

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 22/08/2024.

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

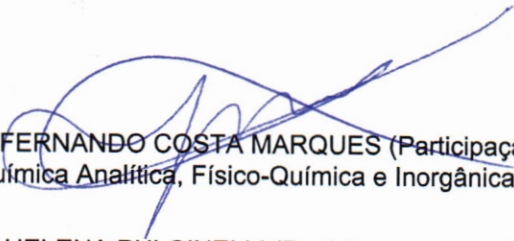
TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Síntese de nanopartículas de óxido de zinco na presença de fitocompostos."

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 - Difractogramas 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 - Difractogramas 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

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).

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.

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.; KAHRIZI, 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. Nanobiotechnology 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.