

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
PPGQ/UNICENTRO
DOUTORADO EM QUÍMICA – ASSOCIAÇÃO UEL/UEPG/UNICENTRO

JAMILLE DE SOUZA CORREA

**SÍNTESE VERDE DE CARBOXILATOS METÁLICOS DERIVADOS DE RESINA
DE PINUS APLICADOS COMO PIGMENTOS ANTIBACTERIANOS E
ANTIVIRAIS**

GUARAPUAVA - PR

2022

JAMILLE DE SOUZA CORREA

**SÍNTESE VERDE DE CARBOXILATOS METÁLICOS DERIVADOS DE RESINA
DE PINUS APLICADOS COMO PIGMENTOS ANTIBACTERIANOS E
ANTIVIRAIS**

Tese apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste como requisito do Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Inorgânica, para obtenção do título de Doutor(a).

Aprovada em 22 de agosto de 2022.

Prof^a. Dr^a. Karen Wohnrath – UEPG

Prof^a. Dr^a. Yohandra Reyes Torres – UNICENTRO

Prof. Dr. André Luiz Barbosa Formiga -UNICAMP

Prof. Dr. Márcio Peres de Araujo – UFPR

Prof^a. Dr^a. Cristina Maria Zanette – Coorientadora

Prof^a. Dr^a. Carla Bittencourt – Coorientadora

Prof. Dr. Fauze Jacó Anaissi - Orientador

GUARAPUAVA – PR

2022

À minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus orientadores Prof. Dr. Fauze Jacó Anaissi pela orientação, paciência, por contribuir para o meu amadurecimento profissional e por fazer as oportunidades acontecerem. À Profa. Dra. Cristina Zanette pela paciência, por toda ajuda e orientação sem os quais nada disso seria possível. À Dr. Carla Bittencourt, agradeço por toda orientação, pelas correções, inúmeras prévias e principalmente pelo acolhimento.

As professoras Karen Wohnrath e Yohandra Reyes Torres pela participação na banca de qualificação e contribuições que engrandeceram esse estudo.

Aos professores Yohandra Reyes Torres, Karen Wohnrath, Roseli A. Peralta, Marcio Peres de Araújo e André Formiga por aceitarem fazer parte da banca e contribuírem com o trabalho.

Ao CNPq, FINEP e Fundação Araucária pelo suporte financeiro.

À secretária do Programa de Pós-Graduação Neusa pelo auxílio e dedicação.

Ao Fonds de la Recherche Scientifique-FNRS pelo suporte financeiro para estadia na Bélgica.

Ao Dr. Rony Sniders pelo acolhimento no grupo de pesquisa.

Ao Dany Cornelissen e Sabine Bouchez por toda ajuda durante a estadia na Bélgica.

Ao Petter Guttman, Stephan Werner e ao Helmholtz-Zentrum Berlin pelo tempo de linha e análises NEXAFS.

À Unicentro pelo fornecimento de passagens aéreas.

Ao Dr. Rob Onderwater por todo auxílio e execução nos testes antivirais.

Ao professor Dr. Henrique Eisi Toma e Dr. Alceu Totti Silveira pelas análises de espectrometria de massa e auxílio nas interpretações.

Ao Dr. Eduardo Radovanovic pelas análises de MEV.

Agradeço ao Matéria Nova, IQ-USP, UEM, BESSY II e à UNICENTRO pela disponibilização da infraestrutura.

Aos meus pais pela compreensão e por proporcionarem o melhor para que eu pudesse estudar. À minha irmã pelo apoio e incentivo. À minha avó Ironi, minhas tias e tio por nunca medirem esforços pra me ajudar.

Ao Luan, pela compreensão em meus momentos de ausência, por ter sido pai solo durante meses e ter me apoiado em todas as situações. À Alice por ser criança mais doce e empática e a melhor obra que já fiz.

Às companheiras de pesquisa e amigas, Dienifer e Nayara, pelo auxílio na execução do trabalho, pelo companheirismo, risadas e amizade sincera. À minha companheira de jornada e colega de quarto, Julia, obrigada pela amizade durante todos esses anos, pelo apoio, por aceitar qualquer loucura e por ser um dos melhores presentes que o LabMat me trouxe.

Ao grupo LabMat, pelas discussões e conhecimento vivência nesses 6 anos.

Agradeço a todos aqueles que, direta ou indiretamente, permitiram que esta tese se concretizasse.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) pela bolsa concedida.

“A representação do mundo, como o próprio mundo, é operação dos homens; eles o descrevem do ponto de vista que lhes é peculiar e que confundem com a verdade absoluta.”

(Simone de Beauvoir)

RESUMO

Nesse trabalho foi apresentada uma síntese verde de complexos Metal-abietato obtidos a partir de resina *Pinus elliottii* com propriedades antibacteriana e antivirais. O método de síntese utilizou resina de *Pinus* de reflorestamento, e solução aquosa de sulfatos metálicos (Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn) em temperatura amena (90 °C), sem o uso de solventes orgânicos. Os espectros vibracionais de infravermelho identificaram ligantes carboxilatos monodentados para os complexos Mn-abietato, Fe-abietato, Co-abietato e Cu-abietato, e bidentados para Ni-abietato e Zn-abietato. Análise por espectrometria de massas foi possível identificar oxidações das moléculas e o número de ligantes abietato de cada complexo, em função do centro metálico de coordenação. O estudo morfológico por microscopia eletrônica de varredura indicou que as amostras tendem apresentar forma de pseudoesferas, contudo a amostra Cu-abietato apresentou morfologia porosa. Os complexos apresentaram estabilidade química e compatibilidade para serem aplicados como pigmentos inorgânicos. Os resultados do XPS confirmaram a presença das componentes características de ligantes carboxilatos, e os estados de oxidação dos átomos metálicos foram determinados como íon (Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}), contudo, algumas amostras apresentaram misturas de estados de oxidação. Os complexos apresentaram colorações distintas entre si, sendo o íon metálicos o principal responsável pelos parâmetros CIE $L^*a^*b^*$, além disso, as coordenadas colorimétricas foram alteradas após a dispersão em tinta. Todos os complexos apresentaram atividade satisfatória frente *Staphylococcus aureus* no teste preliminar. A eficiência antibacteriana foi avaliada usando o padrão JIS Z 2801:2010. Amostras contendo 10% e 20% (m/m) de Zn-abietato em tinta comercial, apresentaram alta inibição (>99,99%) contra *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*. Os testes antivirais foram realizados de acordo com a norma padrão ISO 22196:2011 adaptada utilizando 10% (m/m) de pigmento em tinta comercial. A amostras com melhor potencial viricida foram Co-abietato e Cu-abietato com uma taxa de inibição superior a 99,99% frente ao Corona vírus (SARS-CoV-2). Por causa de suas altas eficiências antibacteriana e antivirais, os pigmentos tem grande potencial a ser explorado na indústria de tintas para uso em ambientes doméstico e hospitalares.

Palavras-chave: carboxilatos, ácidos abietano, *Pinus elliottii* var. *elliottii*, SARS-CoV-2, pigmentos funcionais.

ABSTRACT

Green synthesis of Metal-abietate complexes obtained from *Pinus elliottii* resin with antibacterial and antiviral properties is reported. The synthesis method used pine resin from reforestation, and an aqueous solution of metal sulfates (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn) at a mild temperature (90 °C), without the use of organic solvents. Infrared vibrational spectra identify monodentate coordination mode for the Mn-abietate, Fe-abietate, Co-abietate and Cu-abietate complexes, and bidentate coordination mode for Ni-abietate and Zn-abietate. Mass spectrometry analysis shows molecules oxidations and the number of abietate ligands of each complex according to the metal. The morphological study by scanning electron microscopy indicates the tendency to shape pseudospheres; however, the Cu-abietate sample presents a lamellar morphology. The complexes show chemical stability and compatibility with application as inorganic pigments. The XPS results confirm the characteristic components of carboxylate ligands and the metal oxidation states (Mn³⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, and Zn²⁺); however, some samples show oxidation states mixtures. The complexes present different colors, and the metallic ion is the main responsible for the CIE parameters L*a*b*. In addition, the colorimetric coordinates change after the dispersion in paint. Complexes showed good activity against *Staphylococcus aureus* in the preliminary test. The antibacterial efficiency was evaluated using the JIS Z 2801: 2010 standard. Samples containing 10% and 20% (m/m) of Zn-abietate in commercial paint lead to the highest inhibition (>99.99%) against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. Antiviral tests were performed according to the adapted ISO 22196:2011 standard using 10% (m/m) pigments in commercial paint. The samples with the best viricidal potential were Co-abietate and Cu-abietate, with an inhibition rate greater than 99.99% against Coronavirus (SARS-CoV-2). Because of its high antibacterial and antiviral efficiencies, the pigments have great potential to be explored in the paint industry for home and hospital environments.

Keywords: carboxylate, abietano acids, *Pinus elliottii* var. *elliottii*, SARS-CoV-2, functional pigments.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1-ESTRUTURA DOS PRINCIPAIS ÁCIDOS DITERPÊNICOS DA RESINA DE PINUS.....	8
FIGURA 2 - DESDOBRAMENTO DO CAMPO CRISTALINO DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO.	11
FIGURA 3- ESTRUTURAS DOS POSSÍVEIS MODOS DE COORDENAÇÃO DE LIGANTES CARBOXILATOS.....	13
FIGURA 4 - QUADRANTES 3D DE COR SEGUNDO PADRÃO CIELab.	19
FIGURA 5- PROCESSO DE LIMPEZA DE RESINA DE PINUS.	23
FIGURA 6 - FLUXOGRAMA DA METODOLOGIA DE SÍNTESE DOS COMPLEXOS METAL-ABIETATO E O PRECURSOR Na-ABIETATO.	25
FIGURA 7- ESPECTRO FTIR DOS COMPLEXOS ABIETATO E O PRECURSOR Na-ABIETATO	34
FIGURA 8- ESTRUTURAS DE POSSÍVEIS MODOS DE COORDENAÇÃO DE UM COMPLEXO CARBOXILATO.	34
FIGURA 9 - ESPECTROS DE MASSA DA AMOSTRA Zn-ABIETATO.	38
FIGURA 10 - ESPECTROS DE MASSA DA AMOSTRA Ni-ABIETATO.	39
FIGURA 11 - ESPECTROS DE MASSA DA AMOSTRA Co-ABIETATO.	40
FIGURA 12 - ESPECTROS DE MASSA DA AMOSTRA Cu-ABIETATO E ESTRUTURA DO COMPOSTO.....	42
FIGURA 13 - ESPECTROS DE MASSA DA AMOSTRA Fe-ABIETATO.	43
FIGURA 14 - ESPECTROS DE MASSA DA AMOSTRA Mn-ABIETATO E ESTRUTURA DO COMPOSTO.....	44
FIGURA 15 - DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA TG/DTG DAS AMOSTRAS: a) Na-ABIETATO; b) Mn-ABIETATO; c) Fe-ABIETATO; d) Co-ABIETATO; e) Ni-ABIETATO; f) Cu-ABIETATO; g) Zn-ABIETATO	47
FIGURA 16 - ESPECTRO FTIR OBTIDO EM PARALELO À ANÁLISE TÉRMICA TG/DTG DA AMOSTRA Zn-ABIETATO.	48
FIGURA 17 - ESPECTROS XPS SURVEY.	50
FIGURA 18 - ESPECTROS XPS O 1S DOS M-ABIETATOS.	51
FIGURA 19 - ESPECTROS XPS C 1S DAS AMOSTRAS.....	53

FIGURA 20- ESPECTRO XPS DE: A: Zn LMM AUGER; B: Zn 2p DA AMOSTRA Zn-ABIETATO.	54
FIGURA 21 - ESPECTROS XPS 2p DOS METAIS Mn, Fe, Co, Ni E Cu DAS AMOSTRAS Mn-ABIETATO, Fe-ABIETATO, Co-ABIETATO, Ni- ABIETATO e Cu- ABIETATO.	56
FIGURA 22 - IMAGENS DE RAIOS-X EM ENERGIA DE FÓTONS DE UMA SEQUENCIA DE IMAGENS GRAVADAS DE NA LINHA DE LUZ U41USANDO TXM.	58
FIGURA 23-ESPECTROS NEXAFS DOS PIGMENTOS.....	61
FIGURA 24- DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DOS ABIETATOS.....	63
FIGURA 25 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS NA FORMA DE PÓ: a) Na-ABIETATO; b) Mn-ABIETATO; c) Fe-ABIETATO; d) Co-ABIETATO; e) Ni-ABIETATO; f) Cu-ABIETATO; g) Zn-ABIETATO.	65
FIGURA 26- ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO VISÍVEL DOS COMPLEXOS E O PRECURSOR.	68
FIGURA 27 - COORDENADAS DE COR a* E b* DOS ABIETATOS NA FORMA DE PÓ.	70
FIGURA 28 - COORDENADAS DE COR a* E b* DE PLACAS DE GESSO PINTADAS COM OS COMPLEXOS ABIETATOS DISPERSOS EM TINTA INCOLOR.....	72
FIGURA 29 - PLACAS DE PETRI APÓS INOCULAÇÃO POR 24 HORAS.	74
FIGURA 30 - IMAGENS DAS PLACAS DO TESTE JIS Z 2801:2010: (A) CONTROLE (TINTA) SEM ATIVIDADE ANTIBACTERIANA; (B) Zn-ABIETATO EM CONCENTRAÇÃO DE 10% CONTRA S. aureus.	77

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- VALORES DE pH DOS COMPLEXOS ABIETATO.	33
TABELA 2- VALORES DOS DESLOCAMENTOS ν_{as} (COO-), ν_s (COO-) e $\Delta\nu$ (COO-) E MODO DE COORDENAÇÃO DOS COMPLEXOS ABIETATO.	35
TABELA 3- PERCENTUAL DOS ELEMENTOS PRESENTES NOS COMPLEXOS M-ABIETATOS OBTIDOS POR EDXRF.	36
TABELA 4 - RESULTADOS DA ANÁLISE CNH DOS COMPLEXOS ABIETATO.	37
TABELA 5 - CONCENTRAÇÃO ATÔMICA OBTIVA DURANTE ANÁLISE POR XPS DOS COMPLEXOS.	49
TABELA 6- DADOS COMPARATIVOS DO PERCENTUAL DE CRISTALINIDADE E TAMANHO DE CRISTALITO DOS COMPLEXOS E Na-ABIETATO.	63
TABELA 7 - VALORES COLORIMÉTRICOS DOS PIGMENTOS (ABIETATOS) NA FORMA DE PÓ.	70
TABELA 8- VALORES COLORIMÉTRICOS DOS PIGMENTOS (ABIETATOS) DISPERSOS EM TINTA INCOLOR.	71
TABELA 9 - RESULTADOS DOS DIÂMETROS DE INIBIÇÃO OBTIDOS PELO TESTE ANTIBACTERIANO PRELIMINAR FRENTE A <i>S. aureus</i> USANDO METODOLOGIA CLSI.	75
TABELA 10 - RESULTADOS DA ANTIVIDADE ANTIBACTERIANA DE Zn-ABIETATO DE ACORDO COM NORMA JIS Z 2801:2010.	76
TABELA 11 - RESULTADOS DA ANTIVIDADE ANTIVIRAL FRENTE SARS-COV-2 DOS ABIETATOS DE ACORDO COM NORMA ISO 22196:2011.	78

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

cm	-	Centímetro
nm	-	Nanômetro
%	-	Porcentagem
AA	-	Ácido Abiético
DHAA	-	Ácido Desidroabiético
DMC	-	Diclorometano
FTIR	-	(<i>do inglês</i> Fourier transform infrared)
ATR	-	(<i>do inglês</i> Attenuated Total Reflection)
EDXRF	-	Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy
DTG	-	Termogravimetria derivada
TG	-	Termogravimetria
DRX	-	Difração de Raios-X
MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
XPS	-	(<i>do inglês</i> X-ray photoelectron spectroscopy)
CIE	-	International Commission on Illumination
NEXAFS	-	(<i>do inglês</i> Near-edge X-ray absorption fine structure)
JIS	-	(<i>do inglês</i> Japanese Industrial Standard)
UFC	-	Unidades Formadoras de Colônia
ISO	-	(<i>do inglês</i> International Organization for Standardization)
ICSD	-	(<i>do inglês</i> Inorganic Crystal Structure Database)
NPs	-	Nanopartículas
CCMN	-	Centro de Ciências Moleculares e Nanotecnologia
v	-	Modo vibracional do tipo estiramento

θ	-	Theta
Ab-	-	Ligante abietato
UV-vis	-	Ultravioleta visível
λ	-	Comprimento de onda
m/m	-	Massa/massa
%	-	Porcentagem
V	-	Voltz
L*	-	Coordenada colorimétrica do eixo referente a Luminosidade
a*	-	Eixo das cores que vai do verde (-) ao vermelho (+)
b*	-	Eixo das cores que vai do azul (-) ao amarelo (+)
C*	-	Coordenada referente a saturação ou cromaticidade
h*	-	Referente ao ângulo de tonalidade <i>hue</i>

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO DA TESE	1
CAPÍTULO 1	2
1. INTRODUÇÃO.....	3
2. REFERENCIAL TEÓRICO.....	5
2.1. PIGMENTOS.....	5
2.2. RESINA DE <i>PINUS</i>	6
2.3. RESINATOS METÁLICOS.....	8
2.4. COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO.....	10
2.4.1. Histórico.....	10
2.4.2. Formação dos compostos de coordenação.....	11
2.4.3. Compostos de coordenação com ligantes carboxilatos.....	12
2.5. ATIVIDADE ANTIBACTERIANA.....	13
2.6. ATIVIDADE ANTIVIRAL.....	14
2.7. Aplicações de metais de transição em atividades biológicas.....	15
2.8. Colorimetria.....	17
2.9. Espectroscopia da Estrutura Fina de Absorção de Raio-X – NEXAFS-TXM.....	19
2.10. Espectroscopia de Fotoelétrons de excitados por raio-X - XPS.....	20
3. OBJETIVOS.....	21
3.1. OBJETIVO GERAL.....	21
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
CAPÍTULO 2	22
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
4.1. PROCEDÊNCIA DOS SOLVENTES E REAGENTES.....	23
4.2. LIMPEZA DA RESINA DE <i>PINUS</i>	23
4.3. SÍNTESE DE COMPLEXOS COM LIGANTE ABIETATO.....	24
4.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	26

4.4.1.	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	26
4.4.2.	Fluorescência de raio-X por energia dispersiva (EDXRF)	26
4.4.3.	Espectrometria de massas	26
4.4.4.	Espectroscopia da Estrutura Fina de Absorção de Raio-X (NEXAFS).....	26
4.4.5.	Análise Térmica	27
4.4.6.	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X.....	27
4.4.7.	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	27
4.4.8.	Espectroscopia na região ultravioleta visível - UV-vis	28
4.4.9	Análise Colorimétrica (CIE L*a*b*).....	28
4.5.	AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ANTIBACTERIANAS.....	28
4.5.1.	Preparação dos corpos de prova.....	28
4.5.2.	Teste preliminar	29
4.5.3.	Teste de atividade antibacteriana segundo Norma Padrão Japonesa JIS Z 2801:2010.....	29
4.6.	Teste atividade antiviral – vírus SARS-CoV-2.....	29
CAPÍTULO 3		31
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1.	SÍNTESE.....	32
5.2.	CARACTERIZAÇÕES.....	33
5.2.1.	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)	33
5.2.2.	Fluorescência de raio-X por energia dispersiva (EDXRF) e análise CNH.....	36
5.2.3.	Espectrometria de massas	37
5.2.4.	Análise termogravimétrica (TG/DTA.....	44
5.2.5.	Análise simultânea TG/DTA-FTIR	48
5.2.6.	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)	49
5.2.7.	Espectroscopia da Estrutura Fina de Absorção de Raio-X	57
5.2.8.	Difratometria de Raio-X	62

5.2.9. Microscopia eletrônica de varredura.....	64
5.2.10 Espectroscopia na região ultravioleta visível - UV-vis.....	66
5.2.11 Análise colorimétrica.....	69
CAPÍTULO 4	73
5.3 ATIVIDADE ANTIBACTERIANA.....	74
5.2.1. Teste preliminar	74
5.2.2. Teste de atividade antibacteriana segundo norma padrão JIS Z 2801:2010...75	
5.4. ATIVIDADE ANTIVIRAL	77
CAPÍTULO 5	79
6. CONCLUSÕES	80
7. PERSPECTIVAS FUTURAS	82
8. REFERÊNCIAS	85

APRESENTAÇÃO DA TESE

As seções desta Tese estão apresentadas em capítulos seguindo a seguinte organização:

- Capítulo 1: Introdução, referencial teórico dos principais tópicos abordados no desenvolvimento do trabalho, objetivos gerais e específicos.
- Capítulo 2: Materiais e métodos de síntese, caracterização e aplicação dos complexos M-abietatos apresentados na pesquisa.
- Capítulo 3: Resultados e discussão das caracterizações do precursor, Na-abietato, e dos respectivos M-abietatos.
- Capítulo 4: Avaliação das propriedades antibacterianas, frente *S. aureus* e *E. coli*, e antivirais frente ao vírus SARS-CoV-2.
- Capítulo 5: considerações finais do trabalho desenvolvido e referências da tese.

CAPÍTULO 1

Introdução – Referencial Teórico - Objetivos

1. INTRODUÇÃO

Os diterpenóides tricíclicos da série abietano e seus derivados naturais e sintéticos apresentam um amplo espectro de atividades biológicas como, por exemplo, antibacteriana, antiviral, anticonvulsivante, antimalárica, antiúlcera, antileishmaniose, antioxidante, entre outras. Os ácidos abietano como o ácido abiético, comumente chamado de ácido silvico, e o ácido levopimárico, são encontrados na resina natural produzida pela árvore de *Pinus* (TRETAKOVA et al., 2015). Estudos anteriores mostraram potencial antiviral de diterpenóides da resina *Pinus*, incluindo ácido abiético, contra SARS-CoV (RYU et al., 2010).

Em química de coordenação, o grupo funcional ácido da molécula dos ácidos diterpênicos pode reagir com metais coordenando-se com átomos de oxigênio formando complexos de carboxilatos estáveis. Os carboxilatos são uma importante classe de ligantes em química inorgânica e bioinorgânica, e seus complexos podem exibir vários modos de coordenação (LIN et al., 2021; PERCIVALLE et al., 2021). Os complexos de metais de transição são relatados como agentes antibacterianos e antivirais contra as proteínas SARS-CoV-2, revelando-os como potenciais inibidores da proteína spike, (GEROMICHALOU et al., 2022) por meio de mecanismos de ação distintos com base em suas ricas geometrias moleculares, sua capacidade de sofrer reações de troca de ligantes e processos redox (KARGES; COHEN, 2021).

Metais de transição têm sido reconhecidos por suas propriedades biocidas desde a antiguidade (MINOSHIMA et al., 2016). Metais como cobre, cobalto e zinco, são agentes antimicrobianos amplamente utilizados até hoje (DELEHANTY et al., 2008; IMANI et al., 2020; SHIONOIRI et al., 2012) e são promissores contra a infecção por COVID-19 devido às suas potentes propriedades antivirais e antibacterianas (PANDA et al., 2022; RANI et al., 2021).

O SARS-CoV-2 é responsável pela pandemia da doença de coronavírus 2019 (COVID-19) que iniciou em dezembro de 2019 (FARHADIAN et al., 2022) infectando quase 500 milhões de pessoas, causando mais de seis milhões de mortes, segundo Our World In Data, e devastando a economia mundial (MIZIELIŃSKA et al., 2021). As primeiras vacinas, reduziram o número de internações, mortes e incidência de infecção. No entanto, os métodos de desinfecção continuam a desempenhar um papel importante e controlam as transmissões locais (VIANA MARTINS; XAVIER; COBRADO, 2022).

Uma das rotas de transmissão mais comuns do SARS-CoV-2 é pelo contato com superfícies contaminadas pelo vírus, como paredes, maçanetas, embalagens e corrimãos (AYUB et al., 2021; LIN et al., 2021), pois microrganismos podem persistir em superfícies durante vários dias (PERCIVALLE et al., 2021). Superfícies e revestimentos antivirais e antibacterianos estão sendo explorados para aplicação em diversos ambientes, como centros de saúde, instituições de longa permanência, transporte público e escolas (IMANI et al., 2020).

Outro problema que chama a atenção para a necessidade urgente no desenvolvimento de agentes antimicrobianos é a adaptação evolutiva de microrganismos patogênicos que está levando ao desenvolvimento de bactérias resistentes a quase todos os medicamentos disponíveis. Essa resistência é uma consequência do uso prolongado, generalizado, inapropriado e até mesmo abusivo de antibióticos (KARAMI et al., 2020; RASHKI et al., 2021; TEYMOURINIA; AMIRI; SALAVATI-NIASARI, 2021). Desse modo, busca-se compostos eficientes, com diferentes estruturas químicas, capazes de combater esses micro-organismos (KENAWY; WORLEY; BROUGHTON, 2007).

O primeiro objetivo do estudo foi obter complexos com ligantes carboxilato derivados de resina de *Pinus elliottii* var. *elliottii* usando uma rota de síntese verde. Outro objetivo foi avaliar suas atividades contra as bactérias *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*, e vírus SARS-CoV-2. Adicionalmente, aplicação como pigmentos na indústria de tintas para obtenção de revestimentos antivirais e antibacterianos.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1.PIGMENTOS

Pigmento é um material particulado sólido insolúvel no meio em que é disperso. A palavra “pigmento” tem origem do latim: *pigmentum* e já foi usada para relacionar cor em um material colorido, atualmente ela designa um material colorido (KARAMI; GHANBARI; ALSHAMSI, 2021). Os primeiros pigmentos datam de 100.000-10.000 a.C. e eram obtidos na natureza de minerais em rochas ou em vegetais e animais. Geralmente eram utilizados óxidos de ferro em desenhos em cavernas e rochas (BARNETT; MILLER; PEARCE, 2006).

Nos primórdios, os pigmentos eram utilizados apenas em pinturas rupestres para conferir cor. Atualmente, esses materiais devem possuir uma série de atribuições: ser quimicamente estáveis, cor duradoura, opacidade, características de resistência e podem ainda fornecer propriedades adicionais como atividades antimicrobianas, anticorrosivas, secantes e outros efeitos (CHEN et al., 2022; FAZENDA, 2009).

Os pigmentos podem ser sintéticos, de origem natural, orgânicos ou inorgânicos (FAZENDA, 2009). Pigmentos inorgânicos, especificamente, apresentam excelente estabilidade química e térmica com baixa toxicidade para o meio ambiente e animais (MILANEZ, 2003). As maiores aplicações são nas indústrias de tintas, plásticos, vernizes, papéis e cerâmica (COSTA et al., 2016).

Há três tipos de categorias de mercado na indústria de tintas: as decorativas, as industriais (aplicadas em eletrodomésticos, móveis, transportes e mercadorias) e as residenciais, que compõe grande parte dos revestimentos especiais. A fim de atender às necessidades dos seres vivos, as indústrias de tintas inovam constantemente buscando uma variedade de materiais funcionais com propriedades como: resistência às intempéries, tintas ecológicas, à base de água, proteção térmica, inodoras, tintas antibacterianas e tintas anti-incrustantes. Desde o início da pandemia de COVID-19, a tinta antiviral tomou lugar importante nas pesquisas e abriu um potencial de mercado pelo menos até 2025 (CHEN et al., 2022).

O desenvolvimento de revestimentos com propriedades antibacteriana e viral pode reduzir o risco de infecções em escolas, hospitais, cozinhas, banheiros e locais públicos onde o risco de contaminação é alto. Os principais pigmentos inorgânicos antibacterianos utilizados atualmente são os óxidos de titânio, cobre, zinco e manganês (HIKKU; JEYASUBRAMANIAN; VIGNESH KUMAR, 2017).

Com a necessidade de superfícies autolimpantes, houve uma crescente prevalência de revestimentos superhidrofóbicos no mercado de tintas, assim alguns corantes e pigmentos foram introduzidos para projetar revestimentos com essas propriedades (LI et al., 2022). Contudo, descobriu-se posteriormente que materiais superhidrofóbicos são capazes de inibir a formação de filmes bacterianos nas superfícies devido à forte resistência a adesão, evitando o contato direto da bactéria com o superfície (KONG et al., 2021; XIE et al., 2020b). Além disso, estudos também mostraram que a aplicação de revestimentos superhidrofóbicos protege as superfícies da adsorção de partículas virais. Superfícies antivirais ativas contêm agentes envolvidos na atividade antiviral, como átomos de metal, polímeros sintéticos ou naturais e pequenas moléculas antivirais. Esses materiais bloqueiam ou destroem partículas de vírus, pois têm um impacto ativo na estrutura viral (LISHCHYNSKYI et al., 2022).

2.2.RESINA DE *PINUS*

A plantas do gênero pinus são originárias do hemisfério norte e conhecidas por sua capacidade invasora e proliferativa. No Brasil ela é encontrada nas regiões sul e sudeste, foi trazida pra o Brasil como madeira de reflorestamento e são plantadas para obtenção de madeira e oleoresina. O gênero Pinus compreende cerca de 130 espécies de árvores identificadas (MITIĆ et al., 2018). As mais comuns plantadas no Brasil são: *Pinus taeda*, *Pinus elliotti* (que toleram geadas), *Pinus caribaea* var. *hondurensis*, *Pinus oocarpa* e *Pinus tecunumanii*.

Esse gênero de árvore produz um material líquido viscoso, inflamável, de cor amarela/marrom, com um forte odor, conhecido como “resina de *Pinus*”. A resina tem a função de formar uma barreira que auxilia na cicatrização de danos no caule e imobilização de organismos invasores constituindo parte do mecanismo de defesa da planta (FAGUNDES et al., 2022).

A resina de *Pinus* é composta por uma fração sólida denominada breu ou colofônia, e outra fração volátil, chamada de terebintina. A terebintina é a fração líquida e oleosa, sensível a luz, tóxica e inflamável. Ela é composta por éteres, álcoois e terpenos, principalmente α -pineno (entre 21,39% e 25,40% m/m), β -pineno (9,68% m/m) e cariofileno (entre 4 e 9% m/m) (ULUKANLI et al., 2014). Foi muito utilizada em cosméticos e essências para alimentos e como solventes em tintas imobiliárias e para pintura em telas (FAZENDA, 2009; VIEITO et al., 2019). Entretanto, devido a sua toxicidade, vem sendo abolida desse ramo.

A colofônia é solúvel na maioria dos solventes orgânicos e insolúvel em água. Ela é composta basicamente por ácidos monocarboxílicos diterpênicos (SCALARONE; LAZZARI; CHIANTORE, 2002). Terpenos são formados pela condensação de um número variável de isoprenos (unidades penta carbonadas), assim monoterpenos possuem um esqueleto de 10 átomos de carbono pela condensação de duas unidades de isopreno, sesquiterpeno 15 átomos de carbono, diterpenos 20 átomos de carbono e assim sucessivamente (HORN et al., 2020). Entretanto, podem haver variações em sua estrutura de acordo com o número de insaturações, grupos funcionais e quantidade de átomos de oxigênio. Diterpenos são classificados em: lábdanos, moléculas bicíclicas de cadeia lateral C₆ não insaturada e altamente reativa; e pimaranos e abietanos (ácidos tricíclicos). As moléculas de tipo abietano contém ligações duplas conjugadas facilmente oxidáveis e compõem a maior parte da resina de *Pinus* (SCALARONE; LAZZARI; CHIANTORE, 2002).

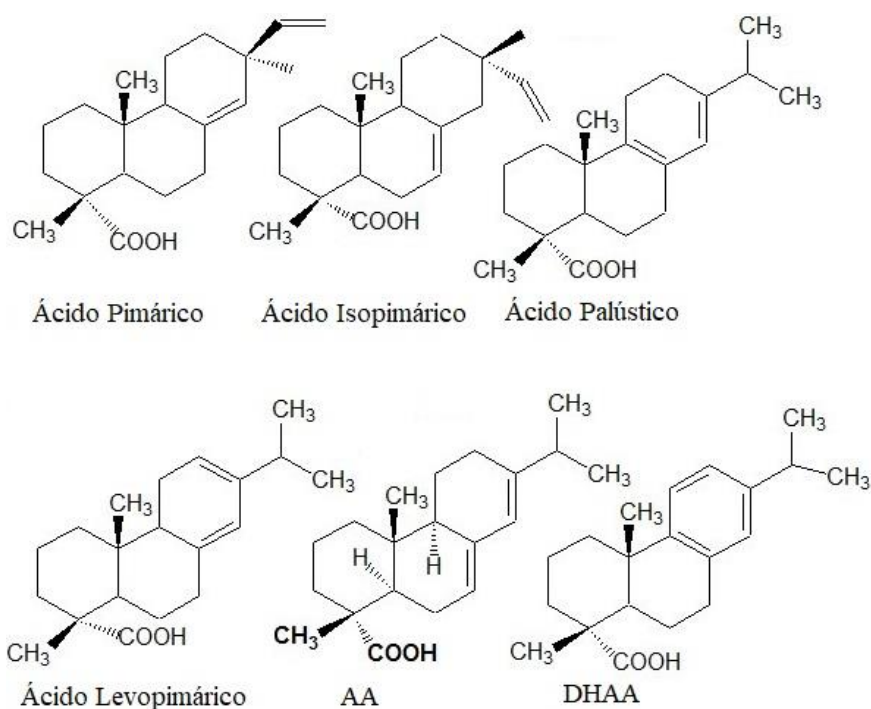
Suas diversas funcionalidades, estereoquímicas, e atividades biológicas fazem dos terpenóides uma importante classe de materiais, contendo aproximadamente 25.000 estruturas químicas. Entre eles, estão o ácido abiético (AA) e o ácido desidroabiético (DHAA) e seus derivados semissintéticos possuem um amplo espectro de aplicações devido à sua abundância e disponibilidade comercial. Os ácidos AA e DHAA têm sido amplamente utilizados como precursores para a construção de várias nanopartículas (NPs) e de moléculas semelhantes a esses produtos (HOU et al., 2017).

Os ácidos abietanos naturais constituintes da resina de *Pinus* têm uma grande variedade de aplicações na indústria farmacêutica, incluindo antitumor, anti-inflamatório, antiviral, anti-micótica e anti-arteriosclerótica, e no tratamento do canal digestivo, gastrite crônica, alergias, asma, artrite e psoríase (NONG et al., 2013). O ácido abiético é uma substância com atividade biológica e é o principal componente da colofônia, além de sua utilização na indústria farmacêutica, também é utilizado nas indústrias de pesticidas e química fina (NONG et al., 2014). Esse ácido possui atividades antialérgicas, anti-inflamatórias, tipo fitoalexina e anticonvulsivante. Apesar da notável diversidade de propriedades biológicas desta família de compostos, há poucos estudos biológicos relacionados a esses compostos, principalmente seus derivados (GONZÁLEZ et al., 2010; TALEVI et al., 2007).

Todos os componentes da colofônia, incluindo ácido pimárico, ácido isopimárico, ácido palústrico, ácido levopimárico, ácido desidroabiético, ácido neoabiético (Fig. 1), são ácidos monocarboxílicos com esqueleto tricíclico. A maioria dos quais são isômeros. Isso torna o isolamento do ácido abiético da colofônia um processo difícil, pois envolve preparação de

derivados nas misturas brutas e diversas etapas de purificações destes derivados através de procedimentos de cristalização e regeneração do ácido abiético (NONG et al., 2014).

FIGURA 1-ESTRUTURA DOS PRINCIPAIS ÁCIDOS DITERPÊNICOS DA RESINA DE PINUS.



FONTE: A autora (2022)

2.3.RESINATOS METÁLICOS

Os ácidos de resina, através dos grupos ácidos carboxílicos, podem ligar-se a metais e formar compostos de coordenação com uma série de ligantes denominados carboxilatos. Esses complexos derivados de ácidos resínicos são conhecidos desde o período renascentista como resinatos metálicos. O resinato de cobre era um pigmento verde muito utilizado durante o Renascimento, contudo, foi descontinuado devido à sua tendência a descolorir para marrom ao longo do tempo. Esse pigmento, nos primórdios, era preparado moendo acetato de cobre (II), ou verdete, em uma resina de árvore rica em ácido abiético (a resina de *Pinus*). O resinato de cobre é uma mistura de sais orgânicos de cobre (II) formados a partir da substituição parcial ou total de acetato (Ac-) por abietato (Ab-). O componente primário, acetato de cobre (II), é uma espécie molecular que consiste em dois átomos de cobre ligados por quatro ligantes de acetato com dois ligantes aqua axiais (HORN et al., 2020).

A cor verde do resinato de cobre origina-se de uma combinação do azul dos sais orgânicos de cobre e o amarelo do abietato. Os pigmentos de verdete e resinato de cobre descoloriam-se rapidamente, após a adição de uma solução básica diluída, pela conversão em óxido de cobre (II) marrom. Possivelmente essa transformação era aumentada por condições ambientais ou limpeza com materiais alcalinos. Vários grupos propuseram mecanismos para a descoloração do resinato de cobre, mas nenhuma explicação definitiva para o processo foi amplamente aceita (HORN et al., 2020).

Os sabões metálicos também são encontrados em pinturas artísticas a óleo e são formados como produto da reação entre o excesso de porções de ácido carboxílico liberados pela hidrólise de triglicerídeos, bem como a clivagem oxidativa de ácidos graxos insaturados, e os íons metálicos contidos em certos pigmentos. La Nasa et. Al (2018) realizaram um estudo completo e quantitativo dos resinatos metálicos presentes em amostras de tinta. Carboxilatos de cobre resultaram da reação entre o ácido abiético e os ácidos do esqueleto abietano da resina e o pigmento de cobre para produzir sais de cobre (LA NASA et al., 2018).

A forma de obtenção de resinatos e sua aplicação expandiram-se no decorrer dos anos. Atualmente podem ser preparados por diversos métodos. No trabalho de Borglin, e colaboradores (1944) foram preparados por três métodos diferentes: processo de precipitação, processo de solvente e processo de fusão. Resinatos de cálcio e magnésio, derivados de ácidos de colofônia, são amplamente utilizados como aglutinantes em tintas de gravura para publicação. Esses materiais são geralmente produzidos por soluções líquidas ou pelo método de fusão. Na síntese por fusão, as etapas da reação incluem uma reação de resinação rápida e irreversível e uma reação de descarboxilação lenta de ácidos de colofônia formando óleo de colofônia neutro. Além disso, ocorrem reações secundárias, isomerização e polimerização (principalmente dimerização térmica) de ácidos de colofônia (SUNDQVIST et al., 1999).

Yildiz e colaboradores (2012) realizaram o estudo da remoção de íon cobre do meio ambiente sintetizando complexos com ácido abiético. Neste estudo, foi sintetizado um sal de abietato de sódio capaz de se ligar ao cobre formando um complexo estável para aplicação na conservação de madeira na indústria e tintas e conservação de materiais têxteis.

Os carboxilatos de resina, são usados na extração de íons de cobre (II) de verdete (acetato de cobre) e pigmentos básicos de carbonato de cobre, como malaquita e azurita. Ácido abiético é o principal componente utilizado no mecanismo de transformação de esmaltes verdes de resinato de cobre. Carboxilatos de cobre, derivados de abietanos, podem ser preparados a

partir de ácidos no estado líquido com carbonato de cobre ou a partir de sais alcalinos de sódio ou potássio (GUNN et al., 2002).

Os complexos abietatos podem apresentar diferentes propriedades com a variação do núcleo metálico, dentre os quais estão zinco, manganês, ferro, cobalto, níquel e cobre. Em 1944, já citavam-se essas diferenciações na solubilidade e morfologia dos complexos mudando os metais de transição (BORGLIN; MOSHER; ELLIOTT, 1944).

Phillips (1978) investigou resistividade, tamanho de partícula e coeficiente de temperatura de sistemas relativamente simples de resina/vidro de metal entre si e com sistemas pó de metal/vidro. Neste estudo, foram obtidos filmes metal/vidro com alta resistência, com cerca de 3,5 microns de espessura, utilizando resinatos de Au/Rh e Ru.

Com as mudanças nos processos de obtenção, os carboxilatos metálicos também têm sido muito empregados para catálise em reações simultâneas de esterificação e de transesterificação. A vantagem desses materiais é a reciclabilidade, o catalisador pode ser utilizado por diversas vezes sem perda mensurável de eficiência catalítica. Isso comprova a excelente estabilidade desses complexos (RAMOS et al., 2015).

2.4.COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

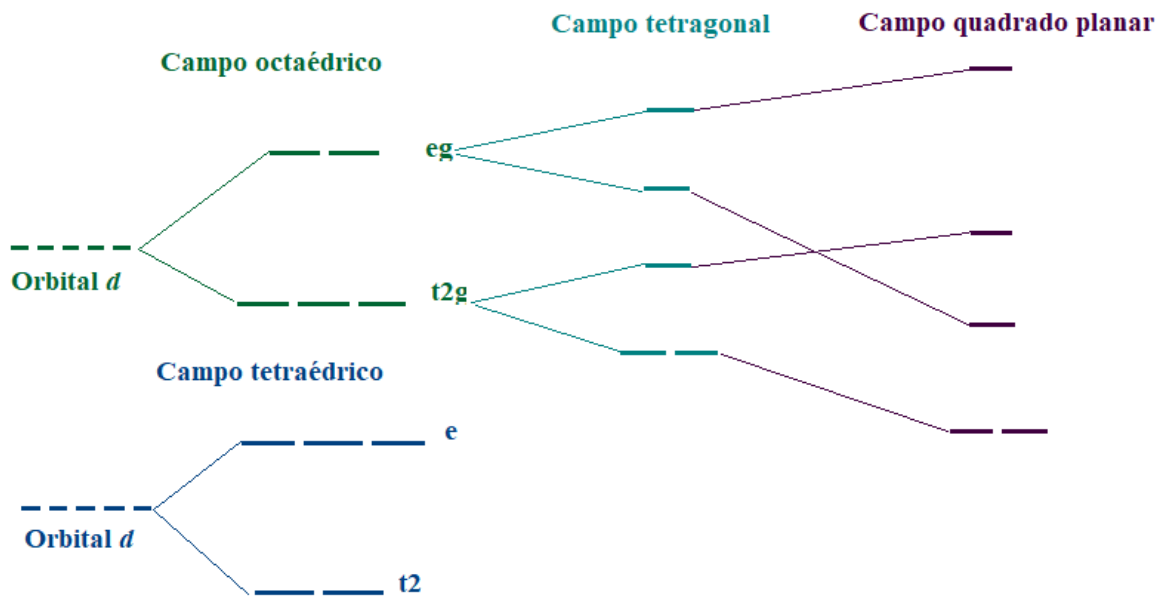
2.4.1. Histórico

O conceito de química de coordenação surgiu em 1893, quando Alfred Werner derrubou a teoria de valência primária que afirmava que a valência era uma característica invariante do elemento químico. Werner propôs um modelo de composto em que o íon metálico ocupa o núcleo da estrutura e coordena moléculas ao seu redor, chamadas de ligantes, exercendo forte atração entre eles (conhecida como afinidade). Werner considerou a coordenação dos ligantes ao redor do metal como uma segunda valência, expandindo o conceito tradicional de valência fixa. A esfera interna de coordenação desses compostos fugia do rigor estabelecido na época e era vista como algo complexo. Isso contribuiu para a posterior denominação dos compostos de coordenação: “complexo”, que ainda é usada até o presente momento, pelo hábito (TOMA, 2013).

2.4.2. Formação dos compostos de coordenação

A formação dos compostos de coordenação ocorre a partir da atração eletrostática dos ligantes ao redor do íons metálico, gerando uma repulsão entre os elétrons do metal e dos ligantes que acarreta no aumento da energia dos orbitais d do metal. Posteriormente ocorre a perda da degenerescência do orbital d e os elétrons ligantes sofrem um rearranjo ao se distribuírem ao longo dos eixos de acordo com a geometria, dentre elas: octaédrica, tetraédrica e quadrada planar, causando o desdobramento do campo cristalino (Fig 2): os orbitais dos eixos das ligações aumentam a energia, devido à repulsão elétron-elétron, e os orbitais entre os eixos diminuem a energia. Com a atração dos elétrons ligantes e o íons metálico carregado positivamente, a energia diminui e o compostos é neutralizado (RAYNER-CANHAM; OVERTON, 2010).

FIGURA 2 - DESDOBRAMENTO DO CAMPO CRISTALINO DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO.



FONTE: A autora (2022)

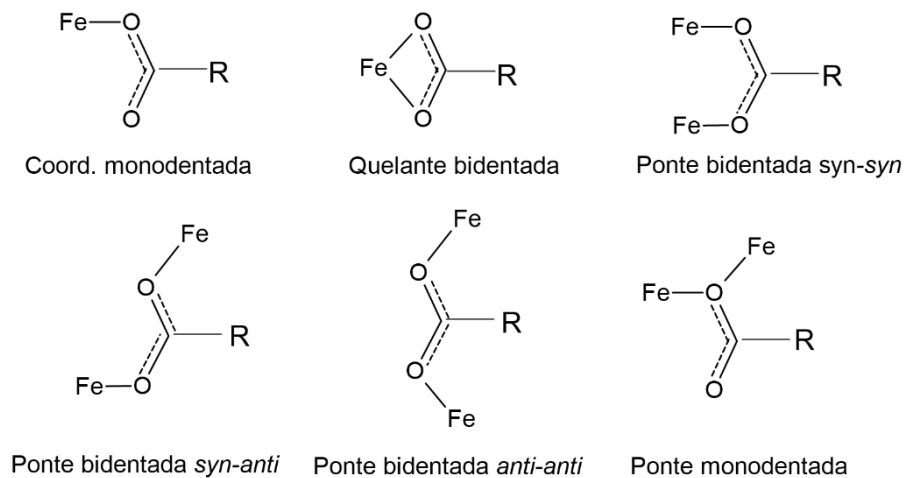
2.4.3. Compostos de coordenação com ligantes carboxilatos

Ligantes são átomos, moléculas ou íons ligados ao metal. Quando possuem um sítio de coordenação são chamados de monodentados, quando assumem dois sítios são bidentados e assim sucessivamente (RAYNER-CANHAM; OVERTON, 2010). Em relação à geometria, complexos de metais de transição tem números de coordenação mais frequentes de 4 e 6 e possuem uma gama de formas. Para compostos com quatro ligantes há duas possibilidades de geometria: tetraédrica e quadrada planar. Metais de transição do quarto período da tabela periódica tendem a formar tetraedros. Para ligantes simples o número de coordenação mais comum é seis e quase todos esses complexos possuem arranjo octaédricos (RAYNER-CANHAM; OVERTON, 2010).

Os carboxilatos constituem uma importante classe de ligantes que, quando coordenados aos metais, a distância entre os centros metálicos pode ser modulada nas três direções do espaço. Essa geometria tridimensional mostra a diversidade nas estruturas e favorece inúmeras propriedades (CORRÊA, 2007). É nesta classe de ligantes que os resinosos metálicos se encontram.

Quanto à sua coordenação a centros metálicos, os carboxilatos podem ser monodentados, quelante bidentado e ponte bidentado com diferentes conformações, tais como, *syn, syn*; *syn, anti* e *anti, anti*. A Figura 3 apresenta os diferentes modos de coordenação de ligantes carboxilatos (CORRÊA, 2007; DEACON; PHILLIPS, 2005; PAPAGEORGIOU et al., 2010). Esses diferentes modos de coordenação possibilitam a obtenção de compostos com diversidades química e físicas.

FIGURA 3- ESTRUTURAS DOS POSSÍVEIS MODOS DE COORDENAÇÃO DE LIGANTES CARBOXILATOS.



FONTE: A autora (2022)

Os carboxilatos de metais de transição 3d são particularmente estudados pois criam compostos de spins e campos diversificados, o que não ocorre com metais 4d e nos metais dos períodos seguintes. Uma característica em metais de transição é a variedade de estados de oxidações que é muito dependente da natureza do ligante. (RAYNER-CANHAM; OVERTON, 2010).

2.5.ATIVIDADE ANTIBACTERIANA

Um composto antimicrobiano é uma substância que mata ou inibe o crescimento de microrganismos como bactérias, fungos, leveduras, algas ou vírus. Este termo engloba os materiais antivirais, antibacterianos e antifúngicas. Dentro desta classe há ainda outras terminologias utilizadas como bacteriostáticos e bactericida, e correspondem a substâncias que inibem e matam bactérias, respectivamente. Há vários tipos de materiais antimicrobianos comprovadamente eficazes frente à microrganismos patogênicos. Na classe dos inorgânicos, as partículas de metais de transição são as mais empregadas (IYIGUNDOGDU et al., 2022).

Pesquisas relacionadas a compostos inorgânicos antimicrobianos vêm crescendo nos últimos anos devido ao problema com a fotodegradação de compostos orgânicos dentro da tinta, o que retarda a durabilidade e a vida útil, mudando seu aspecto. Os óxidos ZnO e TiO são os mais aplicados em tintas e revestimentos como pigmentos com funcionalidade antimicrobiana (CHEN et al., 2022).

As bactérias são classificadas em bactérias Gram-positivas e Gram-negativas que se diferenciam pela estrutura celular. Bactérias Gram-positivas possuem uma espessa camada de peptidoglicano, gordura e lipídios nas paredes celulares, enquanto as bactérias Gram-negativas consistem em lipopolissacarídeos, uma camada muito fina de peptidoglicano e uma membrana externa na parede celular. Alguns exemplos de bactérias gram-positivas são: *Bacillus subtilis*, *Enterococcus faecalis*, *Listeria monocytogenes*, *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis* e *Streptococcus pneumoniae*; enquanto bactérias gram-negativas incluem *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas aeruginosa* e *Salmonella entérica* (CHEN et al., 2022).

2.6. ATIVIDADE ANTIVIRAL

O vírus é um parasita genético que pode se multiplicar e se interconverter entre DNA e RNA, e é esférico ou em forma de bastão com uma proteína do capsídeo em forma de bastão e na superfície o ácido nucleico icosaédrico ou helicoidal. Afeta plantas e seres humanos através de doenças causadas por uma variedade de vírus que permanecem desconhecidos e difíceis de controlar ou prevenir (CHEN et al., 2022).

A Síndrome Respiratória Aguda Grave do inglês *Severe acute respiratory syndrome* (SARS) uma doença respiratória contagiosa, fatal e de rápida disseminação. O vírus SARS-CoV-2 é da família dos corona vírus (CoV) e, ao infectar humanos, causa a doença chamada Covid-19. SARS-CoV é um vírus de RNA de fita positiva e codifica uma protease semelhante à quimotripsina, que também é chamada de principal protease porque desempenha um papel fundamental no processamento de poliproteínas virais e controla a atividade de replicação. Essa enzima é indispensável para a replicação viral e para os processos de infecção, tornando-o assim um alvo ideal para estudos antivirais (RYU et al., 2010).

A glicoproteína spike (S) do Corona vírus é encontrada na superfície viral. Essa proteína é responsável pela ligação da célula hospedeira com a membrana viral durante a infecção. A aplicação de substâncias para realizar o bloqueio eficaz da ligação com o receptor do vírus é um método promissor para a fabricação das superfícies antivirais (LISHCHYNSKYI et al., 2022).

Após o surto de SARS-CoV-1 em 2002, houve um aumento nas pesquisas com foco na descoberta de medicamentos e testes de novos medicamentos, ervas, compostos naturais e

sintéticos para o SARS-CoV (FUZIMOTO; ISIDORO, 2020). Ryu e colaboradores(2010) avaliaram a atividade inibitória de diterpenóides e biflavonóides contra SARS-CoV3CLpro, os materiais mostraram atividades em baixas concentrações, o controle positivo usado nos testes foi o ácido abiético (RANI et al., 2021).

Mais de 30 metais e seus compostos têm potencial antiviral, entre eles, prata (Ag), ouro (Au), bismuto (Bi), cobalto (Co), cobre (Cu), ferro (Fe), mercúrio (Hg), manganês (Mn), níquel (Ni), chumbo (Pb), platina (Pt), antimônio (Sb), estanho (Sn), zinco (Zn) e titânio (Ti). Contudo, alguns desses agentes antivirais metálicos são extremamente tóxicos para os seres humanos, altamente poluidores do meio ambiente e/ou muito caros para aplicação em escala industrial. Assim, atualmente as propostas de aplicações focam nos metais menos danosos como ferro, cobre, zinco, manganês (LISHCHYNSKYI et al., 2022).

2.7. Aplicações de metais de transição em atividades biológicas

O manganês possui configuração eletrônica $[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$ seus estados de oxidação variam entre -3 ao +7, os mais comuns são +2, +3, +4, +6 e +7 (RAYNER-CANHAM; OVERTON, 2010). O manganês é um dos mais abundantes metais de transição na crosta terrestre e possui importância devido ao seu papel significativo nas diversas atividades biológicas. Várias pesquisas relatam as propriedades antibacterianas dos complexos de manganês (JABŁOŃSKA-WAWRZYCKA et al., 2021). Estudos mostraram que a síntese de compostos de coordenação de manganês e ligantes com propriedades antibacterianas acarretou no aumento da atividade comparado ao ligante separadamente. Os testes frente microrganismos Gram-positivos *Bacillus subtilis* (ATCC 6633) e *Sarcina lutea* (ATCC 10054) mostram atividade aumentada, no trabalho de Dorkov et. al(2008). Além disso, trabalhos recentes apresentaram um mecanismo de ação de complexos de manganês contra o vírus SARS-CoV-2 através da interação com a estrutura cristalina da protease do Corona vírus (ABD EL-LATEEF et al., 2022).

O ferro possui configuração eletrônica $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$, a maioria de seus compostos possuem estados de oxidação +2 e +3 (RAYNER-CANHAM; OVERTON, 2010). É o quarto elemento químico mais abundante da crosta terrestre e possui baixa toxicidade, desse modo, compostos obtidos a partir dele são procurados devido ao baixo custo e poucos danos ao meio ambiente. Complexos de Ferro (II) são potenciais inibidores da principal protease de SARS-CoV-2, Kumar et. al (2021) observaram que dentre os complexos de ferro (II) com ligante

curcumina apresentaram atividades promissoras contra a tirosinase quinase e a principal protease do SARS-CoV-2, e ainda, ação inibitória contra a *Escherichia coli*.

O cobalto possui configuração eletrônica $[Ar]3d^7 4s^2$ e pode apresentar os estados de oxidação +1, +2, +3 e +4, geralmente os estados +2 e +3 são mais comuns e o +2 (d7) o mais estável. O cobalto (II) forma compostos de coordenação tetraédrica mais facilmente de que outro íon metálico de transição (RAYNER-CANHAM; OVERTON, 2010). Complexos de bases schiffs de cobalto são potentes agentes antivirais, antimicrobianos e anticancerígenos e podem destruir células cancerígenas via proteína inibição ou distorção do DNA (KESHAVARZIAN et al., 2022).

O níquel possui configuração eletrônica $[Ar]3d^8 4s^2$ podendo apresentar os estados de oxidação 2+ e 3+, sendo 2+ o mais estável. Desse modo, complexos Ni^{2+} se formam mais facilmente e são mais estáveis em reações de oxi-redução. O níquel é outro metal de transição valioso no campo biológico com um amplo uso, como anticancerígeno antifúngico e antibacteriano. Vários complexos de Ni(II) com diferentes mecanismos de ação foram investigados (KESHAVARZIAN et al., 2022).

O cobre possui configuração eletrônica $[Ar]3d^{10} 4s^1$ e pode ser encontrado nos estados +1, +2, +3 e +4, porém o mais comum e mais estável é +2. O cobre exibe potentes propriedades viricidas e neutraliza uma ampla gama de vírus infecciosos, como o vírus da bronquite, poliovírus, vírus influenza, HIV tipo 1 e outros vírus de DNA e RNA de fita simples ou dupla com ou sem envelope. Os principais mecanismos antivirais pelos quais o cobre causa a inativação de patógenos ainda são indefinidos. Contudo, vários mecanismos foram propostos para a atividade antiviral relacionada ao cobre (RANI et al., 2021). Estudos *in vivo* mostraram que os íons Cu^{2+} bloqueiam a atividade da protease-2, que é essencial para o processo de replicação do SARS-CoV-1. O tratamento com gluconato de cobre atenua a infecção por SARS-CoV-2 em mais de 70%. Recentemente, observou-se que a eficiência de inativação do SARS-CoV-2 foi de 96% e 99,2% após 2 e 5 horas, respectivamente, em testes com revestimentos de cobre (RANI et al., 2021). Geromichalou e colaboradores (2022) estudaram seis complexos de cobre com anti-inflamatórios como ligantes, a fim de investigar a capacidade desses complexos de interagir com as principais proteínas-alvo terapêuticas do SARS-CoV-2 (Síndrome Respiratória Aguda Grave Coronavírus 2).

O zinco possui configuração eletrônica $[Ar]3d^{10} 4s^2$, podendo ser encontrado no estado +2. O zinco metálico é um material biocompatível e biodegradável e um nutriente fundamental

para muitas funções biológicas, incluindo cicatrização de feridas, divisão celular, desenvolvimento e sustentação do osso, estabilização e replicação do DNA (DITTA et al., 2022). Complexos de zinco são muito utilizados em atividade biológica, principalmente no tratamento da doença de Alzheimer, em ação antibacteriana, anticonvulsivante, antidiabética, anti-inflamatória, atividade antimicrobiana e antiproliferativa-antitumoral (DITTA et al., 2022).

Muitos trabalhos citam o óxido e compostos de zinco como agentes com alta taxa de atividade antibacteriana (AZARKISH et al., 2018; MEŽNARIĆ et al., 2022). Complexos organometálicos à base de zinco metálico vem sendo aplicados como agentes farmacológicos, como atividades anticancerígenas, atividades antioxidantes, atividades antimicrobianas, atividades anti-inflamatórias e atividades antineoplásicas (DITTA et al., 2022). Após a pandemia do Covid-19, os compostos de zinco tornaram-se alvo de pesquisas para inibição do vírus. Tao et. al (2022) em estudos *in vitro*, verificaram a alta inibição das atividades proteolíticas das duas proteases do Corona vírus utilizando gluconato de zinco, um suplemento de zinco amplamente utilizado. Attia et. al(2021) testaram nanopartículas de óxido de zinco (ZnO NPs) preparadas usando metabólitos de compostos naturais como agente redutor. Todos os compostos testados mostraram atividade anti-SARS-CoV-2, afetando a protease principal do vírus.

2.8.Colorimetria

A cor dos pigmentos e corantes é atribuída aos grupos químicos de compostos que, quando excitados eletronicamente, sofrem absorção e reflexão em um determinado comprimento de onda, apresentando coloração própria perceptíveis ao olho humano. Compostos com esses grupos químicos são chamados de cromóforos, auxocromos e, ainda, compostos com metais de transição (QUINDICI, 2013).

Auxocromos: OCH_3 , NO_2 , Cl, Br, $-\text{CH}_3$.

Cromóforos: $-\text{N}=\text{N}$, $-\text{CH}=\text{N}$, $-\text{C}=\text{S}$ -, $\text{N}=\text{NO}$ -, $-\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{N}=\text{O}$.

Metais de Transição: Cu, Co, Ni, Bi.

O observador padrão CIE foi criado em 1931 e aprimorado até de chegar no modelo de 1994 em que eram expressas as funções x_{10} , y_{10} e z_{10} sobre um ângulo sólido de 10° .

Surgindo, assim, as equações matemáticas que fundamentam a colorimetria e são muito utilizadas na indústria de tintas.

A tonalidade (h) é a grandeza ou atributo que caracteriza a qualidade da cor. A medida do eixo h é expressa pelo símbolo: H (*Hue* – tonalidade da cor) e é uma medida angular graduado para cada tonalidade entre 0° e 360°. Esse eixo é o responsável pela localização no plano colorimétrico.

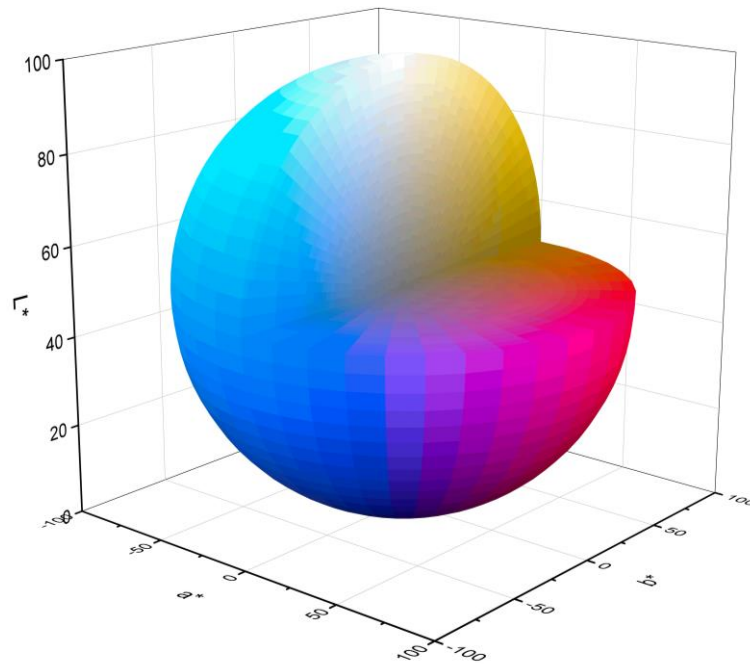
A saturação caracteriza a quantidade da cor, indicando a proporção em que ela é misturada com branco, preto e cinza. É expressa pelo símbolo “C” que deriva da palavra *chroma*.

O sistema padronizado CIELab utiliza as coordenadas de cores $L^*a^*b^*$ (Fig. 4). Luminosidade caracteriza o grau de claridade da cor. É expressa pelo símbolo L^* (derivada de *lightness*). O eixo a^* caracteriza a coloração de (-a) verde até (+a) vermelho e o valor b^* corresponde ao eixo (-b) azul até o (+b) amarelo (QUINDICI, 2013).

O desvio total da cor é expresso pelo símbolo ΔE e designa a distância métrica da diferença de cor. Como padrão de uma ideia de grandeza da diferença de cor, são considerados os seguintes valores: (QUINDICI, 2013)

Diferença de cor - ΔE	Avaliação de ΔE
Até 0,2	Não-perceptível
0,2 - 0,5	Muito fraco
0,5 – 1,5	Fraco
1,5 – 3,0	Claro
3,0 - 6,0	Muito claro
6,0 - 12,0	Forte
Acima de 12,0	Muito forte

FIGURA 4 - QUADRANTES 3D DE COR SEGUNDO PADRÃO CIELab.



FONTE: A autora (2020)

2.9. Espectroscopia da Estrutura Fina de Absorção de Raio-X – NEXAFS-TXM.

A técnica de NEXAFS é utilizada para explorar propriedades eletrônicas e estruturais de materiais usando energias de fótons que cobrem as bordas K e L de elementos de maior interesse (GUTTMANN; BITTENCOURT, 2015). Nessa técnica as posições de energia de pico e formas de linha das ressonâncias medidas refletem nos estados desocupados, embora as energias e intensidades sejam modificadas por interações caroço-buraco. Essa técnica pode ser utilizada para estudar nanoestruturas isoladas e independentes. A espectromicroscopia NEXAFS, é realizada com o acoplamento de um microscópio de raios-X de transmissão de campo completo (TXM) Helmholtz Zentrum Berlin (HZB) instalado no anel de armazenamento de elétrons BESSYII, para obter imagens e estudar a estrutura eletrônica de compostos. Nesse sistema, durante a aquisição de dados para uma pilha de imagens NEXAFS, apenas o objetivo é movido (BITTENCOURT et al., 2012). As propriedades eletrônicas dos compostos podem ser estudadas pela interação dos raios X com a matéria. Portanto, a combinação com a microscopia de raios X e espectromicroscopia de raios X é capaz de oferecer informações espaciais e químicas/físicas que abrem caminhos para a caracterização detalhada de nanoestruturas (GUTTMANN; BITTENCOURT, 2015).

2.10. Espectroscopia de Fotoelétrons de excitados por raio-X - XPS

Essa espectroscopia é uma técnica analítica mais usada na identificação da composição elementar da superfície de materiais, podendo ser empregada na análise de amostras como: metais, polímeros, cerâmicas, compósitos, semicondutores e amostras biológicas; na forma de lâminas, fibras, pós, partículas ou filmes (NASCENTE, 2010). Os elétrons dentro de uma amostra absorvem fótons de uma determinada energia e então são expelidos do sólido. A análise da energia cinética dos elétrons emitidos da superfície fornece informações sobre os estados eletrônicos dos átomos na região da superfície (ENGELHARD; DROUBAY; DU, 2017).

Nessa técnica os níveis de energia de um sólido são interpretados por um espectrômetro como um espectro de fotoemissão. De modo geral, quando um material é exposto a uma radiação eletromagnética, pode acontecer efeito fotoelétrico quando a energia incidente tem energia suficiente para que os elétrons serem ejetados da superfície do material. Nesse processo ocorre o processo de criação de fotoelétron, em seguida, o átomo da superfície do material absorve este fóton, que o excita e leva o elétron para um estado eletrônico final que podem acontecer nas distribuições eletrônicas, tal como nos orbitais são negligenciadas para diminuição de complexidade. No espectro de XPS, os picos se referem aos fotoelétrons que saíram da camada de um átomo específico. As informações obtidas no equipamento de XPS é proveniente das camadas superficiais da amostra pois os elétrons emitidos detectados após exposição a uma radiação eletromagnética (DO NASCIMENTO-DIAS; DE CARVALHO DOS ANJOS, 2021).

A resolução dos espectros é resultado da seleção de linhas específicas do espectro de raios X característicos através do monocromador, em que a largura de linhas no espectro de fotoemissão é diminuída, contudo, é comum ocorrer a sobreposição de picos nos espectros. Em geral, isto pode acontecer entre os picos Auger-Meitner com os picos de interesse, que podem ser minimizados através de deslocamentos de energia, pela análise com diferentes ânodos, por exemplo, de $MgK\alpha$ para $AlK\alpha$ (DO NASCIMENTO-DIAS; DE CARVALHO DOS ANJOS, 2021).

3. OBJETIVOS

3.1.OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar carboxilatos metálicos derivados de resina de *Pinus* e íons metálicos Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn, por uma rota de síntese verde, para aplicação como pigmentos funcionais com propriedades antibacteriana e antiviral.

3.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Otimizar método de obtenção de carboxilatos metálicos a partir de resina de *Pinus*;
- Caracterizar os complexos por FTIR, Espectrometria de massas, TG/DTG, XPS, NEXAFS, MEV e colorimetria pelo método CIE L*a*b*;
- Dispersar os complexos em tinta comercial;
- Avaliar as propriedades antibacteriana e antiviral dos complexos.

CAPÍTULO 2

Materiais e Métodos

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. PROCEDÊNCIA DOS SOLVENTES E REAGENTES.

A resina de *Pinus* foi adquirida *in natura* de resinadores locais da região de Guarapuava-PR. Foi utilizado etanol combustível com o objetivo de diminuir os custos do processo. Os reagentes utilizados na síntese foram de grau analítico sem tratamento prévio, como segue: - hidróxido de sódio (NaOH, P.A., Neon), - sulfato de níquel(II) hexahidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, P.A., Dinâmica), - sulfato de ferro(II) heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, P.A., Synth), - sulfato de cobalto(II) heptahidratado ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, P.A., Dinâmica), - sulfato de cobre(II) pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, P.A., Biotec), - sulfato de zinco heptahidratado ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, P.A., Quimex), - sulfato de manganês(II) tetra hidratado ($\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, P.A., Perquim).

4.2. LIMPEZA DA RESINA DE *PINUS*.

O processo de limpeza da resina de *Pinus* está sumarizado na Figura 5.

FIGURA 5- PROCESSO DE LIMPEZA DE RESINA DE PINUS.



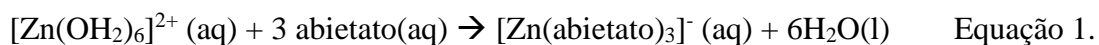
A resina de *Pinus elliottii* variação *elliottii* cedida *in natura* por produtores da região de Guarapuava-PR. Como estímulo para a árvore produzir e excretar a resina, os produtores costumam aplicar uma pasta de H_2SO_4 em fendas feitas no caule das árvores por onde o material resinoso é coletado. Esse material ácido não é de interesse para as sínteses, portanto, para remoção do mesmo foi realizada uma lavagem com água destilada sob agitação. A água de lavagem foi trocada até a solução atingir pH 7. Após a retirada de toda a água, a resina foi solubilizada em etanol combustível; obtido comercialmente; e, posteriormente, filtrada a vácuo para a remoção de impurezas. Em seguida, o solvente foi recuperado por um sistema de rota-
evaporação.

4.3.SÍNTESE DE COMPLEXOS COM LIGANTE ABIETATO.

A Fig. 6 descreve o método de síntese dos complexos Metal-abietato e seu intermediário reacional, Na-abietato. A resina de *Pinus elliottii* var. *elliottii* foi utilizada como precursor da reação, esta foi escolhida devido seu baixo custo, abundância, propriedades antibacterianas e ser um produto de reflorestamento regional. A síntese ocorre em 2 etapas como mostra a Fig. 3, na primeira, cada grama de resina de *Pinus* purificada é misturada com 0,15 g de NaOH dissolvido em 5,0 mL de água deionizada; a proporção estequiométrica usada nesta etapa é de 1:1. Esta mistura é mantida sob agitação a 90 °C por 3h, toda a água reacional é evaporada no decorrer da reação para a formação de um sal higroscópico (Na-abietato). Na segunda etapa ocorre a formação de Metal-abietato a partir do Na-abietato sintetizado. Para essa etapa de síntese foram utilizados sulfatos metálicos (manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre e zinco) para a obtenção de complexos abietatos: Mn-abietato, Fe-abietato, Co-abietato, Ni-abietato, Cu-abietato, Zn-abietato, respectivamente.

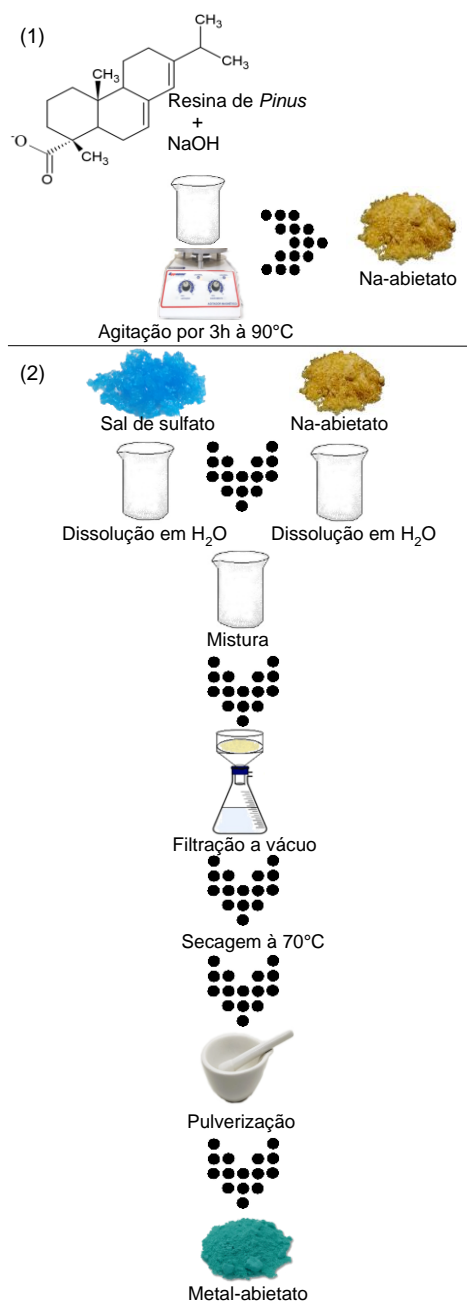
Pode-se usar como exemplo a síntese de Zn-abietato: 30,1 g (0,0933 mol) de Na-abietato foi dissolvido em 50 mL de água deionizada, para uma dissolução mais rápida a água é aquecida a 80°C. Esta solução é reservada para o arrefecimento. Uma segunda solução é preparada com um sal de sulfato, foi utilizada uma solução contendo 9,0 g (0,0311 mol) de sulfato de zinco ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, 99%, Quimex) em 30 mL de água deionizada. Ambas as soluções (Na-abietato e sulfato de zinco) são misturadas gota a gota sob agitação, a formação de Zn-abietato ocorre imediatamente pela reação de substituição de acordo com a Equação 1. Este complexo é lavado com água deionizada e filtrada a vácuo, seca em estufa a 70°C por 5 horas e macerada. O produto em pó apresenta uma coloração de amarelo claro e propriedades

hidrofóbicas. As proporções molares para formação de Zn-abietato na segunda etapa foi de 3:1 (Na-abietato:Zn²⁺).



A mesma metodologia de síntese foi realizada para obtenção de Mn-abietato, Fe-abietato, Co-abietato, Ni-abietato, Cu-abietato, utilizando a mesma proporção estequiométrica da amostra Zn-abietato.

FIGURA 6 - FLUXOGRAMA DA METODOLOGIA DE SÍNTESE DOS COMPLEXOS METAL-ABIETATO E O PRECURSOR Na-ABIETATO.



4.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.4.1. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas em um espectrômetro Perkin Elmer Frontier na região de 4000-650 cm^{-1} , instalado no Centro de Ciências Moleculares e Nanotecnologia (CCMN) da Unicentro-PR. As amostras foram analisadas no modo de aquisição de reflectância total atenuada Eco-ATR, equipado com cristal ZnSe ATR de alta capacidade para análise de pós, sólidos, pastas e líquidos. Oito varreduras foram realizadas com resolução de 2 cm^{-1} .

4.4.2. Fluorescência de raio-X por energia dispersiva (EDXRF)

As análises de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF), foram realizadas utilizando porta amostras de plástico, inseridos em um carrossel em atmosfera a vácuo, utilizando espectrômetro modelo EDX-7000 da marca Shimadzu com tubo de Rh operando de 50 kV com detector de estado de Al(U) e 15 kV para detector de estado Na (Sr) de alta resolução, colimador de 10 mm e tempo de integração de 60 segundos. Equipamento localizado no Centro de Ciências Moleculares e Nanotecnologia (CCMN) da UNICENTRO.

4.4.3. Espectrometria de massas

Os espectros de massa (MS) dos complexos de abietato foram obtidos a partir de uma solução de diclorometano (DCM) diluída em metanol injetada em um equipamento Bruker Amazon Speed ETD íon trap (MS-MS) com baixa resolução, em modo íon negativo e positivo, ionização por eletrospray e injeção direta, do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP). Um fluxo de gás de secagem de 4 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ foi usado a temperatura de 200 °C, nitrogênio como gás nebulizador em 7 psi e capilar de 4500 V.

4.4.4. Espectroscopia da Estrutura Fina de Absorção de Raio-X (NEXAFS).

Os espectros NEXAFS foram registrados na linha de luz XM (U41-PGM1-XM) em BESSY II, Berlim. O design óptico TXM combina uma resolução espectral de $E/\Delta E = 1 \times 10^4$

com uma resolução espacial de 25 nm em um campo de visão de 15–20 μm e um tempo de aquisição de dados de ~ 1 s. A técnica TXM tem a vantagem de que uma pilha de imagens visualiza um grande número de nanoestruturas e, portanto, já contém informações estatísticas. O projeto da microscopia de raios-X Beamline U41-PGM1-XM permite a análise no regime de energia de fótons de raios-X suave (0,25 keV – 1,5 keV) e macio (1 keV - 2,7 keV).

4.4.5. Análise Térmica

A análise de decomposição térmica foi realizada em um analisador térmico Perkin Elmer, STA 6000, modo Calorimetria de Varredura Diferencial Simultânea (STA/TG-DSC) acoplado com FTIR Perkin Elmer (Frontier) para análise de decomposição gases na região de 4000-450 cm^{-1} , instalado no CCMN/Unicentro. Uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ foi utilizado, na faixa de temperatura de 30 $^{\circ}\text{C}$ a 1000 $^{\circ}\text{C}$, com o apoio de amostras de alumina, em atmosfera de nitrogênio com vazão média de 40 mL min^{-1} .

4.4.6. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X.

A composição química foi avaliada por espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) (Versaprobe PHI 5.000 da Physical Electronics, equipado com uma fonte de raios X monocromática Al $K\alpha$). Os espectros XPS foram coletados em um ângulo de decolagem de 45 $^{\circ}$ em relação à energia do elétron analisador e o tamanho do ponto foi de 200 μm . A energia de passagem (PE) de 20 eV foi usada para os espectros de resolução de alta energia (Mn 2p, Fe 2p, Ni 2p, Zn 2p, Co 2p, Cu 2p, O 1s e C 1s). Os espectros foram analisados usando o software CASA-XPS.

4.4.7. Microscopia Eletrônica de Varredura.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas usando um Microscópio Eletrônico de Varredura de Emissão de Campo Hitachi TM-3000 operado 15 kV, a resolução espacial foi de 5 nm.

4.4.8. Espectroscopia na região ultravioleta visível - UV-vis

Espectros eletrônicos foram obtidos para os complexos utilizando equipamento Ocean Optics, modelo USB-2000 para amostras sólidas, com lâmpada de tungstênio, na região de 200 – 800 nm, localizado no Laboratório de Materiais e Compostos Inorgânicos (LABMAT-UNICENTRO), campus CEDETEG.

4.4.9 Análise Colorimétrica (CIE L*a*b*)

Os abietatos na forma de pó e dispersos em tinta, foram avaliados por colorimetria. As coordenadas foram determinadas por um colorímetro portátil (3nh, modelo NR60CP), com fonte de luz D65. Foi utilizado o método colorimétrico CIE 1976 L*a*b*, neste método L*, é a luminosidade da cor (L = 0 para preto; e L = 100 para branco), a* é o verde (-)/vermelho (+) e b* é o eixo azul (-)/amarelo (+), o c* é a saturação do material e h* ângulo referente a tonalidade, conforme a Comissão Internacional de l'Eclairage (CIE) (CHEUNG, 2016). O desvio total de cor é expresso pelo valor de ΔE , e pode ser calculado pela equação (2).

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}}$$

Na qual ΔL^* é a variação da luz, Δa^* é a variação do parâmetro a* (verde-vermelho), Δb^* é a variação do parâmetro b* (azul-amarelo).

4.5. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ANTIBACTERIANAS

4.5.1. Preparação dos corpos de prova

Para dispersão de M-abietato em tinta, o dispersante utilizado foi NaOH (1,0 M). Essa solução foi gotejada até atingir o pH entre 8 e 10 e, em seguida, foram adicionados em tinta branca acrílica comercial em proporção de 10 % (m/m). Posteriormente, as tintas foram mantidas sob agitação em agitador de tubos tipo vórtex, até atingir a homogeneidade. Foram confeccionados corpos de prova de papel cartão de 0,6mm de diâmetro para o teste preliminar e de 5x5 cm² para o teste padrão industrial. Duas demãos de tinta foram aplicadas em cada corpo de prova, com intervalo de 24 horas entre elas, tomando-se o cuidado para formar uma película uniforme sobre a superfície. Após a aplicação, foram mantidos na horizontal para secagem em

um período de 7 dias. Foram confeccionados também placas pintadas somente com a tinta comercial (controle negativo).

4.5.2. Teste preliminar

A atividade antimicrobiana foi avaliada pela técnica de difusão em disco segundo metodologia adaptada do CLSI (2003). Foi utilizado o patógeno *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923). Os patógenos foram reativados em caldo TSB à 35°C/24h e depois diluídos em solução salina (0,85%) até concentração de 10⁸ UFC/mL (McFarland 0,5). Os patógenos foram inoculados em placas contendo o ágar Mueller Hinton com auxílio de swab estéril. As amostras, com diâmetro de 6,0 mm, foram colocadas na superfície do ágar e as placas mantidas a 4°C por 1h para permitir a difusão e depois foram incubadas à 35°C por 24h. A atividade antibacteriana foi avaliada pela medida do halo de inibição (mm), realizadas em triplicata.

4.5.3. Teste de atividade antibacteriana segundo Norma Padrão Japonesa JIS Z 2801:2010.

A eficiência antibacteriana dos pigmentos M-abietato foi avaliada contra *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538P) e *Escherichia coli* (ATCC 8739) utilizando a metodologia proposta pelo JIS (Japanese Industrial Standard) Z 2801:2010 (STREET; LAKE; KOESTER, 2014). De acordo com este procedimento, o número de bactérias viáveis no controle e as amostras de teste são comparadas após exposição por 24h. Para os testes, o complexo foi disperso em tinta branca nas concentrações de 10 e 20% (m/m). Os corpos de prova de papel cartão foram confeccionados em um tamanho de 5,0 cm². Antes dos testes, as amostras foram limpas com solução de etanol 70% e secas, de acordo com o procedimento padrão. O número de colônias de bactérias foi comparado usando o fator R, correspondente ao logaritmo decimal da taxa de as concentrações de bactérias entre a referência (amostras com somente tinta branca comercial) e as amostras. O JIS Z 2801:2010 padrão, considera que o material apresenta atividade antibacteriana quando seu valor é ≥ 2 log de redução.

4.6. Teste atividade antiviral – vírus SARS-CoV-2.

As propriedades antivirais dos M-abietatos foram testadas contra o vírus da Covid 19. Os corpos de prova de cloreto de polivinila foram feitos em um tamanho de 2,5 cm². Após a

dispersão dos complexos em tinta comercial, os corpos de prova foram pintados com as tintas preparadas, foram aplicadas duas demãos com intervalo de 24 horas entre elas. A tinta comercial foi utilizada como controle negativo. Após o processo de cura, as amostras foram esterilizadas por ultravioleta de acordo com o procedimento padrão. A inoculação foi de 24 horas com 90% de umidade relativa a 37°C seguindo uma Norma ISO 22196:2011 adaptada. Um volume de 100 µL do inóculo foi depositado na superfície dos corpos de prova, em seguida foram recobertos com papel film PE 20x20 mm. Após o período de incubação, a recuperação foi realizada com 200 µL de meio de recuperação viral, dos quais 50 µl são analisados. Após, foi realizado um teste da reação em cadeia da polimerase (teste PCR).

CAPÍTULO 3

Resultados e Discussão: Síntese e Caracterização dos Complexos

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1.SÍNTESE

Este trabalho descreve um método de síntese para obtenção de pigmentos com baixa toxicidade e fácil reprodutibilidade e com apelo tecnológico. Desta forma, o uso de solventes não tóxicos e produto natural, como a resina de *Pinus*, levam a uma síntese econômica e verde. Os complexos sintetizados foram caracterizados considerando o ligante precursor na forma de sal higroscópico abietato de sódio (Na-abietato), e os complexos Metal-abietato, na forma de pó.

O ácido abiético (AA) é o componente majoritário da resina de *Pinus*, não é solúvel em água, mas em solventes orgânicos. Os demais componentes da resina são, em sua maior parte, isômeros do AA. Assim, o sal de sódio do ácido abiético (Na-abietato) foi obtido primeiramente devido à sua capacidade de interagir com soluções aquosas, facilitando o processo de síntese. Posteriormente, obteve-se os abietatos pela coordenação de metais de transição com o ligante ionizado. A formação dos complexos na última etapa reacional ocorre instantaneamente devido à utilização de duas soluções iônicas. Este método é muito usado na síntese de compostos de coordenação (YILDIZ et al., 2012), contudo, foram realizadas diversas sínteses para obtenção das melhores condições reacionais.

Os produtos finais (complexos M-abietatos) são pós hidrofóbicos coloridos com potenciais propriedades antimicrobianas, por este motivo esses materiais foram aplicados como pigmento em tinta comercial e avaliados por sua atividade antibacteriana e viral. Para realização dos testes antimicrobianos, o filme de tinta precisa estar totalmente curado, para isso a norma padrão industrial determina que o tempo de cura seja de 7 dias. Contudo, o sal precursor, Na-abietato, possui propriedades higroscópicas que dificultaram o processo de cura da tinta após a dispersão, sendo assim, esse material pode não ser classificado como um bom aditivo em tintas imobiliárias.

A solubilidade dos complexos também foi testada, sendo que todos são totalmente solúveis em diclorometano e dimetilsulfóxido, insolúveis em hexano, tetrahydrofurano e benzeno, e parcialmente solúveis em álcoois. Em todas as sínteses realizadas os materiais apresentaram o mesmo aspecto, solubilidade e coloração, comprovando assim a reprodutibilidade da síntese mesmo a utilização de um ligante de composição variada.

O pH dos complexos abietatos foi avaliado em triplicata com 3 sínteses diferentes para cada metal, os valores variaram entre 5,94 e 6,49, não apresentando grande variação entre si. Desse modo, esse parâmetro não apresenta grande variação com a utilização de um ligante derivado de produto natural de composição variável.

O pH de tintas imobiliárias é na faixa de 8-10, contudo os pHs dos complexos estão na faixa de 5,94-6,49. Assim, solução de NaOH foi utilizada como dispersante dos complexos em tinta para o ajuste em 8-10 afim de obter compatibilidade com a tinta comercial.

TABELA 1- VALORES DE pH DOS COMPLEXOS ABIETATO.

Amostra	pH
Mn-abietato	6,00 (\pm 0,09)
Fe-abietato	5,99 (\pm 0,12)
Co-abietato	6,49 (\pm 0,08)
Ni-abietato	6,32 (\pm 0,09)
Cu-abietato	5,94 (\pm 0,14)
Zn-abietato	6,06 (\pm 0,12)

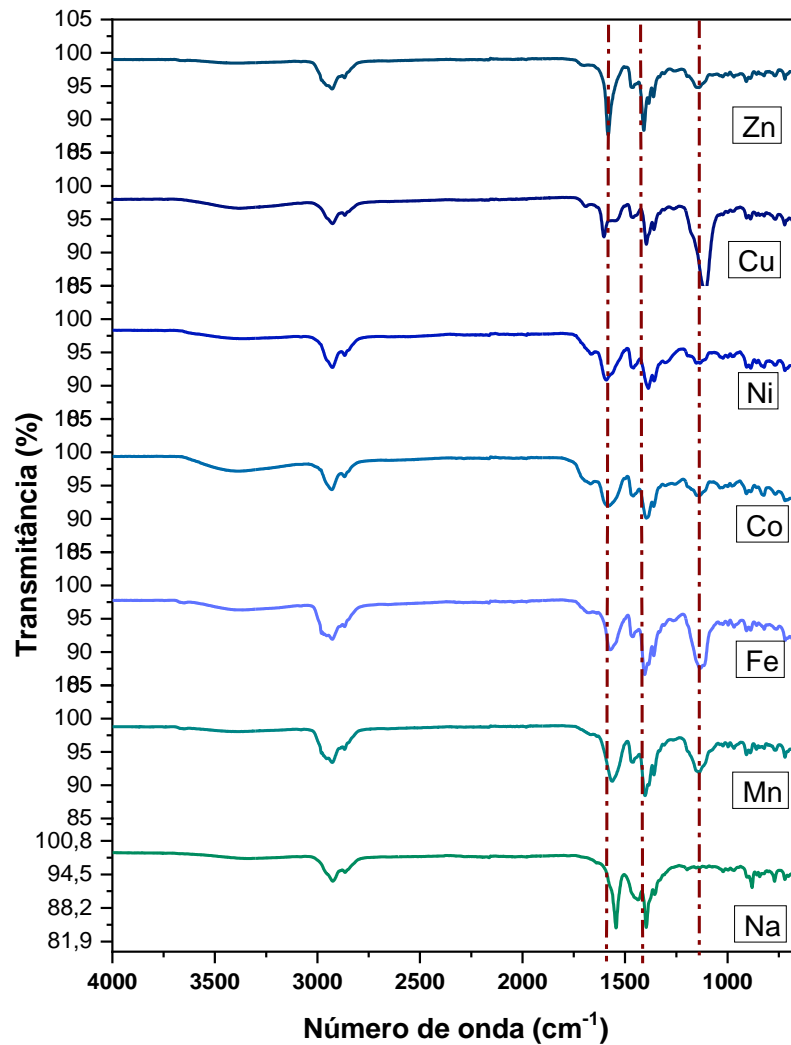
FONTE: A autora (2022).

5.2. CARACTERIZAÇÕES

5.2.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

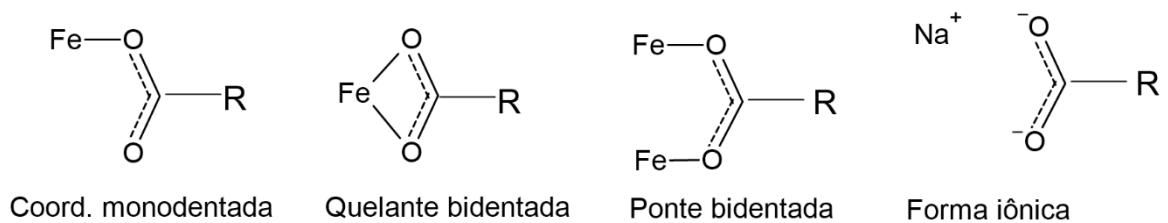
A Fig. 7 mostra os espectros de FTIR para complexos M-abietatos e o precursor, Na-abietato. A banda presente em aproximadamente 1161 cm^{-1} é atribuída às vibrações de estiramento SO_4^{2-} devido aos sais de sulfato utilizados na segunda etapa da síntese; no espectro da amostra Na-abietato esta banda não é observada, pois ele foi o precursor da reação. As bandas características de carboxilato nos espectros são relacionadas à interação metal-carboxilato são devidas à vibração assimétrica de estiramento COO ($\nu_{\text{asym}}\text{COO}^-$) e a vibração simétrica de estiramento COO ($\nu_{\text{sym}}\text{COO}^-$). O metal-carboxilato pode se coordenar em diferentes tipos (Fig. 8): forma iônica ou não coordenada, coordenação monodentada, quelante bidentada e coordenação em ponte bidentada (PAPAGEORGIOU et al., 2010). O número de onda das bandas de carboxilato pode variar de acordo com o ligante e o núcleo metálico; este fato é evidenciado por pequenos deslocamentos dos picos observados na Fig. 7.

FIGURA 7- ESPECTRO FTIR DOS COMPLEXOS ABIETATO E O PRECURSOR Na-ABIETATO



FONTE: A autora (2022)

FIGURA 8- ESTRUTURAS DE POSSÍVEIS MODOS DE COORDENAÇÃO DE UM COMPLEXO CARBOXILATO.



FONTE: A autora (2022)

Os espectros FTIR podem sugerir o modo de ligação do carboxilato pela separação das bandas típicas (ou seja, $\Delta\nu = \text{COO}_{\text{asym}} - \text{COO}_{\text{sym}}$). De acordo com Deacon e Phillips (2005), a forma iônica é utilizada como referência para determinar o modo de ligação, esta forma geralmente é representada por um sal de sódio ou de potássio. A forma iônica ou íon carboxilato apresenta um valor $\Delta\nu$ (COO^-) diferente do complexo carboxilato e, pela comparação entre as duas formas, pode-se deduzir um possível modo de coordenação. Assim, uma tendência geral para os valores de separação de bandas pode ser delineada como: ácido não-coordenado > coordenação monodentada > coordenação bidentada (ponte > quelante) > íon carboxilato livre (a forma iônica) (PALACIOS; JUÁREZ-LÓPEZ; MONHEMIUS, 2004). A Tabela 2 mostra as bandas típicas do ligante carboxilato para os complexos Mn-abietato, Fe-abietato, Co-abietato, Ni-abietato, Cu-abietato e Zn-abietato. A forma iônica desses materiais é o sal precursor ligante, Na-abietato. Como pode ser observado na Tabela 2, os $\Delta\nu$ (COO^-) dos complexos M-abietato são superiores ao valor para a forma iônica (Na-abietato), principalmente Mn-abietato, Fe-abietato, Co-abietato e Cu-abietato, sugerindo o modo de coordenação monodentado. Para as amostras Ni-abietato e Zn-abietato, os valores de $\Delta\nu$ (COO^-) são menores sugerindo a possibilidade de um modo de coordenação bidentado. Contudo, os valores são muito próximos sugerindo uma possível mistura de modos de coordenação dos compostos.

TABELA 2– VALORES DOS DESLOCAMENTOS ν_{as} (COO^-), ν_{s} (COO^-) e $\Delta\nu$ (COO^-) E MODO DE COORDENAÇÃO DOS COMPLEXOS ABIETATO.

Amostras	$\nu_{\text{as}}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{s}}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	Modo de coordenação
Na-abietato	1545	1396	149	-
Mn-abietato	1579	1386	193	Monodentado
Fe-abietato	1580	1380	200	Monodentado
Co-abietato	1595	1390	205	Monodentado
Ni-abietato	1586	1393	189	Bidentado
Cu-abietato	1604	1396	208	Monodentado
Zn-abietato	1580	1408	179	Bidentado

FONTE: A autora (2022)

LEGENDA: * $\Delta\nu$ (cm^{-1}) = $\nu_{\text{as}}(\text{cm}^{-1}) - \nu_{\text{s}}(\text{cm}^{-1})$

5.2.2. Fluorescência de raio-X por energia dispersiva (EDXRF) e análise CNH

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados da composição elementar dos complexos M-abietato obtidos no modo *easy* para análise de metais. Essa técnica foi realizada para verificar os possíveis metais contaminantes oriundos de minerais presentes na árvore do *Pinus*. De modo geral, não foi observado grande quantidade de contaminantes, dentro do limite de detecção do método, e os resultados são satisfatórios e estão em conformidade com o esperado, uma vez que o maior percentual de elementos pertence aos íons metálicos no núcleo do complexo. O teor de enxofre nos M-abietatos é devido à utilização de sais de sulfato durante a segunda etapa da rota sintética.

TABELA 3– PERCENTUAL DOS ELEMENTOS PRESENTES NOS COMPLEXOS M-ABIETATOS OBTIDOS POR EDXRF.

Amostra	Elementos (%)							
	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	S	Outros
Mn-abietato	96,3						3,02	0,645
Fe-abietato		89,68					6,40	3,92
Co-abietato		0,146	95,5				4,46	
Ni-abietato				96,3			3,44	0,22
Cu-abietato					90,4		9,57	
Zn-abietato	97,2			0,03	0,07		2,7	

FONTE: A autora (2022)

Os resultados de análise elementar para carbono, hidrogênio e nitrogênio estão apresentados na Tabela 4. Os valores estão condizentes com as estruturas dos constituintes majoritários da resina de *Pinus*: o ácido abiético e derivados. A fórmula molecular teórica do ligante, considerando o ácido abiético, é $C_{20}H_{29}O_2$ com massa molar de $301,45 \text{ g mol}^{-1}$ e valores teóricos de $C = 79,68 \%$ e $H = 9,69 \%$, $C/H_{\text{teórico}} = 8,22$. Nota-se uma pequena variação na razão C/H das amostras ocasionada pelo ligante ser de fonte natural com composição variável. Não foi detectado nitrogênio na composição dos carboxilatos, sendo assim a coordenação do metal apenas nos átomos de oxigênios do grupo ácido presente no ligante.

TABELA 4 - RESULTADOS DA ANÁLISE CNH DOS COMPLEXOS ABIETATO.

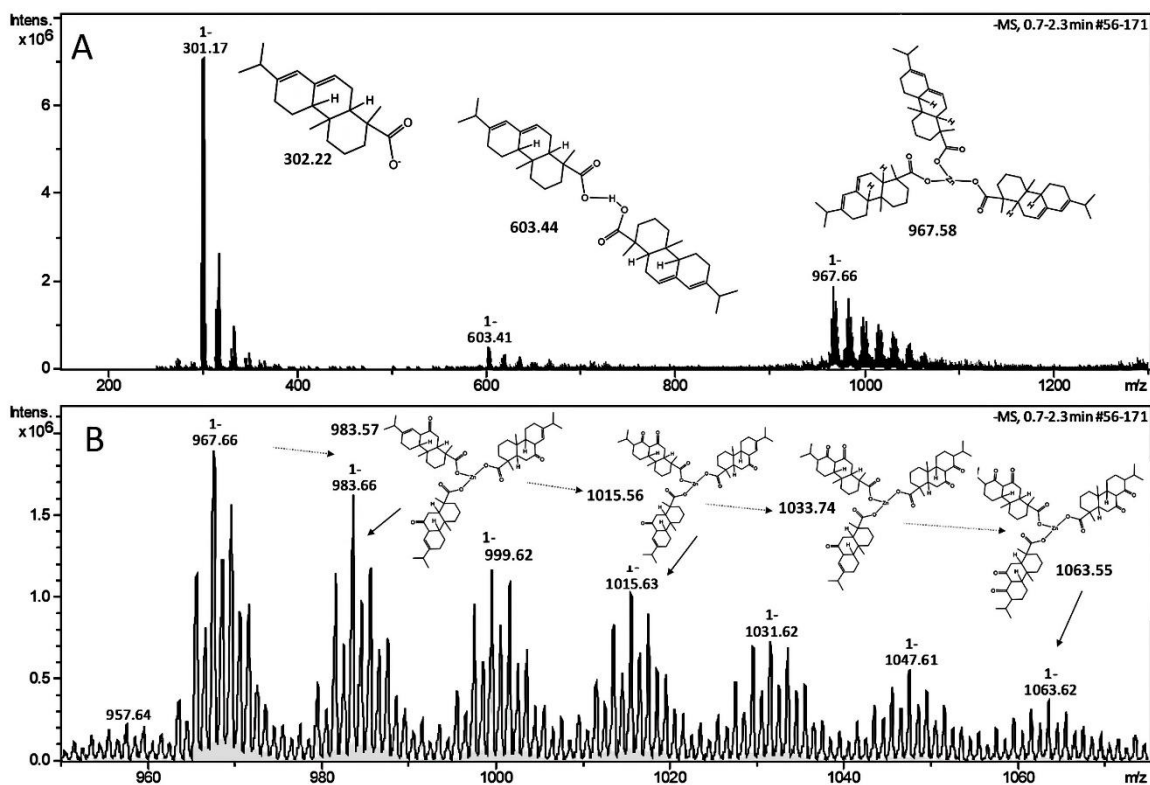
Amostra	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	C/H _{experimental}
Mn-abietato	60,98	7,42	8,21
Fe- abietato	55,72	7,23	7,71
Co- abietato	57,65	7,02	8,21
Ni- abietato	62,63	8,07	7,80
Cu- abietato	48,84	6,58	7,42
Zn- abietato	63,71	7,60	8.38

FONTE: A autora (2022)

5.2.3. Espectrometria de massas

Os espectros de massa (MS) dos complexos foram obtidos a partir de solução de diclorometano (DCM) diluída em metanol injetada em um espectrômetro *ion trap* (MS-MS) com baixa resolução, no modo íon negativo e ionização por eletrospray. A Fig.9 mostra os espectros de massa da amostra Zn-abietato e as respectivas estruturas correspondentes aos picos m/z. Na Fig.9A, pico mais intenso é o íon observado em m/z - 301, correspondendo à massa molecular teórica de ácido abiético desprotonado ($C_{20}H_{29}O_2$)⁻. Outro pico em m/z - 603 é relacionado à formação de uma forma dimérica do ácido abiético. O último pico em m/z - 967, corresponde à formação do complexo Zn-abietato com três ligantes abietato $[Zn(C_{20}H_{29}O_2)_3]^-$. Conforme a análise por FTIR, a amostra Zn-abietato pode apresentar um modo de coordenação bidentado sugerindo uma geometria octaédrica distorcida e coordenação quelato bidentada, contudo pode haver também a presença da coordenação monodentada. O espectro de massa do complexo de Zn exibe uma progressão característica com diferença de m/z de 16 unidades (Fig. 9B), correspondendo a um átomo de oxigênio. Isso indica que as moléculas estão sofrendo progressivas oxidações das ligações C=C às formas ceto (C=O) correspondentes.

FIGURA 9 - ESPECTROS DE MASSA DA AMOSTRA Zn-ABIETATO.

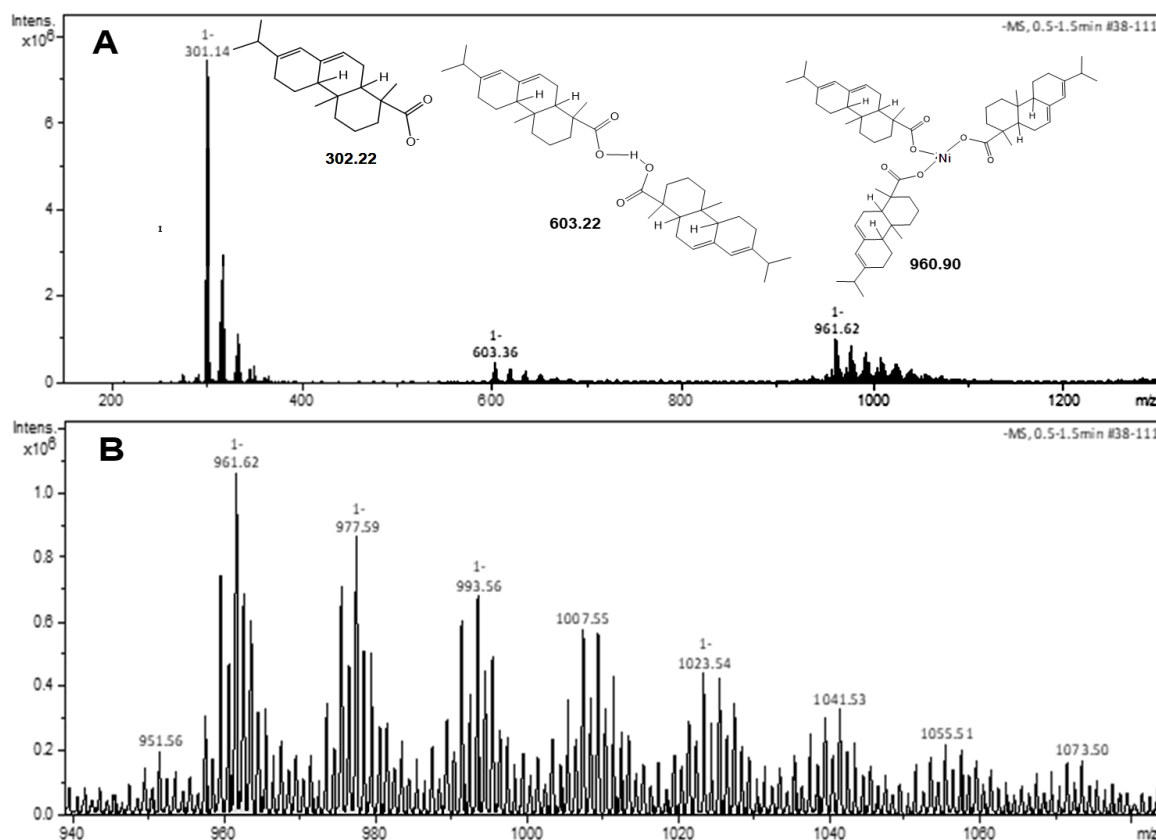


FONTE: A autora (2022)

LEGENDA: **A:** Picos correspondentes à massa molecular teórica do AA desprotonado [$C_{20}H_{29}O_2$] em m/z - 301, a formação de uma forma dimérica do AA em m/z - 603, e a formação do complexo Zn-abiato com três ligantes abiato $Zn[C_{20}H_{29}O_2]_3^{3-}$ em m/z - 967. **B:** Os espectros de massa do ligante abiato, seu dímero e o complexo Zn-abiato correspondente com uma progressão característica com uma diferença m/z de 16 unidades, correspondendo a um átomo de oxigênio relacionado à oxidação progressiva nas ligações C=C às formas ceto correspondentes.

O espectro de massa da amostra Ni-abiato (Fig.10) também apresentou os mesmos picos em m/z - 301, correspondendo à massa molecular teórica de ácido abiético desprotonado ($C_{20}H_{29}O_2$); em m/z - 603 é relacionado à forma dimérica do ácido abiético; e em m/z - 961, corresponde à formação do Ni-abiato com três ligantes abiato $[Ni(C_{20}H_{29}O_2)_3]^-$. O espectro de massa do Ni-abiato (Fig. 10), assim como Zn-abiato, exibe uma progressão característica com diferença de m/z de 16 unidades, correspondentes às progressivas oxidações das ligações C=C às formas ceto (C=O). Esses resultados corroboram com os dados de FTIR em que Zn-abiato e Ni-abiato apresentaram bandas de estiramento de ligação muito similares, sugerindo que os complexos podem apresentar geometria semelhante.

FIGURA 10 - ESPECTROS DE MASSA DA AMOSTRA Ni-ABIETATO.



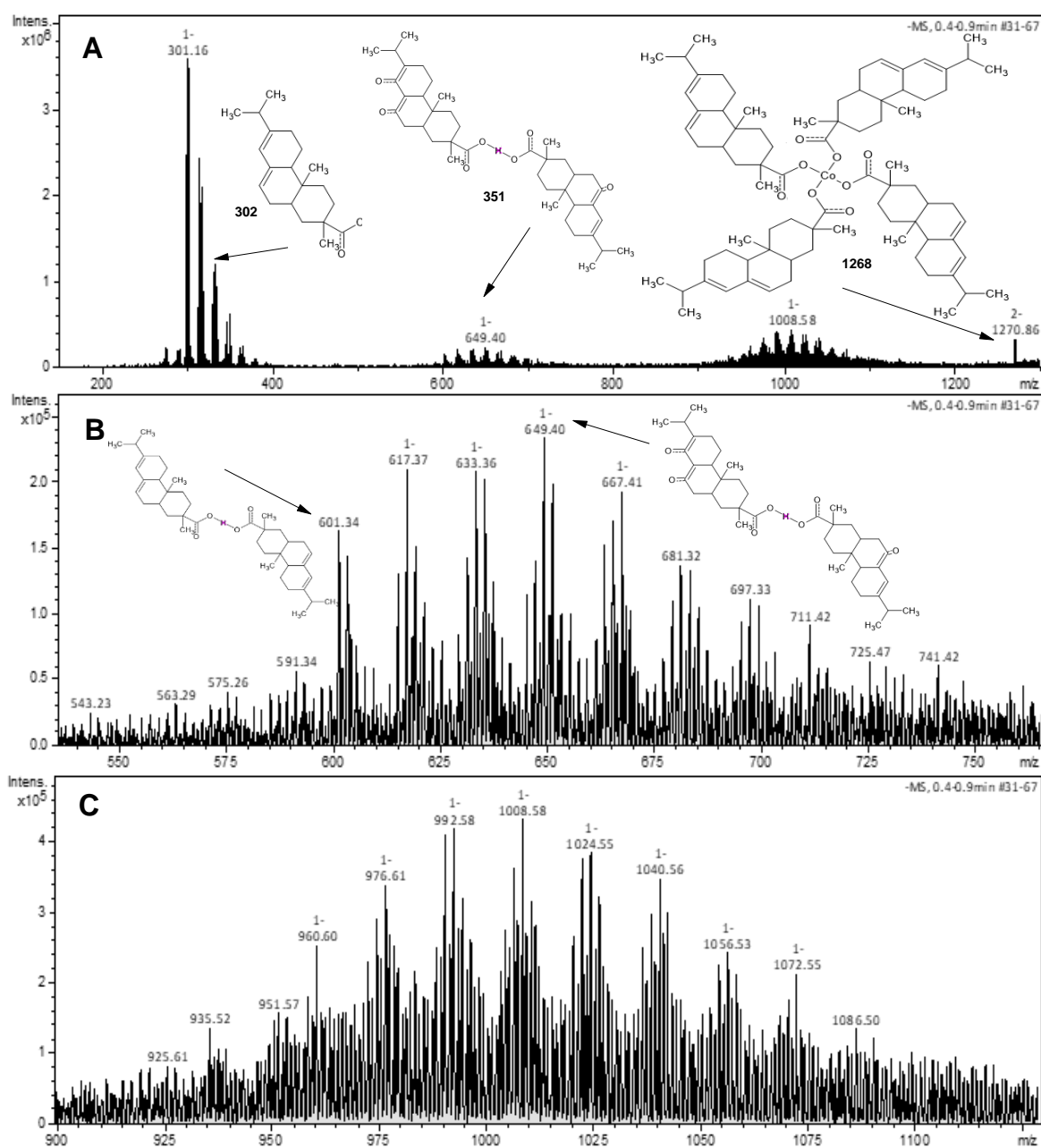
FONTE: A autora (2022)

LEGENDA: **A:** Picos correspondentes à massa molecular teórica do AA desprotonado ($C_{20}H_{29}O_2$) em m/z - 301, a formação de uma forma dimérica do AA em m/z-603, e a formação do complexo Ni-abietato com três ligantes abietato $[Ni(C_{20}H_{29}O_2)_3]^-$ em m/z - 961. **B:**Progressão característica no espectro Ni-abietato com uma diferença m/z de 16 unidades (um átomo de oxigênio), correspondendo à oxidação progressiva nas ligações C=C às formas ceto correspondentes.

Na Figura 11 estão apresentados os espectros de massa da amostra Co-abietato, o pico em m/z - 301 (Fig. 8A) correspondente à massa molecular teórica de ácido abiético desprotonado ($C_{20}H_{29}O_2$); o segundo pico em m/z - 649 está relacionado à forma dimérica do ácido abiético, porém com três átomos de oxigênio adicionais correspondentes às oxidações de três ligações C=C à sua forma ceto. Na fig.11B estão representados o pico m/z -601, que corresponde ao dímero do ácido abiético, e os consecutivos picos das oxidações sofridas resultando em uma diferença m/z 16 entre eles: m/z-617; m/z -633; m/z -649. O pico de m/z - 1008 (Fig. 11A), corresponde à formação do Co-abietato com três ligantes abietato $[Co(C_{20}H_{29}O_2)_3]^-$ também com m/z equivalente ao complexo com três átomos de oxigênio adicionais; essas oxidações são identificadas através das diferenças de m/z de 16 unidades entre

os picos (Figura 11C). O último pico presente no espectro de massa da Fig. 11A possui m/z - 1270 corresponde à formação do complexo Co-abietato com quatro ligantes abietato $[\text{Co}(\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2)_4]$. É interessante observar que os compostos de cobalto são mais insaturados, sendo compatível com esse elemento, também é válido lembrar que o cobalto tem funções organometálicas, podendo se ligar com o carbono. Desse modo, pode-se afirmar que o complexo Co-abietato possui estrutura diferente de Zn-abietato e Ni-abietato.

FIGURA 11 - ESPECTROS DE MASSA DA AMOSTRA Co-ABIETATO.

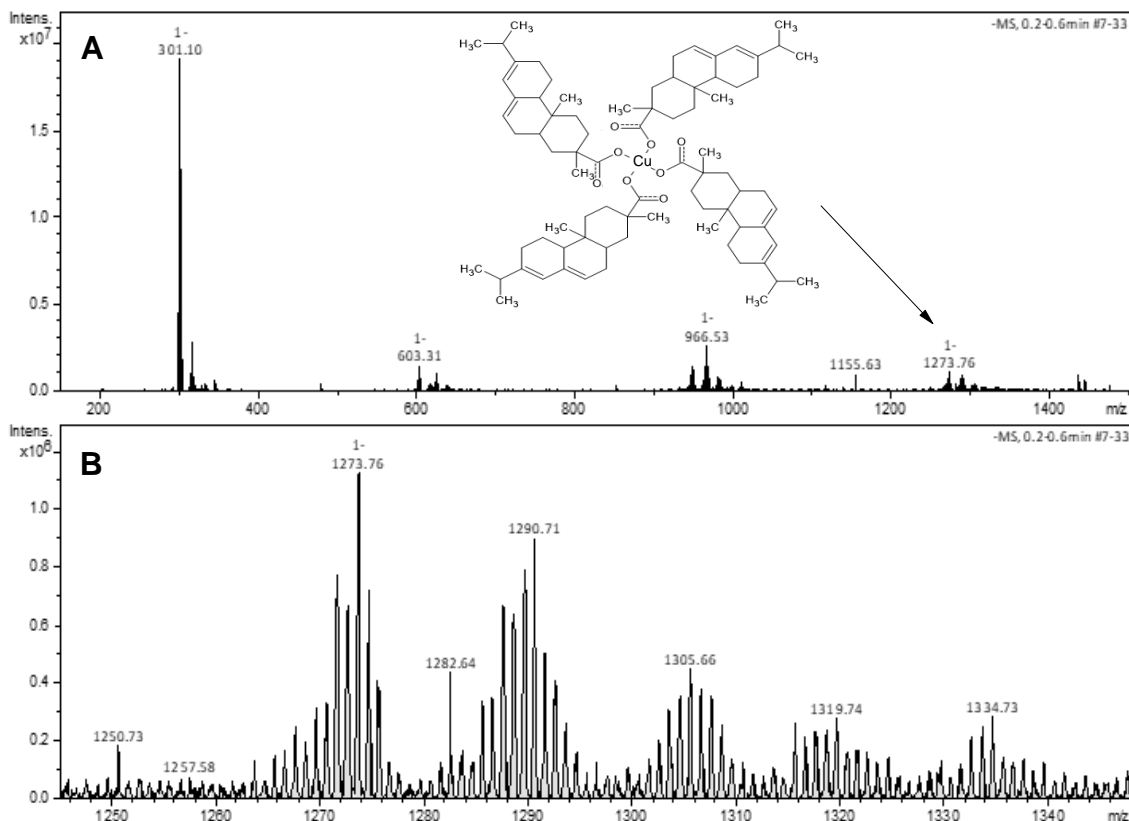


FONTE: A autora (2022)

LEGENDA: **A:** Picos correspondentes à massa molecular teórica do AA desprotonado ($C_{20}H_{29}O_2$) em $m/z - 301$, forma dimérica do ácido abiético com 3 ligações C=C oxidadas à forma ceto em $m/z - 649$, o complexo Co-abietato com três ligantes abietato $[Co(C_{20}H_{29}O_2)_3]$ com 3 ligações C=C oxidadas à C=O em $m/z - 1008$; e o complexo Co-abietato com 4 ligantes $[C_{20}H_{29}O_2]$. **B:** Progressão oxidativa da forma dimérica do AA com uma diferença m/z de 16 unidades (um átomo de oxigênio), correspondendo às oxidações de C=C às C=O correspondentes. **C:** Progressão oxidativa do complexo com três ligantes com uma diferença m/z de 16 unidades (um átomo de oxigênio), que correspondem à oxidação de C=C em C=O.

Assim como Co-abietato, o complexo Cu-abietato é constituído por um único núcleo metálico ligado à quatro ligantes abietato. Essa estrutura pode ser observada pelo espectro de massa do composto Cu-abietato (Fig.12A), em que estão denotados quatro picos: $m/z - 301$, $m/z - 603$, $m/z - 966$ e $m/z - 1273$, correspondendo à massa molecular do ácido abiético desprotonado ($C_{20}H_{29}O_2$); à forma dimérica do ácido abiético; à massa molecular de cobre coordenado com três ligantes abietato $[Cu(C_{20}H_{29}O_2)_3]$; e ao complexo Cu-abietato constituído por quatro ligantes ($C_{20}H_{29}O_2$), respectivamente. A Fig.12B mostra as oxidações sucessivas que ocorrem na amostra, evidenciadas pela diferença de m/z de 16 unidades entre os picos. Comparado ao Co-abietato, o complexo de cobre parece menos insaturado, o que pode ser explicado pelo caráter mais oxidante ou redox desse elemento

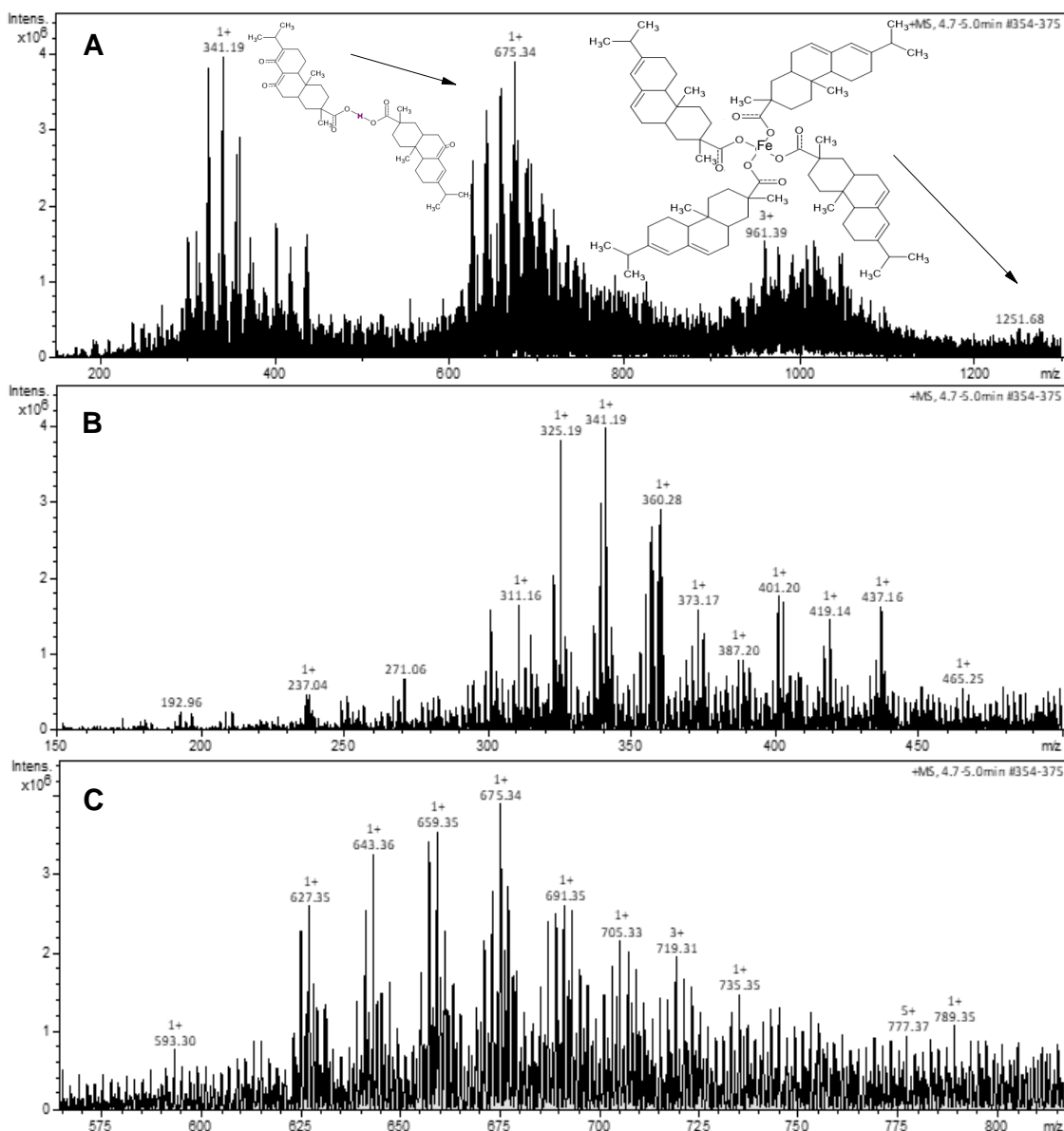
FIGURA 12 - ESPECTROS DE MASSA DA AMOSTRA Cu-ABIETATO E ESTRUTURA DO COMPOSTO.



FONTE: A autora (2022)

A Fig.13A mostra os espectros de massa da amostra Fe-abietato e as respectivas estruturas correspondentes aos picos m/z. O pico em m/z +341 corresponde à massa molecular teórica de ácido abiético desprotonado e oxidado, ou seja, o mesmo evento de sucessivas oxidações das ligações C=C, apresentados pelos complexos discutidos anteriormente, também está presente no espectro de Fe-abietato (Fig. 13B). O segundo pico de m/z+ 675 presente no espectro (Fig. 13A) está relacionado ao dímero do ácido abiético com ligações C=C oxidadas à C=O, essas sucessivas oxidações são identificadas na Fig.13C. O pico em m/z+ 961 (Fig. 13A) é equivalente a massa molecular teórica de um complexo de ferro com 3 ligantes abietatos, enquanto o último pico do espectro (Figura 13A) compreende a massa molecular de ferro coordenado à quatro ligantes abietato $[\text{Fe}(\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2)_4]$. Desse modo, pode-se afirmar que o complexo Fe-abietato é constituído por quatro ligantes.

FIGURA 13 - ESPECTROS DE MASSA DA AMOSTRA Fe-ABIETATO.



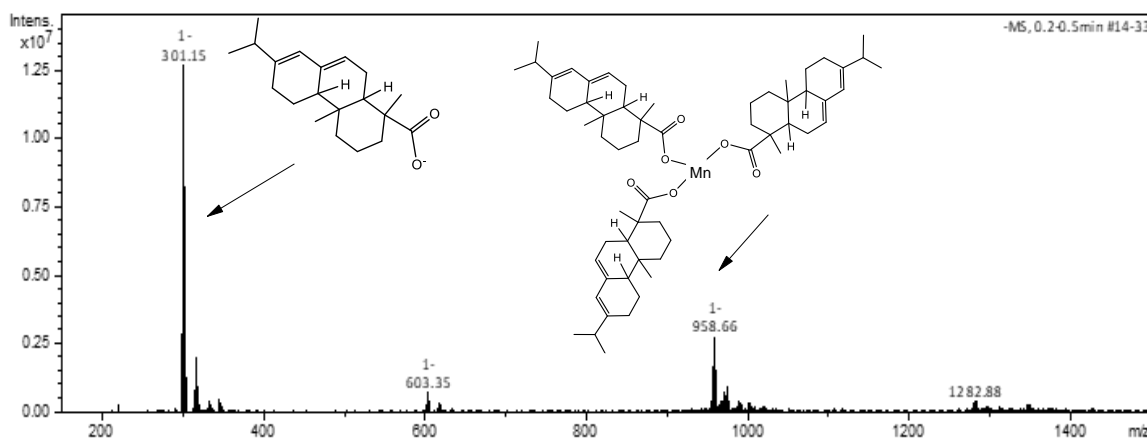
FONTE: A autora (2022)

LEGENDA: **A**: Picos correspondentes à massa molecular teórica do AA desprotonado ($C_{20}H_{29}O_2$) em $m/z + 341$, forma dimérica do AA com 3 ligações $C=C$ oxidadas à forma ceto em $m/z + 675$, o complexo Fe-abietato com três ligantes abietato $[Co(C_{20}H_{29}O_2)_3]^-$ em $m/z + 961$; e o complexo Fe-abietato com 4 ligantes ($C_{20}H_{29}O_2$) $m/z + 1251$. **B**: Progressão oxidativa do AA desprotonado com uma diferença m/z de 16 unidades (um átomo de oxigênio) entre os picos, correspondendo às oxidações de $C=C$ às $C=O$ correspondentes. **C**: Progressão oxidativa da forma dimérica do AA que correspondem à oxidação de $C=C$ em $C=O$.

Na Fig. 14, estão apresentados os espectros de massa de Mn-abietato. Em $m/z - 301$ é identificada a massa molecular do ligante AA (desprotonado) e a forma dimérica do AA está

presente em m/z -603. O terceiro pico (m/z - 958) desse espectro corresponde à massa molecular de um composto constituído de um átomo de manganês e três moléculas de AA desprotonado. O último pico, localizado em m/z - 1281, é referente à $[\text{Mn}(\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2)_4]$, ou seja, o complexo Mn-abietato é constituído de quatro ligantes abietato.

FIGURA 14 - ESPECTROS DE MASSA DA AMOSTRA Mn-ABIETATO E ESTRUTURA DO COMPOSTO.



FONTE: A autora (2022)

5.2.4. Análise termogravimétrica (TG/DTA)

A análise termogravimétrica foi realizada para avaliar a estabilidade térmica dos pigmentos e seus precursores em um intervalo de 25-1000°C. A Fig. 15 mostra as curvas termogravimétricas (TG/DTG) para os complexos M-abietatos e o precursor, Na-abietato. Os processos de decomposição térmica foram diferentes para cada composto. Para Na-abietato, a curva TG exibe quatro etapas de perda de massa. O estágio inicial de perda envolve 4,3% (m/m) na faixa de temperatura de 100-300°C, que é atribuída à água de hidratação. Acima de 300°C, a curva TG mostra uma rápida perda de massa, o que indica a decomposição de 56,9% do ligante carboxilato. A terceira etapa de perda de massa de 6,4% foi observada entre 730 - 853 °C. A última etapa entre 853 - 1000 °C apresentou uma porcentagem de decomposição de 19,1% da massa.

Na curva TG para amostra Mn-abietato nota-se 3 picos de perda de massa, o primeiro ocorre entre 114, 5 °C e 360,8 °C e envolve 14,1 % de variação de massa. O segundo é o principal evento ocorre em 467,1 °C até 529,4 °C e o terceiro até 772,0 °C, com perdas de massa de 56,2 % e 9,83 %, respectivamente.

A curva TG do Fe-abietato também mostra três eventos de perda de massa. No primeiro, envolve 15,6% e ocorre lentamente entre 150-326 °C e depois declina rapidamente até 516 °C com perda de massa de 47,7%. O último evento ocorre em 517 - 796 °C com perda de massa de 14,5%. A ausência de perda de massa na faixa de 25 a 150 °C indica uma boa estabilidade térmica deste composto.

A curva TG do Co-abietato, apresentada na Fig.15, mostra quatro estágios de perda de massa. A primeira etapa ocorre a 80-124 °C com uma perda de massa de 3,1% (m/m) atribuída à perda de moléculas de água. A segunda etapa observada a 190-280°C com 14% (m/m) de perda de ligante orgânico. A terceira e principal etapa é observada em um intervalo de 330-490°C com 45% (m/m) de perda de massa, e a última etapa em 710-820°C ocorre 9% (m/m) de perda de massa. Nas curvas térmicas da amostra Ni-abietato ocorrem 4 eventos de perda de massa, o primeiro é o principal evento com 74,6 % de variação em massa até 439 °C, o segundo entre 439 – 580,2 °C e 5,1 % de perda, o terceiro entre 580,2 - 648,2 °C e 3,3 % e o quarto e último entre 648,2 – 727,7 °C e tem 14,4 % de perda de massa.

A curva TG para Cu-abietato (Fig. 15) mostram que, em comparação com as outras amostras, Cu-abietato é a que apresenta mais eventos, com um total de 5: o evento de desidratação ocorre da temperatura ambiente até 103 °C, indicando a perda de 1,2% (m/m), o segundo encontra-se a 182-363°C com 49,1% (m/m) de decomposição do ligante, o terceiro a 182°C com 1,6% (m/m) relacionada à decomposição do abietato, a quarta ocorre entre 363-503°C com 14,4 % (m/m) de variação, e a última etapa envolve 5,6 % de perda de massa entre 503-670°C.

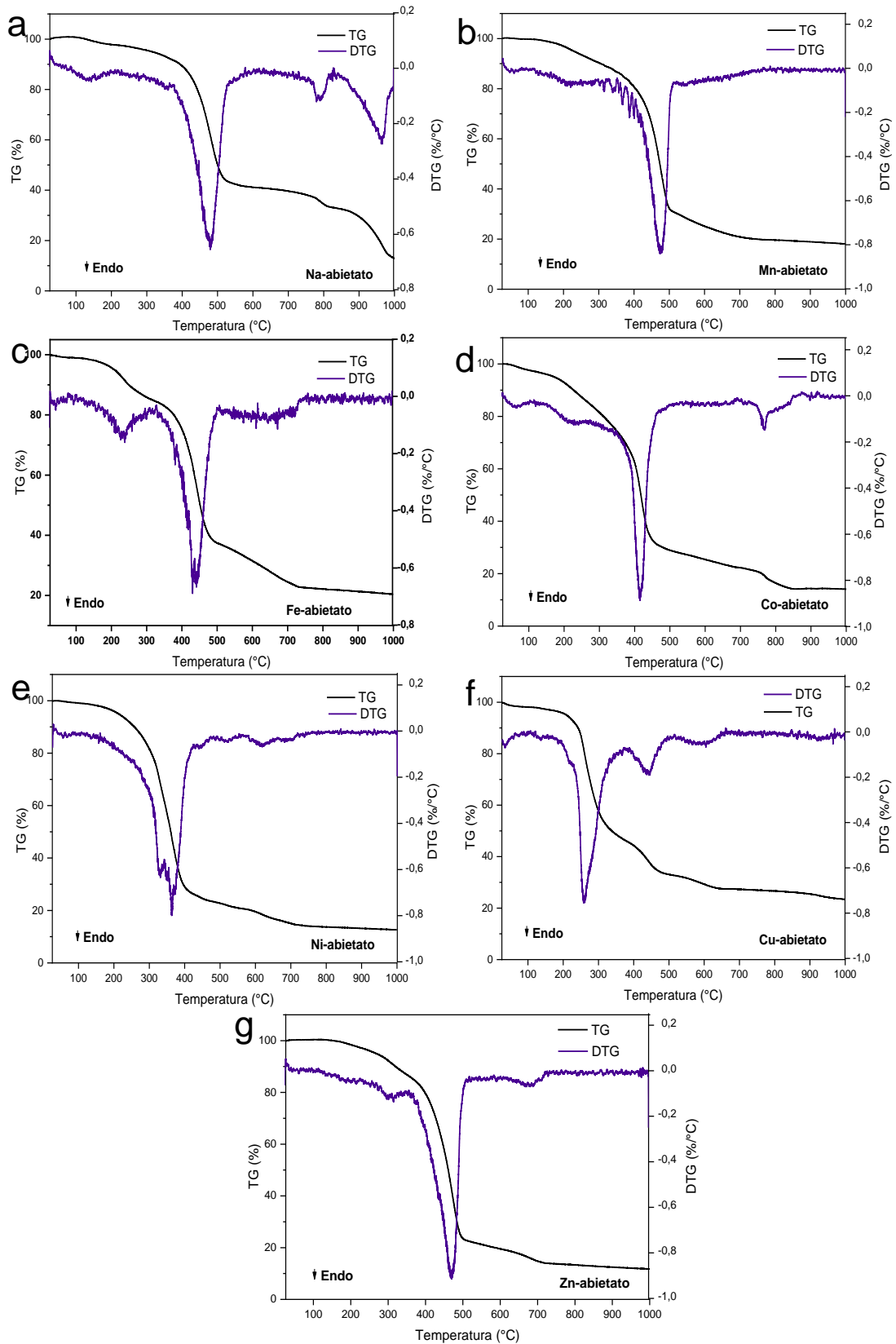
O Zn-abietato se decompõe em 4 estágios de perda de massa. O primeira ocorre entre 170 °C e 270 °C e envolve uma 5,2% de perda de material orgânico. A segunda etapa (9,2%) está entre 270 e 360 °C. De 360 °C até 585 °C o terceiro estágio ocorreu 65,6% massa inferior. A quarta etapa ocorreu entre 585 °C e 738 °C (a pico com variação de 6,2%).

Os resultados sugerem que as diferenças nas curvas termogravimétricas (TG/DTG) entre o Na-abietato e as amostras de complexos são provavelmente devido aos diferentes metais das amostras e à complexação do metal nos compostos coordenadores. As curvas de análise térmica mostraram diferenças entre os complexos, mesmo utilizando o ligante abietato para todas as amostras.

Na Fig. 15, nota-se que os eventos de maior perda de massa dos M-abietatos ocorrem entre, aproximadamente, 350 – 500 °C indicando a decomposição dos ligantes abietatos. O

trabalho de Zhou et al (2021) mostra a decomposição de compostos de resina + Zn que ocorreu em dois estágios entre de 30-800°C. Na primeira etapa, a perda de massa ocorre até 300°C devido à degradação da resina. De acordo com o autor, a perda de massa durante do último evento ocorre acima de 500 °C e está relacionada à fratura da ligação COO-Metal-OOC nos complexos. Curiosamente, o último evento da decomposição dos complexos M-abietato (Fig. 15) são similares aos encontrados no trabalho de Zhou et al (2021), indicando que o último evento de perda de massa dos M-abietatos ocorre a fratura das ligações de carboxilatos(COO-Metal- OOC). Além disso, o sal precursor não apresentou o mesmo perfil de decomposição térmica, acima de 500°C, comparado aos complexos. Isso se deve, possivelmente, à ligação iônica COO – Na ser diferente no sal precursor.

FIGURA 15 - DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA TG/DTG DAS AMOSTRAS: a) Na-ABIETATO; b) Mn-ABIETATO; c) Fe-ABIETATO; d) Co-ABIETATO; e) Ni-ABIETATO; f) Cu-ABIETATO; g) Zn-ABIETATO

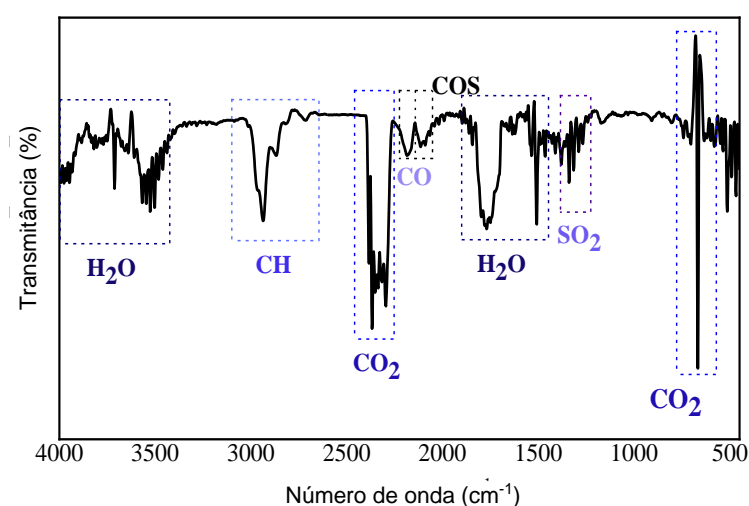


FONTES: A autora (2022)

5.2.5. Análise simultânea TG/DTA-FTIR

O TG-DTA acoplado a um espectrofotômetro FTIR, permite avaliar voláteis liberados durante a decomposição térmica. Assim, utilizou-se dessa técnica para monitorar a degradação do complexo Zn-abietato. Uma série de espectros infravermelhos foram registrados em sequência temporal durante a análise TG-DTG, todos os espectros FTIR mostraram as mesmas bandas vibracionais, porém nas faixas de temperatura com maior perda de massa a intensidade dos picos no espectro FTIR aumentou. O espectro FTIR dos voláteis da decomposição térmica de Zn-abietato (Fig. 16) exibe várias bandas largas observadas na números de onda 4000–3500 cm^{-1} e 1900–1300 cm^{-1} atribuídos ao vibração de alongamento da ligação O-H, que está relacionada à liberação de H_2O (TEIXEIRA et al., 2017). Em 668 cm^{-1} e 2366-2296 cm^{-1} , algumas bandas são observadas, indicando a existência de CO_2 (TEIXEIRA et al., 2017), enquanto a banda característica em número de onda 2936 cm^{-1} indica a absorção do alongamento C-H (HOLANDA et al., 2018), e em 2.184 cm^{-1} e 2.114 cm^{-1} correspondem ao alongamento C-O, que pode ser associada à matriz orgânica residual (EKAWA et al., 2018). Em 1340 cm^{-1} uma banda relacionado ao SO_2 é identificada (GUERRA et al., 2020), e também o sulfeto de carbonila (COS ou OCS) com picos entre 2114-2090 cm^{-1} , formado pela reação entre os produtos de decomposição SO_2 e CO (GUERRA et al., 2020).

FIGURA 16 - ESPECTRO FTIR OBTIDO EM PARALELO À ANÁLISE TÉRMICA TG/DTG DA AMOSTRA Zn-ABIETATO.



FONTE: A autora (2022)

5.2.6. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)

A composição química dos complexos foi avaliada por espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS). Todas as energias de ligação foram calibradas usando o pico de carbono C 1s em 284,6 eV. A análise elementar dos complexos abietato e o sal, Na-abietato foram realizadas usando varreduras no espectro Survey (Figura 17). Os elementos detectados nas amostras e seus percentuais atômicos estão apresentados na Tabela 5. A concentração atômica de oxigênio foi superior ao teórico devido às oxidações dos resinatos para a forma de óxido descritas sessão 2.3., como o XPS é uma técnica de superfície foram detectados os átomos de oxigênio da superfície oxidada do material. O único contaminante, dentro do limite de detecção da técnica, encontrado nos complexos foi o sódio que está associado a resíduos remanescentes do sal precursor, Na-abietato, contudo, o sódio pode ser um contra-íon pois o ligante é aniônico.

TABELA 5 - CONCENTRAÇÃO ATÔMICA OBTIVA DURANTE ANÁLISE POR XPS DOS COMPLEXOS.

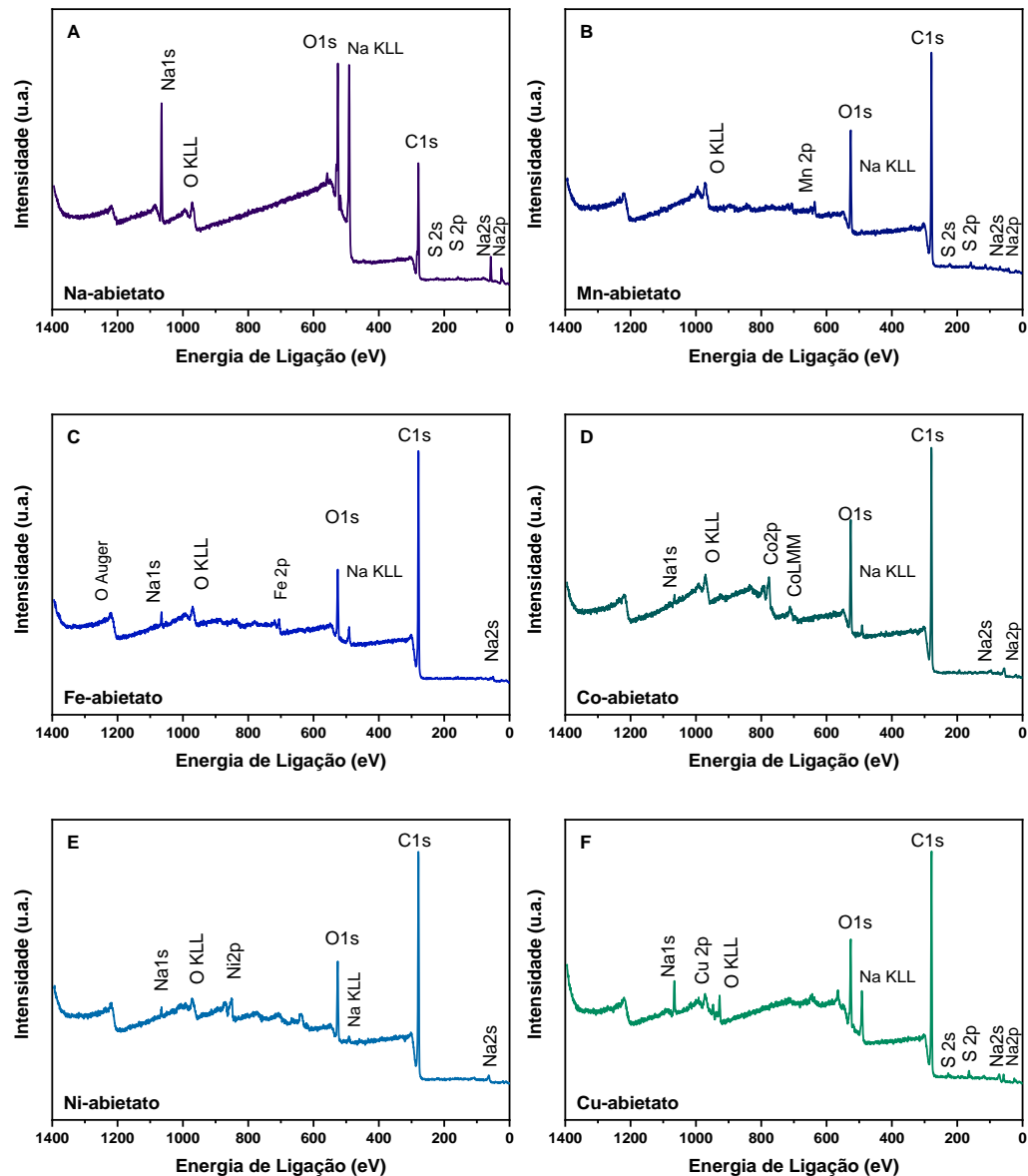
Amostra	Concentração atômica (%)									
	C	O	Na	S	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Na-abietato	52,1	31,1	15,8	1,0	-	-	-	-	-	-
Mn-abietato	80,5	16,5	0,4	1,4	1,2	-	-	-	-	-
Fe-abietato	81,5	13,3	1,8	0,5	-	2,9	-	-	-	-
Co-abietato	77,8	17,2	1,2	0,3	-	-	3,5	-	-	-
Ni-abietato	82,7	14,3	1,0	-	-	-	-	2,0	-	-
Cu-abietato	78,9	14,6	3,3	1,3	-	-	-	-	1,9	-
Zn-abietato	82,0	12,5	1,6	0,7	-	-	-	-	-	3,2

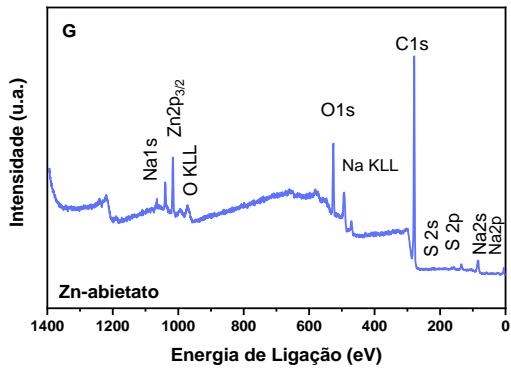
FONTE: A autora (2022)

Os espectros de O 1s dos materiais (Fig.18) podem ser reproduzidos através de três componentes principais (Gaussiana-Lorentziana) centrados em aproximadamente 531,6 eV, que pode ser atribuído às ligações Metal-Oxigênio (BIESINGER et al., 2010), e em 532,5 e 533,7eV que correspondem ao grupo C–O e/ou carbonila (O=C), e ao carbono em um grupo químico carboxilato (O-C-O), respectivamente (BEDAR et al., 2020). Essas três componentes estão relacionados com a estrutura de ligação entre o ácido abiético e os metais e são típicas que complexos carboxilatos (CARVALHO et al., 2018). Há pequenas diferenciações relacionadas a área da componente Metal-Oxigênio que pode ser atribuída às oxidações dos complexos para a forma de óxidos, justificando o aumento na contribuição da componente no

espectro. Em algumas amostras em que o percentual atômico de sódio e enxofre foram maiores (Na-abietato, Fe-abietato e Cu-abietato), houve a influência de componentes adicionais do ajuste do espectro: em 532,6 eV e 536,8 eV relacionados à presença de sulfato (SO_4)²⁻ na amostra e à emissão de Na KL1L23 Auger (WU; THISSEN; JAEGERMANN, 2005), respectivamente.

FIGURA 17 - ESPECTROS XPS SURVEY.

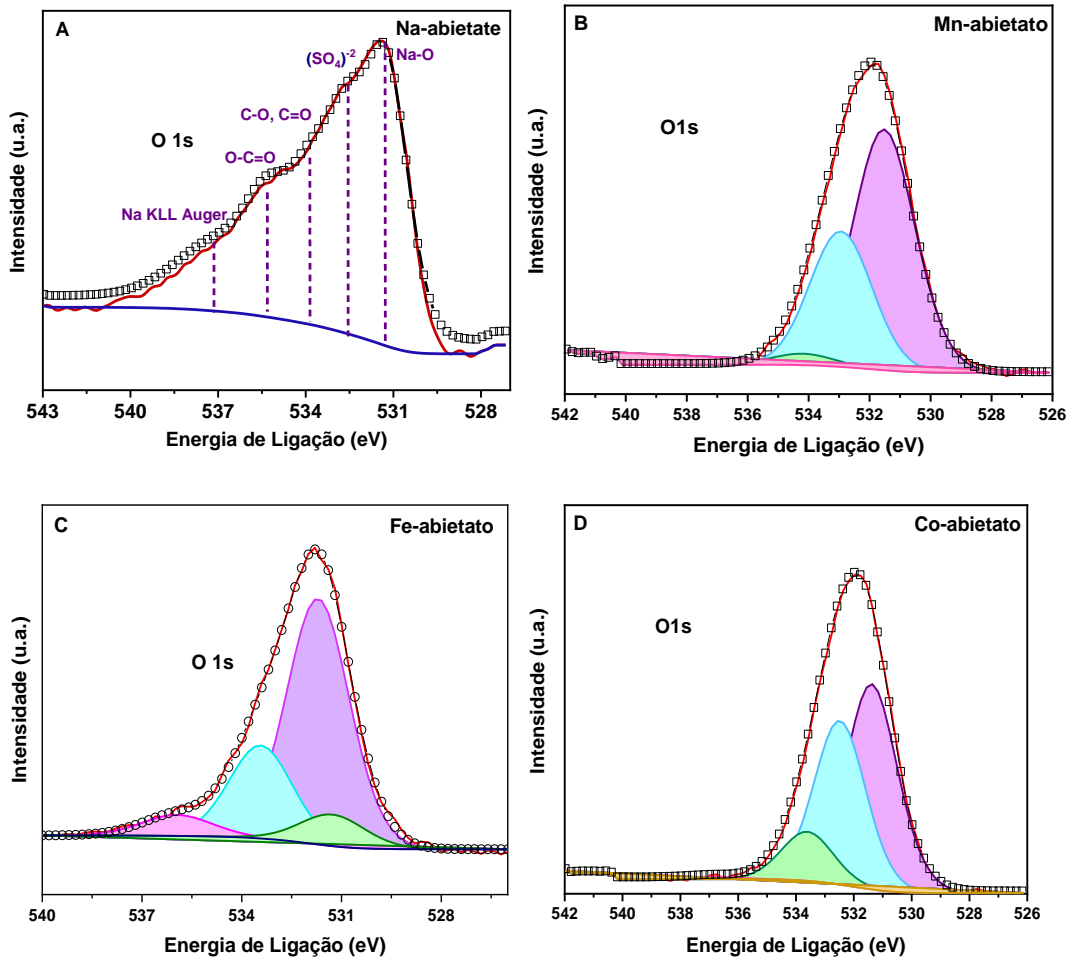


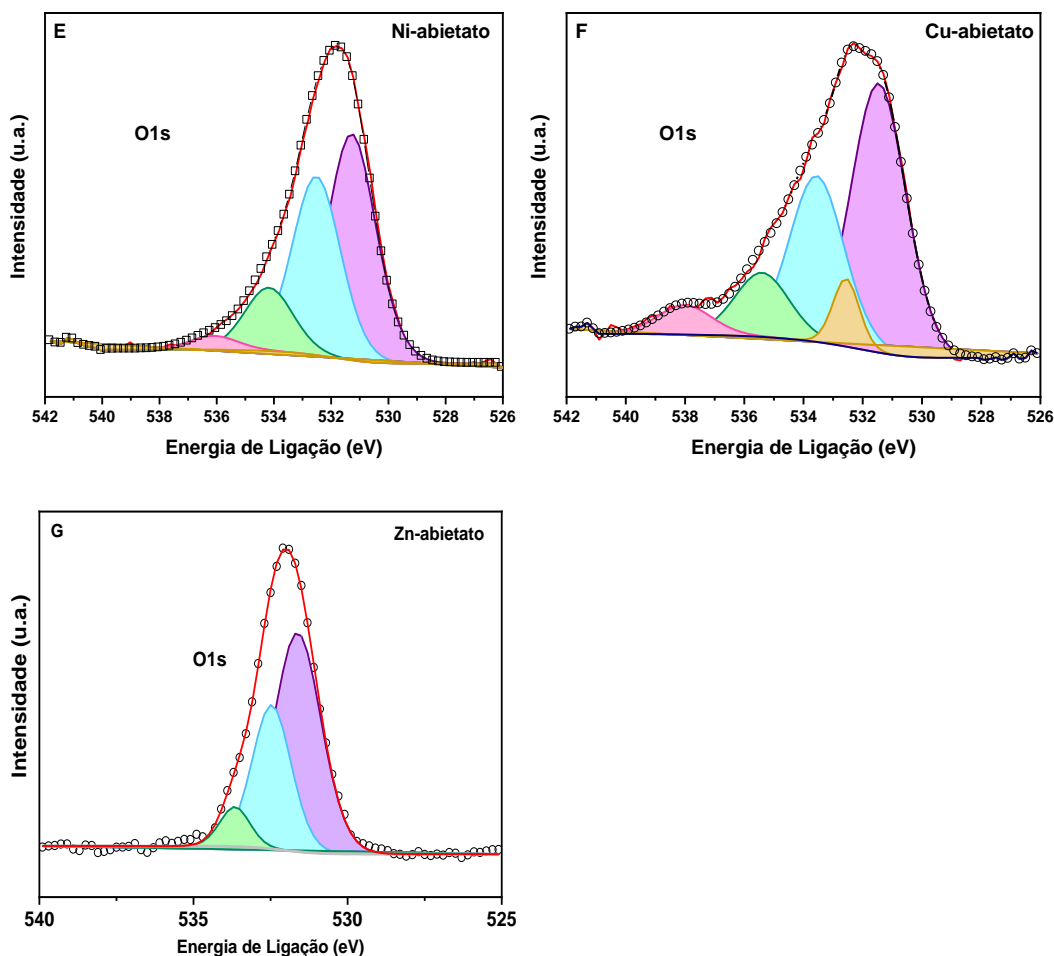


FONTE: A autora (2022)

LEGENDA: A: Na-abietato; B: Mn-abietato; C: Fe-abietato; D: Co-abietato; E: Ni-abietato; F: Cu-abietato; G: Zn-abietato.

FIGURA 18 - ESPECTROS XPS O 1S DOS M-ABIETATOS.





FONTE: A autora (2022)

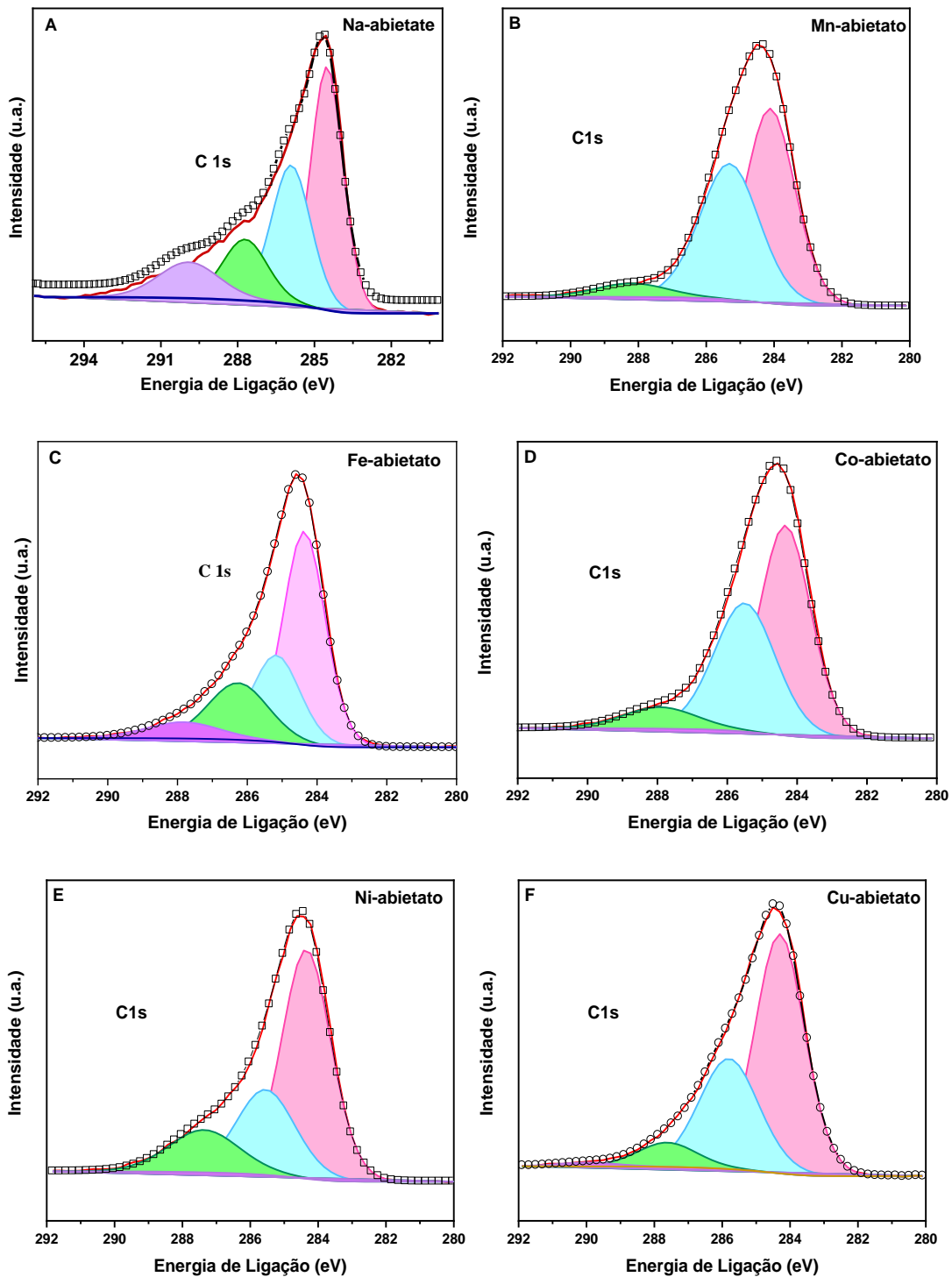
LEGENDA: A: Na-abietato; B: Mn-abietato; C: Fe-abietato; D:Co-abietato; E: Ni-abietato; F: Cu-abietato; G: Zn-abietato.

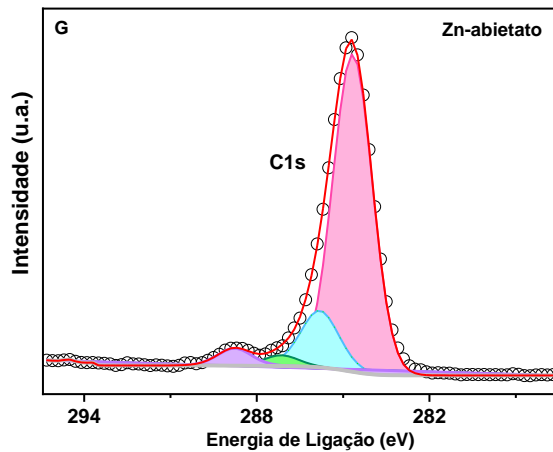
Os espectros XPS C 1s dos complexos (Fig.19) foram ajustados com quatro componentes em 284,6 eV, 285,8 eV, 287,2 eV e 288,8 eV. A primeira componente é atribuída a átomos de carbonos ligados a hidrogênio e carbono (C–H e C–C) na configuração sp^3 , a segunda pode ser atribuída ao carbono na posição α em relação a um grupo altamente oxidado e à carbonos sp^2 , a terceira componente está relacionada ao C-O ligações e/ou grupo carbonila (C=O) (BEDAR et al., 2020; CARVALHO et al., 2018), enquanto o quarto componente corresponde a carbono em um grupo químico carboxílico (O–C–O) (CARVALHO et al., 2018). Todos esses componentes confirmam a presença do grupo carboxilato da estrutura dos complexos como evidenciado nos espectros de infravermelho (FTIR).

A análise XPS pode ser usada para determinar o estado de oxidação de um átomo de metal. Esta é uma informação importante para entender as propriedades dos íons metálicos

como no caso do zinco (ARTIFON et al., 2019; KIM et al., 2013). Para a amostra Zn-abietato, o pico Zn LMM Auger centrado em 987 eV indica que os átomos de Zn têm o estado de oxidação Zn (II) (Fig. 20). No espectro XPS a distância entre Zn 2p_{3/2} e 1p_{1/2} é 23 eV (Fig. 20A) confirmando o estado de oxidação Zn²⁺.

FIGURA 19 - ESPECTROS XPS C 1S DAS AMOSTRAS.

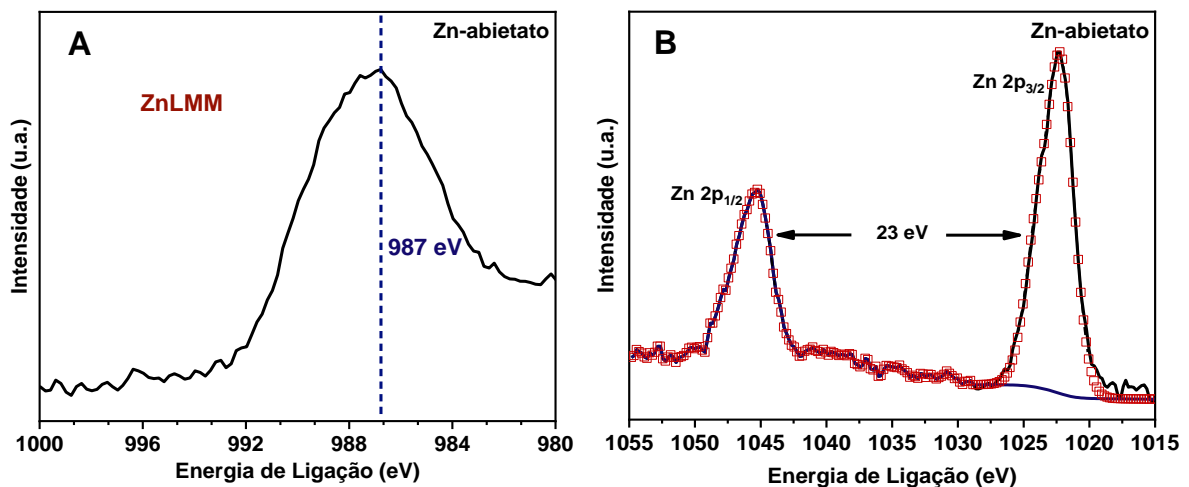




FONTE: A autora (2022)

LEGENDA: A: Na-abietato; B: Mn-abietato; C: Fe-abietato; D:Co-abietato; E: Ni-abietato; F: Cu-abietato; G: Zn-abietato.

FIGURA 20- ESPECTRO XPS DE: A: Zn LMM AUGER; B: Zn 2p DA AMOSTRA Zn-ABIETATO.



FONTE: A autora (2022)

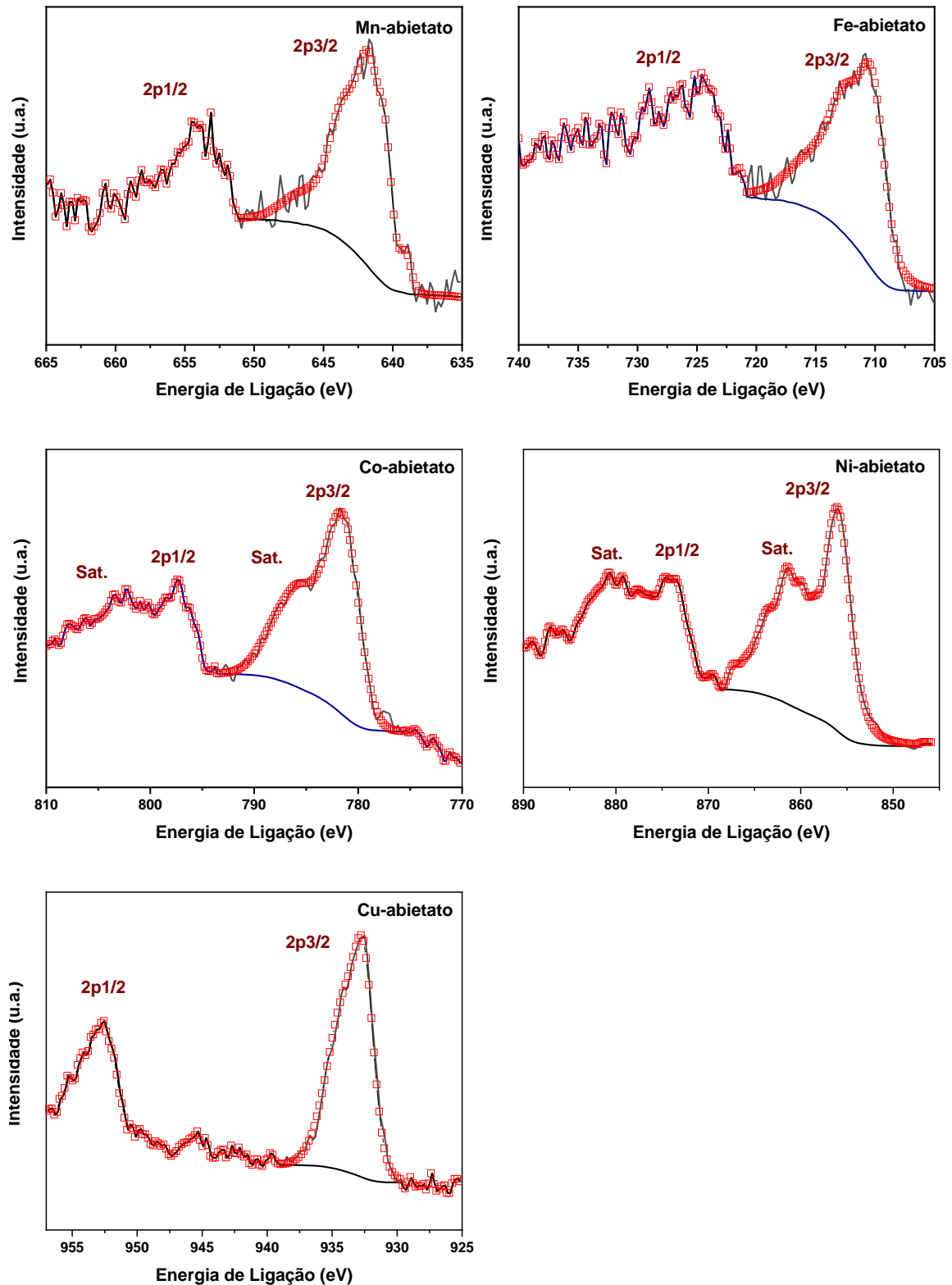
O espectro XPS Mn 2p da amostra Mn-abietato, está apresentado na Fig.21. Os picos correspondentes a Mn 2p_{3/2} e Mn 2p_{1/2} estão localizados em 641,6 eV e 653,0 eV, respectivamente. Essas posições indicam o estado de oxidação Mn³⁺ (KRETZSCHMAR et al., 2018), contudo, nota-se um ombro no pico de maior intensidade resultado de uma sobreposição de picos que podem indicar a presença de Mn²⁺. Como a espectroscopia XPS é uma técnica de superfície, a determinação exata do estado de oxidação é dificultada devido à baixa concentração atômica de manganês na superfície do complexo.

Na Fig.21 está apresentado o espectro XPS Fe 2p do complexo Fe-abietato. A forma da curva pode indicar uma possível mistura dos estados de oxidação Fe (II) e Fe (III). Os picos Fe 2p_{3/2} e Fe 2p_{1/2} estão localizados em 710,9 eV e 724,3 eV, respectivamente, essas posições indicam a presença de Fe⁺³ (RAJAN; SHARMA; SAHU, 2020), contudo, pode haver uma sobreposição com os picos Fe⁺² difícil de ser determinada devido à baixa concentração atômica de metal na superfície da amostra.

O estado de oxidação Co²⁺, na amostra Co-abietato, é confirmado pelo espectro XPS Co 2p na Fig.21. No espectro são observados dois picos principais em 781,7 eV e 797,3 eV correspondentes a Co 2p_{3/2} e Co 2p_{1/2}, respectivamente e seus satélites em 785,7 eV e 802,0 eV. A separação entre Co 2p_{3/2} e Co 2p_{1/2} corresponde a 15,6 eV um valor típico de estado de oxidação de Co (II) (FETTKENHAUER et al., 2015).

O espectro XPS Ni 2p do complexo Ni-abietato está apresentado na Fig. 21. O espectro exibe dois picos em 856,0 eV e 874,3 eV, juntamente com seus dois picos satélite, correspondem a Ni 2p_{3/2} e Ni 2p_{1/2}, respectivamente. O diferença de energia entre os picos principais é de 18,3 eV indicando um estado de oxidação de Ni²⁺ (HUANG et al., 2020; ZHU et al., 2019). O espectro XPS Cu 2p do complexo Cu-abietato (Fig. 21) indica a possibilidade de um estado de oxidação Cu²⁺ pela presença dos picos em 932,7eV e 952,5 eV (MA et al., 2019; YUAN et al., 2020).

FIGURA 21 - ESPECTROS XPS 2p DOS METAIS Mn, Fe, Co, Ni E Cu DAS AMOSTRAS Mn-ABIETATO, Fe-ABIETATO, Co-ABIETATO, Ni- ABIETATO e Cu-ABIETATO.



FONTE: A autora (2022)

5.2.7. Espectroscopia da Estrutura Fina de Absorção de Raio-X

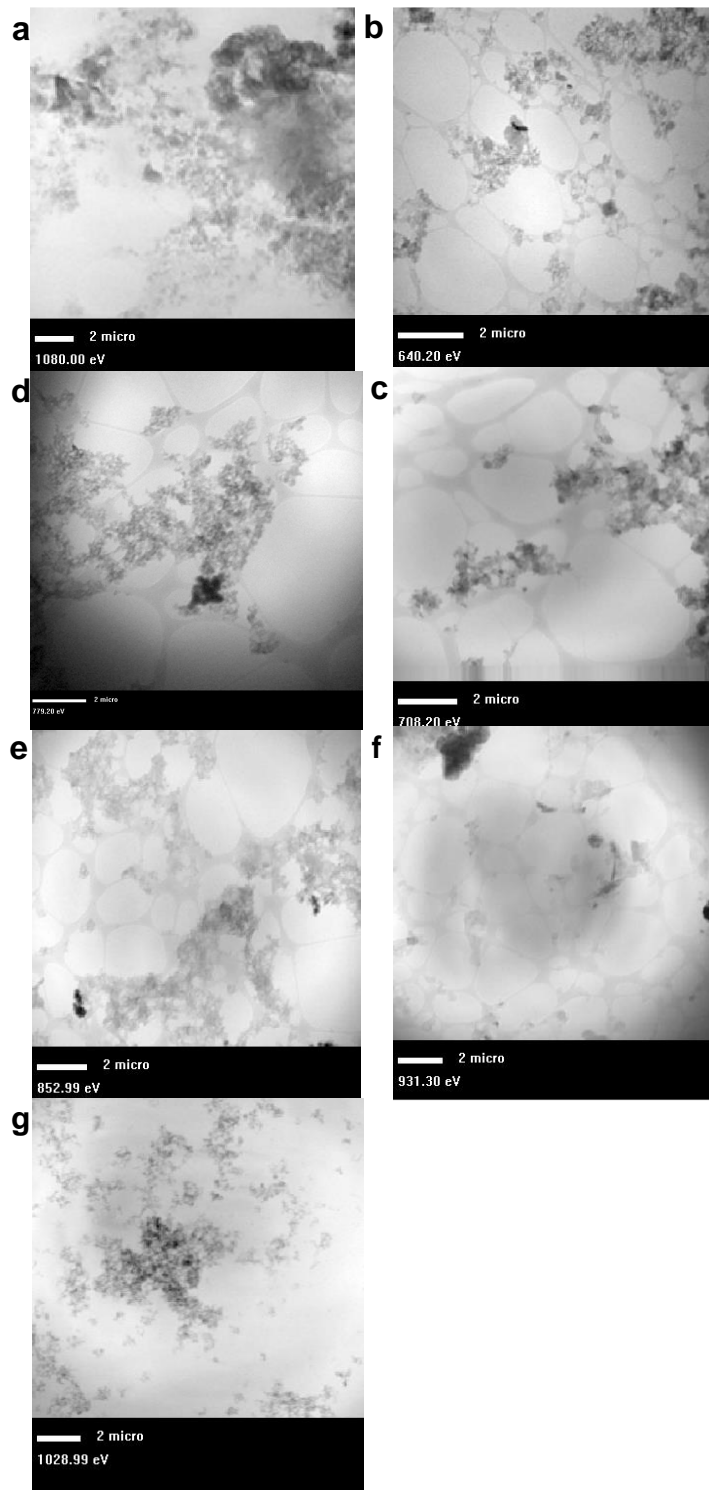
Para a determinação do estado de oxidação do metal e a estrutura eletrônica dos complexos metálicos foi utilizada a espectroscopia de absorção de raios-X nas regiões da estrutura da borda, denominada de XANES (*X-ray Absorption Near-Edge Structure*) ou NEXAFS (*Near-Edge X-Ray Absorption Fine Structure*). A análise por NEXAFS-TXM foi realizada pois XPS é uma técnica de superfície e, devido aos metais estarem no núcleo na molécula, suas concentrações atômicas foram baixas dificultando as atribuições. Além disso, a espectroscopia de absorção (NEXAFS) é um dos melhores métodos para determinar a estrutura eletrônica de metais de transição 3d através de posições de borda de absorção, bem como suas características espectrais. Durante a análise, os fótons são absorvidos pelo material e ocorre uma transição de um elétron do núcleo para um estado vazio acima do nível de Fermi (GHOSH et al., 2018).

A Fig.22 mostra as imagens de microscopia utilizadas nas análises por NEXAFS. As imagens foram obtidas em energias diferentes de acordo com a amostra e estão denotadas abaixo na Fig.22. Para obtenção dos resultados são obtidos dois espectros: o primeiro é o espectro de transmissão da amostra $I(E)$ e o segundo é o fluxo incidente $I_0(E)$. O espectro é obtido como uma densidade óptica $OD(E) = -\log [I(E)/I_0(E)]$. Durante as medições cerca de 250 a 300 as imagens são gravadas dependendo da faixa de energia analisada e do passo de energia, o sistema foi mantido em foco e o alinhamento das imagens foi realizado usando um método de correlação cruzada.

O espectro Na K-edge do precursor Na-carboxilato apresenta três picos (Fig. 23). Estes são atribuídos à excitação de um elétron no nível do núcleo em um estado ligado desocupado (NEUVILLE et al., 2004). O ombro observado em 1076,9 eV é atribuído à transição $1s \rightarrow 3p$. A origem do pico em 1079,4 eV não está bem estabelecida. Uma estrutura pré-borda da borda K do Na (RAGOEN et al., 2018) é denotada em 1074,6 eV para corresponder à transição $1s \rightarrow 3s$. Esta transição é proibida em paridade em um íon livre e não será observada em um espectro Nexafs de sódio atômico (NEUVILLE et al., 2004). Em resumo, os átomos de sódio estão presentes na forma iônica, como esperado para esta amostra, a qual é necessária para ocorrer a reação química utilizando método de síntese verde proposto.

As medidas de absorção de raios X (NEXAFS) nas bordas L foram realizadas para determinar a estrutura eletrônica dos metais em amostras de Mn-abietato, Fe-abietato, Co-abietato, Ni-abietato, Cu-abietato e Zn-abietato.

FIGURA 22 - IMAGENS DE RAIO-X EM ENERGIA DE FÓTONS DE UMA SEQUENCIA DE IMAGENS GRAVADAS DE NA LINHA DE LUZ U41USANDO TXM.



FONTE: A autora (2022)

LEGENDA: (a) Na-abietato; (b): Mn-abietato; (c) Fe-abietato; (d) Co-abietato; (e) Ni-abietato; (f) Cu-abietato; (g) Zn-abietato.

A Fig. 23 apresenta o espectro Nexafs da amostra Mn-abietato. Este espectro consiste nas LIII e LII correspondentes às transições de $2p_{3/2}$ e estados centrais $2p_{1/2}$ para estados desocupados $3d$ localizados nos íons excitados de manganês (LAFFONT; GIBOT, 2010). Conforme Laffont e Gibot, a posição do pico LIII tende a mudar para uma maior energia quando a valência do íon manganês é aumentada, conseqüentemente a razão (LIII / LII) pode ser correlacionada com a valência dos metais de transição: a diminuição do estado de oxidação acarreta em um aumento da razão LIII / LII (LAFFONT; GIBOT, 2010). No espectro Mn LIII,II-edge de Mn-abietato, a linha de LIII é composta por dois picos principais em 640.1 e 641.3 eV que corresponde a Mn^{2+} , o segundo pico pode indicar a presença de uma pequena quantidade de Mn^{3+} na amostra. Dois picos são encontrados na LII: em 650.7 eV e 652.3 eV. Comparando com a literatura (GILBERT et al., 2003; LAFFONT; GIBOT, 2010), o espectro desta amostra pode ser reconstruído por um combinação de MnO e Mn_2O_3 .

A amostra Fe-abietato (Figura 23) mostra o espectro Fe L-edge, nesta borda as transições $2p \rightarrow 3d$ são permitidas. A borda L é composta pela LI (transição $2s \rightarrow 3d$) e LII, III (a transição $2p \rightarrow 3d$). As bordas Fe LII, III surgem das transições entre os estados Fe $2p$ para os estados $3d$ e $4s$. A probabilidade de transições para orbitais $4s$ é muito pequena, indicando contribuições menores para a intensidade total do espectro (DROZD et al., 2009; HOCKING et al., 2007). As arestas LII e LIII são atribuídas às transições dos estados atômicos $2p_{3/2}$ para $3d_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ para $3d_{3/2}$, respectivamente, aumentando o estado de oxidação do ferro, essas bordas mudam para energia mais alta. No espectro, o pico principal em 709,5 eV corresponde a espécies de Fe^{3+} (Fe_2O_3) enquanto o pico de menor intensidade em 708,1 eV indica a presença de Fe^{2+} (FeO) em menor proporção (DROZD et al., 2009; GIMÉNEZ-MARQUÉS et al., 2018). As duas estruturas na borda LII em 721,3 eV e 722,7 eV, verificam a presença de átomos de Fe nos estados de oxidação Fe^{2+} e Fe^{3+} ; a diferença da órbita de spin da borda LII e da borda LIII de ~13 eV confirma o estado de oxidação do ferro. A amostra de Fe-carboxilato sintetizada mostra uma maior quantidade de Fe(III), ou seja, o estado de oxidação mais estável (os elétrons estão mais fortemente ligados ao núcleo do que nas espécies de Fe(II) (DROZD et al., 2009)), indicando a síntese de um pigmento com estabilidade de cor.

A Fig. 23 mostra os espectros de absorção de átomos de cobalto na amostra de Co-abietato. O espectro NEXAFS resultante de transições dipolo $2p \rightarrow 3d$, as linhas de absorção Co LIII exibem dois picos em 778,6 eV e 779,5 eV, e o Co LII em torno de 774,0 eV (WU et al., 2019). Os átomos de cobalto no Co-abietato estão de acordo com a forma da linha do estado

de oxidação do Co^{2+} (SINGH et al., 2017; ZHU et al., 2016). Também é observado um pico de energia mais baixo em 777,1 eV característico para Co^{2+} (ISTOMIN et al., 2015).

No espectro L-edge da amostra Ni-abietato (Fig. 23), são identificadas as bordas LIII e LII correspondentes as transições $2p\ 3/2$ e $2p\ 1/2$, respectivamente, para o orbital 3d. É perceptível uma separação de $\sim 17\text{eV}$ entre L3 e L2. As interações entre a camada 3d e o núcleo dão origem a uma estrutura de multipletto observada no espectro (SHARMA et al., 2017). Pode-se identificar também a forma da curva correspondente ao estado de oxidação Ni^{2+} (LIN et al., 2014).

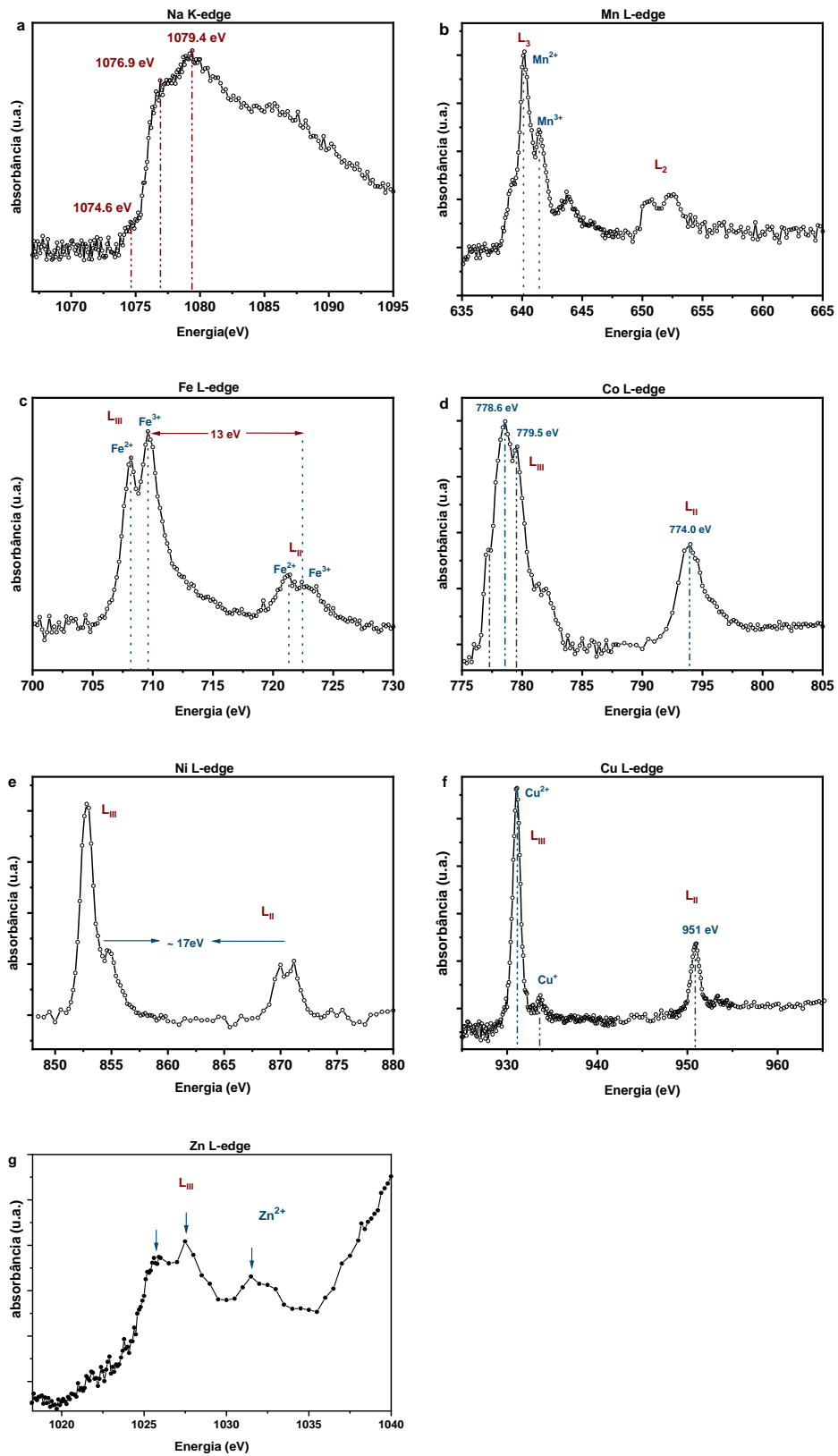
Na Fig. 23, o espectro Cu 2p NEXAFS do Cu-abietato mostra a transição dipolar dos elétrons Cu $2p\ 3/2$ e $2p\ 1/2$ (LII) para os estados d vazios e são frequentemente referidos como LIII e LII, respectivamente (GUREVICH et al., 1999). No espectro Cu L-edge, uma intensa banda de absorção em 931,1 eV corresponde a Cu^{2+} . A presença de um pico de baixa intensidade na energia do fóton de 933,7 eV está relacionada à presença do Cu^+ , em menor proporção (SIVKOV et al., 2021).

Existem duas diferenças principais nos espectros da borda L entre Cu^+ e Cu^{2+} : as posições dos picos característicos de Cu^{2+} aparecem em energias mais baixas do que Cu^+ , como mostrado na Fig 23; a segunda diferença é a separação de energia entre as características LIII e LII, que é determinada pelo acoplamento spin-órbita e é conhecida por ser dependente do estado de oxidação do Cu, é 19,0 eV para Cu^{2+} e 21,0 eV para Cu^+ (GUREVICH et al., 1999). No entanto, para Cu-abietato na Fig. 23, a separação entre LIII e LII é de 20 eV, e 18 eV para Cu^{2+} e Cu^+ , respectivamente. Essa diferença ocorreu porque a mistura de estados de oxidação resultou no deslocamento de um pico na borda LII (em 951 eV).

Ressalta-se que íons Cu^{2+} foram utilizados no processo de síntese Cu-abietato e a presença de Cu^+ indica uma mudança na estrutura eletrônica do metal, ou seja, o ligante abietato contribuiu para a redução de uma pequena porção dos íons cobre utilizados na síntese.

De acordo com Sharma e colaboradores (2017) o Zn L3,2-edge NEXAFS monitora a densidade de estados desocupados conduzidos por *s*- e *d*. Na amostra Zn-abietato, o orbital 3d está totalmente ocupado, ou seja, o Zn neste caso é d^{10} . Sendo assim, o orbital desocupado mais acessível é o 4s. Na Fig. 23 está apresentado o espectro NEXAFS do complexo Zn-abietato, são denotados 3 picos da borda Zn LIII originados da transição do elétron do núcleo 2p para os níveis 4d desocupados e correspondem ao estado de oxidação Zn^{2+} (GHOSH et al., 2018).

FIGURA 23–ESPECTROS NEXAFS DOS PIGMENTOS.



FONTE: A autora (2022)

LEGENDA: (a) Na K-edge de Na-abietato; (b): Mn L-edge de Mn-abietato; (c) Fe L-edge de Fe-abietato; (d) Co L-edge de Co-

abietato; (e) Ni L-edge de Ni-abietato; (f) Cu L-edge de Cu-abietato; (g) Zn L-edge de Zn-abietato.

De maneira geral, os complexos apresentaram diferentes estados de oxidação, mesmo contendo o mesmo ligante. Durante o processo de síntese dos abietatos, na segunda etapa reacional, foram utilizados sais com metal de transição com estado de oxidação +2 para obtenção dos complexos. Contudo, após a síntese, os metais sofreram oxidações ou reduções resultando em diferentes estados de oxidação e, em alguns casos, misturas de dois estados.

5.2.8. Difractometria de Raio-X

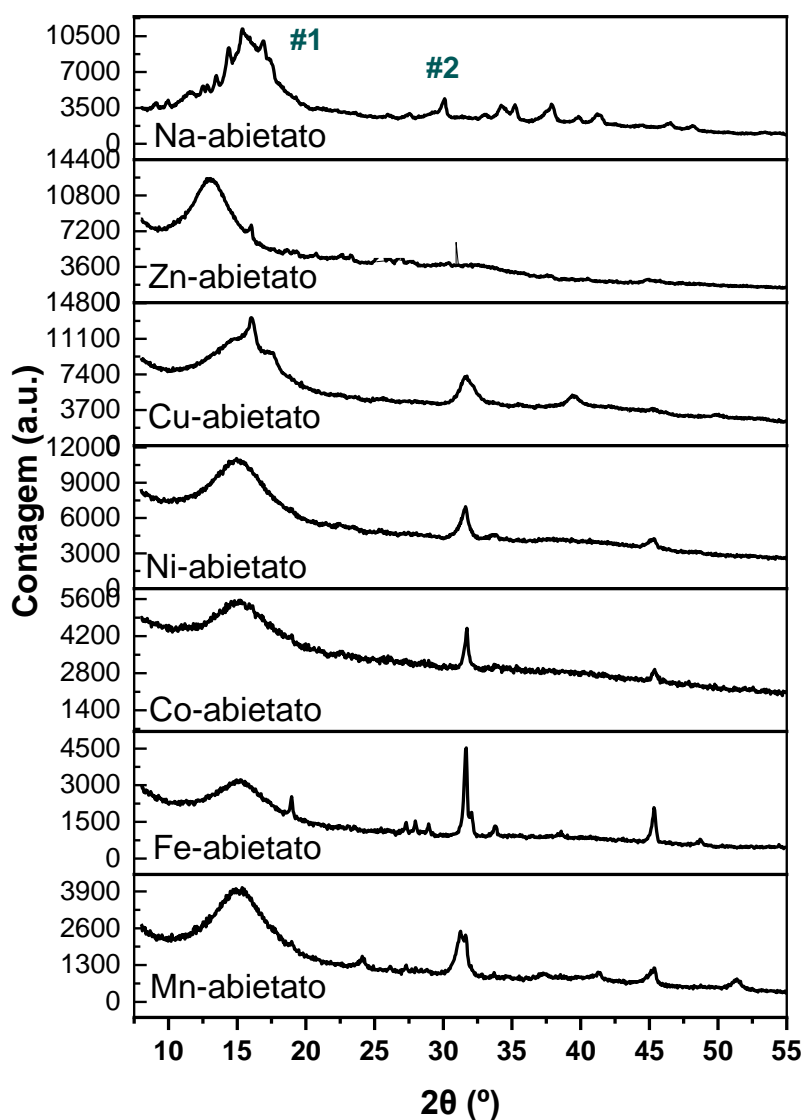
Os perfis de difração de raio-X das amostras (Figura 24) foram analisados por Diffrac.Eva, Bruker AXS 2012, não foi encontrado arquivo correspondente na base de dados de estrutura cristalina inorgânica (ICSD); do Centro Internacional de Dados de Difração (ICDD) e da base de Dados Aberto de Cristalografia (COD). A porcentagem de cristalinidade das amostras e o espaçamento basal estão denotados na Tabela 6. Na-abietato apresenta um conjunto de picos característicos de sólidos policristalinos, de que destacamos o Pico #1 centrado em um grau 2θ de $4,426^\circ$; e Pico #2 em um grau 2θ de $15,297^\circ$. Nos complexos M-abietatos, os picos deslocaram para um ângulo de difração maior de 2θ , dependendo da amostra. Também foi possível observar pelo comportamento dos difratogramas que os materiais são todos amorfos. A variação na posição dos picos pode estar relacionada à forma amorfa dos abietatos. O grau de organização estrutural reflete o maior grau de cristalinidade do abietato de Zn (83,7%) quando comparado às outras amostras. O menor grau de cristalinidade foi apresentado pela amostra Co-abietato (76,3%). Também afeta o tamanho do cristalito, considerando o pico principal #1. Essas pequenas diferenciações podem ser atribuídas também às diferentes estruturas dos complexos e à diferença no raio iônico dos metais utilizados que diferem entre as amostras, sendo de 0,083 (Mn); 0,078 (Fe); 0,075 (Co); 0,069 (Ni); 0,077 (Cu) e 0,074 nm (Zn).

TABELA 6- DADOS COMPARATIVOS DO PERCENTUAL DE CRISTALINIDADE E TAMANHO DE CRISTALITO DOS COMPLEXOS E Na-ABIETATO.

Amostras	Cristalinidade (%)	Tamanho de Cristalito (nm)	
		K=0,9	K=1,3
Na-abietato	76,3	2,30	3,32
Mn-abietato	75,1	2,08	3,00
Fe- abietato	70,2	2,44	3,59
Co- abietato	63,5	2,09	3,01
Ni- abietato	73,0	2,10	3,03
Cu- abietato	76,8	2,44	3,53
Zn-abietato	83,7	2,12	3,06

FONTE: A autora (2022)

FIGURA 24- DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DOS ABIETATOS.

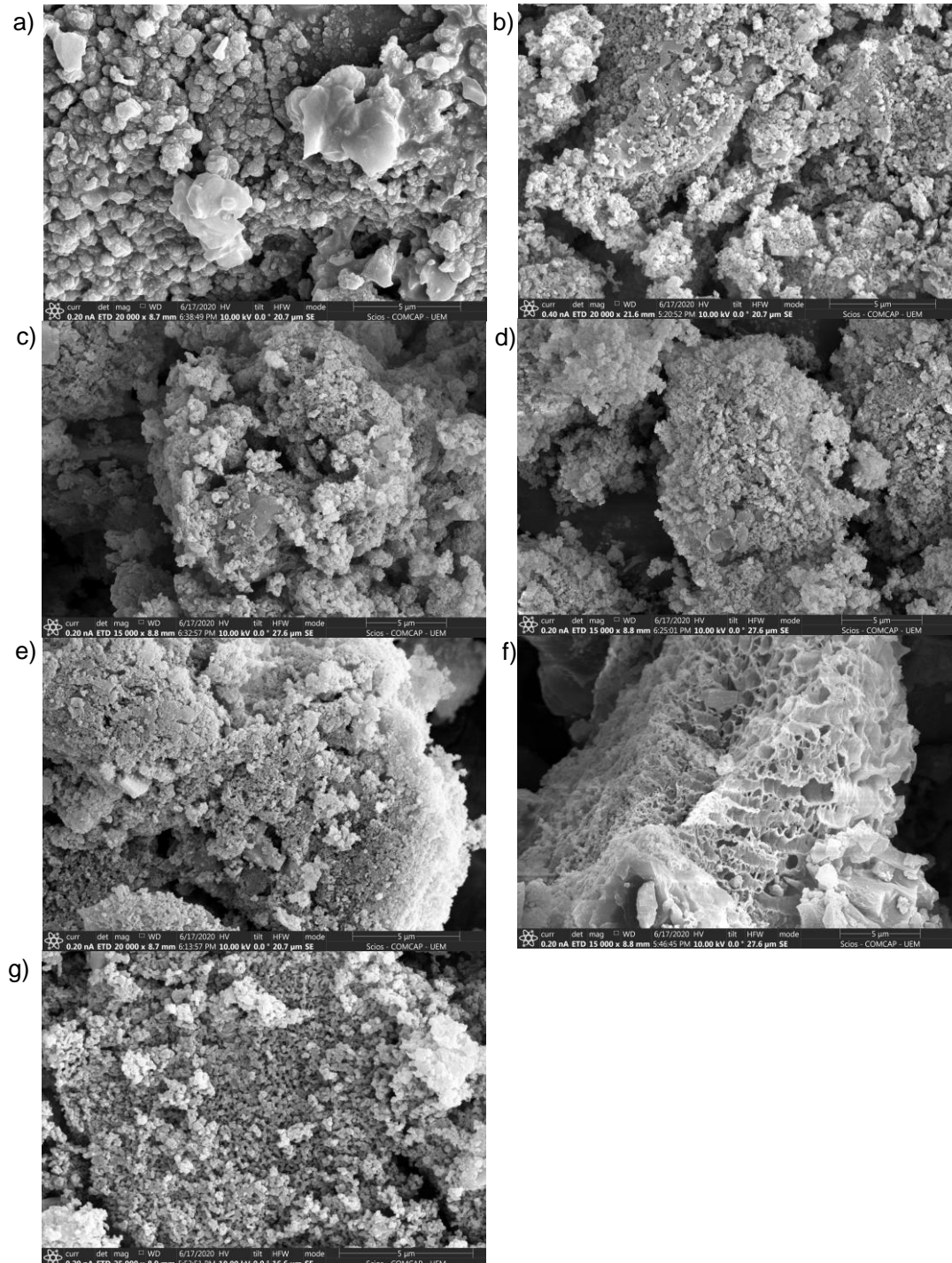


FONTE: A autora (2022)

5.2.9. Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura dos complexos M-abietato e precursor, Na-abietato, estão apresentados na Fig. 25, todos os compostos tendem a forma amorfa, corroborando com os resultados de DRX. Na imagem do precursor, Na-abietato, aglomerados de partículas irregulares como caroços (lumps) são observados, enquanto que para Mn, Fe, Co, Ni e Zn-abietato (Fig. 25) são observadas partículas menores, e com aparente regularidade de forma e tamanho. Essas amostras apresentam morfologia de nódulos com tendência elipsóide-esférica. As superfícies aparentam ser ásperas com pequenas lacunas entre as partículas, que tendem a impedir a proliferação de bactérias na superfície (DIAS et al., 2018). Estudos anteriores relatam que a morfologia e o arranjo estrutural dos materiais estão relacionados à sua eficiência na atividade antibacteriana (CALAMAK et al., 2015; XIE et al., 2020a). De modo geral, as imagens demonstram que a morfologia desses materiais não varia drasticamente com a inserção do íon metálico na estrutura. Contudo, na morfologia de Cu-abietato (Fig. 25) mostra-se grandes poros em forma de bastonete com uma ligeira “não uniformidade”, e a superfície é mais áspera do que as imagens dos demais abietatos. As características morfológicas desse complexo são totalmente diferentes dos materiais de Mn, Fe, Co, Ni e Zn, sugerindo a inserção de diferentes metais pode influenciar na morfologia dos complexos.

FIGURA 25 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS NA FORMA DE PÓ: a) Na-ABIETATO; b) Mn-ABIETATO; c) Fe-ABIETATO; d) Co-ABIETATO; e) Ni-ABIETATO; f) Cu-ABIETATO; g) Zn-ABIETATO.



FONTE: A autora (2022)

5.2.10 Espectroscopia na região ultravioleta visível - UV-vis

Os espectros eletrônicos de absorbância na região do ultravioleta-visível dos M-abietatos são apresentados na Fig. 26. Complexos de zinco não apresentam bandas na região do visível pois a configuração eletrônica do zinco é $[Ar] 3d^{10}$, não sendo possível as transições $d-d$, desse modo, a energia de estabilização do complexo de zinco é igual a zero. Entretanto, no espectro da amostra Zn-abietato, foi observada uma parte da banda localizada na faixa entre 380 e 400 nm, atribuída às transições $n \rightarrow \pi^*$ das insaturações do ligante abietato (ARAÚJO, 2016), essa banda também está presente no espectro do precursor, Na-abietato e nos demais compostos de coordenação M-abietato.

O espectro eletrônico de Mn-abietato está apresentado na Fig. 26, e de acordo com os resultados de NEXAFS, a amostra possui uma mistura de estados de oxidação Mn^{2+} e Mn^{3+} , com configuração d^5 e d^4 , respectivamente. Desse modo, o complexo pode ou não apresentar bandas $d-d$, pois sua configuração eletrônica d^5 pode conferir um estado de alto spin ou baixo spin, dependendo do ligante e conseqüentemente do núcleo metálico. A configuração de baixo spin (campo alto) promove transições eletrônicas permitidas por spin, enquanto na configuração alto spin (campo baixo) as transições proibidas, apresentando bandas com baixa absorção, tornando-se difícil a identificação. Contudo, em um campo tetraédrico, o ligante será de campo fraco com spin alto devido aos elétrons estarem localizados nos eixos da ligação. Esse fenômeno é observado pelo espectro de absorção de Mn-abietato, no qual a absorção das bandas é baixa e difíceis de serem determinadas (DE LIMA, 2022).

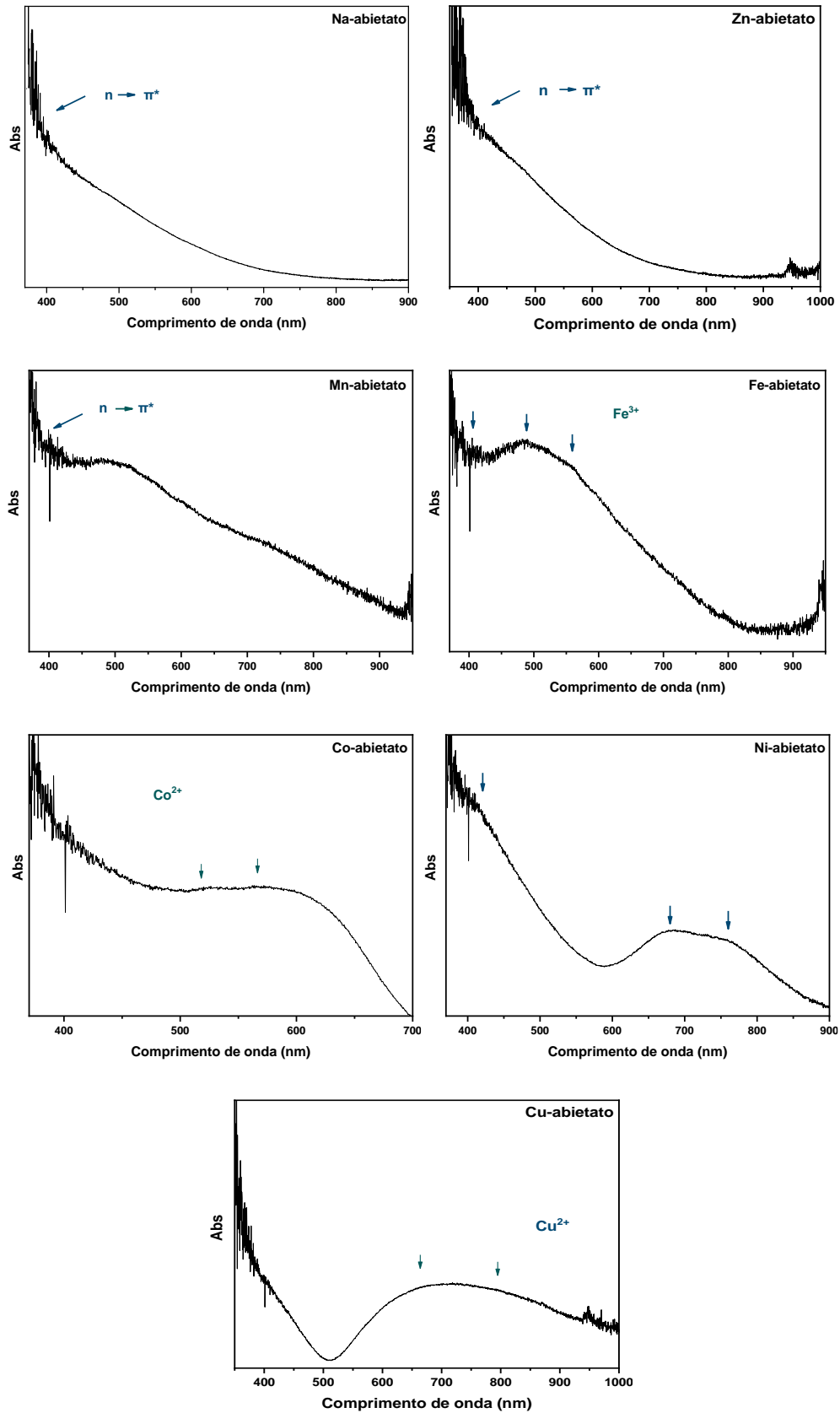
No espectro de Fe-abietato, bandas de transições eletrônica do campo ligante dos íons Fe(III) podem ser vistas na região de 414 nm, 485 nm e 559 nm, correspondente à transição de transferência de carga de ligante de campo fraco para o metal (LMCT) (JIANG et al., 2013). O estado de oxidação 3+ já era esperado para essa molécula, pois o material possui coloração típica marrom.

O complexo Co-abietato apresenta cobalto no estado de oxidação 2+, conforme resultados de NEXAFS, corroborando com a literatura, visto que o íon Co^{2+} forma mais complexos tetraédricos do que qualquer outro íon de metal de transição (NDALAMO; MULABA-BAFUBIANDI; MAMBA, 2011). Para os íons Co^{2+} com configuração $3d^7$ e simetria tetraédrica, há três transições eletrônicas permitidas observadas na faixa do visível, atribuídas a ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ e são denotadas em de 520, 567 e 600 nm (GIANOTTI et al., 1999).

Como discutido anteriormente, de acordo com os espectros de massa e FTIR, a amostra Ni-abietato, sugere 3 ligantes bidentados, podendo formar uma geometria octaédrica com os íons Ni^{2+} de configuração eletrônica d^8 , com estado fundamental $^3A_{2g}$ e possui, portanto, dois elétrons desemparelhados. No espectro de absorção foram observadas bandas na região do visível, em 680 nm e 760 nm correspondentes às transições permitidas $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$, $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(F)$ e $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(P)$ para um campo octaédrico (GUSHIKEM, 2005).

O espectro eletrônico da amostra Cu-abietato (Fig. 26) mostra transição d-d em 705 nm típica de compostos de cobre (II), formado de largas bandas sobrepostas que podem fornecer informações sobre a esfera de coordenação e o centro de simetria. Nesse pico há uma possível sobreposição com uma banda em aproximadamente 860 nm, essa combinação de bandas são sugestivas de complexos com geometria quadrada planar (ROMANOWSKI; MANGRICH, 2001). Essa geometria é possível pois o cobre, com sua configuração d^9 , dá origem a distorções de Jahn-Teller tanto em seus compostos simples quanto em complexos (NDALAMO; MULABA-BAFUBIANDI; MAMBA, 2011). Contudo, a identificação exata da geometria se torna difícil devido a largura de bandas e suas sobreposições.

FIGURA 26- ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO VISÍVEL DOS COMPLEXOS E O PRECURSOR.



FONTE: A autora (2022).








5.2.11 Análise colorimétrica

Visando a aplicação como pigmento, estudou-se a colorimetria dos complexos. Na Tabela 7 encontram-se as coordenadas colorimétricas dos complexos e do sal ligante (Na-abietato) na forma de pó segundo a norma da Comissão Internacional d'Eclairage (CIE) de 1976, que relaciona a tonalidade e saturação dos materiais. As coordenadas são quantificadas em um espaço de cores L^* , a^* , b^* , c^* , h^* , onde: L^* indica a luminosidade que vai de preto (0) ao branco (100), a^* é referente a tonalidade do verde ($-a^*$) para o vermelho ($+a^*$) e o b^* indica a tonalidade na direção do azul ($-b^*$) para o amarelo ($+b^*$), o c^* é a saturação do material e h^* ângulo referente a tonalidade (SÁNCHEZ-ZAPATA et al., 2011).

De acordo com a Tabela 7, o primeiro parâmetro L^* mostra valores altos indicando alta luminosidade, exceto pela amostra de Fe-abietato ($L^*=40,93$) que, por se tratar de um complexo de núcleo metálico Fe^{3+} , apresentou coloração marrom com a^* e b^* positivos tendendo as cores vermelho e amarelo, essa coloração já era esperada para o ferro em estado de oxidação +3, como verificado pelas análises de NEXAFS e XPS. Observa-se que Ni-abietato e Cu-abietato apresentaram valores de a^* negativos o que indica a tendência a coloração verde. Esses resultados estão de acordo com o esperado para materiais de típicos de Ni^{+2} e Cu^{+2} , sendo diferenciados em tonalidade pela coordenada b^* que tende ao amarelo em Ni-abietato e azul em Cu-abietato. Já para os demais complexos e o precursor, Na-abietato, os valores de a^* são positivos tendendo ao vermelho. Nota-se que Co-abietato apresentou valor de b^* negativo tendendo ao azul e quando combinado a coordenada a^* explica a coloração roxa do material em pó. As maiores saturações foram obtidas pelas amostras Cu-abietato, Fe-abietato e o precursor, Na-abietato

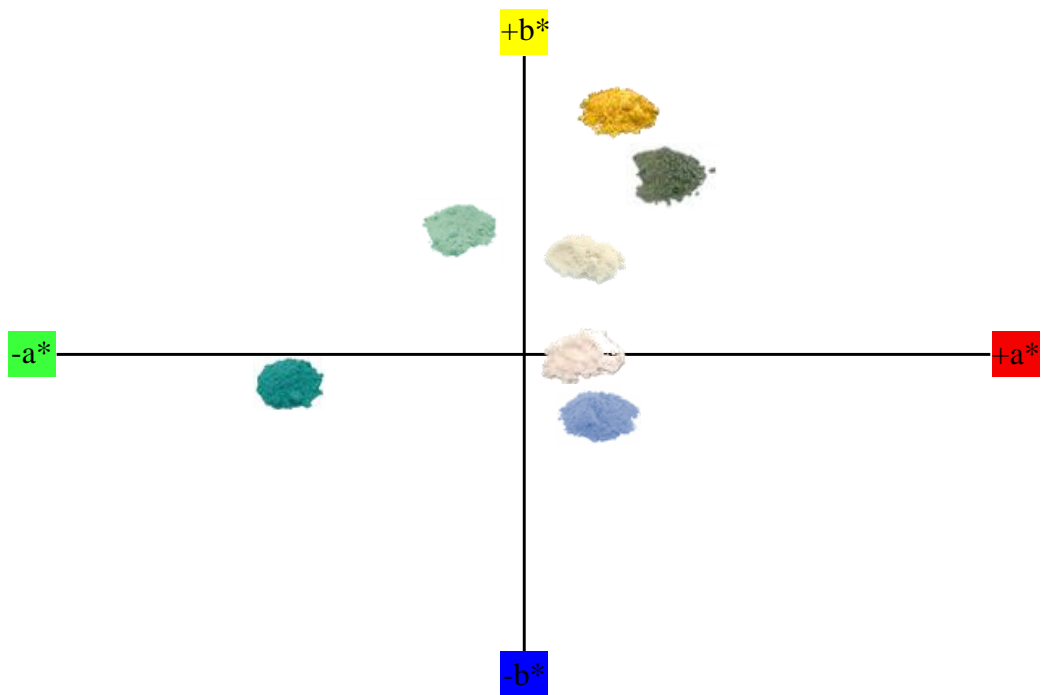
Na Fig.27 está apresentado o gráfico das coordenadas de cor a^* e b^* dos pigmentos na forma de pó. Pela disposição dos materiais nos quadrantes e os valores de saturação, nota-se colorações muito distintas entre si. Sendo assim, conclui-se que o núcleo metálico é o principal responsável pela cor dos complexos, podendo obter diferentes colorações para a aplicação como pigmentos inorgânicos sintéticos.

TABELA 7 - VALORES COLORIMÉTRICOS DOS PIGMENTOS (ABIETATOS) NA FORMA DE PÓ.

Amostra		L*	a*	b*	c*	h*
Na- abietato		50.29	9.43	29.44	30.91	72.24
Mn- abietato		57.38	6.90	2.13	13.30	224.79
Fe- abietato		40.93	8.89	15.91	18.22	60.81
Co- abietato		49.01	7.14	-10.24	12.49	304.87
Ni- abietato		52.01	-2.78	15.03	15.29	100.47
Cu- abietato		60.83	-17.74	-0.39	17.75	181.26
Zn- abietato		70.62	1.44	13.86	13.05	94.98

FONTE: A autora (2022)







FIGURA 27 - COORDENADAS DE COR a* E b* DOS ABIETATOS NA FORMA DE PÓ.



FONTE: A autora (2022)

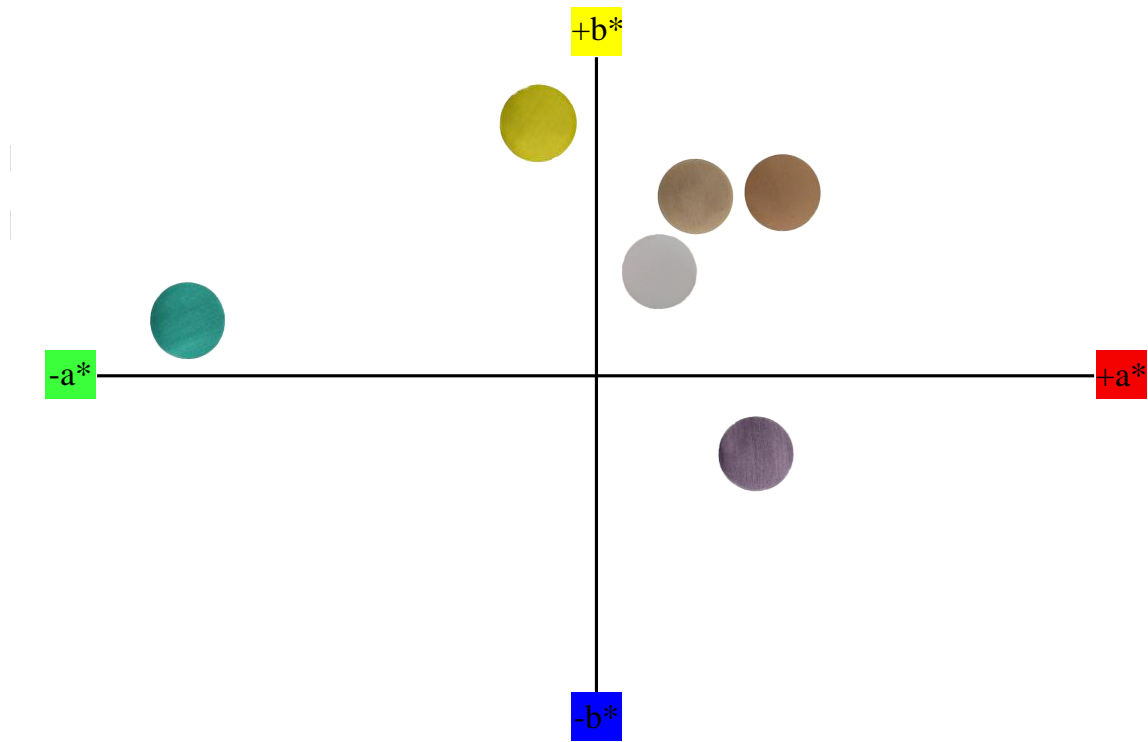
Os pigmentos (complexos abietatos) foram dispersos em tinta incolor em proporção de 10% (m/m) e placas de gesso foram pintadas com as tintas pigmentadas. Após o processo de cura das tintas (secagem), foram medidas as coordenadas colorimétricas das placas pintadas, esses valores então apresentados na Tabela 8. Nota-se uma grande variação na coloração dos materiais após a dispersão e um aumento significativo dos valores de saturação c^* . Para analisar a variação na coloração, foi medido o desvio total de cor (ΔE), seus valores estão expressos na Tabela 8. Na Figura 28, está apresentado o gráfico das coordenadas a^* e b^* das placas pintadas, comparando com o gráfico das amostras em pó, houve mudança nos quadrantes de cor e a localização das amostras foi alterada em todas as amostras. De acordo com Quindici (2013), os valores de ΔE foram altamente perceptíveis para todas as amostras, principalmente em Cu-abietato, pois são maiores de 12.

TABELA 8- VALORES COLORIMÉTRICOS DOS PIGMENTOS (ABIETATOS) DISPERSOS EM TINTA INCOLOR.

Amostra		L*	a*	b*	c*	h*	ΔE
Mn- abietato		47.6	9.35	12.16	15.34	52.46	14,22
Fe- abietato		37.6	12.92	15.34	20.05	49.90	5,26
Co- abietato		41.30	12.27	-7.00	14.13	330.29	9,81
Ni- abietato		66.75	-1.53	19.33	26.53	174.58	15,40
Cu- abietato		54.82	-46.12	2.11	46.16	177.38	29,11
Zn- abietato		87.83	3.27	20.99	13.90	91.15	18,72

FONTE: A autora (2022)

FIGURA 28 - COORDENADAS DE COR a^* E b^* DE PLACAS DE GESSO PINTADAS COM OS COMPLEXOS ABIETATOS DISPERSOS EM TINTA INCOLOR.



FONTE: A autora (2022)

CAPÍTULO 4

Resultados e Discussão: Atividades Antibacteriana e Antiviral

5.3 ATIVIDADE ANTIBACTERIANA

5.2.1. Teste preliminar

Este estudo investigou a atividade antibacteriana dos M-abietatos contra *S. aureus*, uma bactéria Gram-positiva. Na metodologia CLSI (2003), a atividade antibacteriana é medida pela zona de inibição, denominada também de halo de inibição, ao redor dos discos, conforme mostrado na Fig. 29. A zona de inibição não é identificada nos discos pintados apenas com tinta comercial. Assim, a tinta comercial não possui atividade antibacteriana, e o potencial de inibição pode ser atribuído aos complexos M-abietato adicionados. Na Tabela 9 estão apresentados os resultados do diâmetro da zona de inibição das amostras. Uma tinta comercial contém em média 10% a 30 % (m/m) de pigmento (FAZENDA, 2009). Para os testes antibacterianos preliminares, foi disperso apenas 10% (m/m) dos M-abietatos em relação a massa total de tinta. Mesmo utilizando a menor concentração, os resultados foram satisfatórios pois todas as amostras apresentaram atividade antibacteriana contra *S. aureus*. Contudo, o melhor resultado foi para a amostra Zn-abietato com valor de diâmetro de 2,9 (\pm 0,25) mm, enquanto Cu-abietato apresentou o menor diâmetro de 1,5 (\pm 0,30) mm.

FIGURA 29 - PLACAS DE PETRI APÓS INOCULAÇÃO POR 24 HORAS.

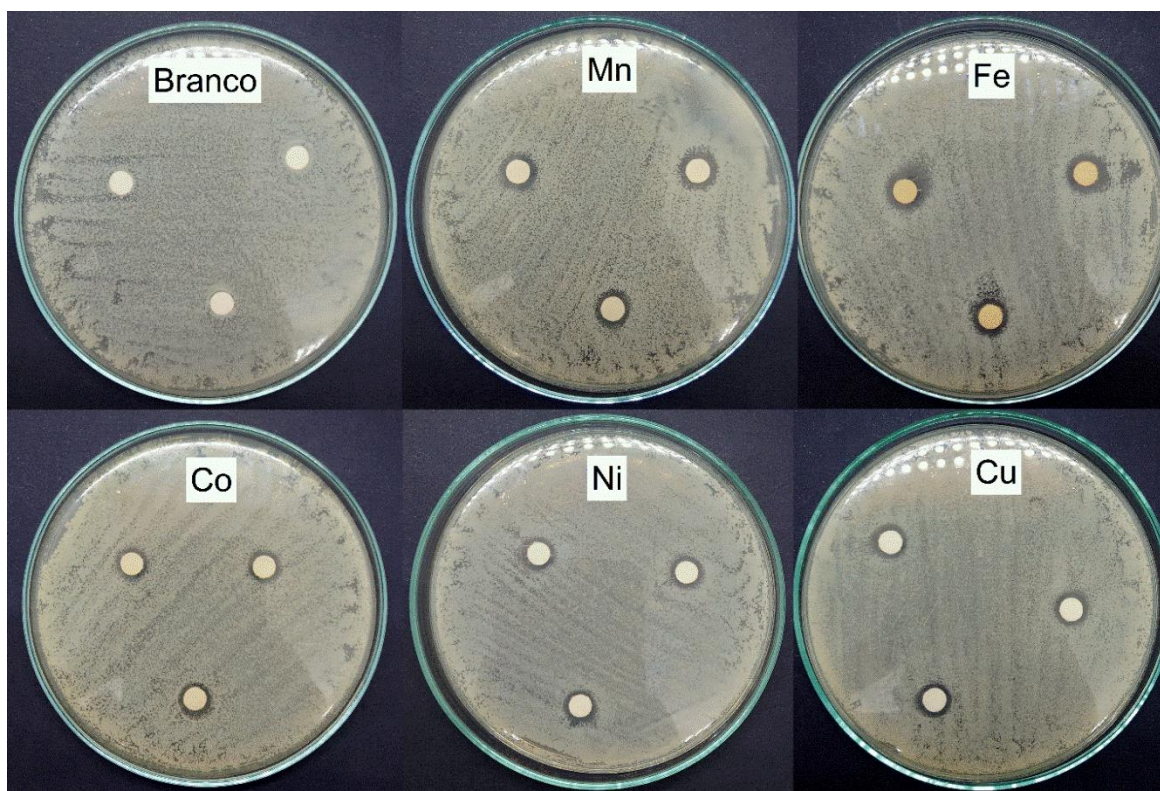


TABELA 9 - RESULTADOS DOS DIÂMETROS DE INIBIÇÃO OBTIDOS PELO TESTE ANTIBACTERIANO PRELIMINAR FRENTE A *S. aureus* USANDO METODOLOGIA CLSI.

Amostra	Diâmetro da zona de inibição
Mn- abietato	1,8 (\pm 0,41)
Fe- abietato	2,1 (\pm 0,30)
Co- abietato	1,6 (\pm 0,44)
Ni- abietato	1,6 (\pm 0,38)
Cu- abietato	1,5 (\pm 0,30)
Zn-abietato	2,9 (\pm 0,25)

FONTE: A autora (2022)

5.2.2. Teste de atividade antibacteriana segundo norma padrão JIS Z 2801:2010.

O maior diâmetro de halo de inibição no teste preliminar foi obtido pela amostra Zn-abietato. Desse modo, esse complexo foi submetido ao teste padrão industrial JIS (Japanese Industrial Standard) Z 2801:2010 para eficácia antimicrobiana de superfícies (STREET; LAKE; KOESTER, 2014).

Para os testes, o Zn-abietato foi disperso em concentrações de 10 e 20% (m/m) em tinta industrial. Na Tabela 10 estão apresentados os resultados da eficiência antibacteriana. O controle (tinta comercial branca) não apresentou atividade, pois houve um aumento na população bacteriana e as contagens foram entre 6,65 e 8,19 log (UFC/cm²) após 24h de incubação. Assim, o potencial de inibição pode ser atribuído ao complexo adicionado na tinta. Em ambas as concentrações testadas, Zn-abietato mostrou um excelente potencial antibacteriano contra *S. aureus* e *E. coli*, apresentando valores de atividade antibacteriana superiores a 4 log reduções. A norma JIS Z 2801:2010 (STREET; LAKE; KOESTER, 2014), considera que o material apresenta atividade antibacteriana quando este valor é ≥ 2 log de redução. Os resultados apresentados na Tabela 8 são superiores aos encontrados na literatura para compostos de óxido de zinco, como demonstrado por Xie e colaboradores (2020b). Na Figura 28 pode-se observar as diferenças no crescimento das colônias de bactérias entre as placas com Zn-abietato e somente com tinta comercial.

Uma possível explicação para esse aumento de eficiência é a influência do ligante, pois este é um ácido resinoso. A resina de *Pinus* é composta principalmente de ácido abiético e

seus derivados, as propriedades desses ácidos são relatadas em estudos como Gu et al (2014), e Li et al (2019), justificando os excelentes resultados para a amostra de Zn-abietato. Além disso, Zn-abietato apresentou altas propriedades hidrofóbicas e compostos com essa característica são relatados como inibidores do crescimento bacteriano associado com sua forte resistência à adesão, evitando o contato direto da bactéria com o superfície (KONG et al., 2021; XIE et al., 2020b).

TABELA 10 - RESULTADOS DA ANTIVIDADE ANTIBACTERIANA DE Zn-ABIETATO DE ACORDO COM NORMA JIS Z 2801:2010.

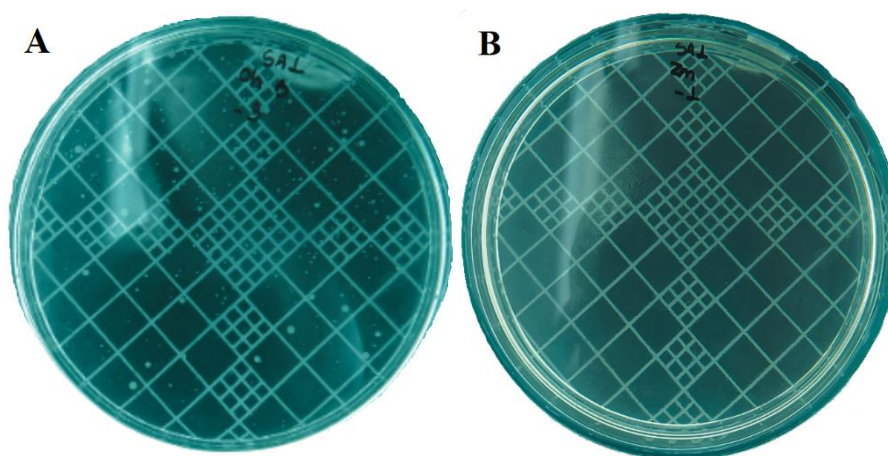
Amostra	<i>Staphylococcus aureus</i>			<i>Escherichia coli</i>		
	Total bacterias viáveis ^a	Atividade Antibacteriana ^b	Porcentagem inibição (%) ^c	Total bacterias viáveis ^a	Atividade Antibacteriana ^b	Porcentagem inibição (%)
Controle	7.30±0.18	Sem atividade		7.92±0.2	Sem atividade	
Tinta 10% (Zn-abietato)	1.21±0.36	5.87 ±0.12	99.9999	2.71±0.37	5.21 ±0.53	99.9992
Controle	6.65±0.16	Sem atividade		8.19±0.13	Sem atividade	
Tinta 20% (Zn-abietato)	2.19±0.44	4.70 ±0.34	99.9961	2.95±0.27	5.24 ±0.14	99.9994

[a] log UFC/cm²depois de 24h contato. [b] A atividade antibacteriana foi determinada subtraindo a média do logaritmo do número de células viáveis no controle da média do logaritmo do número de células viáveis da amostra tratada com os complexos depois de 24h. Os resultados são expressos como médias e de desvio padrão de três experimentos independentes (n=3) Porcentagem de inibição (%)=(B-C)/B×100, onde B é o número de UFCs dos microrganismos viáveis do amostra de controle e C é o número de UFC para as amostras de teste (10% e 20% metal-abietato) após 24 h, respectivamente.

Valores percentuais de inibição para as duas quantidades de Zn-abietato adicionados à tinta comercial também são mostrados na Tabela 8. As concentrações de Zn-abietato mostraram altas porcentagens de inibição (>99,99%) contra *S. aureus* e *E. coli*. Esses resultados são altamente promissores, em comparação com resultados encontrados na literatura para óxido de zinco. Artifon et al (2019) avaliaram o efeito do ZnO na polieterimida em uma concentração faixa de 0, 10, 30 e 50% (m/m). No entanto, apenas as concentrações de 30 e 50% de ZnO mostrou eficácia contra *S.aureus*, enquanto para *E. coli* apenas a proporção de 50% (m/m) foi eficiente de acordo com JIS Z 2801: 2010 (STREET; LAKE; KOESTER, 2014). Kim e colaboradores (2013) alcançaram uma inibição de 99,9% em UV filmes compostos de poli (uretano acrilato) curados com 5% STZnO-W para *E. coli* e apenas 36,3% para *S. aureus*. O mecanismo de ação dos complexos de carboxilato não é completamente elucidado. Sugere-se

que o caráter lipofílico do Zn-abietato favorece a interação com o envelope da célula bacteriana, que resulta na ruptura da membrana, aumentando sua permeabilidade e causando morte celular (TURLYBEKULY et al., 2019; ZELENÁK; GYÖRYOVÁ; MLYNARCÍK, 2001).

FIGURA 30 - IMAGENS DAS PLACAS DO TESTE JIS Z 2801:2010: (A) CONTROLE (TINTA) SEM ATIVIDADE ANTIBACTERIANA; (B) Zn-ABIETATO EM CONCENTRAÇÃO DE 10% CONTRA *S. aureus*.



FONTE: A autora (2022)

5.4. ATIVIDADE ANTIVIRAL

Os M-abietatos foram submetidos aos testes antivirais contra SARS-CoV-2 segundo a norma ISO 22196:2011 adaptada. Os resultados dos testes antivirais estão resumidos na Tabela 11. A tinta comercial em que os materiais foram dispersos não apresentou atividade antiviral, desse modo, a eficácia antiviral é atribuída somente aos complexos. Os resultados da Tabela 11 mostram que os pigmentos em concentrações de 10% (m/m) em tinta comercial apresentam uma excelente atividade virucida. Entretanto, os melhores resultados são apresentados pelas amostras Co-abietato e Cu-abietato, ambos com inibição superior a 99.99%.

TABELA 11 - RESULTADOS DA ANTIVIDADE ANTIVIRAL FRENTE SARS-COV-2 DOS ABIETATOS DE ACORDO COM NORMA ISO 22196:2011.

Amostra	Percentual inibição (%)
Controle (tinta comercial)	Sem atividade
Fe-abietato	95.789±1.04
Co-abietato	99.996±0
Ni-abietato	90.556±0.88
Cu-abietato	99.996±0

FONTE: A autora (2022)

Muitos estudos têm demonstrado que metais, como cobalto e cobre, combinada com ácidos diterpênicos naturais, como os ácidos abiético e desidroabiético (DHAA) da resina de *Pinus*, podem formar complexos com potencial antiviral. A resina natural é um produto tradicional da medicina chinesa, seus derivados possuem uma ampla gama de atividades biológicas (FEI et al., 2019).

Os complexos metálicos podem ser potenciais inibidores da proteína S do SARS-CoV-2, que, além de desempenhar um papel na entrada da célula hospedeira, pode funcionar como um potencial modulador da imunidade do hospedeiro para retardar ou atenuar a resposta imune contra os vírus (FARHADIAN et al., 2022). Este vírus pertence a uma grande família de vírus envelopados com +ssRNA e pontas em forma de coroa em suas superfícies esféricas (MIZIELIŃSKA et al., 2021). O dano à proteína e ao envelope do SARS-CoV-2 destrói a estrutura do vírus e inibe o mecanismo pelo qual ele infecta (GEROMICHALOU et al., 2022). A alta atividade antiviral dos complexos metálicos também pode ser atribuída à sua lipossolubilidade que é um importante fator de controle da atividade biológica (DOROTÍKOVÁ et al., 2015).

CAPÍTULO 5

Considerações Finais

6. CONCLUSÕES

Os complexos M-abietatos foram obtidos por um método verde, simples, reproduzível e de baixo custo utilizando matéria-prima natural de fonte renovável com atividades antibacteriana e antiviral. Além disso, a resina de *Pinus* é um material facilmente extraído da natureza sem danos as árvores, e de baixo custo, contribuindo para a viabilidade da síntese.

A resina de *Pinus* é uma mistura de diversos compostos de ácidos monocarboxílicos diterpênicos, porém a utilização dela como ligante nas sínteses dos complexos se mostrou bastante reproduzível, pois os complexos apresentaram propriedades como solubilidade, pH e coloração similares em todas as sínteses realizadas.

Os complexos apresentaram propriedades hidrofóbicas, diferentes colorações de acordo com a variação do núcleo metálico e foram facilmente dispersos em a tinta comercial. No entanto, o precursor, Na-abietato, não apresentou propriedades compatíveis com a tinta comercial, pois retardou o processo de cura, não sendo classificado como um bom aditivo para tintas imobiliárias.

Os resultados de espectrometria de massa sugeriram que geometria dos complexos Zn-abietato e Ni-abietato são de três ligantes abietatos e nas amostras Mn-abietato, Fe-abietato, Co-abietato e Cu-abietato foram observados picos adicionais, sugerindo misturas de geometrias. Nos espectros de massas com complexos foi possível observar também valores de m/z que correspondem a moléculas com oxidações das ligações C=C para C=O. Essas oxidações já eram esperadas e são reportadas na literatura em estudos relacionados ao ácido ábiético e seus derivados.

As análises de FTIR sugerem uma coordenação monodentada para os complexos Mn-abietato, Fe-abietato, Co-abietato e Cu-abietato devido aos valores de $\Delta(\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-))$ encontrados nos espectros, enquanto as amostras Zn-abietato e Ni-abietato possuem possivelmente coordenações bidentadas. Entretanto, podem haver misturas de coordenações e geometrias devido à proximidade dos valores de $\Delta(\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-))$ entre os compostos. Vale ressaltar que os complexos Zn-abietato e Ni-abietato apresentaram espectros de massa e FTIR e valores de $\Delta\nu$ muito similares, indicando possivelmente a mesma geometria molecular para esses materiais.

As curvas térmicas dos complexos apresentaram diferenças significativas entre si podendo ser explicadas pela variação no núcleo metálico das amostras, e a força de interação

metal-ligante. O início da decomposição de material orgânico ocorreu acima de 150 °C podendo se estender até 873 °C dependendo da amostra, indicando uma boa estabilidade térmica. Cerca de 77- 87 % de massa de matéria orgânica relativa ao ligante foram decompostos durante análise, a massa residual refere-se à formação de óxidos metálicos

A análise XPS mostrou as componentes C–O, C=O, e O–C–O denotadas nos espectros C 1s e O 1s, essas bandas correspondem ao grupo carboxilato do ligante. Também foi encontrada a presença de óxidos na superfície dos materiais resultantes das oxidações dos complexos. Contudo, essas oxidações foram sutis a ponto de não alterarem as propriedades dos compostos e não serem observadas diferenças na coloração a “olho nu”.

Os estados de oxidação dos metais foram confirmados pelos espectros NEXAFS e corroboram com os estados identificados na análise de XPS. Todos os sais de sulfato utilizados na segunda etapa de síntese são +2, entretanto, os estados de oxidações foram alterados após a formação dos complexos, podendo ser: +1,+2,+3 de acordo com o metal. Além disso, em algumas amostras, houve misturas de estados indicando possíveis oxidações e reduções. As imagens de MEV mostraram a mesma morfologia em quase todos os materiais, a maioria tendendo a pseudoesferas, exceto a amostra Cu-abietato.

De maneira geral, os pigmentos mostraram colorações muito distintas entre si conforme mostram os valores de cromaticidade. Desse modo, conclui-se que o núcleo metálico é o principal responsável pela cor dos complexos, pois as colorações obtidas já eram esperadas de acordo com o estado de oxidação do átomo metálico central. Assim, através da mudança no íon metálico pode-se obter diferentes colorações para a aplicação como pigmentos inorgânicos sintéticos. Além disso, alguns pigmentos apresentaram cor levemente amarelada (b^* positivo tendendo a amarelo), justificado pela cor dos componentes da resina *Pinus*.

O objetivo de sintetizar complexos a partir de resina de *Pinus* para aplicação como pigmentos com propriedades antibacterianas foi alcançado, pois os complexos mostraram-se promissores inibindo o crescimento de *S. aureus*. A mais baixa concentração do Zn-abietato testado em tinta (10%), apresentou alta inibição (>99,99%) contra *S. aureus* e *E. coli*, segundo a norma padrão JIS Z 2801:2010. O valor da atividade antibacteriana foi muito maior do que o exigido pelo padrão (≥ 2 log redução). Os testes antivirais também foram promissores contra SARS-CoV-2, principalmente os pigmentos Co-abietato e Cu-abietato que apresentaram inibição >99,99%. Portanto, seguindo os resultados relatados, os complexos abietatos tem grande potencial como pigmento antibacteriano e anticovid em tintas imobiliárias.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

A partir desses estudos prévios, trabalhos futuros podem ser desenvolvidos a partir de sais com outros metais de transição, ou combinações com outros ligantes e avaliar suas propriedades para aplicações futuras.

Para melhores informações sobre a estrutura dos complexos, suas condições de formação de cristal devem ser melhor estudadas.

As propriedades dos complexos M-abietato observadas até o momento indicam a capacidade de explorar suas propriedades hidrofóbicas na obtenção de revestimentos ditos “auto-limpantes”. Esse tipo de revestimento utiliza materiais com propriedades superhidrofóbicas com o intuito de repelir os resíduos deixados pela água, de modo que um jato ou pano úmido limparia a superfície desses revestimentos, acarretando na economia de água, na diminuição de custos e danos ao meio ambiente.

Há também a possibilidade de aplicações dos complexos em revestimentos têxteis visto que estudos prévios indicaram seu potencial antimicrobiano, podendo ser aplicados em tecidos hospitalares, máscaras de proteção e vestimenta de profissionais da saúde.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA E DE INOVAÇÃO

Patente:

**Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT**

Número do Processo: BR 10 2020 016609 3

Dados do Depositante (71)

Dados do Pedido

Natureza Patente: 10 - Patente de Invenção (PI)

Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54): PROCESSO DE OBTENÇÃO DE CARBOXILATOS METÁLICOS A PARTIR DE ÁCIDOS RESINOSOS APLICADOS COMO PIGMENTO ANTIBACTERIANO EM TINTAS IMOBILIÁRIAS

Resumo: A presente invenção se refere em um de seus aspectos a um processo para preparar carboxilatos de metais de transição utilizando como precursor a resinas de coníferas e sais de metais inorgânicos. Em um segundo aspecto esta invenção se refere a utilização como pigmentos com propriedades antibacteriana. Além disso, a presente invenção refere-se ao uso de pelo menos um tipo de material ácido resinoso, podendo ser de fonte natural, para a síntese de carboxilatos metálicos, utilizando sais inorgânicos. A presente invenção também se refere à inibição de crescimento de bactérias ao se utilizar desses materiais. Em um terceiro aspecto, essa invenção também se refere à aplicação como pigmento.

Figura a publicar: 5

Inventor 2 de 3

Nome: JAMILLE DE SOUZA CORREA

CPF: 08188945986

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Física: Doutorando

Artigos Publicados:

Dyes and Pigments 197 (2022) 109946



Contents lists available at ScienceDirect

Dyes and Pigments

journal homepage: www.elsevier.com/locate/dyepig

Ecofriendly synthesis of Zn-abietate complex derived from *Pinus elliottii* resin and its application as an antibacterial pigment against *S. aureus* and *E. coli*

Jamille S. Correa^a, Júlia O. Primo^a, Carla Bittencourt^b, Dienifer F.L. Horsth^a, Eduardo Radovanovic^c, Alceu T. Silveira-Jr^d, Henrique E. Toma^d, Cristina M. Zanette^a, Fauze J. Anaissi^{a,*}

^a Department of Chemistry, Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO, Alameda Elio Antonio Dalla Vecchia, 838, 85040-167, Guarapuava, PR, Brazil

^b Department of Chemistry, University of Mons, Place du Parc 23, 7000, Mons, Belgium

^c Department of Chemistry, Universidade Estadual de Maringá, UEM, Av. Colombo 5790, 87020-900, Maringá, PR, Brazil

^d Institute of Chemistry, University of Sao Paulo, 05508.000, São Paulo, SP, Brazil



Contents lists available at ScienceDirect

Data in Brief

journal homepage: www.elsevier.com/locate/dib

Data Article

Experimental data for green synthesis of Zn-abietate complex from natural resin



Jamille S. Correa^a, Júlia O. Primo^a, Carla Bittencourt^b, Dienifer F.L. Horsth^a, Eduardo Radovanovic^c, Alceu T. Silveira-Jr^d, Henrique E. Toma^d, Cristina M. Zanette^a, Fauze J. Anaissi^{a,*}

^a Department of Chemistry, Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO, Alameda Elio Antonio Dalla Vecchia, 838, Guarapuava, PR 85040-167, Brazil

^b Department of Chemistry, University of Mons, Place du Parc 23, Mons 7000, Belgium

^c Department of Chemistry, Universidade Estadual de Maringá, UEM, Av. Colombo 5790, Maringá, PR 87020-900, Brazil

^d Institute of Chemistry, University of Sao Paulo, São Paulo, SP 05508.000, Brazil

8. REFERÊNCIAS

ABD EL-LATEEF, Hany M. Abd; EL-DABEA, Tarek; KHALAF, Mai M.; ABU-DIEF, Ahmed M. Development of Metal Complexes for Treatment of Coronaviruses. **International Journal of Molecular Sciences**, [S. l.], v. 23, n. 12, p. 6418, 2022. DOI: 10.3390/ijms23126418.

ARAÚJO, Marcos Antonio. **Síntese e Caracterização de Complexos de Co (II) e Ni (II)**. 2016. 80 f. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, [S. l.], 2016.

ARTIFON, Wagner; PASINI, Sarah Mozzaquatro; VALÉRIO, Alexsandra; GONZÁLEZ, Sergio Yesid Gómez; DE ARRUDA GUELLI ULSON DE SOUZA, Selene Maria; DE SOUZA, Antônio Augusto Ulson. Harsh environment resistant - antibacterial zinc oxide/Polyetherimide electrospun composite scaffolds. **Materials Science and Engineering C**, [S. l.], v. 103, n. May, p. 109859, 2019. ISSN: 18730191. DOI: 10.1016/j.msec.2019.109859. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.109859>.

ATTIA, Gouda H.; MOEMEN, Yasmine S.; YOUNS, Mahmoud; IBRAHIM, Ammar M.; ABDU, Randa; EL RAEY, Mohamed A. Antiviral zinc oxide nanoparticles mediated by hesperidin and in silico comparison study between antiviral phenolics as anti-SARS-CoV-2. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, [S. l.], v. 203, n. March, p. 111724, 2021. ISSN: 18734367. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2021.111724. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2021.111724>.

AYUB, Muhammad; OTHMAN, Mohd Hafiz Dzarfan; KHAN, Imran Ullah; YUSOP, Mohd Zamri Mohd; KURNIAWAN, Tonni Agustiono. Graphene-based nanomaterials as antimicrobial surface coatings: A parallel approach to restrain the expansion of COVID-19. **Surfaces and Interfaces**, [S. l.], v. 27, n. September, p. 101460, 2021. ISSN: 24680230. DOI: 10.1016/j.surfin.2021.101460. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101460>.

AZARKISH, Mohammad; AKBARI, Alireza; SEDAGHAT, Tahereh; SIMPSON, Jim. Ternary complexes of Zn(II) and Cu(II) with 1-((2-hydroxynaphthalen-1-yl)methylene)-4-phenylthiosemicarbazide in the presence of heterocyclic bases as auxiliary ligands: Synthesis, spectroscopic and structural characterization and antibacterial activity. **Journal of Molecular Structure**, [S. l.], v. 1156, p. 34–42, 2018. ISSN: 00222860. DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.11.080. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.11.080>.

AZEVEDO, Camila Kauany da Silva; DOS REIS, Eduardo Arizono; GERMINO, José Carlos; MORETO, Jéferson Aparecido; TEREZO, Ailton J.; QUITES, Fernando Júnior. Novos híbridos baseados em oxihidróxido de ferro (III) e nanopartículas de ouro (AuNPs/FeOOH) como catalisadores para a redução de poluentes orgânicos ambientais. **Química Nova**, [S. l.], v. 40, n. 5, p. 534–540, 2017. ISSN: 01004042. DOI: 10.21577/0100-4042.20170046.

BARNETT, J. R.; MILLER, Sarah; PEARCE, Emma. Colour and art: A brief history of pigments. **Optics and Laser Technology**, [S. l.], v. 38, n. 4–6, p. 445–453, 2006. ISSN: 00303992. DOI: 10.1016/j.optlastec.2005.06.005.

BEDAR, Amita; TEWARI, Pradip Kumar; BINDAL, Ramesh Chandra; KAR, Soumitra. Enhancing γ -radiation resistant property of polysulfone membranes with carboxylated nanodiamond: Impact and effect of surface tunability. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 507, n. December 2019, p. 144897, 2020. ISSN: 01694332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.144897. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144897>.

BIESINGER, Mark C.; LAU, Leo W. M.; GERSON, Andrea R.; SMART, Roger St C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 257, n. 3, p. 887–898, 2010. ISSN: 01694332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.07.086. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.086>.

BITTENCOURT, Carla; HITCHOCK, Adam P.; KE, Xiaoxing; VAN TENDELOO, Gustaaf; EWELS, Chris P.; GUTTMANN, Peter. X-ray absorption spectroscopy by full-field X-ray microscopy of a thin graphite flake: Imaging and electronic structure via the carbon K-edge. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, [S. l.], v. 3, n. 1, p. 345–350, 2012. ISSN: 21904286. DOI: 10.3762/bjnano.3.39.

BORGLIN, J. N.; MOSHER, P. R.; ELLIOTT, H. A. Fused Metal Resinates. **Hercules Powder Company**, [S. l.], v. 36, n. 8, p. 752–756, 1944.

CALAMAK, Semih; AKSOY, Eda Ayse; ERTAS, Nusret; ERDOGDU, Ceren; SAGIROGLU, Meral; ULUBAYRAM, Kezban. Ag/silk fibroin nanofibers: Effect of fibroin morphology on Ag⁺ release and antibacterial activity. **European Polymer Journal**, [S. l.], v. 67, p. 99–112, 2015. ISSN: 00143057. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2015.03.068. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.03.068>.

CARVALHO, M. Fernanda N. N.; BOTELHO DO REGO, Ana M.; GALVÃO, Adelino M.; HERRMANN, Rudolf; MARQUES, Fernanda. Search for cytotoxic compounds against ovarian cancer cells: Synthesis, characterization and assessment of the activity of new camphor carboxylate and camphor carboxamide silver complexes. **Journal of Inorganic Biochemistry**, [S. l.], v. 188, n. May, p. 88–95, 2018. ISSN: 18733344. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2018.08.011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2018.08.011>.

CHEN, Man Ching; KOH, Pei Wen; PONNUSSAMY, Vinoth Kumar; LEE, Siew Ling. Titanium dioxide and other nanomaterials based antimicrobial additives in functional paints and coatings: Review. **Progress in Organic Coatings**, [S. l.], v. 163, p. 106660, 2022. DOI:

10.1016/j.porgcoat.2021.106660. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106660>.

CHEUNG, Vien. Uniform Color Spaces. **Handbook of Visual Display Technology**, [S. l.], p. 187–196, 2016. ISBN: 9783319143460. DOI: 10.1007/978-3-319-14346-0.

CORRÊA, João. Polímeros de coordenação de cobre (II) contendo ligantes nitrogenados lineares: caracterização e propriedades vapocrômicas. **Aleph**, [S. l.], n. Ii, 2007.

COSTA, A. F.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; MEDEIROS, R. L. B. A.; PIMENTEL, P. M.; CÂMARA, M. S. C.; CHANTELLE, L. Preparação de pigmentos de aluminatos de cobalto para aplicação em vidrados cerâmicos. **Cerâmica**, [S. l.], v. 62, n. 362, p. 179–185, 2016. DOI: 10.1590/0366-69132016623621974.

DE LIMA, BEATRIZ AZEVEDO GALVÃO. **Desenvolvimento de complexos fenantrolínicos de manganês, cobalto e zinco com ácido kójico: síntese, estudo espectroscópico e eletroquímico**. 2022. 104 f. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, [S. l.], 2022.

DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. Relationships Between the Carbon-Oxygen Stretching Frequencies of Carboxylate Complexes and the Type of Carboxylate Coordination. **Coord. Chem. Rev.**, [S. l.], v. 33, p. 227–250, 2005. Disponível em: [http://d.wanfangdata.com.cn/NSTLQK_10.1016-S0010-8545\(00\)80455-5.aspx](http://d.wanfangdata.com.cn/NSTLQK_10.1016-S0010-8545(00)80455-5.aspx).

DELEHANTY, James B.; BONGARD, Jason E.; THACH, Dzung C.; KNIGHT, D. Andrew; HICKEY, Thomas E.; CHANG, Eddie L. Antiviral properties of cobalt(III)-complexes. **Bioorganic and Medicinal Chemistry**, [S. l.], v. 16, n. 2, p. 830–837, 2008. ISSN: 09680896. DOI: 10.1016/j.bmc.2007.10.022.

DIAS, Carolinne Odebrecht; DOS SANTOS OPUSKI DE ALMEIDA, Júlia; PINTO, Stephanie Silva; DE OLIVEIRA SANTANA, Fabiani Cristina; VERRUCK, Silvani; MÜLLER, Carmen Maria Olivera; PRUDÊNCIO, Elane Schwinden; DE MELLO CASTANHO AMBONI, Renata Dias. Development and physico-chemical characterization of microencapsulated bifidobacteria in passion fruit juice: A functional non-dairy product for probiotic delivery. **Food Bioscience**, [S. l.], v. 24, n. April, p. 26–36, 2018. ISSN: 22124306. DOI: 10.1016/j.fbio.2018.05.006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2018.05.006>.

DITTA, Allah et al. Surface-enhanced Raman spectral investigation of antibacterial activity of zinc 3-chlorobenzoic acid complexes against gram-positive and gram-negative bacteria. **Photodiagnosis and Photodynamic Therapy**, [S. l.], v. 39, n. January, p. 102941, 2022. ISSN: 15721000. DOI: 10.1016/j.pdpdt.2022.102941. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.pdpdt.2022.102941>.

DO NASCIMENTO-DIAS, Bruno Leonardo; DE CARVALHO DOS ANJOS, Virgilio. X-Ray Photoelectron Spectroscopy: Physical concepts and experimental processes. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, [S. l.], v. 43, p. 1–5, 2021. ISSN: 01024744. DOI: 10.1590/1806-9126-RBEF-2021-0006.

DORKOV, Petar; PANTCHEVA, Ivayla N.; SHELDRIK, William S.; MAYER-FIGGE, Heike; PETROVA, Rositza; MITEWA, Mariana. Synthesis, structure and antimicrobial activity of manganese(II) and cobalt(II) complexes of the polyether ionophore antibiotic Sodium Monensin A. **Journal of Inorganic Biochemistry**, [S. l.], v. 102, n. 1, p. 26–32, 2008. ISSN: 01620134. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2007.06.033.

DOROTÍKOVÁ, Sandra et al. Copper(II) complexes with new fluoroquinolones: Synthesis, structure, spectroscopic and theoretical study, DNA damage, cytotoxicity and antiviral activity. **Journal of Inorganic Biochemistry**, [S. l.], v. 150, p. 160–173, 2015. ISSN: 18733344. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2015.06.017.

DROZD, V.; LIU, G. Q.; LIU, R. S.; KUO, H. T.; SHEN, C. H.; SHY, D. S.; XING, X. K. Synthesis, electrochemical properties, and characterization of LiFePO₄/C composite by a two-source method. **Journal of Alloys and Compounds**, [S. l.], v. 487, n. 1–2, p. 58–63, 2009. ISSN: 09258388. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.07.116.

EKAWA, Bruno; NUNES, Wilhan Donizete Gonçalves; TEIXEIRA, José Augusto; CEBIM, Marco Aurélio; IONASHIRO, Elias Yuki; JUNIOR CAIRES, Flávio. New complexes of light lanthanides with the valsartan in the solid state: Thermal and spectroscopic studies. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [S. l.], v. 135, n. July, p. 299–309, 2018. ISSN: 01652370. DOI: 10.1016/j.jaap.2018.08.023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.08.023>.

ENGELHARD, M. H.; DROUBAY, T. C.; DU, Y. X-Ray Photoelectron Spectroscopy Applications. In: **Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry**. 3. ed., [s.l.: s.n.]. p. 716–724.

FAGUNDES, Eduardo Monteiro; RIBEIRO, Silvano Cunha; FERREIRA, Demerval; RESENDE, Estefhani Catherine; ANTUNES-JUNIOR, Ricardo de Oliveira. **Operações de resinagem**. 2022.

FARHADIAN, Sadegh et al. Identification of SARS-CoV-2 surface therapeutic targets and drugs using molecular modeling methods for inhibition of the virus entry. **Journal of Molecular Structure**, [S. l.], v. 1256, p. 132488, 2022. ISSN: 00222860. DOI: 10.1016/j.molstruc.2022.132488. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132488>.

FAZENDA, Jorge M. R. **Tintas: Ciência e Tecnologia**. 1^a ed., São Paulo. 1146 p.

FEI, Bao Li; TU, Shuangyan; WEI, Zuzhuang; WANG, Pingping; QIAO, Chunhua; CHEN, Zhen Feng. Optically pure chiral copper(II) complexes of rosin derivative as attractive anticancer agents with potential anti-metastatic and anti-angiogenic activities. **European Journal of Medicinal Chemistry**, [S. l.], v. 176, p. 175–186, 2019. ISSN: 17683254. DOI: 10.1016/j.ejmech.2019.05.030. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2019.05.030>.

FETTKENHAUER, Christian; WANG, Xinchun; KAILASAM, Kamalakannan; ANTONIETTI, Markus; DONTSOVA, Dariya. Synthesis of efficient photocatalysts for water oxidation and dye degradation reactions using CoCl₂ eutectics. **Journal of Materials Chemistry A**, [S. l.], v. 3, n. 42, p. 21227–21232, 2015. ISSN: 20507496. DOI: 10.1039/c5ta06304c.

FUZIMOTO, Andréa D.; ISIDORO, Ciro. The antiviral and coronavirus-host protein pathways inhibiting properties of herbs and natural compounds - Additional weapons in the fight against the COVID-19 pandemic? **Journal of Traditional and Complementary Medicine**, [S. l.], v. 10, n. 4, p. 405–419, 2020. ISSN: 22254110. DOI: 10.1016/j.jtcme.2020.05.003.

GEROMICHALOU, Elena G.; TRAFALIS, Dimitrios T.; DALEZIS, Panagiotis; MALIS, Georgios; PSOMAS, George; GEROMICHALOS, George D. In silico study of potential antiviral activity of copper(II) complexes with non-steroidal anti-inflammatory drugs on various SARS-CoV-2 target proteins. **Journal of Inorganic Biochemistry**, [S. l.], v. 231, n. November 2021, p. 111805, 2022. ISSN: 18733344. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2022.111805. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2022.111805>.

GHOSH, B.; RAY, Sekhar C.; PONTSHO, Mbule; SARMA, Sweetly; MISHRA, Dilip K.; WANG, Y. F.; PONG, W. F.; STRYDOM, André M. Defect induced room temperature ferromagnetism in single crystal, poly-crystal, and nanorod ZnO: A comparative study. **Journal of Applied Physics**, [S. l.], v. 123, n. 16, 2018. ISSN: 10897550. DOI: 10.1063/1.4986606.

GIANOTTI, E.; MARCHESE, L.; MARTRA, G.; COLUCCIA, S. The interaction of NO with Co²⁺/Co³⁺ redox centres in CoAPOs catalysts: FTIR and UV-VIS investigations. **Catalysis Today**, [S. l.], v. 54, n. 4, p. 547–552, 1999. ISSN: 09205861. DOI: 10.1016/S0920-5861(99)00216-3.

GILBERT, B.; FRAZER, B. H.; BELZ, A.; CONRAD, P. G.; NEALSON, K. H.; HASKEL, D.; LANG, J. C.; SRAJER, G.; DE STASIO, G. Multiple scattering calculations of bonding and X-ray absorption spectroscopy of manganese oxides. **Journal of Physical Chemistry A**,

[*S. l.*], v. 107, n. 16, p. 2839–2847, 2003. ISSN: 10895639. DOI: 10.1021/jp021493s.

GIMÉNEZ-MARQUÉS, Mónica et al. GraftFast Surface Engineering to Improve MOF Nanoparticles Furtiveness. **Small**, [*S. l.*], v. 14, n. 40, p. 1–11, 2018. ISSN: 16136829. DOI: 10.1002/sml.201801900.

GONZÁLEZ, Miguel A.; PÉREZ-GUAITA, David; CORREA-ROYERO, Julieth; ZAPATA, Bibiana; AGUDELO, Lee; MESA-ARANGO, Ana; BETANCUR-GALVIS, Liliana. Synthesis and biological evaluation of dehydroabiatic acid derivatives. **European Journal of Medicinal Chemistry**, [*S. l.*], v. 45, n. 2, p. 811–816, 2010. ISSN: 02235234. DOI: 10.1016/j.ejmech.2009.10.010.

GU, Wen; QIAO, Chao; WANG, Shi Fa; HAO, Yun; MIAO, Ting Ting. Synthesis and biological evaluation of novel N-substituted 1H-dibenzo[a,c]carbazole derivatives of dehydroabiatic acid as potential antimicrobial agents. **Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters**, [*S. l.*], v. 24, n. 1, p. 328–331, 2014. ISSN: 0960894X. DOI: 10.1016/j.bmcl.2013.11.009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bmcl.2013.11.009>.

GUERRA, Renan B.; DE CAMPOS FRAGA-SILVA, Thais Fernanda; AGUIAR, Julia; OSHIRO, Paula B.; HOLANDA, Bruno B. C.; VENTURINI, James; BANNACH, Gilbert. Lanthanum(III) and neodymium(III) complexes with anti-inflammatory drug sulindac: Synthesis, characterization, thermal investigation using coupled techniques TG-FTIR, and in vitro biological studies. **Inorganica Chimica Acta**, [*S. l.*], v. 503, n. August 2019, p. 119408, 2020. ISSN: 00201693. DOI: 10.1016/j.ica.2019.119408. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.119408>.

GUNN, Michèle; CHOTTARD, Geneviève; RIVIÈRE, Eric; GIRERD, Jean Jacques; CHOTTARD, Jean Claude. Chemical reactions between copper pigments and oleoresinous media. **Studies in Conservation**, [*S. l.*], v. 47, n. 1, p. 12–23, 2002. ISSN: 00393630. DOI: 10.1179/sic.2002.47.1.12.

GUREVICH, Alejandra B.; BENT, Brian E.; TEPLYAKOV, Andrew V.; CHEN, Jinguang G. NEXAFS investigation of the formation and decomposition of CuO and Cu₂O thin films on Cu(100). **Surface Science**, [*S. l.*], v. 442, n. 1, p. 0–5, 1999. ISSN: 00396028. DOI: 10.1016/S0039-6028(99)00913-9.

GUSHIKEM, Yoshitaka. Espectros eletrônicos de alguns complexos de geometria octaédrica de Ni²⁺: uma introdução prática à teoria do campo cristalino no curso de graduação. **Química Nova**, [*S. l.*], v. 28, n. 1, p. 153–156, 2005. ISSN: 0100-4042. DOI: 10.1590/s0100-40422005000100027.

GUTTMANN, Peter; BITTENCOURT, Carla. Overview of nanoscale NEXAFS performed with soft X-ray microscopes. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, [S. l.], v. 6, n. 1, p. 595–604, 2015. ISSN: 21904286. DOI: 10.3762/bjnano.6.61.

HIKKU, G. S.; JEYASUBRAMANIAN, K.; VIGNESH KUMAR, S. Nanoporous MgO as self-cleaning and anti-bacterial pigment for alkyd based coating. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [S. l.], v. 52, p. 168–178, 2017. ISSN: 22345957. DOI: 10.1016/j.jiec.2017.03.040. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2017.03.040>.

HOCKING, Rosalie K.; WASINGER, Erik C.; YAN, Yi Long; DEGROOT, Frank M. F.; WALKER, F. Ann; HODGSON, Keith O.; HEDMAN, Britt; SOLOMON, Edward I. Fe L-edge X-ray absorption spectroscopy of low-spin heme relative to non-heme Fe complexes: Delocalization of Fe d-electrons into the porphyrin ligand. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 129, n. 1, p. 113–125, 2007. ISSN: 00027863. DOI: 10.1021/ja065627h.

HOLANDA, Bruno B. C.; ALARCON, Rafael T.; GUERRA, Renan B.; RINALDO, Daniel; SPAZZINI, Fabiola C. R.; CASTRO, Ricardo A. E.; BANNACH, Gilbert. Investigation of thermal degradation products of mebendazole by thermal and spectroscopic analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [S. l.], v. 135, n. September, p. 76–84, 2018. ISSN: 01652370. DOI: 10.1016/j.jaap.2018.09.017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.09.017>.

HORN, Sarah W. C.; LEWIS, Mark; PALMER, Michael R.; BAYSE, Craig A. Examination of the composition and mechanism of discoloration of the fugitive pigment copper resinate. **Inorganica Chimica Acta**, [S. l.], v. 504, n. December 2019, p. 119407, 2020. ISSN: 00201693. DOI: 10.1016/j.ica.2019.119407. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.119407>.

HOU, Wei; ZHANG, Guanjun; LUO, Zhi; LI, Di; RUAN, Haoqiang; RUAN, Benfang Helen; SU, Lin; XU, Hongtao. Identification of a diverse synthetic abietane diterpenoid library and insight into the structure-activity relationships for antibacterial activity. **Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters**, [S. l.], v. 27, n. 24, p. 5382–5386, 2017. ISSN: 14643405. DOI: 10.1016/j.bmcl.2017.11.014.

HUANG, Hao; ZHAO, Yue; BAI, Yimin; LI, Fumin; ZHANG, Ying; CHEN, Yu. Conductive Metal–Organic Frameworks with Extra Metallic Sites as an Efficient Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. **Advanced Science**, [S. l.], v. 7, n. 9, p. 1–9, 2020. ISSN: 21983844. DOI: 10.1002/advs.202000012.

IMANI, Sara M.; LADOUCEUR, Liane; MARSHALL, Terrel; MACLACHLAN, Roderick; SOLEYMANI, Leyla; DIDAR, Tohid F. Antimicrobial nanomaterials and coatings: Current mechanisms and future perspectives to control the spread of viruses including SARS-CoV-2.

ACS Nano, [S. l.], v. 14, n. 10, p. 12341–12369, 2020. ISSN: 1936086X. DOI: 10.1021/acsnano.0c05937.

ISTOMIN, S. Ya et al. An unusual high-spin ground state of Co^{3+} in octahedral coordination in brownmillerite-type cobalt oxide. **Dalton Transactions**, [S. l.], v. 44, n. 23, p. 10708–10713, 2015. ISSN: 14779234. DOI: 10.1039/c4dt03670k.

IYIGUNDOGDU, Zeynep; BASAR, Basak; COUVREUR, Rachel; TAMRAKAR, Sandeep; YOON, Jaewon; ERSOY, Osman G.; SAHIN, Fikretin; MIELEWSKI, Deborah; KIZILTAS, Alper. Thermoplastic elastomers containing antimicrobial and antiviral additives for mobility applications. **Composites Part B: Engineering**, [S. l.], v. 242, n. June, p. 110060, 2022. ISSN: 13598368. DOI: 10.1016/j.compositesb.2022.110060. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.110060>.

JABŁOŃSKA-WAWRZYCKA, Agnieszka; ROGALA, Patrycja; CZERWONKA, Grzegorz; MICHAŁKIEWICZ, Sławomir; HODOROWICZ, Maciej; GAŁCZYŃSKA, Katarzyna; CIEŚLAK, Beata; KOWALCZYK, Paweł. Tuning anti-biofilm activity of manganese(II) complexes: Linking biological effectiveness of heteroaromatic complexes of alcohol, aldehyde, ketone, and carboxylic acid with structural effects and redox activity. **International Journal of Molecular Sciences**, [S. l.], v. 22, n. 9, 2021. ISSN: 14220067. DOI: 10.3390/ijms22094847.

JIANG, Dianlu; SHI, Shuyun; ZHANG, Lin; LIU, Lin; DING, Bingrong; ZHAO, Bingqing; YAGNIK, Gargey; ZHOU, Feimeng. Inhibition of the Fe(III)-catalyzed dopamine oxidation by ATP and its relevance to oxidative stress in Parkinson's disease. **ACS Chemical Neuroscience**, [S. l.], v. 4, n. 9, p. 1305–1313, 2013. ISSN: 19487193. DOI: 10.1021/cn400105d.

KARAMI, Maryam; GHANBARI, Mojgan; ALSHAMSI, Abbas. INORGANIC CHEMISTRY FRONTIERS Facile fabrication of Tl_4HgI_6 nanostructures as novel antibacterial and antibiofilm agents and photocatalysts in the degradation of organic pollutants. [S. l.], 2021. DOI: 10.1039/d1qi00155h.

KARAMI, Maryam; GHANBARI, Mojgan; AMIRI, Omid; SALAVATI-NIASARI, Masoud. Separation and Purification Technology Enhanced antibacterial activity and photocatalytic degradation of organic dyes under visible light using cesium lead iodide perovskite nanostructures prepared by hydrothermal method. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 253, n. May, p. 117526, 2020. ISSN: 1383-5866. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.117526. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117526>.

KARGES, Johannes; COHEN, Seth M. Metal Complexes as Antiviral Agents for SARS-CoV-2. **ChemBioChem**, [S. l.], v. 22, n. 16, p. 2600–2607, 2021. ISSN: 14397633. DOI: 10.1002/cbic.202100186.

KENAWY, El Rafaie; WORLEY, S. D.; BROUGHTON, Roy. The chemistry and applications of antimicrobial polymers: A state-of-the-art review. **Biomacromolecules**, [S. l.], v. 8, n. 5, p. 1359–1384, 2007. ISSN: 15257797. DOI: 10.1021/bm061150q.

KESHAVARZIAN, Elahe; ASADI, Zahra; KUCERAKOVA, Monika; DUSEK, Michal; RASTEGARI, Banafsheh. DNA interaction and BSA binding of O-vanillin-based new Schiff base Co(III) and Ni(II) complexes: Theoretical, experimental, antibacterial and anticancer studies. **Polyhedron**, [S. l.], v. 223, n. April, p. 115987, 2022. ISSN: 02775387. DOI: 10.1016/j.poly.2022.115987. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.115987>.

KIM, Dowan; JANG, Minsuk; SEO, Jongchul; NAM, Ki Ho; HAN, Haksoo; KHAN, Sher Bahadar. UV-cured poly(urethane acrylate) composite films containing surface-modified tetrapod ZnO whiskers. **Composites Science and Technology**, [S. l.], v. 75, p. 84–92, 2013. ISSN: 02663538. DOI: 10.1016/j.compscitech.2012.12.007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.12.007>.

KONG, Que; LI, Zhiguang; DING, Fang; REN, Xuehong. Hydrophobic N-halamine based POSS block copolymer porous films with antibacterial and resistance of bacterial adsorption performances. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 410, n. December 2020, p. 128407, 2021. ISSN: 13858947. DOI: 10.1016/j.cej.2021.128407. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128407>.

KRETZSCHMAR, B. S. M.; ASSIM, K.; PREUSS, A.; HEFT, A.; KORB, M.; PÜGNER, M.; LAMPKE, T.; GRÜNLER, B.; LANG, H. Cobalt and manganese carboxylates for metal oxide thin film deposition by applying the atmospheric pressure combustion chemical vapour deposition process. **RSC Advances**, [S. l.], v. 8, n. 28, p. 15632–15640, 2018. ISSN: 20462069. DOI: 10.1039/c8ra02288g.

KUMAR, Ajay; KUMAR, Vinod; KUMARI, Kamlesh; JAIN, Pallavi; KAUSHIK, Nagendra; SINGH, Prashant. Promising iron(II) complexes of curcumins: designing, density functional theory, and molecular docking. **Journal of Physical Organic Chemistry**, [S. l.], v. 34, n. 7, p. e4196, 2021.

LA NASA, Jacopo; LLUVERAS-TENORIO, Anna; MODUGNO, Francesca; BONADUCE, Ilaria. Two-step analytical procedure for the characterization and quantification of metal soaps and resinates in paint samples. **Heritage Science**, [S. l.], v. 6, n. 1, p. 1–10, 2018. ISSN: 20507445. DOI: 10.1186/s40494-018-0222-1. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s40494-018-0222-1>.

LAFFONT, L.; GIBOT, P. High resolution electron energy loss spectroscopy of manganese oxides: Application to Mn₃O₄ nanoparticles. **Materials Characterization**, [S. l.], v. 61, n. 11, p. 1268–1273, 2010. ISSN: 10445803. DOI: 10.1016/j.matchar.2010.09.001. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2010.09.001>.

LI, Shue; YAN, Penji; MU, Bin; KANG, Yuru; WANG, Qin; WANG, Aiqin. Facile mechanochemical fabrication of hybrid pigments with allochroic, antibacterial and superhydrophobic properties based on organo-palygorskite and curcumin. **Dyes and Pigments**, [S. l.], v. 203, n. May, p. 110359, 2022. ISSN: 18733743. DOI: 10.1016/j.dyepig.2022.110359. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110359>.

LI, Zhaoshuang; YANG, Xinxin; LIU, He; YANG, Xiaohui; SHAN, Yu; XU, Xu; SHANG, Shibin; SONG, Zhanqian. Dual-functional antimicrobial coating based on a quaternary ammonium salt from rosin acid with in vitro and in vivo antimicrobial and antifouling properties. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 374, n. May, p. 564–575, 2019. ISSN: 13858947. DOI: 10.1016/j.cej.2019.05.208.

LIN, Feng; NORDLUND, Dennis; PAN, Taijun; MARKUS, Isaac M.; WENG, Tsu Chien; XIN, Huolin L.; DOEFF, Marca M. Influence of synthesis conditions on the surface passivation and electrochemical behavior of layered cathode materials. **Journal of Materials Chemistry A**, [S. l.], v. 2, n. 46, p. 19833–19840, 2014. ISSN: 20507496. DOI: 10.1039/c4ta04497e.

LIN, Neil; VERMA, Daksh; SAINI, Nikhil; ARBI, Ramis; MUNIR, Muhammad; JOVIC, Marko; TURAK, Ayse. Antiviral nanoparticles for sanitizing surfaces: A roadmap to self-sterilizing against COVID-19. **Nano Today**, [S. l.], v. 40, p. 101267, 2021. ISSN: 1878044X. DOI: 10.1016/j.nantod.2021.101267. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2021.101267>.

LISHCHYNSKYI, Ostap; SHYMBORSKA, Yana; STETSYSHYN, Yuriy; RACZKOWSKA, Joanna; SKIRTACH, Andre G.; PERETIATKO, Taras; BUDKOWSKI, Andrzej. Passive antifouling and active self-disinfecting antiviral surfaces. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 446, n. P1, p. 137048, 2022. ISSN: 13858947. DOI: 10.1016/j.cej.2022.137048. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137048>.

MA, Juan; ZHOU, Baiqin; ZHANG, Hong; ZHANG, W.; WANG, Zhilong. Activated municipal wasted sludge biochar supported by nanoscale Fe/Cu composites for tetracycline removal from water. **Chemical Engineering Research and Design**, [S. l.], v. 149, n. July 2019, p. 209–219, 2019. ISSN: 02638762. DOI: 10.1016/j.cherd.2019.07.013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.07.013>.

MEŽNARIĆ, Silvestar; JELOVICA BADOVINAC, Ivana; ŠARIĆ, Iva; PETER, Robert; KOLYMPADI MARKOVIC, Maria; AMBROŽIĆ, Gabriela; GOBIN, Ivana. Superior UVA-photocatalytic antibacterial activity of a double-layer ZnO/Al₂O₃ thin film grown on cellulose by atomic layer deposition (ALD). **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 10, n. 3, p. 108095, 2022. ISSN: 22133437. DOI: 10.1016/j.jece.2022.108095.

MILANEZ, Kênia Warling. **Incorporação de resíduo de galvanoplastia na produção de pigmentos inorgânicos**. 2003. 75 f. Universidade Federal de Santa Catarina, [S. l.], 2003.

MINOSHIMA, Masafumi; LU, Yue; KIMURA, Takuto; NAKANO, Ryuichi; ISHIGURO, Hitoshi; KUBOTA, Yoshinobu; HASHIMOTO, Kazuhito; SUNADA, Kayano. Comparison of the antiviral effect of solid-state copper and silver compounds. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 312, p. 1–7, 2016. ISSN: 18733336. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.03.023. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.023>.

MITIĆ, Zorica S. et al. Comparative study of the essential oils of four Pinus species: Chemical composition, antimicrobial and insect larvicidal activity. **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 111, n. August 2017, p. 55–62, 2018. ISSN: 09266690. DOI: 10.1016/j.indcrop.2017.10.004.

MIZIELIŃSKA, Małgorzata; NAWROTEK, Paweł; STACHURSKA, Xymena; ORDON, Magdalena; BARTKOWIAK, Artur. Packaging covered with antiviral and antibacterial coatings based on zno nanoparticles supplemented with geraniol and carvacrol. **International Journal of Molecular Sciences**, [S. l.], v. 22, n. 4, p. 1–14, 2021. ISSN: 14220067. DOI: 10.3390/ijms22041717.

NASCENTE, Pedro. Caracterização De Materiais Por Espectroscopia De Fotoelétrons. **19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, [S. l.], n. 4, p. 6113–6118, 2010. ISSN: 0037-9875. ISBN: 9783527407897.

NDALAMO, J.; MULABA-BAFUBIANDI, A. F.; MAMBA, B. B. UV/visible spectroscopic analysis of CO₃⁺ and CO₂⁺ during the dissolution of cobalt from mixed Co-Cu oxidized ores. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, [S. l.], v. 18, n. 3, p. 260–269, 2011. ISSN: 16744799. DOI: 10.1007/s12613-011-0432-y.

NEUVILLE, Daniel R.; CORMIER, Laurent; FLANK, Anne-Marie; PRADO, Rogerio J.; LAGARDE, Pierre. Na K-edge XANES spectra of minerals and glasses. **European Journal of Mineralogy**, [S. l.], v. 16, n. 5, p. 809–816, 2004. ISSN: 09351221. DOI: 10.1127/0935-1221/2004/0016-0809.

NONG, Weijian; CHEN, Xiaopeng; WANG, Linlin; LIANG, Jiezen; WANG, Hailing; HUANG, Yingying; TONG, Zhangfa. Measurement and correlation of solubility of abietic acid in ethanol + water mixtures. **Journal of Chemical Thermodynamics**, [S. l.], v. 68, p. 199–204, 2014. ISSN: 00219614. DOI: 10.1016/j.jct.2013.07.015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2013.07.015>.

NONG, Weijian; CHEN, Xiaopeng; WANG, Linlin; LIANG, Jiezhen; ZHONG, Lingping; TONG, Zhangfa. Thermal decomposition kinetics of abietic acid in static air. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, [S. l.], v. 21, n. 7, p. 724–729, 2013. ISSN: 10049541. DOI: 10.1016/S1004-9541(13)60493-3. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S1004-9541\(13\)60493-3](http://dx.doi.org/10.1016/S1004-9541(13)60493-3).

PALACIOS, E. G.; JUÁREZ-LÓPEZ, G.; MONHEMIUS, A. J. Infrared spectroscopy of metal carboxylates: II. Analysis of Fe(III), Ni and Zn carboxylate solutions. **Hydrometallurgy**, [S. l.], v. 72, n. 1–2, p. 139–148, 2004. ISSN: 0304386X. DOI: 10.1016/S0304-386X(03)00137-3.

PANDA, Subhasree; DESHMUKH, Kalim; MUSTANSAR HUSSAIN, Chaudhery; KHADHEER PASHA, S. K. 2D MXenes for combatting COVID-19 Pandemic: A perspective on latest developments and innovations. **FlatChem**, [S. l.], v. 33, n. April, p. 100377, 2022. ISSN: 24522627. DOI: 10.1016/j.flatc.2022.100377. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2022.100377>.

PAPAGEORGIU, Sergios K.; KOUVELOU, Evangelos P.; FAVVAS, Evangelos P.; SAPALIDIS, Andreas A.; ROMANOS, George E.; KATSAROS, Fotios K. Metal-carboxylate interactions in metal-alginate complexes studied with FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, [S. l.], v. 345, n. 4, p. 469–473, 2010. ISSN: 00086215. DOI: 10.1016/j.carres.2009.12.010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carres.2009.12.010>.

PERCIVALLE, E. et al. SARS-CoV-2 viability on different surfaces after gaseous ozone treatment: a preliminary evaluation. **Journal of Hospital Infection**, [S. l.], v. 110, p. 33–36, 2021. ISSN: 15322939. DOI: 10.1016/j.jhin.2021.01.014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhin.2021.01.014>.

PHILIPS, N. V. Thin resistive thick-film layers based on precious metal resinate/glass systems. **Electrocomponent Science and Technology**, [S. l.], v. 5, p. 41–43, 1978.

QUINDICI, Marcos. **O Segredo das Cores**. 1. ed., São Paulo: All Print, 2013. 202 p.

RAGOEN, C.; CORMIER, L.; BIDEGARAY, A. I.; VIVES, S.; HENNEMAN, F.; TRCERA, N.; GODET, S. A XANES investigation of the network-modifier cations environment before and after the Na⁺/K⁺ ion-exchange in silicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, [S. l.], v. 479, n. July 2017, p. 97–104, 2018. ISSN: 00223093. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.10.021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.10.021>.

RAJAN, Arunima; SHARMA, Madhulika; SAHU, Niroj Kumar. Assessing magnetic and inductive thermal properties of various surfactants functionalised Fe₃O₄ nanoparticles for

hyperthermia. **Scientific Reports**, [S. l.], v. 10, n. 1, p. 1–16, 2020. ISSN: 20452322. ISBN: 0123456789. DOI: 10.1038/s41598-020-71703-6. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-71703-6>.

RAMOS, Luiz Pereira; BRUGNAGO, Ricardo José; DA SILVA, Fabiano Rosa; CORDEIRO, Claudiney Soares; WYPYCH, Fernando. Esterificação e transesterificação simultâneas de óleos ácidos utilizando carboxilatos lamelares de zinco como catalisadores bifuncionais. **Química Nova**, [S. l.], v. 38, n. 1, p. 46–54, 2015. ISSN: 16787064. DOI: 10.5935/0100-4042.20140274.

RANI, Isha; GOYAL, Anmol; BHATNAGAR, Mini; MANHAS, Sunita; GOEL, Parul; PAL, Amit; PRASAD, Rajendra. Potential molecular mechanisms of zinc- and copper-mediated antiviral activity on COVID-19. **Nutrition Research**, [S. l.], v. 92, p. 109–128, 2021. ISSN: 18790739. DOI: 10.1016/j.nutres.2021.05.008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nutres.2021.05.008>.

RASHKI, Somaye; ABBAS, Hassan; AMIRI, Omid; SAFARDOUST-HOJAGHAN, Hossein. Eco-friendly green synthesis of ZnO / GQD nanocomposites using *Protopermaliopsis muralis* extract for their antibacterial and antibiofilm activity. **Journal of Molecular Liquids**, [S. l.], v. 335, p. 116195, 2021. ISSN: 0167-7322. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.116195. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116195>.

RAYNER-CANHAM, Geoff; OVERTON, Tina. **Descriptive Inorganic Chemistry**. 5. ed., New York: W.H. Freeman and Company, 2010.

ROMANOWSKI, Stela Maris de Moraes; MANGRICH, Antonio Sálvio. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE COBRE (II) COM LIGANTES NÃO-SIMÉTRICOS N,O-DOADORES: CONTRIBUIÇÕES PARA O SÍTIO ATIVO DA GALACTOSE OXIDASE. **Química Nova**, [S. l.], v. 24, n. 5, p. 592–598, 2001.

RYU, Young Bae et al. Biflavonoids from *Torreya nucifera* displaying SARS-CoV 3CLpro inhibition. **Bioorganic and Medicinal Chemistry**, [S. l.], v. 18, n. 22, p. 7940–7947, 2010. ISSN: 09680896. DOI: 10.1016/j.bmc.2010.09.035. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bmc.2010.09.035>.

SÁNCHEZ-ZAPATA, E.; FUENTES-ZARAGOZA, E.; NAVARRO-RODRÍGUEZ DE VERA, C.; SAYAS, E.; SENDRA, E.; FERNÁNDEZ-LÓPEZ, J.; PÉREZ-ALVAREZ, J. A. Effects of tuna pâté thickness and background on CIEL*a*b* color parameters and reflectance spectra. **Food Control**, [S. l.], v. 22, n. 8, p. 1226–1232, 2011. ISSN: 09567135. DOI: 10.1016/j.foodcont.2011.01.022.

SCALARONE, Dominique; LAZZARI, Massimo; CHIANTORE, Oscar. Ageing behaviour and pyrolytic characterisation of diterpenic resins used as art materials: Colophony and Venice turpentine. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis - J ANAL APPL PYROL**, [S. l.], v. 64, p. 345–361, 2002. DOI: 10.1016/S0165-2370(02)00046-3.

SHARMA, Aditya; VARSHNEY, Mayora; SHIN, Hyun Joon; LEE, Byeong Hyeon; CHAE, Keun Hwa; WON, Sung Ok. Effect of Cu insertion on structural, local electronic/atomic structure and photocatalyst properties of TiO₂, ZnO and Ni(OH)₂ nanostructures: XANES-EXAFS study. **Materials Chemistry and Physics**, [S. l.], v. 191, p. 129–144, 2017. ISSN: 02540584. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.01.008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.01.008>.

SHIONOIRI, Nozomi; SATO, Tetsuya; FUJIMORI, Yoshie; NAKAYAMA, Tsuruo; NEMOTO, Michiko; MATSUNAGA, Tadashi; TANAKA, Tsuyoshi. Investigation of the antiviral properties of copper iodide nanoparticles against feline calicivirus. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, [S. l.], v. 113, n. 5, p. 580–586, 2012. ISSN: 13891723. DOI: 10.1016/j.jbiosc.2011.12.006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jbiosc.2011.12.006>.

SINGH, Jitendra Pal et al. Electronic structure of magnetic Fe/MgO/Fe/Co multilayer structure by NEXAFS spectroscopy. **Vacuum**, [S. l.], v. 138, p. 48–54, 2017. ISSN: 0042207X. DOI: 10.1016/j.vacuum.2017.01.020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.01.020>.

SIVKOV, Danil V. et al. The identification of Cu–O–C bond in Cu/mwcnts hybrid nanocomposite by XPS and NEXAFS spectroscopy. **Nanomaterials**, [S. l.], v. 11, n. 11, 2021. ISSN: 20794991. ISBN: 7812428435. DOI: 10.3390/nano11112993.

STREET, Erick; LAKE, Crystal; KOESTER, Debbie. JIS Z 2801 : 2010 Antimicrobial Products – Test for Antimicrobial Activity and Efficacy. [S. l.], v. 60014, n. 815, p. 1–4, 2014.

SUNDQVIST, S.; LEPPÄMÄKI, M.; PAATERO, E.; MINKKINEN, P. Application of IR spectroscopy and multivariate calibration to monitor the fusion synthesis of Ca- and Ca/Mg-resinates. **Analytica Chimica Acta**, [S. l.], v. 391, n. 3, p. 269–276, 1999. ISSN: 00032670. DOI: 10.1016/S0003-2670(99)00234-2.

TALEVI, Alan; CRAVERO, Mariana Sella; CASTRO, Eduardo A.; BRUNO-BLANCH, Luis E. Discovery of anticonvulsant activity of abietic acid through application of linear discriminant analysis. **Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters**, [S. l.], v. 17, n. 6, p. 1684–1690, 2007. ISSN: 0960894X. DOI: 10.1016/j.bmcl.2006.12.098.

TAO, Xuan et al. Inhibition of SARS-CoV-2 replication by zinc gluconate in combination with

hinokitiol. **Journal of Inorganic Biochemistry**, [S. l.], v. 231, n. March, p. 111777, 2022. ISSN: 18733344. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2022.111777. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2022.111777>.

TEIXEIRA, J. A.; NUNES, W. D. G.; FERNANDES, R. P.; DO NASCIMENTO, A. L. C. S.; CAIRES, F. J.; IONASHIRO, M. Thermal behavior in oxidative and pyrolysis conditions and characterization of some metal p-aminobenzoate compounds using TG–DTA, EGA and DSC-photovisual system. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [S. l.], v. 128, n. October, p. 261–267, 2017. ISSN: 01652370. DOI: 10.1016/j.jaap.2017.10.002. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.10.002>.

TEYMOURINIA, Hakimeh; AMIRI, Omid; SALAVATI-NIASARI, Masoud. Chemosphere Synthesis and characterization of cotton-silver-graphene quantum dots (cotton / Ag / GQDs) nanocomposite as a new antibacterial nanopad. **Chemosphere**, [S. l.], v. 267, p. 129293, 2021. ISSN: 0045-6535. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.129293. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129293>.

TOMA, Henrique Eisi. **Química de Coordenação, Organometálica e Catálise**. 1. ed., São Paulo: Blucher, 2013. 338 p.

TRETYAKOVA, Elena V.; SMIRNOVA, Irina E.; SALIMOVA, Elena V.; ODINOKOV, Victor N. Synthesis and antiviral activity of maleopimaric and quinopimaric acids' derivatives. **Bioorganic and Medicinal Chemistry**, [S. l.], v. 23, n. 20, p. 6543–6550, 2015. ISSN: 14643391. DOI: 10.1016/j.bmc.2015.09.006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bmc.2015.09.006>.

TURLYBEKULY, A. et al. Synthesis, characterization, in vitro biocompatibility and antibacterial properties study of nanocomposite materials based on hydroxyapatite-biphasic ZnO micro- and nanoparticles embedded in Alginate matrix. **Materials Science and Engineering C**, [S. l.], v. 104, n. July, p. 109965, 2019. ISSN: 18730191. DOI: 10.1016/j.msec.2019.109965. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.109965>.

ULUKANLI, Zeynep; KARABÖRKLÜ, Salih; BOZOK, Fuat; ATES, Burhan; ERDOGAN, Selim; CENET, Menderes; KARAASLAN, Merve Göksin. Chemical composition, antimicrobial, insecticidal, phytotoxic and antioxidant activities of Mediterranean Pinus brutia and Pinus pinea resin essential oils. **Chinese Journal of Natural Medicines**, [S. l.], v. 12, n. 12, p. 901–910, 2014. ISSN: 18755364. DOI: 10.1016/S1875-5364(14)60133-3. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S1875-5364\(14\)60133-3](http://dx.doi.org/10.1016/S1875-5364(14)60133-3).

VIANA MARTINS, C. P.; XAVIER, C. S. F.; COBRADO, L. Disinfection methods against SARS-CoV-2: a systematic review. **Journal of Hospital Infection**, [S. l.], v. 119, p. 84–117, 2022. ISSN: 15322939. DOI: 10.1016/j.jhin.2021.07.014. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.jhin.2021.07.014>.

VIEITO, Catarina; PIRES, Preciosa; FERNANDES, Élia; VELHO, Manuela. Chemical characterization of pine bark (*Pinus pinaster* Aiton subsp. *atlantica*), antioxidant properties and phenolic profile of its extracts. **Millenium - Journal of Education, Technologies, and Health**, [S. l.], n. 8, p. 79–87, 2019. ISSN: 08733015. DOI: 10.29352/mill0208.07.00197.

WU, Qi Hui; THISSEN, A.; JAEGERMANN, W. XPS and UPS study of Na deposition on thin film V 2 O 5. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 252, n. 5, p. 1801–1805, 2005. ISSN: 01694332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.03.134.

WU, Yue; CHEN, Zheng; CHEONG, Weng Chon; ZHANG, Chao; ZHENG, Lirong; YAN, Wensheng; YU, Rong; CHEN, Chen; LI, Yadong. Nitrogen-coordinated cobalt nanocrystals for oxidative dehydrogenation and hydrogenation of N-heterocycles. **Chemical Science**, [S. l.], v. 10, n. 20, p. 5345–5352, 2019. ISSN: 20416539. DOI: 10.1039/c9sc00475k.

XIE, Yan Yan; ZHANG, Yan Wen; QIN, Xiao Tong; LIU, Ling Pu; WAHID, Fazli; ZHONG, Cheng; JIA, Shi Ru. Structure-Dependent Antibacterial Activity of Amino Acid-Based Supramolecular Hydrogels. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, [S. l.], v. 193, n. April, p. 111099, 2020 a. ISSN: 18734367. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2020.111099. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.111099>.

XIE, Yuan et al. Ultrafast physical bacterial inactivation and photocatalytic self-cleaning of ZnO nanoarrays for rapid and sustainable bactericidal applications. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 738, 2020 b. ISSN: 18791026. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.139714.

YILDIZ, Aylin; SABUDAK, Temine; MIKAILZADE, Faik; KAZAN, Sinan; FEYIZOGLU, Adilhan. Synthesis and structural investigations of copper abietat complexes. **Asian Journal of Chemistry**, [S. l.], v. 24, n. 4, p. 1719–1723, 2012. ISSN: 09707077.

YUAN, Yusheng; SHENG, Kai; ZENG, Suyuan; HAN, Xiguang; SUN, Liming; LONČARIĆ, Ivor; ZHAN, Wenwen; SUN, Di. Engineering Cu/TiO₂@N-Doped C Interfaces Derived from an Atom-Precise Heterometallic Cu^{II}4Ti^{IV}5 Cluster for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution. **Inorganic Chemistry**, [S. l.], v. 59, n. 8, p. 5456–5462, 2020. ISSN: 1520510X. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c00084.

ZELENÁK, V.; GYÖRYOVÁ, K.; MLYNARCÍK, D. Antibacterial and antifungal activity of zinc(II) carboxylates with/without N-donor organic ligands. **Metal-Based Drugs**, [S. l.], v. 8, n. 5, p. 269–274, 2001. ISSN: 07930291. DOI: 10.1155/MBD.2002.269.

ZHOU, Wenjun; WANG, Yanjian; NI, Chunhua; YU, Liangmin. Preparation and evaluation of natural rosin-based zinc resins for marine antifouling. **Progress in Organic Coatings**, [S. l.], v. 157, n. April, p. 106270, 2021. ISSN: 03009440. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2021.106270. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106270>.

ZHU, Dapeng; CAO, Qiang; QIAO, Ruimin; ZHU, Shimeng; YANG, Wanli; XIA, Weixing; TIAN, Yufeng; LIU, Guolei; YAN, Shishen. Oxygen vacancies controlled multiple magnetic phases in epitaxial single crystal $\text{Co}_{0.5}(\text{Mg}_{0.55}\text{Zn}_{0.45})_{0.5}\text{O}$ 1-v thin films. **Scientific Reports**, [S. l.], v. 6, n. April, p. 1–9, 2016. ISSN: 20452322. DOI: 10.1038/srep24188. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/srep24188>.

ZHU, Dongdong; LIU, Jinlong; WANG, Liang; DU, Yi; ZHENG, Yao; DAVEY, Kenneth; QIAO, Shi Zhang. A 2D metal-organic framework/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ heterostructure for an enhanced oxygen evolution reaction. **Nanoscale**, [S. l.], v. 11, n. 8, p. 3599–3605, 2019. ISSN: 20403372. DOI: 10.1039/c8nr09680e.