

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITA AFI FUNCIONALIZADA COM PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO

Maria S. C. Silva¹; Fernanda G. Corrêa¹; Elaine S. M. Cutrim¹; Mayara M. Teixeira¹; Alejandro E. R. Nuñez²; Ana C. S. Alcântara¹

¹ Universidade Federal do Maranhão, São Luís-MA

² Instituto Federal do Maranhão, São Luís-MA

Palavras-Chave: Aluminofosfato, AlPO-5, carbon quantum dots

Introdução

As zeólitas AFI são aluminossilicatos de cátions alcalinos e alcalino-terrosos, amplamente reconhecidos por sua estrutura de poros altamente definida e uniformidade em escala nanométrica. Essa característica as torna ideais para a incorporação e confinamento de diversas moléculas em sua superfície, o que abre portas para uma variedade de aplicações tecnológicas, especialmente em áreas que demandam seletividade molecular e alta estabilidade térmica e química. Devido a essas propriedades, as zeólitas têm atraído considerável interesse em campos como catálise, adsorção e, mais recentemente, em biotecnologia.

No cenário das nanociências, a incorporação de pontos quânticos de carbono (CQDs) em materiais híbridos tem demonstrado um grande potencial para o desenvolvimento de nanocompósitos multifuncionais. Os CQDs possuem propriedades excepcionais, como alta fotoluminescência, estabilidade química e térmica, biocompatibilidade e baixa citotoxicidade, o que os torna candidatos promissores para uma série de aplicações biomédicas e ambientais. Estudos recentes, como o de Ahmad et al. (2023), destacam que a modificação de zeólitas com CQDs pode melhorar ainda mais essas propriedades, criando uma plataforma com maior estabilidade e funcionalidade.

Além disso, a síntese de zeólitas pode ser controlada através do uso de agentes direcionadores de estrutura (SDA), como demonstrado por Almeida et al. (2020), onde a utilização de cátions de anéis de imidazólios resultou em três diferentes estruturas de zeólitas com composições distintas de aluminofosfato e silicoaluminofosfato. Apesar da semelhança em tamanho e forma desses SDAs, foi possível obter materiais com propriedades estruturais e funcionais distintas, o que revela a importância do controle sintético nesse tipo de material.

Com base nessas premissas, o presente trabalho tem por objetivo desenvolver uma nanoplataforma híbrida formada pela Zeólita AFI modificada com pontos quânticos de carbono (CQDs). Pretende-se avaliar seu potencial para aplicações fotocatalíticas e em terapia fotodinâmica, explorando a propriedade de fotoluminescência dos CQDs. A combinação entre as propriedades de adsorção seletiva da zeólita AFI e as características fotofísicas dos CQDs tem o potencial de gerar avanços significativos tanto na área de catálise quanto na terapia de doenças, como o câncer, que se beneficiam de abordagens terapêuticas fotodinâmicas.

Material e Métodos

A síntese de Carbon Quantum Dot é baseada na metodologia proposta por Cutrim et al. (2021) a partir de 1g (5,2 mM) ácido cítrico (Dinâmica, 99,5%) e 2 g (33,3 mM) uréia

(Dinâmica, 99 %) em 10 mL de DMF (Êxodo, 99,8%) em reator de aço inoxidável (15 mL) a 160°C por 6 h estaticamente. Após neutralização com solução 1,25 mol.L⁻¹ NaOH (Merck, 99%) e centrifugação a 15000 rpm por 30 min, o sólido foi lavado 3 vezes com água deionizada, centrifugado e estocado para liofilização. Inicialmente foi sintetizado o direcionador de Estrutura seguindo a metodologia de Almeida et al. (2020) à partir do 2-etil-4-metilimidazol (0,08 mol, Aldrich, 95%) e ICH₃ (0,16mol) dissolvidos em 100mL de clorofórmio (Carlo Erba) em agitação com K₂CO₃ (0,16 mol) (Aldrich, 99%) por 48h à temperatura ambiente, seguido de nova adição de K₂CO₃ (0,16 mol) por 96 h. Após rotoevaporação, lavagem com clorofórmio e filtração a vácuo obteve-se o 2E134TMI. Em resina de troca aniônica Dowex Monosphere 550A (OH) (Sigma-Aldrich) converteu-se o iodeto para a forma de hidróxido. A zeólita AFI a partir de 0,12g Al(OH)₃ (Sigma-Aldrich, 85%) com 13g de 2E134TMI, 0,38 mL H₃PO₄ (Vetec, 85%) e 0043 mL de HF (Cinética, 49%) em agitação por 24 h finalizando a reação em autoclave de aço inoxidável a 160 °C por 96 h. O sólido foi lavado com água, filtrado e seco a 100 °C. A zeólita obtida foi calcinada a 500° C por 1 hora. Os híbridos foram preparados com zeólita calcinada e 5% de CQD por mistura mecânica por 10 min em via seca e via úmida (100 µL de água destilada). As caracterizações foram realizadas por meio das técnicas de Absorção na região do UV-Vis, Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e Difractometria de raios X (DRX). Os resultados foram comparados aos padrões de zeólitas da *Database of zeolites Structures* (2024).

Resultados e Discussão

Os difratogramas apresentaram alta cristalinidade correspondendo à estrutura hexagonal característica da zeólita AFI com picos de difração coincidentes de acordo com a base de dados IZA (Figura 2A). Não foi possível visualizar características relacionadas à estrutura carbonácea dos CQD devido sua baixa cristalinidade, no entanto, apresentou planos de reflexão em 27,0° correspondentes aos planos (002) de estrutura gráfica correspondente à carbono sp², relatado por Cutrim et al.(2021).

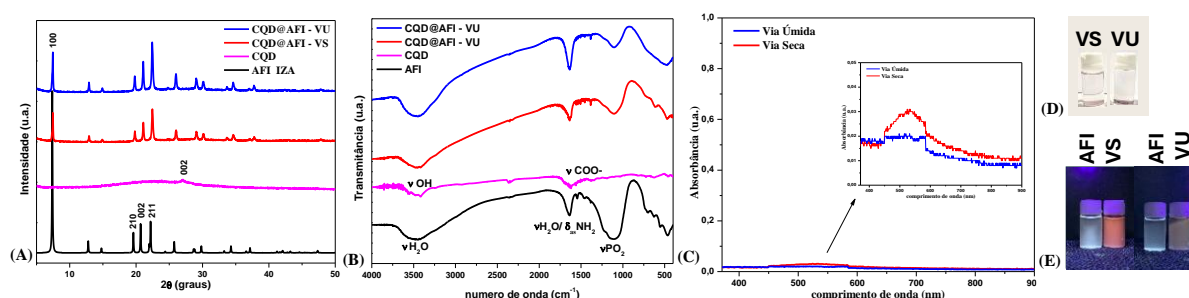


Figura 1. (A) DRX (B) FTIR (C) UV-Vis (D) Soluções a 25 ppm dos híbridos sem radiação UV (E) Soluções a 25 ppm da zeólita e híbridos com radiação UV

Os espectros de FTIR (Figura 1B) mostraram bandas de absorção em 3500cm⁻¹ correspondente ao modo de vibração de alongamento da água adsorvida na superfície e do grupo OH ligado ao átomo de fósforo o qual está associado à acidez da zeólita. O pico centrado em torno de 1600 cm⁻¹ corresponde ao modo de vibração de flexão da molécula de água (H–O–H) ou hidroxilas de superfície. A forte banda de absorção observada em 1100 cm⁻¹ correspondeu ao PO₂ na cadeia conforme os resultados John et al. (2000).

Também, foi determinada a massa de CQD nos híbridos a partir do espectro na região do UV-Vis no comprimento de onda de 549 nm nas sínteses (Tabela 1). Outra evidência da presença de CQDs foi a fotoluminescência quando excitadas por radiação UV (Figura 1E).

Tabela 1. Quantificação de CQD nas amostras

Amostra	Via Seca mg	Via Úmida mg
60 mg	1,57 (53,32%)	2,03 (67,5%)

Conclusões

A zeólita AFI de alta cristalinidade foi obtida com sucesso. A funcionalização foi confirmada através das análises de UV-Vis em que as quantidades de CQDs nos híbridos foram superiores a 50 % nas duas vias de síntese e a estrutura da AFI se manteve mesmo após a incorporação de CQDs. A solução de 25 ppm dos nanocompósitos apresentou fotoluminescência, corroborando com os resultados do Ultravioleta na região do visível possibilitando que o material seja promissor para aplicações fotoluminescentes.

Agradecimentos

À Capes pelo suporte financeiro, à Central Analítica de Química e ao CEMAT da UFMA pelas análises realizadas e ao Grupo Bionanos.

Referências

AHMAD, I.; MUHMOOD, T.; REHMAN, A.; ZAHID, M.; ABOHASHRH, M.; NISHAT, S.; RAHARJO, Y.; ZHOU, Z.; YANG, X. Zeolite imidazole framework entrapped quantum dots (QDs@ZIF-8): encapsulation, properties, and applications. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 149, 104993, 2023.

ALMEIDA, G.; VARIANI, Y. M.; GÓMEZ-HORTIGÜELA, L.; RIVAS MERCURY, J. M.; ROJAS, A. Performance of three different cations based on imidazolium ring as structure directing agents in the synthesis of aluminophosphates and silicoaluminophosphates microporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 294, 109861, 2020.

CUTRIM, E. S. M.; VALE, A. A. M.; MANZANI, D.; BARUD, H. S.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; SANTOS, A. P. S. A.; ALCÂNTARA, A. C. S. Preparation, characterization and in vitro anticancer performance of nanoconjugate based on carbon quantum dots and 5-Fluorouracil. *Materials Science and Engineering: C*, 120, 111781, 2021.

Database of Zeolite Structures. International Zeolite Association, 2024. Disponível em: https://america.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php.

JOHN, A.; PHILIP, D.; MORGAN, K. R.; DEVANARAYANAN, S. IR and Raman spectra of two layered aluminium phosphates $\text{Co(en)}_3\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{NH}_4]_3[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{Al}_2(\text{PO}_4)_4]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 56(14), 2715–2723. 2000.