



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

INSTITUTO DE QUÍMICA

TAINÁ LARISSE MANCINI

Síntese de nanopartículas de óxido de zinco na presença de
fitocompostos

Araraquara

2024

TAINÁ LARISSE MANCINI

Síntese de nanopartículas de óxido de zinco na presença de fitocompostos

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Fernando Costa Marques

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Vanessa Cristina Gonçalves Camillo

Araraquara

2024

M269s Mancini, Tainá Larisse
Síntese de nanopartículas de óxido de zinco na presença de
fitocompostos / Tainá Larisse Mancini. -- Araraquara, 2024
80 f. : il., tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista
(Unesp), Instituto de Química, Araraquara
Orientador: Rodrigo Fernando Costa Marques
Coorientadora: Vanessa Cristina Gonçalves Camilo

1. Nanopartículas. 2. Química verde. 3. Química vegetal. 4.
Óleo de melaleuca. 5. Fitoquímicos. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do
Instituto de Química, Araraquara. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

O presente estudo apresenta um avanço no campo da síntese verde e caracterização das nanopartículas de óxido de zinco (NPZnO), ao investigar o extrato de calêndula e óleo essencial como fontes de fitocompostos, e o uso dos revestimentos de tetraetoxisilanos (TEOS) e de poli(ácido láctico) (PLA). Os resultados deste estudo destacam a importância do controle das condições de síntese, incluindo o pH e a temperatura, assim como a seleção da fonte de fitocompostos para a obtenção de nanopartículas com a morfologia e o tamanho diferenciados. Adicionalmente, o revestimento das nanopartículas de ZnO com PLA ou TEOS apresentou-se como uma estratégia promissora para modular as propriedades físico-químicas dessas nanopartículas. Neste sentido, esta pesquisa oferece implicações práticas significativas no contexto da síntese de nanopartículas, adotando a abordagem sustentável da síntese verde como alternativa aos métodos convencionais físicos e químicos.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

This study represents an advancement in the field of green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles (NPZnO), by investigating calendula extract and tea tree essential oil as sources of phytochemicals, and the use of tetraethoxysilanes (TEOS) and poly(lactic acid) (PLA) coatings. The results of this study highlight the importance of controlling synthesis conditions, including pH and temperature, as well as selecting the source of phytochemicals to obtain nanoparticles with differentiated morphology and size. Additionally, coating ZnO nanoparticles with PLA or TEOS has emerged as a promising strategy for modulating the physicochemical properties of these nanoparticles. In this sense, this research offers significant practical implications in the context of nanoparticle synthesis, adopting the sustainable approach of green synthesis as an alternative to conventional physical and chemical methods.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

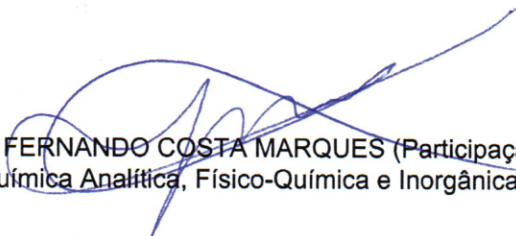
TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Síntese de nanopartículas de óxido de zinco na presença de fitocompostos."

AUTORA: TAINÁ LARISSE MANCINI

ORIENTADOR: RODRIGO FERNANDO COSTA MARQUES

COORDINADORA: VANESSA CRISTINA GONÇALVES CAMILLO

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em Química, pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. RODRIGO FERNANDO COSTA MARQUES (Participação Virtual)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Profa.Dra. SANDRA HELENA PULCINELLI (Participação Virtual)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Profa. Dra. SYLMA CARVALHO MAESTRELLI (Participação Virtual)
Engenharia de Materiais e Metalúrgica / Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL - Poços de Caldas

Araraquara, 22 de fevereiro de 2024

DADOS CURRICULARES

1. NOME:
Tainá Larisse Mancini
2. DATA DE NASCIMENTO:
11 de fevereiro de 1998
3. NACIONALIDADE:
Brasileira
4. NATURALIDADE:
Matão - SP
5. FILIAÇÃO:
Luis Roberto Mancini
Rosilda de Paula Mancini
6. ENDEREÇO PROFISSIONAL:
Av. Prof. Francisco Degni, 55 - Jardim Quitandinha, Araraquara -
SP,14800-900
7. FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO:
Licenciatura em Química (2017 – 2021)
8. APRESENTAÇÃO DE TRABALHO E/OU PALESTRA:
XXI B-MRS Meeting.Green synthesis and characterization of zinc oxide
nanoparticles using Tea tree essential oil. 2023. (Simpósio).

Dedico este trabalho à Rosilda, ao Luis e à Maira.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter provido todas as bênçãos em minha vida e por ter me dado sabedoria para vivê-las.

Agradeço aos meus pais, por serem meus maiores exemplos e incentivadores, e por terem me ajudado em cada obstáculo que encontrei no caminho. Eu os amo e sem vocês eu não teria conseguido.

Agradeço a minha irmã Maira, por sempre ter sido minha inspiração. Obrigada por sempre acreditar em mim.

Agradeço a minha família por sempre terem me dado todo o suporte e apoio necessário, por sempre terem incentivado os meus sonhos e me ajudado a conquistá-los. Obrigada por todo o amor e ensinamentos dados em cada etapa da minha vida.

Agradeço especialmente às minhas avós Wanda e Deomar (*in memoriam*) por ter me mostrado o verdadeiro significado de amor pela vida. Suas memórias sempre serão meu ponto de força nos dias difíceis.

À minha namorada Águida, pelos conselhos, conversas, risadas e suporte emocional. Obrigada por ser tão presente.

Agradeço à professora Vanessa, que me orientou durante a Iniciação Científica. por compartilhar seus conhecimentos e experiências, e por contribuir para a minha formação como licenciada e como mestre.

Agradeço ao professor Rodrigo Fernando, que me orientou durante o Mestrado, e por sempre ter me ensinado a ser uma profissional melhor. Obrigada por todas as discussões, incentivo e ensinamentos.

Ao Instituto de Química da UNESP, por todo o suporte e infraestrutura fornecida para o desenvolvimento deste trabalho e pelas oportunidades de aprendizado e crescimento profissional.

Obrigada a todos do Laboratório de Materiais Magnéticos e Colóides da UNESP, em especial o Rodolfo, por me ajudar em tudo que eu precisava para finalizar o mestrado.

Obrigada a todos os técnicos do laboratório do IFSP campus de Matão, por me ajudarem e darem suporte em todas as etapas do desenvolvimento do mestrado.

RESUMO

Este estudo teve como objetivo investigar a síntese verde de nanopartículas de óxido de zinco (NPZnO) utilizando o extrato de calêndula (Ext) e o óleo essencial de Melaleuca (OEM) como fontes de fitocompostos, além de avaliar a influência do pH e da temperatura nessa reação. Posteriormente, as melhores condições reacionais foram utilizadas para estudar o revestimento das nanopartículas com tetraetoxissilanos (TEOS) ou poli(ácido láctico) (PLA). As propriedades estruturais, óticas e morfológicas das nanopartículas de óxido de zinco foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), espectroscopia de ultravioleta visível (UV-vis), espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os menores tamanhos médios de cristalitos, calculado por DRX, foram obtidos para as NPZnO sintetizadas na ausência e na presença de fitocompostos em pH 12, sendo os menores tamanhos para a síntese realizada na presença de extrato de Melaleuca. A funcionalização das NPZnO com moléculas bioativas foi comprovada por FTIR. Na caracterização por MEV, foram observadas morfologias distintas das NPZnO de acordo com as condições experimentais utilizadas. Posteriormente, as NPZnO, obtidas por síntese verde, foram recobertas com TEOS e PLA. A presença dos recobrimentos foi comprovada por FTIR. As NPZnO recobertas com TEOS e PLA, sintetizadas na presença de extrato de calêndula, apresentaram os menores diâmetros médios de cristalitos. Essas descobertas contribuem para o avanço no entendimento da síntese verde das NPZnO e de seu recobrimento, fornecendo informações para aplicações específicas em diversas áreas da ciência. Destaca-se a importância do controle preciso das condições de síntese e da escolha adequada das matérias primas, o que pode ter implicações práticas nas propriedades ópticas, estruturais e morfológicas.

Palavras-chave: Nanopartículas de óxido de zinco; Síntese verde; Extrato de calêndula, Óleo essencial de Melaleuca; Recobrimento; Poli(ácido láctico); Tetraetoxissilano

ABSTRACT

This study aimed to investigate the green synthesis of zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) using marigold extract (Ext) and tea tree essential oil (OEM) as sources of phytochemicals, as well as to evaluate the influence of pH and temperature on this reaction. Subsequently, the best reaction conditions were used to study the coating of nanoparticles with tetraethoxysilanes (TEOS) or poly(lactic acid) (PLA). The structural, optical, and morphological properties of zinc oxide nanoparticles were characterized by X-ray diffraction (XRD), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-vis), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and scanning electron microscopy (SEM). The smallest average crystallite sizes, calculated by XRD, were obtained for the ZnO NPs synthesized in the absence and presence of phytochemicals at pH 12, with the smallest sizes for synthesis performed in the presence of tea tree extract. The functionalization of ZnO NPs with bioactive molecules was confirmed by FTIR. In the SEM characterization, distinct morphologies of ZnO NPs were observed according to the experimental conditions used. Subsequently, the green-synthesized ZnO NPs were coated with TEOS and PLA. The presence of coatings was confirmed by FTIR. ZnO NPs coated with TEOS and PLA, synthesized in the presence of marigold extract, presented the smallest average crystallite diameters. These findings contribute to advancing the understanding of green synthesis of ZnO NPs and their coating, providing valuable information for specific applications in various scientific fields. The importance of precise control of synthesis conditions and appropriate choice of raw materials is emphasized, which may have practical implications on optical, structural, and morphological properties.

Keywords: Nanoparticles of zinc oxide; Green synthesis; Marigold extract; Tea tree essential oil; Coating; Poly(lactic acid); Tetraethoxysilane

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas cristalinas do ZnO (a) sol-gema (b) blenda de zinco e (c) wurtzita. As esferas cinza e preta representam, respectivamente, átomos de Zn e O.	22
Figura 2 - Estruturas cristalinas do ZnO (a) sol-gema (b) blenda de zinco e (c) wurtzita. As esferas cinza e preta representam, respectivamente, átomos de Zn e O.	22
Figura 3 - Mecanismo de síntese verde de NPZnO proposto por Chan et al (2021).	27
Figura 4 - Imagens da planta <i>Calendula officinalis</i> e da flor de calêndula.	28
Figura 5 - Imagem das folhas e das ramificações terminais da pequena árvore <i>Melaleuca alternifolia</i>	29
Figura 6 - Fluxograma das etapas e condições experimentais utilizadas na síntese de NPZnO na ausência (PREC) e na presença de fitocompostos (Ext e OEM).	33
Figura 7 - (a) Imagens dos produtos reacionais Prec 3 a 6 antes da centrifugação; (b) Imagens dos pós obtidos após a secagem em mufla (Prec 3 e 4).	36
Figura 8 - (a) Extrato de calêndula; (b) Imagens dos produtos reacionais Ext 3 a 6 antes da centrifugação; (c) Imagens dos pós obtidos do Ext 3 a 6 após a secagem em mufla.	37
Figura 9 - (a) Imagens dos produtos reacionais antes da centrifugação do OEM 3 a 6; (b) Imagens dos pós obtidos após a secagem em mufla.	38
Figura 10 - Espectros de UV-Vis das NPZnO sintetizadas na ausência de fitocompostos (Prec 3 a 6).	41
Figura 11 - Espectros de UV-Vis das NPZnO sintetizadas na presença de extrato de calêndula (Ext 1 a 6).	42
Figura 12 - Espectros de UV-Vis das NPZnO sintetizadas na presença do óleo essencial de <i>Melaleuca</i> (OEM 1 a 6).	43
Figura 13 - FTIR das NPZnO sintetizadas na ausência de fitocompostos. Prec3 (pH 8 e temp. ambiente), Prec 4 (pH 8 e 60°C), Prec 5 (pH 12 e temp. ambiente) e Prec 6 (pH 12 e 60°C).	44

Figura 14 - FTIR das NPZnO sintetizadas na presença de extrato de calêndula. Ext 1 (pH 6, temp. ambiente), Ext 2 (pH6, 60°C), Ext 3 (pH 8, temp. ambiente), Ext 4 (pH 8, 60°C), Ext 5 (pH 12, temp. ambiente) e Ext 6 (pH 12, 60°C)..... 44

Figura 15 - FTIR das NPZnO sintetizadas na presença de óleo essencial de Melaleuca. OEM 1 (pH 6, temp. ambiente), OEM 2 (pH6, 60°C), OEM 3 (pH 8, temp. ambiente), OEM 4 (pH 8, 60°C), OEM 5 (pH 12, temp. ambiente) e OEM 6 (pH 12, 60°C). 45

Figura 16 - MEV das NPZnO na ausência de fitocompostos. (a) Prec 3 (pH 8 e temperatura ambiente), (b) Prec 2 (pH 8 e 60°C), (c) Prec 3 (pH 12 e temperatura ambiente) e (d) Prec 4 (pH 12 e 60°C)..... 46

Figura 17 - MEV das NPZnO sintetizadas na presença de óleo essencial de Melaleuca. (a) OEM 1 (pH 6 e temperatura ambiente), (b) OEM 2 (pH 6 e 60°C), (c) OEM 3 (pH 8 e temperatura ambiente), (d) OEM 4 (pH 8 e 60°C), (e) OEM 5 (pH 12 e temperatura ambiente) e (f) OEM 6 (pH 12 e 60°C). 47

Figura 18 - MEV das NPZnO sintetizadas na presença de extrato de calêndula. (a) Ext 1 (pH 6 e temperatura ambiente), (b) Ext 2 (pH 6 e 60°C), (c) Ext 3 (pH 8 e temperatura ambiente), (d)Ext 4 (pH 8 e 60°C), (e) Ext 5 (pH 12 e temperatura ambiente) e (f) Ext 6 (pH 12 e 60°C)..... 48

Figura 19 - - Difrátogramas de raios X das NPZnO sintetizadas na ausência de fitocompostos (Prec 4 e 6) e na presença de fitocompostos (Ext 4 e 6, OEM 4 e 6). 50

Figura 20 - Recobrimento de NPZnO utilizando o poliácido láctico (PLA). 53

Figura 21 - Recobrimento de NPZnO utilizando o tetraetoxissilano (TEOS). ... 54

Figura 22 - Fluxograma das etapas do processo de recobrimento de NPZnO utilizando o tetraetoxissilano (TEOS). 56

Figura 23 - Fluxograma das etapas do processo de recobrimento de NPZnO utilizando o Políácido Láctico (PLA). 58

Figura 24 - Imagens dos produtos reacionais Ext 7 a 10 antes da centrifugação. Ext 7 (Ext/TEOS/pH 8), Ext 8 (Ext/TEOS/pH 12), Ext 7 (Ext/PLA/pH 8) e Ext 10 (Ext/PLA/pH 12) 60

Figura 25 - Imagens dos produtos reacionais OEM 7 a 10 antes da centrifugação. OEM 7 (OEM/TEOS/pH 8), OEM 8 (OEM/TEOS/pH 12), OEM 7 (OEM/PLA/pH 8) e OEM 10 (OEM/PLA/pH 12)..... 60

Figura 26 - Espectros de UV-Vis das NPZnO sintetizadas na presença de extrato de calêndula e recobertas com TEOS ou PLA. Ext 7 (TEOS, pH 8, 60°C), Ext 8 (TEOS, pH 12, 60°C), Ext 9 (PLA, pH 8, 60°C) e Ext 10 (PLA, pH 12, 60°C). 63

Figura 27 - Espectros de UV-Vis das NPZnO sintetizadas na presença de óleo essencial de Melaleuca e recobertas com TEOS ou PLA. OEM 7 (TEOS, pH 8, 60°C), OEM 8 (TEOS, pH 12, 60°C), OEM 9 (PLA, pH 8, 60°C) e OEM 10 (PLA, pH 12, 60°C).....	63
Figura 28 - FTIR das NPZnO sintetizadas na presença de extrato de calêndula e recobertas com TEOS. Ext 7 (TEOS, pH 8, 60°C) e Ext 8 (TEOS, pH 12, 60°C).	64
Figura 29 - FTIR das NPZnO sintetizadas na presença de extrato de calêndula e recobertas com PLA. Ext 9 (PLA, pH 8, 60°C) e Ext 10 (PLA, pH 12, 60°C). 65	
Figura 30 - FTIR das NPZnO sintetizadas na presença de óleo essencial de Melaleuca e recobertas com TEOS. OEM 7 (TEOS, pH 8, 60°C) e OEM 8 (TEOS, pH 12, 60°C).....	66
Figura 31 - FTIR das NPZnO sintetizadas na presença de óleo essencial de Melaleuca e recobertas com PLA. OEM 9 (PLA, pH 8, 60°C) e OEM 10 (PLA, pH 12, 60°C).....	67
Figura 32 - Difrátogramas de raios X das NPZnO sintetizadas na presença de extrato de calêndula e recobertas com TEOS e PLA. Ext 7 (TEOS, pH 8, 60°C), Ext 8 (TEOS, pH 12, 60°C), Ext 9 (PLA, pH 8, 60°C) e Ext 10 (PLA, pH 12, 60°C).	68
Figura 33 - Difrátogramas de raios X das NPZnO sintetizadas na presença de óleo essencial de Melaleuca e recobertas com TEOS e PLA. OEM 7 (TEOS, pH 8, 60°C), OEM 8 (TEOS, pH 12, 60°C), OEM 9 (PLA, pH 8, 60°C) e OEM 10 (PLA, pH 12, 60°C).....	69
Figura 34 - MEV das NPZnO sintetizadas na presença de extrato de calêndula e recobertas com TEOS e PLA. (a) Ext 7 (TEOS, pH 8, 60°C), (b) Ext 8 (TEOS, pH 12, 60°C), (c) Ext 9 (PLA, pH 8, 60°C) e (d) Ext 10 (PLA, pH 12, 60°C).....	71
Figura 35 - MEV das NPZnO sintetizadas na presença de óleo essencial de Melaleuca e recobertas com TEOS e PLA. (a) OEM 7 (TEOS, pH 8, 60°C), (b) OEM 8 (TEOS, pH 12, 60°C), (c) OEM 9 (PLA, pH 8, 60°C) e (d) OEM 10 (PLA, pH 12, 60°C).....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Fontes vegetais, partes dos vegetais e precursores que vem sendo utilizados em estudos de síntese verde de NPZnO e os formatos e tamanhos das NPZnO obtidas.....	26
Tabela 2 - Condições reacionais utilizadas na síntese de NPZnO e nomenclatura das reações, sendo Prec as sínteses realizadas na ausência de fitocompostos, Ext as sínteses realizadas em presença de extrato de calêndula e OEM as sínteses realizadas na presença de óleo essencial de Melaleuca.	30
Tabela 3 - Rendimento reacional, em massa, das NPZnO sintetizadas na ausência e presença de fitocompostos. O rendimento foi calculado em relação à massa do precursor utilizado na reação.....	39
Tabela 4 - Diâmetro médio dos cristalitos das NPZnO sintetizadas na presença (Ext e OEM) e na ausência de fitocompostos (Prec).....	51
Tabela 5 - Condições reacionais utilizadas no recobrimento das NPZnO e nomenclatura das reações, sendo Ext as sínteses realizadas em presença de extrato de calêndula e OEM as sínteses realizadas na presença de óleo essencial de Melaleuca.	55
Tabela 6 - Rendimento reacional, em massa, das reações de recobrimento das NPZnO sintetizadas na ausência e presença de fitocompostos. O rendimento foi calculado em relação à massa do precursor utilizado na reação.	61
Tabela 7 - Diâmetro médio dos cristalitos das NPZnO sintetizadas na presença (Ext e OEM) e recobertas com PLA e TEOS. Ext 7 (TEOS, pH 8, 60°C), Ext 8 (TEOS, pH 12, 60°C), Ext 9 (PLA, pH 8, 60°C), Ext 10 (PLA, pH 12, 60°C), OEM 7 (TEOS, pH 8, 60°C), OEM 8 (TEOS, pH 12, 60°C), OEM 9 (PLA, pH 8, 60°C) e OEM 10 (PLA, pH 12, 60°C).....	70

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Amb.....	Ambiente
Prec.....	Precursor
Ext.....	Extrato
OEM.....	Óleo essencial
DRX.....	Difração de Raios X
Ext.	Extrato
FTIR	Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier
MB.....	Azul de metileno
NP.....	Nanopartículas
OE	Óleo essencial
OEM	Óleo essencial de Melaleuca
PLA.....	Poli (ácido láctico)
Temp.	Temperatura
TEOS.....	Tetraetoxissilano
UV.....	Luz ultravioleta
UV-Vis.....	Ultravioleta-Visível
NPZnO.....	Nanopartículas de óxido de zinco
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NitZn.....	Nitrato de zinco
VB.....	Banda de valência
CB.....	Banda de condução
EG.....	Etilenoglicol
GE.....	Gelatina
PVA.....	Álcool polivinílico
PVP.....	Polivinilpirrolidona

LISTA DE SÍMBOLOS

—	Ligação Simples
=	Ligação Dupla
%	Porcentagem
Zn^{2+}	Átomos de zinco
O^{2-}	Átomos de oxigênio
$(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x$	Álcool polivinílico
=	Ligação Dupla
®	Marca registrada
°C	Graus Celsius
a	Parâmetro de rede
Å	Angstrom
c	Parâmetro de rede
C	Carbono
Π	Pi
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Etanol
CH_3	Grupo Metil
CHCl_3	Clorofórmio
cm	Centímetro
cm^3	Centímetro cúbico
e^-	Elétron
eV	Elétron-volt
FWHM	Full width at half maximum
g	Grama
gap	Lacuna
H	Hidrogênio
K	Constante Fator de forma
L	Litro
meV	Megaelétrons-volts
min	minutos
ml	Mililitro
N	Nitrogênio
NaOH	Hidróxido de sódio

nm	Nanômetros
O	Oxigênio
O ₂	Oxigênio
KBr	Brometo de potássio
–OH	Ligação covalente entre átomos de oxigênio e de hidrogênio
p	Peso
pH	Potencial hidrogeniônico
rpm	Rotação por minuto
v	Volume
Zn	Zinco
ZnO	Óxido de zinco
α	Alfa
β	Beta, Largura a meia altura
γ	Gama
θ	Teta, Ângulo de Bragg
λ	Lambda, Comprimento de onda
Cu-K	Radiação de cobre K
TiO ₂	Dióxido de titânio
Zn(NO ₃) ₂	Nitrato de zinco hexahidratado
Tween 80	Polissorbato 80
O/A	Emulsão óleo em água
Si	Sílica

Sumário

1. OBJETIVOS	19
1.1 Objetivos específicos	19
2. SÍNTESE VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO	20
2.1 Introdução	20
2.1.1.1 Nanopartículas de óxido de zinco (NPZnO)	21
2.1.2 Síntese verde de nanopartículas de óxido de zinco	24
2.1.3 Fitocompostos	27
2.1.3.1 Extrato de calêndula	28
2.1.3.1 Óleo essencial de Melaleuca	29
2.2 Matérias e métodos	30
2.2.1 Materiais	30
2.2.2 Preparo do extrato de calêndula	31
2.2.3 Síntese de nanopartículas de óxido de zinco na ausência de fitocompostos	31
2.2.4 Síntese de nanopartículas de óxido de zinco na presença de extrato de calêndula	32
2.2.5 Síntese de nanopartículas de óxido de zinco na presença de óleo essencial de Melaleuca	32
2.2.6 Caracterizações físico-químicas das nanopartículas de óxido de zinco sintetizadas na ausência e na presença de fitocompostos	34
2.2.6.1 Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	34
2.2.6.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	34
2.2.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	34
2.2.6.4 Difração de raios X (DRX)	35
2.3 Resultados e discussões	35

2.3.1 Síntese de nanopartículas de óxido de zinco na ausência e na presença de fitocompostos	35
2.3.2 Caracterizações físico-químicas das nanopartículas de óxido de zinco sintetizadas na ausência e na presença de fitocompostos.	40
2.3.2.1 Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	40
2.3.2.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).	43
2.3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	46
2.3.2.4 Difração de raios X (DRX).....	49
2.4 Conclusões preliminares.....	51
3. RECOBRIMENTO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO PREPARADAS POR SINTESE VERDE	52
3.1 Introdução.....	52
3.1.1 Polilático (PLA).....	52
3.1.2 Tetraetoxissilano (TEOS).....	54
3.2 Materiais e Métodos.....	55
3.2.1 Materiais	55
3.2.2 Recobrimento das nanopartículas de óxido de zinco com TEOS.	56
3.2.3 Recobrimento das nanopartículas de óxido de zinco com PLA.	57
3.3 Caracterizações físico-químicas das nanopartículas de óxido de zinco recobertas com TEOS e PLA.....	59
3.4. Resultados e discussões	59
3.4.1 Recobrimento das nanopartículas de óxido de zinco na presença de fitocompostos (extrato de calêndula ou óleo essencial de Melaleuca).	59
3.4.2 Caracterizações físico-químicas das nanopartículas de óxido de zinco recobertas com TEOS e PLA.....	62
3.4.2.1 Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	62
3.4.2.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).	64
3.4.2.3. Difração de Raios X (DRX)	67
3.4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	70

3.5 Conclusões preliminares.....	72
4. CONCLUSÕES	73
5. TRABALHOS FUTUROS.....	74
6. REFERÊNCIAS.....	75

1. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo sintetizar nanopartículas de óxido de zinco utilizando os compostos fitoquímicos extrato de calêndula ou óleo essencial de Melaleuca, como agentes redutores. Além disso, foi realizado um estudo sobre o revestimento das nanopartículas de óxido de zinco com poli(ácido láctico) (PLA) e tetraetoxissilano (TEOS) e sua influência sobre as propriedades físico-químicas dessas nanopartículas.

1.1 Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas de óxido de zinco na ausência de fitocompostos.
- Sintetizar nanopartículas de óxido de zinco na presença de extrato de calêndula utilizando a abordagem de síntese verde.
- Sintetizar nanopartículas de óxido de zinco na presença do óleo essencial de Melaleuca utilizando a abordagem de síntese verde.
- Caracterizar físico-quimicamente as nanopartículas de óxido de zinco sintetizadas por Uv-vis, FTIR, DRX e MEV.
- Recobrir as nanopartículas de óxidos de zinco, preparadas por síntese verde, com poli (ácido láctico) e tetraetoxissilano.
- Caracterizar físico-quimicamente as nanopartículas de óxido de zinco recobertas por Uv-vis, FTIR, DRX e MEV.

2. SÍNTESE VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO

2.1 Introdução

A nanotecnologia desempenha um papel fundamental em diversas indústrias devido às propriedades singulares dos nanomateriais. A capacidade dos nanomateriais de oferecer propriedades aprimoradas devido à suas dimensões reduzidas, tem sido crucial na revolução de tecnologias em diversas áreas. Sua adaptabilidade e flexibilidade estrutural fornecem oportunidades inovadoras para a criação de produtos de alto desempenho, com aplicações que vão desde a otimização de formulações medicinais até o desenvolvimento de novos catalisadores e dispositivos eletrônicos avançados (Leopoldo; Vechio, 2020).

Dentre os nanomateriais amplamente utilizados, as nanopartículas de óxido de zinco (NPZnO) se destacam pela facilidade de obtenção e baixa toxicidade (Obeizi *et al.*, 2020a).

A produção de NPZnO pode ser realizada por meio de diversos métodos de síntese, como a coprecipitação, a deposição química e física, a síntese hidrotérmica e o método sol-gel (Mayrinck *et al.*, 2014). No entanto, os métodos convencionais apresentam riscos para o meio ambiente e para a saúde devido ao uso de substâncias tóxicas. Assim, a síntese verde, que utiliza de compostos de origem vegetal ou microbiana, emerge como uma alternativa mais sustentável para o preparo de tais materiais (Singh *et al.*, 2020).

2.1.1 Nanotecnologia e nanopartículas

A nanotecnologia é um campo científico dedicado ao estudo da matéria em nanoescala, abrangendo um mercado global de bilhões de dólares, impulsionado por investimentos contínuos em todo o mundo devido ao vasto potencial em diferentes setores industriais. No Brasil, a Iniciativa Brasileira em Nanotecnologia foi estabelecida em 2001, reunindo uma extensa rede com uma centena de instituições de pesquisa e ensino em parceria com renomados grupos internacionais (De Paula Dias *et al.*, 2021).

O termo "nanopartícula" refere-se a partículas com dimensões situadas entre 1 e 100 nm. Elas são categorizadas com base em propriedades específicas, tais como o tamanho, a forma e o material utilizado em sua preparação. Em relação ao material do qual são preparadas, as nanopartículas podem ser classificadas em fulerenos, nanopartículas metálicas, cerâmicas, semicondutoras, poliméricas e lipídicas. Dependendo do método de síntese utilizado, as nanopartículas podem apresentar diferentes morfologias, como flocos, esferas ou estruturas dendríticas (Mendes, 2015).

A síntese química, que envolve o controle de precursores em relação à temperatura e à pressão, e a síntese física, que abrange técnicas como evaporação a laser, *sputtering* e ablação a laser, são os métodos primários empregados para sua produção (Stark *et al.*, 2015). Recentemente, a síntese verde e/ou biológica tem sido objeto de crescente interesse, conforme será discutido no item 2.1.2 deste trabalho.

2.1.1.1 Nanopartículas de óxido de zinco (NPZnO)

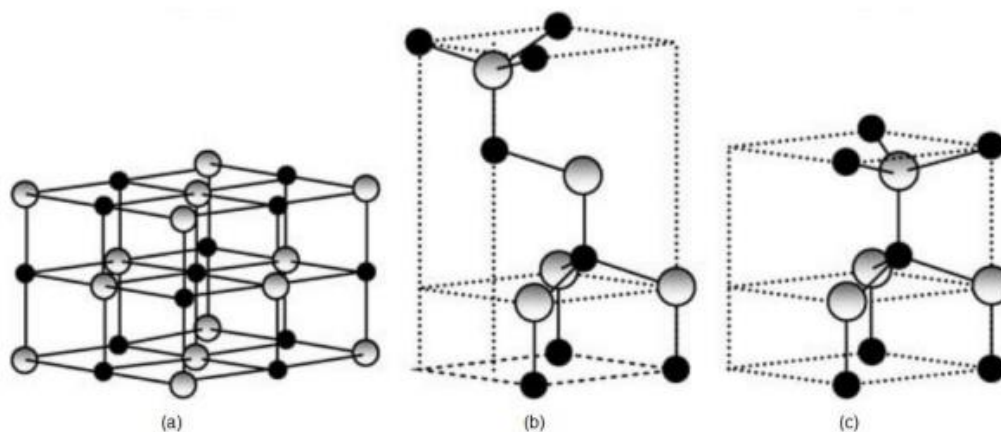
A maioria dos semicondutores da classe II-VI apresenta uma estrutura cristalina que pode adotar formas cúbicas (como a blenda de zinco) e/ou hexagonais (como a wurtzita). Nesse arranjo, tetraedros são formados, nos quais um ânion está cercado por quatro cátions posicionados nos cantos (Morkoç; Özgür, 2009). Essa configuração confere uma combinação de propriedades iônicas e covalentes, resultando em uma energia de *bandgap* mais elevada do que a esperada em sistemas exclusivamente covalentes.

No caso específico do óxido de zinco (ZnO), além da blenda de zinco e da wurtzita, existe a possibilidade da estrutura cúbica conhecida como sal-gema, que só é viável sob alta pressão, promovendo uma interação entre átomos com predominância iônica. Entretanto, a wurtzita é a forma termodinamicamente mais estável em condições normais de temperatura e pressão, enquanto a blenda de zinco é metaestável e requer condições específicas de processamento para sua obtenção (Morkoç; Özgür, 2009).

Portanto, a estrutura cristalina mais comum do ZnO é hexagonal (wurtzita), com parâmetros de rede $a=b=0,3249$ nm e $c=0,5206$ nm. A estrutura wurtzita é composta por átomos de zinco (Zn^{2+}) e oxigênio (O^{2-}), coordenados

tetraedricamente e dispostos alternadamente camada por camada ao longo do eixo c, com superfícies polares carregadas de forma oposta (+0001) para Zn^{2+} e (-0001) para O^{2-} , conforme ilustrado na Figura 1.

Figura 1 - Estruturas cristalinas do ZnO (a) sol-gema (b) blenda de zinco e (c) wurtzita. As esferas cinza e preta representam, respectivamente, átomos de Zn e O.



Fonte: Morkoc, H.; Özgür, 2009.

Essas superfícies polares do ZnO são altamente estáveis e têm sido utilizadas para induzir a formação de nanoestruturas com diferentes morfologias. Essa variedade de morfologias pode ser controlada e ajustada por parâmetros de síntese, tais como pressão atmosférica, temperatura, uso de catalisadores e/ou substratos, fluxo de gás de arraste, adição de dopantes e a natureza dos materiais utilizados na síntese (Mayrinck *et al.*, 2014).

Nas últimas duas décadas, as nanopartículas de ZnO têm despertado um grande interesse por parte dos pesquisadores devido às suas diversas propriedades óticas, elétricas, fotocatalíticas e antibacterianas. Essas nanopartículas são amplamente empregadas em diferentes áreas, tais como sensores, fotocatalisadores, dispositivos emissores de luz ultravioleta, indústrias farmacêuticas e cosméticas (Sadhasivam *et al.*, 2021).

A síntese de NPZnO é realizada por métodos distintos, cada um oferecendo um controle específico sobre as características das partículas resultantes. Um método amplamente empregado é a síntese química em solução, que envolve a combinação de soluções contendo precursores de zinco

e agentes redutores ou precipitantes. A formação das nanopartículas ocorre em condições cuidadosamente controladas de temperatura, pH e concentração. Esse método destaca-se pela simplicidade e flexibilidade na obtenção de variados tamanhos e de diferentes formas de partículas (Chavali; Nikolova, 2019).

A síntese hidrotérmica é um outro método que ocorre em meio aquoso sob altas temperaturas e pressões controladas. Essa abordagem possibilita o crescimento controlado de NPZnO com morfologias específicas, tais como nanofios, nanotubos e nanoprismas, conferindo um grau significativo de controle sobre as propriedades e demonstrando sua eficácia na obtenção de estruturas unidimensionais (Chavali; Nikolova, 2019).

A síntese sol-gel envolve a transformação de uma solução precursora em um gel por meio de polimerização controlada, seguida de tratamento térmico para formar as NPZnO. Esta abordagem é vantajosa por permitir a produção de materiais em várias formas, como filmes finos, revestimentos e pós, diversificando suas aplicações potenciais (Chavali; Nikolova, 2019).

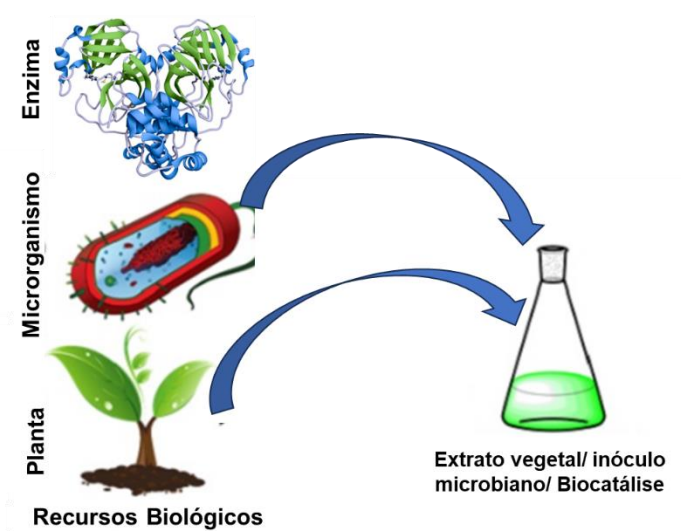
Métodos de evaporação e condensação, como a evaporação a laser e o *sputtering*, possibilitam a obtenção de nanopartículas de alta pureza e tamanho preciso. O processo de evaporação a laser inicia com a preparação de um alvo de ZnO em um ambiente com vácuo, garantindo a ausência de contaminação. Um laser pulsado, direcionado para o alvo, desencadeia a evaporação instantânea do material, gerando uma nuvem de vapor de ZnO. Nesse cenário, ocorre a condensação e nucleação do vapor, dando origem a pequenas partículas de ZnO. Estas partículas crescem por meio da agregação do vapor condensado, com tamanho e morfologia controláveis por ajustes nas condições do laser e ambiente de vácuo. Finalmente, as NPZnO são coletadas em substratos apropriados ou um coletor específico (Chavali; Nikolova, 2019).

A síntese por precursor orgânico se baseia na decomposição térmica desses compostos contendo zinco como, por exemplo, acetato de zinco, nitrato de zinco e sulfato de zinco. Essa abordagem oferece estabilidade e facilidade de manuseio em comparação com os compostos inorgânicos tradicionais.

Por fim, a síntese biológica ou síntese verde adota abordagens sustentáveis ao empregar microrganismos, extratos de plantas ou enzimas para controlar a síntese de NPZnO, conforme esquematizado na Figura 2. A síntese

verde minimiza a geração de resíduos, contribuindo para a preservação ambiental. Precursores orgânicos são frequentemente utilizados em sínteses verdes, tornando o processo mais seguro e fácil de ser manipulado. Além disso, as técnicas de síntese verde têm a capacidade de produzir nanopartículas com propriedades específicas devido a funcionalização delas, abrindo possibilidades para aplicações em áreas como medicina, meio ambiente e eletrônica (Lara, 2017).

Figura 2 – Esquema representando os principais insumos utilizados na síntese verde de nanopartículas.



Fonte: Adaptado de DIKSHIT *et al.* (2021).

2.1.2 Síntese verde de nanopartículas de óxido de zinco

A síntese ecologicamente correta de nanopartículas é frequentemente denominada síntese verde, síntese biológica ou síntese biogênica. A síntese verde é conduzida principalmente usando bactérias, fungos, plantas, cianobactérias e actinomicetos. Há diversos relatos de micossíntese (síntese via fungos) de nanopartículas metálicas com o uso de espécies como *Fusarium*, *Aspergillus*, *Phoma*, *Alternaria alternata* e os fungos endofíticos como *Pestalotia sp* (Rai, 2013).

Na fitossíntese (síntese via plantas ou síntese na presença de fitocompostos), as plantas produzem biomoléculas funcionais que atuam como agentes redutores para os íons metálicos. Dentre essas biomoléculas destacam-

se os polifenóis, os flavonoides e os alcaloides, podem atuar como agentes redutores e estabilizadores na síntese de nanopartículas metálicas e, ainda, podem desempenhar um papel protetor, estabilizador ou ajudar controlar o tamanho e conferir novas propriedades a essas nanopartículas (Rai, 2013).

Diversas plantas têm sido empregadas na obtenção de NPZnO como, por exemplo, o trevo-violeta (*Trifolium platense*), o manjeriço (*Ocimum basilicum*), a acácia-branca (*Moringa oleífera*), *Ceropegia candelabrum*, Nim (*Azadirachta indica*) e eucalipto-comum (*Eucalyptus glóbulos*) (CRUZ; GALLIO; GATTO, 2020). A Tabela 1 apresenta alguns exemplos de estudos baseados síntese verde de NPZnO. Esses trabalhos utilizaram diferentes partes de plantas para obtenção de extratos (folhas, caules, sementes, frutos), que atuaram como agentes redutores dos precursores de zinco.

A síntese verde de nanopartículas de ZnO a partir de fontes vegetais é constituída de várias etapas. Geralmente inicia-se com a limpeza das partes da planta, seguida pela secagem em temperatura ambiente e moagem em pó. O extrato vegetal é preparado adicionando água destilada ao pó triturado, aquecendo a mistura com agitação contínua e filtrando a solução resultante. Esse extrato é então combinado com precursores de zinco, e a mistura é agitada em condições experimentais controladas, o que resulta na formação de NPZnO (Sadhasivam *et al.*, 2021).

Além disso, a síntese verde pode ser realizada na presença de óleos essenciais. Neste caso, o óleo pode ser extraído de uma parte da planta, que é combinado com o precursor e, em alguns casos, com um surfactante. O surfactante ajuda a estabilizar a emulsão formada, prevenindo a aglutinação das gotículas de óleo. A mistura é agitada em condições controladas, resultando na formação das NPZnO (Ramadan *et al.*, 2020).

Os precursores de zinco geralmente utilizados na síntese verde são o nitrato de zinco, o acetato de zinco, o sulfato de zinco ou o cloreto de zinco. O procedimento de síntese verde segue, principalmente, as etapas de hidrólise e decomposição, como apresentado na Figura 3.

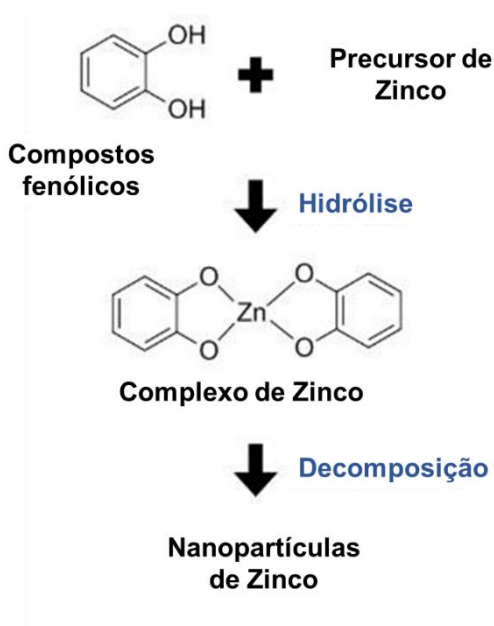
Tabela 1 – Fontes vegetais, partes dos vegetais e precursores que vem sendo utilizados em estudos de síntese verde de NPZnO e os formatos e tamanhos das NPZnO obtidas.

Fonte vegetal	Descrição	Precursor	Tamanho e formato	Referências
<i>Rosa canina</i>	Fruta	Nitrato de zinco	50 nm e formato esférico	Jafarirad <i>et al.</i> , 2016
<i>Azadirachta indica</i>	Folha	Nitrato de zinco	10–30 nm e formato hexagonal	Madan <i>et al.</i> , 2016
<i>Vitex negundo</i>	Folha	Nitrato de zinco	75–80 nm e forma esférica	Ambika; Sundrarajan, 2015
<i>Rubus coreanus</i>	Fruta	Nitrato de zinco	23,16 nm e formato wurtzita hexagonal	Rupa <i>et al.</i> , 2018
<i>Scutellaria baicalensis</i>	Raiz	Nitrato de zinco	50 nm e em forma de esfera	Chen <i>et al.</i> , 2021)
<i>Catharanthus roseus</i>	Folha	Acetato de zinco	50-90 nm e formato wurtzita hexagonal	Gupta <i>et al.</i> , 2018
<i>Pongamia pinnata</i>	Folha	Nitrato de zinco	100 nm e esférico, em forma hexagonal	Sundrarajan; Ambika; Bharathi, 2015
<i>Aspalathus linearis</i>	Flor	Nitrato de zinco	1–8 nm e forma esférica	Diallo <i>et al.</i> , 2015

Fonte: Próprio autor.

Conforme apresentado anteriormente, as moléculas biologicamente ativas desempenham o papel de agentes redutores durante a formação das NPZnO, cedendo elétrons π (π) a partir dos grupamentos carbonílicos. Esse processo resulta na formação de um complexo de Zn e na redução dos íons Zn^{2+} para Zn com valência zero. Posteriormente, ocorre a decomposição do complexo de Zn em NP ZnO por meio do tratamento térmico (Chan *et al.*, 2021).

Figura 3 - Mecanismo de síntese verde de NPZnO proposto por Chan et al (2021).



Fonte: Adaptado de Chan *et al*, 2021

2.1.3 Fitocompostos

Fitocompostos, ou fitoquímicos, são agentes químicos que ocorrem naturalmente nas estruturas das plantas. Esses compostos desempenham diversas funções essenciais no contexto do desenvolvimento e sobrevivência das plantas, incluindo a provisão de defesas contra predadores, a resistência a patógenos, a regulação da pigmentação e a modulação de processos de crescimento e desenvolvimento (Guimarães; Amarante; De Oliveira, 2021).

A obtenção de fitocompostos pode ser realizada a partir de diversas fontes naturais. Essas fontes incluem uma variedade de plantas medicinais, ervas aromáticas, especiarias e óleos essenciais (Lara, 2017). Os itens 2.1.3.1 e 2.1.3.2, a seguir, apresentam uma breve introdução sobre o extrato de calêndula e o óleo essencial de *Melaleuca*, que foram utilizados neste trabalho como fonte de compostos bioativos para a realização da síntese verde das NPZnO.

2.1.3.1 Extrato de calêndula

O extrato de calêndula é constituído de uma variedade de componentes químicos, isto é, saponinas, flavonoides, glicoides, resinas e esteroides. Este extrato é reconhecido por suas propriedades terapêuticas, que incluem a capacidade de acelerar a cicatrização de feridas cutâneas, ação anti-inflamatória, bem como pela atuação como antivirais, anticancerígenos, antibacterianos e antioxidantes (Olfati *et al*, 2021). É obtido a partir da planta *Calendula officinalis*, uma erva que produz flores de tonalidade amarela ou laranja, as quais assemelham-se às margaridas, como apresentado na Figura 4 (ZEINSTEGER *et al.*, 2018).

Figura 4 - Imagens da planta *Calendula officinalis* e da flor de calêndula.



Fonte: Próprio autor.

O extrato de calêndula tem uma longa história de utilização em aplicações tópicas, desempenhando um papel fundamental tanto na cosmetologia quanto na dermatologia. Suas aplicações na dermatologia se relacionam com os processos de revitalização dos tecidos e na promoção da cicatrização (Silva *et al*, 2020).

Além disso, Zhangabay *et al* (2023) realizaram um estudo que empregou o extrato de calêndula na síntese de nanopartículas de prata. O objetivo principal foi investigar a rota de síntese verde dessas nanopartículas, bem como avaliar suas propriedades antibacterianas para aplicação tópica. Durante o processo de síntese, observou-se que o extrato de calêndula desempenhou dupla função, atuando tanto como agente redutor quanto como estabilizador das nanopartículas.

2.1.3.1 Óleo essencial de Melaleuca

O óleo essencial de Melaleuca, obtido por meio de destilação simples das folhas e das ramificações terminais da pequena árvore *Melaleuca alternifolia* (Figura 5), contém diversos compostos químicos da família dos terpenos, como o terpinen-4-ol, o α -terpineno, o γ -terpineno e o 1,8-cineol, os quais são responsáveis por suas propriedades medicinais. Esse óleo é conhecido por uma gama de atividades, abrangendo desde propriedades bactericidas, antivirais, antifúngicas, anti-inflamatórias, antitumorais, analgésicas, até ação inseticidas e acaricidas (De Groot; Schmidt, 2016).

Figura 5 - Imagem das folhas e das ramificações terminais da pequena árvore *Melaleuca alternifolia*.



Fonte: Próprio autor.

As aplicações do óleo essencial de Melaleuca estão predominantemente ligadas ao campo da medicina, onde tem sido amplamente empregado como componente ativo em diversas formulações tópicas destinadas ao tratamento de infecções cutâneas (Silva *et al*, 2019). Adicionalmente, sua relevância se estende à indústria alimentícia, uma vez que desempenha um papel crucial na preservação dos alimentos, proporcionando uma extensão do prazo de validade dos produtos e tornando-os mais atrativos para os consumidores, sem os efeitos tóxicos frequentemente associados aos aditivos químicos convencionais (Hall *et al*, 2019).

O óleo essencial de Melaleuca tem sido utilizado na síntese de nanopartículas, como evidenciado pelo estudo de Ramadan *et al*. (2021). Neste trabalho, foi demonstrada a eficácia antimicrobiana tanto do óleo essencial de

Melaleuca quanto das nanopartículas de prata produzidas na sua presença. Esse efeito antimicrobiano foi especialmente relevante no combate aos microrganismos patogênicos da pele.

2.2 Matérias e métodos

Nesta etapa do trabalho, foram conduzidos experimentos visando o estudo o efeito de variáveis como o tipo de pH (6, 8 e 12), tipo de fitocompostos (incluindo extrato de calêndula ou óleo essencial de Melaleuca), bem como a influência da temperatura na reação (temperatura ambiente e 60°C) de síntese das NPZnO, que estão sumarizadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Condições reacionais utilizadas na síntese de NPZnO e nomenclatura das reações, sendo Prec as sínteses realizadas na ausência de fitocompostos, Ext as sínteses realizadas em presença de extrato de calêndula e OEM as sínteses realizadas na presença de óleo essencial de Melaleuca.

Reação	pH	Temperatura (°C)	Nomenclaturas das reações
1	6	Temperatura Ambiente	Ext 1; OEM 1
2		60°C	Ext 2; OEM 2
3	8	Temperatura Ambiente	Prec 3; Ext 3; OEM 3
4		60°C	Prec 4; Ext 4; OEM 4
5	12	Temperatura ambiente	Prec 5; Ext 5; OEM 5
6		60°C	Prec 6; Ext 6; OEM 6

Fonte: Próprio autor.

2.2.1 Materiais

Neste trabalho foram utilizados a flor seca da calêndula da marca Top Life®, óleo essencial de Melaleuca (*Melaleuca alternifolia*) da marca Bioessência®, nitrato de zinco hexahidratado (fórmula química $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) adquirido da Sigma Aldrich, Tween 80 (polisorbato 80) da marca Dinâmica e hidróxido de sódio (NaOH), PA em micro pérolas da marca Synth.

2.2.2 Preparo do extrato de calêndula.

O método empregado para a obtenção do extrato de calêndula foi baseado no estudo de Wei *et al* (2021). Para isso, foram empregados 30 g de calêndula previamente triturada em um moinho de facas, os quais foram adicionados a 1000 mL de Milli-Q®. A mistura foi submetida a um aquecimento a 60°C e agitação constante por um período de 1 hora. Após a etapa de aquecimento, o extrato foi filtrado e submetido à centrifugação a 9000 rpm por 15 minutos, com o objetivo de eliminar eventuais partículas em suspensão. A centrífuga utilizada neste procedimento foi um equipamento de bancada refrigerada da marca Hettich e modelo Universal 320R.

2.2.3 Síntese de nanopartículas de óxido de zinco na ausência de fitocompostos.

Nesta etapa foram conduzidos quatro experimentos visando a síntese de nanopartículas de óxido de zinco na ausência de fitocompostos. As variáveis analisadas foram a variação do pH das misturas reacionais (pH 8 e 12) e da temperatura da reação (temperatura ambiente e 60°C). O pH 6 não foi utilizado nestas reações, pois demonstraram menor eficiência nas sínteses verdes que serão apresentadas nos itens 2.24 e 2.2.5 a seguir. O tempo das reações foi mantido constante em 4 h.

As misturas reacionais foram preparadas por meio da mistura de 20 mL de uma solução de nitrato de zinco hexahidratado (2,0 mol/L) e 180 mL de água destilada. Os valores de pH das soluções foram inicialmente ajustados empregando o método de gotejamento de NaOH (0,1mol/L); ou seja, a solução de NaOH foi gotejada sobre a mistura reacional até a obtenção do pH 8 ou 12.

Os produtos reacionais foram submetidos a um processo de centrifugação após o período de agitação e aquecimento. A centrifugação foi realizada por 15 minutos a uma velocidade de 9000 RPM. Os precipitados foram submetidos a lavagem com água destilada em temperatura ambiente e, posteriormente, levados para centrifuga novamente para obtenção do precipitado final. As NPZnO foram secas em mufla por 3 horas a uma temperatura de 400°C,

resultando na obtenção de um pó. O fluxograma exemplificando esse processo de síntese está apresentado na Figura 6.

2.2.4 Síntese de nanopartículas de óxido de zinco na presença de extrato de calêndula.

A síntese de nanopartículas de óxido de zinco na presença de extrato de calêndula envolveu a combinação 40 mL do extrato aquoso de calêndula, cuja concentração era 0,014 g/mL (preparado como descrito no item 2.2.2), 20 mL de uma solução aquosa de nitrato de zinco 2,0 mol/L e 140 mL de água destilada. Os valores de pH iniciais das reações foram ajustados utilizando o método do gotejamento com NaOH (0,1 mol/L). As misturas reacionais foram submetidas a aquecimento à temperatura desejada e mantidas em agitação contínua por 4 horas. O fluxograma exemplificando esse processo de síntese está apresentado na Figura 6.

Para a realização desses experimentos, um total de seis reações distintas foram conduzidas, nas quais as variáveis estudadas foram o pH (pH variando entre 6, 8 e 12) e a temperatura (temperatura ambiente e 60°C). Após a conclusão das reações, as misturas reacionais foram submetidas a um processo de centrifugação com duração de 15 minutos a uma velocidade de 9000 RPM. Posteriormente, os precipitados resultantes passaram por uma etapa de lavagem com água destilada em temperatura ambiente e, por fim, foram secos em uma mufla por 3 horas a uma temperatura de 400°C.

2.2.5 Síntese de nanopartículas de óxido de zinco na presença de óleo essencial de Melaleuca.

Nesta etapa do estudo, uma emulsão de óleo essencial de Melaleuca foi preparada, com uma concentração de 1,5% em massa (m/v), utilizando o surfactante Tween 80 na proporção de 0,3% em massa (m/m).

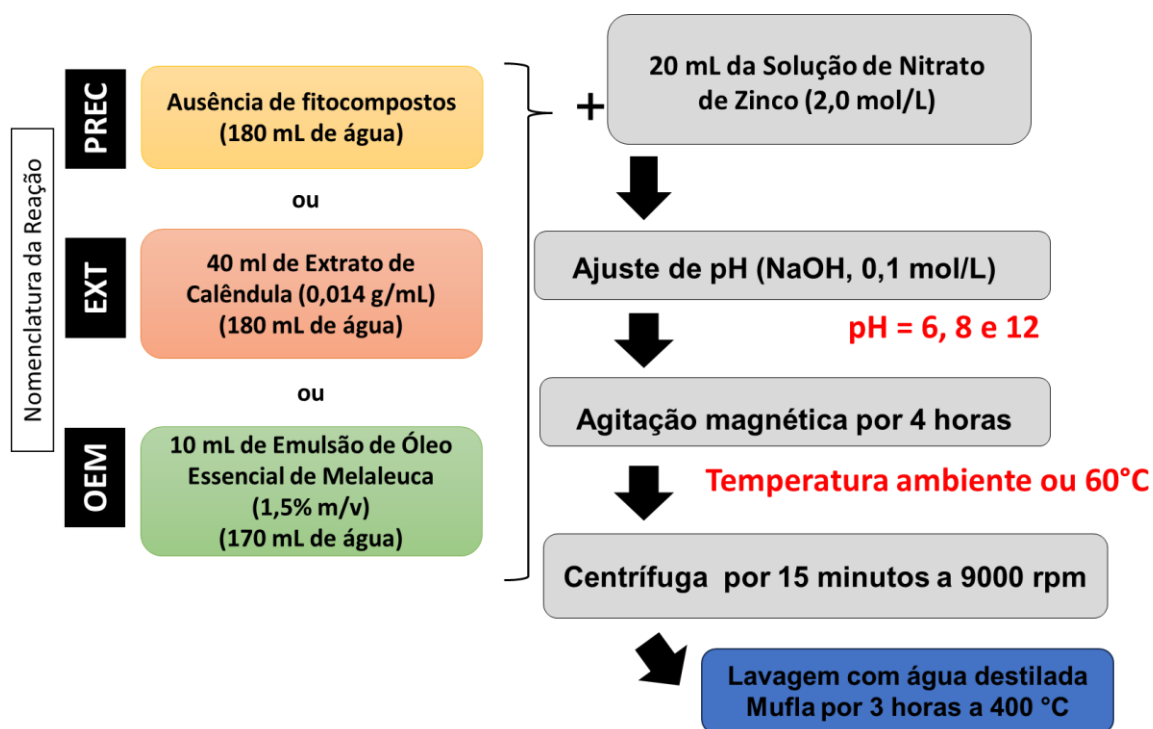
As misturas reacionais para a obtenção das NPZnO, na presença de óleo essencial de Melaleuca, foram preparadas com 10 mL da emulsão de óleo essencial de Melaleuca, 20 mL da solução aquosa de nitrato de zinco (com concentração de 2,0 mol/L) e 170 mL de água destilada. Os valores de pHs

dessas misturas foram ajustados antes do início das reações, através da adição controlada por gotejamento de NaOH (0,1 mol/L).

Foram conduzidos seis experimentos nas quais alterou-se o pH (variando entre pH 6, 8, 12) e temperatura (temperatura ambiente e 60°C). Todos os produtos reacionais foram submetidos a um processo de centrifugação que ocorreu durante 15 minutos a uma velocidade de 9000 RPM. Subsequentemente, os precipitados foram submetidos a lavagem com água destilada à temperatura ambiente e, por fim, secos em mufla por 3 horas a uma temperatura de 400°C.

A Figura 6 apresenta um fluxograma das etapas e condições envolvidas na síntese de nanopartículas de óxido de zinco na ausência e na presença de fitocompostos (itens 2.2.3 a 2.2.5).

Figura 6 - Fluxograma das etapas e condições experimentais utilizadas na síntese de NPZnO na ausência (PREC) e na presença de fitocompostos (Ext e OEM).



Fonte: Próprio autor.

2.2.6 Caracterizações físico-químicas das nanopartículas de óxido de zinco sintetizadas na ausência e na presença de fitocompostos

2.2.6.1 Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

As caracterizações de absorção de luz ultravioleta (UV) e luz visível (Vis) foram realizadas no espectrofotômetro de UV-Vis modelo Evolution 201 marca *Thermo Scientific* com objetivo de obter informações sobre tamanho, morfologia e funcionalização de superfície das NPZnO sintetizadas na ausência e na presença dos fitocompostos.

As análises foram realizadas em cubeta de quartzo de 1 cm. As amostras foram preparadas diluindo-se 0,6 mL das misturas reacionais, obtidas ao término da reação e antes das centrifugações, para produzir 3,0 mL de solução aquosa. A varredura espectral foi realizada no intervalo de 200 a 500 nm.

2.2.6.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As medidas de absorção na região do infravermelho dos produtos das reações de síntese das NPZnO foram realizadas com os objetivos de se determinar a estrutura química e a composição das nanopartículas. Neste estudo, utilizou-se um equipamento NICOLET modelo 6700, no modo de transmissão. Para preparar as amostras para análise, as nanopartículas foram homogeneizadas com brometo de potássio (KBr) e prensadas para formar pastilhas sólidas. A varredura espectral foi realizada na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com 32 scans e a resolução espectral foi definida em 4 cm^{-1} .

2.2.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas para determinar o tamanho e as morfologias das NPZnO. Neste estudo, o equipamento utilizado foi da marca FEI, do modelo HeliosNanolab600i.

2.2.6.4 Difração de raios X (DRX)

A fim de confirmar a obtenção do óxido de zinco, avaliar sua estrutura cristalina e dimensionar as partículas, foram conduzidas análises de difração de raios X (DRX). Para a realização dessas análises, empregou-se um equipamento da marca SIEMENS, modelo D5000, equipado com o software DIFFRAC PLUS XRD Commander. O intervalo de 2θ variou entre 20 e 80°, passo de 0,02°, e varredura de 2°/min. Os difratogramas obtidos a partir das amostras de NPZnO, foram comparados aos padrões disponíveis na base de dados *Crystallography Open Database*. Para o cálculo do tamanho de cristalitos foi utilizada a equação de Scherrer, descrita a seguir:

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Eq. 1})$$

em que D é o tamanho médio de cristalito; λ é o comprimento de onda dos raios X, cujo valor utilizado foi 0,15406 nm corresponde ao comprimento de onda da radiação de cobre K (Cu-K); θ é o ângulo de Bragg; e β denota a largura a meia altura (FWHM) do pico de DRX escolhido (Alrajhi *et al*, 2021). K é o fator de forma dos cristalitos que compõe a amostra, que é dependente de fatores instrumentais e não-instrumentais. O fator de forma dos cristalitos dos materiais policristalinos depende de diferentes fatores, como a presença de defeitos, distribuição de tamanhos e formas, e seus valores variam de 0,62 a 2,08. Segundo Bragg e Scherrer, os valores são 0,89 e 0,94, respectivamente. Portanto, o valor numérico 0,9 é uma boa aproximação (Hossain; Ahmed, 2023).

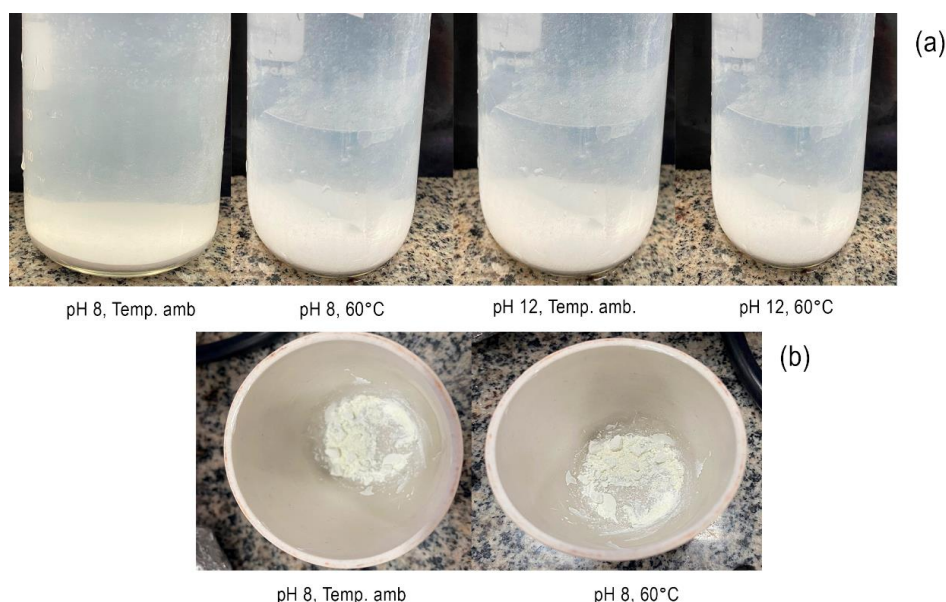
2.3 Resultados e discussões

2.3.1 Síntese de nanopartículas de óxido de zinco na ausência e na presença de fitocompostos

A Figura 7 (a) ilustra as imagens das misturas reacionais após a centrifugação dos experimentos de síntese de NPZnO que foram conduzidos na ausência de fitocompostos. Estes experimentos compreenderam variações nos parâmetros de pH (8 e 12) e temperatura (temperatura ambiente e 60°C) e foram

denominados **Prec 3 a 6**, conforme detalhado na Tabela 3. Vale ressaltar que não foram realizadas reações do precursor sem a presença dos fitocompostos com pH igual a 6, pois a síntese verde mostrou-se menos eficiente nessa condição. Por conseguinte, a nomenclatura dos experimentos começou a partir do número 3, facilitando a correlação com os experimentos realizados na presença dos fitocompostos. Como exemplo, a Figura 7 (b) apresenta os pós obtidos após o processo de secagem na mufla dos produtos dos experimentos **Prec 3 e Prec 4**.

Figura 7 - (a) Imagens dos produtos reacionais Prec 3 a 6 antes da centrifugação; (b) Imagens dos pós obtidos após a secagem em mufla (Prec 3 e 4).



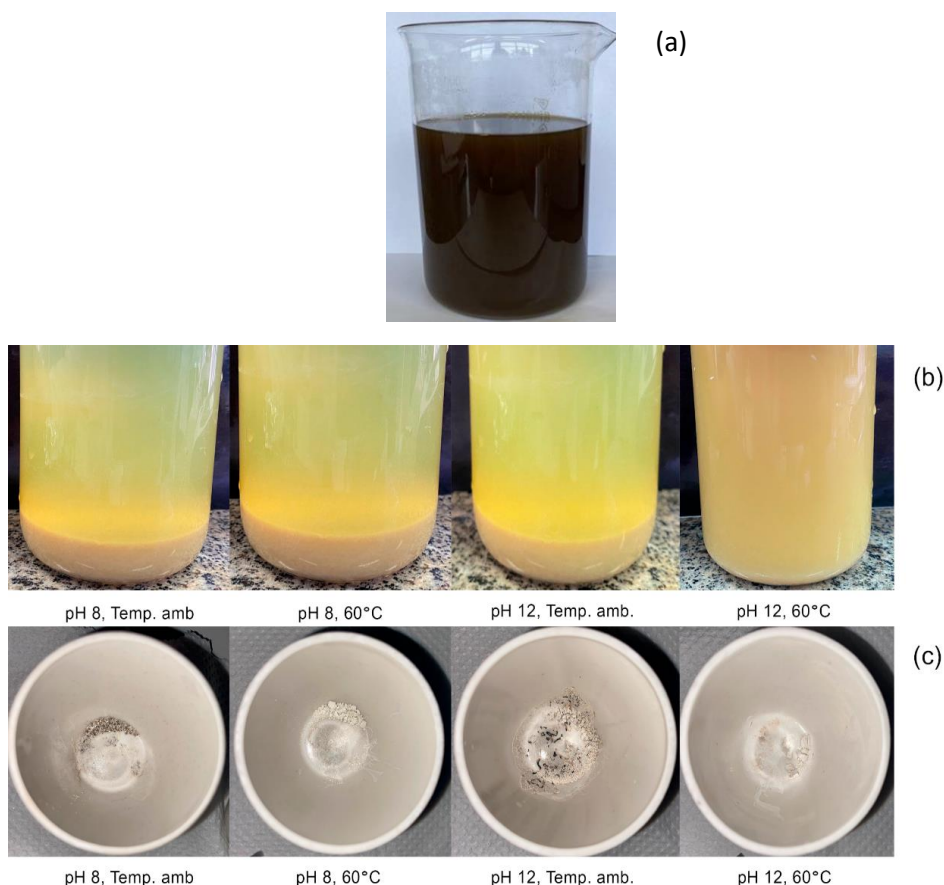
Fonte: Próprio autor.

Na Figura 8 (a) é apresentada a imagem do extrato de calêndula preparado de acordo com o procedimento descrito na seção 2.2.2 deste trabalho. A Figura 8 (b) apresenta as imagens das misturas reacionais ao término dos experimentos denominados **Ext 3 a 6**, conforme detalhado na Tabela 3, os quais envolveram a combinação de nitrato de zinco com extrato de calêndula (NitZn/Ext) em pH de 8 e 12, conduzidos tanto em temperatura ambiente quanto a 60°C. Os pós resultantes dessas reações após a etapa de secagem na mufla são retratados na Figura 8 (c).

Observa-se, na Figura 8 (c), que as NPZnO obtidas a partir do extrato de calêndula exibem uma coloração predominantemente branca-amarelada.

Contudo, é possível notar a presença de partículas de coloração escura, especialmente dos produtos das reações conduzidas a temperatura ambiente com os pHs 8 e 12. Essas partículas escuras podem ser resíduos carbonizados de matéria orgânica, especificamente do extrato de calêndula, os quais foram arrastados durante o processo de centrifugação e lavagem.

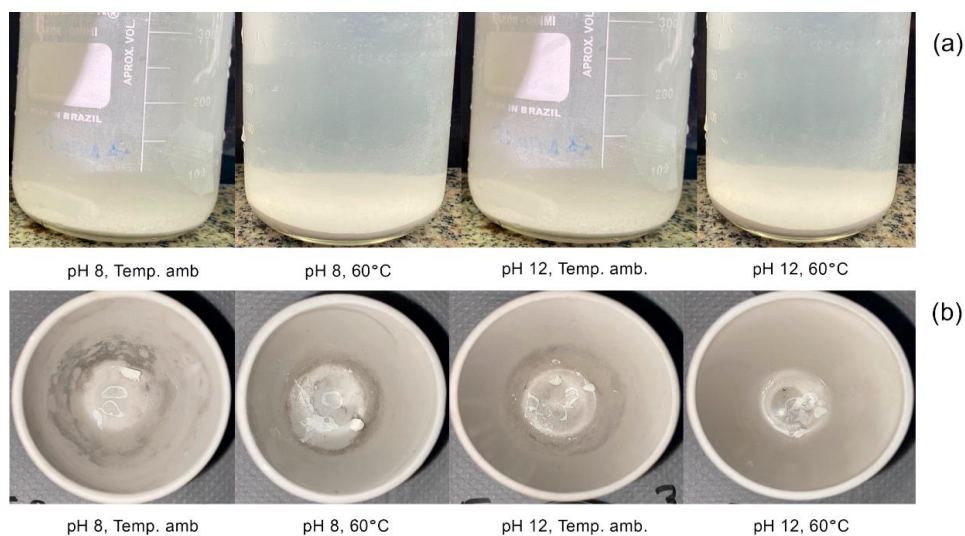
Figura 8 - (a) Extrato de calêndula; (b) Imagens dos produtos reacionais Ext 3 a 6 antes da centrifugação; (c) Imagens dos pós obtidos do Ext 3 a 6 após a secagem em mufla.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 9 (a) ilustra as imagens dos produtos reacionais dos experimentos que envolveram a combinação de nitrato de zinco com óleo essencial de Melaleuca (NitZn/OEM), realizados em pH igual a 8, tanto em condições de temperatura ambiente quanto a 60°C (**OEM 3 e 4**) e em pH de 12, tanto em condições de temperatura ambiente quanto a 60°C (**OEM 5 e 6**). Os sólidos obtidos após a etapa de secagem desses produtos na mufla estão apresentados na Figura 9 (b).

Figura 9 - (a) Imagens dos produtos reacionais antes da centrifugação do OEM 3 a 6; (b) Imagens dos pós obtidos após a secagem em mufla.



Fonte: Próprio autor.

Conforme pode ser observado na Figura 9, as NPZnO, sintetizadas na presença do óleo essencial de Melaleuca, exibem coloração branca. Uma análise comparativa entre a Figura 9 (b) e as Figuras 8 (c) e 7 (b) revela uma redução significativa na massa dos produtos. Uma explicação plausível para esse fenômeno reside na composição complexa dos óleos essenciais, os quais englobam uma variedade de compostos químicos, tais como terpenoides, fenóis, aldeídos, dentre outros. A diversidade química inerente a esses óleos essenciais pode exercer influência sobre a eficácia do processo de síntese de nanopartículas, uma vez que nem todos os componentes do óleo essencial manifestam igual reatividade ou contribuem de maneira equivalente para a formação das nanopartículas desejadas.

No que concerne à coloração, é importante ressaltar que as cores das NPZnO podem variar de acordo com o tamanho das partículas e de sua estrutura cristalina. Quando o tamanho das partículas diminui para a escala nanométrica, ocorre um fenômeno chamado "efeito de tamanho quântico". Esse fenômeno decorre das propriedades singulares dos materiais em nanoescala, as quais podem ser distintas em relação às suas contrapartes em macroescala, devido às restrições quânticas impostas pelo tamanho nanométrico.

A Tabela 3 apresenta os rendimentos das reações de síntese das NPZnO, tanto na ausência quanto na presença de fitocompostos. O rendimento reacional foi calculado com base na massa teórica de óxido de zinco que seria formada de acordo com as condições reacionais, sem considerar a possível funcionalização das nanopartículas de ZnO pelos fitocompostos. Os rendimentos das NPZnO variaram de 0,2% a 17% em massa.

Os resultados apresentados Tabela 3 evidenciam uma redução percentual do rendimento reacional quando a NPZnO é sintetizada à temperatura ambiente, possivelmente decorrente da desaceleração das reações químicas envolvidas nessa síntese. Este fenômeno está em conformidade com os princípios da cinética química, onde a temperatura exerce influência direta na energia cinética das moléculas, impactando a taxa de reação.

Tabela 3 - Rendimento reacional, em massa, das NPZnO sintetizadas na ausência e presença de fitocompostos. O rendimento foi calculado em relação à massa do precursor utilizado na reação.

Nome	Condições experimentais	Rendimento (% em massa)
Prec 3	pH = 8, temp. amb.	3,9
Prec 4	pH = 8, 60°C	4,0
Prec 5	pH = 12, temp. amb.	9,3
Prec 6	pH = 12, 60°C	14,9
Ext 1	Ext, pH=6, temp. amb.	0,7
Ext 2	Ext, pH=6, 60°C	5,0
Ext 3	Ext, pH=8, temp. amb.	3,6
Ext 4	Ext, pH=8, 60°C	17,2
Ext 5	Ext, pH=12, temp. amb.	5,8
Ext 6	Ext, pH=12, 60°C	9,3
OEM 1	OEM, pH=6, temp. amb.	0,2
OEM 2	OEM, pH=6, 60°C	0,6
OEM 3	OEM, pH=8, temp. amb.	2,0
OEM 4	OEM, pH=8, 60°C	10,6
OEM 5	OEM, pH=12, temp. amb.	2,0
OEM 6	OEM, pH=12, 60°C	16,5

Fonte: Próprio autor

As NPZnO obtidas na ausência de fitocompostos demonstraram rendimentos na faixa de 3,8 a 14,8%, sendo o valor máximo alcançado nas

condições de reação a 60°C e pH 12. Por outro lado, as NPZnO sintetizadas na presença de extrato de calêndula apresentaram rendimentos que variaram entre 0,7 e 17,2%, com o valor mais elevado ocorrendo na síntese realizada a pH 8 e 60°C. Por fim, as NPZnO produzidas na presença de OEM variaram entre 0,2 e 16,5% em massa, sendo o rendimento máximo alcançado nas condições de pH 12 e 60°C.

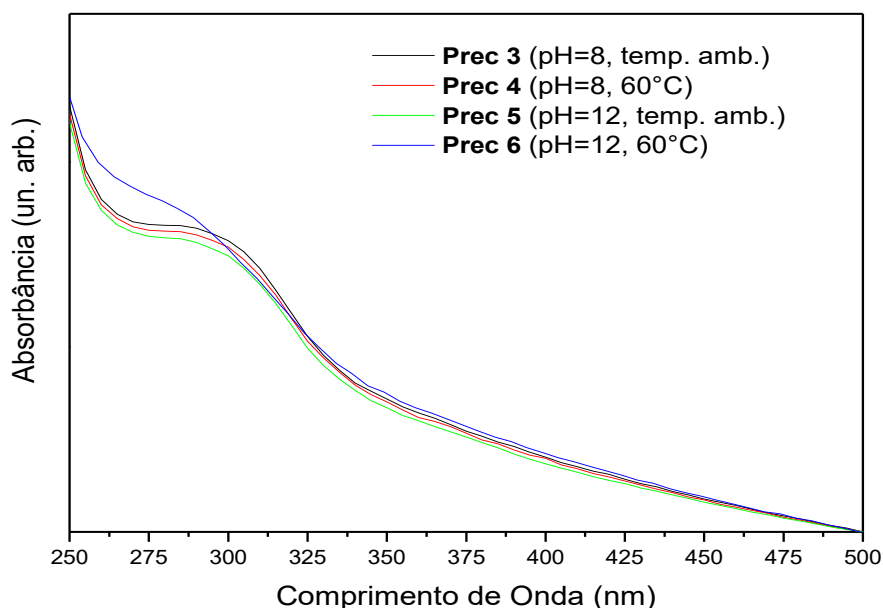
Assim, observa-se um aumento percentual significativo ao empregar pHs de 8 e 12 nas sínteses das nanopartículas. Isso ocorre porque a estabilidade dos precursores é ampliada em valores de pH mais elevados. Ademais, a criação de complexos entre os íons na solução, facilitada em pH mais elevado, desempenha um papel crucial na eficiente nucleação das partículas.

2.3.2 Caracterizações físico-químicas das nanopartículas de óxido de zinco sintetizadas na ausência e na presença de fitocompostos.

2.3.2.1 Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Os espectros de absorção no UV-Vis das NPZnO sintetizadas na ausência de fitocompostos (**Prec 3 a 6**) estão apresentados na Figura 10. Esses espectros exibem uma banda de absorção entre 260 e 330 nm. O comprimento de onda de máxima absorção dessa banda foi de 295 nm para os **Prec 3 a 5** e 280 nm para o **Prec 6**. Este desvio para menores comprimentos de onda, conhecido como deslocamento hipsocrômico, sugere um tamanho menor das NPZnO. Essas bandas de absorção são difusas (não acentuadas), o que pode ser atribuído à ampla gama de tamanhos das NPZnO sintetizadas.

Figura 10 - Espectros de UV-Vis das NPZnO sintetizadas na ausência de fitocompostos (Prec 3 a 6).

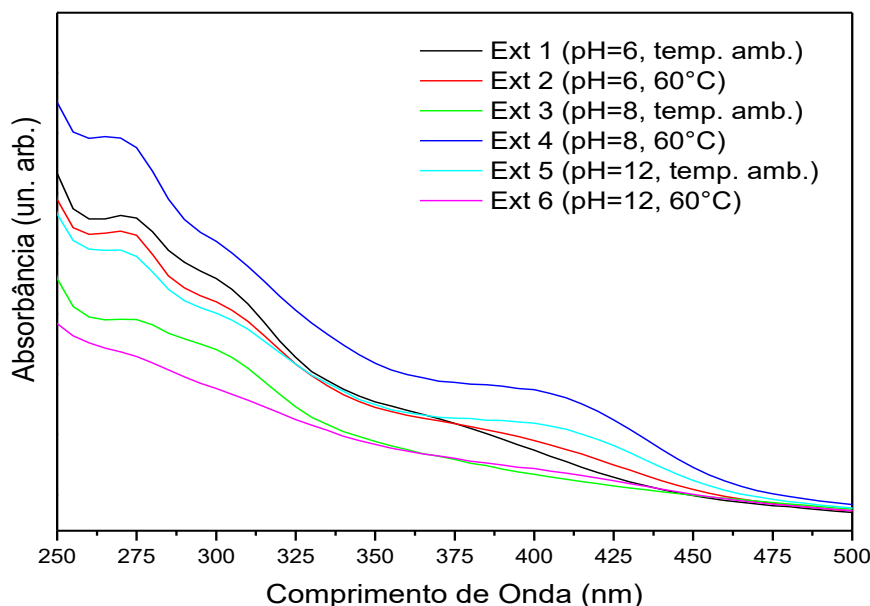


Fonte: Próprio autor

A Figura 11 exibe os espectros de UV-vis das NPZnO sintetizadas na presença de extrato de calêndula. Os espectros de absorção **Ext 1, 2, 4 e 5** apresentaram duas bandas de absorção. A primeira banda de absorção é notada na faixa de comprimento de onda entre 360 e 330 nm, com uma banda de absorção máxima em 270 nm e um ombro adicional com uma banda de absorção máxima em 300 nm. Essa banda em 270 nm pode ser atribuída a transições de elétrons da banda de valência (VB) para a banda de condução (CB) no ZnO, enquanto o ombro em 300 nm pode indicar estados excitados adicionais ou impurezas no material.

A segunda banda de absorção foi identificada na região entre 370 e 465 nm, apresentando uma banda de absorção máxima em 400 nm. Vale destacar que a segunda banda de absorção é mais proeminente nos espectros do **Ext 4 e 5**. Essa banda pode ser atribuída a transições de elétrons de níveis de energia mais baixos da banda de valência (BV) para a banda de condução (CB).

Figura 11 - Espectros de UV-Vis das NPZnO sintetizadas na presença de extrato de calêndula (Ext 1 a 6).

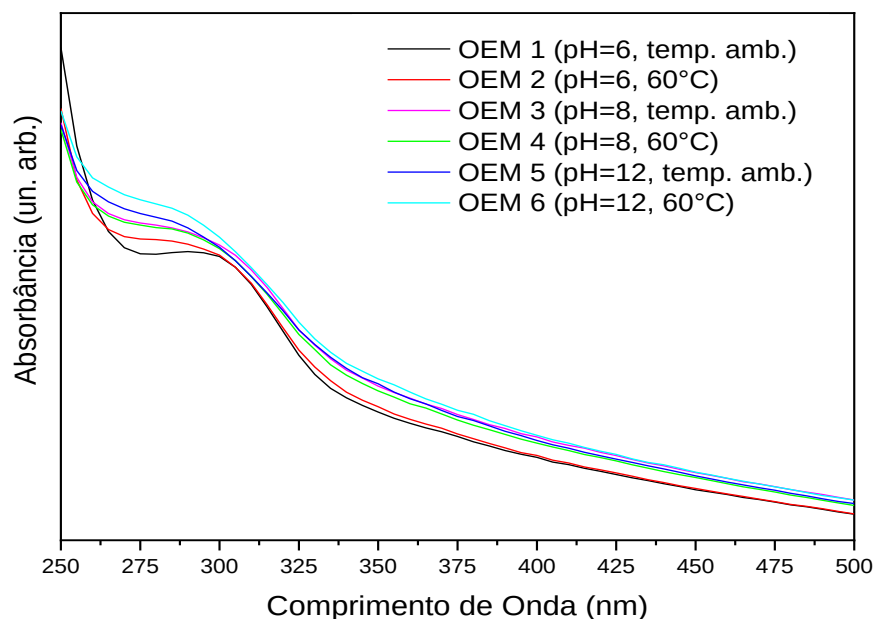


Fonte: Próprio autor.

O espectro do **Ext 3** mostra uma única banda de absorção na região de 260 a 330 nm, com uma banda de absorção máxima em 275 nm. Neste caso, o ombro na banda de absorção, em 300 nm, do espectro do **Ext 3** exibe uma maior intensidade em relação a banda de absorção, quando comparado com os demais espectros. Por fim, o espectro de Uv-Vis do **Ext 6** não apresentou bandas de absorção significativas.

Os espectros das NPZnO sintetizadas na presença de óleo essencial de *Melaleuca* são apresentados na Figura 12. Estes espectros exibem uma única banda de absorção na faixa de comprimento de onda entre 260 e 330 nm, semelhante aos espectros das NPZnO sintetizados na ausência de fitocompostos (Figura 10). Os máximos de absorção dos **OEM 1 a 6** apresentaram um pequeno deslocamento para o azul à medida que pH utilizado na síntese aumentou. Além disso, é importante observar que a emulsão de óleo essencial de *Melaleuca* não apresentou bandas de absorção na região de 230 a 500 nm.

Figura 12 - Espectros de UV-Vis das NPZnO sintetizadas na presença do óleo essencial de Melaleuca (OEM 1 a 6).



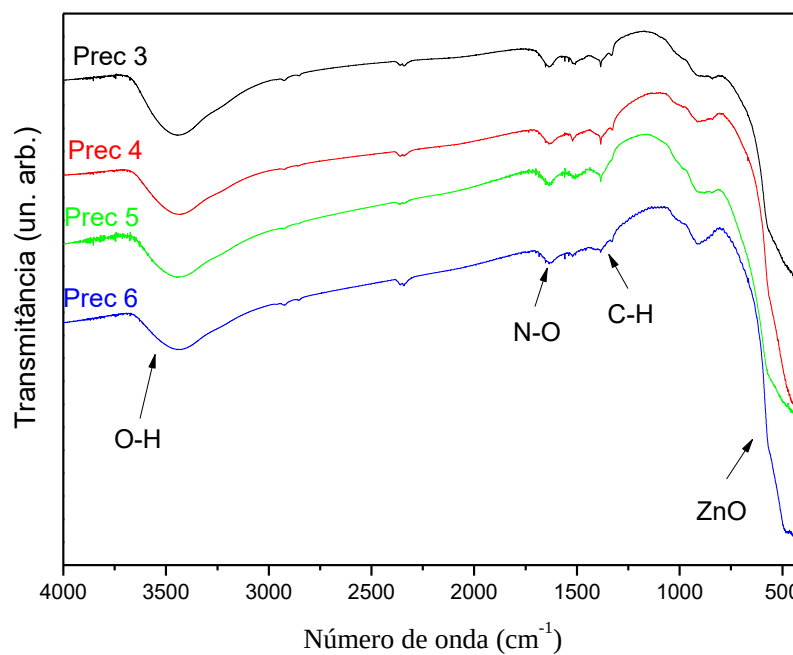
Fonte: Próprio autor.

Tanto na presença quanto na ausência de fitocompostos, seja por meio do uso de óleo essencial ou extrato, observou-se a formação de nanopartículas de óxido de zinco. Tal conclusão é corroborada pela identificação de bandas de absorção na faixa do espectro ultravioleta, situados entre 300 e 400 nanômetros (nm), que são característicos do óxido de zinco (ZnO) (Obeizi, *et al*; 2020).

2.3.2.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

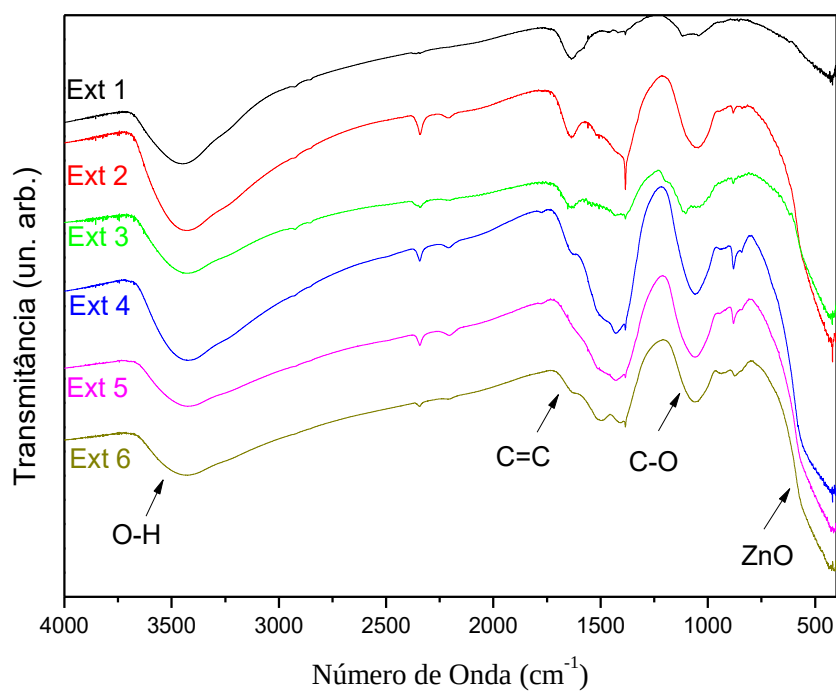
As Figuras 13, 14 e 15 exibem os espectros de FTIR das NPZnO sintetizadas em três diferentes condições: na ausência de fitocompostos, na presença de extrato de calêndula e na presença de óleo essencial de Melaleuca, respectivamente. Todos os espectros exibiram uma banda de absorção acentuada na região de 450 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação Zn-O, o que corrobora a obtenção do ZnO. Essa banda de absorção é característica das vibrações tetragonais do Zn-O, fornecendo informações importantes sobre a estrutura cristalina das NPZnO.

Figura 13 - FTIR das NPZnO sintetizadas na ausência de fitocompostos. Prec3 (pH 8 e temp. ambiente), Prec 4 (pH 8 e 60°C), Prec 5 (pH 12 e temp. ambiente) e Prec 6 (pH 12 e 60°C).



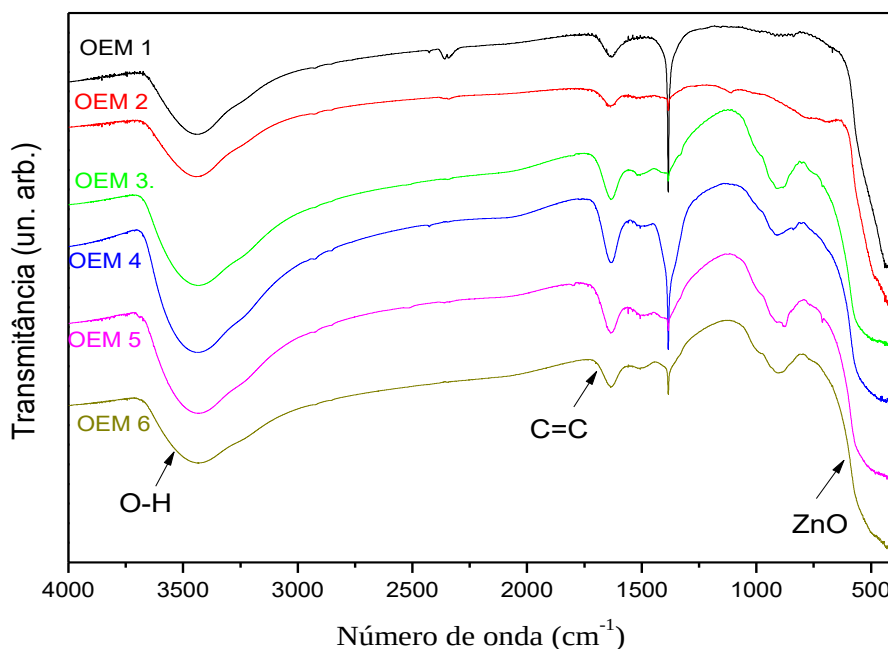
Fonte: Próprio autor

Figura 14 - FTIR das NPZnO sintetizadas na presença de extrato de calêndula. Ext 1 (pH 6, temp. ambiente), Ext 2 (pH 6, 60°C), Ext 3 (pH 8, temp. ambiente), Ext 4 (pH 8, 60°C), Ext 5 (pH 12, temp. ambiente) e Ext 6 (pH 12, 60°C).



Fonte: Próprio autor.

Figura 15 - FTIR das NPZnO sintetizadas na presença de óleo essencial de Melaleuca. OEM 1 (pH 6, temp. ambiente), OEM 2 (pH6, 60°C), OEM 3 (pH 8, temp. ambiente), OEM 4 (pH 8, 60°C), OEM 5 (pH 12, temp. ambiente) e OEM 6 (pH 12, 60°C).



Fonte: Próprio autor.

Conforme mencionado anteriormente, o extrato de calêndula e o óleo essencial de Melaleuca contêm uma significativa quantidade de compostos bioativos, bem como possíveis agentes redutores na síntese das NPZnO. A presença desses fitocompostos é evidenciada nos espectros de FTIR das Figuras 14 e 15, quando comparados aos espectros da Figura 13, pois exibem várias bandas na região de 4000 a 1000 cm^{-1} .

Assim, os espectros FTIR das NPZnO sintetizadas na presença de extrato de calêndula (Fig. 14, Ext 1 a 6, com destaque para os Ext 2 a 6) exibiram várias bandas de absorção em 3429, 1640, 1517, 1424, 1383, 1051 e 880 cm^{-1} . As bandas em 3429 (OH), 1517–1640 (NH) e 1051 (CO) ou 880–1380 (RCOO) cm^{-1} podem estar associadas à presença de alcalóides, flavonóides e compostos fenólicos, respectivamente. A presença dessas bandas nos espectros dos Ext 1 a 6 sugere a existência de grupos funcionais nas NPZnO sintetizadas, indicando a possibilidade de sua funcionalização com compostos bioativos.

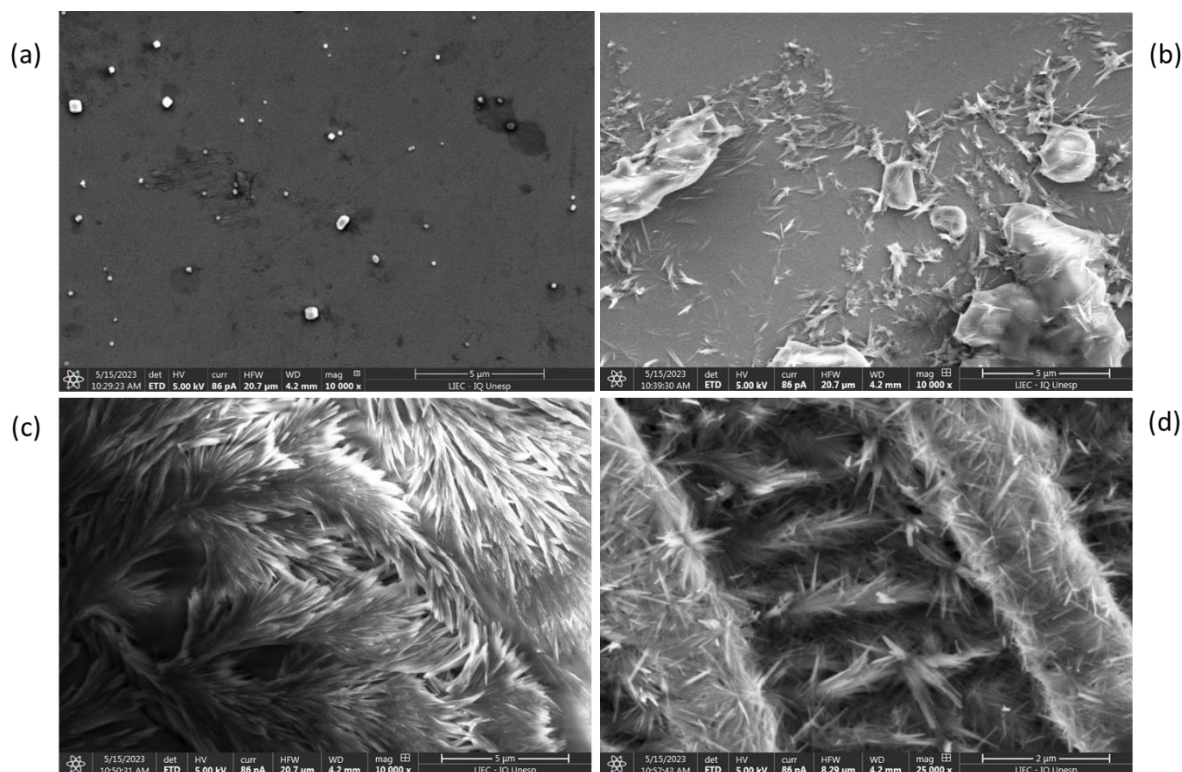
Resultados análogos foram observados nos espectros de FTIR das NPZnO sintetizadas na presença de óleo essencial de Melaleuca (Figura 15). Nesses espectros, observam-se bandas de absorção em 3434, 1630, 1510,

1384, 991 e 865 cm^{-1} . No entanto, é relevante notar que as bandas em 865 e 1384 cm^{-1} exibem uma intensidade relativa expressiva nos espectros do OEM 3 a 6 sugerindo uma maior funcionalização dessas nanopartículas de ZnO com compostos fenólicos.

2.3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 16 apresenta as imagens de MEV das NPZnO produzidas na ausência de fitocompostos (**Prec 3 a 6**). As imagens dos **Prec 3 a 5** foram capturadas com aumento de 10.000 vezes, enquanto a imagem do **Prec 6** foi obtida com aumento de 25.000 vezes. Nota-se que as NPZnO sintetizadas a 60°C exibem uma morfologia na forma de nanofios em ambos os valores de pH, 8 e 12. Por outro lado, em temperatura ambiente, as NPZnO produzidas em pH 8 demonstraram uma morfologia granular, enquanto as NPZnO sintetizadas em pH 12 apresentam uma morfologia de nanolâminas.

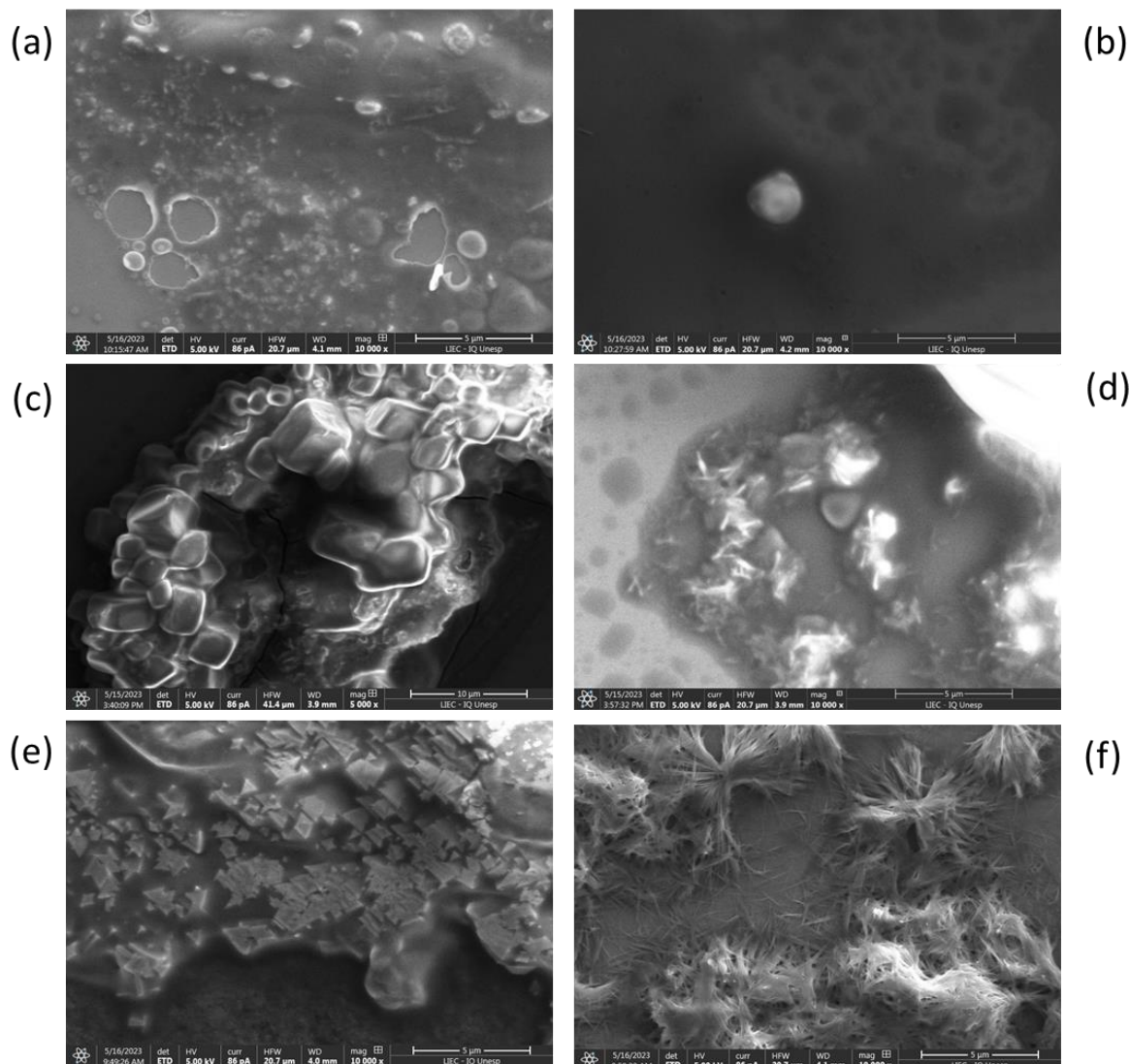
Figura 16 - MEV das NPZnO na ausência de fitocompostos. (a) Prec 3 (pH 8 e temperatura ambiente), (b) Prec 2 (pH 8 e 60°C), (c) Prec 3 (pH 12 e temperatura ambiente) e (d) Prec 4 (pH 12 e 60°C).



Fonte: Próprio autor

As imagens de MEV dos **Ext 1 a 6** estão apresentadas na Figura 17. As imagens do **Ext 3** foram capturadas com aumento de 5.000 vezes, enquanto as imagens dos demais foram obtidas com um aumento de 10.000 vezes

Figura 17 - MEV das NPZnO sintetizadas na presença de óleo essencial de Melaleuca. (a) OEM 1 (pH 6 e temperatura ambiente), (b) OEM 2 (pH 6 e 60°C), (c) OEM 3 (pH 8 e temperatura ambiente), (d) OEM 4 (pH 8 e 60°C), (e) OEM 5 (pH 12 e temperatura ambiente) e (f) OEM 6 (pH 12 e 60°C).



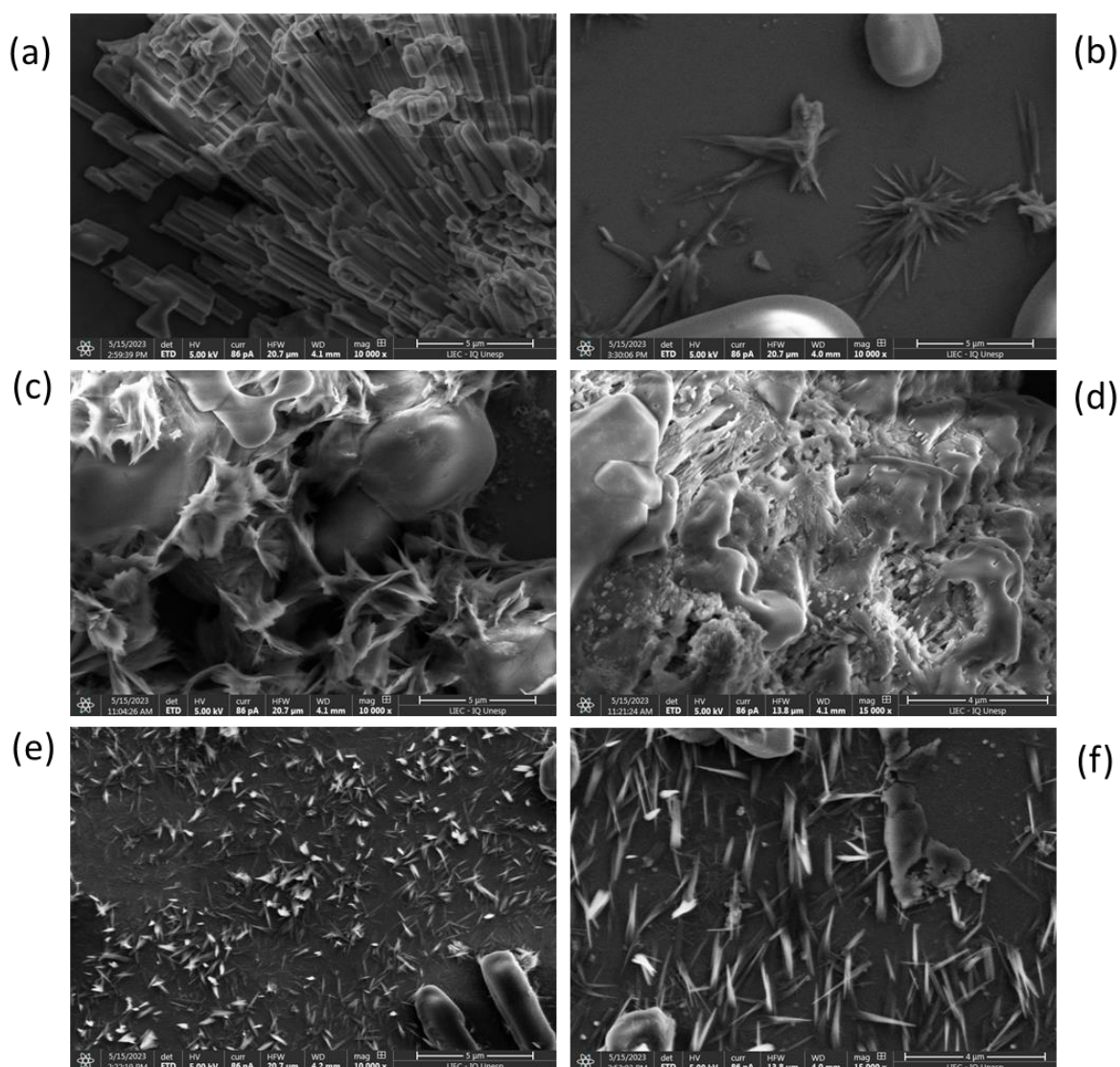
Fonte: Próprio autor

As imagens dos **Ext 1 e 4** exibem uma diversidade de formas irregulares e tamanhos variados, tornando difícil a atribuição de uma única morfologia predominante. O **Ext 2** apresenta uma morfologia esférica, enquanto o **Ext 5** demonstra uma morfologia semelhante a nanolâminas, com a maioria delas

assumindo o formato triangular. Por fim, o **Ext 6** apresenta uma morfologia semelhantes a nanolâminas.

Os resultados da caracterização por MEV das nanopartículas de óxido de zinco com óleo essencial de Melaleuca (**OEM 1 a 6**) podem ser observados na Figura 18.

Figura 18 - MEV das NPZnO sintetizadas na presença de extrato de calêndula. (a) Ext 1 (pH 6 e temperatura ambiente), (b) Ext 2 (pH 6 e 60°C), (c) Ext 3 (pH 8 e temperatura ambiente), (d) Ext 4 (pH 8 e 60°C), (e) Ext 5 (pH 12 e temperatura ambiente) e (f) Ext 6 (pH 12 e 60°C).



Fonte: Próprio autor.

O **OEM 1** exibe uma morfologia semelhante a haste, enquanto os **OEM 2, 3 e 4** demonstram morfologia com diversas formas estruturais. As imagens do **OEM 5 e 6** revelam a presença de nanofios.

2.3.2.4 Difração de raios X (DRX)

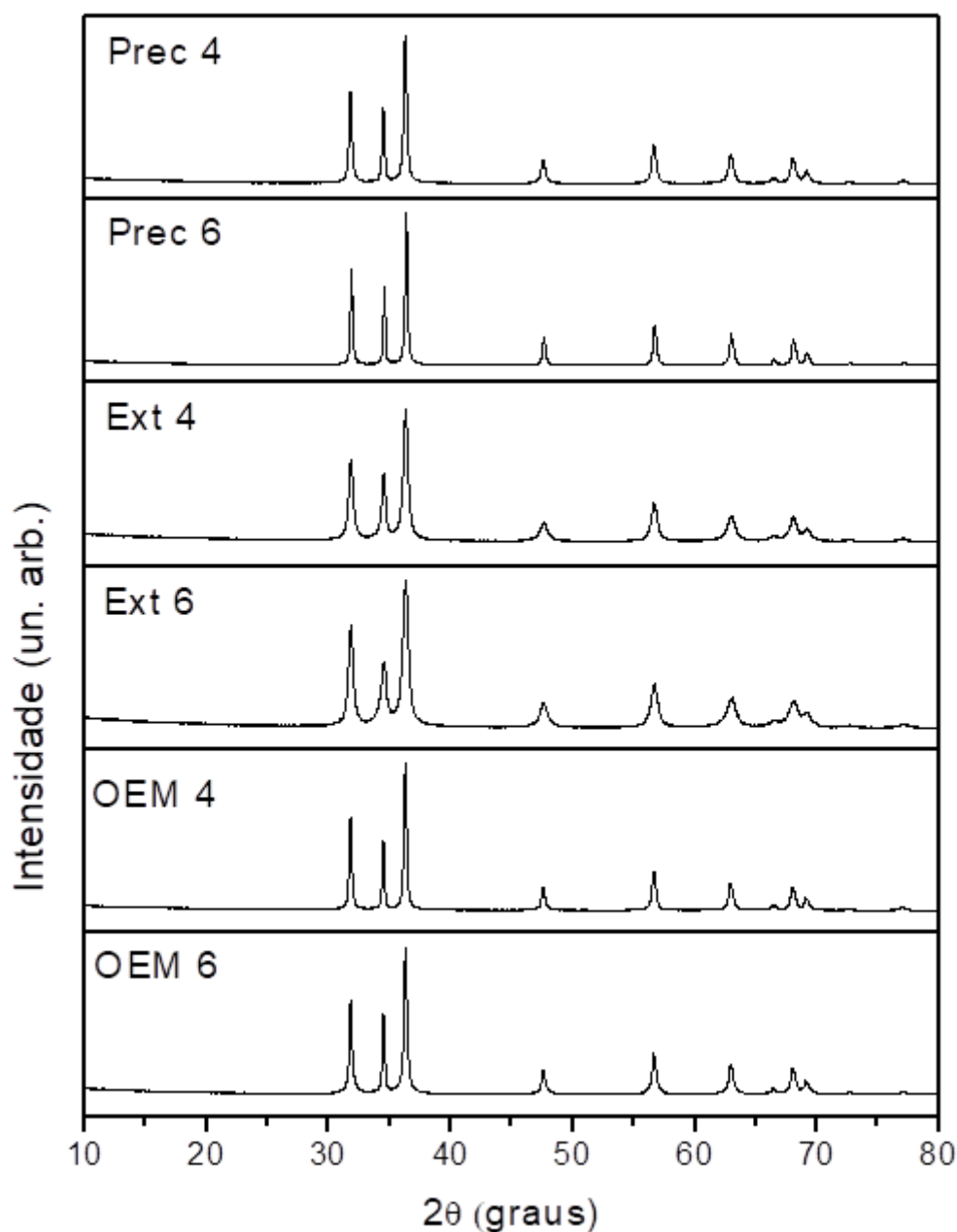
As amostras de ZnO sintetizadas em diferentes condições experimentais exibiram difratogramas praticamente idênticos em termos de posição e intensidade relativa, indicando que as nanopartículas sintetizadas, seja na ausência ou na presença de fitocompostos, compartilham a mesma estrutura cristalina de wurtzita. A Figura 19 apresenta os difratogramas do **Prec 4 e 6, Ext 4 e 6 e OEM 4 e 6**, respectivamente, para exemplificação. As demais amostras não foram caracterizadas por essa técnica.

Esses difratogramas exibem picos estreitos e intensos, indicando que as NPZnO obtidas sob essas condições experimentais possuem uma estrutura cristalina bem definida, sem desordens significativas. A identificação dos principais picos de difração revelou a presença de planos cristalinos (100), (002), (101), (102), (110) e (103), confirmando a estrutura de wurtzita do óxido de zinco, conforme registrado na carta cristalográfica JCPDS 36-1451, com parâmetros de rede $a = 3,249 \text{ \AA}$ e $c = 5,206 \text{ \AA}$. O pico mais intenso nos difratogramas corresponde ao plano (101), indicando que o crescimento das NPZnO ocorreu predominantemente nessa direção.

A Tabela 4 indica os valores do diâmetro médio dos cristalitos obtidos a partir dos difratogramas. Observou-se que os diâmetros médios dos cristalitos das nanopartículas de ZnO foram menores nas reações com maior valor de pH (pH = 12), tanto na ausência quanto na presença de fitocompostos (**Prec 6, Ext 6 e OEM 6**).

Os diâmetros médios dos cristalitos do **Ext 4 e Ext 6** foram significativamente menores em comparação com os obtidos para **Prec 4 e 6 e OEM 4 e 6**. No entanto, todos esses valores estão em conformidade com os valores reportados na literatura para a síntese de nanopartículas de ZnO.

Figura 19 - - Difratogramas de raios X das NPZnO sintetizadas na ausência de fitocompostos (Prec 4 e 6) e na presença de fitocompostos (Ext 4 e 6, OEM 4 e 6).



Fonte: Próprio autor.

Menores tamanhos de cristalitos de NPZnO também foram obtidos por Ngom *et al* (2019) com o aumento do pH, quando estas foram sintetizadas com as folhas de Moringa Oleifera. Isso ocorre porque o pH é um dos parâmetros importantes que afetam as características estruturais das nanopartículas durante a síntese, uma vez que altera o número de núcleos de ZnO e unidades de crescimento.

Tabela 4 - Diâmetro médio dos cristalitos das NPZnO sintetizadas na presença (Ext e OEM) e na ausência de fitocompostos (Prec).

NPZnO	Diâmetro médio de cristalito (nm)
Prec 4	24
Prec 6	23
Ext 4	15
Ext 6	13
OEM 4	28
OEM 6	24

Fonte: Próprio autor

2.4 Conclusões preliminares.

A síntese de nanopartículas de ZnO na ausência de fitocompostos resultou em espectros na região do UV-Vis com uma banda de absorção entre 260 e 330 nm. Na presença de extrato de calêndula e óleo essencial de Melaleuca, as nanopartículas também exibiram picos de absorção característicos do ZnO, corroborando sua formação.

A análise por FTIR confirmou a formação das NPZnO em todas as sínteses realizadas (na ausência e na presença de fitocompostos). A funcionalização das NPZnO sintetizadas na presença de extrato de calêndula e óleo essencial de Melaleuca foi evidenciada pelos picos característicos, nos espectros de FTIR, de grupos funcionais presentes nas moléculas bioativas.

A morfologia das NPZnO variou de acordo com as condições de síntese, incluindo temperatura, pH e a presença de fitocompostos. A presença de nanofios e nanolâminas foi observada nas sínteses realizadas em pH 12.

Os difratogramas de raios X das NPZnO sintetizadas sob diferentes condições experimentais exibiram picos estreitos e intensos, indicando alta cristalinidade, com a diminuição do tamanho dos cristalitos com o aumento do pH.

3. RECOBRIMENTO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO PREPARADAS POR SINTESE VERDE

3.1 Introdução

Os recobrimentos de nanopartículas representam um tópico de pesquisa significativo em nanotecnologia, englobando a aplicação de camadas nanométricas de materiais sobre partículas de dimensões reduzidas. Essa abordagem tem como principal objetivo a modificação das propriedades físicas, químicas e biológicas dessas nanopartículas. Tais revestimentos são estrategicamente empregados para aprimorar a estabilidade, funcionalidade e desempenho das nanopartículas em diversas aplicações.

Um exemplo é o estudo conduzido por Akhil *et al* (2016), no qual NPZnO foram revestidas com etilenoglicol (EG), gelatina (GE), álcool polivinílico (PVA) e polivinilpirrolidona (PVP) com o propósito de potencializar a atividade antibacteriana e a capacidade de inibir a formação, o crescimento e a estabilidade de biofilmes microbianos em superfícies.

Outra aplicação relevante é o recobrimento de nanopartículas para a modificação de sua propriedade de absorção de luz. As nanopartículas de óxidos semicondutores, como ZnO e dióxido de titânio (TiO₂), podem ser recobertas com o intuito de ajustar a faixa de absorção de luz. Um exemplo é o apresentado no estudo de Wang *et al* (2009), no qual o recobrimento de NPZnO com sílica foi empregado para reduzir atividade fotocatalítica do ZnO.

Esta etapa do trabalho tem como objetivo estudar o recobrimento das NPZnO sintetizadas na presença de fitocompostos, ou seja, extrato de calêndula e óleo essencial de Melaleuca, utilizando poliácido láctico (PLA) e tetraetoxissilano (TEOS). E, por isso, nos itens 3.1.1 e 3.1.2 a seguir, estão apresentadas breves revisões sobre o PLA e o TEOS.

3.1.1 Poliácido Láctico (PLA)

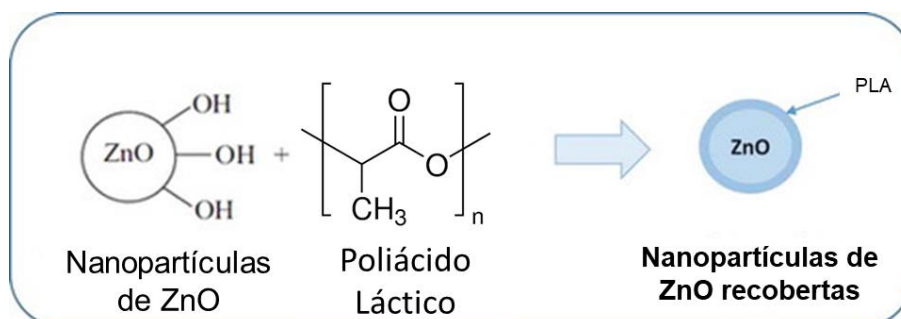
Nos últimos anos, tem havido um aumento significativo do interesse da comunidade científica em relação ao poliácido láctico (PLA) devido às suas

características de biodegradabilidade e sua contribuição positiva ao meio ambiente. Contudo, o PLA enfrenta desafios que restringem suas aplicações, como baixas propriedades de barreira, resistência mecânica insatisfatória e limitada tolerância ao calor (Li, 2021).

Uma estratégia promissora para aprimorar as propriedades dos filmes de PLA envolve a incorporação de nanopartículas. Essas nanopartículas têm demonstrado um significativo potencial de melhoria das propriedades de barreira e mecânicas do PLA. Além disso, a inclusão dessas nanopartículas nos filmes também confere propriedades antimicrobianas, o que é vantajoso para prolongar a vida útil dos produtos (Li, 2021).

Uma outra área de estudo é o recobrimento de nanopartículas com o PLA, visando modificar ou aprimorar as propriedades dessas nanopartículas. Assim, por exemplo, o recobrir as nanopartículas de ZnO com PLA (Figura 20), é possível conferir-lhes características adicionais, como estabilidade coloidal, melhor dispersão em solventes orgânicos e aquosos, além de promover proteção contra degradação ambiental e interação com o ambiente biológico. Além disso, o recobrimento com PLA pode ser utilizado para controlar a liberação controlada de substâncias encapsuladas, como fármacos ou agentes terapêuticos, tornando as nanopartículas de ZnO recobertas com PLA uma opção promissora para uma variedade de aplicações biomédicas, incluindo terapia de liberação controlada, diagnóstico por imagem e regeneração tecidual (Chong *et al*, 2022; Restrepo; Flores; Rodríguez-Llamazares, 2019).

Figura 20 - Recobrimento de NPZnO utilizando o poliácido láctico (PLA).



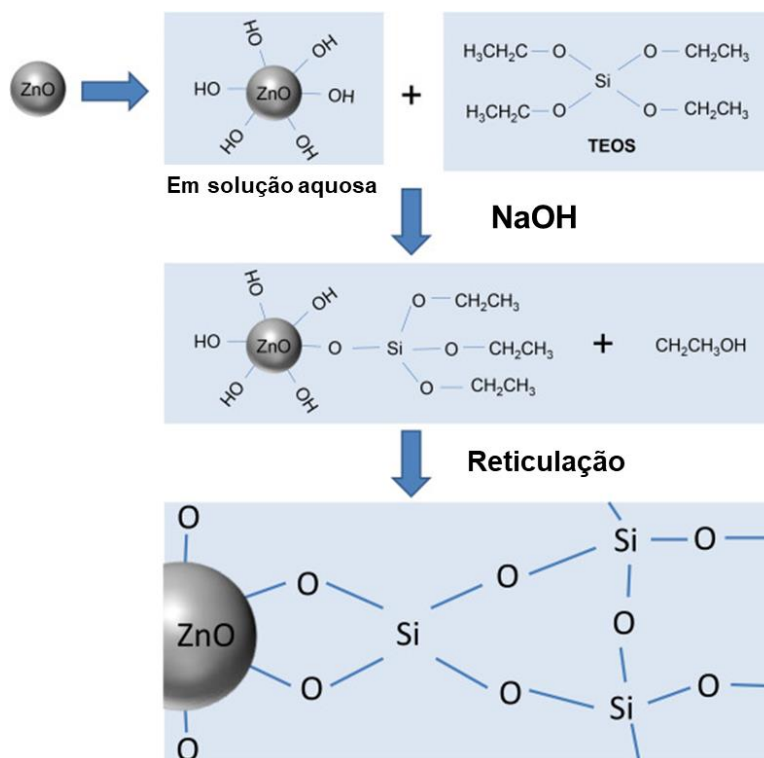
Fonte: Adaptado de Restrepo; Flores; Rodríguez-Llamazares (2019).

3.1.2 Tetraetoxissilano (TEOS)

A sílica é uma excelente opção para encapsular nanopartículas metálicas. Esse material inorgânico é quimicamente inerte e mantém sua integridade estrutural e morfológica mesmo em condições térmicas adversas. A inércia química da sílica permite que as nanopartículas metálicas encapsuladas apresentem suas propriedades catalíticas intrínsecas sem sofrer interferências das interações metal-óxido. Além disso, o revestimento de sílica é facilmente processável graças à química bem estabelecida da sol-gel (Gao; Lyu; Yin, 2021).

Durante o processo de encapsulamento, uma fina camada de sílica é depositada na superfície das nanopartículas metálicas, formando uma estrutura do tipo core-shell (Figura 21). Essa síntese segue um método Stöber modificado, onde a hidrólise e a condensação do tetraetoxissilano (TEOS) são lentamente catalisadas por uma base. Isso possibilita o crescimento controlado do silicato na superfície das partículas de óxido metálico (Gao; Lyu; Yin, 2021).

Figura 21 - Recobrimento de NPZnO utilizando o tetraetoxissilano (TEOS).



Fonte: Adaptado de Chia; Leong (2016).

Vale ressaltar que a interface metal-sílica requer um controle cuidadoso das condições experimentais, pois a interação química entre ambos é fraca e exige um tratamento adequado para garantir o sucesso do revestimento de sílica nas nanopartículas metálicas.

3.2 Materiais e Métodos

Nesta etapa do trabalho, foram conduzidos experimentos visando o recobrimento das NPZnO com PLA e TEOS. As NPZnO foram inicialmente obtidas por síntese verde, na presença de extrato de calêndula ou óleo essencial de Melaleuca, em pH 8 ou 12 e temperatura de 60°C. As condições reacionais e nomenclaturas das reações estão sumarizadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Condições reacionais utilizadas no recobrimento das NPZnO e nomenclatura das reações, sendo Ext as sínteses realizadas em presença de extrato de calêndula e OEM as sínteses realizadas na presença de óleo essencial de Melaleuca.

Reação	Temperatura (°C)	Recobrimento	pH	Nomenclaturas das reações
7	60°C	TEOS	8	Ext 7; OEM 7
8			12	Ext 8; OEM 8
9		PLA	8	Ext 9; OEM 9
10			12	Ext 10; OEM 10

Fonte: Próprio autor.

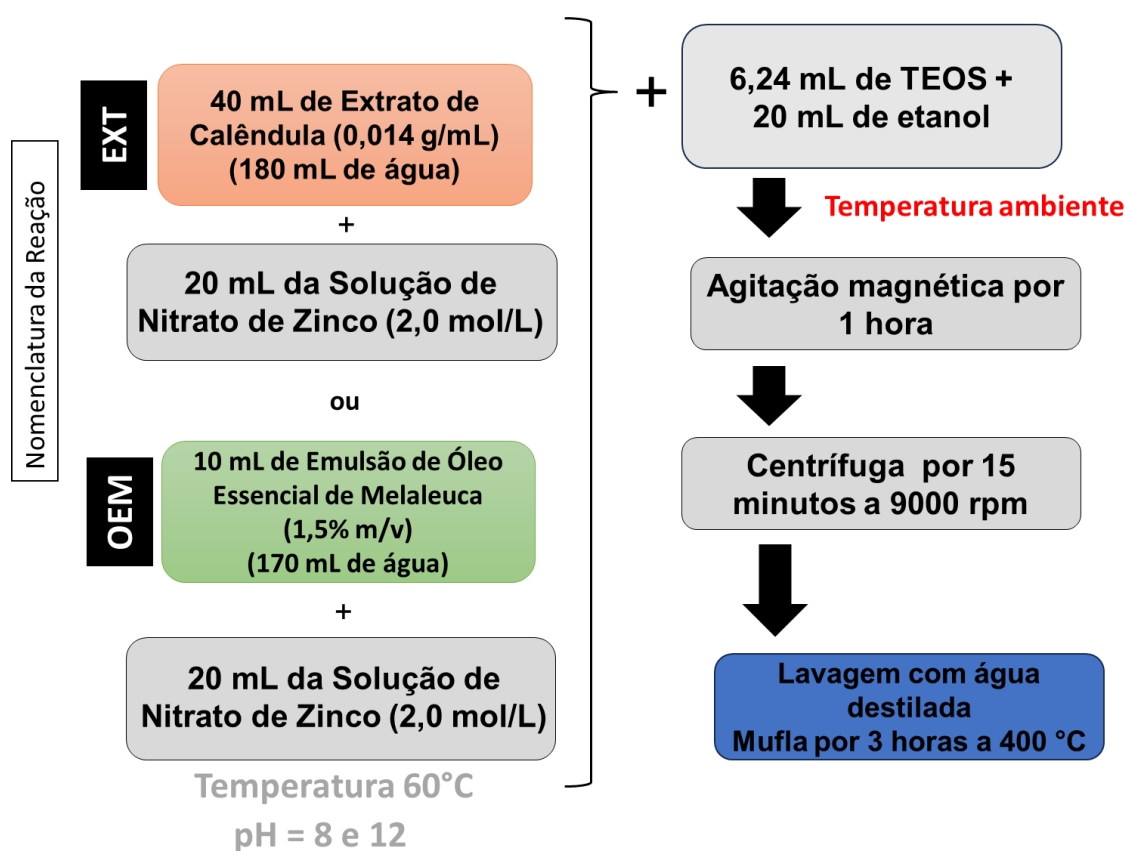
3.2.1 Materiais

Neste trabalho foram utilizados a flor seca da calêndula da marca Top Life, óleo essencial de Melaleuca (Melaleuca alternifolia), marca Bioessência, pureza 100%, nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$), hidróxido de Sódio (NaOH), etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), Tetraetoxissilano (TEOS), Políácido Láctico (PLA) adquirido na forma de filamentos para impressão 3D, clorofórmio (CHCl_3), Álcool polivinílico ($(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x$), todos os reagentes adquiridos da Sigma Aldrich e o surfactan polissorbato 80 (Tween 80) adquirido da Dinâmica (Química contemporânea Ltda.).

3.2.2 Recobrimento das nanopartículas de óxido de zinco com TEOS.

O recobrimento das NPZnO com TEOS envolveu a realização de uma reação em duas etapas, sendo a primeira etapa correspondente a síntese verde das NPZnO com extrato de calêndula ou óleo essencial de Melaleuca, e a segunda etapa a realização do recobrimento dessas NPZnO. A Figura 22 apresenta um fluxograma dessas etapas e o procedimento está descrito a seguir.

Figura 22 - Fluxograma das etapas do processo de recobrimento de NPZnO utilizando o tetraetoxissilano (TEOS).



Fonte: Próprio autor.

Inicialmente, realizou-se a síntese de nanopartículas de óxido de zinco foi preparada utilizando 40 mL do extrato aquoso de calêndula com concentração 0,014g/mL, 20 mL do precursor de nitrato de zinco 2 mol/L e 140 mL de água destilada. Foram preparados dois experimentos distintos para o extrato de calêndula, isto é, pH 8 e pH 12, mantendo-se a temperatura de 60°C com agitação magnética constante por 4 horas. Esses experimentos foram nomeados

Ext 7 e Ext 8, respectivamente. Após o preparo das nanopartículas, ambos os experimentos, receberam adições de 20 mL de etanol e 6,24 mL de tetraetoxissilano (TEOS), segundo o procedimento adaptado de Wang *et al*, (2009).

No preparo das NPZnO na presença de óleo essencial de Melaleuca, inicialmente, obteve-se uma emulsão O/A de óleo essencial de Melaleuca (1,5% (m/v)) utilizando o surfactante Tween 80 (0,3% m/m). Posteriormente, 10 mL dessa emulsão foram adicionados à 20 mL da solução precursora de nitrato de zinco (2 mol/L), e 170 ml de água destilada. Foram conduzidos dois experimentos empregando o óleo essencial de Melaleuca, que foram nomeados **OEM 6 e 7**. Esses experimentos foram realizados nos pHs 8 e 12, respectivamente, mantendo-se a temperatura constante em 60°C por 4 horas. Após a conclusão da etapa de síntese das nanopartículas, adicionou-se 20 mL de etanol e 6,24 mL de TEOS em cada uma das sínteses para a realização do recobrimento das NPZnO.

Todas as sínteses foram submetidas a agitação magnética em temperatura ambiente por um período de 1 hora após a adição do TEOS. Após a etapa de agitação e aquecimento, todos os experimentos foram submetidos a um processo de centrifugação a 9000 RPM, durante 15 minutos. Posteriormente, os precipitados foram lavados com água destilada a temperatura ambiente e submetidos à secagem em mufla por 3 horas a 400°C, resultando na obtenção do pó do precipitado das NPZnO.

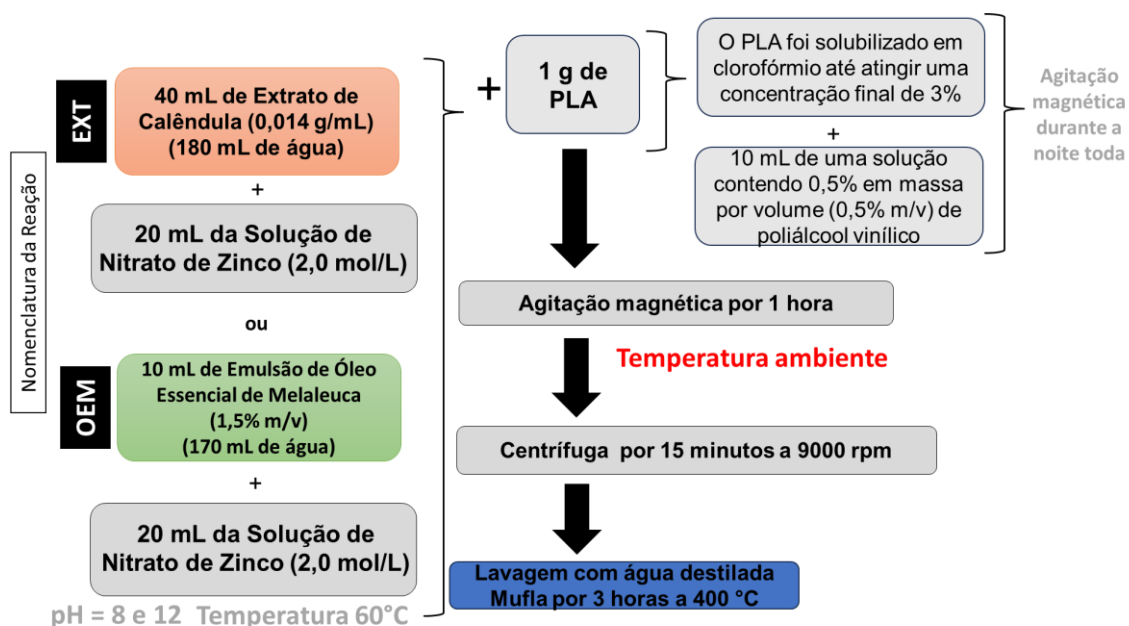
3.2.3 Recobrimento das nanopartículas de óxido de zinco com PLA.

Para o revestimento com o PLA, inicialmente, o PLA foi solubilizado em clorofórmio até atingir uma concentração final de 3% m/v. Posteriormente, essa solução foi combinada com 10 mL de uma solução contendo 0,5% em massa por volume (0,5% m/v) de poliálcool vinílico (PVA), que atuou como emulsificante. A mistura resultante foi então submetida a agitação magnética à temperatura ambiente durante uma noite, promovendo a volatilização do solvente clorofórmio e na formação das microesferas poliméricas. Essa emulsão de PLA foi adicionada nas misturas reacionais das sínteses verdes de NPZnO,

com uma adição de 1g de PLA em cada caso. Esse método foi adaptado do artigo escrito por Cardillo *et al* (2021).

A Figura 23 apresenta um fluxograma de todas as etapas envolvidas no recobrimento de NPZnO com PLA.

Figura 23 - Fluxograma das etapas do processo de recobrimento de NPZnO utilizando o Políácido Lático (PLA).



Fonte: Próprio autor.

Os procedimentos para as sínteses das NPZnO na presença de extrato de calêndula e óleo essencial de Melaleuca estão descritas no item anterior (item 3.2.2). As reações foram nos pH 8 e 12, com agitação constante durante 4 horas a temperatura ambiente. Essas reações foram nomeadas respectivamente **Ext 9 e 10** e **OEM 9 e 10**, respectivamente.

Após a adição do PLA, todas as reações foram submetidas à agitação magnética constante em temperatura ambiente por um período de 1 hora. Após o término do tempo de agitação, todas as amostras foram submetidas a centrifugação a 9000 RPM por 15 minutos. Os precipitados resultantes foram lavados com água destilada a temperatura ambiente e secos em uma mufla a 400°C por 3 horas, resultando na obtenção do pó das nanopartículas de óxido de zinco.

3.3 Caracterizações físico-químicas das nanopartículas de óxido de zinco recobertas com TEOS e PLA

As nanopartículas de óxidos de zinco preparadas conforme descrito nos itens 3.2.2 e 3.2.3 deste trabalho foram caracterizadas por Espectroscopia de Uv-Vis, FTIR, MEV e DRX. Os procedimentos utilizados nessas caracterizações estão apresentados na seção 2.3.2 deste trabalho.

3.4. Resultados e discussões

3.4.1 Recobrimento das nanopartículas de óxido de zinco na presença de fitocompostos (extrato de calêndula ou óleo essencial de Melaleuca).

As imagens das misturas reacionais após a conclusão dos experimentos **Ext 7 a 10** estão ilustradas na Figura 24 e as imagens das misturas reacionais **OEM 7 a 10** ao final do experimento estão ilustradas na Figura 25. As NPZnO preparadas a partir do extrato de calêndula exibem uma coloração amarelada, como observada anteriormente para as sínteses **Ext 1 a 6**, sendo que o produto da reação **Ext 8** apresentou uma intensidade maior dessa coloração. Por outro lado, todas as NPZnO preparadas com o óleo essencial de Melaleuca apresentam uma coloração branca, como obtido para as reações **OEM 1 a 6**.

No contexto das colorações das nanopartículas revestidas, tanto o PLA quanto o TEOS são materiais transparente nos comprimentos de onda da luz visível e, por isso, não apresentam influência na coloração das nanopartículas. Portanto, estas mantêm-se com a mesma coloração das obtidas sem os revestimentos.

Figura 24 - Imagens dos produtos reacionais Ext 7 a 10 antes da centrifugação. Ext 7 (Ext/TEOS/pH 8), Ext 8 (Ext/TEOS/pH 12), Ext 7 (Ext/PLA/pH 8) e Ext 10 (Ext/PLA/pH 12)



Ext 7



Ext 8



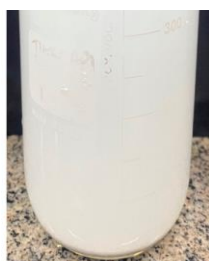
Ext 9



Ext 10

Fonte: Próprio autor.

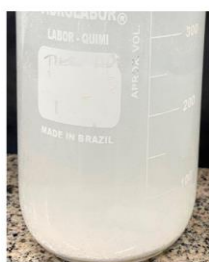
Figura 25 - Imagens dos produtos reacionais OEM 7 a 10 antes da centrifugação. OEM 7 (OEM/TEOS/pH 8), OEM 8 (OEM/TEOS/pH 12), OEM 7 (OEM/PLA/pH 8) e OEM 10 (OEM/PLA/pH 12)



OEM 7



OEM 8



OEM 9



OEM 10

Fonte: Próprio autor.

A Tabela 6 apresenta os rendimentos reacionais da síntese das NPZnO na presença de fitocompostos, e recobertas com TEOS ou PLA. O rendimento reacional foi calculado com base na massa teórica de óxido de zinco que seria formada sob as condições reacionais, sem levar em consideração a possível funcionalização e revestimento das NPZnO.

Tabela 6 - Rendimento reacional, em massa, das reações de recobrimento das NPZnO sintetizadas na ausência e presença de fitocompostos. O rendimento foi calculado em relação à massa do precursor utilizado na reação.

Nome	Condições experimentais	Rendimento (% em massa)
Ext 7	Ext/ TEOS, pH=8, 60°C	7,4
Ext 8	Ext/ TEOS, pH=12, 60°C	10,4
Ext 9	Ext/ PLA, pH=8, 60°C	7,5
Ext 10	Ext/ PLA, pH=12, 60°C	6,4
OEM 7	OEM/ TEOS, pH=8, 60°C	5,6
OEM 8	OEM/ TEOS, pH=12, 60°C	19
OEM 9	OEM/ PLA, pH=8, 60°C	3,5
OEM 10	OEM/ PLA, pH=12, 60°C	2,6

Fonte: Próprio autor

Os rendimentos das NPZnO variaram de 2,9% a 19% em massa. As NPZnO preparadas na presença de extrato de calêndula apresentaram rendimentos na faixa de 6,4% a 10,4%, sendo o valor mais elevado observado na síntese realizada a pH 12 e 60°C, com recobrimento de TEOS (**Ext 8**). Enquanto as NPZnO sintetizadas na presença de OEM variaram de 2,6% a 19% em massa, sendo a maior porcentagem obtida na reação conduzida a pH 12 e 60°C, também com revestimento de TEOS (**OEM 8**). O maior rendimento reacional dos recobrimentos com TEOS em pH igual a 12 pode estar relacionado a maior taxa de condensação de TEOS na superfície das NPZnO (Chia; Leong, 2016).

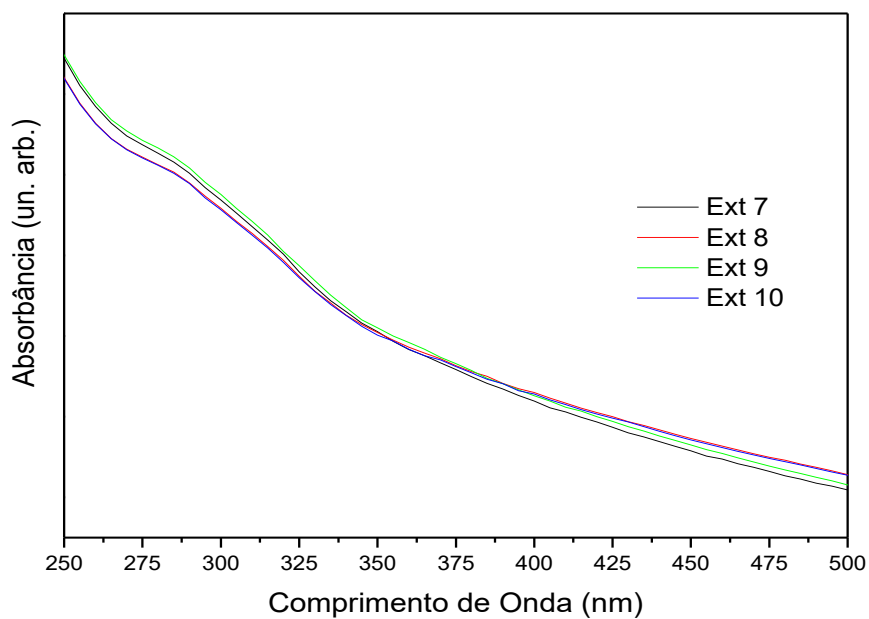
3.4.2 Caracterizações físico-químicas das nanopartículas de óxido de zinco recobertas com TEOS e PLA

3.4.2.1 Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

A Figura 26 exibe os espectros de UV-vis das NPZnO sintetizadas na presença de extrato de calêndula. Os espectros correspondentes aos experimentos **Ext 7, 8, 9 e 10** revelam uma banda de absorção na faixa de 275 a 300 nm. Os espectros das nanopartículas revestidas sintetizadas na presença de óleo essencial de Melaleuca, apresentados na Figura 27 relativos aos experimentos **OEM 7, 8, 9 e 10**, mostram uma banda de absorção na região de 260 a 330 nm.

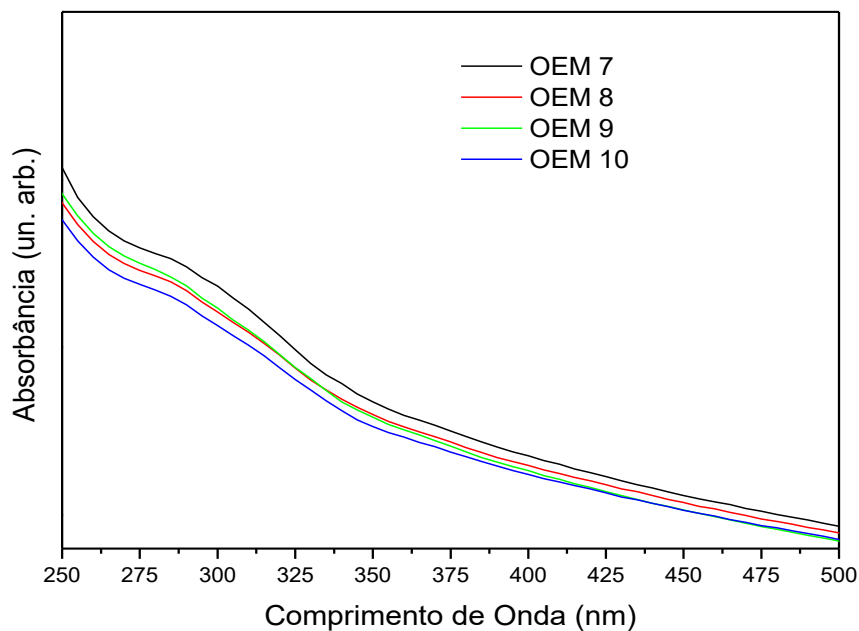
As bandas de absorção no Uv-vis das NPZnO recobertas com TEOS ou PLA e sintetizadas na presença de extrato de calêndula apresentaram uma maior alteração em relação as bandas das NPZnO não recobertas (Figura 11. A única banda observada no espectros da Figura 26 apresentou um deslocamento hipsocrômico em relação à primeira banda observada na Figura 11, o que pode ser resultado de várias mudanças, como tamanho das partículas, modificação de superfície ou interações moleculares (Wang *et al.*, 2009).

Figura 26 - Espectros de UV-Vis das NPZnO sintetizadas na presença de extrato de calêndula e recobertas com TEOS ou PLA. Ext 7 (TEOS, pH 8, 60°C), Ext 8 (TEOS, pH 12, 60°C), Ext 9 (PLA, pH 8, 60°C) e Ext 10 (PLA, pH 12, 60°C).



Fonte: Próprio autor.

Figura 27 - Espectros de UV-Vis das NPZnO sintetizadas na presença de óleo essencial de Melaleuca e recobertas com TEOS ou PLA. OEM 7 (TEOS, pH 8, 60°C), OEM 8 (TEOS, pH 12, 60°C), OEM 9 (PLA, pH 8, 60°C) e OEM 10 (PLA, pH 12, 60°C).

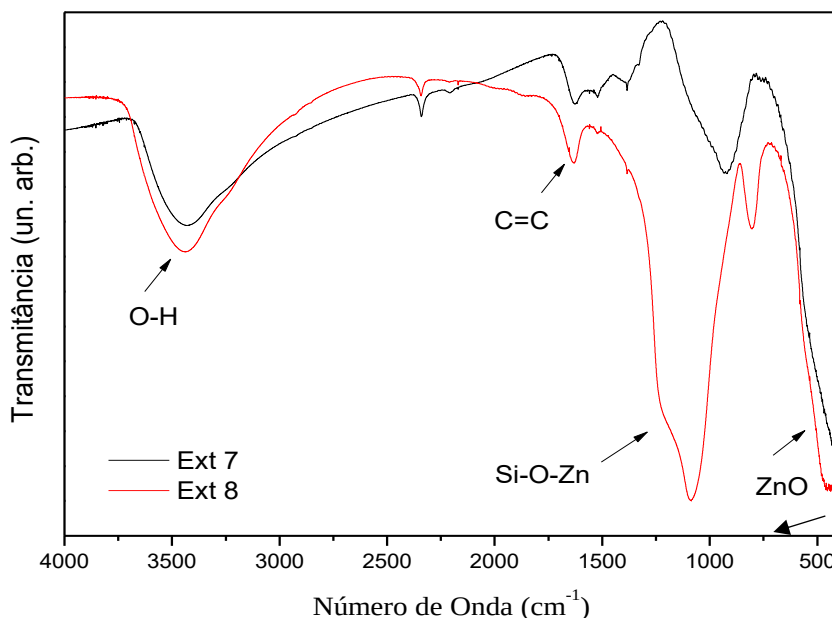


Fonte: Próprio autor.

3.4.2.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Para o **Ext 7 e 8** foram obtidas bandas de absorção na faixa de 400–4000 cm^{-1} . Na Figura 28 observam-se as bandas principais em 1631, 1086 e 803 cm^{-1} , que correspondem ao alongamento das vibrações simétricas C=C e C-H, respectivamente, enquanto a banda em 437 cm^{-1} é característica das vibrações Zn-O-Zn. Além disso, uma banda larga e proeminente em 3434 cm^{-1} está relacionada às vibrações de alongamento -OH, e a banda aguda em 2342 cm^{-1} indica o tipo de alongamento C-H. A presença dessas bandas sugere a existência de grupos funcionais específicos no material estudado, como por exemplo grupos alqueno ou alquino e grupos funcionais alifáticos. A banda de absorção em 437 cm^{-1} é característica das vibrações das ligações Zn-O e entre 1000 cm^{-1} e 900 cm^{-1} é possível observar uma banda atribuído à formação de ligações Si-O-Zn, fornecendo informações importantes sobre as nanopartículas de ZnO.

Figura 28 - FTIR das NPZnO sintetizadas na presença de extrato de calêndula e recobertas com TEOS. Ext 7 (TEOS, pH 8, 60°C) e Ext 8 (TEOS, pH 12, 60°C).

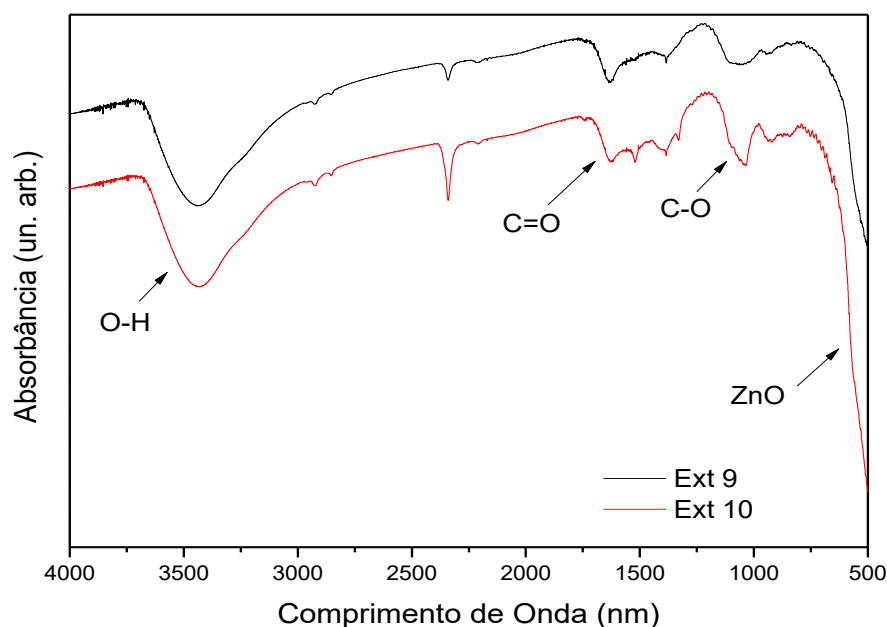


Fonte: próprio autor.

Nos espectros de absorção obtidos para as amostras **Ext 9 e 10**, foram identificadas bandas significativas na faixa de comprimentos de onda entre 400 e 4000 cm^{-1} . A Figura 29 exibe as bandas mais proeminentes, situados em 1384 cm^{-1} e 1060 cm^{-1} . Estes correspondem, respectivamente, aos modos de vibração de alongamento simétrico das ligações C=C e C-H. Assim como os obtidos por Neelgund G. et al (2011), é possível uma banca característica do PLA em 1650 cm^{-1} . Adicionalmente, uma banda em 428 cm^{-1} foi observada, o qual é característico das vibrações associadas às ligações Zn-O-Zn.

Destaca-se também a presença de uma banda larga e intensa em 3442 cm^{-1} , que está associada às vibrações de alongamento da ligação -OH, e de uma banda aguda em 2340 cm^{-1} , indicativo de vibrações de alongamento da ligação C-H. Essas bandas podem sugerir a presença de grupos funcionais específicos (como alquenos, alcenos ou alcanos) nas NPZnO, provavelmente provenientes dos revestimentos orgânicos.

Figura 29 - FTIR das NPZnO sintetizadas na presença de extrato de calêndula e recobertas com PLA. Ext 9 (PLA, pH 8, 60°C) e Ext 10 (PLA, pH 12, 60°C).



Fonte: Próprio autor.

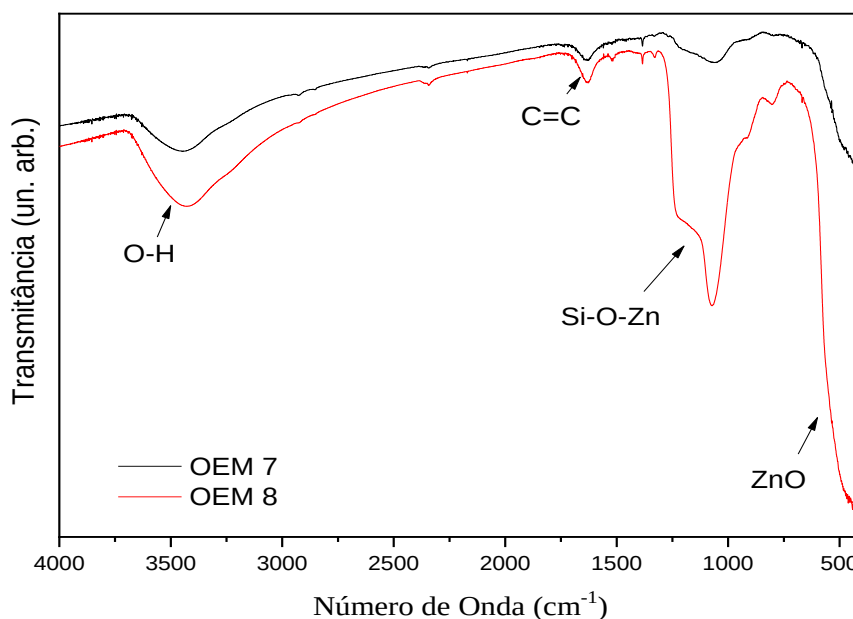
A banda em 1628 cm^{-1} corresponde ao estiramento de ligações C=C, que são ligações duplas de carbono encontradas em compostos orgânicos. Isso nos

indica a presença de grupos contendo ligações duplas de carbono. A banda em 1072 cm^{-1} está relacionada ao estiramento das ligações C-H.

A banda em 420 cm^{-1} é característica das vibrações Zn-O-Zn e revela informações sobre a estrutura cristalina das NPZnO. Ele nos indica a presença de ligações Zn-O-Zn na estrutura. A banda larga em 3430 cm^{-1} está relacionada ao estiramento de ligações -OH, sugerindo que grupos hidroxila (OH) estão presentes nas nanopartículas.

A banda em 418 cm^{-1} é característica das vibrações do Zn-O, fornecendo informações sobre a estrutura das NPZnO. Entre 1000 cm^{-1} e 900 cm^{-1} é possível observar uma banda atribuída à formação de ligações Si-O-Zn, o que sugere que grupos funcionais envolvendo silício (Si) e zinco (Zn) estão presentes, demonstrando o sucesso na modificação de superfície com TEOS (Wang et al., 2009). Esses resultados indicam a presença de grupos funcionais específicos nas NPZnO recobertas com óleo essencial de Melaleuca (**OEM 7** e **OEM 8**).

Figura 30 - FTIR das NPZnO sintetizadas na presença de óleo essencial de Melaleuca e recobertas com TEOS. OEM 7 (TEOS, pH 8, 60°C) e OEM 8 (TEOS, pH 12, 60°C).

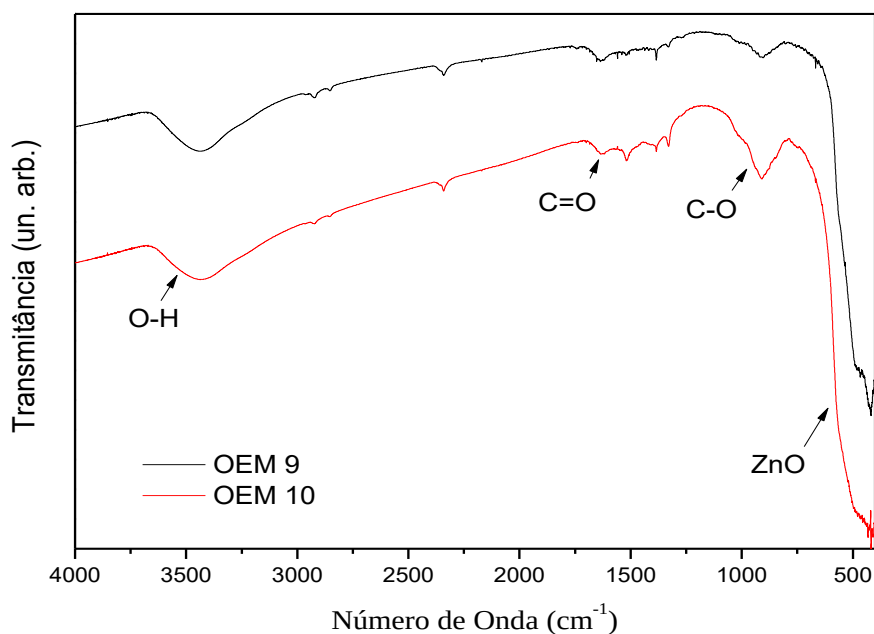


Fonte: Próprio autor.

Para o **OEM 9 E 10** foram obtidas bandas de absorção na faixa de $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Na Figura 31, pode-se observar as bandas principais em 1520 e 909

cm^{-1} , que correspondem ao alongamento das vibrações simétricas C=C e C-H, respectivamente, enquanto a banda em 418 cm^{-1} é característica das vibrações Zn-O-Zn. Além disso, uma banda larga e proeminente em 3438 cm^{-1} está relacionada às vibrações de alongamento -OH. A presença dessas bandas sugere a existência de grupos funcionais específicos no material estudado. A concentração da região da banda de absorção em 418 cm^{-1} é característica das vibrações tetragonais do Zn-O.

Figura 31 - FTIR das NPZnO sintetizadas na presença de óleo essencial de Melaleuca e recobertas com PLA. OEM 9 (PLA, pH 8, 60°C) e OEM 10 (PLA, pH 12, 60°C).

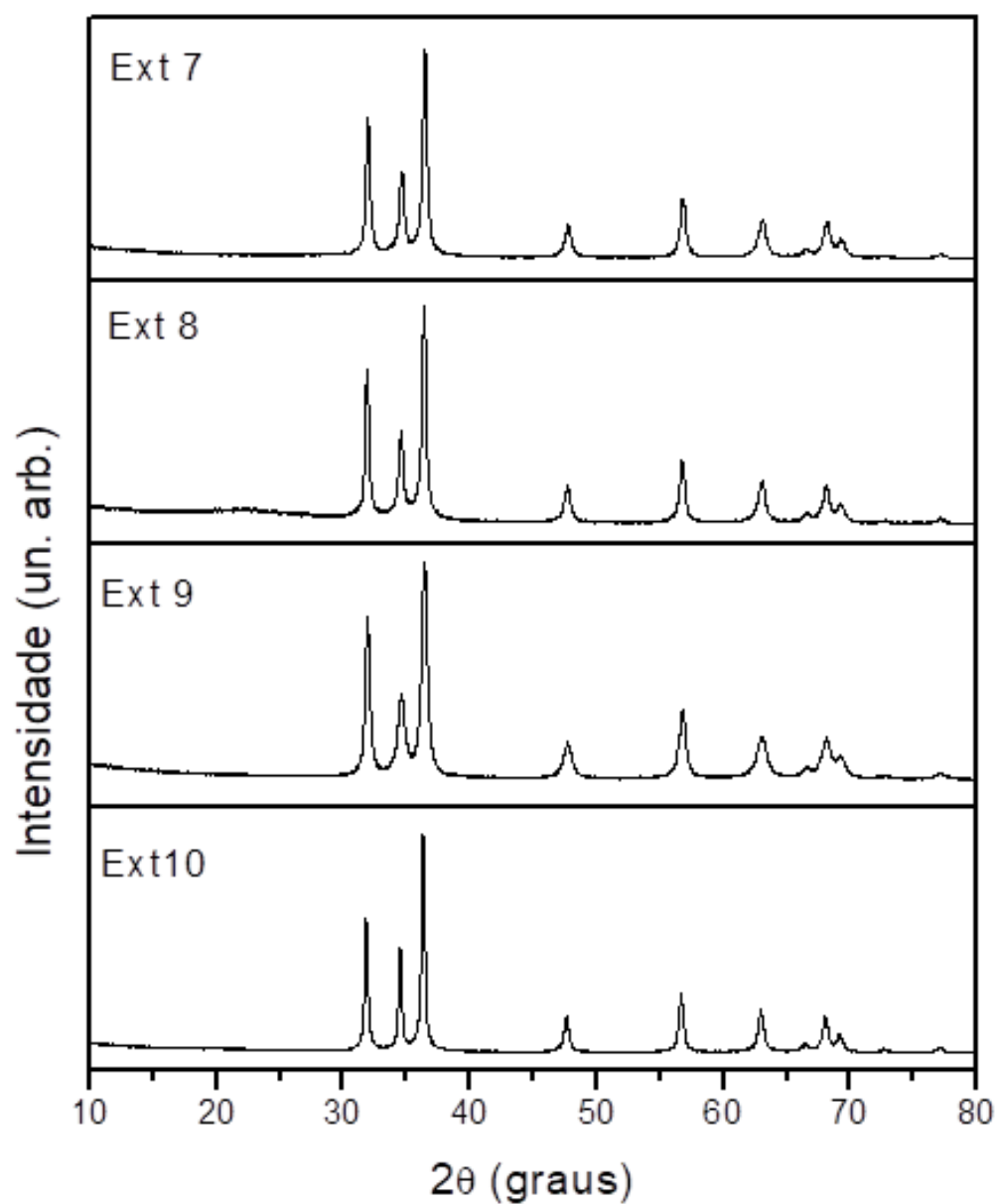


Fonte: Próprio autor.

3.4.2.3. Difração de Raios X (DRX)

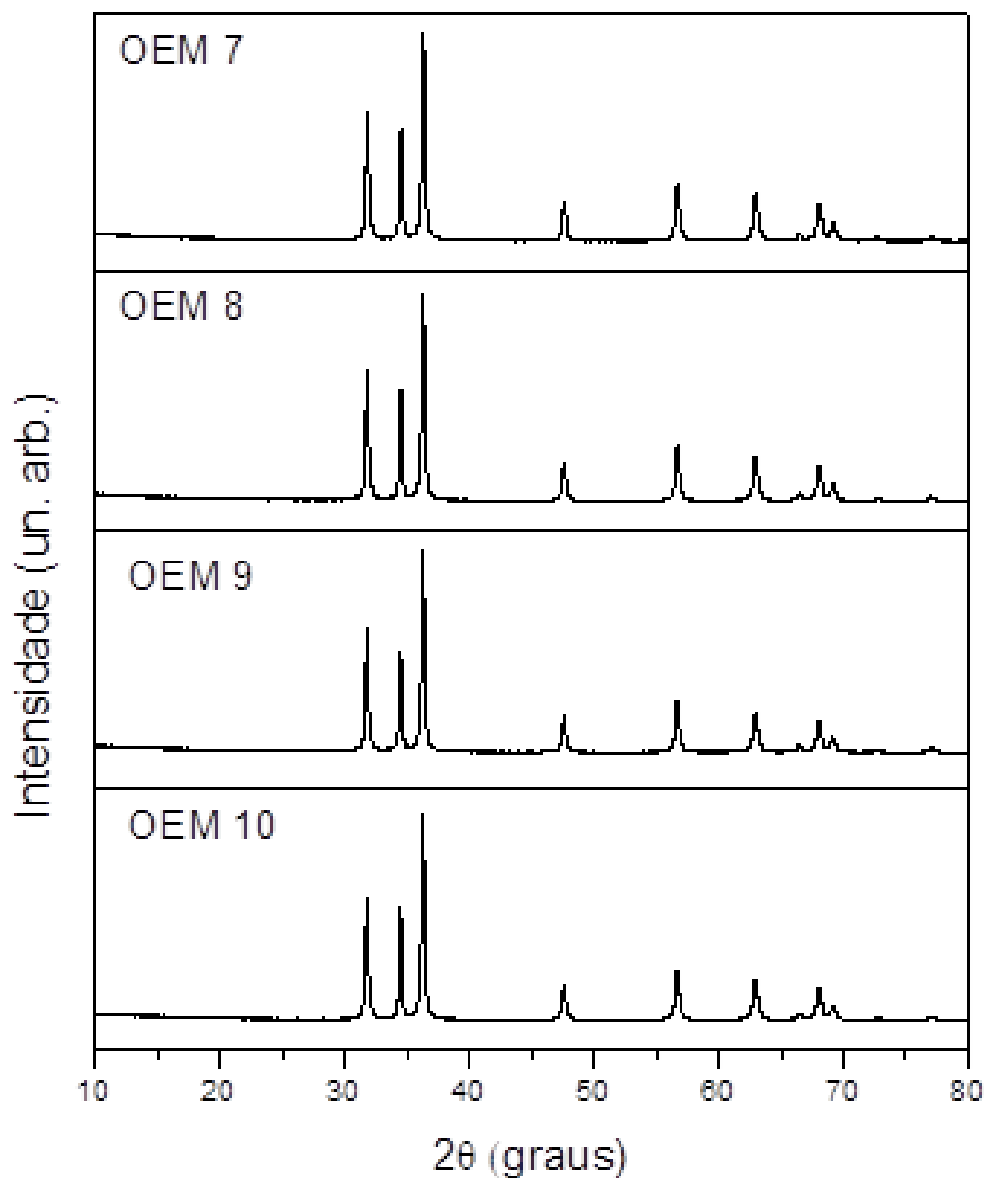
A Figura 32 e 33 apresentam os difratogramas das NPZnO recobertas, sendo que os picos de difração, em termos de posição e intensidade relativa, são muito similares. Os principais picos de difração das amostras sintetizadas foram identificados nos planos (100), (002), (101), (102), (110) e (103), confirmando, assim, a presença do óxido de zinco na estrutura da wurtzita, conforme documentado na carta cristalográfica JCPDS 36-1451, com parâmetros de rede $a = 3,249 \text{ \AA}$ e $c = 5,206 \text{ \AA}$.

Figura 32 - Difratoogramas de raios X das NPZnO sintetizadas na presença de extrato de calêndula e recobertas com TEOS e PLA. Ext 7 (TEOS, pH 8, 60°C), Ext 8 (TEOS, pH 12, 60°C), Ext 9 (PLA, pH 8, 60°C) e Ext 10 (PLA, pH 12, 60°C).



Fonte: Próprio autor.

Figura 33 - Difratogramas de raios X das NPZnO sintetizadas na presença de óleo essencial de Melaleuca e recobertas com TEOS e PLA. OEM 7 (TEOS, pH 8, 60°C), OEM 8 (TEOS, pH 12, 60°C), OEM 9 (PLA, pH 8, 60°C) e OEM 10 (PLA, pH 12, 60°C).



Fonte: Próprio autor.

Para as NPZnO com revestimento de TEOS, os resultados indicaram tamanhos médios dos cristalitos de aproximadamente 16,9 nm para o Ext 7 e 17,7 nm para o Ext 8, bem como cerca de 27,3 nm para OEM 7 e OEM 8 (Tabela 7). No caso as NPZnO com recobrimento de PLA, os tamanhos médios foram de cerca de 14,9 nm para o Ext 9 e 22,9 nm para o Ext 10. Para OEM 9 e OEM 10,

os tamanhos médios foram de aproximadamente 28,5 nm e 18 nm (Tabela 7), respectivamente.

Em ambos os casos, as NPZnO apresentaram difratogramas quase idênticos, tanto nas NPs não revestidas quanto nas recobertas com PLA e TEOS. Isso indica que a estrutura cristalina das NPZnO, com uma organização na forma de wurtzita, permaneceu inalterada após o processo de revestimento.

No entanto, o tamanho médio dos cristalitos varia com o tipo de revestimento escolhido. Essas descobertas são fundamentais para entender como o revestimento afeta as propriedades das NPZnO e, portanto, sua adequação para aplicações específicas, onde a estrutura e o tamanho dos cristalitos podem desempenhar um papel importante.

Tabela 7 - Diâmetro médio dos cristalitos das NPZnO sintetizadas na presença (Ext e OEM) e recobertas com PLA e TEOS. Ext 7 (TEOS, pH 8, 60°C), Ext 8 (TEOS, pH 12, 60°C), Ext 9 (PLA, pH 8, 60°C), Ext 10 (PLA, pH 12, 60°C), OEM 7 (TEOS, pH 8, 60°C), OEM 8 (TEOS, pH 12, 60°C), OEM 9 (PLA, pH 8, 60°C) e OEM 10 (PLA, pH 12, 60°C).

NPZnO	Diâmetro médio de cristalito (nm)
Ext 7	17
Ext 8	18
Ext 9	15
Ext 10	23
OEM 7	27
OEM 8	27
OEM 9	28
OEM 10	18

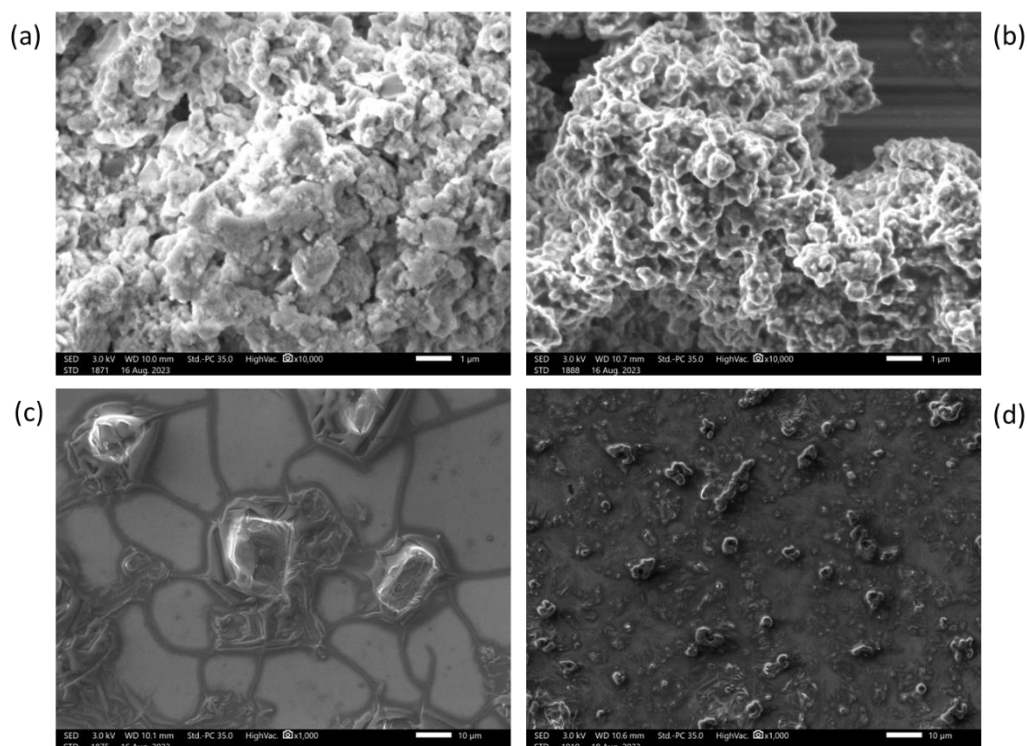
Fonte: Próprio autor

3.4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV dos experimentos Ext 7 a 10 estão apresentadas na Figura 34. Nestas imagens, é possível observar que as NPZnO assumem uma morfologia predominantemente esférica. Além disso, vale ressaltar que, nos experimentos Ext 7 e Ext 8, há uma formação de aglomerados entre essas partículas.

Essas observações microscópicas são consistentes com a literatura, onde a morfologia esférica é uma das conformações mais comuns para NPZnO em diversas condições de síntese (Jafarirad *et al*, 2016). A formação de agregados em algumas amostras pode ser devido a interações específicas entre as partículas, influenciadas pelos processos de revestimento e/ou características do meio reacional.

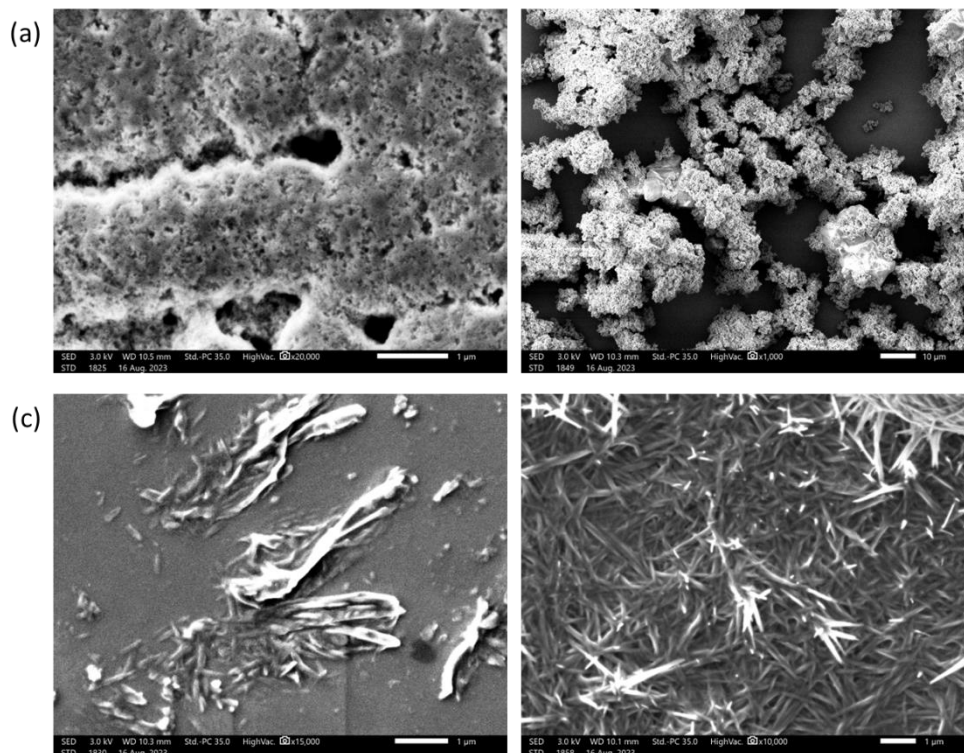
Figura 34 - MEV das NPZnO sintetizadas na presença de extrato de calêndula e recobertas com TEOS e PLA. (a) Ext 7 (TEOS, pH 8, 60°C), (b) Ext 8 (TEOS, pH 12, 60°C), (c) Ext 9 (PLA, pH 8, 60°C) e (d) Ext 10 (PLA, pH 12, 60°C).



Fonte: Próprio autor.

As imagens de MEV das NPZnO correspondentes aos experimentos OEM 7 a 10 estão representados Figura 35. Nestas imagens, as NPZnO do OEM 7 e 8 exibiram morfologia predominantemente esférica e com elevada aglomeração. Por outro lado, as nanopartículas provenientes do OEM 9 e 10 se mostraram na forma de finos filamentos.

Figura 35 - MEV das NPZnO sintetizadas na presença de óleo essencial de Melaleuca e recobertas com TEOS e PLA. (a) OEM 7 (TEOS, pH 8, 60°C), (b) OEM 8 (TEOS, pH 12, 60°C), (c) OEM 9 (PLA, pH 8, 60°C) e (d) OEM 10 (PLA, pH 12, 60°C).



Fonte: Próprio autor.

3.5 Conclusões preliminares.

Nesta etapa do trabalho, as NPZnO sintetizadas na presença de extrato de calêndula e óleo essencial de melaleuca foram recobertas com sucesso com TEOS e PLA. Os espectros de UV-Vis das NPZnO exibiram as mesmas bandas de absorção, para todas as condições de pH ou dos tipos de recobrimentos aplicados. Os espectros de FTIR das NPZnO recobertas apresentaram bandas características do TEOS ou do PLA, comprovando a presença desses materiais nas nanopartículas.

Por meio do MEV, foi possível observar mudanças substanciais na morfologia das NPZnO recobertas em relação as morfologias apresentaram pelas NPZnO sintetizadas no item 2 deste trabalho.

A presença do recobrimento não demonstrou influência na estrutura cristalina das NPZnO, como foi observado por DRX.

4. CONCLUSÕES

Foi possível sintetizar as nanopartículas de óxido de zinco na ausência e na presença de fitocompostos. A caracterização por UV-Vis comprovou a formação das NPZnO devido ao aparecimento de uma banda de máxima de absorção na região característica do ZnO. Além disso, o formato dessa banda é alterado (mais difusa) com a presença dos recobrimentos TEOS e PLA. Os espectros de FTIR comprovaram a funcionalização das NPZnO com grupos funcionais de moléculas bioativas do extrato de calêndula e do óleo essencial de melaleuca. A presença de TEOS ou PLA foram comprovadas nos espectros de FTIR das NPZnO recobertas.

A análise por DRX demonstrou que as diferentes condições de síntese utilizadas neste trabalho não interferiram na cristalinidade das NPZnO, todas se mantiveram na forma wurtzita. A caracterização por MEV comprovou que as NPZnO recobertas com TEOS, independente do fitocomposto, possuem morfologias esféricas e um pH mais elevado induz a uma quantidade maior de reações de hidrólise e condensação, levando a aglomeração e maior taxa de crescimento.

5. TRABALHOS FUTUROS

- **Desenvolvimento de Formulações Fitocosméticas:** Explorar o desenvolvimento de formulações cosméticas que incorporam as nanopartículas de ZnO revestidas em produtos como protetores solares, loções, cremes faciais e outros produtos para cuidados com a pele. Avaliar sua eficácia na proteção contra raios UV e outros fatores ambientais.
- **Estudos de Estabilidade e Toxicidade:** Realizar estudos para avaliar a estabilidade dessas formulações ao longo do tempo, bem como sua toxicidade em células da pele. Isso é fundamental para garantir que os produtos sejam seguros e eficazes.
- **Análise da Eficiência Fotoprotetora:** Realizar ensaios in vitro e in vivo para determinar a eficiência fotoprotetora das formulações contendo nanopartículas de ZnO. Isso pode incluir a medição do FPS (Fator de Proteção Solar) e a avaliação da proteção contra danos UV.
- **Estudos de Liberação Controlada de Ingredientes Fitocosméticos:** Explorar a capacidade de sistemas de liberação controlada usando nanopartículas de ZnO para fornecer ingredientes fitocosméticos específicos, como extratos de plantas, óleos essenciais ou compostos ativos em áreas-alvo da pele.
- **Avaliação de Propriedades Antioxidantes:** Analisar se as nanopartículas de ZnO revestidas podem atuar como agentes antioxidantes, protegendo a pele contra danos causados pelos radicais livres.
- **Avaliação de Propriedades Anti-inflamatórias e Cicatrizantes:** Investigar se as nanopartículas de ZnO revestidas têm propriedades anti-inflamatórias e de cicatrização da pele que possam ser aplicadas em produtos fitocosméticos para o tratamento de problemas de pele, como acne e cicatrizes.
- **Abordagens de Sustentabilidade e Segurança:** Considere abordagens sustentáveis para a produção e aplicação de nanopartículas de ZnO em produtos fitocosméticos. Além disso, continue a monitorar a segurança desses produtos em uso a longo prazo.

6.REFERÊNCIAS

AKHIL, K.; JAYAKUMAR, J.; GAYATHRI, G.; KHAN, S. S. Effect of various capping agents on photocatalytic, antibacterial and antibiofilm activities of ZnO nanoparticles. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 160, p. 32–42, 2016.

ALRAJHI, A. H.; AHMED, N. M.; SHAFOURI, M. AL; ALMESSIERE, M. A.; AHMED MOHAMMED AL-GHAMDI, A. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using salvia officials extract. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 125, n. November 2020, p. 105641, 2021.

AMBIKA, S.; SUNDRARAJAN, M. Antibacterial behaviour of Vitex negundo extract assisted ZnO nanoparticles against pathogenic bacteria. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 146, p. 52–57, 2015.

CARDILLO, D.; SENCADAS, V.; DEVERS, T.; MONIRUL ISLAM, M.; TEHEI, M.; ROSENFELD, A.; BOUTARD, T.; ROCHER, E.; BARKER, P. J.; KONSTANTINOV, K. Attenuation of UV absorption by poly(lactic acid)-iron oxide nanocomposite particles and their potential application in sunscreens. **Chemical Engineering Journal**, v. 405, n. June 2020, p. 126843, 2021.

CHAN, Y. Y.; PANG, Y. L.; LIM, S.; CHONG, W. C. Facile green synthesis of ZnO nanoparticles using natural-based materials: Properties, mechanism, surface modification and application. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105417, 2021.

CHAVALI, M. S.; NIKOLOVA, M. P. Metal oxide nanoparticles and their applications in nanotechnology. **SN Applied Sciences**, v. 1, n. 6, p. 1–30, 2019.

CHEN, L.; BATJIKH, I.; HURH, J.; HAN, Y.; HUO, Y.; ALI, H.; LI, J. F.; RUPA, E. J.; AHN, J. C.; MATHIYALAGAN, R.; YANG, D. C. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles from root extract of *Scutellaria baicalensis* and its photocatalytic degradation activity using methylene blue. **Optik**, v. 184, n. January, p. 324–329, 2019.

CHIA, S. L.; LEONG, D. T. Reducing ZnO nanoparticles toxicity through silica coating. **Heliyon**, v. 2, n. 10, 2016.

CHONG, W. J.; SHEN, S.; LI, Y.; TRINCHI, A.; PEJAK, D.; (LOUIS) KYRATZIS, I.; SOLA, A.; WEN, C. Additive manufacturing of antibacterial PLA-ZnO nanocomposites: Benefits, limitations and open challenges. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 111, p. 120–151, 2022.

CRUZ, N. D.; GALLIO, E.; GATTO, D. A. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles | Síntese verde de nanopartículas de óxido de zinco. **Revista Materia**, v. 25, n. 1, 2020.

DIALLO, A.; NGOM, B. D.; PARK, E.; MAAZA, M. Green synthesis of ZnO nanoparticles by *Aspalathus linearis*: Structural & optical properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 646, p. 425–430, 2015.

DIKSHIT, P. K.; KUMAR, J.; DAS, A. K.; SADHU, S.; SHARMA, S.; SINGH, S.; GUPTA, P. K.; KIM, B. S. Green Synthesis of Metallic Nanoparticles: Applications and Limitations. **Nanomaterials: Application in Biofuels and Bioenergy Production Systems**, p. 259–281, 2021.

GAO, C.; LYU, F.; YIN, Y. Encapsulated Metal Nanoparticles for Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 121, n. 2, p. 834–881, 2021.

GROOT, A. C. DE; SCHMIDT, E. Tea tree oil: contact allergy and chemical composition. **Contact Dermatitis**, v. 75, n. 3, p. 129–143, 1 set. 2016.

GUIMARÃES, M. L.; AMARANTE, J. F.; OLIVEIRA, H. P. DE. The importance of essential oils in the green synthesis of metallic nanoparticles. **Revista Materia**, v. 26, n. 3, 2021.

GUPTA, M.; TOMAR, R. S.; KAUSHIK, S.; MISHRA, R. K.; SHARMA, D. Effective antimicrobial activity of green ZnO nano particles of *Catharanthus roseus*. **Frontiers in Microbiology**, v. 9, n. SEP, p. 1–13, 2018.

HALL, M. C.; DALCANTON, F.; SILVA, L. L.; MARIA, J.; MELLO, M. DE. AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIMICROBIANA DO ÓLEO ESSENCIAL DE MELALEUCA COM POTENCIAL APLICAÇÃO COMO CONSERVANTE NATURAL **Simpósio em Saúde e Alimentação**, v. 3. p. 4–5, 2019.

JAFARIRAD, S.; MEHRABI, M.; DIVBAND, B.; KOSARI-NASAB, M. Biofabrication of zinc oxide nanoparticles using fruit extract of *Rosa canina* and

their toxic potential against bacteria: A mechanistic approach. **Materials Science and Engineering C**, v. 59, p. 296–302, 2016.

LARA E.B. DE, ET AL. Síntese Verde E Caracterização De Nanopartículas De Prata Utilizando Extratos De Plantas Araquari / Sc Nanopartículas De Prata Utilizando Extratos De Araquari / Sc. p. 26, 2017.

LEOPOLDO, C. DE J.; VECHIO, G. H. DEL. Nanotecnologia E Suas Aplicações. **Revista Interface Tecnológica**, v. 17, n. 2, p. 144–154, 2020.

LI, L. Journal of Materials Research and Technology Influence of clove essential oil immobilized in mesoporous silica nanoparticles on the functional properties of poly (lactic acid) biocomposite food packaging film. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 11, p. 1152–1161, 2021.

MADAN, H. R.; SHARMA, S. C.; UDAYABHANU; SURESH, D.; VIDYA, Y. S.; NAGABHUSHANA, H.; RAJANAİK, H.; ANANTHARAJU, K. S.; PRASHANTHA, S. C.; SADANANDA MAIYA, P. Facile green fabrication of nanostructure ZnO plates, bullets, flower, prismatic tip, closed pine cone: Their antibacterial, antioxidant, photoluminescent and photocatalytic properties. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 152, p. 404–416, 2016.

MAYRINCK, C.; RAPHAEL, E.; FERRARI, J. L.; SCHIAVON, M. A. Synthesis, properties and applications of nanostructured zinc oxide. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 5, p. 1185–1204, 2014.

MENDES, M. S. DA S. Métodos “verdes” de produção de nanomateriais que promovem nanotecnologias sustentáveis. p. 178, 2015.

MORKOC, H.; ÖZGÜR, Ü. **Wide Bandgap Light Emitting Materials And Devices Liquid Phase Epitaxy of Electronic , Optical and Optoelectronic Materials**. [s.l: s.n.].

NEELGUND, G. M.; OKI, A. Pd nanoparticles deposited on poly(lactic acid) grafted carbon nanotubes: Synthesis, characterization and application in Heck C-C coupling reaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 399, n. 1–2, p. 154–160, 2011.

NGOM, I.; NGOM, B. D.; SACEY, J.; KHAMLI, S. Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles using extracts of *Moringa Oleifera*: Structural & optical properties. **Materials Today: Proceedings**, v. 36, p. 526–533, 2019.

OBEIZI, Z.; BENBOUZID, H.; OUCHENANE, S.; YILMAZ, D.; CULHA, M.; BOUOUDINA, M. Biosynthesis of Zinc oxide nanoparticles from essential oil of *Eucalyptus globulus* with antimicrobial and anti-biofilm activities. **Materials Today Communications**, v. 25, n. July, 2020.

OLFATI, A.; KAHIRI, D.; BALAKY, S. T. J.; SHARIFI, R.; TAHIR, M. B.; DARVISHI, E. Green synthesis of nanoparticles using *Calendula officinalis* extract from silver sulfate and their antibacterial effects on *Pectobacterium carotovorum*. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 125, n. August 2020, p. 108439, 2021.

PAULA DIAS, B. DE; CASTRO RIBEIRO, E. M. DE; GONÇALVES, R. L.; OLIVEIRA, D. S.; FERREIRA, T. H.; MELLO SILVA, B. DE. Nanotechnology in Brazil and the development of products with antimicrobial activity. **Química Nova**, v. 44, n. 8, p. 1084–1092, 2021.

RAI, M. Nanobiotecnologia verde: biossínteses de nanopartículas metálicas e suas aplicações como nanoantimicrobianos. **Ciência e Cultura**, v. 65, n. 3, p. 44–48, 2013.

RAMADAN, M. A.; SHAWKEY, A. E.; RABEH, M. A.; ABDELLATIF, A. O. Promising antimicrobial activities of oil and silver nanoparticles obtained from *Melaleuca alternifolia* leaves against selected skin-infecting pathogens. **Journal of Herbal Medicine**, v. 20, n. June, p. 100289, 2020.

RUPA, E. J.; ANANDAPADMANABAN, G.; MATHIYALAGAN, R.; YANG, D. C. Synthesis of zinc oxide nanoparticles from immature fruits of *Rubus coreanus* and its catalytic activity for degradation of industrial dye. **Optik**, v. 172, p. 1179–1186, 2018.

SADHASIVAM, S.; SHANMUGAM, M.; UMAMAHESWARAN, P. D.; VENKATTAPPAN, A.; SHANMUGAM, A. Zinc Oxide Nanoparticles: Green Synthesis and Biomedical Applications. **Journal of Cluster Science**, v. 32, n. 6, p. 1441–1455, 2021.

SAHADAT HOSSAIN, M.; AHMED, S. Easy and green synthesis of TiO₂ (Anatase and Rutile): Estimation of crystallite size using Scherrer equation, Williamson-Hall plot, Monshi-Scherrer Model, size-strain plot, Halder- Wagner Model. **Results in Materials**, v. 20, n. November, p. 100492, 2023.

SILVA, E. F.; SILVA, S. R.; GUERRA JUNIOR, J. I.; VASCONCELOS, T. C. DE L. Aspectos botânicos e propriedades farmacológicas de calendula officinalis: uma revisão. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 5, p. 31125–31132, 2020.

SILVA, L. L.; ALMEIDA, R.; VERÍCIMO, M. A.; MACEDO, H. W.; CASTRO, H. C. Atividades terapêuticas do óleo essencial de melaleuca (melaleuca alternifolia) Uma revisão de literatura. **Brazilian Journal of Health Review**, v. 2, n. 6, p. 6011–6021, 2019.

SINGH, A.; GAUTAM, P. K.; VERMA, A.; SINGH, V.; SHIVAPRIYA, P. M.; SHIVALKAR, S.; SAHOO, A. K.; SAMANTA, S. K. Green synthesis of metallic nanoparticles as effective alternatives to treat antibiotics resistant bacterial infections: A review. **Biotechnology Reports**, v. 25, p. e00427, 2020.

STARK, W. J.; STOESSEL, P. R.; WOHLLEBEN, W.; HAFNER, A. Industrial applications of nanoparticles. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 16, p. 5793–5805, 2015.

SUNDRARAJAN, M.; AMBIKA, S.; BHARATHI, K. Plant-extract mediated synthesis of ZnO nanoparticles using Pongamia pinnata and their activity against pathogenic bacteria. **Advanced Powder Technology**, v. 26, n. 5, p. 1294–1299, 2015.

WANG, J.; TSUZUKI, T.; SUN, L.; WANG, X. Reducing the photocatalytic activity of zinc oxide quantum dots by surface modification. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 9, p. 2083–2088, 2009.

WEI, X.; LIU, Y.; EL-KOTT, A.; AHMED, A. E.; KHAMES, A. Calendula officinalis-based green synthesis of titanium nanoparticle: Fabrication, characterization, and evaluation of human colorectal carcinoma. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 25, n. 11, p. 101343, 2021.

ZEINSTEGER, P. A.; BARBERÓN, J. L.; LEADEN, P. J.; PALACIOS, A. Antioxidant properties of *Calendula officinalis* L. (Asteraceae) on Fe²⁺-initiated peroxidation of rat brain mitochondria. **Medicinal Chemistry Research**, v. 27, n. 11–12, p. 2523–2529, 2018.

ZHANGABAY, Z.; BERILLO, D. Antimicrobial and antioxidant activity of AgNPs stabilized with *Calendula officinalis* flower extract. **Results in Surfaces and Interfaces**, v. 11, n. March, p. 100109, 2023.