grata, é um grande exemplo de profissional e pessoa para mim. Tenho muita admiração desde a primeira aula, por ser tão apaixonada e ter tanto domínio da Química Inorgânica II, mas ao mesmo tempo ter capacidade de passar, de maneira didática, um conteúdo bem complicado.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida durante as minhas duas iniciações científicas. Além disso, muito grata à Universidade Federal do Maranhão, à Central Analítica de Química e também à Central Analítica de Materiais por providenciar os testes instrumentais utilizados neste trabalho.

Aos colegas de laboratório do Bionanos, aprendo muito com eles, Jayne, Elaine, Mayara, Josefa, Vanessa, Elis, Rebecca, Pedro. Eles foram se tornando grandes amigos, me trazendo conforto e alegria no dia a dia, sou muito grata pelo companheirismo.

Aos meus primeiros vínculos ao chegar no curso e mantenho contato próximo até hoje: Nat, Maurício, Igor, obrigada pela amizade, estímulo e consideração. Além disso, agradeço também o apoio e confiança das minhas amigas, da época do ensino médio, Ariel e Juliana que me apresentou Ana Laura, mãe da maravilhosa Maia, saibam que vocês são mulheres singulares.

Ao meu primeiro local de iniciação científica, o laboratório de Núcleo de Análise de Resíduos e Pesticidas, onde pude reacender a vontade de permanecer no curso, com a assistência de pessoas super competentes e acolhedoras, que tenho muita consideração, como a Djanira, Andressa, Danilo, Eliane, Sayuri, Gabriela e Rayssa, juntos pudemos realizar um projeto tão importante e produtivo.

Aos colegas e amigos que fiz na Universidade, que me impulsionaram para avançar no curso e me deram suporte nas disciplinas: Maiky, Ubirael, Alisson, Robson Felipe, menção honrosa para Nawber. No período remoto, tive a oportunidade de me aproximar de pessoas maravilhosas, que pude dividir também conhecimento, são elas: Bruna, Geyza, Kaila, Layla e Mariana. Tenham meu carinho e torço muito pelo sucesso de vocês, meus queridos!

Aos amigos que fiz no Diretório Acadêmico: Andressa, Karla, Guilherme, Carol, Carlos, Mavi, Marcelo, aos egressos Alan Pacheco e Kinho, por fim também algumas figuras coadjuvantes, sou muito grata por vocês terem sido minha rede de apoio e incentivo no momento de caos, principalmente nessa reta final, fizeram meus dias mais leves, também agradeço pelas conversas acadêmicas, organização de eventos, enfim desejo futuro próspero a todos, vocês têm meu afeto, um lugar especial no meu coração.

Aos professores e funcionários, que de alguma forma contribuíram na minha trajetória acadêmica. Para representar, destaco o Igor, funcionário administrativo da Coordenação de Química, que estava gentilmente disponível a me dar assistência e tirar dúvidas, Prof. Dr. Ulisses pela oportunidade de participar do projeto Ciência & Prevenção. Também, aos professores: Profa. Dra. Cláudia, Profa. Dra. Geysel e Prof. Dr. Iranaldo, que me concederam o estágio na Central Analítica e ajudaram a aumentar meu conhecimento e afinidade por técnicas instrumentais. Por fim, desde já, ao Prof. Dr. Marco Suller, por aceitar me orientar no mestrado.

## RESUMO

O princípio da nanotecnologia baseia-se na produção de materiais ou sistemas com propriedades físicas, químicas ou biológicas aperfeiçoadas, proporcionando a possibilidade de aproveitamento para diversos tipos de aplicações. Os hidróxidos duplos lamelares pertencem a uma classe de nanopartículas inorgânicas com camada bidimensional. De outra forma, os pontos quânticos de carbono representam um grupo de nanoestrutura, atraindo destaque pela sua propriedade da fotoluminescência. De maneira geral, ambos possuem fácil obtenção com o custo razoável e ampla gama de aplicabilidade, apresentam baixa toxicidade e biocompatibilidade. Neste contexto, o presente trabalho consiste na elaboração de nanocompósitos, sendo o hidróxido duplo lamelar (HDL), a matriz aniônica hospedeira, e a intercalação interlamelar dos pontos quânticos de carbono (CQD - sigla em inglês), colaborando com a singular característica da fluorescência. Por meio do método solvotermal, foi possível sintetizar com sucesso o CQD. Em seguida, utilizando o método de coprecipitação, mantendo o pH constante, obteve-se êxito na síntese do material híbrido HDL-CQD. De acordo com as técnicas de caracterização, pela leitura espectrofotométrica, o CQD atingiu a incorporação de 98,6% da massa inicial. O FTIR indicou a união das nanoestruturas, promovendo estabilidade térmica, como visualizada por DSC, e comprovou-se a boa estabilidade estrutural do HDL pela técnica de DRX. Sendo assim, nanoplataforma híbrida HDL-CQD exibe próspera atuação na liberação controlada de fármaco, eletrodo de supercapacitores, para investigação criminal identificando impressões digitais ou falsificação de documentos. Tal material foi empregado para a adsorção do antibiótico amoxicilina, no qual foi possível observar a não intercalação molécula farmacêutica, sendo majoritariamente adsorvida na superfície externa da nanoestrutura híbrida HDL-CQD.

**Palavras-chave:** nanotecnologia; hidróxido duplo lamelar; pontos quânticos de carbono; amoxicilina.

## ABSTRACT

The principle of nanotechnology is based on the production of materials or systems with enhanced physical, chemical, or biological properties, providing the possibility of utilization for various applications. Layered double hydroxides belong to a class of inorganic nanoparticles with a two-dimensional layered structure. On the other hand, carbon quantum dots represent a group of nanostructures that have gained attention due to their photoluminescence property. Both materials are easily obtained at a reasonable cost and have a wide range of applicability, low toxicity, and biocompatibility. In this context, this work focuses on the development of nanocomposites, with the layered double hydroxide (LDH) as the host anionic matrix and the intercalation of carbon quantum dots (CQDs), contributing to the unique characteristic of fluorescence. The CQDs were successfully synthesized using the solvothermal method. Subsequently, the hybrid LDH-CQD material was synthesized by the coprecipitation method, while maintaining a constant pH. Characterization techniques, such as UV-Vis spectrophotometric analysis, indicated that the CQDs achieved 98.6% incorporation of the initial mass. FTIR analysis confirmed the union of the nanostructures, promoting thermal stability as observed by DSC, and the good structural stability of LDH was confirmed by XRD analysis. Therefore, the hybrid LDH-CQD nanopatform exhibits promising performance in controlled drug release, supercapacitor electrodes, as well as in forensic investigations such as fingerprint identification or document forgery. This material was employed for the adsorption of the antibiotic amoxicillin, and it was observed the pharmaceutical molecule being mostly adsorbed on the external surface of the LDH-CQD hybrid nanostructure, without intercalation.

**Keywords:** nanotechnology; layered double hydroxides; carbon quantum dots, amoxicillin.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação geral da estrutura dos HDLs .....	14
Figura 2 - Representação estrutural genérica do CQD .....	14
Figura 3 - Síntese do HDL .....	18
Figura 4 - (a) Síntese do material HDL-CQD; e (b) material HDL-CQD seco .....	20
Figura 5 - DRX do HDL-ácido glutâmico .....	22
Figura 6 - Espectro de absorção UV-Vis do CQD preparado por via hidrotermal .....	23
Figura 7 - FTIR dos materiais HDL, CQD e HDL-CQD .....	24
Figura 8 - Análise térmica DSC dos materiais HDL, CQD e HDL-CQD .....	25
Figura 9 - DRX dos materiais HDL, CQD e HDL-CQD .....	26

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HDL	Hidróxido duplo lamelar
CQD	Pontos quânticos de carbono <i>-sigla em inglês-</i>
HDL-CQD	Material híbrido a base de hidróxido duplo lamelar e pontos quânticos de carbono
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier <i>-sigla em inglês-</i>
DSC	Calorimetria de varredura diferencial <i>-sigla em inglês-</i>
DRX	Difração de raios X
CBQ	Congresso Brasileiro de Química

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Absorbâncias obtidas em triplicata por UV-Vis .....	27
Tabela 2 - Cálculo de massa de amoxicilina encontrada no sobrenadante .....	27

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>17</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	17
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	17
<b>3 METODOLOGIA.....</b>	<b>18</b>
3.1 PREPARAÇÃO DO HDL.....	18
3.2 INTERCALAÇÃO DE ÁCIDO GLUTÂMICO EM HDL.....	18
3.3 OBTENÇÃO DO CQD PURO .....	19
3.4 SÍNTESE DO MATERIAL HDL-CQD PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO .....	19
3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS HÍBRIDOS SINTETIZADOS .....	20
3.5.1 <i>Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	20
3.5.2 <i>Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</i> .....	20
3.5.3 <i>Difratometria de raios X (DRX)</i> .....	21
3.5.4 <i>Avaliação de processo adsorptivo da amoxicilina</i> .....	21
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>22</b>
4.1 MATERIAL HDL-ÁCIDO GLUTÂMICO .....	22
4.2 OBTENÇÃO DO CQD POR MÉTODO HIDROTERMAL .....	23
4.3 MATERIAL HDL-CQD OBTIDO PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO.....	23
4.4 AVALIAÇÃO PRELIMINAR DO PROCESSO ADSORTIVO DA AMOXICILINA .....	26
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>28</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>29</b>
<b>APÊNDICE A – TRABALHO COMPLETO ACEITO NO CBQ.....</b>	<b>34</b>

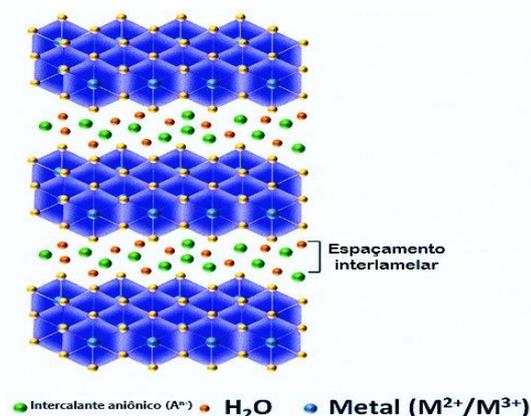
## 1 INTRODUÇÃO

O conceito de nanotecnologia está relacionado ao planejamento, elaboração e utilização de estruturas funcionais. Por isso, é papel da nanotecnologia modificar e melhorar propriedades químicas, físicas e/ou biológicas no desenvolvimento de materiais ou sistemas. De forma geral, o mecanismo de aperfeiçoamento consiste na inclusão de atributos estruturais que atingem comprimento intermediário entre átomos isolados e materiais a nível macroscópico, assumindo valores de 1 até 100 nanômetros. Ao longo da História, percebe-se que a contribuição da nanotecnologia é antiga. Por exemplo, esteve presente em períodos como: Idade da Pedra para pigmento das artes rupestres; os egípcios utilizaram para dar cor e consistência à cola, na Idade Média existiram substâncias coloidais metálicas para o artesanato, confecção de vidraria, incluindo vitrais da Igreja Católica (Kelsall, 2005).

Já na ideia de materiais híbridos, destaca-se o pigmento *Maya blue* (Straulino-Mainou *et al.*, 2021), encontrado nos artefatos da civilização maia, é um corante azul estável denominado índigo, adsorvido em nanoporos de paligorsquita, uma argila fibrosa (Hornyak *et al.*, 2008; Díaz Moreno *et al.*, 2020). Atualmente, considerando a classe de argilominerais, existe um grupo conquistando maior prioridade em relação às argilas e outros materiais em camadas, que são os hidróxidos duplo lamelares (HDLs), devido ao fato de possuírem alta densidade de carga por causa da proporção metálica. Estas nanopartículas inorgânicas sintéticas contêm camadas bidimensionais (Figura 1) e são similares à estrutura do mineral hidrotalcita, contendo a fórmula geral:  $[M^{2+}_{1-x} + M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} (A^n)_{x/n} \cdot mH_2O$ , sendo  $A^n$  o intercalante aniônico (Mochane *et al.*, 2020).

As camadas do HDL são carregadas positivamente devido ao desequilíbrio iônico provocado pelos cátions bivalente e trivalente, logo a atração eletrostática aniônica proporciona a eletroneutralidade na região intermediária do material. Além disso, o grupo aniônico, em conjunto com moléculas de água, intercalam nas camadas, mediante ao mecanismo de troca iônica, gerando um campo intercalar irregularmente ordenado. No entanto, por causa da relativa fraqueza da ligação, os ânions interlamelares são facilmente trocados por moléculas de interesse, tanto de natureza orgânica quanto inorgânica, apresentando assim versatilidade de composição (Vy *et al.*, 2023).

Figura 1 – Representação geral da estrutura dos HDLs

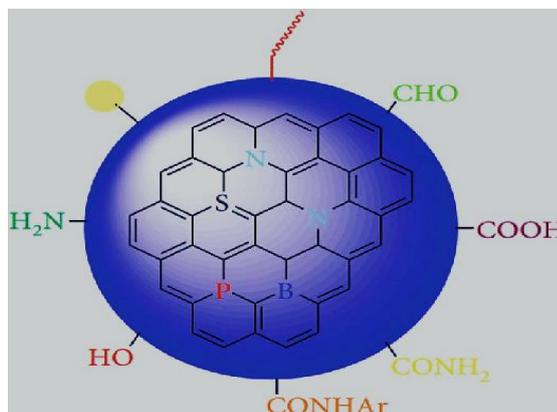


Fonte: Adaptada de Razzaq *et al.*, 2020

Este sólido inorgânico possibilita a fácil e diversificada obtenção com baixo custo em laboratório, sendo os métodos de síntese mais comuns são os de coprecipitação (Benhiti *et al.*, 2020), troca-iônica (Wang *et al.*, 2021), hidrólise induzida (Naseem *et al.*, 2019) e hidrotermal (Liu *et al.*, 2021). O método de coprecipitação adquiriu popularidade pela facilidade de síntese e fundamenta-se no gotejamento da solução envolvendo os íons metálicos, mantendo o pH constante e o meio alcalino para promover a eficaz precipitação (Rossi *et al.*, 2020).

Os pontos quânticos de carbono constituem uma classe de nanomateriais de carbono com tamanho ultrafinos, geralmente menor que 10 nanômetros. São classificados como zero-dimensionais pelo fato de estarem delimitados em três dimensões (x, y e z) na escala nanométrica (Hornyak *et al.*, 2008). Além disso, exibem morfologia esférica e distribuição homogênea, referente ao tamanho de partículas. Em sua composição, há predominantemente átomos de carbono grafítico com hibridização sp<sub>2</sub> e carbono do tipo diamante contendo hibridização sp<sub>3</sub> (Ye *et al.*, 2022).

Figura 2 – Representação estrutural genérica do CQD



Fonte: Kumar *et al.*, 2022

Ademais, é possível observar a existência de oxigênio (Figura 2) por meio de grupos funcionais como a carbonila e carboxila, concedendo solubilidade em água e biocompatibilidade. Analisando suas propriedades físico-químicas, a fluorescência recebeu maior visibilidade (Shafique *et al.*, 2022; Zhang *et al.*, 2019). Este evento é justificado pelo processo de dopagem, que consiste na incorporação de átomo de nitrogênio, derivado de substâncias como ureia e N-N' dimetilformamida, na estrutura do material, assim aumentando a intensidade e estabilidade fluorescente. Além disso, as vantagens de utilização são: permite diversas modificações químicas e apresenta pouca toxicidade ambiental (Lai *et al.*, 2020; Alizadeh, Hasanzadeh, 2018).

Tendo em vista que o CQD contém método de síntese diversificado e simples, ele compreende duas abordagens de síntese: *top-down* e *bottom-up*. A estratégia *top-down* envolve a fragmentação de estruturas de carbono com dimensão macroscópica, como os nanotubos de carbono e óxido de grafeno, em nanopartículas de carbono. Já o processo *bottom-up* consiste na conversão de partículas atômicas ou moleculares em nanoestrutura. Este processo possui como vantagens: baixo custo, um significativo aumento de rendimento e a oportunidade de inserir heteroátomos. O tratamento mais comum e eficaz é o solvotermal, que corresponde à exposição de precursores em solvente orgânico, sob temperatura e pressão elevadas, ocasionando carbonização e polimerização (John *et al.*, 2021).

Considerando individualmente a aplicabilidade destes materiais, os HDLs podem ser aplicados para fotocatalise (Gao *et al.*, 2016), supercapacitores (Poudel; Kim, 2022), remoção de poluentes por adsorção (Gorbacheva *et al.*, 2021), liberação controlada de fármaco (Silva *et al.*, 2023). Enquanto, o CQD pode ser empregado em monitoramento ambiental (Kaur *et al.*, 2022), terapia fotodinâmica (Jovanović *et al.*, 2023), supercapacitores (Permatasari *et al.*, 2021), bioimagem (Al-Hetty *et al.*, 2023). A literatura exhibe que a união dos nanocompósitos é favorável para detectar falsificação de documentos (Wang *et al.*, 2022), aperfeiçoamento de eletrodos para supercapacitores (Qu *et al.*, 2022), identificação de impressões digitais (Li *et al.*, 2023), carregamento de fármaco (Molaei, 2023). Com isso, a nanoplataforma híbrida alcançada pode desempenhar um papel promissor nessas áreas.

Sendo assim, para este trabalho, o ácido cítrico foi a fonte de carbono e o nitrogênio originou-se da ureia. Posteriormente, realizou-se o procedimento de coprecipitação para associar o nanocarbono nas lamelas do HDL. Dentre as técnicas de caracterização, a espectrofotometria UV-Vis possibilitou, baseada na lei de Beer, saber a concentração do CQD e em seguida, relacionar com a massa incorporada no HDL. A técnica de FTIR informa a

interação das ligações covalentes presentes na amostra por meio da radiação eletromagnética na região do infravermelho, possibilitando a identificação e elucidação estrutural. O DRX calcula a cristalinidade com base no ângulo de difração e cada pico presente no difratograma equivale a um plano distante no sólido. A análise de DSC permite conhecer o comportamento térmico do material mediante a modificação controlada de entalpia do sistema.

Inicialmente, o nanocompósito híbrido foi testado para sistema de liberação controlada de amoxicilina. Esse antibiótico semissintético atua na profilaxia de inúmeras infecções bacterianas humanas, como herpes simples, febre reumática, doença meningocócica, também é recomendado no período perioperatório. Além disso, é aplicado na prevenção antimicrobiana no setor veterinário e agrícola (Hrioua *et al.*, 2021). Em contrapartida, alguns estudos exibem a preocupante situação na administração desse medicamento, indicando o consumo em casos clínicos bastante específicos e ainda considerando fatores como: a toxicidade e a resistência bacteriana, tanto em nível individual quanto comunitária. (Enzler *et al.*, 2011)

De acordo com a ANVISA, órgão regulamentador, a amoxicilina pertence ao grupo dos beta-lactâmicos, especificamente das penicilinas, tendo como destaque no processo de síntese, a partir de penicilinas naturais, a adição extra do grupo amino na cadeira lateral e caracteriza-se pela presença do radical hidroxil no anel benzênico da sua estrutura, sendo sua fórmula estrutural é  $C_{16}H_{19}N_3O_5S$  (Sopaj *et al.*, 2015). Dentre suas propriedades químicas, a presença de grupos funcionais como,  $-NH_2$ ,  $-COOH$  e  $-OH$ , explica o comportamento anfótero da substância.

Neste contexto, deseja-se desenvolver uma nova nanoplataforma híbrida à base de HDL-CQD, que possa ser promissor como um sistema carreador do fármaco por meio do processo de adsorção do fármaco do tipo antibiótico amoxicilina.

## 2 OBJETIVOS

### *2.1 Objetivo geral*

- Desenvolver um material híbrido nanoestruturado a base de pontos quânticos de carbono e hidróxido duplo lamelar.

### *2.2. Objetivos específicos*

- Obter CQD pelo método solvotermal, tendo ácido cítrico e ureia como precursores;
  - Sintetizar o HDL a partir do método de co-precipitação;
  - Sintetizar a nanoplataforma híbrida HDL-CQD por meio do método de co-precipitação em presença do CQD previamente formado;
  - Caracterizar as diversas etapas do processo de obtenção do nanocompósito por meio de instrumentação analítica e físico-química adequada;
  - Aumentar os conhecimentos na preparação de novas nanoestruturas híbridas promissoras para atuar como um sistema nanocarreador do fármaco amoxicilina.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Preparação do HDL

Para a preparação do HDL, pesaram-se 1,20 g de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  e 2,00 g de  $AlCl_3 \cdot 9H_2O$  em 100 mL de água destilada. Foi desenvolvido um sistema em que um funil de decantação armazena a mistura de sais, é adicionado em torno de 100 mL de água deionizada ao balão localizado embaixo, com correção do pH entre 9-10 através da adição de uma solução de NaOH 0,1 mol/L. Todo o sistema é purgado com gás nitrogênio para evitar uma possível interferência de ânions carbonato. O sistema resultante é submetido ao agitador magnético e mantido por até 24 horas. Após este tempo, o material sólido é isolado por centrifugação, lavado abundantemente com água destilada e seco em estufa a 60 °C por uma noite.

Figura 3- Síntese do HDL



Fonte: própria

#### 3.2 Intercalação de ácido glutâmico em HDL

Como uma alternativa na preparação de pontos quântico de carbono (CQD) em HDL, foi empregada uma estratégia de intercalação do aminoácido ácido glutâmico no sólido lamelar. A síntese ocorreu de forma análoga ao HDL puro indicado na seção 4.1, só que neste caso 1g de ácido glutâmico foi solubilizado em 100 mL de água deionizada e neste, foi adicionada as

misturas dos sais. Todo o sistema foi mantido com controle de pH e purga de gás nitrogênio durante toda a síntese. O material resultante foi isolado, lavado e seco de modo similar ao reportado na seção 3.1.

### *3.3 Obtenção do CQD puro*

A síntese foi efetuada de acordo com a metodologia descrita por Qu *et al.*, (2016), que tem como base o tratamento solvotérmico do ácido cítrico e da ureia. Então, primeiramente 1g de ácido cítrico e 2g de ureia foram solubilizados em 10 mL de dimetilformamida, a solução foi submetida em banho ultrassônico. A solução foi transferida para uma autoclave de aço inoxidável revestido de teflon com capacidade de 15 mL e aquecida a 160°C durante 6h. Após o tempo de reação, a autoclave foi retirada da estufa, onde resfriou espontaneamente até alcançar a temperatura ambiente, e ao seu conteúdo foi adicionado 20 mL de uma solução de hidróxido de sódio 50 g.L<sup>-1</sup>. A mistura foi agitada durante 1 min e depois centrifugada a 15000 rpm por 30 min. O sobrenadante foi descartado e o sólido resultante foi lavado com água destilada e centrifugado duas vezes nas condições citadas anteriormente, a fim de remover possíveis sais e álcali residual. Por fim, o sólido resultante das lavagens foi disperso em um pequeno volume de água destilada, congelado e liofilizado por um período de 72h a 35°C. O material resultante da liofilização foi mantido em dessecador até posterior utilização.

### *3.4 Síntese do material HDL-CQD pelo método de co-precipitação*

Com o HDL preparado na etapa anterior (3.1), foi montado o sistema com o balão contendo o agitador magnético e solução de CQD sintetizado previamente (50mg) com 100 ml de água deionizada, pHmetro, funil de decantação contendo a mistura de sais Mg<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup>, bureta contendo NaOH 0,1 mol/L para controle do pH entre 9-10 durante todo o processo de síntese. Depois de todo o gotejamento da solução salina, a suspensão foi mantida sob agitação e envelhecimento por 24 horas para o crescimento dos cristais de HDL (Figura 4a). Em seguida, foi realizada a centrifugação a 14000 rpm por 10 min e feita a lavagem 3 vezes com água decarbonatada, para retirada do excesso de álcali. A Figura 4b mostra o material híbrido seco em estufa a 60 ° C após o processo de lavagem, apresentando uma coloração roxa típica dos pontos quânticos de carbono.

Figura 4 – (a) Síntese do material HDL-CQD; e (b) material HDL-CQD após o processo de secagem



Fonte: Própria

### *3.5 Caracterização dos sistemas híbridos sintetizados*

Foram realizadas as caracterizações por meio das técnicas de Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise térmica (DSC), Difractometria de raios X (DRX), espectrofotometria UV-Visível (UV-Vis).

#### *3.5.1 Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)*

As amostras foram entregues para o Laboratório da Central Analítica de Química (UFMA). O equipamento de marca Shimadzu e modelo IR-Prestige-21. Foi utilizado KBr para confecção de pastilha e os parâmetros utilizados foram: resolução equivalente a  $4\text{ cm}^{-1}$ , número de scans igual a 40, faixa de varredura de  $400$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Considerou-se o sinal proveniente do KBr puro como branco.

#### *3.5.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)*

As amostras foram analisadas no Laboratório da Central Analítica de Química (UFMA). O equipamento de marca Shimadzu e modelo DSC – 60H. A amostras foram depositadas em cadinho de alumínio, sob as seguintes condições de análise: razão de aquecimento igual a

10°C.min<sup>-1</sup>, intervalo de temperatura de 30 °C a 500 °C, atmosfera de nitrogênio com o fluxo de 100 mL/min.

### 3.5.3 Difractometria de raios X (DRX)

Os padrões de difração de raios-X das amostras foram obtidos por meio de um difratômetro Bruker modelo D8-ADVANCE, contendo uma fonte de cobre (radiação CuK $\alpha$ , sendo  $\lambda = 0.15418$  nm), sob os seguintes parâmetros: voltagem 40 kV e corrente 35 mA, com ângulos  $2\theta$  variando de 2 a 70°. As análises foram efetuadas por passos de 0,02° com um tempo de aquisição de 1,5s por passo. Para conhecer a distância interlamelar do sólido inorgânico, foi empregada a equação de Bragg (eq. 1), conforme descrita a seguir:

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

Onde:  $n$  é um número inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X,  $d$  é a distância entre os planos da rede cristalina e,  $\theta$  é o ângulo entre os raios incidentes e os planos de espalhamento.

### 3.5.4 Avaliação de processo adsorptivo da amoxicilina

A metodologia do agrupamento do material híbrido com fármaco foi baseada em Rebitski *et al.* 2019. Com o HDL-CQD anteriormente sintetizado, preparou-se, em triplicata, uma solução de 50 ml de água deionizada contendo 0,2 g de amoxicilina em pH = 9 e em seguida, foram adicionados 0,2 g do HDL-CQD (proporção 1:1), o sistema foi submetido ao agitador magnético e coberto por papel alumínio por aproximadamente 20 horas. Posteriormente, filtrou-se o sobrenadante e foi realizada a leitura pelo espectrofotômetro UV-Vis.

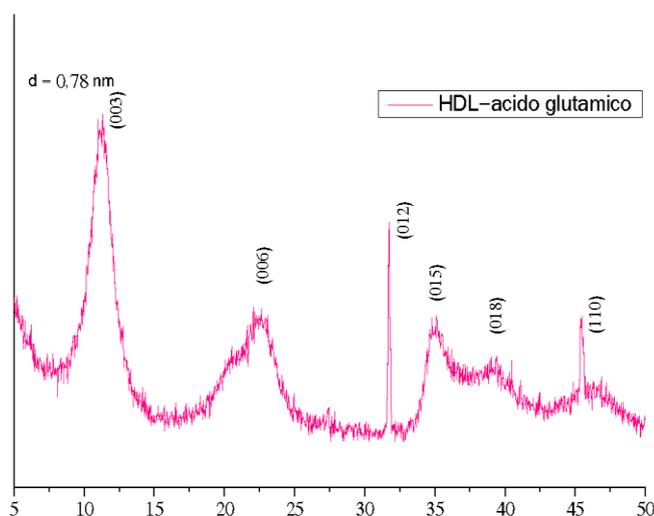
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Material HDL-ácido glutâmico

Por meio da técnica de difração de raios X é possível identificar se uma determinada espécie está localizada entre as lamelas de um sólido lamelar, como o HDL. Em uma primeira estratégia para a obtenção do material HDL-CQD, foi empregada uma possível intercalação do ácido glutâmico em HDL pelo método de co-precipitação. A estratégia aqui, seria que uma vez intercalado o ácido glutâmico, este material pudesse ser calcinado, obtendo-se assim, pontos quânticos em HDL derivados de ácido glutâmico. A Figura 5 é apresentado o difratograma de raios X para o material HDL-ácido glutâmico. Como pode ser observado, distância interlamelar utilizando como referência reflexão (003) e calculada através da equação de Bragg é de 0,78 nm, a qual corresponde com o raio iônico de ânions cloreto, proveniente da mistura de sais empregada na síntese do HDL. Deste modo, constata-se que do HDL original, indicando que o ácido glutâmico não pode aceder à região interlamelar do sólido inorgânico nas condições de síntese empregadas.

Por esse motivo, empregou-se outras estratégias de síntese na obtenção do material HDL-CQD.

Figura 5 – DRX do HDL-ácido glutâmico

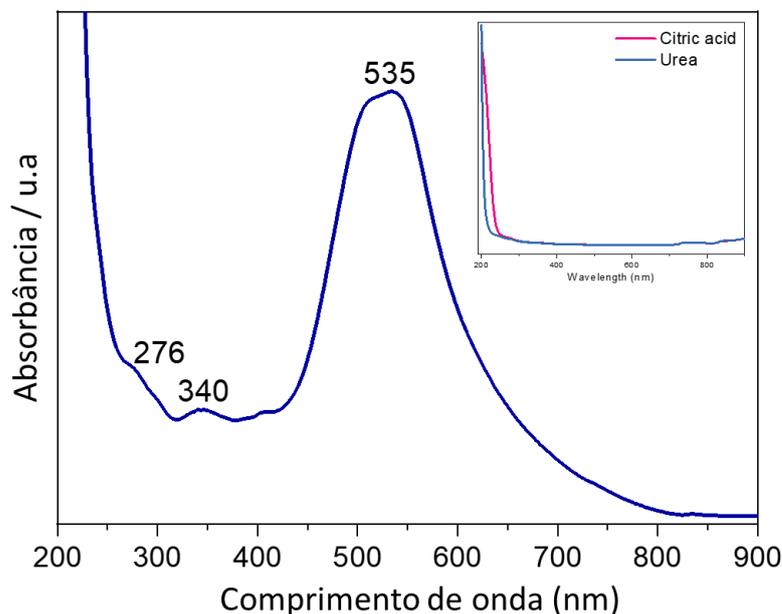


Fonte: Própria

#### 4.2 Obtenção do CQD por método hidrotermal

Uma vez que o sistema HDL-aminoácido (HDL-ácido glutâmico), o qual seria empregado como percussor do HDL-CQD via tratamento térmico não foi bem-sucedido, outra estratégia utilizada foi a preparação prévia do CQD através de um método hidrotérmico usando ácido cítrico e ureia, como relatado na parte experimental. De acordo com a espectrometria de UV-Vis, foi possível corroborar a formação dos pontos quânticos de carbono, onde é observado que os espectros de absorção dos materiais de partida (Figura 6), ou seja, ácido cítrico e ureia não revelaram nenhuma absorção óbvia na faixa analisada. No entanto, o espectro de absorção UV-Vis do CQD exibe um ombro em torno de 276 nm correspondente à transição  $\pi-\pi^*$  da ligação C=C nos domínios aromáticos do núcleo CQD, além das bandas em 340 e 535 nm que são atribuídas à transição  $n-\pi^*$  das ligações C=C de diferentes grupos funcionais contendo oxigênio de superfície na casca de CQD (Cutrim *et al.*, 2021).

Figura 6 – Espectro de absorção UV-Vis do CQD preparado por via hidrotermal. O insert se refere aos espectros UV-Vis dos materiais de partida empregados na síntese do CQD.



Fonte: Cutrim *et al.*, 2021

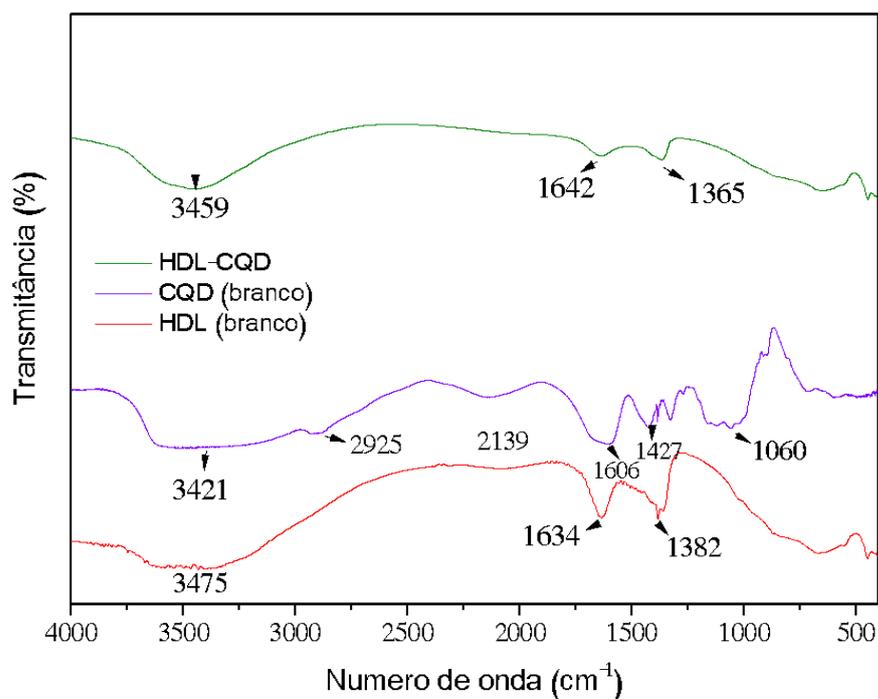
#### 4.3 Material HDL-CQD obtido pelo método de co-precipitação

Visto que o CQD foi obtido com sucesso, uma estratégia empregada para a obtenção do HDL-CQD foi preparar o HDL na presença do CQD empregando o método de co-precipitação

como relatado na seção experimental. Por meio da leitura espectrofotométrica da água de lavagem proveniente do processo de síntese do HDL-CQD, foi possível estimar a porcentagem de CQD adsorvido durante a síntese. Para isso, foi utilizado o comprimento de onda de 531 nm, correspondente ao CQD. A determinação da porcentagem de CQD foi baseada na curva de calibração apresentada em (Teixeira, 2022), no qual pode-se inferir que 98,6% do CQD empregado na síntese foi incorporado ao HDL.

Para analisar alguma possível interação entre o CQD e HDL realizou-se medidas de FTIR, os quais são mostrados na Figura 7. Nota-se que os espectros relacionados à nanoestrutura híbrida (HDL-CQD) se revelam semelhantes ao HDL puro. No entanto, ainda que não é possível observar com clareza a presença de grupos relacionados ao CQD, é evidenciado que a banda correspondente ao estiramento de grupos O-H, na região  $3400\text{ cm}^{-1}$ , no HDL inicial, é deslocado para menores valores de número de onda no material HDL-CQD indicando este grupo pode estar envolvido em ligações com o CQD. Por fim, a coincidente banda presente no HDL de partida e no material HDL-CQD em  $1360\text{ cm}^{-1}$ , refere-se à presença do ânion  $\text{CO}_3^{2-}$ , um contaminante comum de HDL.

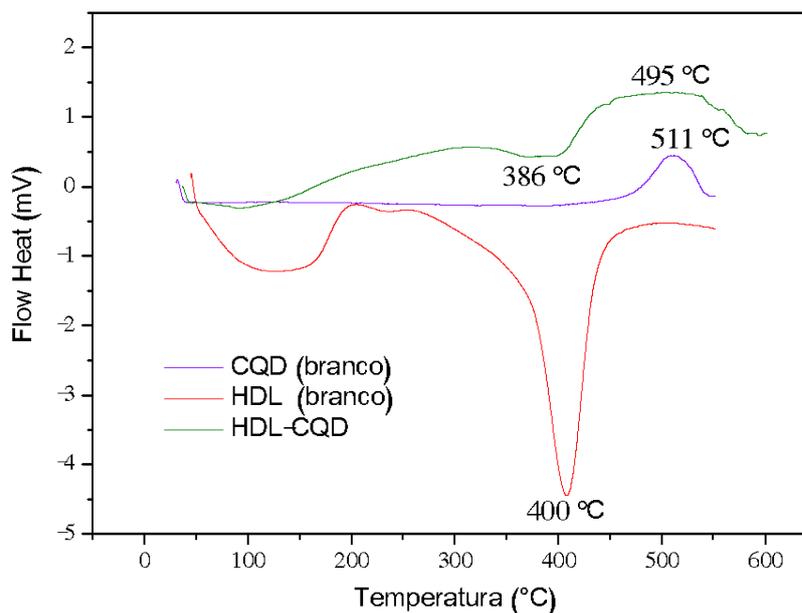
Figura 7 – FTIR dos materiais HDL, CQD e HDL-CQD



Fonte: Própria

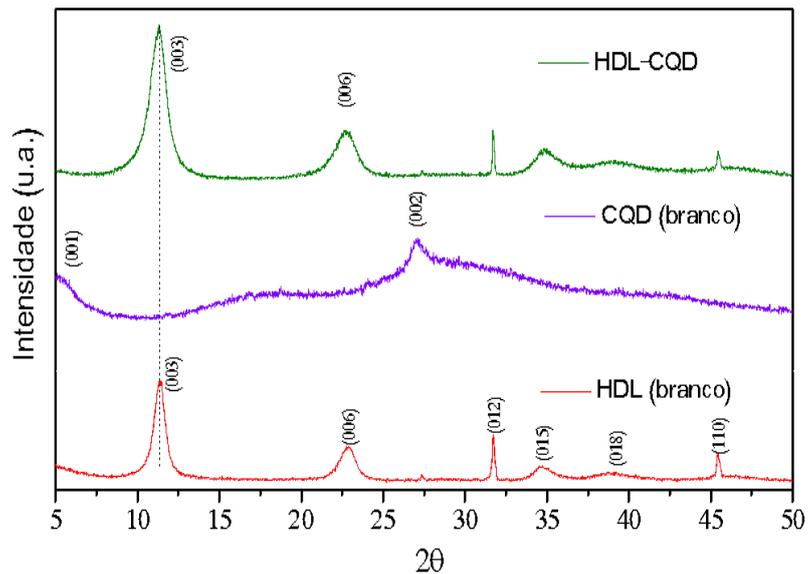
Este material também foi analisado quanto ao seu comportamento térmico por meio da técnica de DSC (Figura 8), no qual podemos observar que até 150° C, todos os materiais apresentam um evento endotérmico relacionado a perda de moléculas de água adsorvida. No entanto, no caso do HDL, observa-se um evento de grande intensidade centrado em 400° C o qual corresponde a liberação de ânions clorato e carbonato localizados na região interlamelar; enquanto no caso do CQD é observado um evento exotérmico centrado em torno de 511° C, o qual é atribuído à remoção de grupos funcionais como hidroxila, carbonila, carboxilato e amina da superfície do CQD (Cutrim *et al.*, 2021). Importante ressaltar que o material HDL-CQD apresenta ambos os eventos relacionados aos materiais puros: um evento em 400° C e 495° C, de natureza endotérmica e exotérmica, respectivamente. Esses resultados indicam que o material HDL-CQD é estabilizado por uma mistura física bastante compatível no qual pode interagir por ligações fracas como indicado pelas análises de FTIR.

Figura 8 – Análise térmica DSC dos materiais HDL, CQD e HDL-CQD. Medidas realizadas em atmosfera de nitrogênio.



Fonte: Própria

Figura 9 – DRX dos materiais HDL, CQD e HDL-CQD



Fonte: Própria

Por meio do difratograma (Figura 9), pode-se observar grande parte das reflexões características do HDL permanecem nos seguintes planos: (003), (006), (012), (015), (018) (110), em harmonia com a ficha do banco de dados JCPDS 35-395. Por outro lado, o DRX do material CQD apresenta dois planos de reflexão em torno de  $27,0^\circ$  e  $42,4^\circ$  correspondentes aos planos (002) e (100) da estrutura gráfica, respectivamente (Cutrim *et al.*, 2021). Já para o material HDL-CQD observa-se que o mesmo apresenta um padrão de difração são bem semelhantes ao do HDL puro, permitindo compreender que não ocorre uma desorganização da estrutura do HDL de partida. Ainda que cerca de 98% do CQD foi adsorvido no HDL, devido à escala nanométrica e baixa quantidade de massa de CQD com relação a massa total de material, não foi possível visualizar características relacionadas à estrutura carbonácea.

#### 4.4 Avaliação preliminar do processo adsorativo da amoxicilina

Uma vez formado material HDL-CQD, este foi avaliado como um suporte adsorvente para o fármaco amoxicilina em pH 9, conforme Rebitski *et al.* 2019. A partir dos dados de uma curva de calibração construída previamente ( $R^2= 0,92105$ ), obteve-se a seguinte equação da reta  $y = 0,01469x + 0,019205$ , aplicando-se as absorbâncias (Tabela 1):

Tabela 1- Absorbâncias obtidas em triplicata por UV-Vis

Triplicatas	Absorbância
A1	1,029
A2	0,936
A3	0,927

Fonte: Própria

Por meio expressão baseada na Lei de Lambert-Beer, pode-se obter a concentração do fármaco não-adsorvido, e conseqüente, foi possível determinar a massa de cada análise, conforme a tabela 2:

Tabela 2- Cálculo de massa de amoxicilina encontrada no sobrenadante

Triplicatas	Massa (mg)
A1	3,437
A2	3,120
A3	3,090

Fonte: Própria

Percebe-se o material HDL-CQD apresentou capacidade de adsorção da amoxicilina, aproximadamente 98%, uma vez que a massa do fármaco no sobrenadante foi diminuída com relação a massa inicial empregada no estudo (200 mg). Ainda que este resultado é bastante preliminar e requer mais estudos, ele demonstra que o material HDL-CQD pode ser empregado como adsorvente de fármacos, o qual pode ser promissor como nanoplateformas na liberação de espécies ativas para aplicação na área biomédica e/ou farmacêutica.

## 5 CONCLUSÕES

Os resultados mencionados apontam o sucesso na realização da síntese do HDL, constatando a real possibilidade da obtenção deste material de maneira simples e de baixo valor aquisitivo. Além disso, o HDL exibiu elevada pureza, ao comparar com os dados obtidos da análise de FTIR com a literatura. Ademais, considerando que o fenômeno da difração dos raios X em uma estrutura cristalina é explicado pela similaridade do comprimento de onda dos raios X com o espaço interatômico de materiais cristalinos, observou-se a contínua aparição das reflexões dos planos de átomos inerentes ao HDL puro, indicando estável arranjo estrutural desse sólido inorgânico.

A premissa da nanotecnologia consiste na manipulação e incorporação de propriedades físico-químicas. Nesse sentido, sabendo que a intercalação do CQD foi bastante satisfatória, apresentando o percentual de 98,6% da massa inicial. Dessa forma, a união desses materiais proporcionou o aperfeiçoamento do comportamento térmico interligado à decomposição de diversos tipos grupos funcionais, em relação ao HDL, do íon clorato e carbonato, já referente ao CQD, da hidroxila, carbonila, carboxilato e amina.

O ensaio prévio da interação adsortiva da nanoplataforma com o antibiótico demonstrou resultado encorajador por exibir, em torno de 98% da amoxicilina na superfície do HDL-CQD. Embora surja a necessidade de mais testes para comprovar sua eficiência, denota-se que o HDL-CQD é uma alternativa bem sucedida para a aplicabilidade no setor farmacêutico e biomédico.

## REFERÊNCIAS

**Agência Nacional de Vigilância Sanitária - Anvisa.** Disponível em: <[https://www.anvisa.gov.br/servicos/controle/rede\\_rm/cursos/rm\\_controle/opas\\_web/modulo1/conceitos.htm](https://www.anvisa.gov.br/servicos/controle/rede_rm/cursos/rm_controle/opas_web/modulo1/conceitos.htm)>.

AL-HETTY, H. R. A. K. *et al.* Engineering and surface modification of carbon quantum dots for cancer bioimaging. **Inorganic chemistry communications**, v. 149, n. 110433, p. 110433, 2023.

ALIZADEH, S.; HASANZADEH, M. **A novel electrochemical sensor based on LDH / CQD @ Carbon paste electrode for voltammetric determination of metronidazole in real Samples.** Disponível em: <<https://www.ijser.org/researchpaper/A-novel-electrochemical-sensor-based-on-LDH-CQD-Carbon-paste-electrode-for-voltammetric-determination-of-metronidazole-in-real-Samples.pdf>>.

BENHITI, R. *et al.* Synthesis, characterization, and comparative study of MgAl-LDHs prepared by standard coprecipitation and urea hydrolysis methods for phosphate removal. **Environmental science and pollution research international**, v. 27, n. 36, p. 45767–45774, 2020.

CUTRIM, E. S. M. *et al.* Preparation, characterization and in vitro anticancer performance of nanoconjugate based on carbon quantum dots and 5-Fluorouracil. **Materials science & engineering. C, Materials for biological applications**, v. 120, n. 111781, p. 111781, 2021.

DÍAZ MORENO, C. A. *et al.* Structural, magnetic and second harmonic generation properties in Mayan blue indigo nanostructured pigment. **Journal of magnetism and magnetic materials**, v. 499, n. 166052, p. 166052, 2020.

ENZLER, M. J.; BERBARI, E.; OSMON, D. R. Antimicrobial prophylaxis in adults. **Mayo Clinic proceedings. Mayo Clinic**, v. 86, n. 7, p. 686–701, 2011.

GAO, N. *et al.* Enhanced photocatalytic activity of a double conductive C/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite photocatalyst based on biomass. **Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland: 1996)**, v. 304, p. 351–361, 2016.

GORBACHEVA, T. T.; MAYOROV, D. V.; FOKINA, N. V. Layered double mg–Al hydroxides to dephosphate municipal effluents. **Inorganic Materials Applied Research**, v. 12, n. 5, p. 1257–1264, 2021.

HORNYAK, G. L. *et al.* **Introduction to Nanoscience**. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 2008.

HRIOUA, A. *et al.* Recent advances in electrochemical sensors for amoxicillin detection in biological and environmental samples. **Bioelectrochemistry (Amsterdam, Netherlands)**, v. 137, n. 107687, p. 107687, 2021.

JOHN, V. L.; NAIR, Y.; VINOD, T. P. Doping and surface modification of carbon quantum dots for enhanced functionalities and related applications. **Particle & particle systems characterization: measurement and description of particle properties and behavior in powders and other disperse systems**, v. 38, n. 11, p. 2100170, 2021.

JOVANOVIĆ, S. *et al.* Lights and dots toward therapy-carbon-based quantum dots as new agents for photodynamic therapy. **Pharmaceutics**, v. 15, n. 4, 2023.

KAUR, A. *et al.* Nanocomposites of carbon quantum dots and graphene quantum dots: Environmental applications as sensors. **Chemosensors (Basel, Switzerland)**, v. 10, n. 9, p. 367, 2022.

KELSALL, R. **Nanoscale Science and Technology**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2005.

LAI, X. *et al.* Hydrothermal synthesis and characterization of nitrogen-doped fluorescent carbon quantum dots from citric acid and urea. **Ferroelectrics**, v. 566, n. 1, p. 116–123, 2020.

LI, D.-W. *et al.* Nanocomposites of nitrogen-doped carbon dots/hydrotalcite with enhanced solid-state fluorescence for the recognition of latent fingerprints. **Analytical methods: advancing methods and applications**, v. 15, n. 10, p. 1297–1305, 2023.

LIU, T. *et al.* Synthesis of NiFeAl LDHs from electroplating sludge and Their excellent supercapacitor performance. **Journal of hazardous materials**, v. 404, n. Pt B, p. 124113, 2021.

MOCHANE, M. J. *et al.* Morphology, thermal stability, and flammability properties of polymer-layered double hydroxide (LDH) nanocomposites: A review. **Crystals**, v. 10, n. 7, p. 612, 2020.

MOLAEI, M. J. Carbon quantum dots-based fluorescent layered double hydroxide for targeted drug delivery application. **Diamond and related materials**, n. 110135, p. 110135, 2023.

NASEEM, S. *et al.* Comparison of transition metal (Fe, Co, Ni, Cu, and Zn) containing tri-metal layered double hydroxides (LDHs) prepared by urea hydrolysis. **RSC advances**, v. 9, n. 6, p. 3030–3040, 2019.

PERMATASARI, F. A. *et al.* Carbon-based quantum dots for supercapacitors: Recent advances and future challenges. **Nanomaterials (Basel, Switzerland)**, v. 11, n. 1, p. 91, 2021.

POUDEL, M. B.; KIM, H. J. Confinement of Zn-Mg-Al-layered double hydroxide and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods on hollow porous carbon nanofibers: A free-standing electrode for solid-state symmetric supercapacitors. **Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland: 1996)**, v. 429, n. 132345, p. 132345, 2022.

QU, K. *et al.* Biomass-derived carbon dots regulating nickel cobalt layered double hydroxide from 2D nanosheets to 3D flower-like spheres as electrodes for enhanced asymmetric supercapacitors. **Journal of colloid and interface science**, v. 616, p. 584–594, 2022.

RAZZAQ, A. *et al.* Layered double hydroxide (LDH) based photocatalysts: An outstanding strategy for efficient photocatalytic CO<sub>2</sub> conversion. **Catalysts (Basel, Switzerland)**, v. 10, n. 10, p. 1185, 2020.

REBITSKI, E. P. *et al.* Bionanocomposites based on cationic and anionic layered clays as controlled release devices of amoxicillin. **Applied clay science**, v. 173, p. 35–45, 2019.

ROSSI, T. M.; CAMPOS, J. C.; SOUZA, M. M. V. M. Synthesis and characterization of hydrocalumite: Influence of aging conditions on the structure, textural properties, thermal stability, and basicity. **Clays and clay minerals**, 2020.

SHAFIQUE, M. *et al.* CQD/TiO<sub>2</sub> nanocomposite photocatalyst for efficient visible light-driven purification of wastewater containing methyl orange dye. **Materials chemistry and physics**, v. 278, n. 125583, p. 125583, 2022.

SILVA, E. H. C. *et al.* New insights about the intercalation of 5-Fluorouracil into 2D Mg–Al layered double hydroxide nanosheets: A theoretical and experimental investigation. **Journal of drug delivery science and technology**, v. 81, n. 104294, p. 104294, 2023.

SOPAJ, F. *et al.* Influence of the anode materials on the electrochemical oxidation efficiency. Application to oxidative degradation of the pharmaceutical amoxicillin. **Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland: 1996)**, v. 262, p. 286–294, 2015.

STRAULINO-MAINOU, L. *et al.* Maya blue used in wall paintings in Mexican colonial convents of the XVI century. **Coatings**, v. 11, n. 1, p. 88, 2021.

TEIXEIRA, E. N. DA S. **Estudo de nanoestruturas híbridas como sistemas avançados para o transporte e liberação de 5-fluorouracil na terapia contra o câncer**. Programa de Pós-Graduação em Química/CCET: Universidade Federal do Maranhão, 2022.

VY, N. T. T. *et al.* Drug-intercalated Zn–Al-layered double hydroxides as antibacterial and anti-inflammatory delivery systems for wound healing applications. **Journal of cluster science**, 2023.

WANG, X. *et al.* Carbon dot-layered double hydroxide nanocomposite with dual-mode emission for anti-fake application. **ChemistrySelect**, v. 7, n. 27, 2022.

WANG, Y.; SUN, J. Study on the preparation of Zn-Al-LDHs by different reaction methods with ion exchange resin. **ChemistrySelect**, v. 6, n. 17, p. 4143–4148, 2021.

YE, H. *et al.* A hydrothermal method to generate carbon quantum dots from waste bones and their detection of laundry powder. **Molecules (Basel, Switzerland)**, v. 27, n. 19, p. 6479, 2022.

ZHANG, Q. *et al.* The application of green-synthesis-derived carbon quantum dots to bioimaging and the analysis of mercury (II). **Journal of analytical methods in chemistry**, v. 2019, p. 8183134, 2019.

## APÊNDICE A – TRABALHO COMPLETO ACEITO NO CBQ

13/10/22, 13:41

OBTENÇÃO DE NANOPLATAFORMAS HÍBRIDAS A BASE DE HIDROXIDO DUPLO LAMELAR E PONTOS QUÂNTICOS DE CA...



Rio de  
Janeiro  
BRASIL



14-18  
NOVEMBRO



# OBTENÇÃO DE NANOPLATAFORMAS HÍBRIDAS A BASE DE HIDROXIDO DUPLO LAMELAR E PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO

## Autores

<sup>1</sup>Correa, F.G.; <sup>2</sup>Araujo, R.J.P.; <sup>3</sup>Cutrim, E.S.M.; <sup>4</sup>Teixeira, M.M.; <sup>5</sup>Campos, V.N.S.;

<sup>6</sup>Alcântara, A.C.S.

## Resumo

[https://www.abq.org.br/claq/trabalhos\\_aceitos\\_detalhes,908.html](https://www.abq.org.br/claq/trabalhos_aceitos_detalhes,908.html)

1/10

O progresso da nanotecnologia fundamenta-se na produção de materiais e no aperfeiçoamento de propriedades físico-químicas em escala manométrica, apresentando a possibilidade de favorecer diversos tipos de aplicações, como em processos adsorptivos, liberação controlada de fármacos, fotocatalise, dentre outros. Neste contexto, o presente trabalho consiste na elaboração de um nanocompósito a partir de hidróxidos duplo lamelares (HDL) Zn-Al e Pontos Quânticos de Carbono (CQD). Utilizando o método de co-precipitação, obteve-se êxito na síntese da nanoplateforma híbrida HDL-CQD. O material foi caracterizado através de análises estruturais por FTIR e DRX e seu comportamento térmico foi investigado através da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

## Palavras chaves

Pontos de carbono; Hidroxido duplo lamelar; Nanocompósito

## Introdução

A nanotecnologia pode desenvolver materiais nanométricos com propriedades físicas e químicas únicas. Essas novas propriedades surgem para desenvolver produtos com diferentes tipos de aplicações tecnológicas, sendo que uma área crescente para a aplicação de novas nanoestruturas é o campo farmacêutico por meio da formação de nanoplateformas promissoras como sistemas carreadores de fármacos. Assim, os materiais atuam de forma sinérgica com o componente ativo, contribuindo para o aumento da eficiência terapêutica associada ao fármaco de interesse, além de reduzir os efeitos colaterais gerados ao paciente. Um material que apresenta vantagens para a produção de nanoplateformas são os hidróxidos duplo lamelares (HDLs) que correspondem a uma classe de materiais inorgânicos com camada 2D aniônica. Eles são estruturalmente parecidos com o mineral hidrotalcita, dessa forma possuem a fórmula genérica:  $[M_{2+1-x} + M_{3+x}(\text{OH})_2]_x(\text{An}^-)_{x/n} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , sendo  $\text{An}^-$  representando o intercalante aniônico. A participação de ânions entre as lamelas proporciona a eletroneutralidade. Ademais, juntamente com moléculas de água, o grupo aniônico provoca o empilhamento de camadas de HDL com um campo irregularmente ordenado. Comparando com a estrutura da brucita  $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ , ambas contém ligações de hidrogênio para conectar suas lamelas, porém o HDL ainda possui também favoravelmente a força eletrostática. (Benício et al., 2015). O HDL tem a capacidade de

atuar como matriz hospedeira para substâncias pelo método de troca iônica. As vantagens desse sólido inorgânico estão na biocompatibilidade, biodegradabilidade e versatilidade na composição, permitindo a intercalação com diversos tipos de moléculas aniônicas (Zhigang Jia, 2021) (Rebitski et al. 2019). Além disso, possibilita a síntese em laboratório de maneira fácil, econômica, de baixo impacto ambiental e ainda com alta pureza. (Swain et al., 2017). Por outro lado, tem-se os pontos quânticos de carbono (CQD - sigla em inglês Carbon Quantum Dots) que representam uma classe de materiais de carbono em escala nanométrica. A presença de vários grupos funcionais possuindo o oxigênio em sua composição, como a carboxila, ocasiona a grande solubilidade em água e biocompatibilidade. Dentre suas singulares propriedades físico-químicas, a fluorescência tem atraído bastante atenção para aplicações distintas, como fotocatalise (Shafique et al., 2022) e bioimagem (Zhang et al., 2019). Seus benefícios na utilização consistem no baixo custo, método de síntese diversificado e simples, dispõem de inúmeras modificações químicas e passivação da superfície, aliado ao fato de ser ecologicamente correto. (Alizadeh and Hasanzadeh, 2018). Nesse contexto o presente trabalho tem como objetivo a síntese de uma plataforma híbrida a base de HDL-CQD.

## Material e métodos

A síntese dos Pontos Quânticos de Carbono (CQD) foi efetuada de acordo com a metodologia descrita por Qu et al., (2016), que tem como base o tratamento solvotérmico do ácido cítrico e da ureia. Primeiramente 1g de ácido cítrico e 2g de ureia foram solubilizados em 10 mL de dimetilformamida, em seguida, a solução foi submetida em banho ultrassônico. A solução foi transferida para uma autoclave de aço inoxidável revestido de teflon com capacidade de 15 mL e aquecida a 160°C durante 6h. Após o tempo de reação, a autoclave foi retirada da estufa, onde resfriou espontaneamente até alcançar a temperatura ambiente, e ao seu conteúdo foi adicionado 20mL de uma solução de hidróxido de sódio 50 g.L-1. A mistura foi agitada durante 1 min e depois centrifugada a 15000 RPM por 30 min. O sobrenadante foi descartado e o sólido resultante foi lavado com água destilada e centrifugado duas vezes nas condições citadas anteriormente, a fim de remover possíveis sais e álcali residual. Por fim, o sólido resultante das lavagens foi disperso em um pequeno volume de água destilada, congelado e liofilizado por um período de 72h a 35°C. O material resultante da liofilização foi mantido em dessecador até posterior utilização. Para a preparação do HDL (branco),

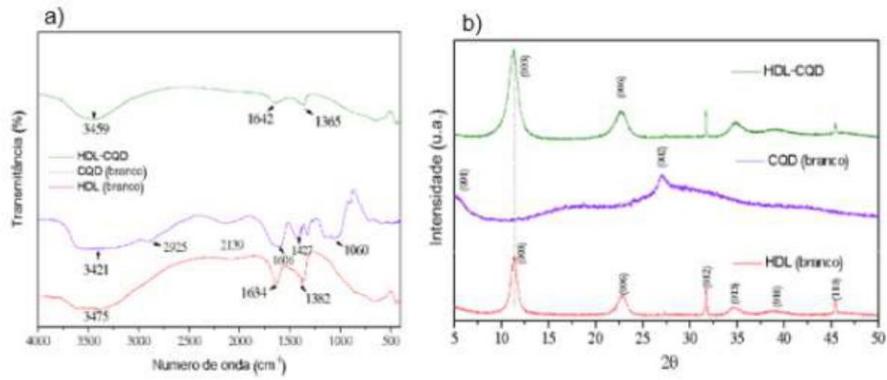
pesaram-se 1,20 g de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  e 2,00 g de  $AlCl_3 \cdot 9H_2O$ , que foram dissolvidos em 100 mL. A mistura de sais foi adicionada a um funil de decantação, encaixado em um balão de fundo redondo com três bocas, contendo 100 mL água deionizada. A mistura de sais foi gotejada lentamente no balão de fundo ao juntamente com hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol/L, de forma a manter o pH 9,5-10. Todo o sistema foi purgado com gás nitrogênio para evitar uma possível interferência de ânions carbonato. O sistema resultante é submetido ao agitador magnético e mantido por até 24 horas. Após este tempo, o material sólido centrifugado, lavado abundantemente com água destilada e seco em estufa a 60 °C por uma noite. Para a obtenção do material HDL-CQD, o procedimento supracitado foi repetido, onde a mistura de sais e NaOH foi gotejada lentamente sob uma solução de CQDs no balão de fundo redondo, em pH 9,5-10. O material obtido foi centrifugado, lavado e liofilizado. Foram realizadas as caracterizações por meio das técnicas de Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise térmica (DSC) e Difractometria de raios X (DRX).

## Resultado e discussão

Para os CQDs sintetizados, analisados por FTIR, foram observadas bandas características referentes aos estiramentos do grupo O-H, indicando que há inúmeras hidroxilas na superfície do material, estiramento da ligação C=C presentes em anéis aromáticos, e de grupos amino. Para analisar alguma possível interação entre o CQD e HDL realizou-se medidas de FTIR, os quais são mostrados na Figura 1a. Nota-se que os espectros relacionados à nanoestrutura híbrida (HDL-CQD) revelam-se semelhantes ao HDL puro. No entanto, ainda que não é possível observar com clareza a presença de grupos relacionados ao CQD, é evidenciado que a banda correspondente ao estiramento de grupos O-H no HDL inicial, é deslocado para menores valores de número de onda no material HDL-CQD indicando este grupo pode estar envolvido em ligações com o CQD. Por fim, a coincidente banda presente no HDL de partida e no material HDL-CQD em 1360  $cm^{-1}$ , refere-se à presença do ânion  $CO_3^{2-}$ , um contaminante comum de HDL. Por meio da leitura espectrofotométrica na região do UV-Vis da água de lavagem proveniente do processo de síntese do HDL-CQD, foi possível estimar a porcentagem de CQD adsorvido durante a síntese. Para isso, foi utilizado o comprimento de onda de 531 nm, correspondente ao CQD, no qual pode-se inferir que 98,6% do CQD empregado na síntese foi incorporado ao HDL. Por meio do difratograma (Figura 1b), pode-se observar

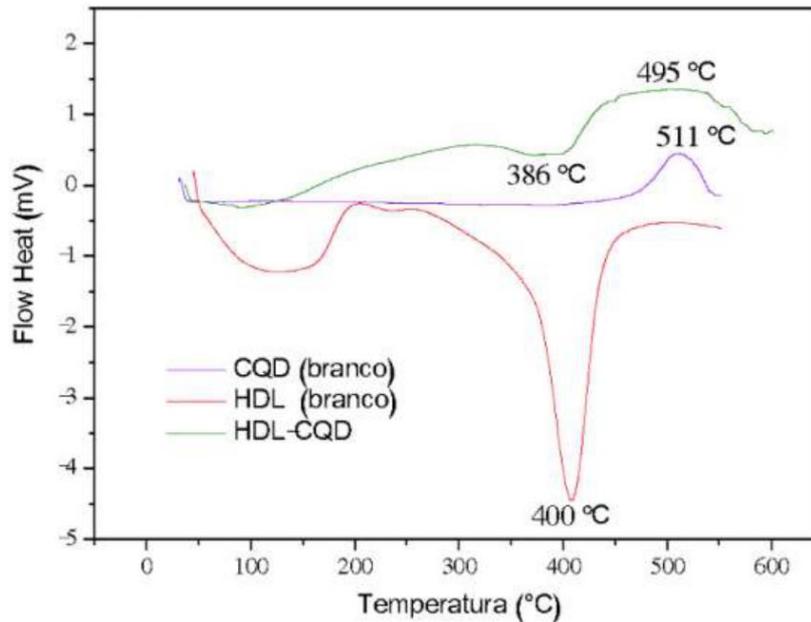
grande parte das reflexões características do HDL permanecem nos seguintes planos: (003), (006), (012), (015), (018) (110), em harmonia com a ficha do banco de dados JCPDS 35-395. Por outro lado, o DRX do material CQD apresenta dois planos de reflexão em torno de  $27,0^\circ$  e  $42,4^\circ$  correspondentes aos planos (002) e (100) da estrutura gráfica, respectivamente (Cutrim et al., 2021). Já para o material HDL-CQD observa-se que o mesmo apresenta um padrão de difração são bem semelhantes ao do HDL puro, permitindo compreender que não ocorre uma desorganização da estrutura do HDL de partida. Ainda que 98% do CQD foi adsorvido no HDL, devido à escala nanométrica e baixa quantidade de massa de CQD com relação a massa total de material, não foi possível visualizar características relacionadas à estrutura carbonácea. Este material também foi analisado quanto ao seu comportamento térmico por meio da técnica de DSC (Figura 2), no qual podemos observar que até  $150^\circ\text{C}$  todos os materiais apresentam um evento endotérmico relacionado à perda de moléculas de água adsorvidas. No entanto, no caso do HDL observa-se um evento de grande intensidade centrado em  $400^\circ\text{C}$  o qual corresponde a liberação de ânions clorato e carbonato localizados na região interlamelar; enquanto no caso do CQD é observado um evento exotérmico centrado em torno de  $511^\circ\text{C}$ , o qual é atribuído à remoção de grupos funcionais como hidroxila, carbonila, carboxilato e amina da superfície do CQD (Cutrim et al., 2021). Importante ressaltar que o material HDL-CQD apresenta ambos os eventos relacionados aos materiais puros: um evento em  $400^\circ\text{C}$  e  $495^\circ\text{C}$ , de natureza endotérmica e exotérmica, respectivamente. Esses resultados indicam que o material HDL-CQD é estabilizado por uma mistura física bastante compatível no qual pode interagir por ligações fracas como indicado pelas análises de FTIR.

Figura 1



a) FTIR dos materiais HDL, CQD e HDL-CQD; b) DRX dos materiais HDL, CQD e HDL-CQD.

Figura 2.



Análise térmica DSC dos materiais HDL, CQD e HDL- CQD. Medidas realizadas em atmosfera de nitrogênio

## Conclusões

Os resultados mencionados apontam o sucesso na realização da síntese do HDL, constatando a real possibilidade da obtenção deste material de maneira simples e de baixo valor aquisitivo. Além disso, o HDL exibiu elevada pureza, ao comparar com os dados obtidos da análise de FTIR com a literatura. Ademais, considerando que o fenômeno da difração dos raios X em uma estrutura cristalina é explicado pela similaridade do comprimento de onda dos raios X com o espaço interatômico de materiais cristalinos, observou-se a contínua aparição das reflexões dos planos de átomos inerentes ao HDL puro, indicando estável arranjo estrutural desse sólido inorgânico. A premissa da nanotecnologia consiste na manipulação e incorporação de propriedades físico-químicas. Nesse sentido, a intercalação do CQD foi bastante satisfatória, apresentando o percentual de 98,6% da massa inicial. Dessa forma, a união desses materiais proporcionou o aperfeiçoamento do comportamento térmico interligado

à decomposição de diversos tipos grupos funcionais, em relação ao HDL, do íon clorato e carbonato, já referente ao CQD, da hidroxila, carbonila, carboxilato e amina.

## Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da CAPES–Cód.fin.001,FAPEMA(POS-GRAD- 02553/21),CNPq(401840/2021- 2,425730/2018-2,315109/2021-1);CENTRAL ANALITICA DE QUÍMICA/UFMA. ARAUJO,RGP AGRADECE A FAPEMA PELA BOLSA CONCEDIDA.

## Referências

- ALIZADEH, Sakineh; HASANZADEH, Mahsa. A novel electrochemical sensor based on LDH / CQD @ Carbon paste electrode for voltammetric determination of metronidazole in real Samples. 2018. International Journal of Scientific and Engineering Research. 9.
- BENÍCIO, Luíz Paulo Figueredo et al. Layered Double Hydroxides: Nanomaterials For Applications In Agriculture. Revista Brasileira de Ciência do Solo [online]. 2015, v. 39, n. 1 [Accessed 2 September 2022], pp. 1-13. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/01000683rbc2015081>>. ISSN 1806-9657.
- CUTRIM, E.S.M.; VALE A.A.M.; MANZANI, D.; BARUD, H.S.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; SANTOS, A.P.S.A.; ALC NTARA A.C.S. Preparation, characterization and in vitro anticancer performance of nanoconjugate based on carbon quantum dots and 5-Fluorouracil. Mater. Sci. Eng. C 120 (2021) 111781 <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125583>.
- JIA, Zhigang et al. Synthesis of carbon dots-assisted MgAl-LDH hollow microspheres with hierarchical structure for the effective removal of Congo red from wastewater. In: E3S Web of Conferences. EDP Sciences, 2021. p. 02003.
- QU, Songnan et al. Toward efficient orange emissive carbon nanodots through conjugated sp<sup>2</sup>-domain controlling and surface charges engineering. Advanced materials, v. 28, n. 18, p. 3516-3521, 2016.
- REBITSKI, Ediana P.; SOUZA, Gabriel P.; SANTANA, Sirlane A. A.; PERGHER, Sibebe B.C; ALC NTARA, Ana C. S. (2019). Bionanocomposites based on cationic and anionic layered clays as controlled release devices of amoxicillin. Applied Clay Science. 173. 35-45. DOI: 10.1016/j.clay.2019.02.024.
- SHAFIQUE, Muhammad; MAHR, Muhammad Shabir; YASEEN, Muhammad, BHATTI,

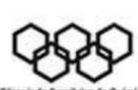
Haq Nawaz. CQD/TiO<sub>2</sub> nanocomposite photocatalyst for efficient visible light-driven purification of wastewater containing methyl orange dye. *Materials Chemistry and Physics*, Volume 278, 2022, 125583, ISSN 0254-0584,

SWAIN, Sarat K. et al. Delamination of Mg-Al layered double hydroxide on starch: change in structural and thermal properties. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 57, n. 15, p. 1585-1591, 2018.

ZHANG, Q. et al., 2019. The Application of Green-Synthesis-Derived Carbon Quantum Dots to Bioimaging and the Analysis of Mercury (II). *Journal of analytical methods in chemistry*, 2019, pp.8183134–9.

## Patrocinador Ouro

## Apoio



[https://www.abq.org.br/claq/trabalhos\\_aceitos\\_detalhes.908.html](https://www.abq.org.br/claq/trabalhos_aceitos_detalhes.908.html)

9/10